

К теории осцилляционной зависимости проводимости двухкомпонентных диэлектрических композитов при комнатных температурах

© С.О. Гладков

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
117977 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 20 мая 1997 г.)

Предсказано, что в области комнатных температур прыжковый механизм переноса электрического заряда играет очень важную роль и приводит к температурным осцилляциям коэффициента проводимости $\sigma(T)$ диэлектрического композита. Вычислена зависимость проводимости $\sigma(\omega)$ от частоты переменного электрического поля. Полученное соотношение позволяет по измерению проводимости в различных частотных интервалах определять, во-первых, времена релаксации электронов, а во-вторых, что представляется весьма важным, частоту туннелирования электрона по диэлектрической матрице.

Интенсивное изучение физических свойств сложных составных структур [1–4] позволило выявить ряд очень интересных аномальных характеристик таких веществ. Например, в работах [5,6] измерялась зависимость сопротивления полипропилена с графитовыми проводящими включениями от концентрации графита p , температуры T и частоты ω приложенного переменного электрического поля $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$, где \mathbf{E}_0 — амплитуда. Интересно в этой связи отметить, что измерение зависимости сопротивления от концентрации графитовых включений дало возможность выявить пороговое значение концентрации графита p_{cr} , выше которого композит становится проводящим. Любопытно, что p_{cr} может иметь различные значения в зависимости от структуры основной матрицы композита. Например, если диэлектрик (скажем, полипропилен) просто наполняется графитом, то $p_{cr} = 40–50\%$ от объемного состава основной матрицы. Если же в полипропилен сначала добавить непроводящие сферические включения, размер которых R значительно превышает размер графитовых наполнителей b , и затем в такую структуру добавить графит, который занимает

область только между сферами (технология позволяет это сделать), то в такой структуре $p_{cr} = 4–5\%$. Качественно оба такие композита характеризуются одним поведением сопротивления $\rho(p)$ (рис. 1), хотя объемные доли проводника в каждом из них сильно различаются.

Целью настоящей работы является теоретическое модельное описание проводимости диэлектрика с проводящими включениями и выяснение ее зависимости от температуры, частоты переменного поля и концентрации. Чтобы оценить, как ведет себя такой композит во внешнем переменном электрическом поле представим себе следующую картину: выделим мысленно в проводящей частичке один электрон и "проследим" его путь до противоположного конца. Ясно, что электрон будет "передвигаться" по некоторой элементарной нити, в которой чередуются проводящие области с диэлектрическими. Если эту элементарную нить растянуть и учесть, что таких нитей в композите множество, то очевидно, что ее сопротивление будет складываться из последовательно соединенных диэлектрических и металлических составляющих. Удельное сопротивление такой структуры, следовательно, будет таким:

$$\rho(p) = p\rho_1 + (1-p)\rho_2, \quad (1)$$

где $p = b/(b+d)$, d — линейный размер диэлектрической области, ρ_2 — сопротивление металла, ρ_1 — сопротивление диэлектрика.

Отсюда следует, что проводимость

$$\sigma(\omega, T, p) = \sigma_1(\omega, T)\sigma_2(\omega, T)/[p\sigma_2(\omega, T) + (1-p)\sigma_1(\omega, T)].$$

Учет же порогового значения концентрации [7] несколько модифицирует эту формулу

$$\sigma(\omega, T, g) = \sigma_1(\omega, T)\sigma_2(\omega, T)/[g\sigma_2(\omega, T) + (1-g)\sigma_1(\omega, T)]. \quad (2)$$

где $g = p/p_{cr}$, $\sigma_{1,2} = 1/\rho_{1,2}$.

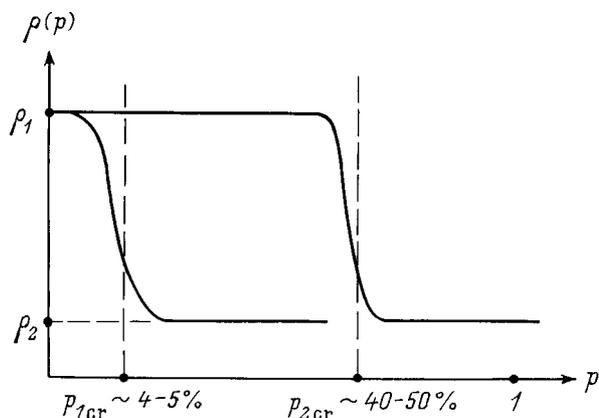


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления композита от количества металлических добавок в двух различных типах технологии приготовления внутреннего состава.

