

ПРОВОДИМОСТЬ КОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФЕРРОМАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ. РОЛЬ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

М. А. Кожушнер^{а}, Л. И. Трахтенберг^{а,б**}*

^а *Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

^б *Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
105064, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 6 апреля 2010 г.

Развита теория проводимости металлосодержащих нанокomпозитов. Получено выражение для константы скорости туннелирования электрона между наночастицами. Возможны три режима протекания тока — для случаев слабого, сильного и сверхсильного электрических полей. Распределение электронов, получившихся в результате ионизации нейтральных наночастиц, в режиме слабого поля оказывается практически равновесным. С использованием такого распределения электронов и связи расстояния между соседними частицами с их радиусами рассчитана проводимость для этого режима. Найдено выражение для удельной электропроводности в зависимости от температуры и магнитного поля (для ферромагнетиков) с учетом распределения по радиусам и объемной плотности наночастиц.

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в связи с развитием работ по спинтронике (см., например, обзор [1]) заметно возрос интерес к изучению проводимости композитов, состоящих из изолятора, в частности, органического полимера, и ферромагнитных наночастиц. В таких системах наблюдается заметное уменьшение сопротивления (на десятки процентов) в достаточно сильных магнитных полях. Это явление было названо гигантским магнитным сопротивлением (ГМС). Впервые оно наблюдалось в композите $\text{SiO}_2 + \text{Ni}$, где изменение сопротивления в магнитном поле было меньше 1% [2, 3]. В другом композите $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Co}$ ГМС оказалось существенно выше — 10% при комнатной и 20% при гелиевой температуре [4, 5]. Также сообщалось [6, 7] о наблюдении ГМС равного 20% при комнатной температуре в системе полипарацетилена + Fe.

В работе [8] была развита теория проводимости композита, состоящего из разделенных изолятором металлических наночастиц. Механизм проводимости

заключался в туннелировании электрона между частицами, причем температурная зависимость проводимости для режимов слабого и сильного полей определялась энергией ионизации наночастиц. Сопротивление композита в магнитном поле изучалось в работе [3], при этом проводилось усреднение элементарной туннельной проводимости (проводимость между соседними ферромагнитными частицами) по направлениям их магнитных моментов. Расчет зависимости сопротивления композита от магнитного поля проводился в работе [3], где элементарная туннельная проводимость между соседними ферромагнитными частицами усреднялась по направлениям магнитных моментов этих частиц. Обзор как экспериментальных, так и теоретических работ, в которых изучалось ГМС в неорганических композитах, представлен в статье [9].

В данной работе обсуждается проводимость нанокomпозита (диэлектрик + металл) в случае слабого электрического поля, найдена зависимость удельного сопротивления от приложенного напряжения и температуры, а также получено строгое выражение для зависимости ГМС от величины магнитного поля. Предполагается макрооднородность распределения наночастиц по объему, которая возникает, на-

*E-mail: ma_Kozhushner@yahoo.com

**E-mail: trakh@cc.nifhi.ac.ru

пример, при одновременном осаждении на подложку молекул мономера и металла с последующей полимеризацией [6, 7], в отличие от метода ионной имплантации металла [8, 9], где такая однородность отсутствует. Здесь рассматривается случай произвольного распределения наночастиц по радиусам. Для получения зависимости удельной проводимости от распределения по радиусам объемной плотности наночастиц, температуры и магнитного поля (для ферромагнетиков) использована связь расстояния между соседними частицами с их радиусами.

В диэлектрике нет собственных подвижных носителей, поэтому туннелирование электрона или дырки происходит между двумя наночастицами металла, или между электродом и частицей. Возможен также термоактивированный перенос зарядов между наночастицами, т. е. либо свободный электрон появляется в зоне проводимости благодаря тепловому возбуждению с уровня Ферми частицы, либо дырка создается при забросе электрона из валентной зоны на уровень Ферми. Здесь предполагается, что термоактивированный ток очень мал, так как уровень Ферми наночастицы далек от этих зон.

Каждую наночастицу можно рассматривать как промежуточный электрод, если электрон при попадании на нее теряет когерентность. При этом частица с добавленным электроном является равновесной. Характерное время установления равновесия легко оценить. Для электрона с энергией ε больше энергии Ферми ε_F среднее сечение рассеяния σ_0 на других электронах металла составляет примерно 10^{-15} см². В результате такого рассеяния его импульс и энергия меняются, а средняя разница между энергией электрона, совершившего туннельный переход, и энергией Ферми частицы составляет $\delta\varepsilon = \max\{eU, k_B T\}$, где e — заряд электрона, а U — разность потенциалов соседних наночастиц. Вследствие принципа Паули существенно уменьшается число рассеивающихся электронов, оно пропорционально $(\delta\varepsilon/\varepsilon_F)^2$. Появление такого множителя связано с тем, что относительное число электронов, на которых может рассеиваться добавочный электрон, пропорционально $(\delta\varepsilon/\varepsilon_F)$, а число состояний, куда могут переходить изменившие свою энергию при столкновении электроны, также пропорционально $(\delta\varepsilon/\varepsilon_F)$ [10]. Характерное обратное время релаксации энергии и импульса электрона, совершившего переход, имеет вид

$$\tau_U^{-1} \approx n v \sigma_0 (\delta\varepsilon/\varepsilon_F)^2,$$

где n — плотность электронов в металле, $v =$

$= \sqrt{2\varepsilon_F/m^*}$ — скорость электрона на поверхности Ферми (m^* — эффективная масса электрона).

