

Коростелев Дмитрий Александрович

ЭЛЕКТРОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В НАНОГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРЕ,  
СОДЕРЖАЩЕЙ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ

01.04.10 - физика полупроводников

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Курск – 2012

Работа выполнена на кафедре физики ФГБОУ ВПО «Государственный университет — учебно-научно-производственный комплекс»

Научный руководитель доктор физико-математических наук, профессор,  
профессор кафедры физики  
**Харламов Владимир Фёдорович**

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор, академик  
технологических наук, профессор кафедры кон-  
струирования и технологии электронно-  
вычислительных средств ФГБОУ ВПО «Юго-  
западный государственный университет»  
(г. Курск)  
**Дрейзин Валерий Элезарович**

доктор физико-математических наук, старший  
научный сотрудник, директор Центра коллектив-  
ного пользования научным оборудованием  
«Диагностика структуры и свойств наноматериа-  
лов» (г. Белгород)  
**Иванов Олег Николаевич**

Ведущая организация Томский государственный университет систем  
управления и радиоэлектроники

Защита состоится «29» марта 2012 г. в 14.00 на заседании диссертаци-  
онного совета Д 212.105.04 при Юго-западном государственном университе-  
те по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Юго-западного  
государственного университета по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет  
Октября, 94.

Автореферат разослан «27» февраля 2012 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.105.04



Рослякова Л.И.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Фундаментальные исследования явлений, происходящих в структурах с размерами менее 100 нм, дали начало развитию новой области знаний, которая вносит революционные изменения в технологии XXI века. Подобным структурам соответствует такое состояние вещества, когда в их поведении проявляются и доминируют принципиально новые явления, в числе которых квантовые эффекты, статистические временные вариации свойств и их масштабирование в зависимости от размеров структур, преобладающее влияние поверхности, отсутствие дефектов в объеме монокристаллов, значительная активность в химических реакциях, процессах сорбции, спекания, горения и т. п. Эти явления наделяют наноразмерные частицы и структуры уникальными механическими, электрическими, магнитными, оптическими, химическими и другими свойствами, которые открывают дверь в принципиально новую область манипулирования материей с применениями, трудно представимыми в обычной ситуации.

Использование в технологии полупроводниковых приборов лучевых методов, ионно-лучевых, рентгеновских и других позволяет получать приборы размером до 10 - 25 нм. Переход от микро- к наноразмерным элементам электронной техники приводит к увеличению потребности в объективной информации об электронных процессах, протекающих в наногетерогенных структурах.

Известны теоретические и экспериментальные работы, посвященные изучению механизмов электропроводности наногетерогенных структур. Однако не исследованы электрические свойства монослоя наночастиц. Перенос электронов через межфазную границу “шарообразная частица-плоский электрод” происходит в результате туннелирования с заполненных состояний по одну сторону межфазной границы на свободные состояния по другую сторону этой границы. Поэтому, изменяя электрическое напряжение на межфазной границе и его полярность, можно попытаться осуществить сканирующую туннельную спектроскопию поверхностных электронных состояний (ПЭС). Физические и химические процессы, протекающие на поверхности наночастиц в активной газовой среде, изменяют ПЭС и положение уровня Ферми на поверхности. Следовательно, наблюдая изменение электрических свойств наночастиц, можно контролировать физические и химические процессы, протекающие на их поверхности.

Известны оптические свойства полупроводниковых квантовых точек (КТ). Электрические свойства КТ исследованы на моделях двумерного электронного газа, полученных методом литографии с использованием затворов из металлических электродов, ограничивающих двумерное движение электронов при наложении электрического поля. Методы получения электрических контактов к полупроводниковым КТ не разработаны.

**Предмет и объект исследования.** Предметом исследования является гетерогенная структура, содержащая наночастицы полупроводника. Объектами исследования служили электронные явления в структуре «металл - наноча-

стицы - металл» (МНМ) с монослоем шарообразных наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  или никеля и меди с тонкими оксидными плёнками на их поверхности.

**Цель работы** состоит в изучении механизмов электронных явлений в структуре МНМ с монослоем шарообразных наночастиц металлов, содержащих тонкую оксидную плёнку на своей поверхности, или с монослоем оксидов металлов.

**Задачи исследования:**

1. Разработать метод получения тонких плёнок, состоящих из монослоя наночастиц, диаметр которых не превышает 270 нм.
2. Изучить структуру поверхности подложек и структуру тонких плёнок, состоящих из монослоя наночастиц (распределение частиц по поверхности, определение размеров частиц и элементного состава пленок).
3. Разработать технические средства для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) структуры МНМ.
4. Исследовать влияние диаметра наночастиц оксидов металлов структуры МНМ на её электрические свойства.
5. Исследовать влияние температуры на электропроводность структуры МНМ.
6. Исследовать влияние воздействия активной газовой средой (атомарным водородом или атомарным кислородом) на электрические свойства структуры МНМ.
7. Разработать метод получения полупроводниковых КТ.
8. Изучить электронные явления в КТ.

**Научная новизна работы** обусловлена изучением электрических свойств наночастиц, в том числе квантовых точек, обладающих полупроводниковыми свойствами, и определяется следующими результатами:

1. На примере структуры МНМ с шарообразными наночастицами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{ZrO}_2$  обнаружено явление, заключающееся в том, что дифференциальное сопротивление гетерогенной структуры отрицательное и приближается к нулю (обратимо) при увеличении силы тока. Установлено, что этот эффект обусловлен двойной инъекцией носителей тока (электронов и дырок) и туннелированием электронов через межфазные границы. При этом толщина потенциального барьера на межфазной границе уменьшается при увеличении уровня инъекции. Положительная обратная связь обеспечивает приближение к нулю отрицательного дифференциального сопротивления структуры МНМ при увеличении силы тока.

2. Обнаружено, что после выдержки структуры МНМ с монослоем шарообразных наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{ZrO}_2$  в среде атомарного кислорода или атомарного водорода электропроводность структуры возрастает до  $10^4$  раз и зависит от полярности приложенного электрического напряжения. Эффект обусловлен изменением состояния поверхности наночастиц под действием атомов Н или О. При этом контакт наночастиц с одним из электродов может становиться запорным.

3. Установлено, что дифференциальное сопротивление структуры в виде монослоя шарообразных наночастиц никеля или меди с оксидными плен-

ками на их поверхности, расположенных между плоскими металлическими электродами, положительное и уменьшается при увеличении приложенного электрического напряжения. Форма ВАХ структуры МНМ меняется после выдержки структуры МНМ в среде атомарного водорода: наблюдается обратимый переход из проводящего состояния в непроводящее (переключения) структуры МНМ при увеличении электрического напряжения.

