Электрофизические свойства деформируемых нанокомпозитов

© Е.З. Мейлихов

Институт молекулярной физики Российского научного центра "Курчатовский институт",
123182 Москва, Россия

E-mail: meilikhov@imp.kiae.ru

(Поступила в Редакцию 27 ноября 2000 г.)

Рассмотрены электрофизические свойства нового типа нанокомпозитов, в которых металлические гранулы распределены в резиноподобной матрице и которые в зависимости от объемной концентрации металлических гранул имеют металлический или диэлектрический (прыжковый) тип проводимости. Исследовано влияние давления (при всестороннем сжатии и одноосной деформации) на сопротивление таких композитов в обоих режимах проводимости. Важная для практических приложений чрезвычайно сильная зависимость их сопротивления от давления в режиме прыжковой проводимости является следствием экспоненциально сильной зависимости вероятности межгранульного электронного туннелирования от расстояния между гранулами.

Металлические нанокомпозиты представляют собой двухфазную систему из металлических наноразмерных частиц в непроводящей матрице. Свойства такой системы критическим образом зависят от объемной концентрации металлической фазы x. При $x > x_c \approx 0.5$ в нанокомпозите имеется распространяющийся на весь образец перколяционный металлический кластер — разветвленная "сетка", состоящая из контактирующих друг с другом металлических частиц. Проводимость такой системы, естественно, носит металлический характер. При малой доле металлической фазы ($x < x_c$) подобный "бесконечный" кластер не образуется и проводимость осуществляется путем туннелирования носителей заряда между отдельными частицами (гранулами) нанокомпозита. Ввиду малых размеров гранул важнейшую роль в этом процессе играет кулоновская блокада — энергетическая невыгодность туннельных переходов между нейтральными или заряженными гранулами. Поэтому проводимость такой системы определяется в основном туннельными переходами между парами гранул, из которых одна является заряженной, а другая — нейтральной. Проводимость G-системы имеет термоактивационный характер, обычно описываемый так называемым "законом 1/2": $G \propto \exp[-(T_0/T)^{1/2}]$, где T_0 — характерная температура, зависящая от x [1]. Происхождение "закона 1/2" связано с тем, что в реальных нанокомпозитах существует большой разброс размеров металлических гранул. Существенный вклад в проводимость вносят лишь туннельные переходы между гранулами так называемого "оптимального" (или близкого к нему) размера, который экспоненциально падает с ростом температуры [1].

Очень интересны свойства нанокомпозитов с гранулами из ферромагнитного металла. При $x > x_c$ образец содержит "бесконечный" ферромагнитный кластер и его магнитные свойства близки к свойствам объемного металла, в частности, имеется хорошо определенная температура Кюри [2]. В противном случае ($x < x_c$) существенно, что при достаточно малом размере гранул (не более $\sim 10{-}100$ nm в зависимости от их материала) они являются однодоменными, а направление их магнитного момента определяется "игрой" между ориентирующим действием внешнего магнитного поля и стабилизирующим действием магнитной анизотропии — кристаллической или геометрической (связанной с несферической формой гранул). В связи с этим магнитные свойства такого нанокомпозита весьма необычны и очень сильно зависят от температуры и магнитного поля [3].

Необычны и гальваномагнитные свойства материала с $x < x_c$. Вероятность межгранульных туннельных переходов зависит от взаимной ориентации магнитных моментов гранул, которой можно управлять с помощью внешнего магнитного поля. Это приводит к эффекту так называемого "гигантского" магнитосопротивления, заключающегося в очень большом (по сравнению с обычными металлами) относительном изменении сопротивления таких нанокомпозитов в магнитном поле, достигающем нескольких десятков процентов [4].

Таким образом, с помощью температуры или магнитного поля можно эффективно (т. е. существенно и обратимо) изменять различные свойства нанокомпозитов, что в принципе открывает возможности их практического применения. Однако вне рамок исследования до сих пор оставалась еще одна возможность — влиять на свойства нанокомпозитов путем их деформации. В последнее время появились сообщения [5] о разработке нового типа нанокомпозитного материала, который представляет собой тонкодисперсный металлический порошок в связующем материале типа непроводящего эластомера (пластмассы с относительно редкой "сеткой" связей между полимерными цепями). При этом указывается, что проводимость такого материала сильно (на несколько порядков величины) меняется при различных деформациях (сжатии, кручении или растяжении). Это явление, связанное с физической природой туннельной проводимости нанокомпозитов и имеющее очень серьезные перспективы практического применения, и служит предметом рассмотрения настоящей работы.