Чтобы вычислить зависимость $\sigma_1(\omega, T)$ и $\sigma_2(\omega, T)$ нам следует прежде всего выбрать механизм переноса электрического заряда. С металлом дело обстоит просто: в этом случае для описания $\sigma_1(\omega, T)$ можно воспользоваться формулой, справедливой, если речь идет о газе почти свободных электронов [8]. Имеем

$$\begin{aligned}\sigma_1(\omega, T) &= \text{Re}\{e^2 n \tau_e m^* (1 - i\omega\tau_e)\} \\ &= e^2 n \tau_e / m^* (1 + \omega^2 \tau_e^2),\end{aligned}\quad (3)$$

где e — заряд электрона; m^* — его эффективная масса; n — концентрация электронов в единице объема; τ_e — время релаксации электрона, которое находится либо с помощью кинетического уравнения, либо с помощью диаграммной техники, основанной на температурных функциях Грина (см., например, [9–12]). Необходимо отметить, что время τ_e , если частота поля велика ($\omega\tau_e \gg 1$), само начинает зависеть от частоты поля (подробно это описано, например, в обзоре [11]) и включает в себя три основные временные составляющие. В самом деле,

$$\tau_e^{-1} = \tau_{ei}^{-1} + \tau_{ee}^{-1} + \tau_{eph}^{-1},\quad (4)$$

где τ_{ei} — время электрон-примесных упругих столкновений; τ_{ee} — время электрон-электронных столкновений, в результате которых в электронной подсистеме устанавливается своя собственная температура T_e ; τ_{eph} — время электрон-фононной релаксации, благодаря которой в электронном газе устанавливается равновесная температура термостата T , роль которого играют фононы.

Именно на соотношениях этих трех реальных физических параметров будет строиться температурная и частотная зависимость проводимости композита. Что касается диэлектрической области априори можно считать доказанным, что механизм переноса электрического заряда в большом количестве диэлектриков связан именно с прыжковым механизмом. Такая точка зрения позволяет описать проводимость в диэлектрической области с помощью метода матрицы плотности [11,13].

Пусть индекс i означает примесное состояние в запрещенной зоне. Благодаря этим реальным состояниям происходит перенос заряда. "Забрасывание" электрона на уровень ε_i отвечает переходу электрона из запрещенной зоны в зону "туннельного переноса". Этот переход может осуществляться, например, благодаря поглощению электроном какой-либо частицы или квазичастицы. Если, например, уровень ε_i находится вблизи дна запрещенной зоны, то, для того чтобы попасть на него, электрону достаточно поглотить фонон. Если же уровень находится высоко, то здесь дело обстоит сложнее и, чтобы "добраться" до него, электрон должен либо поглотить n_0 фононов (при низких температурах вероятность данного процесса сильно снижается, а при высоких, например при комнатных, возрастает), либо поглотить какую-нибудь высокоэнергетичную частицу,

скажем, фотон. Не вдаваясь в детали вычислений (они подробно изложены в работе [14]), можно показать, что проводимость в этом случае определяется аналогично расчету проводимости в квантующем магнитном поле [9]. С учетом переменного электрического поля имеем

$$\begin{aligned}\sigma_{2\alpha\beta}(\omega, T) &= \text{Re}\left\{\hbar e^2 \sum_i \sum_j v_{\alpha ij} v_{\beta ij}^* [\langle f_i | - \langle f_j |] / (\varepsilon_i - \varepsilon_j)\right. \\ &\quad \times [(\varepsilon_i - \varepsilon_j + i\hbar\tau_i^{-1} + \hbar\omega)^{-1} \\ &\quad \left. + (\varepsilon_i - \varepsilon_j + i\hbar\tau_i^{-1} - \hbar\omega)^{-1}]\right\}.\end{aligned}\quad (5)$$

Здесь $\langle f_{i,j} | = e^{-\varepsilon_i/k_B T}$ — равновесная матрица плотности, $v_{\alpha ij}$ — матричные элементы оператора скорости, $1/\tau_i$ — обратное время жизни электрона на уровне i . Эта величина связана с туннельным переходом согласно соотношению

$$1/\tau_i = \nu_0 \begin{cases} e^{-(V_0 - \varepsilon_i)/k_B T} & \text{при } T > T^*, \\ e^{-S} & \text{при } T < T^*, \end{cases}\quad (6)$$

