

# Свойства наногранулированных композитов металл–диэлектрик в сильных электрических полях и кластерные электронные состояния

© Л.В. Луцев, М.Н. Копытин\*, А.В. Ситников\*, О.В. Стогней\*

Научно-исследовательский институт „Феррит-Домен“,  
196084 Санкт-Петербург, Россия

\* Воронежский государственный технический университет,  
394026 Воронеж, Россия

E-mail: lutsev@domen.ru  
michaelkopitin@mail.ru

(Поступила в Редакцию 6 декабря 2004 г.  
В окончательной редакции 9 марта 2005 г.)

Исследовались особенности электрического сопротивления в сильных электрических полях в гранулированных структурах с ферромагнитными и неферромагнитными металлическими наночастицами, находящимися ниже порога перколяции: аморфной двуокиси кремния с наночастицами сплава  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{V}_{20})$  (структура  $(\alpha\text{-SiO}_2)_{100-x}(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{V}_{20})_x$ ) и аморфном гидрогенизированном углероде с наночастицами меди  $\alpha\text{-C:H(Cu)}$ . В структурах  $(\alpha\text{-SiO}_2)_{100-x}(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{V}_{20})_x$  обнаружены изменения сопротивления и магнитосопротивления после воздействия сильного электрического поля. Изменения носили как обратимый, так и необратимый характер и зависели от электрической предыстории образца. После воздействия сильного электрического поля наряду с уменьшением электрического сопротивления наблюдалось уменьшение величины магнитосопротивления, хотя намагниченность образца оставалась при этом неизменной. В пленках  $\alpha\text{-C:H(Cu)}$  на температурных зависимостях тока обнаружены пики проводимости при понижении температуры в сильных электрических полях, переходы из изолирующего состояния в проводящее и обратные переходы при снятии поля, релаксация проводимости, а также значительные изменения диэлектрической проницаемости и увеличение диэлектрических потерь с ростом температуры. Для объяснения экспериментальных фактов предложена модель кластерных электронных состояний (КЭС). Эти состояния образуются электронами частиц металла и дефектов матрицы вблизи поверхности Ферми. Наблюдаемые особенности объясняются изменением структуры КЭС. При этом сильное электрическое поле не приводит к делокализации  $d$ -электронов и доля волновых функций  $d$ -электронов в КЭС мала.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 05-02-16713, 02-02-12102, 03-02-96486) и Министерства образования в рамках программы поддержки ведущих научно-педагогических коллективов.

## 1. Введение

Гранулированные структуры с наноразмерными металлическими частицами в изолирующей матрице обладают электронными свойствами, существенно отличающимися их от объемных кристаллических и аморфных материалов. Отличия свойств обусловлены малыми размерами взаимно изолированных наночастиц и туннелированием электронов между ними. Малый размер металлических наночастиц приводит к эффектам макроскопического квантования заряда и явлению кулоновской блокады [1–3]. Для гранулированных структур с ферромагнитными наночастицами наличие туннелирования между наночастицами ведет к особенностям магнитосопротивления и аномальному эффекту Холла [4–6]. Эти эффекты наблюдались в малых электрических полях. В то же время электронный транспорт в условиях сильных электрических полей изучен недостаточно. Большие напряженности электрического поля могут существенно видоизменять эффекты, наблюдаемые в малых полях.

Целью настоящей работы является исследование электронного транспорта в гранулированных структурах с ферромагнитными и неферромагнитными металличе-

скими наночастицами в сильных электрических полях, а также объяснение наблюдаемых особенностей моделью кластерных электронных состояний (КЭС). КЭС образуются при достаточно большой прозрачности туннельных барьеров между металлическими частицами, когда волновая функция электрона, находящегося на уровне Ферми в частице, расплывается и локализуется на группе (кластере) частиц [7–9]. Ниже порога перколяции КЭС имеют ограниченные размеры и определяют области проводимости в гранулированной структуре. Выше порога перколяции размеры КЭС становятся неограниченными и КЭС образует бесконечный проводящий кластер. Формирование КЭС влияет на спектры малоуглового рентгеновского рассеяния и диэлектрическую проницаемость [8,9]. Если гранулированная структура содержит ферромагнитные частицы  $d$ -металла, крайне важным становится выяснение вопросов о том, как сильное электрическое поле влияет на спин-поляризационный транспорт: происходит ли делокализация  $d$ -электронов и какова доля волновых функций  $d$ -электронов в КЭС.

В связи с поставленными целями в настоящей работе исследованы особенности сопротивления в сильных электрических полях в гранулированных структурах с

ферромагнитными и неферромагнитными металлическими наночастицами: аморфной двуокиси кремния с наночастицами сплава  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})$  (будем обозначать эту структуру как  $(a\text{-SiO}_2)_{100-x}(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x$ ) и аморфном гидрогенизированном углероде с наночастицами меди  $a\text{-C:H}(\text{Cu})$ . Полученные полевые и температурные зависимости сопротивления объясняются в рамках модели КЭС. Измерения диэлектрической проницаемости позволили оценить изменения размеров КЭС. Исследования намагниченности и магнитосопротивления, проведенные на структурах  $(a\text{-SiO}_2)_{100-x}(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x$ , дали возможность оценить степень влияния сильного электрического поля на спин-поляризационный транспорт и делокализацию  $d$ -электронов.

## 2. Кластерные электронные состояния

Рассмотрим гранулированную структуру, состоящую из наночастиц (гранул) металла и аморфной матрицы. Аморфная матрица характеризуется большим количеством дефектов структуры, наличием примесей; кроме того, существуют дефекты на границе частиц. Присутствие дефектов и примесей приводит к образованию локализованных электронных состояний в матрице. В свою очередь наличие локализованных состояний ведет к тому, что резко возрастает вероятность туннелирования электронов между металлическими частицами [10,11], и электроны, находящиеся вблизи уровня Ферми в металлических частицах, могут частично делокализоваться с образованием КЭС на группе частиц. В общем случае волновая функция КЭС  $\Psi_\alpha(\mathbf{r})$  такого электрона формируется из волновых функций  $\psi_\lambda^{(n)}(\mathbf{r})$  электронов металлических частиц, входящих в эту группу, и волновых функций  $\phi_v^{(i)}(\mathbf{r})$  электронов локализованных состояний  $i$  в матрице, находящихся вблизи частиц [9]:

$$\Psi_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{n,\lambda} a_{\alpha\lambda}^{(n)} \psi_\lambda^{(n)}(\mathbf{r}) + \sum_{i,v} b_{\alpha v}^{(i)} \phi_v^{(i)}(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Индексы  $\alpha$ ,  $\lambda$ ,  $v$  в (1) нумеруют собственные функции соответственно КЭС, электронов в частице  $n$  и локализованного состояния  $i$  в матрице. В связи с этим в контексте данной статьи под кластером будем подразумевать группу металлических частиц, на которой локализовано КЭС (1).