Из приведенного выше ясно, что механизмы проводимости в металлических ($x > x_c$) и диэлектрических ($x < x_c$) нанокомпозитах совершенно различны: в первом случае это — металлическая проводимость через межгранульные контакты, а во втором — прыжковая проводимость за счет туннелирования электронов между гранулами. В соответствии с этим далее будет отдельно рассмотрено влияние деформации на свойства нанокомпозитов с проводимостью обоих типов.

1. Металлические нанокомпозиты

В металлических нанокомпозитах проводимость осуществляется по "бесконечному" кластеру металлических гранул и определяется свойствами межгранульных контактов. Каждый такой контакт представляет собой микросужение в электропроводящей цепочке, и его простейшая модель — отверстие в непроводящей бесконечно тонкой перегородке между двумя проводящими полупространствами. Существуют два режима течения тока через такой контакт [6]. Если радиус r контакта велик по сравнению с длиной свободного пробега электронов l, то его сопротивление равно $R = \rho/2r$ (сопротивление Хольма), где ρ — удельная проводимость материала "электродов"-гранул. В противном случае ($r \ll l$) — сопротивление Шарвина $R = (\rho/2r)(l/2r)$. Общее же выражение для сопротивления контакта, справедливое при любом соотношении между r и l, имеет вид [6]

$$R(r/l) = (\rho/2l)(l/2r)[1 + (4/\pi)(r/l)\mathrm{arctg}(r/l)]. \quad (1)$$

Рассмотренная модель вполне применима для описания контакта двух соприкасающихся сферических гранул. Для расчета "реакции" таких контактов на давление можно исходить из результата решения задачи о соприкосновении шаров диаметра D, сдавливаемых внешней силой F [7]. Радиус r круговой области контакта зависит от эффективного давления $P = F/(\pi D^2/4)$ и для упругих деформаций равен

$$r = \alpha(D/2)P^{1/3}, \quad \alpha = [3(1-\nu^2)/4E]^{1/3}.$$

Для реальных металлических нанокомпозитов последнее соотношение следует записать в несколько ином виде

$$r(D) = \alpha(D/2)(P+P_0)^{1/3} = \alpha P_0^{1/3}(D/2)(1+P/P_0)^{1/3}, \quad (2)$$

учитывающем, что даже в отсутствие внешнего давления гранулы в месте контакта уже несколько деформированы (в ходе из образования в конкретном технологическом процессе). "Затравочное" давление P_0 определяет величину этой деформации.

За счет увеличения площади контактов всестороннее сжатие приводит к падению сопротивления. Полагая в простейшем приближении, что все исходные (при $P = 0$) контакты одинаковы и что с ростом давления их число остается неизменным, находим $R(P) = R[r(P)/l]$, где функции $R(r/l)$ и $r(P)$ определены соотношениями (1)

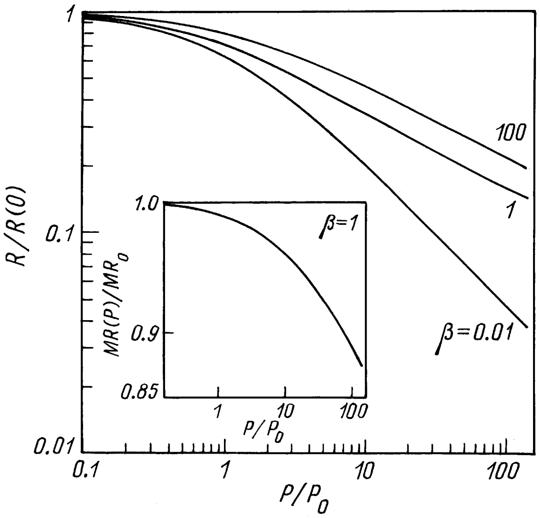

Рис. 1. Зависимости сопротивления $R(P)$ металлического нанокомпозита от давления при различных значениях параметра β. На вставке — зависимость магнитосопротивления от давления при $\beta = 1$.