4. Разработан метод, позволяющий получать полупроводниковые КТ с концентрацией до  $10^{11} \text{ см}^{-2}$  и электрические контакты к каждой из них. Установленные в опытах электрические свойства КТ объяснены с использованием представлений об эффекте кулоновской блокады и эффекте увеличения прозрачности туннельных барьеров при двойной инжекции электронов и дырок в КТ.

#### **Теоретическая и практическая значимость.**

Разработан метод получения тонких плёнок, состоящих из монослоя наночастиц, содержащих КТ. Полученные экспериментальные результаты способствуют развитию теории электропроводности наногетерогенных структур и могут найти применение при изучении физических и химических процессов, протекающих на поверхности наночастиц и КТ.

#### **Научные результаты, выносимые на защиту:**

1. Структура «металл - наночастицы - металл» (МНМ) с монослоем шарообразных частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{ZrO}_2$  (у которых наибольший диаметр  $d = 100 \pm 30$  нм) в зависимости от величины приложенного электрического напряжения находится в слабо проводящем или в высоко проводящем электрический ток состояниях. В высоко проводящем состоянии дифференциальное сопротивление  $dU/dJ$  структуры отрицательное и приближается к нулю (обратно) при увеличении силы тока  $J$ .

2. После выдержки структуры МНМ с частицами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{ZrO}_2$  в среде атомарного кислорода или атомарного водорода электропроводность структуры возрастает до  $10^4$  раз и зависит от полярности приложенного электрического напряжения.

3. В высоко проводящем состоянии электропроводность структуры МНМ с частицами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{ZrO}_2$  обусловлена двойной инжекцией носителей тока (электронов и дырок) и туннелированием электронов через межфазные границы.

4. Дифференциальное сопротивление структуры МНМ в виде монослоя шарообразных наночастиц (диаметром  $d \approx 100$  нм) меди или никеля с оксидными пленками на их поверхности, расположенных между плоскими металлическими электродами, положительное и уменьшается при увеличении приложенного электрического напряжения. После действия атомарного водорода на структуру МНМ форма ВАХ изменяется: ее электропроводность резко увеличивается, а при увеличении напряжения сила тока линейно зависит от напряжения, затем после увеличения напряжения выше некоторого критического значения происходит обратимый переход (переключение) в непроводящее состояние.

**Достоверность результатов**, полученных в диссертации, обеспечена теоретической обоснованностью используемых методов и воспроизводимостью большого числа экспериментальных данных, а так же использованием современных экспериментальных методов исследования (СТМ, АСМ, СЭМ). Кроме того полученные экспериментальные результаты допускают непротиворечивую теоретическую интерпретацию.

**Личный вклад автора.** Автором работы получены основные результаты, разработаны технические средства и выполнен весь объём экспериментальных исследований. Им также проведен анализ полученных экспериментальных результатов и сформулированы научные положения, выносимые на защиту.

**Соответствие диссертации паспорту научной специальности.**

Диссертационное исследование соответствует п. 1 «Физические основы технологических методов получения полупроводниковых материалов, композитных структур, структур пониженной размерности и полупроводниковых приборов и интегральных устройств на их основе», поскольку разработана и апробирована технология получения тонких плёнок, состоящих из монослоя наночастиц; п.2 «Структурные и морфологические свойства полупроводниковых материалов и композитных структур на их основе», т.к. проведено экспериментальное изучение влияния толщины оксидной плёнки на поверхности частиц меди и никеля структуры МНМ на её электрические свойства и изучено влияние воздействия активной газовой средой (атомарным водородом или атомарным кислородом) на электропроводность структуры МНМ; п.4 «Поверхность и граница раздела полупроводников, полупроводниковые гетероструктуры, контактные явления», т.к. проведено экспериментальное изучение структуры поверхности подложек и структуры тонких плёнок, состоящих из слоя наночастиц; п.6 «Электронный транспорт в полупроводниках и композиционных полупроводниковых структурах», т.к. проведено экспериментальное изучение механизма электропроводности структуры МНМ с монослоем шарообразных наночастиц; п.19 «Разработка методов исследования полупроводников и композитных полупроводниковых структур» (в соответствии которому разработаны методы измерения вольтамперных характеристик структуры МНМ) паспорта специальности 01.04.10 — «Физика полупроводников».

**Апробация работы:** основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на научных конференциях ОрелГТУ (2010 г., 2011 г.), X Юбилейной международной научной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии» (г. Ставрополь, 2010 г.), XXII Всероссийском Симпозиуме «Современная химическая физика» (г. Туапсе, 2010 г, 2011 г.), Московской конференции – конкурс молодых учёных, аспирантов и студентов «ФИЗИКОХИМИЯ – 2009» «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем» (г. Москва, 2009 г.), VII и VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (г. Москва, 2010 г., 2011 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах, 8 публикаций в научных изданиях, сборниках материалов и тезисов докладов на Международных, Всесоюзных, Всероссийских и региональных конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация изложена на 139 страницах, иллюстрируется 62 рисунками и 9 таблицами, состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка используемой литературы, включающего 145 наименований.

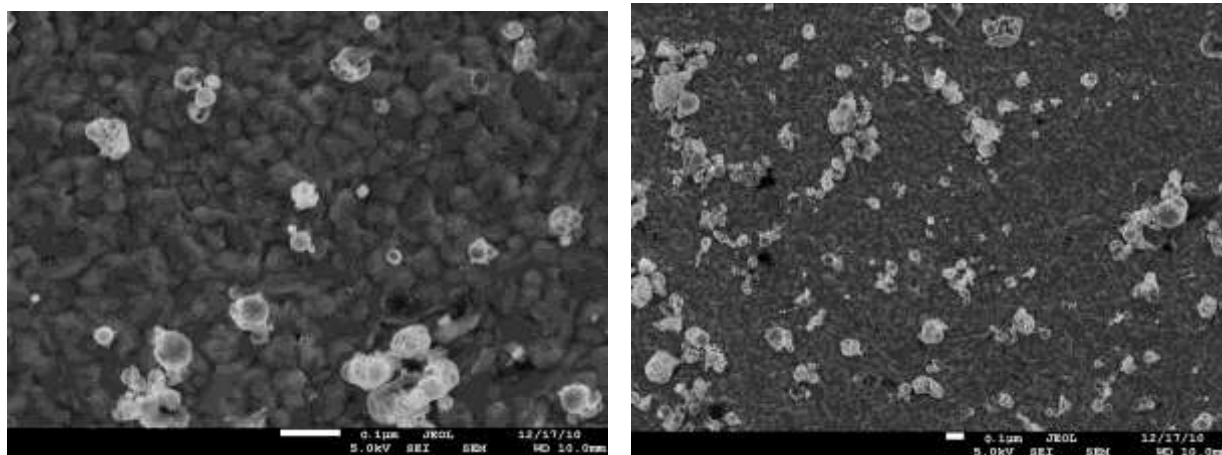
### Краткое содержание работы

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель, задачи и основные защищаемые положения, раскрыто научное и практическое значение работы, приведены данные о публикациях, структуре и объеме диссертационной работы.