Единственный способ покинуть исходную наночастицу — это туннелирование электрона на соседнюю наночастицу. Вероятность в единицу времени переноса (W) следует сравнивать с величиной τ_U^{-1} , которая при обычной плотности электронов в металле $n \approx 10^{22}$ см⁻³, $v \approx 10^8$ см/с и $\delta\varepsilon \approx 10^{-3}$ эВ (порядка $k_B \cdot 10$ К) составляет примерно 10^9 с⁻¹. Это на несколько порядков превышает W даже для сравнительно малых расстояний между поверхностями соседних частиц $l \approx 1$ нм. Характерное время релаксации спина электрона приблизительно равно τ_U . Таким образом, электрон до выхода из частицы успевает отрелаксировать, а энергетические и спиновые характеристики электрона, продолжающего ток, определяются только равновесными характеристиками частицы-электрода.

Вместе с тем, если радиус r наночастиц настолько мал, что расстояние между одноэлектронными уровнями $\eta > (\delta\varepsilon, k_B T)$, то электрон, туннелирующий с соседней частицы, не захватывается. Таким образом, происходит промежуточное рассеяние электрона на малой частице при туннелировании электрона между большими наночастицами. При этом направление спина может измениться за счет обменного взаимодействия с электронами частицы-рассеивателя, а его энергия не меняется. При радиусе частицы $r \leq 1.5$ нм величина $\eta \geq k_B T_c$ [11] (T_c — комнатная температура).

Поляризация большинства электронов, выходящих из наночастицы, совпадает с поляризацией их источника [1, 9]. Другими словами, туннелирующие электроны имеют спин, параллельный полному магнитному моменту исходной частицы, и его спин в процессе переноса, как правило, не меняется. Поэтому туннельный ток, как и константа скорости переноса, пропорционален произведению плотностей состояний электронов с одинаковым направлением спина в исходной и конечной ферромагнитных частицах. При увеличении магнитного поля возрастает число наночастиц, намагниченности которых выстраиваются параллельно полю. Это и увеличивает произведение плотностей состояний, и соответственно ток, а вместе с ним и проводимость.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ ТУННЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ ЭЛЕКТРОНА

Процесс протекания тока по композиту состоит из туннельных переходов электрона между сосед-

ними наночастицами, которые могут быть как заряженными, так и нейтральными. Здесь рассматриваются достаточно большие металлические частицы с $r \geq 2$ нм. В таких наночастицах магнитный момент, приходящийся на один атом ферромагнитной частицы, и уровень Ферми ε_F практически не зависят от их размера [11–13]. Здесь уровень Ферми — это наиболее низкая энергия добавочного электрона в наночастице при нулевой температуре. Энергию электронов будем отсчитывать от нулевого вакуумного уровня, т. е. $\varepsilon_F < 0$. При рассматриваемых радиусах частиц расстоянием между их электронными уровнями вблизи ε_F , которое составляет порядка 10^{-3} эВ, здесь пренебрегается. Следовательно, перенос добавочного электрона по нейтральным частицам (скачки первого рода) не требует теплового возбуждения и может происходить даже при низкой температуре.

Иначе обстоит дело при переносе электрона с нейтральной частицы. Перенос электрона с нейтральной на бесконечно удаленную частицу требует затраты энергии

$$\varepsilon_+ = e^2/\zeta r, \quad (1)$$

которая равна работе против кулоновских сил притяжения удаляемого электрона и ставшей положительной наночастицы. Отметим, что основное падение напряжения происходит на близких к заряженной частице расстояниях, где поле ослабляется диэлектрической проницаемостью изолятора (ζ). Только на расстояниях, существенно превышающих расстояния между частицами, поле начнет ослабляться полной диэлектрической проницаемостью композита с учетом вклада металлических наночастиц, но этот вклад в ε_+ невелик.

Перенос электрона между двумя нейтральными наночастицами с радиусами r_i и r_f (скачки второго рода) сопровождается возникновением положительной и отрицательной частиц. При этом требуется несколько меньшая энергия по сравнению с (1):

$$\varepsilon_{\pm} \approx \frac{e^2}{\zeta} \left[\frac{1}{r_i} - \frac{1}{d} - \frac{r_i^3}{2d^2(d^2 - r_i^2)} - \frac{r_f^3}{2d^2(d^2 - r_f^2)} \right]. \quad (2)$$

Здесь учтено кулоновское взаимодействие зарядов частиц (d — расстояние между центрами наночастиц) — второе слагаемое в квадратных скобках и поляризационное взаимодействие зарядов с электронной системой частиц — третье и четвертое слагаемые [14]. С увеличением отношения $d/r_{i,f}$ точность соотношения (2) растет. При характерных величинах $r_{i,f} = 2.5$ нм, $d = 8$ нм, $\zeta = 1.5$ энергия $\varepsilon_{\pm} \approx 0.25$ эВ,

т. е. скачки второго рода требуют значительной тепловой активации.

Следует учитывать еще один тип прыжка электрона — с нейтральной частицы на соседнюю положительно заряженную частицу (скачок третьего рода), что соответствует перемещению положительного заряда — дырки в обратном направлении. Он является активационным, если

$$\delta\varepsilon_+ \approx \frac{e^2}{\zeta r_i} - \frac{e^2}{\zeta r_f} > kT, \quad (2a)$$

т. е. если радиус начальной частицы меньше радиуса конечной. Как правило, характерный разброс радиусов $\delta r < \bar{r}$ [7, 12, 15], тогда можно пренебречь $\delta\varepsilon_+$ по сравнению с энергией ε_{\pm} , которая и определяет температурную зависимость сопротивления.