где ν_0 — частота туннелирования, которую можно оценить из эксперимента (об этом мы поговорим чуть ниже); V_0 — высота барьера; S — квазиклассическое действие; что касается температуры T^* , то она определяется из уравнения

$$e^{-S} = e^{-(V_0 - \varepsilon_i)/k_B T}$$

или

$$T^* = (V_0 - \varepsilon_i)/k_B.\quad (7)$$

Формула (5) несколько упростится, если ввести случайный "разброс" примесных уровней Δ , т.е. положить

$$\varepsilon_j = \varepsilon_i + \Delta.\quad (8)$$

Тогда после отделения действительной части формула (5) дает

$$\begin{aligned}\sigma_{2xx}(\omega, T) = \sigma_2(\omega, T) &= e^2 \sum_i \sum_{\Delta} v_i(\varepsilon_i + \Delta) v_i^*(\varepsilon_i + \Delta) \\ &\quad \times \exp(-\varepsilon_i/k_B T) [1 - \exp(-\Delta/k_B T)] \tau_i / \Delta \\ &\quad \times [((\Delta/\hbar) - \omega)^2 \tau_i^2 + 1]^2.\end{aligned}\quad (9)$$

При условии, что "разброс" примесных уровней мал и составляет максимум величины Δ_0 , выражение (9) следует усреднить по Δ . Эта операция отвечает замене суммы интегралом от выражения (9), т.е.

$$\sigma_2(\omega, T) = \int_{-\infty}^{+\infty} \{\text{formula (9)}\} d\Delta / 2\Delta_0.\quad (10)$$

После несложного интегрирования получаем

$$\sigma_2(\omega, T) = (e^2/2\Delta_0) \sum_i [v_{ii}]^2 e^{-\varepsilon_i/k_B T} \{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)\} \times [\tau_i \omega \sin(\hbar/\tau_i T) + \cos(\hbar/\tau_i T)] \tau_i / (1 + \omega^2 \tau_i^2). \quad (11)$$

Наконец, в предположении, что уровень ε_i , создаваемый каждой случайной примесью в среднем одинаков, т.е. $\varepsilon_i = \varepsilon_0$, и вводя плотность состояний этих уровней $n(\varepsilon_i) = dN(\varepsilon_i)/d\varepsilon_i$, где $N(\varepsilon)$ — число уровней i , находим

$$\sigma_2(\omega, T) = \mathfrak{M} e^2 \langle v \rangle^2 \nu e^{-\varepsilon_0/k_B T} \{1 - (e^{-\hbar\omega/k_B T})\} \times [(\omega/\nu) \sin(\hbar\nu/k_B T) + \cos(\hbar\nu/k_B T)], \quad (12)$$

где $\nu = 1/\tau_0$, $\langle v \rangle^2 = \mathfrak{M}^{-1} \int_0^\infty [v_{ii}]^2 n(\varepsilon_i) d\varepsilon_i$, \mathfrak{M} — число электронов в единице объема диэлектрика.

Подстановка $\sigma_1(\omega, T)$ и $\sigma_2(\omega, T)$ в выражении (2) позволяет получить формулу для полной проводимости композита $\sigma(\omega, T)$. Учитывая, однако, что в общем случае имеет место и дырочная проводимость, т.е. проводя формальную замену

$$\sigma_1(\omega, T) \rightarrow \sigma_e(\omega, T) + \sigma_f(\omega, T), \quad (13)$$

где

$$\sigma_e(\omega, T) = \sigma_{e0} / [1 + \omega^2 \tau_e^2], \quad \sigma_{e0} = e^2 n_e \tau_e / m_e,$$

$$\sigma_f(\omega, T) = \sigma_{f0} / [1 + \omega^2 \tau_f^2], \quad \sigma_{f0} = e^2 n_f \tau_f / m_f,$$

$$\tau_f^{-1} = \tau_{ff}^{-1} + \tau_{fph}^{-1},$$

τ_{ff} — время дырочных столкновений; τ_{fph} — дырочно-фононное время; m_e, m_f — соответственно электронная и дырочная массы; τ_e, τ_f — времена электронной и дырочной релаксации; n_e, n_f — концентрация электронов и дырок в единице объема, находим точное выражение для проводимости

$$\sigma(\omega, T) = \sigma_{20} [\sigma_{e0} + \sigma_{f0} + \omega^2 (\sigma_{e0} \tau_e^2 + \sigma_{f0} \tau_f^2)] \times \{g \sigma_{20} (1 + \omega^2 \tau_e^2) (1 + \omega^2 \tau_f^2) + (1 - g) (1 + \omega^2/\nu^2) [\sigma_{e0} + \sigma_{f0} + \omega^2 (\sigma_{e0} \tau_e^2 + \sigma_{f0} \tau_f^2)]\}^{-1}, \quad (14)$$

