

ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫЙ ПОЛЕВОЙ РОСТ ПРОВОДИМОСТИ В ГРАНУЛИРОВАННЫХ СРЕДАХ, ОБУСЛОВЛЕННЫЙ КУЛОНОВСКОЙ БЛОКАДОЙ ТУННЕЛИРОВАНИЯ

© 2007 г.

Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

demidov@phys.unn.ru

Поступила в редакцию 23.05.2007

Решается задача дискретного электронного транспорта сквозь цепочку из сколь угодно большого числа металлических гранул в области кулоновской блокады туннелирования. Выведен экспоненциальный закон роста тока с электрическим полем в гранулированной среде. Приводятся примеры применения теории для объяснения транспорта тока в стеклообразных аморфных полупроводниках, пористом кремнии, синтезированных ионной имплантацией азота в кремний слоях нитрида кремния. Аналогичный экспоненциальный рост тока возможен в конденсированных средах с близкорасположенными атомами переходных элементов. Наблюдение такого роста реально в тонкоплёночных наноразмерных образцах при пониженных температурах.

Введение

Обычно при рассмотрении особенностей кулоновской блокады туннелирования электронов сквозь проводящие гранулы или квантовые точки в диэлектрической среде между металлическими электродами основное внимание уделяется ступенькам тока на вольт-амперных характеристиках (ВАХ) или пикам проводимости в таких структурах в зависимости от количества гранул, их параметров и туннельной прозрачности барьеров [1–4]. Интерес к особенностям ВАХ систем с небольшим количеством гранул или квантовых точек обусловлен перспективами развития одноэлектроники [5]. Вместе с тем представляет интерес физика транспорта тока в широком классе гетерофазных гранулированных сред и им подобных систем с большим множеством гранул, квантовых точек или потенциальных нульмерных ям, в которых выход из режима кулоновской блокады туннелирования может быть не наблюдаем из-за необратимого пробоя и разрушения структуры среды. Необратимость может быть вызвана неустойчивостью равномерного распределения плотности тока, шнурованием тока из-за характерного для дискретного туннелирования сверхлинейного его роста с электрическим полем и разброса локальных параметров среды. К таким средам относятся нанодисперсные металлodieлектрические композиционные материалы, интенсивно исследуемые в последнее время полупроводниковые эпитаксиальные гетероструктуры с множеством квантовых точек, пористый кремний (ПК). Такими средами

могут быть стеклообразные аморфные полупроводники, а также, согласно [6], диэлектрики, содержащие близкорасположенные атомы переходных металлов.

В работе [6] было обращено внимание на возможность дискретного туннелирования электронов сквозь атомы переходных металлов с предельно малой электрической ёмкостью

$$C = (\partial^2 E / \partial Q^2)^{-1} = e^2 / U,$$

где $Q = en$, e – заряд электрона, E – энергия атома с не полностью заполненной d^n - или f^n -оболочкой, содержащей n электронов, U – энергетический интервал между двумя соседними уровнями перезарядки атома. В настоящей работе таким же методом функций Грина, как и в [1], решена задача дискретного электронного транспорта сквозь цепочку из сколь угодно большого числа металлических гранул в области кулоновской блокады туннелирования. Выведен экспоненциальный закон роста тока с электрическим полем в гранулированной среде. Приводятся примеры применения теории для объяснения транспорта тока в стеклообразных аморфных полупроводниках, пористом кремнии, синтезированных ионной имплантацией азота в кремний слоях нитрида кремния.

Рассмотрим систему тел – гранул из металла (или полупроводника) или такую же систему с примесными атомами вместо гранул в диэлектрической среде с широкой запрещённой зоной. Полный гамильтониан системы, как и в [1, 6], представим в виде суммы трех членов

$$H = H_{0F} + H_{CF} + H_T, \quad (1)$$

где H_{0F} – гамильтониан всей совокупности невзаимодействующих тел, H_{CF} – корреляционный вклад кулоновского взаимодействия, в общем случае зависящий от электрического поля в диэлектрике, H_T – туннельный член. Мы будем полагать, что подавляющий вклад в электростатическую энергию привносит поляризация диэлектрика в ближайшей окрестности гранулы или атома. Энергия поляризации пропорциональна квадрату напряжённости электрического поля, которое, в свою очередь, квадратично спадает с удалением r от гранулы или атома. Это приводит к быстрому спаду плотности электростатической энергии по закону $\sim 1/r^4$. Поэтому в пренебрежении взаимным электростатическим влиянием тел можно записать

$$H_{0F} + H_{CF} = \sum_i (H_0 + H_C)_i, \quad (2)$$

где индекс i нумерует тела.

Гамильтониан каждой изолированной гранулы с одноэлектронной энергией связи E_d электрона, как и для атома, представим в форме [6]

$$\begin{aligned} H_0 + H_C = & \\ = \sum_{\alpha\sigma} E_d \hat{n}_{\alpha\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\sigma} (U_{\alpha\beta} - J_{\alpha\beta}) \hat{n}_{\alpha\sigma} \hat{n}_{\beta\sigma} + & \quad (3) \\ + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\sigma} U_{\alpha\beta} \hat{n}_{\alpha\sigma} \hat{n}_{\beta,-\sigma}, & \end{aligned}$$

где оператор числа электронов в оболочке $\hat{n}_{\alpha\sigma} = a_{\alpha\sigma}^+ a_{\alpha\sigma}$, $a_{\alpha\sigma}^+$ и $a_{\alpha\sigma}$ – операторы рождения и уничтожения электронов, α, β – наборы квантовых чисел (орбитальное, магнитное), σ – спиновое число, $U_{\alpha\beta}$ – корреляционная энергия кулоновского взаимодействия электронов, $J_{\alpha\beta}$ – энергия обменного взаимодействия.

