

03,07,15

Использование метода гетерофазная структура-эффективная среда для определения электрических свойств гранулированного твердого тела

© У.З. Залибеков¹, Х.Х. Лосанов², Т.Р. Арсланов¹

¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова, Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, Махачкала, Россия

² Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

E-mail: uzvideo@inbox.ru

Поступила в Редакцию 18 августа 2024 г.

В окончательной редакции 27 сентября 2024 г.

Принята к публикации 29 сентября 2024 г.

Гранулированные соединения, состоящие из проводящих микро или нано включений, расположенных в диэлектрической матрице, демонстрируют целый ряд необычных свойств, происхождение которых напрямую связано с соотношением проводящих и не проводящих объемных фаз. В настоящей работе для прогнозирования электрических свойств гранулированного твердого тела — манганита $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (где А — двухвалентный элемент), была адаптирована аппроксимационная модель гетерофазная структура — эффективная среда, представляющая по своей сути синтез метода эффективной среды и теории протекания. Анализ транспортного поведения в рамках данной модели показал, что эффективная электропроводность гранулированной среды заметно возрастает с ростом доли объема, занимаемого сердцевинной гранулы относительно объема межгранульного пространства и поверхностного слоя. Полученные в работе результаты находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными для керамических образцов манганита $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$.

Ключевые слова: гранулированное твердое тело, электрическая проводимость, манганиты, эффективная среда.

DOI: 10.61011/FTT.2024.10.59075.241

1. Введение

В последние годы значительное внимание уделяется изучению свойств композиционных материалов с включениями металлических или полупроводниковых гранул в диэлектрической матрице [1,2]. Интерес к этим материалам обусловлен возможностью решения, как фундаментальных задач физики твердого тела, так и перспективами практического применения в современной электронной технике. Для композитов с малой концентрацией проводящей фазы, гранулы электрически изолированы друг от друга в объеме матрицы. Поэтому электрическая проводимость в таких материалах главным образом будет определяться диэлектрической компонентой. Гранулированные компоненты из ферромагнитных частиц в диэлектрической матрице обладают рядом уникальных физических свойств: гигантским и туннельным магнетосопротивлением, широким диапазоном изменения величины электрического сопротивления и т.д. [2–18].

В этой связи представляют интерес соединения, обладающими эффектом колоссального магнетосопротивления, в частности, манганиты со структурой перовскита типа $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, где А — двухвалентный элемент (Са, Ва, Sr, и т.д.), в которых фазовое расслоение исходного вещества формирует двухфазное состояние

с изолированными металлическими гранулами в матрице [9]. В подобных системах реализуется сильное взаимодействие электронной и спиновой подсистем с кристаллической решеткой, что демонстрирует проявление необычных магнитных, электрических, оптических и упругих свойств. Концентрация элемента А может меняться от 0 до 1, при этом физические свойства манганитов сильно изменяются. Система переходит через цепочку фазовых переходов с разнообразными типами упорядочения: магнитного, структурного, электронного. Большинство аномалий физических свойств в данных композитах отмечаются при концентрации металлической фазы вблизи порога перколяции, когда металлические гранулы формируют проводящую кластерную структуру в диэлектрической матрице [19]. В связи с этим, исследования электрических и структурных свойств композитов на основе ферромагнитных сплавов в диэлектрической матрице представляют перспективу физики твердого тела, физической электроники и материаловедения.

На сегодняшний день известные математические методы описания эффективных свойств многофазных сред основаны на теории гомогенизации [20–24]. Изначально в рамках этой теории рассматривался микромеханический анализ для определения статических эффективных свойств, таких как упругий модуль, магнитная

и диэлектрическая проницаемость [25–28]. Однако для композитных сред были предложены новые многомасштабные подходы с точки зрения элементарного объема. К подобным подходам относится „модель сборки сфер“, в которой область матрицы заполняется сферами разных размеров с сохранением объемного соотношения между фазами [29,30]. В модели „самосогласованного метода“ неоднородности среды представлены эллипсоидальными или цилиндрическими включениями с неизвестными упругими свойствами внутри бесконечного матричного пространства [25,31,32]. Большинство приложений теории гомогенизации эффективно адаптированы для пористых [33], ячеистых [34,35] и волоконистых [36]. В то же время использование данных аппроксимационных схем для описания электропроводности гранулированных композитов представляется ограниченным [37,38], что может указывать об отсутствии более удобного метода изучения подобных систем с различающимся материалом гранул.