3. ВЕРОЯТНОСТЬ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ

Найдем вероятность в единицу времени туннелирования электрона между двумя ферромагнитными наночастицами с направлениями полных магнитных моментов, задаваемых углами (θ_i, φ_i) и (θ_f, φ_f) , где θ_k — угол между моментом и направлением магнитного поля, а φ_k — азимутальный угол в плоскости, перпендикулярной полю ($k = i, f$). Амплитуда вероятности туннельного переноса электрона из состояния i в состояние f имеет вид [16, 17] (здесь и в дальнейшем используется атомная система единиц):

$$A_{i,f} = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \sum_{\sigma} \psi_i(\mathbf{r}'; \varepsilon, \nu_i) \chi_i(\sigma) \times \\ \times U_i(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \varepsilon) U_f(\mathbf{r}) \psi_f(\mathbf{r}; \varepsilon, \nu_f) \chi_f(\sigma). \quad (3)$$

Здесь для начального состояния электрона $\psi_i(\mathbf{r}'; \varepsilon, \nu_i) \chi_i(\sigma)$ — одноэлектронная волновая функция, ε — энергия, отсчитываемая от нулевого вакуумного уровня, ν_i — орбитальные квантовые числа состояния, χ_i — спиновая волновая функция. Спин квантуется по проекциям на направление полного магнитного момента частицы μ_i , а проекция спина σ принимает два значения равные $\pm 1/2$. Для конечного состояния электрона вводятся аналогичные обозначения. В выражении (3) суммирование происходит по спиновым индексам электрона, $U_{i,f}$ — потенциальная энергия электрона в исходной и конечной частицах, а $G(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \varepsilon)$ — одноэлектронная функция Грина свободных электронов (здесь и далее используется атомная система единиц):

$$G(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \varepsilon) = -\frac{1}{2\pi|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \exp\{-\kappa|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|\}, \quad (4)$$

$$\kappa = \sqrt{2|\varepsilon|}. \quad (5)$$

Влияние на туннельный перенос электрона находящегося между наночастицами молекул заключается в так называемом мостиковом эффекте (bridge effect). Он приводит к заметному уменьшению величины κ в показателе экспоненты (4) [16–18]. Есть два механизма мостикового эффекта. Первый механизм может быть связан с вкладом в функцию Грина электронных и дырочных состояний в зоне проводимости и валентной зоне изолятора, в котором находятся частицы [17], а второй — с подбарьерным рассеянием электрона на атомах промежуточных молекул [18]. В результате влияние среды сводится к замене в формуле (4) параметра κ (5) на мостиковый показатель $\beta(\varepsilon) < \kappa$ [16–18].

В начальном и конечном состояниях спиновые волновые функции квантуются по разным осям (μ_i и μ_f), которые не обязательно параллельны. Согласно работе [19], если угол между магнитными моментами наночастиц равен Θ , то

$$\begin{aligned} \chi_{f+} &= \cos\left(\frac{\Theta}{2}\right) \chi_{i+} + i \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \chi_{i-}, \\ \chi_{f-} &= i \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \chi_{i+} + \cos\left(\frac{\Theta}{2}\right) \chi_{i-}. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь для проекций спина $\pm 1/2$ на направления магнитных моментов в индексах спиновых волновых функций начального и конечного состояний вводятся обозначения «+» и «-». Учитывая, что для разных проекций спина спиновые волновые функции ортогональны, из выражений (3)–(6) следует, что

$$\begin{aligned} A_{i+,f+} &= B(\varepsilon, \nu_i, \nu_f) \exp\left\{-\frac{\beta(\varepsilon)}{l}\right\} \cos\left(\frac{\Theta}{2}\right), \\ A_{i+,f-} &= iB(\varepsilon, \nu_i, \nu_f) \exp\left\{-\frac{\beta(\varepsilon)}{l}\right\} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right), \\ A_{i-,f+} &= iB(\varepsilon, \nu_i, \nu_f) \exp\left\{-\frac{\beta(\varepsilon)}{l}\right\} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right), \\ A_{i-,f-} &= B(\varepsilon, \nu_i, \nu_f) \exp\left\{-\frac{\beta(\varepsilon)}{l}\right\} \cos\left(\frac{\Theta}{2}\right), \end{aligned} \quad (7)$$

где l — минимальное расстояние между поверхностями соседних частиц. Функция $B(\varepsilon, \nu_i, \nu_f)$ в амплитудах (7) имеет вид

$$\begin{aligned} B(\varepsilon, \nu_i, \nu_f) &= - \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \times \\ &\times \sum_{\sigma} \psi_i(\mathbf{r}'; \varepsilon, \nu_i) U_i(\mathbf{r}') \frac{1}{2\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \times \\ &\times \exp\{-\beta(\varepsilon)[|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| - d]\} U_f(\mathbf{r}) \psi_f(\mathbf{r}; \varepsilon, \nu_f). \end{aligned} \quad (7a)$$

Используя стандартную процедуру перехода от амплитуд к вероятности в единицу времени (W), нетрудно записать для переноса электрона из состояния $\{\varepsilon, \nu_i, \sigma_i\}$ в любое состояние во второй наночастице с той же энергией ε и проекцией спина σ_f следующее выражение:

$$\begin{aligned} W(\{\varepsilon, \nu_i, \sigma_i\} \rightarrow \{\varepsilon, \nu_f, \sigma_f\}) &= 2\pi \left\{ |A_{\sigma_i, \sigma_f}|^2 \right\}_{\nu_i} \times \\ &\times \rho_{f, \sigma_f}(\varepsilon) f_i(\varepsilon - \varepsilon_F, T) (1 - f_f(\varepsilon - \varepsilon_F + U_{if}, T)). \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь проведено усреднение по начальному равновесному распределению по энергии электронов в частицах, индекс u фигурной скобки обозначает суммирование по этой величине, а амплитуды A_{σ_i, σ_f} даны в формулах (7). Как обычно, функция $\rho_{f, \sigma_f}(\varepsilon)$ — плотность состояний электронов в частице f с проекцией спина σ_f , а функция $f(\varepsilon - \varepsilon_F, T)$ — равновесная фермиевская функция распределения электронов в металле:

$$f(\varepsilon - \varepsilon_F, T) = \left\{ 1 + \exp\left\{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}\right\} \right\}^{-1}. \quad (9)$$

В формуле (8) U_{if} — это разность потенциалов внешнего поля между f -й и i -й частицами; уровень Ферми в f -й частице смещен вниз на величину U_{if} .