Размер локализации КЭС  $L$  зависит от распределения глубин потенциальных ям, образованных металлическими частицами, распределения коэффициентов туннелирования электронов между частицами и плотности дефектов и примесей в межчастичной области в матрице. В том случае, когда в качестве случайного параметра взят размер гранул, локализация КЭС может быть описана моделью локализации Андерсона [12,13]. Случайный характер размера частиц приводит к случайному характеру электрической емкости частиц и кулоновского сдвига энергии при нахождении электронов на частицах. В рамках этой модели для гранулированных структур,

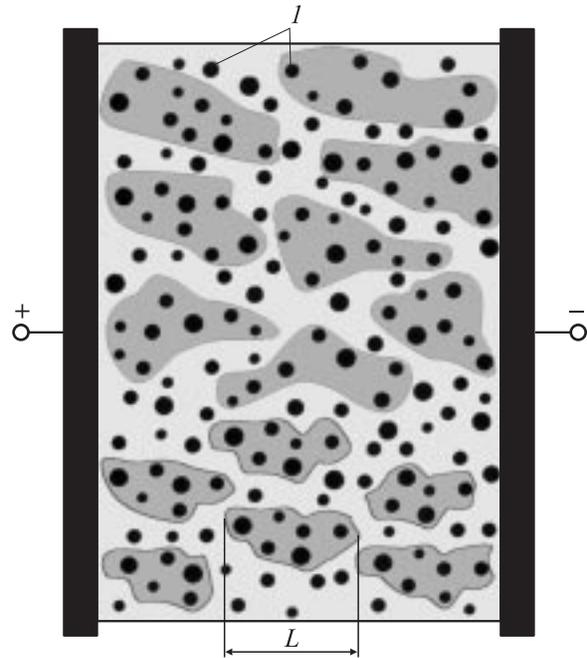


Рис. 1. Гранулированная структура с областями с высокой проводимостью, на которых локализованы волновые функции КЭС.  $I$  — частицы металла,  $L$  — размер локализации КЭС.

находящихся ниже перколяционного порога, размер локализации КЭС в первом приближении определяется соотношением [9]

$$L = Ax^{-4/3} \exp\left[-\frac{d_0}{\xi} \left(\frac{v_m}{v_g}\right)^{1/3} \left(\frac{x}{100}\right)^{-1/3}\right], \quad (2)$$

где  $A$  — коэффициент,  $x$  — концентрация металлической фазы в атомных процентах,  $d_0$  — средний размер металлических частиц,  $v_m$ ,  $v_g$  — средние объемы атомов в матрице и в грануле,  $\xi$  — коэффициент прозрачности туннельного барьера, связанный с коэффициентом туннелирования  $I$  соотношением  $I = I_0 \exp(-l/\xi)$  ( $l$  — среднее межчастичное расстояние). Коэффициент  $\xi$  зависит от плотности локализованных состояний в матрице — плотности дефектов и примесей в межчастичной области — и определяется неупругим резонансным туннелированием электронов через локализованные электронные состояния дефектов и примесей [10,11]. Наличие локализованных состояний дефектов и примесей в матрице помимо резкого возрастания туннельной прозрачности барьера приводит к тому, что из-за неупругого характера туннелирования через дефекты и примеси прозрачность  $\xi$  растет с увеличением температуры и размер локализации  $L$  КЭС (2) увеличивается.

Образование КЭС приводит к тому, что гранулированная структура распадается на области с высокой проводимостью, на которых локализованы электроны с волновыми функциями КЭС (1), и области с низкой проводимостью (рис. 1). Ниже порога перколяции области с

высокой проводимостью, на которых локализованы КЭС, имеют ограниченные размеры. Поскольку проводимость этих областей значительно выше туннельной проводимости по примесным каналам в областях с низкой проводимостью, суммарная проводимость будет определяться средним числом  $\langle n \rangle$  локализованных состояний дефектов и примесей в туннельных каналах между высокопроводящими областями. Вследствие неупругого характера туннелирования увеличение  $\langle n \rangle$  будет приводить к более резкой температурной зависимости прозрачности  $\xi$  и суммарной проводимости гранулированной структуры. Поэтому среднее число  $\langle n \rangle$  локализованных состояний дефектов и примесей в межкластерной области может быть определено из температурных зависимостей проводимости [14–16]. Выше порога перколяции размеры КЭС становятся неограниченными, КЭС образует бесконечную проводящую область и формирует зону проводимости. При дальнейшем повышении содержания металлической фазы в гранулированной структуре зона проводимости КЭС переходит в зону проводимости металла.

Образование КЭС приводит к нескольким наблюдаемым эффектам.

**2.1. Особенности проводимости в сильных электрических полях.** Действие электрического поля на электроны, находящиеся в КЭС, может привести к изменению их локализации. При этом изменится волновая функция КЭС (1) каждого локализованного электрона: к ней могут присоединяться волновые функции  $\psi_\lambda^{(n)}(\mathbf{r})$  электронов металлических частиц, ранее не входивших в кластер, и волновые функции  $\varphi_\nu^{(i)}(\mathbf{r})$  электронов с локализованных состояний других дефектов и примесей в матрице. Размер локализации  $L$  и пространственная структура КЭС могут измениться. После снятия поля электроны, находящиеся на КЭС, могут иметь энергетические уровни, отличные от первоначальных. Если энергетический уровень электрона на полученном электронном состоянии находится выше уровня первоначального или какого-нибудь другого состояния, электрон может вернуться к первоначальному либо перейти к новому состоянию, характеризующемуся другой волновой функцией КЭС. Время перехода, которое можно назвать временем релаксации, будет определяться энергией активации, необходимой для перехода из одного энергетического состояния в другое. В зависимости от величины электрического поля эти изменения состояний могут быть обратимыми или необратимыми. Это должно приводить к особенностям и гистерезису полевых зависимостей проводимости.

**2.2. Особенности температурных зависимостей проводимости.** Поскольку неупругий характер туннелирования через дефекты и примеси увеличивает туннельную прозрачность барьера между высокопроводящими областями и увеличивает размер локализации КЭС (2) с ростом температуры, при быстром изменении температуры, когда структура КЭС не

достигла равновесного состояния, может наблюдаться релаксация проводимости к равновесному состоянию. При этом электронные функции  $\psi_\lambda^{(n)}(\mathbf{r})$ ,  $\varphi_\nu^{(i)}(\mathbf{r})$  частиц и дефектов могут входить в КЭС (1) или исключаться из них. Если расстояние между контактами сравнимо с размером КЭС  $L$  и проводимость гранулированной структуры определяется одним проводящим каналом, включение и исключение волновых функций из КЭС должно приводить к скачкам проводимости при изменении температуры.

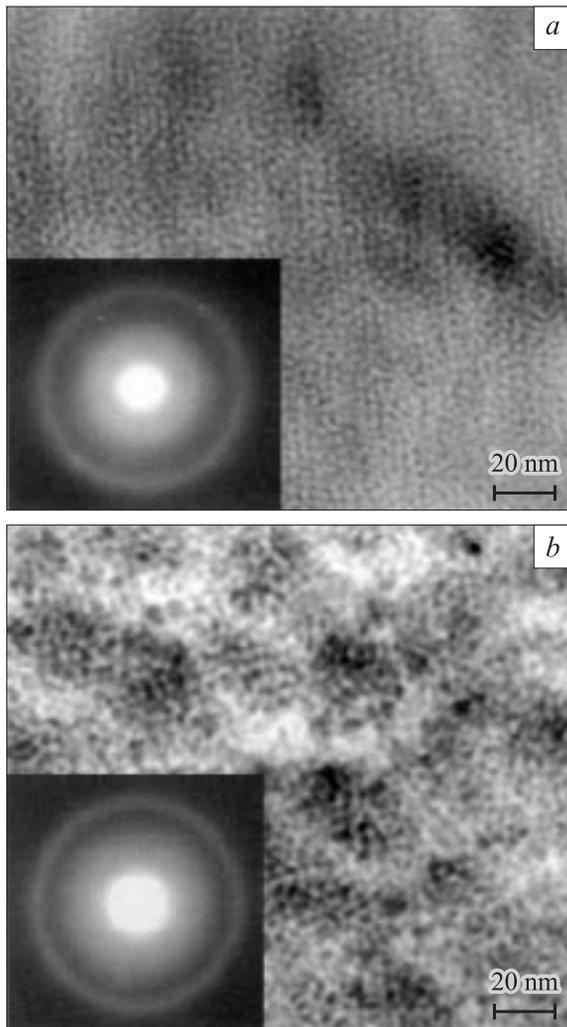
**2.3. Дополнительные пики в спектрах малоуглового рентгеновского рассеяния.** В [8] обнаружено, что спектры малоуглового рентгеновского рассеяния гранулированных пленок аморфного гидрогенизированного углерода с наночастицами кобальта  $a\text{-C:H(Co)}$  определяются двумя типами рассеивателей: от гранул кобальта и от объектов, размеры которых больше размеров наночастиц. Наблюдаемые объекты были идентифицированы как КЭС.