**Первая глава** посвящена описанию научного направления, к которому относится диссертационная работа и дана постановка задачи, основанная на анализе литературных источников.

**Во второй главе** описывается методика проведения экспериментальных исследований, применяемое оборудование, измерительные приборы, методы приготовления образцов.

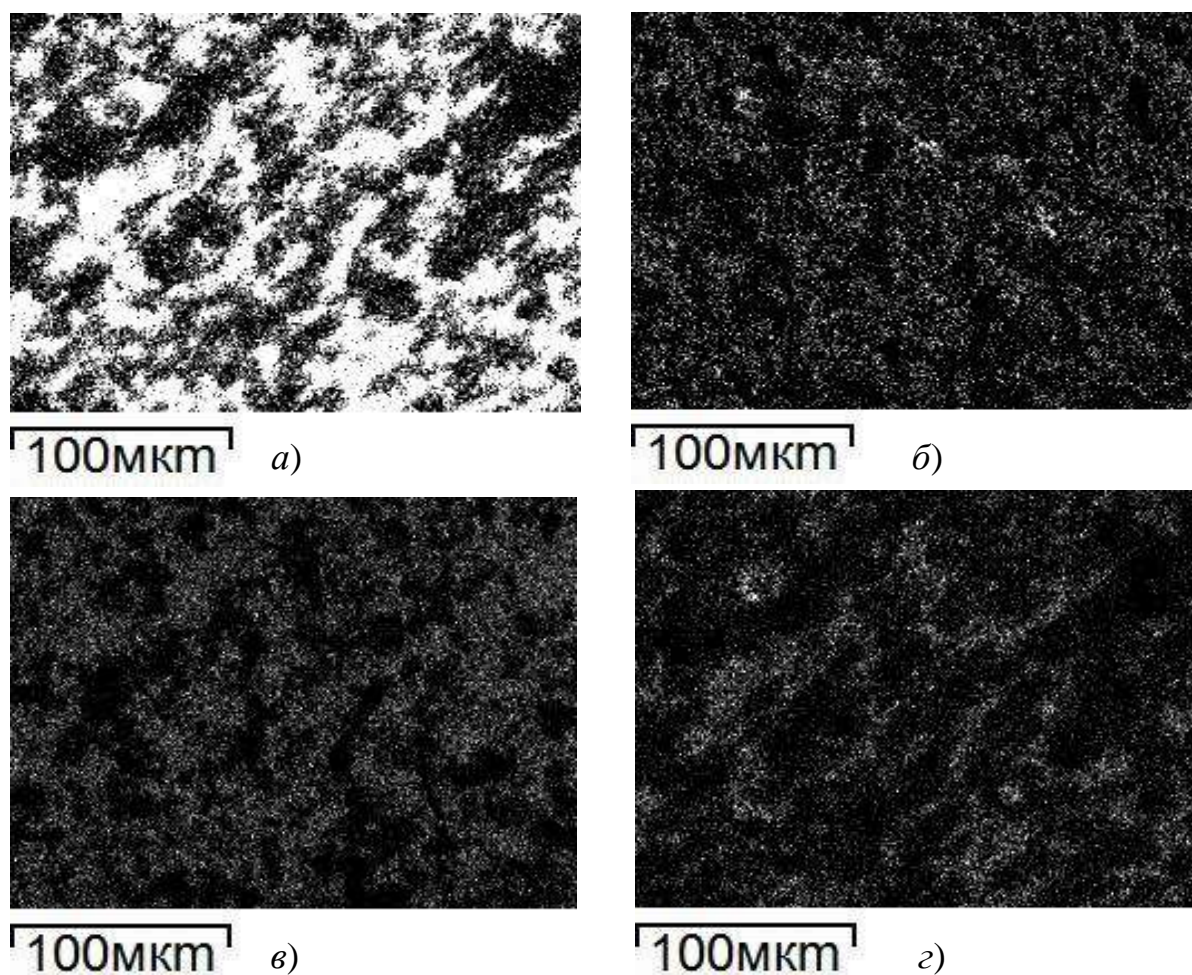
При изучении механизма электропроводности структуры МНМ в качестве наночастиц этой структуры использовали ультрадисперсные порошки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ni}$  или  $\text{Cu}$ . Частицы порошка имели форму шара со средним диаметром 0,1 мкм и удельной поверхностью не менее  $15 \text{ м}^2/\text{г}$ . Массовая доля кристаллической фазы оксида металла в порошках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  находилась в пределах 0.85 - 0.94. Массовая доля примесей в процентах не более в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Fe - 0.05, Si - 0.04, Ni - 0.05, Ti - 0.01, Cr - 0.05; в  $\text{ZrO}_2$ : Al - 0.01, Fe - 0.02, Si - 0.01, Ni - 0.005, Ti - 0.01, Cr - 0.005. Металлическими электродами структуры МНМ служили плёнки алюминия и золота, напылённые в вакууме на поверхность полированных кристаллов кремния (рис. 1).



**Рис. 1.** Изображение поверхности алюминиевой подложки с нанесённым слоем шарообразных частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученное с помощью электронного микроскопа  
Увеличения:  $10^5$  (правый рисунок) и  $2 \cdot 10^5$  (левый рисунок).



