

ПРОВОДИМОСТЬ ГРАНУЛИРОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

Ю. Н. Овчинников*

Max-Planck Institute for Physics of Complex Systems
D-01187, Dresden, Germany

Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 7 сентября 2006 г.

В гранулированных пленках металлов с размером гранул R в нанодиапазоне $R \sim 10\text{--}50 \text{ \AA}$ удельное сопротивление распадается на два сомножителя. Один из сомножителей зависит лишь от отношения $(T_0(x)/T)$ с областью изменения 6–7 порядков. Второй сомножитель зависит от объемной концентрации x металлических гранул и концентрации раствора одиночных атомов металла в окисле. Второй сомножитель имеет область изменения 5–6 порядков. Получены выражения для обоих сомножителей. Проводимость гранулированных пленок связана с процессами туннелирования между соседними гранулами. Вероятность туннелирования существенно зависит от концентрации раствора одиночных атомов металла в окисле.

PACS: 72.90.+y, 73.40.Ns

1. ВВЕДЕНИЕ

Активное исследование гранулированных пленок началось около 40 лет назад [1–3]. Уже в первых работах было показано, что в широком интервале концентраций металлической фазы x ($0.05 < x < 0.42$) реализуется состояние со специфической зависимостью удельного сопротивления ρ от температуры T , концентрации x металлической фазы и величины электрического поля E . В области высокой концентрации металлической фазы $x > 0.42$ реализуется обычное (металлическое) поведение ρ в зависимости от температуры T .

В работе [1] было найдено, что монослой окисленных гранул Sn с характерным размером гранул $R \approx 110 \text{ \AA}$ (R — радиус гранул) и толщиной слоя окисла Sn порядка 15 \AA , размещенный между обкладками из алюминия, демонстрирует сверхпроводящий переход. Температура сверхпроводящего перехода растет с уменьшением размера гранул и достигает $T_c \approx 4.2 \text{ K}$ для гранул с $R \approx 70 \text{ \AA}$. Для гранул с $R \approx 110 \text{ \AA}$ и при температуре $T = 1.6 \text{ K}$ отношение сопротивления в сверхпроводящем состо-

янии к сопротивлению в нормальном состоянии составляет примерно 4. Это отношение существенно меньше, чем $\exp(\Delta_{Sn}/T)$. По-видимому, не все гранулы переходят в сверхпроводящее состояние. В нормальном состоянии сопротивление пленки зависит от температуры и величины электрического поля. Найденные эффекты (порядка 10), связанные, по-видимому, с кулоновской блокадой и квантованием уровней в гранулах Sn, невелики. По этой причине невозможно говорить о существенной роли канала туннелирования в четвертом порядке по прозрачности барьера.

Для гранулированных пленок PtSiO_2 , AuAl_2O_3 , WAl_2O_3 и др. была установлена экспериментально температурная зависимость ρ в широком интервале температур $1 \text{ K} < T_0 < 300 \text{ K}$

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\left(T_0/T\right)^{1/2}\right). \quad (1)$$

Величина T_0 зависит от концентрации x металлических гранул и, по-видимому, практически не зависит от размера гранул. В работе [3] был проведен отжиг образцов. При отжиге размер гранул возрастал до 5 раз без видимого изменения величины T_0 . Отметим, что в образцах WAl_2O_3 и PtSiO_2 при

*E-mail: ovc@itp.ac.ru

$x = \{0.11; 0.14\}$ отношение $T_0(W)/T_0(\text{Pt}) \approx 1.2$ [2], хотя диэлектрические константы ε для окислов $\varepsilon(\text{Al}_2\text{O}_3) \approx 10-12$, $\varepsilon(\text{SiO}_2) \approx 3.8$ различаются почти в 3 раза.