В выражении (8) для вероятности переноса электрона в единицу времени следует еще учесть поляризационное взаимодействие зарядов со средой, т. е. реорганизацию среды при туннельном переносе электрона [20, 21]. Учет этого взаимодействия приводит к тому, что в вероятности переноса заряда между состояниями с одинаковой начальной и конечной энергиями появляется множитель $\exp\{-E_r/4kT\}$, где $E_r \sim (\zeta - 1)^2$ — энергия реорганизации среды. В неполярной среде, которая здесь рассматривается, энергия реорганизации мала, так как ζ близко к единице.

Усредняя правую часть формулы (8) по ν_i и интегрируя по энергии, получаем полный поток электронов с начальной проекцией спина σ_i и конечной σ_f :

$$\begin{aligned} P(\sigma_i \rightarrow \sigma_f) &= 2\pi \int d\varepsilon \left\{ |A_{\sigma_i, \sigma_f}(\varepsilon)|^2 \right\}_{\nu_i \nu_f} \times \\ &\times \rho_{i, \sigma_i}(\varepsilon) \rho_{f, \sigma_f}(\varepsilon) f_i(\varepsilon - \varepsilon_F, T) \times \\ &\times (1 - f_f(\varepsilon - \varepsilon_F + U_{if}, T)). \end{aligned} \quad (10)$$

Наличие фермиевских функций распределения (9) в формуле (10) приводит к тому, что подынтегральное выражение заметно отличается от нуля лишь при энергиях $|\varepsilon - \varepsilon_F| \leq \max(kT, U_{if})$. Эта область гораздо меньше характерного масштаба энергий, на котором существенно меняются функции

$A_{\sigma_i, \sigma_f}(\varepsilon)$ и $\rho_{i, f}(\varepsilon)$ в интеграле (10). Это следует из того, что энергетическая зависимость амплитуды $A_{\sigma_i, \sigma_f}(\varepsilon)$ определяется в основном туннельной экспонентой в формулах (7). При этом изменение показателя экспоненты на единицу соответствует величине $\delta\varepsilon_A \sim 2\kappa/l \approx 1/l$ (здесь, как и ранее, используются атомные единицы). Если положить $l = 40$ (около 2 нм), то энергетический масштаб $\delta\varepsilon_A \approx 0.7$ эВ. Такого же порядка характерный масштаб изменения функции $\rho_{i, f}(\varepsilon)$.

Поскольку разность потенциалов между соседними наночастицами U_{if} обычно не превышает десятых вольта, в подынтегральном выражении (10) можно использовать значения функций $A_{\sigma_i, \sigma_f}(\varepsilon)$ и $\rho_{i, f}(\varepsilon)$ при энергии ε_F . Точно так же можно не учитывать влияния на туннельный барьер кулоновского взаимодействия туннелирующего электрона с заряженными частицами, между которыми совершается перенос. Тогда

$$P(\sigma_i \rightarrow \sigma_f) = 2\pi \left\{ |A_{\sigma_i, \sigma_f}(\varepsilon_F)|^2 \right\}_{\nu_i \nu_f} \times \\ \times \rho_{i, \sigma_i}(\varepsilon_F) \rho_{f, \sigma_f}(\varepsilon_F) \int d\varepsilon f_i(\varepsilon - \varepsilon_F, T) \times \\ \times (1 - f_f(\varepsilon - \varepsilon_F + U_{if}, T)). \quad (11)$$

Полный ток между соседними частицами получается, если выражение (11) просуммировать по всем возможным направлениям спинов электронов.

4. РАВНОВЕСНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ И ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В СЛУЧАЕ СЛАБОГО ПОЛЯ

Рассмотрим режим слабого электрического поля, который отвечает неравенству

$$U_{if}/kT \ll 1. \quad (12)$$

Среднее значение разности потенциалов между соседними наночастицами

$$\bar{U}_{if} = \frac{U}{L} \bar{d}, \quad (13)$$

где U — напряжение на электродах, L — расстояние между ними, d — среднее расстояние между центрами соседних наночастиц. При обычных $L \geq 10$ мкм, d — несколько нанометров и U порядка 10 В неравенство (12) нарушается лишь при очень низких температурах. При выполнении этого неравенства ненаправленный перенос электронов и дырок между частицами в результате скачков первого и третьего рода, обеспечивающий тепловую диффузию зарядов

по системе, происходит гораздо интенсивнее, чем дающий ток упорядоченный перенос электронов под действием поля. Следовательно, необходимо найти равновесную концентрацию добавочных электронов и дырок на частицах с учетом того, что возникновение этих электронов происходит в результате скачков второго рода, а затем рассчитать элементарные токи с использованием формулы (11).

Найдем равновесную концентрацию заряженных наночастиц, для чего воспользуемся стандартными методами статистической физики [22] с учетом распределения частиц по размерам. Энергия добавочного электрона на любой нейтральной частице равна примерно ε_F , т. е. постоянна, в то время как энергия положительно заряженной частицы $\varepsilon_+(r)$ зависит от радиуса частицы r (см. формулу (1)). Пусть в системе имеется k сортов частиц с радиусами r_i ($i = 1, 2, 3, \dots, k$) с относительными концентрациями c_i и концентрациями заряженных частиц c_{i+} и энергиями $\varepsilon_{+i} = 1/\zeta r_i$. Полная концентрация положительно заряженных частиц $c = \sum_{i=1}^k c_{i+}$, конечно, равна концентрации отрицательных частиц.