Диаметр  $d$  наиболее крупных частиц, наносимых на поверхность электрода, варьировал в пределах  $d = 70 \div 270$  нм. Для этого взвешенный в изопропиловом спирте порошок Cu, Ni,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{ZrO}_2$  выдерживали (осаждали) от 0,1 до 24 суток, затем верхнюю часть взвеси наносили на поверхность электрода и высушивали на воздухе. После этого на слой частиц сверху помещали второй электрод структуры МНМ. Площадь электродов составляла  $S_m = 1 \div 60$  мм<sup>2</sup>. Поверхность электродов исследована с помощью атомно-силового микроскопа СММ-2000, оптического микроскопа Axioscop 2МАТ, металлографического микроскопа Альтами МЕТ1М, электронного микроскопа JSM-6380LV и энергодисперсионной приставки Energy INCA-250 нм для электронного микроскопа JSM-6380LV (рис. 2). Размер зерен на поверхности алюминия не превышал 60 нм. Нанесённые на поверхность подложки частицы образовывали островки (двумерные кластеры), при этом степень  $\theta$  покрытия поверхности частицами составляла от 0.3 до 0.97.



**Рис. 2.** Поверхность алюминиевой подложки с нанесённым слоем наночастиц меди

После обработки атомарным водородом в течение 60 мин.  
 а) распределение Al; б) распределение O; в) распределение Cu;  
 г) распределение Si



В отдельных опытах алюминиевый электрод с нанесённым слоем частиц обрабатывали в вакуумной камере атомарным кислородом или атомарным водородом при температуре 295 К. Длительность обработки составляла 2 мин., концентрация атомов в газовой среде равнялась  $n_a = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Затем измеряли ВАХ структуры МНМ. При этом структура находилась в атмосфере воздуха внутри термостата при температуре 295 - 380 К или в откачанной вакуумной камере с давлением 60 - 0.15 Па, температуру стенок которой можно было увеличивать до 400 К.

**Третья глава** посвящена исследованию структуры поверхности подложек и тонких плёнок. Полученные данные позволили определить распределение частиц на поверхности (определить степень покрытия частицами поверхности электрода), геометрические размеры, форму и рельеф исследуемых ультрадисперсных порошков и металлических электродов. Методом энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа определен элементный состав используемых в опытах структур металл-наночастицы-металл, показана их химическая чистота.

**В четвертой главе** представлены результаты экспериментальных исследований электронных явлений в наногетерогенной структуре, содержащей квантовые точки, и дана интерпретация полученных данных.

Структура МНМ, содержащая два и более слоёв наночастиц ( $\theta > 1$ ), не проводит электрический ток. Приведем вначале результаты, относящиеся к структуре МНМ с однослойной плёнкой наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{ZrO}_2$  ( $\theta < 1$ ).

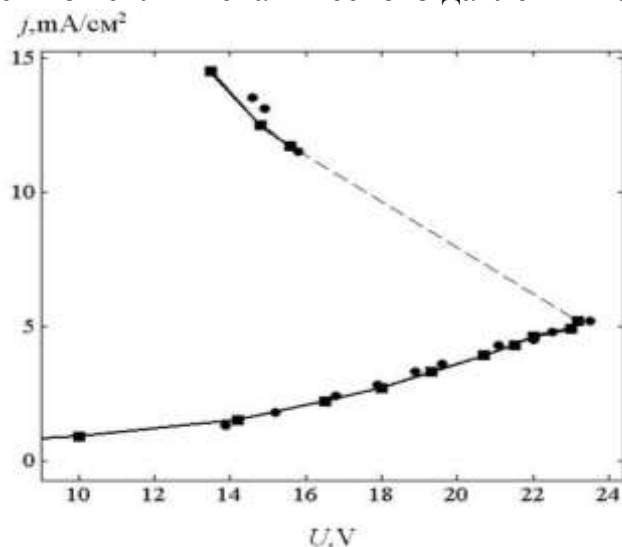
Если  $70 \leq d \leq 130 \text{ нм}$ ,  $\theta = 0.3 - 0.97$ ,  $T = 295 - 380 \text{ К}$ , тогда в результате увеличения приложенного к структуре МНМ электрического напряжения  $U$  сила тока  $J$  через эту структуру монотонно возрастает, затем при пороговом напряжении  $U = U^*$ , где  $U^* = 5 \div 40 \text{ В}$ , сопротивление структуры  $R = U/J$  скачком уменьшается. При дальнейшем увеличении силы тока  $J$  сопротивление  $R$  уменьшается более чем в  $10^4$  раз по отношению к его начальному значению в состоянии «слабой» электропроводности, а напряжение  $U$  уменьшается, асимптотически приближаясь к значению  $U_\infty$ , где  $U_\infty = (3 - 8) \text{ В}$ , при этом дифференциальное сопротивление  $dU/dJ$  структуры МНМ – отрицательное. Напряжение  $U_\infty$ , соответствующее пределу  $J \rightarrow \infty$ , уменьшается при уменьшении  $d$ . После уменьшения силы тока  $J$  ниже критического значения  $J^*$ , где  $J^* = 1 \div 10 \text{ мА}$ , «слабая» электропроводность структуры восстанавливается.

В состоянии высокой электропроводности выполняется условие:

$$J/U \cong JU_\infty^{-1} - H, \quad (1)$$

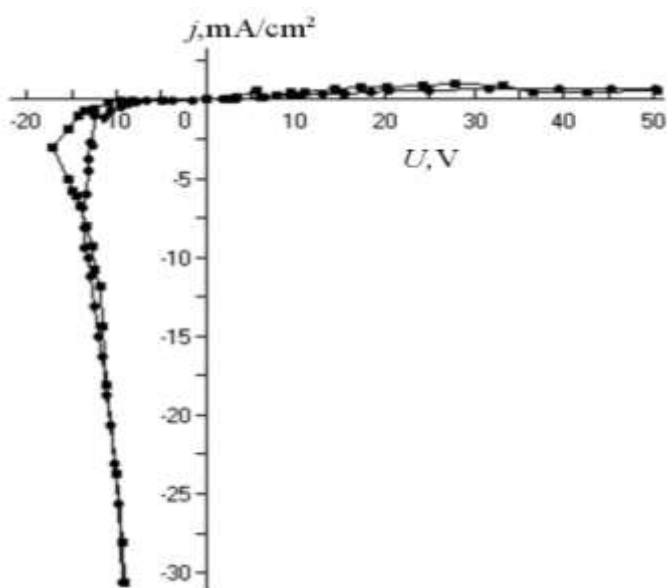
где  $H \approx J^*(1/U_\infty - 1/U^*)$  – постоянная величина;  $J > HU_\infty$ . При этом имеем:  $R = U/J \cong (UU_\infty^{-1} - 1)/H$ , где  $U > U_\infty$ . Форма ВАХ воспроизводится многократно и не зависит от давления газа ( $P = 0.15 - 10^5 \text{ Па}$ ), в среде которого находится структура МНМ. Величины  $U_\infty$  и  $H$  зависят от материалов диэлектрика и электродов, состояния их поверхности и от  $d$  (рис. 3, 4 и 5). В состоянии высокой электропроводности ( $J > J^*$ ) сопротивление  $R$  не зависит от

температуры ( $T = 295 - 380$  К). Величина порогового напряжения  $U^*$  возрастает при увеличении  $\theta$ , а также при увеличении  $d$ . Величина тока  $J$  не зависит от силы механического давления на верхний электрод (до  $5 \text{ Н/см}^2$ ).