2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Диэлектрические окислы не являются однородными по составу. Внутри окислов всегда растворены атомы металла. Концентрация раствора металла в окисле мала, однако существенна для процессов туннелирования. Из теории джозефсоновских контактов известно, что при низких температурах одночастичный ток при $eV < \Delta_1 + \Delta_2$ ($\Delta_{1,2}$ — щели в спектре двух сверхпроводников) экспоненциально мал по параметру $\exp(-(\Delta_1 + \Delta_2)/T)$ во втором порядке по прозрачности барьера. В четвертом порядке по прозрачности барьера в точках $eV = \{\Delta_1, \Delta_2\}$ возникает особенность на вольт-амперной характеристике [4]. Однако в эксперименте величина эффекта существенно больше ожидаемой величины, что связано с неоднородностью барьера и наличием в нем атомов металла [4, 5], повышающих прозрачность барьера по примесным каналам. Очевидным образом это явление еще более существенно в гранулированных пленках. В дальнейшем нам понадобится значение a — среднего расстояния между атомами металла в окисле.

В состоянии термодинамического равновесия устанавливается общий химический потенциал для электронов в гранулах и электронов на атомах металла, растворенных в окисле. В рассматриваемой области концентраций x происходит частичная ионизация атомов металла, растворенных в окисле в приповерхностном слое металлических гранул. Заряд с таких атомов металла переходит на металлические гранулы, заряжая их отрицательно. Следующие важные величины — минимальная работа δE_{min} , которую необходимо затратить для переноса заряда между двумя ближайшими гранулами, и ее функция распределения. Картина протекания тока такова: образуется сеть путей протекания по ближайшим гранулам. При этом концентрация гранул, входящих в сеть, должна быть больше порога протекания. Это условие выполняется за счет выбора оптимального значения δE_{min} .

Из общих соображений величину ρ можно записать в виде

$$\left(\frac{\rho}{\rho_{00}}\right)^{-1} = \int_0^\infty dE_{min} \exp\left\{-\frac{E_{min}}{T}\right\} \times W_1(E_{min})W(R, a, E_{min}, d). \quad (2)$$

В формуле (2) величина d — среднее значение минимального расстояния между двумя кластерами, принадлежащими сети, E_{min} — минимальная работа, которую надо совершить для переноса электрона с одного кластера на соседний, $W_1(E_{min})$ — функция распределения величины E_{min} , R — радиус (средний) кластера, a — среднее расстояние между атомами металла, растворенными в окисле. Функция W в уравнении (2) — туннельная экспонента с учетом наличия примесей вблизи пути туннелирования. Величина ρ_{00} — «медленная» функция переменных $\{R, x, a\}$.

Концентрация атомов металла в окисле предполагается малой. Требование принадлежности кластера к сети протекания делает возможным замену потенциала, создаваемого атомами примесей в окисле вблизи траектории туннелирования, на его среднее значение. Туннелирование между гранулами происходит по узкому каналу площадью S поперечного сечения порядка

$$S \approx \frac{2\pi R^2 \hbar}{d\sqrt{2mU_0}} \frac{1}{1 + \frac{R}{d}\left(1 + \frac{d}{R}\right)^2}. \quad (3)$$

Канал туннелирования определен так, что на его границе вероятность туннелирования падает в $\exp(1)$ раз. Учитывая это замечание, функцию W можно представить в виде

$$W \sim \exp\left\{-\frac{2d}{\hbar}(2mU_0)^{1/2}\left(1 - \kappa \frac{e^2(\pi d)^{1/2}}{\varepsilon U_0 a^{3/2}}\right)^{1/2}\right\}. \quad (4)$$

Третий множитель в экспоненте формулы (4) возникает из-за потенциала, создаваемого атомами примесей, расположенных в окисле вблизи траектории туннелирования. В формуле (4) U_0 — расстояние между зоной проводимости окисла и энергией Ферми электронов в металлической фазе, ε — диэлектрическая проницаемость окисла, e — заряд электрона, функция κ зависит от параметра $(\pi d^3/a^3)$. В области $\pi d^3/a^3 < 1$ функция x сводится к некоторому геометрическому множителю κ_0 порядка единицы. В области

$$Sd \leq a^3 \leq \pi d^3 \quad (5)$$

функция κ равна

$$\kappa = \kappa_0 \left(\frac{\pi d^3}{a^3}\right)^{1/2} \left\{-\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2} + 2 \ln\left(\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}\right)\right\}. \quad (6)$$