Часть статистической суммы системы, зависящая от c и c_{i+} , может быть записана в следующем виде:

$$Z(c, \{c_{i+}\}, T) = \\ = C_N^{cN} \prod_{i=1}^k C_{c_i N}^{c_{i+} N} \exp \left\{ -\frac{c_{i+} N \varepsilon_{+i}}{kT} \right\}. \quad (14)$$

Здесь $C_{c_i N}^{c_{i+} N}$ — число сочетаний из $c_i N$ по $c_{i+} N$ — число способов, которыми можно распределить $c_{i+} N$ положительно заряженных частиц среди $c_i N$ частиц, а C_N^{cN} — это число способов, которыми можно распределить cN электронов по N частицам. Следует отметить, что выражение (14) записано с учетом того, что $c \ll 1$. Применим формулу Стирлинга для факториалов больших чисел к выражению

$$C_N^m = \frac{N!}{m!(N-m)!},$$

и для свободной энергии системы получаем

$$F(c, \{c_{i+}\}, T) = -kT \ln Z(c, \{c_{i+}\}, T) = \\ = kTN \{c \ln c + (1-c) \ln(1-c)\} + \\ + N \sum_{i=1}^k \{kT [c_{i+} \ln c_{i+} + (c_i - c_{i+}) \times \\ \times \ln(c_i - c_{i+})] + c_{i+} \varepsilon_{+i}\}. \quad (15)$$

Чтобы получить равновесные концентрации c_{i+} и c , минимизируем выражение (15) по концентрациям c_{i+} . Переходя к непрерывному распределению

частиц по радиусу $f(r)$ и учитывая, что для всех r , при которых функция распределения $f(r)$ заметно отлична от нуля, $\varepsilon(r) \gg kT$, получаем выражения для равновесных концентраций $c_+(r)$ и c_- :

$$c_+(r, T) = \frac{f(r)}{c} \exp \left\{ -\frac{1}{\zeta r k T} \right\} \quad (16)$$

и

$$c(T) = \left[\int dr f(r) \exp \left(-\frac{1}{\zeta r k T} \right) \right]^{1/2}. \quad (17)$$

Заметим, что в полную концентрацию заряженных частиц в формуле (17) главный вклад вносят частицы больших радиусов. В то же время ток обеспечивается, главным образом, заряженными частицами малых радиусов (см. ниже).

Найдем элементарную проводимость между двумя соседними наночастицами, одна из которых заряжена отрицательно. Для этого определим полный ток I между ними:

$$I = \sum_{\sigma_i, \sigma_f} (P(\sigma_i \rightarrow \sigma_f) - P(\sigma_f \rightarrow \sigma_i)), \quad (18)$$

где потоки $P(\sigma \rightarrow \sigma')$ даются формулой (11). Подставим соотношения (11) и (7) в формулу (18) и разложим по малой величине eU_{if}/kT (см. неравенство (12)) подынтегральное выражение. Различие плотностей состояний электронов в ферромагнитной частице со спинами «+» и «-» опишем параметром

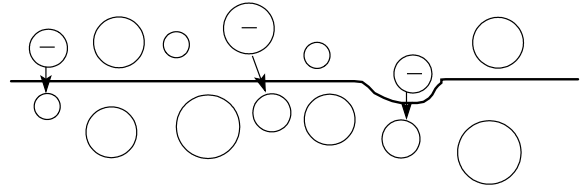
$$\alpha = \rho_-(\varepsilon_F) / \rho_+(\varepsilon_F). \quad (19)$$

Ток между соседними наночастицами пропорционален разности потенциалов между ними:

$$I_{if} = U_{if} \pi^2 \{ B^2(\varepsilon_F, \nu_i, \nu_f) \}_{\nu_i, \nu_f} \exp \{ -2\beta(\varepsilon_F) l \} \times \times \rho_+(r_i, \varepsilon_F) \rho_+(r_f, \varepsilon_F) [(1+\alpha)^2 + (1-\alpha)^2 \cos \Theta]. \quad (20)$$

Здесь выражение $\{ B^2(\varepsilon_F, \nu_i, \nu_f) \}_{\nu_i, \nu_f}$ обозначает величину $B^2(\varepsilon_F, \nu_i, \nu_f)$, усредненную по ν_i, ν_f на поверхностях Ферми в обеих частицах. Точно такое же выражение получится для полного дырочного тока, причем суммарный ток вычисляется для пары частиц, положительно заряженной и нейтральной.

Зависимость туннельного тока между ферромагнитными электродами от взаимного направления намагниченности (выражение в квадратных скобках в формуле (20)) была обнаружена и рассчитана в работе [3], а также в статьях [9, 23]. Величина в выражении (20), стоящая после U_{if} , по определению — элементарная проводимость σ_e или обратное элементарное сопротивление ω_e^{-1} .