В пренебрежении обменным вкладом по сравнению с кулоновским взаимодействием и после усреднения по орбитальным и магнитным квантовым числам получим, как в [6],

$$H_0 + H_C = E_d n + \frac{1}{2} U n(n-1). \quad (4)$$

Оператор энергии (4) приводит к зависимости средней энергии от электронного заполнения n в виде

$$\begin{aligned} E_n = nE_{d0} + \frac{1}{2} U n(n-1) + \text{const}, \\ E_{d0} = E_d + n_{or} U \end{aligned} \quad (5)$$

или

$$E_n = \frac{e^2 n^2}{2C} - An + \text{const} = \frac{Q^2}{2C} - An + \text{const}, \quad (6)$$

где n_{or} – начальное равновесное заполнение, определяемое уровнем Ферми, E_{d0} – соответствующая этому заполнению одноэлектронная энергия, C – ёмкость гранулы или эффективная электростатическая ёмкость атома, $Q = ne$, A – работа выхода. Ёмкость C , согласно (5), связана с корреляционной энергией U формулой

$$C = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \Big|_{Q=Q_0} \right)^{-1} = e^2/U, \quad (7)$$

работа выхода

$$A = -E_{d0} + U/2. \quad (8)$$

Для цепочки $N + 2$ тел с N промежуточными телами туннельный гамильтониан в (1) в пренебрежении зависимостью вероятности туннелирования от квантовых состояний с учётом электронного обмена $T_{i,i-1}$ лишь между ближайшими соседями имеет вид

$$H_T = \sum_i T_{i,i-1} \sum_{\alpha_{i-1}, \alpha_i} (a_i^+ a_{i-1} + a_{i-1}^+ a_i), \quad (9)$$

где $a_i^+ \equiv a_{\alpha_i}^+$, $a_i \equiv a_{\alpha_i}$, $i = 0, 1, 2 \dots N+1$. В дальнейшем предполагаем благоприятную для наиболее яркого проявления дискретного туннелирования малость интегралов перекрытия $T_{i,i-1} \ll U$.

Ограничимся достаточно низкими температурами $kT = 1/\beta \ll U$. В случае атомов переходных металлов U порядка или больше 1 эВ. Гранулы считаем достаточно мелкими, чтобы величина $\exp(U/kT)$ была много больше единицы. То есть рассматриваемые тела являются глубокими многозарядными центрами в диэлектрике. Полагаем, что имеются лишь два уровня перезарядки – акцепторный уровень $E_{n+1,n} = E_{n+1} - E_n$ и донорный уровень $E_{n,n-1} = E_n - E_{n-1}$, где $n = n_{or}$ и n_{or} соответствует нейтральному состоянию центра. Эти уровни располагаются в достаточно широкой запрещённой зоне диэлектрика вдали от краёв его разрешённых энергетических зон не ближе $\Delta E > U \gg kT$. При этом рассматриваемые центры являются амфотерными, могут как принимать, так и отдавать электроны. Согласно (5) $E_{n+1,n} - E_{n,n-1} = U$. Условие $\Delta E > U$ означает, что мы не учитываем прыжковую проводимость через электронный обмен между центрами и разрешёнными зонами диэлектрика. Покажем, что при таких параметрах и достаточно высокой концентрации центров в реальных условиях

легко достижимо необходимое для кулоновской блокады туннелирования равновесное положение уровня Ферми между $E_{n+1,n}$ и $E_{n,n-1}$. Пока считаем, что внешнего электрического поля нет, и пренебрегаем туннельным вкладом H_T в (1), что позволяет применить равновесную статистику.

Используем статистический оператор

$$\rho = \exp(- (H - \mu \hat{N})), \quad (10)$$

где μ – энергия Ферми, \hat{N} – оператор полного числа электронов. Большая статистическая сумма для ансамбля многозарядных центров в приближении (2) имеет вид

$$W = Sp\{\rho\} = \prod_i W_i = \prod_i \sum_{n_i} \lambda^{n_i} Z_{n_i}, \quad (11)$$

где химическая активность $\lambda = \exp(\beta\mu)$, внутренняя статистическая сумма определяется каноническим распределением

$$Z_{n_i} = \sum_{\alpha_{ni}} \exp(-\beta E_{n_i \alpha_{ni}}), \quad (12)$$

где α_{ni} нумерует основной уровень и возбуждённые уровни i -го центра с n электронами.