и (2). В двух предельных случаях имеем соответственно для контактов Хольма ($r \gg l$) $R(P) \propto (1 + P/P_0)^{-1/3}$, а для контактов Шарвина ($r \ll l$) — $R(P) \propto (1+P/P_0)^{-2/3}$.

На рис. 1 представлены зависимости $R(P)$ от давления при различных значениях параметра $\beta = (\alpha D P_0^{1/3})/l \approx (D/l)(P_0/E)^{1/3}$, определяемого соотношением между размером гранулы D и длиной свободного пробега электронов l, а также "затравочным" давлением P_0. Последнее определяет радиус области межгранульного контакта в отсутствие внешнего давления: $r(P_0) = \alpha(D/2)(P_0)^{1/3} \approx (D/2)(P_0/E)^{1/3}$. Для оценки параметра β заметим, что электронно-микроскопические исследования металлических нанокомпозитов показывают, что размеры межгранульных контактов в среднем на порядок меньше размеров гранул, что соответствует $P_0/E \sim 10^{-3}$. Длины пробега электронов в типичных металлах составляют 10–100 nm, так что $D/l \sim 0.1-1$ для гранул размером $\sim$ 10 nm. Таким образом, типичные значения $\beta \sim 1$. При этом, как видно из рис. 1, можно ожидать существенного (на 1–2 порядка) изменения сопротивления нанокомпозита при давлениях $P \sim 100P_0 \sim 0.1E$.

Представляет также интерес выяснить, как влияет давление на гигантское магнитосопротивление нанокомпозита с ферромагнитными гранулами. Вопрос о магнитосопротивлении MR отдельного наноконтакта между двумя ферромагнитными материалами рассмотрен в работе [8]. Величина $MR = (R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow})/R_{\uparrow\uparrow}$ определялась как относительное изменение сопротивления контакта при переходе от высокоомной конфигурации с антипараллельными магнитными моментами контактирующих гранул ($\uparrow\downarrow$) к более низкоомной конфигурации с параллельными магнитными моментами ($\uparrow\uparrow$). Квазиклассическая теория [8] предсказывает, что при переходе от баллистического режима ($l \gg r$) к диффузионному ($l \ll r$) магнитосопротивление падает примерно вдвое, а сама зависимость $MR(r/l)$ может быть аппроксимирована выражением

$$MR(r/l) = MR_0[1 - (1/\pi)\mathrm{arctg}(2r/l)], \tag{3}$$

где "баллистическое" магнитосопротивление MR_0 зависит от спиновой поляризации электронов проводимости в ферромагнитном металле и может достигать значений ~ 1 [9].

Подставляя (2) в (3), находим зависимость магнитосопротивления от давления

$$MR(P)/MR_0 = 1 - (1/\pi)\mathrm{arctg}[\beta(1 + P/P_0)^{1/3}]. \tag{4}$$

Наибольшие изменения магнитосопротивления с давлением происходят при $\beta \approx 1$. Соответствующая зависимость приведена на вставке рис. 1.

2. Диэлектрические нанокомпозиты

В диэлектрических нанокомпозитах мы имеем дело с прыжковой проводимостью, вычисление которой сводится к расчету эквивалентной сетки сопротивлений Миллера–Абрахамса $R_{ij} = R^0_{ij} \exp \xi_{ij}$, построенной на случайных узлах [10], которыми в данной задаче являются центры гранул. Для туннельных межгранульных переходов $\xi_{ij} = \delta_{ij}/\lambda + \varepsilon_{ij}/kT$, где $\lambda \sim \hbar/(mW)^{1/2}$ — длина волны электрона в диэлектрической матрице (W — высота туннельного барьера, практически совпадающая с полушириной запрещенной зоны диэлектрика), ε_{ij} — кулоновская энергия перехода (изменение энергии системы в результате электронного перехода $i \to j$), $\delta_{ij} = r_{ij} - (a_i - a_j)$ — ближайшее расстояние между i-й и j-й гранулами с радиусами a_i и a_j соответственно, расстояние между центрами которых равно r_{ij}.