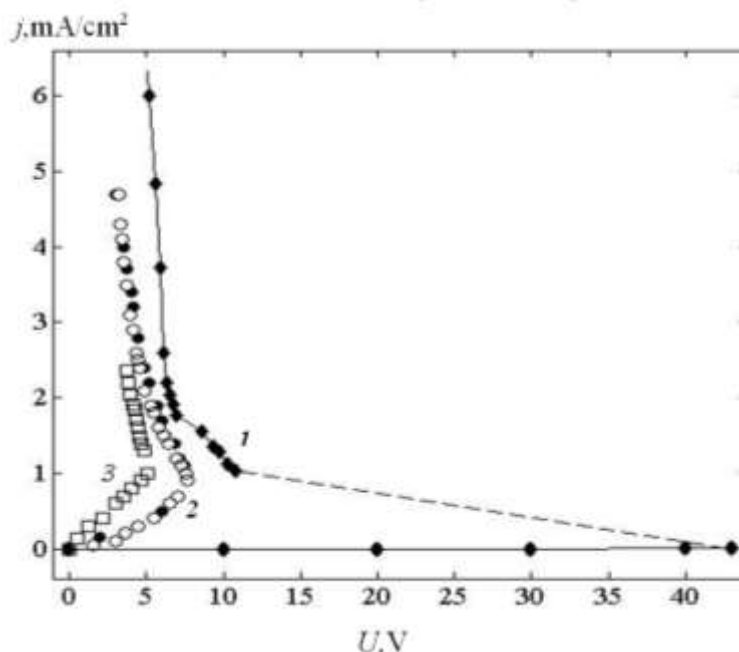
**Рис. 3.** Зависимость плотности электрического тока через контакты «алюминий – слой частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – алюминий» от электрического напряжения между алюминиевыми электродами  $d = 100 \text{ нм}$ ;  $\theta = 0.5$ ;  $T = 295 \text{ К}$ ;  
■ – увеличение электрического тока, ● – его уменьшение.

После обработки электрода с нанесённым слоем частиц оксида металла атомарным кислородом или атомарным водородом сопротивление структуры МНМ уменьшается до  $10^4$  раз. При этом поверхность электродов сохраняет металлическую проводимость. После обработки алюминиевого электрода с нанесённым слоем частиц оксида металла атомарным кислородом или атомарным водородом пороговое напряжение  $U^*$  уменьшается в несколько раз, а сопротивление  $R$  структуры МНМ с двумя алюминиевыми электродами становится зависящим от полярности приложенного напряжения. При этом в случае обработки наночастиц атомами кислорода сопротивление  $R$  меньше, когда минус источника тока присоединён к необработанному атомами верхнему электроду, после смены полярности приложенного напряжения сопротивление  $R$  возрастает до  $10^4$  раз (см., например, рис. 5, кривые 2 и 3). Напротив, после обработки частиц атомами водорода сопротивление  $R$  меньше, когда плюс источника тока присоединён к необработанному атомами электроду.



**Рис. 4.** Зависимость плотности электрического тока через структуру МНМ «алюминий – слой частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – золото» от величины и полярности электрического напряжения между электродами  
■ – увеличение электрического тока, ● – его уменьшение;  $d = 80 \text{ нм}$ ;  $\theta = 0.8$ ;  $T = 295 \text{ К}$ ; к верхнему золотому электроду.

ВАХ структуры МНМ необратимо изменяется, если плотность тока через структуру превышает некоторое значение, зависящее от  $d$  и  $\theta$ . При этом происходит разрушение электродов. В этом состоянии сила тока зависит от приложенного к структуре электрического напряжения по линейному закону присоединён плюс источника электрического тока ( $U < 0$ ) или его минус ( $U > 0$ ); после обработки атомарным водородом алюминиевого электрода с нанесенными наночастицами.



**Рис. 5.** Зависимость плотности электрического тока через структуру МНМ «алюминий – слой частиц  $ZrO_2$  – алюминий» от электрического напряжения между алюминиевыми электродами

1 – до; 2, 3 – после обработки алюминиевого электрода с нанесёнными частицами  $ZrO_2$  атомарным кислородом; к необработанному атомами кислорода верхнему электроду присоединён плюс (2) или минус (3) источника электрического тока; 1 –  $d = 130$  нм,  $\theta = 0.8$ ; 2, 3 –  $d = 70$  нм,  $\theta = 0.7$ ;  $\circ$ ,  $\blacksquare$  – увеличение электрического тока,  $\bullet$ ,  $\square$  – его уменьшение;  $T = 295$  К.

Если  $150 < d \leq 270$  нм,  $\theta \approx 0.5$ , тогда при  $U_1 < U < U_2$  вольтамперная характеристика структуры МНМ подчиняется уравнению Фаулера-Нордгейма, образуя при  $U = U_1$  излом, положение которого зависит от  $d$ , от природы катода и от природы частиц диэлектрика, при этом  $U_1 = 5 \div 100$  В,  $U_2 = 15 \div 250$  В. При напряжении выше  $U_2$  наблюдается электрический пробой, сопровождающийся резким необратимым увеличением электропроводности структуры МНМ.