Пока будем считать все многозарядные центры одинаковыми. В соответствии с определением [7] среднего числа электронов на центрах $N = \lambda \partial \ln W / \partial \lambda$ доля от полного числа центров N_c в состоянии с n локализованными на центре электронами определяется выражением

$$N_c^n = N_c / (1 + \sum_{m \neq n, \alpha_m} g_{nm} \exp(\beta(\mu(m-n) - E_{m\alpha_m} + E_{n\alpha_n}))), \quad (13)$$

$$g_{nm} = Z_n / Z_m.$$

Туннелирование имеет смысл рассматривать при расстояниях между центрами, не превышающими величины порядка 10 нм. Этому соответствует высокая концентрация центров $N_c = (10^{20} - 10^{21}) \text{ см}^{-3}$. Современная технология позволяет легко контролировать на этом уровне примеси в диэлектрике так, чтобы либо концентрация электрически активных дефектов была много меньше таковой у рассматриваемых центров, либо путём целенаправленного введения примесей противоположного знака обеспечивать компенсацию примесей. Тогда в диэлектрике с шириной запрещённой зоны $E_g > 2$ эВ концентрация собственных носителей тока практически равна нулю, при $U\beta \gg 1$ согласно условию электронейтральности $N_c^+ = N_c^-$ и (13) практически все центры находятся в нейтральном основном состоянии. При малых

температурах в сумме формулы (13) существенны лишь три слагаемых

$$N_c^n = N_c / (1 + g_{n+1,n} \exp(\beta(\mu - E_{n+1,n})) + g_{n,n-1} \exp(\beta(E_{n,n-1} - \mu))) \quad (14)$$

с соответствующим нейтральному состоянию $n = n_{or}$ и актуальными для дискретного туннелирования сквозь нейтральные центры уровнями – первым акцепторным уровнем $E_{n+1,n} = E_{n+1} - E_n$ и первым донорным уровнем $E_{n,n-1} = E_n - E_{n-1}$. При одинаковых эффективных факторах вырождения g этих уровней перезарядки уровень Ферми $\mu = -A$, согласно (8), и располагается точно посередине между ними.

Проведённое рассмотрение равновесного состояния легко обобщается для случая разброса в размерах металлических, полупроводниковых гранул или примесных атомов переходных элементов. Если центры тяжести между первыми акцепторным и донорным уровнями в запрещённой зоне существенно не меняются с изменением диаметра гранул, то для каждого набора гранул одинакового размера будет справедливо выражение вида (14) и все гранулы останутся преимущественно в нейтральном состоянии.

При наличии внешнего электрического поля \mathbf{F} , как и в [1], мы будем учитывать его лишь через смещение уровня Ферми μ_i , соответствующее i -й грануле или i -му атому, т.е. путём добавления к (2) $H_V = \sum_i e V_i \hat{n}_i$, где потенциалы V_i определяются в пределе малых токов сквозь гранулы геометрическим положением гранул в поле \mathbf{F} .

Рассмотрим цепочку $N+2$ тел и потребуем, как и в [1], чтобы статистический оператор ρ оставался стационарным после включения взаимодействия H_T (9).

Пусть $|n_i \alpha_{ni}\rangle \equiv |n_0 \alpha_{n0}, n_1 \alpha_{n1}, \dots, n_{N+2} \alpha_{n,N+2}\rangle$ – собственные функции гамильтониана $H_{0F} + H_{CF} + H_V$. С этими функциями связана большая статистическая сумма (11)

$$Sp\{\rho\}_{\{ni\}} = \sum_{\{\alpha_{ni}\}} \langle n_i \alpha_{ni} | \rho | n_i \alpha_{ni} \rangle = W\{n_i\} \equiv W(n_0, n_1, \dots, n_{N+1}), \quad (15)$$

где $Sp\{\rho\}_{\{ni\}}$ – след оператора ρ при фиксированной совокупности чисел заполнения $\{ni\} = (n_0, n_1, \dots, n_{N+1})$, суммирование производится по совокупности квантовых чисел $\{\alpha_{ni}\} = (\alpha_{n0}, \alpha_{n1}, \dots, \alpha_{n,N+1})$.

Далее, для матрицы плотности ρ' с гамильтонианом H согласно (1) с включённым туннелированием H_T , как и в [1], решаем уравнение Лиувилля $\partial\rho'/\partial t = -i[H, \rho']$, без не сохраняющих число частиц слагаемых первого порядка по H_T и с точностью до квадратичных по H_T членов. Для рассматриваемого режима до выхода из кулоновской блокады туннелирования, когда отклонение от равновесного распределения электронов невелико, в связи с малостью H_T полагаем несущественными более высокие порядки, учитываемые в [3, 4] расщепление и перенормировку энергетических уровней квантовых точек. Применяя к уравнению операцию $Sp\{\dots\}_{\{n_i\}}$, получим систему кинетических уравнений для функций распределения W вида $\partial W'\{n_i\}/\partial t =$

$$= - \left(\sum_{j=1}^{N+1} (P(n_j, n_j - 1 | j - 1) + P(n_j, n_j + 1 | j - 1)) + \sum_{j=0}^N (P(n_j, n_j - 1 | j + 1) + P(n_j, n_j + 1 | j + 1)) \right) W\{n_i\} + \quad (16)$$

$$+ \sum_{j=1}^{N+1} (P(n_j - 1, n_j | j - 1) + P(n_j + 1, n_j | j - 1)) W\{n_j - 1\} + \sum_{j=0}^N (P(n_j - 1, n_j | j + 1) + P(n_j + 1, n_j | j + 1)) W\{n_j + 1\},$$

где $W'\{n_i\}$ есть возмущённая функция распределения $W\{n_i\}$. Функция распределения $W\{n_j \pm 1\}$ означает $W\{n_i\}$ с числом заполнения n_j в наборе $\{n_i\}$, заменённым соответствующим значением $n_j \pm 1$. Уравнения вида (16) отображают изменение функций распределения в результате естественного баланса всевозможных одноэлектронных переходов между гранулами.