В настоящей работе продемонстрирована возможность изучения электрических свойств и их закономерностей на примере типичного гранулированного манганита $La_{1-x}A_xMnO_3$. Для количественного описания электрических свойств нами использовалась аппроксимационная модель гетерофазная структура — эффективная среда (ГСЭС), являющийся синтезом метода эффективной среды и теории протекания. Предложенный ранее подход с использованием метода ГСЭС позволяет не только прогнозировать транспортное поведение сложных композитов, но и характеризовать теплофизические и термоэлектрические свойства вблизи полиморфных и сверхпроводящих переходов [39].

2. Анализ экспериментальных результатов в рамках модели ГСЭС

Согласно модели ГСЭС [39,40], эффективное удельное сопротивление ($\rho = 1/\sigma$, где σ — удельная проводимость), имеет следующий вид:

$$\rho = \Sigma \Delta_i \rho_i f_i / \Sigma \Delta_i f_i, \quad (1)$$

где $f_i = 3\rho / (A_i\rho + (3 - A_i)\rho_i)$, i — номер фазы, Δ_i — относительный объем фазы, A_i — коэффициент, учитывающий конфигурацию включений фазы. При коэффициенте $A_i = 0$ реализуется нитевидная конфигурация включений (параллельное соединение), при $A_i = 1$ — сферические включения, при $A_i = 3$ — слоистая конфигурация включений (последовательное соединение).

В качестве конкретного примера применения данной аппроксимационной модели использованы данные зависимости удельного сопротивления ρ при 100 К от диаметра гранул, для керамических образцов $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ из работы [8]. Размеры гранул в данной керамике варьировались от 20 нм до 10 мкм с температурой Кюри $T_C \sim 352$ К одинаковой для всех составов, что свидетельствовало об их однодоменном состоянии.

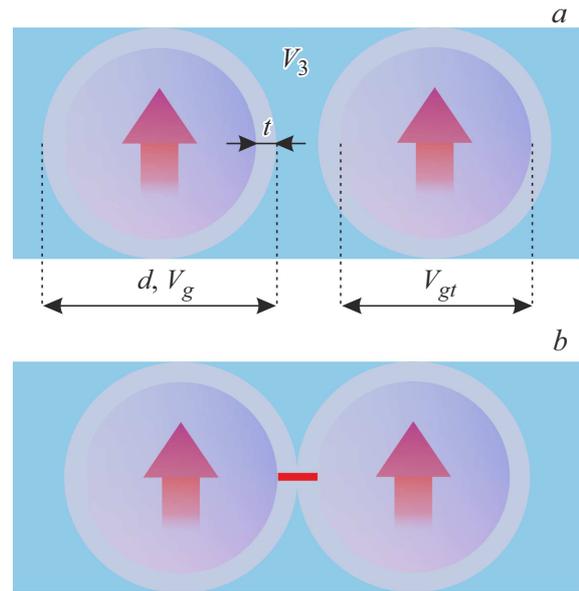


Рис. 1. Схематическое изображение гранулированной структуры манганита.

Обозначения d , V_g , V_{gt} , V_3 и t на рисунке (a) приводятся в тексте. Формирование магнитного туннельного барьера для гранул больших (микронных) размеров показано на рисунке (b). Вертикальные стрелки обозначают магнитные моменты для однодоменной структуры сердцевин гранул.

Соединения манганитов типа $La_{1-x}A_xMnO_3$ состоят из трех фаз: приповерхностного слоя гранулы, сердцевины гранулы и межгранульного пространства [41,42]. Приповерхностный слой гранулы представляет из себя диэлектрическую оболочку, находящуюся в контакте с межгранульным пространством. Сердцевина гранулы характеризуется металлической природой с предпочтительно ферромагнитным упорядочением. На рис. 1, a приводится наглядное изображение подобной гранулированной системы.