Существенные значения E_{min} в формуле (2) удовлетворяют соотношению

$$E_{min} \ll U_0 \quad (7)$$

и при вычислении туннельной проницаемости в формуле (4) положены равными нулю. Параметр a в формуле (4) зависит от концентрации x . В дальнейшем при сравнении с экспериментальными данными мы выберем его в виде

$$a(x) = a_0(1 + \beta x). \quad (8)$$

Предположим, что функция $W_1(E)$ имеет максимум в области больших значений энергии E_{max} , много больших значений энергии E_{min} , определяющих величину проводимости в формуле (2). В этом случае функция $W_1(E)$ в существенной области энергий $E \ll E_{max}$ может быть представлена в виде

$$W_1 \approx \frac{\alpha}{T_0} \frac{1}{(\alpha E/T_0)^{\gamma_1}} \exp\left(-\left(\frac{T_0}{\alpha E}\right)^\gamma\right), \quad (9)$$

где γ, γ_1, α — численные параметры порядка единицы.

Предположим, что выполняется условие

$$\frac{1}{2}(T_0 T)^{1/2} \ll E_{max}. \quad (10)$$

В этом случае интеграл по энергии E_{min} может быть взят по методу перевала. В результате для проводимости получаем выражение

$$\left(\frac{\rho}{\rho_{00}}\right)^{-1} = \sqrt{\frac{2\pi}{\gamma+1}} \left(\frac{\alpha\gamma T}{T_0}\right)^{(1+\gamma/2-\gamma_1)/(\gamma+1)} \times \exp\left(-(\gamma+1)\left(\frac{T_0}{\alpha\gamma T}\right)^{\gamma/(\gamma+1)}\right). \quad (11)$$

Существенно, что в рассматриваемой модели величины T_0, γ, γ_1 не зависят от коэффициентов прохождения туннельных барьеров. Задача их вычисления сводится к исследованию электростатической проблемы в предположении, что атомы металла, растворенные в окисле, частично ионизованы.

Экспериментальные данные [2] дают для параметров $\{\gamma, \gamma_1, \alpha\}$ значения, равные $\gamma = 1$; $\gamma_1 = 1 + \gamma/2 = 3/2$; $\alpha = 4$. Подставляя эти значения параметров $\{\gamma, \gamma_1, \alpha\}$ в формулу (11), получим для проводимости $(\rho/\rho_{00})^{-1}$ выражение

$$\left(\frac{\rho}{\rho_{00}}\right)^{-1} \sim \sqrt{\pi} \exp\left\{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2} - \frac{2d}{\hbar} \sqrt{2mU_0} \sqrt{1 - \frac{\kappa e^2 (\pi d)^{1/2}}{\varepsilon U_0 a^{3/2}}}\right\}. \quad (12)$$

При таком вычислении свойство кластера принадлежать к проводящей сети сохраняется. Вторым членом в экспоненте формулы (12) возникает из-за функции W (формула (4)) и приводит к изменению удельного сопротивления ρ на 5–6 порядков при изменении концентрации металлической фазы в указанных выше пределах. Отметим, что кластер — дискретный объект, типичное расстояние между кластерами $d > 10 \text{ \AA}$. Когерентное туннелирование с прохождением через ближайший кластер на следующий означает появление дополнительного множителя

$$\exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2mU_0} d\right) < \exp(-30).$$

Этот множитель еще меньше, если путь туннелирования не проходит через соседний кластер, что дополнительно резко снижает эффективность такого процесса. Тем самым, скачки на «большие расстояния» не эффективны [6]. Возникающее несоответствие с экспериментальными данными составляет 50–100 порядков. Тем не менее публикации статей с прыжками на далекие гранулы продолжают [7, 8]. Отметим также, что метод туннельного гамильтониана неприменим в простейшем виде в старших порядках теории возмущений. В результате работы [7–9] ошибочны в этом пункте. В частности, функция распределения в промежуточных гранулах не входит в задачу о туннелировании между начальной и конечной гранулами.

3. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

В настоящее время имеется обширный экспериментальный материал, позволяющий не только извлечь значение $T_0(x, R, \varepsilon)$, но и найти другие параметры, входящие в выражение (12) для проводимости, и проверить их самосогласованность. В частности, второе слагаемое в экспоненте формулы (12) меняет величину ρ на 5–6 порядков при изменении концентрации x металлической фазы в указанных выше пределах [2]. Наше предположение состоит в том, что величина T_0 представима в виде

$$T_0(x) = BU_0\chi(x), \quad \chi(0) = 1, \quad (13)$$

где B — численный коэффициент порядка единицы, $\chi(x)$ — функция одной переменной x .

Рассмотрим в качестве примера гранулированную пленку Pt-SiO₂ [2]. Для этих пленок в работе [2] была установлена связь радиуса гранулы с концентрацией x :

$$2R [\text{Å}] = 8.25 + 62.5x. \quad (14)$$

Формула (14) позволяет также определить среднее минимальное расстояние между гранулами d в неупорядоченном состоянии:

$$d = 2R \left[\left(\frac{\pi}{6x} \right)^{1/3} - 1 \right]. \quad (15)$$

Для концентраций металлической фазы x

$$x = \{0.18; 0.14; 0.11; 0.07; 0.05\} \quad (16)$$

величины $T_0(x)$ равны

$$T_0 = \{9320; 16250; 18710; 25340; 33160\} \text{ К}. \quad (17)$$

Записывая величину $\rho(x, T)$ в виде (1), найдем для отношения функции $\rho_0(x)$ в точках (16) следующие значения

$$\begin{aligned} \ln \frac{\rho_0(0.14)}{\rho_0(0.18)} = 3.081, \quad \ln \frac{\rho_0(0.11)}{\rho_0(0.14)} = 2.22, \\ \ln \frac{\rho_0(0.07)}{\rho_0(0.11)} = 3.2939, \quad \ln \frac{\rho_0(0.05)}{\rho_0(0.07)} = 1.796. \end{aligned} \quad (18)$$

Используя формулы (12), (15), (18), получим оценку снизу величины U_0 :

$$U_0 > 7.5 \text{ эВ}. \quad (19)$$

В дальнейшем при обработке экспериментальных данных мы воспользуемся значениями $U_0 = 8 \text{ эВ} \approx 9.28 \cdot 10^4 \text{ К}$, $\varepsilon = 3$ (ε — диэлектрическая константа в окисле SiO_2). Используя формулы (4), (5), (12), (15), (18), получим для констант a_0, β в гранулированной пленке PtSiO_2 [2] следующие значения:

$$a_0 = 11.13 \text{ Å}, \quad \beta = 0.1. \quad (20)$$

Такие значения величины $a(x)$ представляются вполне разумными с учетом растворимости металла в окислах. Количество данных, приведенных в работе [2] для гранулированных пленок AuAl_2O_3 , меньше, чем для пленок PtSiO_2 . По этой причине восстановление параметров в формуле (8) менее точное. Для зависимости радиуса R гранулы от концентрации x находим [2]

$$2R [\text{Å}] = 8.88 + 64.8x. \quad (21)$$

Для концентраций x , равных

$$x = \{0.38; 0.28; 0.23; 0.18\}, \quad (22)$$

величина $T_0(x)$ равна

$$T_0(x) = \{176; 2350; 5070; 5460\} \text{ К}. \quad (23)$$

Как и прежде, запишем удельное сопротивление $\rho(x, T)$ в виде (1). В результате для отношения сопротивлений $\rho_0(x)$ в точках (22) получим значения:

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{\rho_0(0.28)}{\rho_0(0.38)} \right) = 4.076, \\ \ln \left(\frac{\rho_0(0.23)}{\rho_0(0.28)} \right) = 0.581, \\ \ln \left(\frac{\rho_0(0.18)}{\rho_0(0.23)} \right) = 3.221. \end{aligned} \quad (24)$$