Частоты переходов $P(\dots)$ в (16) определяются выражениями вида

$$\begin{aligned} P(n_j, n_j - 1 | j - 1) &= 4T_{j,j-1}^2 \operatorname{Re} \sum_{\alpha_j, \alpha_{j-1} - \infty}^t \int dt' \times \\ &\times \left\langle a_{\alpha_{j-1}}(t) a_{\alpha_{j-1}}^+(t') \right\rangle_{n_j} \left\langle a_{\alpha_j}^+(t) a_{\alpha_j}(t') \right\rangle_{n_j}, \\ P(n_j, n_j - 1 | j + 1) &= 4T_{j,j+1}^2 \operatorname{Re} \sum_{\alpha_j, \alpha_{j+1} - \infty}^t \int dt' \times \\ &\times \left\langle a_{\alpha_{j+1}}(t) a_{\alpha_{j+1}}^+(t') \right\rangle_{n_j} \left\langle a_{\alpha_j}^+(t) a_{\alpha_j}(t') \right\rangle_{n_j}, \\ P(n_j - 1, n_j | j - 1) &= 4T_{j,j-1}^2 \operatorname{Re} \sum_{\alpha_j, \alpha_{j-1} - \infty}^t \int dt' \times \quad (17) \\ &\times \left\langle a_{\alpha_{j-1}}^+(t) a_{\alpha_{j-1}}(t') \right\rangle_{n_j-1} \left\langle a_{\alpha_j}(t) a_{\alpha_j}^+(t') \right\rangle_{n_j-1}, \\ P(n_j - 1, n_j | j + 1) &= 4T_{j,j+1}^2 \operatorname{Re} \sum_{\alpha_j, \alpha_{j+1} - \infty}^t \int dt' \times \\ &\times \left\langle a_{\alpha_{j+1}}^+(t) a_{\alpha_{j+1}}(t') \right\rangle_{n_j-1} \left\langle a_{\alpha_j}(t) a_{\alpha_j}^+(t') \right\rangle_{n_j-1}, \end{aligned}$$

где средние от операторов числа частиц определяются по правилу

$$\begin{aligned} \left\langle a_{\alpha_j}^+(t) a_{\alpha_j}(t') \right\rangle_{n_j} &= \\ &= Sp\{a_{\alpha_j}^+(t) a_{\alpha_j}(t') \rho\}_{n_j} / Sp\{\rho\}_{n_j}. \end{aligned} \quad (18)$$

Частота перехода $P(n_j, n_j - 1 | j - 1)$, например, соответствует туннельному переходу одного электрона с гранулы j с начальным заполнением n_j на гранулу $j - 1$. Аналогично определяются остальные семь видов частот переходов в (16). С таким же приближением постоянства плотности состояний около уровня Ферми в каждой грануле, как и в [1] для одной гранулы, вычисление интегралов (17) даёт выражения

$$\begin{aligned}
 P(n_j, n_j - 1 | j - 1) &= \\
 &= \lambda_{jj-1} f(E_{n_j, n_j-1} - E_{n_{j-1}+1, n_{j-1}} - eV_{jj-1}), \\
 P(n_j, n_j - 1 | j + 1) &= \\
 &= \lambda_{jj+1} f(E_{n_j, n_j-1} - E_{n_{j+1}+1, n_{j+1}} + eV_{jj+1}), \\
 P(n_j, n_j + 1 | j - 1) &= \\
 &= \lambda_{jj-1} f(E_{n_{j-1}, n_{j-1}-1} - E_{n_j+1, n_j} + eV_{jj-1}), \\
 P(n_j, n_j + 1 | j + 1) &= \\
 &= \lambda_{jj+1} f(E_{n_{j+1}, n_{j+1}-1} - E_{n_j+1, n_j} - eV_{jj+1}), \\
 P(n_j - 1, n_j | j - 1) &= \\
 &= \lambda_{jj-1} f(E_{n_{j-1}+1, n_{j-1}} - E_{n_j, n_j-1} + eV_{jj-1}), \\
 P(n_j - 1, n_j | j + 1) &= \\
 &= \lambda_{jj+1} f(E_{n_{j+1}+1, n_{j+1}} - E_{n_j, n_j-1} - eV_{jj+1}), \\
 P(n_j + 1, n_j | j - 1) &= \\
 &= \lambda_{jj-1} f(E_{n_{j-1}, n_{j-1}} - E_{n_{j-1}+1, n_{j-1}-1} - eV_{jj-1}), \\
 P(n_j + 1, n_j | j + 1) &= \\
 &= \lambda_{jj+1} f(E_{n_j+1, n_j} - E_{n_{j+1}, n_{j+1}-1} + eV_{jj+1}),
 \end{aligned} \tag{19}$$

где $\lambda_{jj-1} = 4\pi T_{jj-1}^2 N_j(0) N_{j-1}(0)$, $N_j(0)$ – плотность состояний на уровне Ферми гранулы j , $f(x) = x/(1 - \exp(-\beta x))$, разность потенциалов между гранулами V_{jj-1} определяется разностью уровней Ферми гранул $eV_{jj-1} = \mu_j - \mu_{j-1}$ и отлична от нуля при наличии тока сквозь гранулы j и $j - 1$.