Согласно выражению (1), удельное сопротивление для исследуемой гранулированной структуры может быть записано в следующем виде:

$$\rho = (V_1\rho_1f_1 + V_2\rho_2f_2 + V_3\rho_3f_3) / (V_1f_1 + V_2f_2 + V_3f_3), \quad (2)$$

где нижние индексы (1, 2, 3) при V_i , ρ_i , f_i соответствуют фазам: приповерхностный слой — 1, сердцевина гранулы — 2, межгранульное пространство — 3. Произведение $\rho_3f_3 = 3/[A_3\sigma_3 + (3 - A_3)\sigma]$ при $\rho_3 \rightarrow \infty$ равняется: $\rho_3f_3 = 3\rho/(3 - A_3)$. Выражение для эффективного удельного сопротивления записывается следующим образом:

$$\rho^{eff} = (\rho_1\Delta_1B_2 + \rho_2\Delta_2B_1) / (\Delta_1B_2 + \Delta_2B_1) + (\Delta_3B_1B_2) / [(3 - A_3)(\Delta_1B_2 + \Delta_2B_1)], \quad (3)$$

где $B_1 = A_1\rho + (3 - A_1)\rho_1$ и $B_2 = A_2\rho + (3 - A_2)\rho_2$.

Объем куба, в который вписана гранула определяется как $V_d = d^3$ (d — диаметр гранулы). Объем гранулы с приповерхностным слоем V_g , объем гранулы без приповерхностного слоя V_{gt} и объем межгранульного пространства V_3 равняются соответственно:

$$\begin{aligned} V_g &= (4/3)\pi \cdot (d/2)^3, \\ V_{gt} &= (4/3)\pi \cdot [(d - 2t)/2]^3, \\ V_3 &= V_d - V_g, \end{aligned} \quad (4)$$

где t — толщина приповерхностного слоя гранулы.

Относительные объемы фаз приповерхностного слоя Δ_1 , сердцевины гранулы Δ_2 и межгранульного пространства Δ_3 соответственно имеют вид:

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= (V_g - V_{gt})/V_d, \\ \Delta_2 &= V_{gt}/V_d, \\ \Delta_3 &= (V_d - V_g)/V_d. \end{aligned} \quad (5)$$

Исходя из уравнений (2)–(5) толщина приповерхностного слоя может быть определена как:

$$t = (1/2)[1 - (\gamma/\alpha)^{1/3}]d, \quad (6)$$

где параметры α и γ определяются как

$$\alpha = (4/3)\pi \times [B_2(\rho - \rho_2) - B_1(\rho - \rho_1)]$$

и

$$\gamma = [8 - (4/3)\pi] \times [(B_1 B_2)/(3 - A_3)] - (4/3)\pi B_1(\rho - \rho_1),$$

соответственно. При значениях $\rho_1 \gg \rho \gg \rho_2$, толщина приповерхностного слоя гранулы $t \approx 0.03d$. Степень влияния размеров гранулы структурированного твердого тела определяется морфологией поверхности гранул и соотношением между объемами сердцевины гранул и приповерхностного слоя. К характеристическим параметрам гранулированного твердого тела относится отношение объема приповерхностного слоя к объему сердцевины гранулы:

$$\Delta = (V_g - V_{gt})/V_{gt} = (\alpha/\gamma) - 1 = [d/(d - 2t)]^3 - 1. \quad (7)$$

Исходя из экспериментальных данных, полученных для керамических образцов манганита $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ [8] и используя приведенные выше соотношения (6) и (7), рассчитаны зависимости относительного объема фазы Δ и толщины приповерхностного слоя гранулы t от диаметра гранулы, которые приведены на рис. 2. Полученные значения толщины приповерхностного слоя в нашем случае варьировались от 2.3 до 6.3 нм с увеличением d от 20 нм до 1 μm , соответственно, что удовлетворяет диапазону экспериментально наблюдаемых данных для манганитов (от 1 до 5 нм [41]), в зависимости от их состава и условий синтеза. С увеличением d

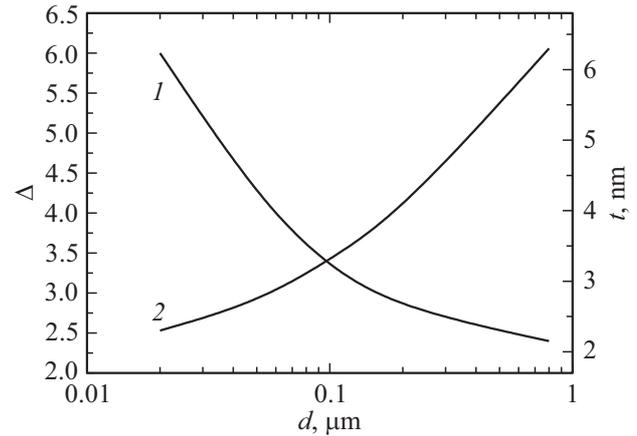


Рис. 2. Рассчитанные зависимости относительного объема фазы Δ (1) и толщины приповерхностного слоя гранулы t (2) от диаметра гранулы d .