где

$$\sigma_{20} = [\mathfrak{M} e^2 \langle v \rangle^2 e^{-\varepsilon_0/k_B T} / 2\Delta_0 \nu] \{1 - (\omega/\nu) \times \sin(\hbar\nu/k_B T) + \cos(\hbar\nu/k_B T) e^{-\hbar\omega/k_B T}\}. \quad (15)$$

Следует особо отметить, что температурная зависимость эффективной проводимости (точнее сказать суммарной проводимости) $\sigma(\omega, T)$ носит ярко выраженный осциллирующий характер (см. выражение (15)). При условии, что $\hbar\omega \ll k_B T$ и $\omega \ll \nu$ получим из (15)

$$\sigma_{20}(\nu) = [\mathfrak{M} e^2 \langle v \rangle^2 e^{-\varepsilon_0/k_B T} / 2\Delta_0 \nu] (1 - \cos(\hbar\nu/k_B T)). \quad (16)$$

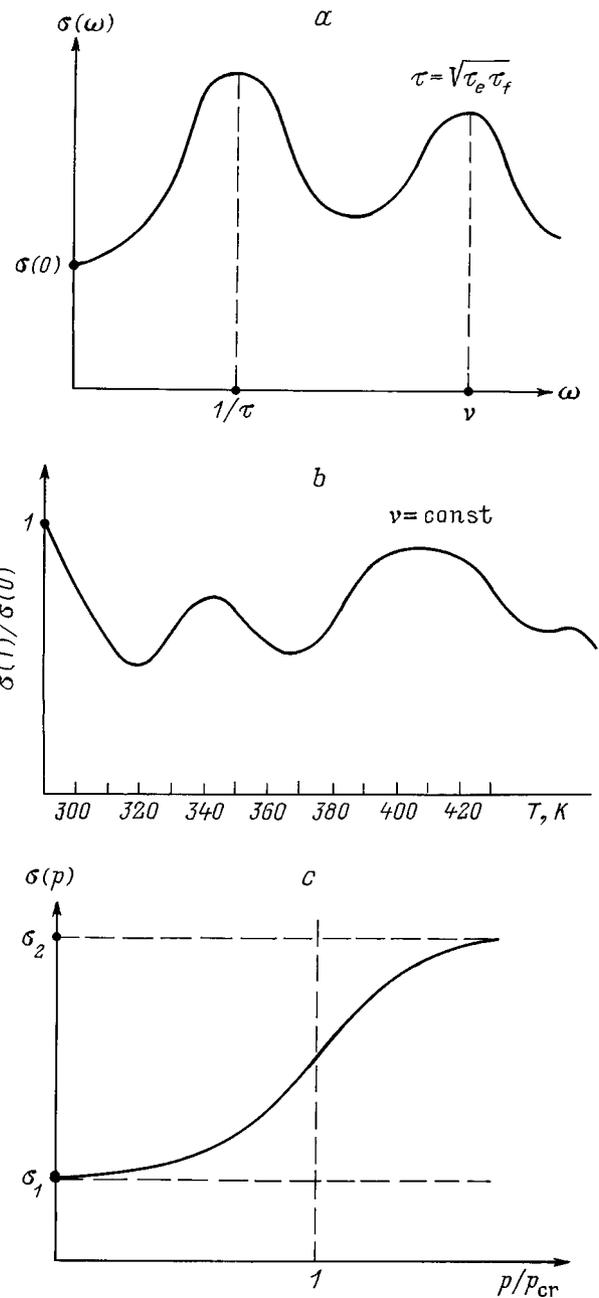


Рис. 2. Схематическое поведение коэффициента проводимости от частоты переменного электрического поля (а), предсказанные температурные осцилляции проводимости, связанные с чисто прыжковым механизмом переноса электрического заряда (б), и качественная зависимость проводимости от концентрации металлических включений (с).

Отсюда, в частности, видно, что если частота туннелирования $\nu \rightarrow 0$, то σ_{20} также стремится к нулю и весь механизм электропроводности формируется только благодаря электрон-дырочному механизму. Из (16) следует, что при $T \rightarrow \hbar\nu/k_B$ полученная формула описывает сильно выраженные температурные осцилляции электропроводности. Необходимо отметить, что эти

осцилляции лучше всего будут проявляться в области низких (гелиевых) температур, хотя при высоких температурах, если аррениусовский надбарьерный переход очень эффективен, также имеют место, но их период становится значительно больше, чем при гелиевых.