Из условия $\partial W'(n_j)/\partial t = 0$ получаем систему уравнений стационарности

$$\begin{aligned}
 W\{n_i\} &= \left(\sum_{j=1}^{N+1} [P(n_j - 1, n_j | j - 1) + \right. \\
 &+ P(n_j + 1, n_j | j - 1)] W\{n_j - 1\} + \\
 &+ \sum_{j=0}^N [P(n_j - 1, n_j | j + 1) + \\
 &+ P(n_j + 1, n_j | j + 1)] W\{n_j + 1\} \Big) \times \\
 &\times \left(\sum_{j=1}^{N+1} [P(n_j, n_j - 1 | j - 1) + \right. \\
 &+ P(n_j, n_j + 1 | j - 1)] + \\
 &\left. \sum_{j=0}^N [P(n_j, n_j - 1 | j + 1) + P(n_j, n_j + 1 | j + 1)] \right)^{-1}.
 \end{aligned} \tag{20}$$

Поскольку предметом нашего интереса является режим малых токов до начала выхода из режима кулоновской блокады туннелирования,

используем приближение достаточно слабых полей

$$E_{n_{j-1}+1, n_{j-1}} - E_{n_j, n_j-1} \gg eV_{jj-1} \tag{21}$$

и достаточно низких температур

$$\exp(E_{n_{j-1}+1, n_{j-1}} - E_{n_j, n_j-1})/kT \gg 1. \tag{22}$$

Для случая когда все гранулы являются одинаковыми, согласно (5)

$$\begin{aligned}
 E_{n_j, n_j-1} - E_{n_{j-1}+1, n_{j-1}} &= -U_{jj-1} = \\
 &= E_{n_j, n_j-1} - E_{n_{j+1}, n_j} \equiv -U_j,
 \end{aligned} \tag{23}$$

где взаимная корреляционная энергия (ВКЭ) соседних гранул $U_{jj-1} = U_j$ и корреляционная энергия не зависит от номера гранулы $U_j = U$.

При этих условиях и одинаковых параметрах туннелирования влево и вправо $\lambda_{j,j-1} = \lambda_{j,j+1} = \lambda$ выражение (20) сводится к виду

$$\begin{aligned}
 W\{n_i\} &\approx \frac{1}{2(N+1)} \times \\
 &\times \left(\sum_{j=1}^{N+1} W\{n_j - 1\} + \sum_{j=0}^N W\{n_j + 1\} \right) \exp(U/kT),
 \end{aligned} \tag{24}$$

из которого следует, что каждая из неравновесных величин $W(n_j \pm 1)$ удовлетворяет условию малости

$$W\{n_j \pm 1\} \approx W\{n_j\} \exp(-U/kT) \ll W\{n_j\}. \tag{25}$$

Поэтому и в связи с монотонной зависимостью частот переходов от разности потенциалов между гранулами при вычислении тока сквозь гранулы можно с малой погрешностью использовать равновесную статистическую сумму $W\{n_i\}$ с начальным равновесным набором чисел заполнения $\{n_{ior}\}$. Средний ток цепочки гранул равен току между любой парой соседних гранул. По аналогии с формулой (4.2) в [1] ток между двумя соседними гранулами определяется суммой вкладов в процессах туннелирования по полю и против поля со всевозможными весовыми значениями $W\{n_i\}$

$$\begin{aligned}
 I_{ch} &= e \sum_{n_0=n_{or}-1}^{n_{or}+1} \sum_{n_1=n_{or}-1}^{n_{or}+1} \dots \sum_{n_{N+1}=n_{or}-1}^{n_{or}+1} W\{n_i\} \times \\
 &\times (P(n_j, n_j - 1 | j - 1) - P(n_j, n_j + 1 | j - 1)) \approx \\
 &\approx e [P(n_j, n_j - 1 | j - 1) - P(n_j, n_j + 1 | j - 1)] \approx \\
 &\approx \frac{U}{eR} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \text{sh}\left(\frac{eV_{jj-1}}{kT}\right) = \\
 &= \frac{e}{RC} \exp\left(-\frac{e^2}{CkT}\right) \text{sh}\left(\frac{eV_{jj-1}}{kT}\right)
 \end{aligned} \tag{26}$$

где туннельное сопротивление $R = 1/\lambda e^2$ и, согласно (7), электрическая ёмкость