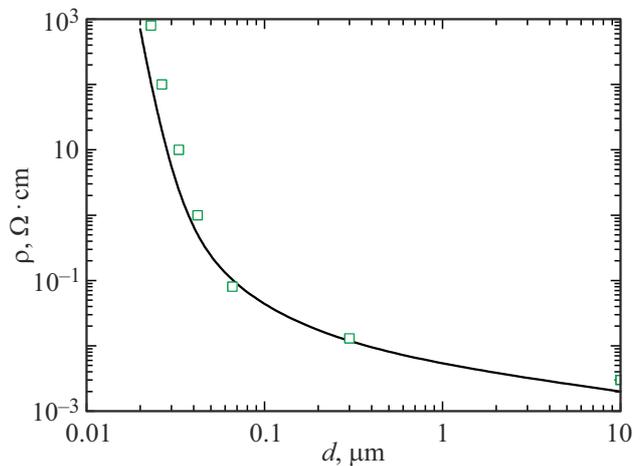


Рис. 3. Расчетная зависимость удельного сопротивления от диаметра гранул для гранулированных композитов (сплошная линия), и экспериментальные данные удельного сопротивления от диаметра d гранул (символы) для керамических образцов $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ [8].

от нано-размерного до субмикронного масштаба, относительный объем фазы начинает убывать в 2.5 раз, предлагая, что проводимость в таком случае должна улучшаться. Стоит учесть, что помимо соотношения параметров Δ и t , проводящие свойства манганитов, состоящих из больших (микронных) гранул, могут определяться еще и влиянием межгранульных контактных явлений. В таком случае приповерхностные слои гранул будет выполнять роль туннельного барьера между проводящими сердцевинами, тем самым в области контакта образуя магнитный туннельный переход (рис. 1, б). Однако, в зависимости от близости туннельных контактов, то есть степени „продавливания“ приповерхностных слоев, высока вероятность возникновения перехода от туннельного к металлическому типу проводимости, тогда как для нано-размерных гранул больше будет характерен полупроводниковый (изолирующий) тип проводимости.

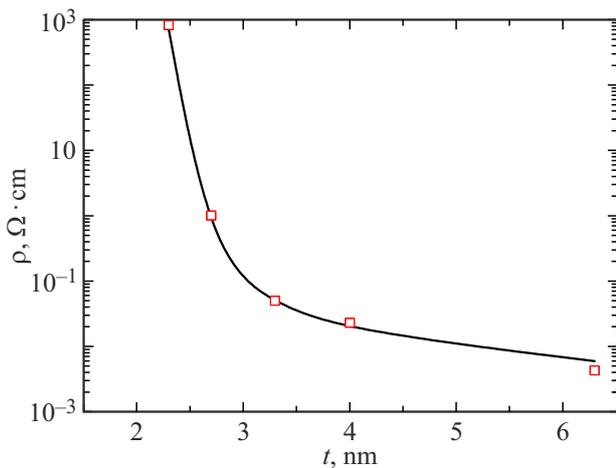


Рис. 4. Расчетная зависимость удельного сопротивления от толщины поверхностного слоя для гранулированных композитов (сплошная линия), представленная совместно с экспериментальными данными (символы) для керамических образцов $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ [8].