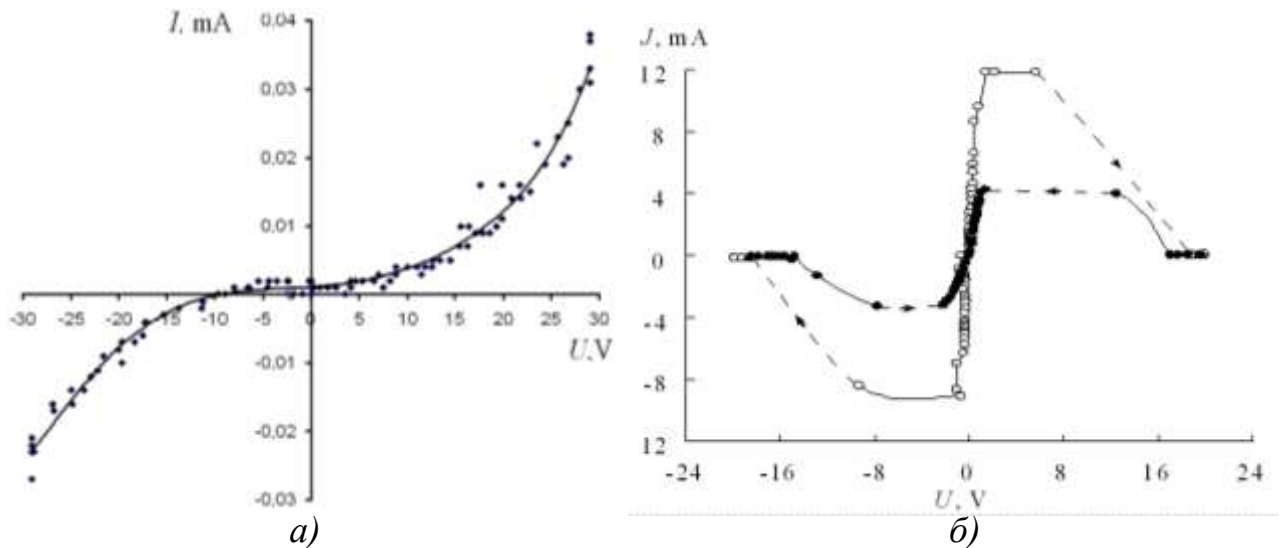
Теперь приведём данные, полученные при изучении электрических свойств структуры МНМ с шарообразными наночастицами металлов, содержащими квантовые точки.

Метод создания квантовых точек основан на эффекте распыления оксидов металлов атомарным водородом. Он заключается в выдержке структуры МНМ в среде атомов Н. При этом происходит восстановление и распыление

оксидных плёнок толщиной 1–10 нм на поверхности частиц за исключением недоступных для атомов участков плёнок в области контактов, по оценке, диаметром 3–6 нм. Высота образовавшейся между частицей и электродом цилиндрической структуры, состоящей из остатков оксидной плёнки, равна 2–20 нм, а диаметр (различный вдоль оси цилиндра) равен 2–8 нм. В результате происходит образование полупроводниковых цилиндров с концентрацией до  $10^{11} \text{ см}^{-2}$ . При этом каждый цилиндр имеет два электрических контакта: с металлической частицей и электродом. Созданную цилиндрическую структуру можно рассматривать как КТ (по отношению к электронам металлических электродов цилиндр является квантовой антиточкой: для них он образует потенциальный барьер, а не потенциальную яму). При этом длина волны де Бройля электронов проводимости цилиндра (в полупроводниках она 10–100 нм) превышает его линейные размеры.

При увеличении напряжения ( $U = 0 \div 30 \text{ В}$ ) электрический ток через структуру «металл – наночастицы металла – металл» вначале слабо возрастает, затем наблюдается его быстрое увеличение. При этом дифференциальное сопротивление структуры положительное, а форма ВАХ не зависит от полярности приложенного электрического напряжения. После выдержки структуры МНМ в среде атомарного водорода электропроводность структуры увеличивается, при этом сила тока зависит от приложенного напряжения по линейному закону. Причем при увеличении напряжения структура скачком (обратимо) переходит в непроводящее состояние, если напряжение превышает некоторое критическое значение. В качестве примера на рисунках ба и бб приведены результаты, полученные в случае структуры «металл – частицы меди – металл».

Переход структуры МНМ с частицами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  в высоко проводящее электрический ток состояние при  $U > U^*$  не связан с электрическим пробоем воздуха. Если  $U^* < 12 \text{ В}$ , тогда возникновение самостоятельного газового разряда в воздухе невозможно, так как потенциал ионизации молекул воздуха превышает 12 В. Газовый разряд невозможен в пространстве между электродами, поскольку длина свободного пробега электронов в газовой среде по отношению к ионизации молекул воздуха существенно больше расстояния между электродами. Об отсутствии газового разряда в опытах свидетельствует отсутствие свечения газа и эрозии электродов, крайне низкая электропроводность структуры МНМ при  $180 \leq d \leq 270 \text{ нм}$ ,  $0 < U \leq 100 \text{ В}$  (в этом случае  $j < 10^{-5} \text{ А/см}^2$ ), а также отсутствие влияния давления воздуха на форму ВАХ. При одинаковой напряженности электрического поля переход структуры МНМ в высоко проводящее состояние наблюдается в случае частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  с относительно небольшим диаметром. Поэтому этот переход не связан с увеличением электропроводности пространства между электродами вследствие автоэлектронной эмиссии и обусловлен увеличением электропроводности частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ . Об этом свидетельствует также переход в высоко проводящее состояние структуры МНМ с пленкой наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  при  $\theta = 0.97$ .



**Рис. 6.** Зависимость силы электрического тока через структуру «алюминий – слой частиц Cu – алюминий» от величины электрического напряжения между алюминиевыми электродами

*а)* без обработки атомарным водородом алюминиевого электрода с нанесенными частицами Cu; *б)* после обработки атомарным водородом алюминиевого электрода с нанесенными частицами Cu;  $\circ$  – увеличение электрического тока,  $\blacksquare, \bullet$  – его уменьшение;  $\theta = 0.7$ ;  $T = 295$  K.

Обнаруженный эффект влияния диаметра частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  на стабильность структуры МНМ при протекании электрического тока объяснен с помощью условия теплового баланса. Будем приближенно считать, что теплопроводность «точечных» контактов между сферической частицей и плоскими параллельными электродами пренебрежимо мала. Из равенства мощности электрического тока, протекающего через частицу, потерям энергии на тепловое излучение через её поверхность находим:

$$\int_V \omega dV = \beta \int_{S_1} \sigma_0 (T^4 - T_0^4) dS_1, \quad (2)$$

где  $\omega$  – плотность джоулева тепла, выделяющегося в объёме  $V$  частицы;  $\beta < 1$  – коэффициент серости;  $S_1$  – площадь поверхности одной частицы;  $T_0$  – температура окружающей среды;  $T \leq 900$  K;  $\sigma_0$  – постоянная Стефана-Больцмана. Используя теорему о среднем, получаем:  $\bar{\omega} = 6\beta\sigma_0(\bar{T}^4 - T_0^4)/d$ , где  $\bar{\omega}$  и  $\bar{T}^4$  – средние по объёму и, соответственно, поверхности частицы значения. Полагая, что необратимое увеличение электропроводности структуры МНМ обусловлено превышением температуры частицы некоторого критического значения, находим: пороговая плотность джоулева тепла, выделяющегося в объёме частицы, обратно пропорциональна диаметру частицы. По сравнению с такой же пороговой плотностью в случае сплошных полупроводниковых плёнок эта пороговая плотность джоулева тепла для наночастиц существенно выше в связи с большими потерями энергии на тепловое излу-

чение через их поверхность. При этом, судя по отсутствию свечения частиц оксидов металлов, их температура не превышает 900 К. В случае, когда степень покрытия поверхности электрода частицами близка к 1, потери энергии частицами на тепловое излучение уменьшаются, что, вероятно, способствует переходу структуры МНМ в необратимое состояние высокой проводимости в связи с разрушением электродов.