**2.4. Особенности полевых и температурных зависимостей диэлектрической проницаемости.** Образование КЭС приводит к изменениям диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . Диэлектрическая проницаемость линейно зависит от величины электрических дипольных моментов компонентов (атомов, молекул, кластеров), составляющих вещество [17]. В гранулированной структуре наибольшим дипольным моментом обладают кластерные образования, их поляризация будет вносить наибольший вклад в диэлектрическую проницаемость. Поэтому измерения  $\epsilon$  дают информацию об изменениях размеров проводящих кластеров  $L$ . В сильных электрических полях размеры кластеров вдоль направления поля будут увеличиваться, что должно приводить к росту  $\epsilon$ . Поскольку размер локализации КЭС  $L$  растет с увеличением температуры, при нагревании диэлектрическая проницаемость гранулированной структуры будет возрастать.

**2.5. Уменьшение диэлектрической проницаемости с уменьшением количества дефектов в матрице.** С уменьшением количества дефектов понижается туннельная прозрачность барьеров между металлическими частицами и размер локализации КЭС (2) уменьшается. Этим объясняется убывание мнимой части диэлектрической проницаемости при отжиге в гранулированных композитах  $(a\text{-SiO}_2)_{100-x}(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x$  в диапазоне частот 4.8–16.6 GHz [9].

### 3. Приготовление образцов

Эксперимент был проведен на пленках двуокиси кремния с наночастицами сплава  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})$  (структура  $(a\text{-SiO}_2)_{100-x}(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x$ ) и на пленках аморфного гидрогенизированного углерода с наночастицами меди  $a\text{-C:H(Cu)}$ . Тонкопленочные наногранулированные композиты  $(a\text{-SiO}_2)_{100-x}(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x$  были получены

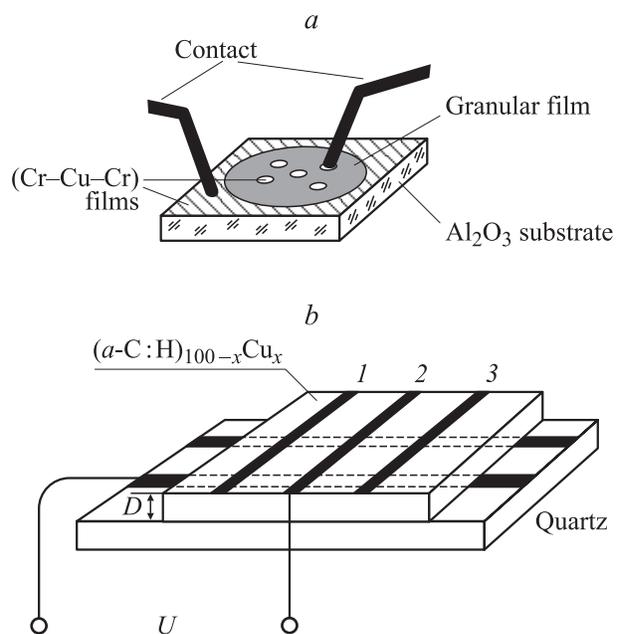


**Рис. 2.** Микроструктура аморфных композитов  $(a\text{-SiO}_2)_{100-x}(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x$ , полученная с помощью ПЭМ.  $x = 30$  (a), 44 at.% (b).

методом ионно-лучевого распыления составной сплавной мишени  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})$  с навесками  $\text{SiO}_2$  в атмосфере аргона и кислорода при давлении  $P = 30 \mu\text{Torr}$ . Материал осаждался на отполированные ситалловые подложки. Толщина пленок в среднем составляла  $5 \mu\text{m}$ . Для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) использовались пленки меньшей толщины ( $\sim 500 \text{ \AA}$ ), напыленные на подложку  $\text{NaCl}$ . По данным ПЭМ исследуемые композиты представляют собой сложные системы, состоящие из металлических гранул размером  $2\text{--}5 \text{ nm}$  (рис. 2), расположенных случайным образом в диэлектрической матрице. Для измерения вольт-амперных зависимостей и магнитосопротивления композитов была создана контактная структура. На ситалловую подложку последовательно напылялись слои металла  $(\text{Cr-Cu-Cr})$ , затем осаждался собственно композиционный материал, на поверхности которого формировались контактные площадки посредством повторного осаждения слоев ме-

талла  $(\text{Cr-Cu-Cr})$  через специальную маску (рис. 3, a). Электрический контакт к композиту осуществлялся через нижний металлический слой и верхние контактные площадки. Для исследования были приготовлены образцы гранулированных композитов с составами, находящимися ниже порога перколяции.

Гранулированные пленки  $(a\text{-C:H})_{100-x}\text{Cu}_x$  были выращены на кварцевых подложках методом одновременного распыления графитовой и медной мишеней в атмосфере аргон-водородной плазмы (80%  $\text{Ar}$  и 20%  $\text{H}_2$ ). На подложку и поверхность пленок напылялись контакты (рис. 3, b). Ширина контактов составляла  $0.5 \text{ mm}$ . Толщины пленок  $D$  лежали в диапазоне  $1.0\text{--}1.73 \mu\text{m}$ . Исследования проводимости показали, что пленки с  $x = 16 \text{ at.}\%$  находятся ниже порога перколяции и размер проводящих кластеров меньше расстояния между контактами. Пленки  $(a\text{-C:H})_{100-x}\text{Cu}_x$  с  $x > 16 \text{ at.}\%$  имеют размер проводящих кластеров, равный или больший расстояния между контактами, в результате чего для этих структур наблюдался металлический тип проводимости. Средний размер  $d_0$  медных частиц в пленках  $(a\text{-C:H})_{84}\text{Cu}_{16}$ , полученный путем обработки оптических спектров, данных малоуглового рентгеновского рассеяния и электронной микроскопии, составил  $4 \text{ nm}$  [18–20]. Разброс значений размеров частиц равен  $\Delta d = 1.7 \text{ nm}$ . В напыленных гранулированных структурах  $(a\text{-C:H})_{100-x}\text{Cu}_x$  аморфный гидрогенизированный углерод  $a\text{-C:H}$  является органическим аморфным полупроводником и выполняет роль изолирующей матрицы, в объеме которой находятся частицы меди [21]. Величина активационного барьера  $\Delta$ , равного разности энергий между уровнем Ферми медных частиц и краем подвижности  $\pi^*$ -зоны



**Рис. 3.** Геометрия контактов изучаемых гранулированных структур. a —  $(a\text{-SiO}_2)_{100-x}(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x$ , b —  $(a\text{-C:H})_{100-x}\text{Cu}_x$ .

проводимости  $a$ -C:H, была найдена из температурных зависимостей проводимости в малых электрических полях ( $< 6 \cdot 10^2$  V/cm). Для гранулированных структур  $(a$ -C:H) $_{100-x}$ Cu $_x$  величина барьера  $\Delta$  лежала в диапазоне 0.46–0.54 eV [7].