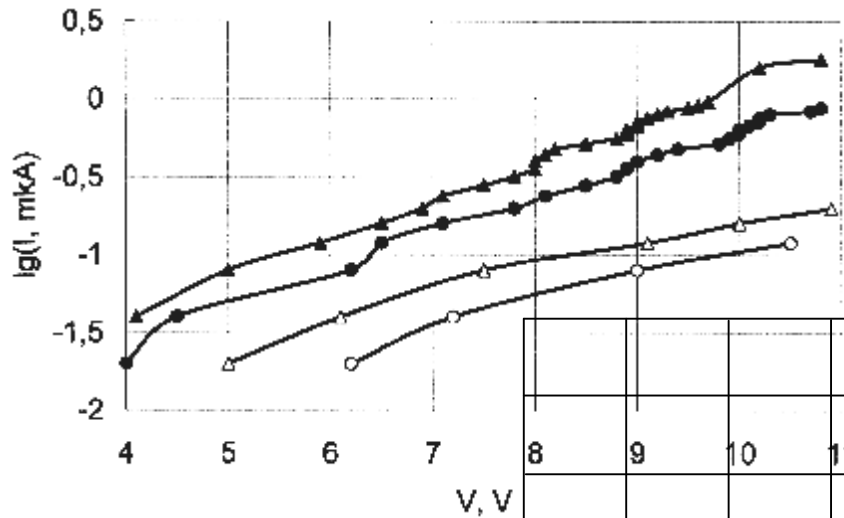
$$C = e^2/U .$$

В вычислениях приближенных выражений в (26) учтены условия (22), (23), (25) и использована нормировка

$$\sum_{n_0=n_{or}-1}^{n_{or}+1} \sum_{n_1=n_{or}}^{n_{or}+1}$$

Полное падени

Рис. 1. Вольт-амперные характеристики двух диодных структур с прослойкой пористого кремния сформированного на монокристалле КЭС 0,01 Ом·см с электронной проводимостью. Диодные структуры отличаются площадью контакта. Светлые точки – обратная, темные – прямая ветвь вольт-амперных характеристик



Согласно (26), (28) вольт-амперная характеристика цепочки имеет вид

$$I_{ch} = \frac{e}{RC} \exp\left(-\frac{e^2}{CkT}\right) \operatorname{sh}\left(\frac{eV}{(N+1)kT}\right). \quad (29)$$

При малых напряжениях $eV_{jj-1} \ll kT$ вольт-амперная характеристика цепочки, как и в [1] для одной гранулы между металлическими обкладками, является линейной с проводимостью

$$G_{ch} = \frac{e^2}{(N+1)RCkT} \exp\left(-\frac{e^2}{CkT}\right) = \frac{e^2}{(N+1)RCkT} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right). \quad (30)$$

При $U \gg eV_{jj-1} \gg kT$ (промежуточные поля) имеет место экспоненциальный полевой рост тока

$$I_{ch} = \frac{e}{RC} \exp\left(\left(\frac{V}{N+1} - \frac{e}{C}\right) \frac{e}{kT}\right). \quad (31)$$

Формулы (26)–(31) справедливы и в случае неодинаковых гранул, если условия (21), (22) выполняются для минимальной величины U_{jj-1} , соответствующей паре гранул, одна из которых имеет максимальный размер в цепочке. При этом в (26), (29)–(31) роль параметров R и C выполняют некие усредненные R_{jj-1} и C_j . Характер усреднения легко вывести из этих формул.

Проведенное рассмотрение соответствует режиму генератора тока, когда цепочка гранул

подключена к источнику с бесконечно большим внутренним сопротивлением. Такой режим

практически реализуем, когда цепочка находится между металлическими обкладками и туннельное сопротивление между каждой из крайних гранул и соответствующей обкладкой много больше туннельного сопротивления R_{jj-1} между гранулами внутри цепочки. Задача имеет простое решение и в случае, когда крайние гранулы цепочки бесконечно велики, $U_0, U_{N+1} \ll kT$, но по-прежнему выполняются неравенства (21), (22) для всех ВКЭ, включая $U_{1,0}$ и $U_{N+1,N}$ для первой и последней пар цепочки. Этот вариант соответствует режиму генератора напряжения – источника с нулевым внутренним сопротивлением. При этом $U_{1,0} = U_{N+1,N} = U/2$ и в формулах (29)–(31) вместо $N+1$ надо подставить N . Вольт-амперная характеристика в малых и промежуточных полях, проводимость в малых полях и экспоненциальный рост тока в промежуточных полях, соответственно, имеют вид

$$I_{ch} = \frac{e}{RC} \exp\left(-\frac{e^2}{CkT}\right) \operatorname{sh}\left(\frac{eV}{NkT}\right), \quad (32)$$

$$G_{ch} = \frac{e^2}{NRCKT} \exp\left(-\frac{e^2}{CkT}\right) = \frac{e^2}{NRCKT} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \quad (33)$$

$$I_{ch} = \frac{e}{RC} \exp\left(\left(\frac{V}{N} - \frac{e}{C}\right) \frac{e}{kT}\right). \quad (34)$$

При наличии сверхбольших гранул внутри цепочки задача, очевидно, сводится к

последовательному соединению цепочек с такими гранулами на концах.

Двумерную или трёхмерную гранулированную среду можно представить как систему параллельных цепочек, если девиации в размерах и плотности пространственного распределения гранул невелики и разности потенциалов между ближайшими гранулами мысленно выделенных соседних цепочек много меньше продольных величин V_{jj-1} . Тогда вольт-амперная характеристика и проводимость системы из проводящих обкладок с гранулированной средой между ними будет описываться формулами вида (29)–(34) с учётом поперечной току двумерной плотности гранул.

Проведённое рассмотрение применимо и при наличии размерного квантования в гранулах или переносе тока в диэлектрической среде с близко расположенными атомами переходных элементов. Как можно показать, частоты переходов можно представить так же в виде (19) с теми же функциями $f(x)$, но с некими эффективными плотностями состояний, которые будут слабо по сравнению с $f(x)$ зависеть от температуры и характера энергетического распределения возбуждённых уровней, соответствующих внутрицентровым электронным переходам. Привносимые такими переходами особенности в электронный транспорт тока сквозь многозарядные центры будут рассмотрены в другой статье.