На рис. 3 приводится расчетная зависимость удельного сопротивления ρ гранулированного композита от диаметра гранул в диапазоне $0.01\text{--}10\ \mu\text{m}$, а также данные зависимости $\rho(d)$ для керамических образцов $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, взятые из работы [8]. Как следует из данной зависимости поведение удельного сопротивления с изменением диаметра гранул показывает почти на три порядка изменение величины ρ . Это также указывает на то, что эффективная проводимость системы будет увеличиваться для более крупных гранул из-за образования перколяционных цепей. Кроме того, зависимость $\rho(t)$ показывает похожее поведение, как это следует из рис. 4. Аналогичным образом в работ [8] авторы рассматривают межгранульное сопротивление R_g , которое является возрастающей функцией в зависимости от t , и связано как $R_g \sim t\varphi^{1/2}$ и $\varphi = 0.3\ \text{V}$ (φ — высота барьерного слоя). Однако из-за ограниченного набора данных $t < 1.5\ \text{nm}$ невозможно сопоставить результаты наших расчетов с экспериментальной зависимостью $R_g(t)$. Заметим, что прогнозируемое поведение зависимости удельного сопротивления от d , в рамках модели ГСЭС, находится в хорошем согласии с экспериментальными результатами, что еще раз указывает на эффективность применения данной модели.

3. Заключение

В заключение отметим, что использование аппроксимационной модели ГСЭС, на примере гранулированного композита $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, показало, что с увеличением диаметра гранул и убыванием Δ , т.е. чем больше доля объема, занимаемого сердцевинной гранулы относительно объема приповерхностного слоя, тем больше эффективная электропроводность гранулированных композитов. Полученные зависимости $V_r(d)$ и $t(d)$

можно использовать не только для определения электрических свойств широкого класса манганитов типа $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, но также и для многих других гранулированных сред по типу „ядро—оболочка“ [43,44].

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства высшего образования и науки РФ (FMSW-2022-0003) и посвящается светлой памяти М.И. Даунова.

Список литературы

- [1] В.Ф. Гантмахер, Физматлит, М. (2013). 288 с.
- [2] I.S. Beloborodov, A.V. Lopatin, V.M. Vinokur, K.B. Efetov. *Rev. Mod. Phys.* **79**, 469 (2007).
- [3] T. Yajima, Y. Hikita, H.Y. Hwang. *Nature Materials* **10**, 198 (2011).
- [4] A. Chanthbouala, A. Crassous, V. Garcia, K. Bouzehouane, S. Fusil, X. Moya, J. Allibe, B. Dlubak, J. Grollier, S. Xavier, C. Deranlot, A. Moshar, R. Proksch, N.D. Mathur, M. Bibes, A. Barthélémy. *Nature Nanotechnology* **7**, 101 (2012).
- [5] А.Б. Дровосек, Н.М. Крейнс, А.С. Баркалова, С.Н. Николаев, А.В. Ситников, В.В. Рыльков. *Письма в ЖЭТФ* **112**, 2, 88 (2020).
- [6] А.И. Абрамович, А.В. Мичурин. *ФТТ* **42**, 11, 2052 (2000).
- [7] V.G. Kravets, L.V. Poperenko, A.F. Kravets. *Phys. Rev. B* **79**, 144409 (2009).
- [8] I.I. Balcells, J. Fontcuberta, B. Martinez, X. Obradors. *Phys. Rev. B* **58**, R14697 (1998).
- [9] А.Г. Гамзатов, С.А. Гудин, Т.Р. Арсланов, М.Н. Маркелова, А.Р. Кауль. *Письма в ЖЭТФ* **115**, 4, 218 (2022).
- [10] O. Vitayaya, P.Z.Z. Nehan, D.R. Munazat, M.T.E. Manawan, B. Kurniawan. *RSC Adv.*, **14**, 18617 (2024).
- [11] Y.E. Kalinin, A.V. Sitnikov, V.A. Makagonov, V.A. Foshin, M.N. Volochaev, I.M. Pripechenkov, N.N. Perova, E.A. Ganshina, V.V. Rylkov, A.B. Granovsky. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **604**, 172287 (2024).
- [12] С.Н. Николаев, К.Ю. Черноглазов, А.В. Емельянов, А.В. Ситников, А.Н. Талденков, Т.Д. Пацаев, А.Л. Васильев, Е.А. Ганьшина, В.А. Демин, Н.С. Аверкиев, А.Б. Грановский, В.В. Рыльков. *Письма в ЖЭТФ*, **118**, 1, 46 (2023).
- [13] G. Suchaneck, E. Artukh, G. Gerlach. *Phys. Status Solidi B*, **259**, 2200012 (2022).
- [14] L.N. Lau, X.T. Hon, Y. J. Wong, K.P. Lim, N.H. Kamis, M.M. Awang Kechik, S.K. Chen, N.B. Ibrahim, M.K. Shabdin, M. Miryala, A.H. Shaari. *Appl. Phys. A* **129**, 297 (2023).
- [15] F. Xie, Y. Zhang, Z. Wu, Z. Qin, H. Ji, X. Liu, W. Hu. *Vacuum*, **200**, 110976 (2022).
- [16] H. Xu, K. Huang, C. Li, J. Qi, J. Li, G. Sun, F. Wang, H. Li, Y. Sun, C. Ye, L. Yang, Y. Pan, M. Feng, W. Lü, A. Materialia **238**, 118219 (2022).
- [17] Y. Li, Y. Li, J. Li, C. Wang, Q. Chen, H. Zhang. *Ceramics International*, **48**, 6 (2022).
- [18] A.V. Sitnikov, V.A. Makagonov, Y.E. Kalinin, S.B. Kushchev, V.A. Foshin, N.N. Perova, E.A. Ganshina, A.B. Granovsky. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **587**, 171154 (2023).
- [19] M. Baldini, T. Muramatsu, M. Sherafati, H. Mao, L. Malavasi, P. Postorino, S. Satpathy, V.V. Struzhkin. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **112**, 35, 10869 (2015).