#### 4. Особенности сопротивления в сильных электрических полях

Согласно модели КЭС, сопротивление гранулированной структуры  $R$  определяется совокупностью каналов  $i$ , которые включают в себя проводящие области с КЭС и области с большим сопротивлением. При этом  $R^{-1} = \sum_i R_i^{-1}$ . Канал, имеющий наименьшее сопротивление, вносит наибольший вклад в проводимость структуры и определяет сопротивление  $R$ . Сильное электрическое поле меняет размеры локализации КЭС и трансформирует сетку каналов. Но изменение сопротивления гранулированной структуры будет определяться изменением сопротивления канала с наименьшим сопротивлением. В этом смысле можно говорить о том, что исследование сопротивления гранулированной структуры носит локальный характер. Гранулированные пленки, исследованные нами в сильных полях, несколько отличались друг от друга по характеру проводимости. Из-за значительной величины активационного барьера  $\Delta$  в структурах  $(a$ -SiO $_2$ ) $_{100-x}$ (Co $_41$ Fe $_39$ B $_{20}$ ) $_x$  проводимость определяется резонансным туннелированием по локализованным состояниям в диэлектрических прослойках. В структурах  $(a$ -C:H) $_{100-x}$ Cu $_x$  величина активационного барьера  $\Delta$  меньше, и к резонансному туннелированию между проводящими кластерами прибавляется проводимость, осуществляемая термически активированными электронами из проводящих кластеров в  $\pi^*$ -зону проводимости  $a$ -C:H [7]. Кроме того, в структуре  $a$ -C:H содержатся графитоподобные нанокластеры, которые могут вносить вклад в формирование каналов проводимости [22]. При наличии графитоподобных нанокластеров в волновых функциях КЭС (1) необходимо учитывать не только волновые функции электронов металлических частиц и локализованных состояний в матрице, но и волновые функции  $sp^2$ -фазы графитоподобных нанокластеров.

Особенности сопротивления и вольт-амперных характеристик (ВАХ) в гранулированных структурах  $(a$ -SiO $_2$ ) $_{100-x}$ (Co $_41$ Fe $_39$ B $_{20}$ ) $_x$  изучены при напряжении, обеспечивающем напряженность электрического поля между контактами до  $2.5 \cdot 10^4$  V/cm. Для ВАХ исследованных композитов  $(a$ -SiO $_2$ ) $_{100-x}$ (Co $_41$ Fe $_39$ B $_{20}$ ) $_x$  были выявлены следующие особенности. Во-первых, наблюдается несимметричность ВАХ, т.е. для одних и тех же значений напряжения противоположной полярности величина тока различна (рис. 4; цифрами показана последовательность измерения ВАХ). Во-вторых, в области высоких напряжений существует гистерезис

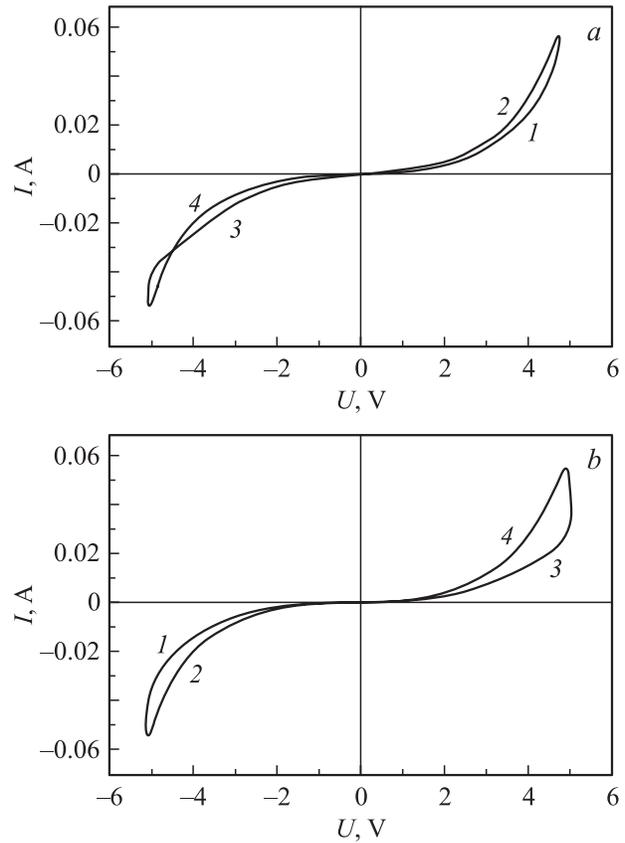
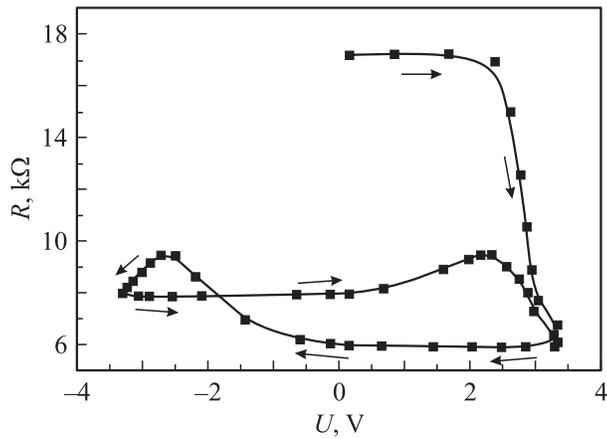


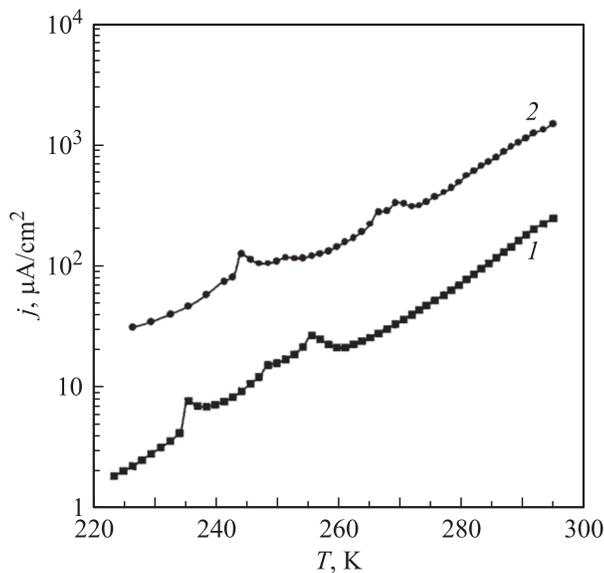
Рис. 4. ВАХ композита  $(a$ -SiO $_2$ ) $_{59}$ (Co $_41$ Fe $_39$ B $_{20}$ ) $_{41}$  при различном порядке измерения (1–4 — последовательность измерения характеристики).

ВАХ, согласно модели КЭС обусловленный изменениями размеров локализации КЭС в канале с наименьшим сопротивлением. В-третьих, установлено, что вид ВАХ зависит от электрической предыстории образца, т.е. от величины и знака напряжения, предварительно подаваемого на образец (рис. 4,  $a$  и  $b$ ; порядок измерения ВАХ различен).

Необычными и крайне интересными оказались результаты измерений ВАХ  $(a$ -SiO $_2$ ) $_{100-x}$ (Co $_41$ Fe $_39$ B $_{20}$ ) $_x$  в режиме, при котором после каждого следующего шага увеличения напряжения проводилось измерение сопротивления при фиксированной низкой величине напряжения (в нашем случае это 0.14 V) (рис. 5). Выбор такого значения обусловлен тем, что в образцах данного состава точка на ВАХ, соответствующая напряжению 0.14 V, лежит на линейном участке и при воздействии такого напряжения не наблюдается необратимых изменений электрического сопротивления. Указанный режим позволяет исследовать изменение сопротивления композита после воздействия на него электрического поля большой напряженности. Поскольку последующее измерение сопротивления производится в низкополевых условиях, полученный результат является отражением тех изменений, которые индуцированы внешним элек-



**Рис. 5.** Зависимость электрического сопротивления  $R$  (при напряжении на образце  $0.14 \text{ V}$ ) композита  $(a\text{-SiO}_2)_{59}(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{41}$  от приложенного напряжения (стрелками показана последовательность измерения характеристики).