Чтобы теперь оценить зависимость проводимости композита от температуры, нам следует привести явные выражения для времен релаксаций. Согласно, например, [10] (см. также [11]) имеем при $T < \theta_D \ll \varepsilon_F$

$$\begin{aligned}\tau_{ee}^{-1} &= [\varepsilon_F/m_e^* \langle a \rangle^2]^{1/2} (T/\varepsilon_F)^2, \\ \tau_{ff}^{-1} &= [\varepsilon_F/m_f^* \langle a \rangle^2]^{1/2} (T/\varepsilon_F)^2, \\ \tau_{fph}^{-1} &= \tau_{eph}^{-1} = T^3/\hbar\theta_D^2,\end{aligned}\quad (17)$$

при $\theta_D < T \ll \varepsilon_F$

$$\begin{aligned}\tau_{ee}^{-1} &= [\varepsilon_F/m_e^* \langle a \rangle^2]^{1/2} (T/\varepsilon_F)^2, \\ \tau_{ff}^{-1} &= [\varepsilon_F/m_f^* \langle a \rangle^2]^{1/2} (T/\varepsilon_F)^2, \\ \tau_{fph}^{-1} &= \tau_{eph}^{-1} = \zeta T/\hbar,\end{aligned}\quad (18)$$

где ε_F — энергия Ферми; θ_D — температура Дебая; $\langle a \rangle$ — среднее межатомное расстояние; ζ — постоянная, значительно меньшая единицы.

Таким образом, зная зависимость времен релаксаций электронов и дырок от температуры, мы с помощью формулы (14) можем определять функциональные зависимости проводимости сложных композитов от частоты приложенного электрического поля и концентрации проводящих частичек во всем реально достижимом диапазоне температур.

Надо заметить, что если частота электрического поля велика, то сильную роль начинают играть эффекты неоднородности электрического поля в композите. В этом случае необходимо учитывать взаимодействие электронов и дырок с фотонами путем введения квантования электрического поля. Данная задача, однако, выходит за рамки настоящей работы, поскольку выше молчаливо подразумевалось, что речь идет о частотах $\omega < 10^{10}$ Hz.

Схематическое поведение проводимости композита от соответствующих параметров формулы (14) проиллюстрировано на рис. 2.

В заключение сформулируем основные результаты, полученные в работе: 1) построена теории проводимости двухкомпонентного композита с проводящими включениями в виде мелкодисперсной металлической фазы; 2) предсказаны интересные особенности температурного поведения σ и, в частности, осциллирующие зависимости, связанные с чисто прыжковым механизмом переноса заряда; 3) выяснена зависимость проводимости от концентрации металлических добавок.

Список литературы

- [1] Gladkov S.O. // Physica B. 1990. Vol. 167B. P. 159–174.
- [2] Burzo E., Teteanu R. // Sol. St. Commun. 1993. Vol. 86. N 3. P. 493–497.
- [3] Bergmann I.B. // Phys. Pol. 1995. Vol. 45. P. 76–83.
- [4] Гладков С.О. // ФТТ. 1997. Т. 39. № 9. С. 1622–1627.
- [5] Бреслер М.С., Парфенов Р.В., Шалыт С.С. // ФТТ. 1966. Т. 8. Вып. 11. С. 1776–1781.
- [6] Piccard S.M., Derby B. // Acta Metall. Mater. 1990. Vol. 38. N 12. P. 239–243.
- [7] Шкловский Б.Л., Эфрос А.И. Теория перколяций. М.: Наука, 1982. 314 с.
- [8] Абрикосов А.А. Введение в теорию нормальных металлов. М.: Наука, 1969. 237 с.
- [9] Лифшиц И.М., Азбель М.Я., Каганов М.И. Электронная теория металлов. М.: Наука, 1971. 415 с.
- [10] Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. Т. 10. М.: Наука, 1979. 527 с.
- [11] Gladkov S.O. // Phys. Rep. 1989. Vol. 182. N 4–5. P. 211–369.
- [12] Абрикосов А.А., Дзялошинский И.Е., Питаевский Л.П. Методы квантовой теории поля в статистической физике. М., 1962. 443 с.
- [13] Александров И.В. Теория магнитной релаксации. М.: Наука, 1975. 399 с.
- [14] Gladkov S.O. // Chem. Phys. Lett. 1990. Vol. 174. N 6. P. 636–640.