Как уже указывалось, наиболее существенны переходы между соседними гранулами, одна из которых заряжена, а другая нейтральна. При одинаковом размере ($a_i = a_j = D/2$) сферических гранул $\varepsilon_{ij} = 0$.[1] Поэтому $\xi_{ij} = \delta_{ij}/\lambda = (r_{ij} - D)/\lambda$, $R_{ij} = R^0_{ij}\exp[(r_{ij} - D)/\lambda]$ и задача сводится к задаче сфер [10]. Удельное сопротивление системы в этом случае определяется известным соотношением $\rho = \rho_0 \exp[(r_c - D)/\lambda]$, где $r_c = 0.865 N_0^{-1/3}$, $N_0 = (6x/\pi)/\langle D^3\rangle$ — концентрация гранул со средним объемом $(\pi/6)\langle D^3\rangle$ в отсутствие внешнего давления. Если деформация не нарушает изотропии системы (например, при всестороннем сжатии), то ее действие эквивалентно изменению концентрации гранул и легко учитывается путем включения в это соотношение ее зависимости от давления $N(P)$. Пренебрегая деформацией металлических гранул нанокомпозита по сравнению с деформацией его "мягкой" матрицы, находим $N(P) = N_0[x + (1-x)(1-P/E)^3]^{-1}$, где E — модуль Юнга. Таким образом,

$$\rho(P)/\rho(0) = \exp\left\{\frac{0.865\left([x+(1-x)(1-P/E)^3]^{1/3}-1\right)}{N_0^{1/3}\lambda}\right\}$$
$$= \exp\left\{\left(\frac{\bar{D}}{\lambda}\right)\left(\frac{0.35}{x}\right)^{1/3}\right.$$
$$\left.\times\left([x + (1-x)(1-P/E)^3]^{1/3} - 1\right)\right\}, \tag{5}$$

где $\bar{D} = \langle D^3\rangle^{1/3}$.

Однако, вообще говоря, деформации приводят к нарушению изотропии системы. Так, например, при одноосном сжатии относительная деформация $u(\phi)$ в направлении, составляющем угол ϕ с направлением сжатия, зависит от этого угла и равна [11]

$$u(\phi) = -(1/E)[(1+\nu)\cos^2\phi - \nu]P, \tag{6}$$

где P — давление сжатия, E и ν — модуль Юнга и коэффициент Пуассона материала.[2] В соответствии с соотношением (6) одноосное сжатие сопровождается растяжением в поперечном (сжатию) направлении, т. е. система становится анизотропной: те межгранульные промежутки, которые были близки к направлению сжатия, сокращаются, а те, которые поперечны этому направлению — увеличиваются. С точки зрения перколяционной теории прыжковой проводимости, это эквивалентно случаю анизотропных волновых функций, когда [10]

$$\xi_{ij} = \left(\frac{x_{ij}^2 + y_{ij}^2}{\lambda_\perp} + \frac{z_{ij}^2}{\lambda_\parallel}\right)^{1/2}, \tag{7}$$

где x_{ij}, y_{ij} и z_{ij} — проекции вектора $\mathbf{r}_{ij}$ на оси x, y и z (направление сжатия). Здесь $\lambda_\perp$ и $\lambda_\parallel$ — характерные размеры эквивалентной волновой функции в соответствующих направлениях.

Далее для простоты рассмотрим лишь случай $x \ll 1$, когда концентрация гранул равна $N(P) = N_0 \times [(1-P/E)(1+\nu P/E)^2]^{-1}$. Из (7) видно, что действие давления, уменьшающего (увеличивающего) расстояние между гранулами, эквивалентно соответствующему увеличению (уменьшению) электронной длины волны. Поэтому

$$\lambda_\parallel = \lambda/(1 - P/E), \quad \lambda_\perp = \lambda/(1 + \nu P/E). \tag{8}$$

Учитывая, что в случае (7) анизотропия удельного сопротивления системы определяется соотношением $\rho_{zz}/\rho_{xx} = (\lambda_\perp/\lambda_\parallel)^2$ [10], находим, что при $P < E$ анизотропия сопротивления одноосно сжатого нанокомпозита невелика: $\rho_{zz}/\rho_{xx} = [(1-P/E)/(1+\nu P/E)]^2 \sim 1$.

[1] В общем случае $\varepsilon_{ij} \neq 0$, но это влияет лишь на температурную зависимость проводимости системы. В данной работе нас интересует исключительно зависимость проводимости от деформации при постоянной температуре.