Схематическое изображение тока через поверхность. Переходы электронов с заряженных кластеров на ближайшие нейтральные изображены стрелками

5. УДЕЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ В СЛАБОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Для того чтобы найти удельное сопротивление рассматриваемой системы, состоящей из элементов с элементарной проводимостью σ_e , экспоненциально зависящей от расстояния l между поверхностями частиц, найдем полный ток через макроскопический образец композита. Пересечем весь образец плоскостью, перпендикулярной внешнему электрическому полю. В тех местах, где эта плоскость пересекает металлические частицы, изогнем ее так, чтобы она их обходила (см. рисунок). Тогда полный ток I_{tot} равен сумме элементарных токов (20) между соседними частицами, находящимися по разную сторону от условной поверхности. При этом электронные токи необходимо умножить на c — вероятность того, что начальная частица отрицательно заряжена, а дырочный ток наночастицы радиуса r надо умножить на $c_+(r)$:

$$I_{tot} = \sum_{i,f} [\sigma_e^{if} c + \sigma_e^{if} c_+(r)] U_{if}. \quad (21)$$

Здесь σ_e^{if} — элементарная проводимость в паре i -й и f -й частиц,

$$U_{if} = \frac{U}{L} (r_i + r_f + l) \cos \theta_l, \quad (22)$$

где выражение в скобках — это кратчайшее расстояние между центрами частиц, а θ_l — угол между отрезком, соединяющим центры, и внешним электрическим полем.

Очевидно, что из-за экспоненциальной зависимости σ_e^{if} от расстояния l в выражение для тока (21) входит только перенос электрона между ближайшими частицами. Покажем, что в этом случае кратчайшее расстояние $l_{1,2}$ между поверхностями частиц определяется суммой их радиусов $r_1 + r_2$. Композит с металлическими частицами создается в результате диффузии атомов металла, предварительно нанесенных на подложку вместе с мономером [6, 7] или

внедренных в базовый материал композита [2–5]. Поэтому две соседние сферические частицы с радиусами r_1 и r_2 образуются, главным образом, из атомов металла, находившихся в двух соседних приблизительно сферических областях с радиусами \tilde{r}_1 и \tilde{r}_2 , $\tilde{r}_n = r_n \eta^{1/3}$, где $\eta = \rho_m / \rho$. Здесь ρ — объемная плотность атомов металла в пленке, а ρ_m — объемная плотность атомов в металле. Тогда получаем

$$l_{1,2} = (r_1 + r_2)(\eta^{1/3} - 1), \quad (23)$$

а расстояние между центрами частиц

$$R_{1,2} = (r_1 + r_2)\eta. \quad (23a)$$

В формуле (21), описывающей полный ток, выражение для элементарной проводимости $\sigma_e(r_i, r_f)$, согласно соотношению (20), имеет вид

$$\sigma_e(r_i, r_f) = \tilde{B} [(1 + \alpha)^2 + (1 - \alpha)^2 \cos \Theta_{1,2}] \times \exp \left\{ -2\beta(r_1 + r_2)(\eta^{1/3} - 1) \right\}. \quad (24)$$

Здесь использовано выражение (23), а

$$\tilde{B} = \pi^2 \{ B^2(\varepsilon_F, \nu_1, \nu_2) \}_{\nu_i, \nu_f} \times \rho_+(r_1, \varepsilon_F) \rho_+(r_2, \varepsilon_F) \quad (25)$$

слабо зависит от радиусов частиц $r_{1,2}$.

Для расчета полного тока заменим в формуле (21) суммирование интегрированием по координатам центров частиц, введя среднюю плотность частиц $n_{cl} = 3/4\pi\bar{r}^3\eta$ и распределения $f(r)$ — распределение частиц по радиусам, $v(\theta, \varphi) = 1/4\pi \sin \theta$ — однородное распределение по углам вектора, соединяющего центры соседних частиц, и $\lambda(\Theta_{1,2})$ — распределение по углу $\Theta_{1,2}$ между магнитными моментами соседних частиц. При заданных r_1 и r_2 и углах θ и φ полностью задано положение второй частицы относительно первой, поэтому интегрировать надо лишь по расстоянию x центра первой частицы от плоскости и углам θ и φ . Нетрудно видеть, что максимальное расстояние $x_{max} = R_{1,2}$, а угол θ изменяется в пределах $[0, \arccos(x/R_{1,2})]$. В результате получаем для удельной проводимости в случае слабого поля $\Sigma_w = \Omega_w^{-1}$, где Ω_w — удельное сопротивление,

$$\Sigma_w = \tilde{B} \eta^{-1/3} \frac{1}{4\pi\bar{r}^3} \iint dr_1 dr_2 f(r_1) f(r_2) (r_1 + r_2)^2 \times \exp \left\{ -2\beta(r_1 + r_2)(\eta^{1/3} - 1) \right\} (c(T) + c_+(r_1, T)) \times \int d\Theta_{1,2} \lambda(\Theta_{1,2}) [(1 + \alpha)^2 + (1 - \alpha)^2 \cos \Theta_{1,2}], \quad (26)$$

где $c(T)$ и $c_+(r_1, T)$ задаются выражениями (16) и (17). При выводе формулы (26) мы пренебрегли возможностью того, что у частицы могут быть два равноудаленных ближайших соседа, так как при обычной для таких композитов достаточно широкой функции $f(r)$ [4–7] статистический вес таких ситуаций очень мал.

Таким образом, при расчете удельного сопротивления Ω удается избежать проблем, связанных с расчетом туннельного протекания, которые возникают при вычислении туннельной примесной проводимости в полупроводниках [23–25]. Такая возможность обусловлена следующими обстоятельствами: связью кратчайшего расстояния между соседними частицами и их радиусами (23) и известной функцией распределения частиц по радиусам $f(r)$.