Используя условие (2), оценим число частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  в высоко проводящем состоянии:  $N \approx S/S_1 \approx JU/[\pi d^2 \beta \sigma_0 (T^4 - T_0^4)] \geq 10^9$ , где  $S$  - суммарная площадь поверхности всех частиц;  $T \leq 900$  К. При этом на площади  $1 \text{ см}^2$  находится  $\sim 1/(\pi d^2) \approx 10^9$  частиц. Эти оценки показывают, что в высоко проводящее состояние переходит значительная часть частиц структуры МНМ.

Существенный или основной вклад в электропроводность контакта частицы с электродом может давать прохождение тока через зазор между ними. Площадь контакта шарообразной частицы с плоским электродом  $\pi \cdot r_1^2 \approx \pi b_1 d \approx 2 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2$  мала по сравнению с площадью поверхности  $\pi \cdot r_2^2 \approx \pi b_2 d \approx 2 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2$ , через которую туннелируют электроны ( $b_1 \approx 10^{-10} \text{ м}$  и  $b_2 \approx 10^{-9} \text{ м}$  - зазоры между электродом и поверхностью частицы;  $d = 70 \text{ нм}$ ). В случае относительно крупных частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  ( $d \approx 200 \text{ нм}$ ) основной вклад в электропроводность зазора, по-видимому, дает автоэлектронная эмиссия. В случае мелких частиц ( $d \approx 70 \text{ нм}$ ) происходит туннелирование электронов через зазор, что обеспечивает высокую электропроводность структуры МНМ. При этом изменение потенциального барьера для электронов на межфазной границе существенно влияет на туннельный ток через зазор. Ток через частицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  ограничен пространственным зарядом или подчиняется закону Ома, если носителями тока являются только электроны или только дырки. Поэтому переход структуры МНМ в высоко проводящее состояние обусловлен возникновением в объёме частиц электронно-дырочной плазмы. При этом наблюдавшуюся в опытах зависимость (1) нельзя описать с помощью известной из литературы теории электропроводности наногетерогенных структур.

В условиях двойной инжекции электронов и дырок, при наличии заполненных ловушек, увеличение электропроводности полупроводника, как известно, может быть обусловлено резким ростом времени жизни неосновных носителей тока. В этом случае на вольтамперной характеристике полупроводника возникает участок отрицательного дифференциального сопротивления, который переходит в участок, соответствующий закону Мотта – Герни для идеального диэлектрика. При этом режим приближения к нулю отрицательного дифференциального сопротивления при увеличении силы тока не наблюдается. Аналогичная S – образная ВАХ может быть обусловлена выделением джоулева тепла в термисторе.

Будем считать, что при протекании тока через частицу оксида металла происходит инжекция в её объём электронов из катода и дырок из анода. Используем уравнение электропроводности и уравнение Пуассона:

$$j = j_E + j_d; j_E = \sigma E; j_d = kT(\mu_n \nabla n - \mu_p \nabla p); \operatorname{div} E = 4\pi e(n - p) / \varepsilon, \quad (3)$$

где  $j$  - плотность тока;  $\sigma = e(\mu_n n + \mu_p p)$  - удельная электропроводность полупроводника;  $e$  - заряд электрона;  $E$  - напряженность электрического поля в объеме частицы;  $\mu_n$  и  $\mu_p$  - подвижности электронов и дырок;  $n$  и  $p$  - их концентрации в зоне проводимости и в валентной зоне соответственно;  $k$  - постоянная Больцмана;  $T$  - температура;  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость. Уравнениям (3) не противоречит выполнение условий:

$$E \neq 0; j \approx j_E, \quad \delta_1 < x < d - \delta_2, \quad (4)$$

или равенств:

$$n \approx p; U_v = \int_{\delta_1}^{d-\delta_2} E dx = 0; j \approx j_d, \quad \delta_1 < x < d - \delta_2, \quad (5)$$

где  $U_v$  - падение потенциала в объеме частицы;  $\delta_1$  и  $\delta_2$  - толщины потенциальных барьеров на контактах частицы с электродами;  $d$  - наименьшее расстояние между электродами (вдоль оси  $x$ ). Условия (4) соответствуют электропроводности, обусловленной дрейфом носителей тока в электрическом поле. В случае выполнения равенств (5) электропроводность объема частицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{ZrO}_2$  обусловлена диффузией носителей тока. Условие  $n \approx p$  в (5) - это следствие квазинейтральности электронно-дырочной плазмы, обусловленной выполнением неравенств:  $n \gg N_m$ ,  $p \gg N_{tp}$ ,  $d \gg D$ , где  $N_m$  и  $N_{tp}$  - концентрации ловушек для электронов и дырок;  $D = (ekT)^{1/2} [4\pi e^2(n + p)]^{-1/2}$  - дебаевский радиус экранирования.