Проведённое рассмотрение, очевидно, легко обобщается на случаи, когда многозарядные центры изначально, до приложения внешнего поля, не нейтральны, а имеют заряд и несколько донорных или акцепторных уровней в запрещённой зоне диэлектрической матрицы, а равновесный до приложения внешнего поля уровень Ферми располагается между уровнями перезарядки $E_{n+1,n} = E_{n+1} - E_n$ и $E_{n,n-1} = E_n - E_{n-1}$, соответствующих, например, первому и второму донорному уровню.

Рассмотрим экспериментальные свидетельства проявления дискретного туннелирования в гранулированной среде. Согласно (31), (34) при средних полях в такой среде будет иметь место экспоненциальная зависимость плотности тока от электрического поля и, соответственно, экспоненциальный рост удельной проводимости с ростом электрического поля. Характерным признаком такого транспорта тока являются возможные значения $N \gg 1$. Такого рода изменения проводимости экспериментально наблюдались в аморфных полупроводниках [8]. В частности

в [8], для $\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Ge}_{12}\text{Si}_{10}$ получен при $160 \text{ K} < T < 500 \text{ K}$ закон, который можно представить в виде

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-U/kT) \exp(eV/NkT) \quad (35)$$

со слабо зависящей от электрического поля величиной $\sigma_0 = 3.16 \cdot 10^3 \exp(\gamma eV/d) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, где $\gamma = 1.34 \cdot 10^{-7} \text{ Н}^{-1}$, d – толщина плёночного образца. Энергия активации проводимости $U = 0.515 \text{ эВ}$. Авторами [8] обсуждалась применимость теории проводимости, ограниченной захватом носителей тока ловушками в аморфном полупроводнике с притягивающим потенциалом $\sim -1/r^m$. Главная проблема ловушечной теории в том, что для экспериментального показателя $(m/m + 1) = 1$ в теоретическом выражении для подвижности носителей тока $\mu(F) = \mu(0) \times \exp(CF(m/m+1)/kT)$ в электрическом поле с напряжённостью F требуется бесконечное m . В рамках рассматриваемой здесь физики аморфные полупроводники, подобные $\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Ge}_{12}\text{Si}_{10}$, $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$, As_2Se_3 , могут рассматриваться как наногранулированные среды с узкозонными или металлическими гранулами в широкозонной диэлектрической матрице. В аморфном сплаве $\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Ge}_{12}\text{Si}_{10}$ роль почти металлических гранул могут выполнять наноразмерные включения Te. В качестве части широкозонной матрицы может быть, например, соединение Si_2Te_3 с шириной запрещённой зоны около 2 эВ [9]. Размерное квантование и локальные гигантские механические напряжения, вероятно, ещё больше увеличивают эффективную щель проводимости и обеспечивают необходимое превышение её величины над $U \approx 0.5 \text{ эВ}$. Согласно данным [8], величина N линейно растёт с ростом толщины пленки, как и должно быть в гранулированной среде с однородным по размерам и плотности пространственным распределением гранул. При толщине плёнки $d = 1.2 \text{ мкм}$, согласно (35), параметр $N \approx 250$. Это соответствует расстоянию между центрами гранул около 5 нм. При диаметре области локализации электронов $< 5 \text{ нм}$ их импульс достаточно велик, чтобы в любом материале диэлектрическая проницаемость ϵ была близка к единице. Если взять кажущееся реальным значение $\epsilon = 1.5$, то энергии активации $U \approx 0.5 \text{ эВ}$ соответствует диаметр гранул около 2 нм, что меньше расстояния между центрами гранул. То есть нет противоречия между определёнными из эксперимента значениями N и U .

Аналогичное явление наблюдалось нами при изучении поперечного транспорта тока в слоях пористого кремния, который по соображениям,

приведённым в [10, 11], мы представляем себе как систему наноразмерных гранул кремния, вкраплённых в диэлектрическую двуокись кремния. Как и в [11], измерения производились на диодных структурах металл(In)-ПК-Si. Чтобы исключить вклад в вольт-амперные характеристики области пространственного заряда в прилегающей к ПК области пространственного заряда в Si, слой ПК толщиной 2.7 мкм формировался, как и в [11], анодным травлением на сильно легированной сурьмой подложке монокристаллического электронного кремния КЭС-0.01. В отличие от [11], для стабилизации свойств ПК, кремниевые подложки со слоем ПК подвергались кратковременному окислительному отжигу в течение 10 мин на воздухе при температуре 700°C. Диаметр индиевых контактов был 0.5–1 мм. На рис. 1 показаны измеренные при комнатной температуре вольт-амперные характеристики двух диодных структур. Как видно, экспериментальные точки неплохо укладываются на прямые линии в полулогарифмическом масштабе $\log I \sim V$. Асимметрия зависимостей тока от напряжения при смене полярности смещения, по-видимому, связана с наведённой разницей уровней Ферми в In и Si электрическим полем в ПК и некоторой неоднородностью пористости слоя ПК. Свидетельством единого механизма переноса тока в обоих направлениях является близость наклона графиков в полулогарифмическом масштабе. Наклон полулогарифмических графиков около одной десятой вольта даёт, согласно (34), при комнатной температуре величину $N \approx 150$. Если считать, как и в [10, 11], что среднее расстояние между гранулами кремния ≈ 10 нм, то получим толщину области, определяющей зависимость I от V , около 1.5 мкм, сравнимую с геометрической поперечной протяжённостью пористого слоя кремния.