- [20] S. Oller. Numerical simulation of mechanical behavior of composite materials. Cham: Springer International Publishing (2014).
- [21] C.C. Mei, J.L. Auriault, C.O. Ng. Advances in applied mechanics **32**, 277–348 (1996).
- [22] N. Charalambakis. Appl. Mech. Rev. **63**, 3, 030803 (2010).
- [23] A.L. Kalamkarov, I.V. Andrianov, V.V. Danishevskiy. Appl. Mech. Rev. **62**, 3, 030802 (2009).
- [24] S. Torquato, J. Kim. Phys. Rev. X, **11**, 021002 (2021).
- [25] B.J. Budiansky. Mech. Phys. Solids **13**, 223 (1965).
- [26] Z. Hashin, S.A. Shtrikman. J Appl Phys. **33**, 3125 (1962).
- [27] S. Torquato. Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties. Springer-Verlag, New York, (2002).
- [28] G.W. Milton. The Theory of Composites. Cambridge University Press, Cambridge, England (2002).
- [29] Z. Hashin. J Appl Mech. **29**, 143 (1962).
- [30] Z. Hashin. J Appl Mech. **50**, 481 (1983).
- [31] R. Hill. J Mech Phys Solids **13**, 213 (1965).
- [32] R.M. Christensen. Mechanics of composites materials. Wiley. New York (1979).
- [33] Q. Chen, G. Wang, M.J. Pindera. Composites Part B Engineering. **155**, 329 (2018).
- [34] S. Torquato, L.V. Gibiansky, M.J. Silva, et al. Int J Mech Sci. **40**, 71 (1998).
- [35] F. Greco, R. Luciano. Composites Part B Engineering. **42**, 382 (2011).
- [36] K.P. Babu, P.M. Mohite, C.S. Upadhyay. Int J Solids Struct. **130–131**, 80–104 (2018).
- [37] G. Wang, Q. Chen, M. Gao, et al. Nanotechnol. Rev. **9**, 1–16 (2020).
- [38] A.K. Sen, S. Torquato. Phys Rev B, **39**, 4504 (1989).
- [39] И.К. Камиллов, М.И. Даунов, А.Ю. Моллаев, С.Ф. Габитов, ФТТ, **55**, 6, 1152–1156 (2013).
- [40] M.I. Daunov, I.K. Kamilov, R.K. Arslanov, D.M. Daunova, S.F. Gabibov, J. Phys.: Condens. Matter. **15**, 2335 (2003).
- [41] Н.В. Волков. УФН **182**, 263 (2012).
- [42] C. Grimaldi. Phys. Rev. B **89**, 214201 (2014).
- [43] T. Zhang, X.P. Wang, Q.F. Fang, X.G. Li, Appl. Phys. Rev. **1**, 031302 (2014).
- [44] T. Zhang, H. Zhu, C. Guo. Constr Build Mater. **300**, 124289 (2021).

Редактор А.Н. Смирнов