Пусть выполняется условие:  $t \leq \tau$ , где  $t = d^2 / (2\mu_p U^\times)$  - время дрейфа неосновных носителей тока (дырок) через частицу оксида металла под действием электрического поля;  $\tau$  - время их жизни. Тогда концентрации электронов и дырок в объеме частицы становятся настолько большими, что толщина потенциального барьера на межфазной границе  $\delta \approx \delta_1 \approx \delta_2 \approx D$  оказывается сравнимой с длиной волны де Бройля для электронов  $\lambda$  (аналогично случаю контакта металла и вырожденного полупроводника). При этом электроны проходят через пространство (зазор) между шарообразной частицей и плоским электродом в результате туннельного эффекта. От природы частицы и электрода и состояния их поверхности зависит высота потенциального барьера на межфазной границе и, соответственно, туннельный ток. Увеличение тока через частицу приводит к увеличению концентраций электронов  $n$  и дырок  $p$  в её объеме и уменьшению напряжения на частице в связи с ростом её электропроводности  $\sigma$ . Благодаря этому уменьшается толщина барьера  $\delta$ , что увеличивает туннельный ток. Из-за положительной обратной связи процесс развивается лавинообразно. При выполнении условий  $d \leq (2\tau\mu_p U^\times)^{1/2}$ ,  $\lambda \approx \delta$  происходит скачкообразный переход частиц оксида металла в высокопроводящее состояние, в котором электронно-дырочная плазма в объеме частиц квазинейтральна. При этом ток через объем частицы в значительной степени обусловлен диффузией электронов от катода к аноду и дырок в про-





5. Дифференциальное сопротивление структуры в виде монослоя шарообразных частиц никеля или меди (диаметром  $d \approx 100$  нм) с оксидными пленками на их поверхности, расположенных между плоскими металлическими электродами, положительное и уменьшается при увеличении приложенного электрического напряжения. В результате воздействия атомарным водородом форма ВАХ изменяется. Наблюдается обратимый эффект перехода из проводящего состояния в непроводящее (переключения) структуры МНМ при увеличении напряжения выше некоторого критического значения.

6. Разработан метод, позволяющий получать полупроводниковые КТ с концентрацией до  $10^{11}$  см<sup>-2</sup> и электрические контакты к каждой из них. Установленные в опытах электрические свойства КТ объяснены с использованием представлений об эффекте кулоновской блокады и эффекте увеличения прозрачности туннельных барьеров при двойной инжекции электронов и дырок в КТ.

**Основные результаты опубликованы в работах:**  
**статьи в рецензируемых научных журналах**

1. Харламов, В.Ф. Электропроводность структуры металл-диэлектрик-металл со слоем наночастиц оксидов металлов в качестве диэлектрика / В.Ф. Харламов, Д.А. Коростелев, И.Г. Богораз, О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов // Письма в ЖТФ. 2011. Том 37. Выпуск 11. С. 43–50.

Kharlamov, V.F. Electric Conductivity of Metal-Dielectric-Metal Structures with Dielectric Layer Formed by spherical Metal Oxide Nanoparticles / V.F. Kharlamov, D.A. Korostelev, I.G. Bogoraz, O.I. Markov, Yu.V. Khripunov // Techn. Phys. Lett. 2011. V.37. № 6. Pp. 481–484.

2. Коростелев, Д.А. Электронные явления в наногетерогенной структуре, содержащей квантовые антиоточки / Д.А. Коростелев, В.Ф. Харламов // Известия ОрелГТУ. Серия: Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии. 2012. №1. С. 17–22.

3. Хрипунов, Ю.В. Исследование поверхности монокристалла висмута после обработки молекулярным и атомарным водородом / Ю.В. Хрипунов, О.И. Марков, Д.А. Коростелев // Учёные записки ОГУ. Серия: естественные, технические и медицинские науки. 2010. №2 (36). С. 64–70.

4. Харламов, В.Ф. Электрические свойства структуры металл-наночастицы диэлектрика-металл / В.Ф. Харламов, Д.А. Коростелев, И.Г. Богораз, О.А. Миловидова // ФТТ. 2012. Том 54. Выпуск 6. С. 1204–1210.

**статьи в научных изданиях, в трудах Международных, Всесоюзных, Всероссийских и региональных конференций**

5. Коростелёв, Д.А. Уникальные электрофизические свойства наночастиц диэлектриков / Д.А. Коростелев // VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. Москва. 8-11 ноября 2010 г. / Сборник статей под редакцией академика РАН Ю.В. Цветкова и др. М: Интерконтакт Наука. 2010. С. 459.

6. Коростелёв, Д.А. Метод увеличения электрической прочности наноструктуры в сильных электрических полях / Д.А. Коростелев, И.Г. Богораз, В.Ф. Харламов // Московская конференция–конкурс молодых учёных, аспирантов и студентов Физикохимия – 2009. Секция «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем». Тезисы докладов. 1 ноября – 4 декабря, 2009 г. Москва. Изд-во ИФХЭ РАН. С. 34.

7. Коростелёв, Д.А. Электрофизические свойства наногетероструктур в сильных электрических полях / Д.А. Коростелев, И.Г. Богораз, О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов, В.Ф. Харламов // X Юбилейная международная научная конференция “Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии”, 17-22 октября 2010 г, ГК “РОСНАНО”, г. Ставрополь - Ставрополь: Изд-во Сев-КавГТУ. 2010. С. 190.

8. Коростелёв, Д.А. Электропроводность структуры “металл - наночастицы диэлектрика – металл” / Д.А. Коростелев, И.Г. Богораз, О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов, В.Ф. Харламов // Тезисы доклада XXII Всероссийского Симпозиума «Современная химическая физика» -М.: Изд-во ООО “Парк - медиа”. 2010. С. 57.

9. Хрипунов, Ю.В. Формирование наноструктур висмута под действием плазмы водорода / Ю.В. Хрипунов, Д.А. Коростелев // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2011» / Отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, М.В. Чистякова. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2011, секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы». С. 124.

10. Марков, О.И. Исследование влияния плазмы водорода на поверхность монокристаллов висмута / О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов, Д.А. Коростелев, Е.Н. Грибанов // Тезисы докладов XLVII Всероссийской конференции по проблемам физики частиц, физики плазмы и конденсированных сред, оптоэлектроники. М. 2011. С. 29–31.

11. Коростелёв, Д.А. Электрические свойства квантовых антиточек / Д.А. Коростелёв, И.Г. Богораз, О.А. Миловидова, В.Ф. Харламов // Тезисы доклада XXIII Всероссийского Симпозиума «Современная химическая физика» -М.: Изд-во ООО “Парк - медиа”. 2011. С. 47.

12. Коростелёв, Д.А. Электрические свойства структуры «металл – наночастицы диэлектрика - металл» / Д.А. Коростелёв // VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. Москва. 8-11 ноября 2011 г. / Сборник статей под редакцией академика РАН Ю.В. Цветкова и др. М: Интерконтакт Наука. 2011. С. 289.

Подписано в печать 24.02.2012 Формат 60х80 1/16

Печатается на ризографе. Бумага офсетная

Гарнитура Times. Объем 1,1 п.л. Тираж 120 экз.

Заказ № 89

Отпечатано с готового оригинал макета

на полиграфической базе редакционно-издательского отдела

ФГБОУ ВПО «ОГУ»

302026 г. Орел, ул. Комсомольская, 95

Тел. (486 2) 74-09-30