**Рис. 6.** Температурная зависимость плотности протекающего тока  $j$  и пики проводимости, наблюдаемые на контактах  $a3$  (1) и  $a1$  (2), для пленки  $(a\text{-C:H})_{84}\text{Cu}_{16}$  при  $20 \text{ V}$ .

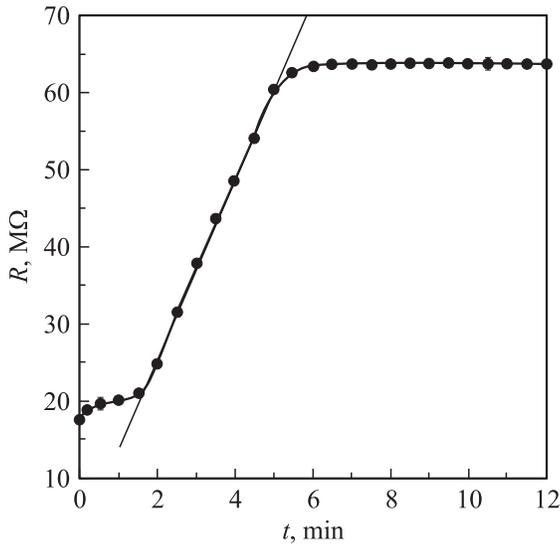
трическим полем высокой напряженности. Одна из полученных зависимостей приведена на рис. 5. Стрелками показана последовательность измерения характеристик. Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что электрическое сопротивление композита при фиксированном малом напряжении зависит от величины и знака напряжения, предварительно подаваемого на образец, т.е. от электрической предыстории образца. Сопротивление, измеренное до воздействия сильного электрического поля, больше сопротивления после воздействия в 1.8–2.9 раза. Согласно модели КЭС, изменение сопротивления связано с изменением размера локализации  $L$  проводящих областей, на которых сфор-

мировано КЭС, и уменьшением промежутка между проводящими областями в канале с наименьшим сопротивлением. Изменение сопротивления, фиксируемое после воздействия сильного электрического поля, может быть как обратимым, так и необратимым. Необратимость изменения сопротивления может быть объяснена тем, что после снятия поля формируется новая структура КЭС, отличная от предыдущей.

Для гранулированных структур  $(a\text{-C:H})_{84}\text{Cu}_{16}$  исследовались температурные зависимости тока в сильных электрических полях, переход из изолированного в проводящее состояние и релаксация сопротивления. Значения напряженности электрического поля превышали  $2.0 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ . Рис. 6 показывает температурную зависимость плотности тока  $j$  при напряжении  $U = 20 \text{ V}$  для контактов  $a1$ ,  $a3$  пленки (рис. 3, б). Кластерная структура между контактами находилась в изолирующем состоянии. Проводимость определяется электронами, термически активированными с уровня Ферми медных частиц в  $\pi^*$ -зону проводимости  $a\text{-C:H}$  и преодолевающими активационный барьер  $\Delta$ , и электронами, туннелирующими между кластерами. Мы наблюдали пики проводимости на температурной зависимости тока при понижении температуры. Положение и величина пиков проводимости на температурной кривой не были строго локализованы и менялись от эксперимента к эксперименту. При малых напряжениях ( $U = 0.1 \text{ V}$ ) пики проводимости не наблюдались. Согласно модели КЭС, данные пики могут быть объяснены следующим образом. Ток определяется каналом с наименьшим сопротивлением. В этом канале число термически активированных электронов в  $\pi^*$ -зоне проводимости  $a\text{-C:H}$  и соответственно ток уменьшаются при понижении температуры согласно закону

$$j \propto \exp[-(\Delta - W_c)/kT], \quad (3)$$

где  $W_c$  — средний кулоновский сдвиг энергии при нахождении электронов на кластерах, входящих в канал с наименьшим сопротивлением. При понижении температуры уменьшается размер локализации КЭС  $L$ . Процесс уменьшения размера локализации КЭС до размера локализации, соответствующего равновесному состоянию, может идти либо через отсоединение частиц от периферии кластеров, либо через разрыв внутренней связи кластеров. Во втором случае электрон локализуется на одной из частей распавшихся кластеров. Декомпозиция кластеров, которой способствует сильное электрическое поле, приведет к скачкообразному увеличению кулоновского сдвига энергии  $W_c$  той части кластеров, на которых локализованы электроны. Для гранулированных структур, в которых проводимость осуществляется благодаря электронам, термически активированным в зону проводимости, рост энергии  $W_c$  ведет к увеличению числа активированных электронов в зоне проводимости в окрестности распавшихся кластеров и, согласно (3), определяет возрастание тока  $j$ . Это проявляется в пике на температурной кривой.



**Рис. 7.** Релаксация сопротивления  $R$  на контакте  $a3$  для пленки  $(a-C:H)_{84}Cu_{16}$ .

Следующим эффектом, наблюдаемым на пленках  $(a-C:H)_{84}Cu_{16}$ , был переход из изолированного в проводящее состояние (и обратный переход из проводящего в изолированное состояние). Согласно модели КЭС, переход между состояниями с двумя разными удельными сопротивлениями может быть объяснен перестройкой кластерной структуры. При  $U > 20$  В группа изолированных кластеров, на которых были локализованы электроны с волновыми функциями КЭС (1), трансформировались в один проводящий кластер. К этому могут привести малые изменения кластеров, при которых исчезают диэлектрические прослойки между ними. Во время этого перехода сопротивление между контактами уменьшалось на пять порядков. В течение определенного промежутка времени (несколько суток) происходила релаксация и проводящий кластер переходил в первоначальное состояние группы изолированных кластеров. Когда гранулированная пленка между контактами находилась в состоянии проводящего кластера, температурная зависимость сопротивления носила металлический характер с большим остаточным сопротивлением [7]. По величине остаточного сопротивления была оценена длина свободного пробега электрона. Она оказалась равной 20 нм, что значительно меньше длины свободного пробега в чистой меди.

Релаксация сопротивления, наблюдаемая после быстрого нагрева пленки  $(a-C:H)_{84}Cu_{16}$ , представлена на рис. 7 для контакта  $a3$ . Гранулированная пленка между контактами находилась в состоянии группы изолированных кластеров. Пленка охлаждалась до  $T = 77$  К и в течение 45 мин выдерживалась при этой температуре. Сопротивление между контактами было больше 1.2 ГΩ. После охлаждения пленка подвергалась быстрому нагреву до 297 К. Начало кривой релаксации ( $t = 0$ ) соответствует тому моменту, когда температура пленки достигла  $297 \pm 1$  К. После этого момента температура не