Третьим примером наногранулированной среды являются слои нитрида кремния, сформированного ионной имплантацией азота в кремний [12]. В таких слоях при недостатке азота для образования стехиометрического соединения Si_3N_4 возможно формирование нано-кристаллов кремния, вкраплённых в диэлектрическую матрицу нитрида кремния. Свидетельством этому являются близкие к экспоненциальным вольт-амперные характеристики диодных структур с прослойкой азотированного ионно-лучевым методом кремния в [12]. Попытки аппроксимации зависимости тока от напряжения степенным законом $I \sim V^n$, согласно теории инжекционных токов в диэлектриках [13], приводит, как и в

случае ПК, к слишком большим, не объяснимым этой теорией величинам показателя n от 4 до 6.

В случае атомного аналога гранулированной среды – системы из атомов или ионов переходных элементов в диэлектрической матрице из-за малой протяжённости d -, f -волновых функций для осязательного туннелирования между ионами переходных элементов расстояние между ними должно быть около межатомного расстояния в кристаллах ≈ 0.2 нм. В образце макроскопических размеров с протяжённостью вдоль электрического поля в 1 см величина N в (29)–(34) будет иметь громадное значение $\approx 5 \cdot 10^7$. Даже в плёночном образце толщиной 1 мкм имеем $N \approx 5000$. Экспоненциальный рост тока с напряжением в области промежуточных полей будет значительно более пологим по сравнению с предыдущими примерами гранулированной среды. Кроме того, при комнатной температуре $T \approx 300$ К началу промежуточных полей $|eV_{jj-1}| \approx kT$ соответствует очень высокая напряжённость электрического поля $F \approx 10^6$ В/см, около критической напряжённости поля пробоя наиболее электрически прочных диэлектриков [9]. Поэтому для наблюдения проявления экспоненциального роста тока в среде с дискретным туннелированием сквозь атомы переходных элементов необходимы тонкоплёночные наноразмерные образцы и пониженные температуры.

Работа выполнена при поддержке программы «Развитие потенциала высшей школы» 2005 г., проект № 4619, программы «Университеты России» 2005 г., проект № 513 (UR01.01.174), гранта РФФИ № 05-02-17362 и программы Рособразования, проект РНП 2.1.1 4022.

Список литературы

13. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в диэлектриках / Пер. с англ. под ред. проф. С.М. Рывкина [Lampert M.A., Mark P. Current injections in solids, Acad. Press, N.Y.-L., 1970]. – М.: Мир, 1973.

EXPONENTIAL FIELD-EFFECT GROWTH OF THE CONDUCTIVITY OF A GRANULATED MEDIUM DUE TO COULOMB BLOCKADE OF TUNNELING

E.S. Demidov, N.E. Demidova

In this paper, we solve the problem of discrete electronic transport through a chain of an arbitrarily large number of metal granules in the region of Coulomb blockade of tunneling. The exponential law of current growth with increasing electrical field in the granular medium is deduced. We present the examples of applying the theory to explain the current transport in the glasslike amorphous semiconductors, the porous silicon, and the silicon-nitride layers synthesized in silicon by the ion implantation of nitrogen. The similar exponential growth of the current is also possible in condensed media with closely spaced atoms of transition elements. such behavior can actually be observed in the nanosized thin-film samples at low temperatures.

1. Кулик И.О., Шехтер Р.И. // ЖЭТФ. – 1975. – 68. – С. 623.
2. Ruzin I.M., Chandrasekar V., Levin E.I., Glazman L.I. // Phys. Rev. B. – 1992. – 45. – P. 13469.
3. Niu Cheng, Liu Li-jun, Lin Tsung-han // Phys. Rev. B 51, 5130 (1995).
4. Lamba S., Joshi S.K. // Phys. Rev. B. – 2000. – 62. – P. 1580.
5. Лихарев К.К. // Микроэлектроника. – 1987. – 16. – С. 195.
6. Демидов Е.С. // Письма в ЖЭТФ. – 2000. – 71. – С. 513.
7. Кубо Р. Статистическая механика / Пер. с англ. под ред. Д.Н. Зубарева [Kubo R. Statistical Mechanics. North-Holland, Amsterdam, 1965]. – М.: Мир, 1967. – С. 36.
8. Marshall J.M., Miller G.R. // Phil. Mag. – 1973. – 27. – P. 1151.
9. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. акад. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – С. 407.
10. Демидов Е.С., Карзанов В.В., Шенгуров В.Г. // Письма в ЖЭТФ. – 1998. – 67. – С. 794.
11. Демидов Е.С., Демидова Н.Е., Карзанов В.В., Шабанов В.Н. // Письма в ЖЭТФ. – 2002. – 75. – С. 673.
12. Демидов Е.С., Карзанов В.В., Марков К.А., Демидова Н.Е. // В сб.: Тез. докл. VII Всероссийского семинара «Физические и физико-химические основы ионной имплантации». – Нижний Новгород: ННГУ, 2004. – С. 33.