Нетрудно видеть, выражение (26) имеет структуру

$$\Sigma_w = \Sigma_{w-} + \Sigma_{w+}, \quad (27)$$

где электронный вклад Σ_{w-} в общую проводимость, пропорциональный $c(T)$, и дырочный вклад Σ_{w+} , пропорциональный $c_+(r_1, T)$, значительно разнятся, так как добавочный электрон с равной вероятностью может находиться на любой частице, в то время как положительные заряды с большей вероятностью находятся на больших частицах (см. выражение (16)). Из выражения (26) тогда получаем

$$\Sigma_{w-} = c(T) \tilde{B} \eta^{-1/3} \frac{1}{2\pi\bar{r}^3} \int d\Theta_{1,2} \lambda(\Theta_{1,2}) \times [(1 + \alpha)^2 + (1 - \alpha)^2 \cos \Theta_{1,2}] (I_0 I_2 + I_1^2), \quad (28)$$

$$I_s = \int dr f(r) r^s \exp \left\{ -2\beta r (\eta^{1/3} - 1) \right\}, \quad (28a)$$

$$\Sigma_{w+} = \frac{1}{c(T)} \tilde{B} \eta^{-1/3} \frac{1}{4\pi\bar{r}^3} \int d\Theta_{1,2} \lambda(\Theta_{1,2}) \times [(1 + \alpha)^2 + (1 - \alpha)^2 \cos \Theta_{1,2}] \times \{ I_2 K_0 + 2 I_1 K_1 + I_0 K_2 \}, \quad (29)$$

$$K_s(T) = \int dr f(r) r^s \times \exp \left\{ -2\beta r (\eta^{1/3} - 1) - \frac{1}{\zeta r k T} \right\}. \quad (29a)$$

Температурная зависимость электронной проводимости (28) (если не учитывать температурной зависимости $\chi(\Theta_{1,2})$) определяется только концентрацией заряженных частиц $c(T)$ (см. выражение (17)), $c(T) \propto \exp\{-1/2\zeta r^* k T\}$. Эффективный радиус $r^* > \bar{r}$, где \bar{r} — средний радиус частицы.

В температурную зависимость дырочной проводимости (29) дают вклад интегралы $K_s(T)$. Показатель экспоненты в фигурных скобках в формуле (29а) имеет резко выраженный максимум при

$$\tilde{r} = \left[2\beta(\eta^{1/3} - 1)\zeta kT \right]^{-1/2}. \quad (30)$$

Если \tilde{r} попадает в область, где функция распределения $f(r)$ слабо меняется, то интеграл в формуле (29а) может быть взят методом скорейшего спуска. В результате получаем

$$K_s = f(\tilde{r})\tilde{r}^{s+3/2} \sqrt{\frac{\pi\zeta kT}{2}} \times \exp \left\{ -2\sqrt{\frac{2\beta(\eta^{1/3} - 1)}{\zeta kT}} \right\}, \quad (31)$$

т. е. основная температурная зависимость удельной дырочной проводимости имеет вид

$$\Sigma_{w+} \sim \exp \left\{ \frac{1}{2\zeta r_* kT} - 2\sqrt{\frac{2\beta(\eta^{1/3} - 1)}{\zeta kT}} \right\}. \quad (32)$$

Как правило, $\bar{r} \approx 5$ нм = 100 ат. ед., а $r_* > \bar{r}$, т. е. множитель при $1/kT$ порядка 10^{-3} , в то время как множитель при $1/\sqrt{kT}$ порядка единицы. Это значит, что при всех температурах, начиная с гелиевых (kT при 3 К соответствует примерно 10^{-5} ат. ед.), второе слагаемое в показателе экспоненты в формуле (32) по модулю меньше первого, т. е.

$$\Sigma_{w+} \sim \exp \left\{ -2\sqrt{\frac{2\beta(\eta^{1/3} - 1)}{\zeta kT}} \right\}. \quad (32a)$$

Сравнивая Σ_{w+} и Σ_{w-} , нетрудно убедиться, что электронная проводимость намного больше дырочной. Поэтому можно считать, что полная удельная проводимость (27) практически совпадает с электронной проводимостью (28).

Напомним переходный коэффициент для рассчитанных величин: 1 ат. ед. плотности тока равна примерно $2.5 \cdot 10^{14}$ А/см²; 1 ат. ед. удельной проводимости составляет около $4.75 \cdot 10^4$ (Ом·см)⁻¹.

6. ЗАВИСИМОСТЬ ПРОВОДИМОСТИ ОТ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Рассмотрим усреднение по $\Theta_{1,2}$ в выражении (26). Углы θ и φ (см. разд. 3) определяют ориентацию момента частицы μ , его энергия взаимодействия с полем равна $\varepsilon_H = -\mu \cdot \mathbf{H} = -\mu H \cos \theta$.

Энергией магнитной анизотропии здесь пренебрегается. Для характерных ферромагнетиков, таких как железо или никель, максимальное значение энергии магнитной анизотропии соответствует энергии магнитного момента частицы в магнитном поле порядка сотен эрстед. В экспериментах обычно используется поле $H \geq 10^3$ Э, поэтому энергией магнитной анизотропии можно пренебречь. В небольших же магнитных полях эту энергию следует учитывать.