[2] Имеются в виду пластмассы и резиноподобные материалы, для которых $E \sim 10^9 - 10^{10}$ dyn/cm^2 (фторопласт, полиэтилен, капроновая смола) и $E \sim 10^6 - 10^7$ dyn/cm^2 (резина).

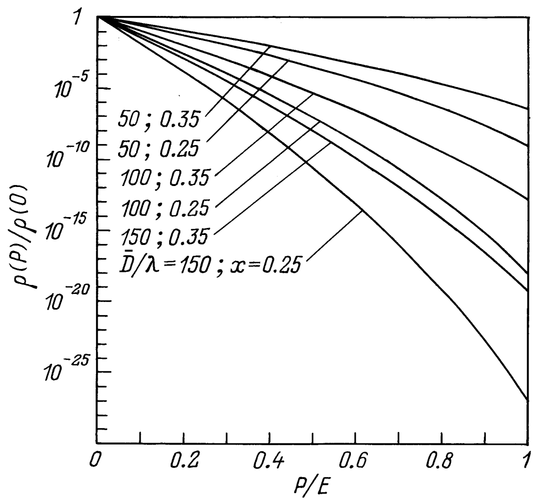

Рис. 2. Зависимости сопротивления $\rho(P)$ диэлектрического нанокомпозита от давления при различных значениях параметров $\bar{D}/\lambda$ и x.

При этом (слабоанизотропное) удельное сопротивление одноосно деформированного нанокомпозита равно $\rho = \rho_0 \exp(0.865/N_0^{1/3}\lambda^*)$, где $\lambda^* = (\lambda_\perp^2 \lambda_\|)^{1/3}$ [10]. Таким образом, в этом случае зависимость сопротивления от давления имеет вид

$$\rho(P) = \rho(0) \exp\left[\frac{0.865(1-P/E)^{1/3}(1+\nu P/E)^{2/3}}{N_0^{1/3}\lambda}\right]. \quad (9)$$

Оценим теперь, насколько велика "чувствительность" диэлектрического нанокомпозита с гранулами размером $D = 5-15$ nm к давлению, учитывая, что в типичном случае $\lambda \sim 0.2$ nm. Соответствующие зависимости сопротивления от давления представлены на рис. 2. Видно, что при $x = 0.25-0.35$ уже небольшие давления $(P \ll E)$ приводят к колоссальному изменению сопротивления системы.[3]

Таким образом, диэлектрические нанокомпозиты с резиноподобной матрицей представляют собой среду, электрические свойства которой чрезвычайно чувствительны к давлению. Это, очевидно, является следствие экспоненциально сильной зависимости вероятности межгранульного электронного туннелирования от расстояния между гранулами. Достаточно сильным изменениям под действием давления должен быть подвержен и ряд других физических характеристик подобных материалов и, в частности, их оптические, акустические и тепловые свойства. Магнитные свойства подобных нанокомпозитов с ферромагнитными гранулами могут очень сильно зависеть от давления вследствие изменения межгранульного магнитного взаимодействия. Все эти вопросы требуют специального рассмотрения.

[3] Для резиноподобной матрицы условие $P/E \sim 1$ достигается уже при давлении $P \sim 1$ atm.

Список литературы

[1] Е.З. Мейлихов. ЖЭТФ, **115**, 1484 (1999).
[2] A. Gavrin, C.L. Chein. J. Appl. Phys. **73**, 6949 (1993).
[3] Е.З. Мейлихов. ЖЭТФ **116**, 2182 (1999).
[4] J.S. Moodera, L.R. Kinder, T.M. Wong, R. Meservey. Phys. Rev. Lett. **74**, 3273 (1995).
[5] http://www.peratech.co.uk.
[6] A. Mikrajuddin, F.G. Shi, H.K. Kim, K. Okuyama. Mat. Sci. in Semicond. Processing **2**, 321 (1999).
[7] Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. Теория упругости. Наука, М. (1987).
[8] Б.П. Водопьянов, Л.Р. Тагиров. XXXII Всерос. совещ. по физике низких температур. Казань (2000). Доклад NS o16.
[9] J.S. Moodera, G. Mathon. J. Magn. Magn. Mater. **200**, 248 (1999).
[10] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, М. (1979).
[11] Л.М. Бреховских, В.В. Гончаров. Введение в механику сплошных сред. Наука, М. (1982).