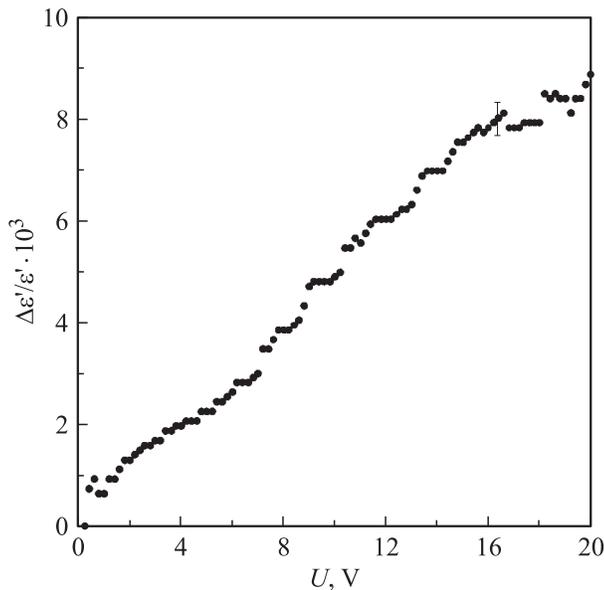
менялась. Сопротивление при  $t = 0$  имело минимальную величину. Во временном интервале 1.5–5.5 мин наблюдался линейный рост сопротивления. При  $t = 5.5$  min происходила смена зависимости релаксации сопротивления. При  $t > 5.5$  min сопротивление изменялось незначительно. Согласно модели КЭС, релаксация сопротивления может быть объяснена следующим образом. При низких температурах ( $T = 77$  К) размер локализации КЭС  $L$  (2) и соответственно электрическая емкость кластера имеют меньшую величину, чем при более высоких температурах. Если нагрев осуществляется достаточно быстро,  $L$  не успевает существенно возрасти. Это приводит к тому, что при  $T = 297$  К для получившегося неравновесного состояния кулоновский сдвиг энергии  $W_c$  в (3) в канале с наименьшим сопротивлением оказывается большим по сравнению со сдвигом энергии  $W_c^{(eq)}$  для равновесного КЭС, который должен быть характерен для этой температуры. Увеличение кулоновского сдвига ведет к росту числа термически активированных электронов в  $\pi^*$ -зоне проводимости  $a-C:H$  и меньшему сопротивлению в неравновесном состоянии при  $t = 0$ . Отношение сопротивлений между контактами при равновесном ( $t > 5.5$  min) и неравновесном ( $t = 0$ ) состояниях определяется отношениями токов (3) с кулоновскими сдвигами энергии  $W_c^{(eq)}$  и  $W_c$ .

$$\frac{R^{(eq)}}{R} = \exp \left[ \left( W_c - W_c^{(eq)} \right) / kT \right].$$

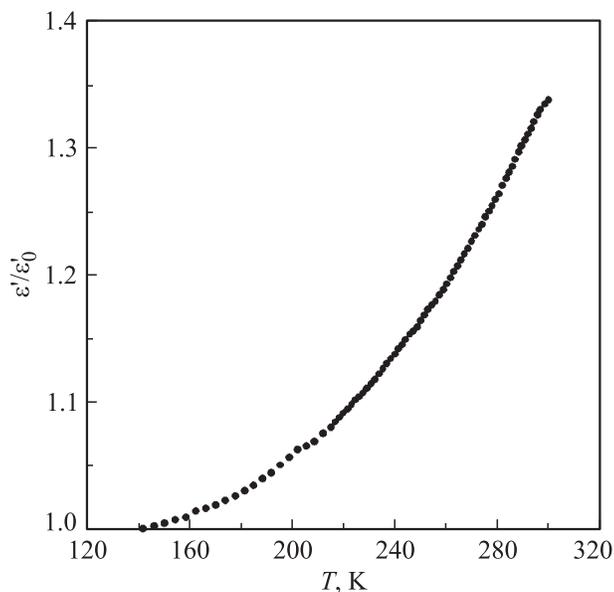
При температуре 297 К размеры кластеров растут и  $W_c$  релаксирует к равновесному значению  $W_c^{(eq)}$ . Результатом этого является понижение числа термически активированных электронов в  $\pi^*$ -зоне проводимости  $a-C:H$  и увеличение сопротивления между контактами.

## 5. Изменения диэлектрической проницаемости

Изменения диэлектрической проницаемости были исследованы на структурах  $(a-C:H)_{84}Cu_{16}$  на частоте 1 МГц. В отличие от случая сопротивления, когда наибольший вклад в общее сопротивление структуры вносит канал с наименьшим сопротивлением, диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = \epsilon' + \epsilon''$  определяется поляризацией всех КЭС и является суммарным эффектом. Поскольку изменения электрической проницаемости пропорциональны изменениям размера локализации КЭС  $L$  (2) вдоль направления приложенного электрического поля (рис. 1), измерения  $\epsilon$  дают информацию об изменениях размеров проводящих кластеров. Исследования диэлектрической проницаемости были проведены вольффардным методом в переменном электрическом поле с частотой 1 МГц. Электрические емкости  $C$  были образцованы гранулированной пленкой и верхними ( $I-3$ ) и нижними ( $a, b$ ) контактами (рис. 3,  $b$ ). Действительная часть диэлектрической проницаемости находилась из величины электрической емкости при помощи формулы



**Рис. 8.** Относительное изменение действительной части диэлектрической проницаемости  $\Delta\varepsilon'/\varepsilon'$  с ростом подаваемого на контакты напряжения  $U$  для пленки  $(a\text{-C:H})_{84}\text{Cu}_{16}$ .

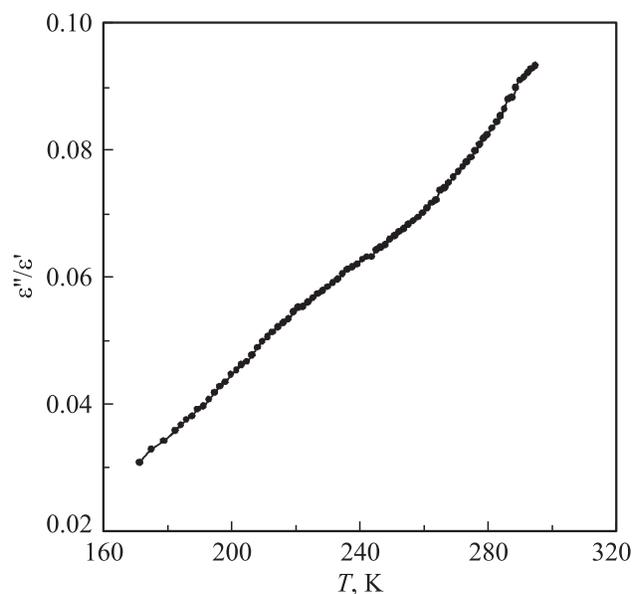


**Рис. 9.** Относительные температурные изменения действительной части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'/\varepsilon_0$  для пленки  $(a\text{-C:H})_{84}\text{Cu}_{16}$  при напряжении  $U = 0.25$  V.  $\varepsilon_0'$  — действительная часть диэлектрической проницаемости при  $T = 142$  K.

$\varepsilon' = 4\pi DC/S$ , где  $D$  — толщина пленки,  $S$  — площадь контакта. Относительные изменения  $\varepsilon'$ , полученные из емкостных зависимостей для контакта  $a3$  пленки  $(a\text{-C:H})_{84}\text{Cu}_{16}$ , представлены на рис. 8,9. Действительная часть диэлектрической проницаемости возрастала с ростом подаваемого на контакты напряжения  $U$  (рис. 8). При напряжении 20 V напряженность электрического поля достигала величины  $2.0 \cdot 10^5$  V/cm. Если пленка

не имела металлических наночастиц, т.е. была обычной пленкой  $a\text{-C:H}$ , увеличения  $\varepsilon'$  с ростом напряжения не наблюдалось. Рис. 9 показывает рост  $\varepsilon'$  с повышением температуры. Наблюдаемый рост согласуется с моделью КЭС. Температурные зависимости, измеренные при понижении и повышении температуры, были одинаковыми. Аналогичные эксперименты, проведенные на пленке  $a\text{-C:H}$  без металлических наночастиц, показывают незначительные температурные изменения действительной части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'$ . Таким образом, сравнение вольт-фарадных и температурных зависимостей  $\varepsilon'$  гранулированных и негранулированных пленок приводит к выводу, что основной вклад в изменение диэлектрической проницаемости вносит изменение размеров проводящих кластеров кластерной структуры. В наших экспериментах увеличение размеров проводящих кластеров  $L$  в сильных полях не превышало 1%. Увеличение размеров проводящих кластеров с ростом температуры было значительно большим и доходило до 34%.