Используя выражение для энергии ε_H (см. выше), можно записать функцию распределения по $\cos \theta \equiv x$:

$$\tilde{f}(x) = \frac{\mu H}{kT} e^{\mu H x / kT} \left\{ e^{\mu H / kT} - e^{-\mu H / kT} \right\}^{-1}. \quad (33)$$

Распределение по φ равномерное. Выражение для $\cos \Theta_{1,2}$ в формулах (28), (29) имеет вид

$$\cos \Theta_{1,2} = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2). \quad (33a)$$

В ферромагнитной частице, число атомов в которой $N_i \geq 10^3$, момент $\mu_i \sim N_i \sim \mu_0 r^3$, где μ_0 — магнитный момент одного атома. Поскольку зависимости от r_1 и r_2 в интеграле в выражении (26) одинаковые, эффективные значения μ_1 и μ_2 также будут одинаковыми, $\check{\mu}_1 = \check{\mu}_2 = C\mu_0 \check{r}^3$. Здесь \check{r} — это характерный радиус, определяющий величины интегралов (28а), входящих в формулу (28). Отметим, что именно Σ_{w-} дает главный вклад в проводимость. Тогда последний интеграл в выражении (26)

$$J(\check{\mu}, H, T) = (1 + \alpha)^2 + (1 - \alpha)^2 \left[\text{cth} \left(\frac{\check{\mu} H}{kT} \right) - \frac{kT}{\check{\mu} H} \right]^2, \quad (34)$$

где в квадратных скобках — известная функция Ланжевена, которая обращается в нуль при $H = 0$. Исходя из формул (34) и (26), получаем выражение для относительного изменения удельного сопротивления в магнитном поле:

$$\frac{\Omega_w(I')}{\Omega_w(0)} = (1 + \alpha)^2 / \left\{ (1 + \alpha)^2 + (1 - \alpha)^2 \times \left[\text{cth} \left(\frac{\check{\mu} H}{kT} \right) - \frac{kT}{\check{\mu} H} \right]^2 \right\}. \quad (35)$$

Это выражение и определяет величину гигантского магнитного сопротивления композита в случае слабого электрического поля.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе развита теория проводимости композитов ферромагнитных наночастиц с изолятором. Проводимость осуществляется за счет туннельного переноса электрона между соседними частицами. В ферромагнитных частицах число туннелирующих электронов со спином вдоль магнитного момента больше, чем со спином против. Поэтому при выстраивании магнитных моментов наночастиц в магнитном поле проводимость в системе увеличивается. В основе рассмотрения лежат макроскопическая объемная однородность распределения частиц и некогерентность последовательных скачков электронов.

Рассмотренный в статье режим слабого поля соответствует квазиравновесной проводимости системы. В слабом поле элементарная проводимость — это средняя проводимость в паре соседних частиц. В таких композитах распределение расстояний между ближайшими соседями определяется распределением частиц по радиусам и зависит от объемной плотности кластеров в композите. Это позволяет провести суммирование элементарных токов, пересекающих поверхность, перпендикулярную электрическому полю. Найдены удельная проводимость композита и ее зависимость от температуры и магнитного поля.

Авторы признательны К. А. Кикоину за полезные обсуждения результатов работы. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 10-03-00205а, 10-03-00274-а) и Министерства образования и науки РФ (ГК № 02.740.11.0652).

ЛИТЕРАТУРА

1. W. J. M. Naber, S. Faez, and W. G. van der Wiel, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, R205 (2007).
2. J. Gitelman, *Phys. Rev. B* **5**, 3609 (1972).
3. J. S. Helman and B. Abeles, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1429 (1976).
4. H. Fujimori, S. Mitani, and S. Ohnuma, *Mater. Sci. Eng. B — Sol. Stat. Mater. Adv. Technol.* **31**, 219 (1995).
5. S. Mitani, S. Takahashi, K. Takahashi et al., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2799 (1998).
6. Л. И. Трахтенберг, Г. Н. Герасимов, Е. И. Григорьев, *ЖФХ* **73**, 264 (1999).
7. L. I. Trakhtenberg and G. N. Gerasimov, in *Metal/Polymer Nanocomposites*, ed. by G. Carotenuto & L. Nicolais, John Wiley & Sons, Inc., New York (2005), p. 37.
8. P. Sheng, B. Abeles, and Y. Arie, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 44 (1973).
9. K. Yakushiji, S. Mitani, F. Ernult et al., *Phys. Rep.* **451**, 1 (2007).
10. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, *Методы квантовой теории поля в статистической физике*, ГИФМЛ, Москва (1962).
11. Е. Л. Нагаев, *УФН* **162**, 49 (1992).
12. G. N. Gerasimov and L. I. Trakhtenberg, in *Thin Films and Nanostructures. Physico-Chemical Phenomena in Thin Films and at Solid Surfaces*, ed. by L. I. Trakhtenberg, S. H. Lin, and O. J. Illegbusi, Elsevier, Amsterdam (2007), Vol. 34, p. 523.
13. И. П. Суздаев, *Успехи химии* **8**, 715 (2006).
14. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1982).
15. Л. И. Трахтенберг, А. Б. Рабинович, В. А. Каминский, Г. Н. Герасимов, *ЖХФ* **21**, 69 (2002).
16. Г. К. Иванов, М. А. Кожушнер, *ФТТ* **20**, 9 (1978).
17. М. А. Kozhushner, in *Thin Films and Nanostructures. Physico-Chemical Phenomena in Thin Films and at Solid Surfaces*, ed. by L. I. Trakhtenberg, S. H. Lin, and O. J. Illegbusi, Elsevier, Amsterdam (2007), Vol. 34, p. 37.
18. D. I. Bolgov, M. A. Kozhushner, R. R. Muriasov, and V. S. Posvianskii, *J. Chem. Phys.* **119**, 3871 (2003).
19. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Физматгиз, Москва (1963).
20. R. Marcus, *J. Phys. Chem.* **24**, 966, 979 (1956).
21. А. М. Kuznetsov, *Charge Transfer in Physics, Chemistry and Biology*, Gordon and Breach, New York (1995).
22. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика, Часть 1*, Физматлит, Москва (1995).
23. V. Ambegaokar, B. I. Halperin, and J. S. Langer, *Phys. Rev. B* **4**, 2612 (1971).
24. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *ЖЭТФ* **60**, 867 (1971).
25. M. Pollak, *J. Non-Cryst. Sol.* **11**, 1 (1972).