Используя формулы (12), (22), (24), получим оценку снизу для величины U_0 :

$$U_0 > 5.5 \text{ эВ}. \quad (25)$$

Ниже будут использованы следующие значения величины U_0 и диэлектрической проницаемости ε в гранулированных пленках AuAl_2O_3 [2]:

$$U_0 = 7 \text{ эВ}, \quad \varepsilon = 10. \quad (26)$$

Используя значения (26) для величин $\{U_0, \varepsilon\}$ и формулы (4), (6), (21), (23), (24), получим для величин $\{a_0, \beta\}$ в гранулированных пленках AuAl_2O_3 значения

$$a_0 = 6.7 \text{ Å}, \quad \beta = -1.41. \quad (27)$$

Формулы (12), (20), (27) хорошо описывают экспериментальные данные (18) для пленок PtSiO_2 и (24) для пленок AuAl_2O_3 .

Отметим, что при выводе формулы (12) предполагалось, что существует взаимодействие с термостатом, обеспечивающее реальный переход в состояния, локализованные в «соседнем» кластере. Однако это взаимодействие достаточно слабо и его влиянием на процессы туннелирования можно пренебречь [10, 11].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Удельное сопротивление $\rho(x, T)$ гранулированных пленок металлов представимо в виде

$$\frac{\rho(x, T)}{\rho_{00}} = \rho_0(x) \exp \left(\left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/2} \right) \quad (28)$$

в широкой области параметров на плоскости $\{T, x\}$. Величина $\rho_0(x)$ не зависит от температуры и является быстрой функцией концентрации x . Типичная область изменения величины $\rho_0(x)$ — пять–шесть порядков. Типичная область изменения второго сомножителя в формуле (27) — шесть–семь порядков. Из экспериментальных данных следует, что в окисле растворены ионизованные атомы металла. Концентрация такого раствора мала, но зависит от величины x . В результате возникает нетривиальная зависимость величины $\rho_0(x)$ от параметра d — среднего расстояния между кластерами в проводящей кластерной сети (4), (6), (12).

Фактически экспериментальные данные [2] позволяют установить зависимость удельного сопротивления на однопараметрическом семействе $\{x, R(x)\}$, где $R(x)$ — «средний» радиус кластера. Несомненно, было бы полезно иметь столь же полные данные, как в работе [2], для иной, отличной от (14), (21), зависимости радиуса кластера R от концентрации металлической фазы x .

Отметим, что формула (12) дает хорошее согласие с экспериментальными данными в широкой области параметров на плоскости $\{T, x\}$. При этом все использованные параметры имеют разумные значения. Более того, вполне возможна экспериментальная проверка использованных значений параметров $\{U_0, a_0, \beta\}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке CRDF (грант N RP1 2565-МО-О3) и РФФИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Giaever and H. R. Zeller, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 1504 (1968).
2. B. Abeles, Ping Sheng, M. D. Coutts, and Y. Arie, *Adv. Phys.* **24**, 407 (1975).
3. B. Abeles, H. L. Pinck and J. I. Gittleman, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 247 (1975).
4. A. Barone and G. Paterno, *Physics and Applications of the Josephson Effect*, A Wiley-Interscience Publication (1982).
5. Yu. N. Ovchinnikov, R. Cristiano, C. Nappi, and A. Barone, *J. Low Temp. Phys.* **99**, 81 (1995).
6. M. Pollak and C. J. Adkins, *Phil. Mag. B* **65**, 855 (1992).
7. I. S. Beloborodov, A. V. Lopatin, and V. M. Vinokur, *Phys. Rev. B* **72**, 125121 (2005).
8. M. V. Feigelman and A. F. Ioselevich, *Pis'ma v Zh. Exp. Teor. Fiz.* **81**, 277 (2005).
9. D. A. Averin and Yu. V. Nazarov, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2446 (1990).
10. A. I. Larkin and Yu. N. Ovchinnikov, in: *Quantum Tunneling in Condensed Media*, ed. by Yu. Kagan, A. J. Leggett, Elsevier Science Publishers B. V. (1992), p. 231.
11. Yu. N. Ovchinnikov and A. Schmid, *Phys. Rev. B* **50**, 6332 (1994).