На рис. 10 представлена температурная зависимость отношения мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''/\varepsilon'$  (тангенса угла потерь) в переменном электрическом поле с частотой 1 MHz для пленки  $(a\text{-C:H})_{84}\text{Cu}_{16}$ . Потери, определяемые мнимой частью  $\varepsilon''$ , линейно растут с повышением температуры. Согласно модели КЭС, рост электрических потерь определяется ростом дипольных моментов кластеров и увеличением числа термически активированных электронов в зоне проводимости матрицы  $a\text{-C:H}$ . Если пленка  $a\text{-C:H}$  не имела металлических включений, отношение  $\varepsilon''/\varepsilon'$  составляло 0.0085 и изменения с температурой были незначительными.



**Рис. 10.** Температурная зависимость отношения мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''/\varepsilon'$  (тангенса угла потерь) в переменном электрическом поле с частотой 1 MHz для пленки  $(a\text{-C:H})_{84}\text{Cu}_{16}$ .

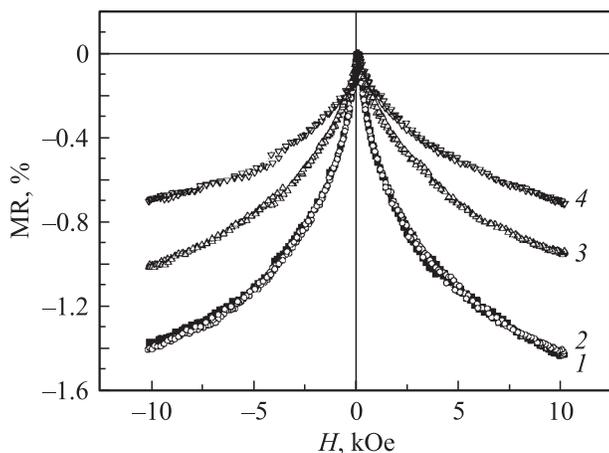
## 6. Магнитосопротивление и намагниченность

Из исследований вольт-фарадных зависимостей действительной части диэлектрической проницаемости гранулированных структур следует, что с ростом напряженности электрического поля увеличивается размер проводящих областей, на которых локализованы КЭС. Исследование изменений сопротивления композита после воздействия на него электрического поля большой напряженности приводит к выводу, что при этом с ростом поля уменьшаются промежутки высокоомных областей между кластерами. Если гранулированная структура имеет ферромагнитные металлические частицы, например частицы  $d$ -металла, возникают следующие вопросы.

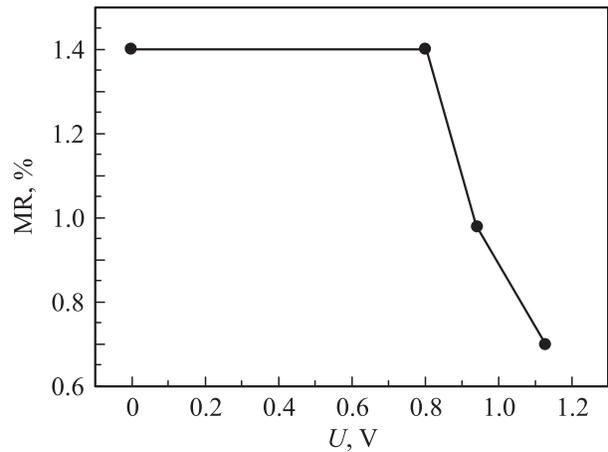
1) Как электрическое поле большой напряженности влияет на магнитосопротивление, т.е. в какой степени  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -электронные системы частиц вовлечены в эффекты проводимости в сильных электрических полях?

2) Влияет ли электрическое поле на намагниченность гранулированной структуры, т.е. происходит ли делокализация волновых функций  $d$ -электронов атомов металла, и какова доля этих функций в КЭС?

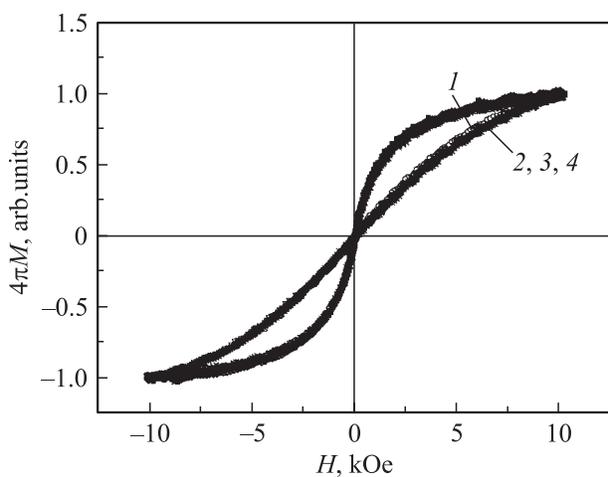
Для решения этих вопросов были проведены исследования магнитосопротивления и намагниченности пленок  $(a\text{-SiO}_2)_{100-x}(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x$ . В исходном состоянии (до приложения сильного электрического поля) измерялись кривые магнитосопротивления и намагниченности образца, причем намагничивание производилось как при расположении пленки вдоль линий магнитного поля, так и перпендикулярно им. Затем (после воздействия на образец сильного электрического поля в течение 2 min) измерения магнитосопротивления (при 0.14 V) и намагниченности повторялись. Был проведен цикл измерений, в которых к образцу каждый раз прикладывалось все большее напряжение, но измерение магнитосопротив-



**Рис. 11.** Магнитосопротивление MR композита  $(a\text{-SiO}_2)_{54}(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{46}$  до воздействия (1) и после воздействия электрического поля с напряжением на контактах  $U = 0.8$  (2), 0.94 (3), 1.13 V (4).



**Рис. 12.** Магнитосопротивление MR композита  $(a\text{-SiO}_2)_{54}(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{46}$  в магнитном поле  $H = 10$  kOe после воздействия электрического поля в зависимости от напряжения  $U$  на контактах.



**Рис. 13.** Намагниченность  $4\pi M$  композита  $(a\text{-SiO}_2)_{54}(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{46}$  до воздействия (1) и после воздействия электрического поля с напряжением на контактах  $U = 0.8$  (2), 0.94 (3), 1.13 V (4).

ления проводилось при 0.14 V. Полученные результаты для композита  $(a\text{-SiO}_2)_{54}(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{46}$  представлены на рис. 11–13. Установлено, что электрическое сопротивление композита уменьшилось от 40.7 до 7.44  $\Omega$ , а магнитосопротивление MR — от начального значения, равного 1.38%, до 0.71%. Характерно, что при сравнительно небольших значениях прикладываемого напряжения (до 0.8 V; рис. 12) магнитосопротивление практически не меняется. Однако воздействие более высокого напряжения существенно уменьшает MR, что свидетельствует о наличии порогового значения электрического поля. В отличие от магнитосопротивления композита его намагниченность и соответственно кривые намагничивания не изменяются в результате воздействия сильных электрических полей (рис. 13).

На основании модели КЭС полученные данные могут быть интерпретированы следующим образом. Величина магнитосопротивления определяется спин-зависимым туннелированием между проводящими кластерами в канале с наименьшим сопротивлением. Прозрачность туннельного барьера определяется перекрытием волновых функций  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -электронов внешних оболочек атомов металлов, входящих в волновые функции  $\Psi_\alpha(\mathbf{r})$  (1) КЭС двух соседних кластеров, и количеством локализованных электронных состояний дефектов и примесей в туннельном канале между кластерами. Наибольшее значение прозрачности туннельного барьера будут иметь интегралы перекрытия волновых функций, составленных из  $s$ -орбиталей атомов металлов ( $s$ - $s$ -туннелирование) [23,24]. Роль  $d$ -электронов сводится к поляризации спина туннелирующих  $s$ -электронов. Туннельный барьер может иметь расщепленные локализованные электронные состояния, через которые осуществляется спин-зависимое резонансное туннелирование. При этом увеличение числа локализованных состояний между кластерами, по которым туннелирует электрон, приводит к росту магнитосопротивления [15]. Для исследованного композита  $(a\text{-SiO}_2)_{54}(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{46}$  наблюдалось уменьшение MR в сильном электрическом поле. Это может быть интерпретировано как уменьшение числа локализованных состояний между проводящими кластерами, происходящее благодаря тому, что локализация электронов на КЭС кластеров изменяется путем присоединения к КЭС волновых функций части локализованных состояний межкластерных областей матрицы.

Намагниченность образцов связана со спиновой поляризацией  $d$ -электронов внешних оболочек атомов металлов. Неизменность кривых намагниченности композита при воздействии сильного электрического поля, которое изменяет структуру КЭС, приводит к выводу о том, что  $d$ -электроны металлических частиц слабо связаны с электронами, находящимися на КЭС. Следовательно, несмотря на то что  $d$ -электроны в некоторой степени поляризуют электроны на КЭС, они остаются локализованными на внешних оболочках атомов металлов и в волновой функции КЭС  $\Psi_\alpha(\mathbf{r})$  (1) их доля незначительна.

## 7. Заключение

В заключение сформулируем основные результаты работы.

1) Обнаружены особенности ВАХ и сопротивления в сильных электрических полях в гранулированных структурах аморфной двуокиси кремния с наночастицами сплава  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})$  (структура  $(a\text{-SiO}_2)_{100-x}(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x$ ) и структурах аморфного гидrogenизированного углерода с наночастицами меди  $a\text{-C:H(Cu)}$ . Для структур  $(a\text{-SiO}_2)_{100-x}(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x$  обнаружен гистерезис ВАХ, вид которого зависит от

электрической предыстории образца. При этом сопротивление, измеренное до воздействия сильного электрического поля, имеет значительно большую величину, чем сопротивление после воздействия. После воздействия сильного электрического поля изменение сопротивления может достигать 70% и быть как обратимым, так и необратимым. Для структур  $a\text{-C:H(Cu)}$  обнаружены пики проводимости на температурной зависимости тока при понижении температуры в сильных электрических полях, переходы из изолирующего состояния в проводящее, обратные переходы при снятии поля и релаксация проводимости. Для объяснения экспериментальных фактов предложена модель КЭС. Эти состояния образуются электронами частиц металла и дефектов матрицы вблизи поверхности Ферми металлических частиц и формируют структуру проводящих кластеров. Согласно модели КЭС, изменение сопротивления связано с изменением размера локализации проводящих кластеров и уменьшением межкластерного промежутка в канале с наименьшим сопротивлением. Необратимость изменения сопротивления связана с тем, что после снятия поля формируется новая структура КЭС, отличная от предшествовавшей.

2) Вольт-фарадные измерения на структурах  $a\text{-C:H(Cu)}$  позволили оценить изменения диэлектрической проницаемости, связанные с изменениями размеров КЭС в сильных электрических полях и при варьировании температуры. Увеличение размеров проводящих кластеров в сильных полях не превышало 1%. Увеличение размеров проводящих кластеров с ростом температуры было значительно большим и доходило до 34%.

3) Исследовано влияние сильного электрического поля на  $d$ -электронную систему металлических частиц в гранулированных структурах с частицами  $3d$ -металлов. Обнаружено, что после выдержки образцов  $(a\text{-SiO}_2)_{100-x}(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x$  в сильном электрическом поле наряду с уменьшением электрического сопротивления уменьшалась величина магнитосопротивления. При этом кривые намагниченности не меняли своего вида. Согласно модели КЭС, уменьшение магнитосопротивления связано с сокращением числа локализованных состояний между кластерами, по которым туннелирует электрон. Неизменность кривых намагниченности композита при воздействии сильного электрического поля, которое изменяет структуру КЭС, приводит к выводу о том, что  $d$ -электроны металлических частиц не делокализуются и слабо связаны с электронами, находящимися на КЭС. КЭС формируются в основном из волновых функций  $s$ -,  $p$ -электронов оболочек атомов металлических частиц.

Авторы благодарны Т.К. Звонаревой, Л.В. Шароновой и В.И. Иванову-Омскому за изготовление и предоставление экспериментальных образцов аморфного гидrogenизированного углерода с наночастицами меди  $a\text{-C:H(Cu)}$ .

## Список литературы

- [1] S.V. Vyshenski. Письма в ЖЭТФ **61**, 1–2, 105 (1995).
- [2] S.V. Vyshenski. Письма в ЖЭТФ **64**, 7–8, 543 (1996).
- [3] S.A. Gurevich, V.V. Norenko, L.Yu. Kupriyanov, M.Yu. Kupriyanov, T.N. Vasilevskaya, S.V. Vyshenski, T.A. Zarayskaya. Письма в ЖЭТФ **64**, 9–10, 684 (1996).
- [4] S. Mitani, K. Takanashi, K. Yakushiji, H. Fujimori. J. Appl. Phys. **83**, 11, 6524 (1998).
- [5] Б.А. Аронзон, А.Б. Грановский, Д.Ю. Ковалев, Е.З. Мейлихов, В.В. Рыльков, М.В. Седова. Письма в ЖЭТФ **71**, 11, 687 (2000).
- [6] Б.А. Аронзон, Д.Ю. Ковалев, А.Н. Лагарьков, Е.З. Мейлихов, В.В. Рыльков, М.А. Седова, Н. Негре, М. Гойран, Дж. Леотин. Письма в ЖЭТФ **70**, 2, 87 (1999).
- [7] Л.В. Луцев, С.В. Яковлев, В.И. Сиклицкий. ФТТ **42**, 6, 1105 (2000).
- [8] В.И. Сиклицкий, Л.В. Луцев, М.В. Байдакова. Письма в ЖТФ **28**, 7, 46 (2002).
- [9] L.V. Lutsev, N.E. Kazantseva, I.A. Tchmutin, N.G. Ryvkina, Yu.E. Kalinin, A.V. Sitnikoff. J. Phys.: Cond. Matter **15**, 22, 3665 (2003).
- [10] Л.И. Глазман, К.А. Матвеев. ЖЭТФ **94**, 6, 332 (1988).
- [11] Л.И. Глазман, Р.И. Шехтер. ЖЭТФ **94**, 1, 292 (1988).
- [12] P.W. Anderson. Phys. Rev. **109**, 5, 1492 (1958).
- [13] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1982). Т. 1, 2. 664 с.
- [14] Л.В. Луцев, Т.К. Звонарева, В.М. Лебедев. Письма в ЖЭТФ **27**, 15, 84 (2001).
- [15] Л.В. Луцев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней. ФТТ **44**, 10, 1802 (2002).
- [16] Ю.Е. Калинин, А.Н. Ремизов, А.В. Ситников. ФТТ **46**, 11, 2076 (2004).
- [17] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. Наука, М. (1982). Т. 8. 624 с.
- [18] V.I. Ivanov-Omskii, A.V. Tolmachev, S.G. Yastrebov. Phil. Mag. B **73**, 4, 715 (1996).
- [19] V.I. Siklitsky, S.G. Yastrebov, A.V. Lodygin. Chaos, Solitons and Fractals **10**, 12, 2067 (1999).
- [20] В.И. Иванов-Омский, В.И. Сиклицкий, С.Г. Ястребов. ФТТ **40**, 3, 568 (1998).
- [21] J. Robertson. Adv. Phys. **35**, 4, 317 (1986).
- [22] Т.К. Звонарева, В.М. Лебедев, Т.А. Полянская, Л.В. Шаронова, В.И. Иванов-Омский. ФТП **34**, 9, 1135 (2000).
- [23] J. Mathon. Phys. Rev. B **56**, 18, 11 810 (1997).
- [24] J.S. Mooder, G. Mathon. J. Magn. Magn. Mater. **200**, 248 (1999).