

Влияние распределения гранул по размерам и притяжения между гранулами на порог перколяции в гранулированных сплавах

© А.Б. Ханикаев, А.Б. Грановский, Ж.-П. Клерк

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

E-mail: granov@magn.ru. alhany@magn

(Поступила в Редакцию 17 сентября 2001 г.)

С помощью численного моделирования исследовано влияние распределения гранул по размерам и взаимодействия между гранулами на величину порога перколяции в гранулированных сплавах металл–диэлектрик. Рассматривается модель сплава, в которой гранулы металла имеют два характерных размера l и L , где $L > l$ и при этом распределение гранул большего размера L вокруг среднего значения L_0 описывается либо нормальным распределением с дисперсией d , либо ступенчатой функцией с полушириной d , либо δ -функцией. Также рассматривается модель с притяжением между гранулами и механизмами захвата „новой“ гранулы уже сложившимся кластером с характерной величиной захвата R . Порог перколяции значительно возрастает с увеличением отношения L_0/l и значения R как для двумерного, так и трехмерного случая и при больших значениях отношения L/l или R испытывает тенденцию к насыщению. Результаты расчета позволяют объяснить высокие значения порога перколяции, наблюдаемые для большинства гранулированных сплавов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-02-17797).

1. Гранулированные сплавы металл–диэлектрик представляют собой систему, состоящую из гранул металла, диспергированного в матрице диэлектрика. Вблизи критической объемной концентрации металла p_c , называемой порогом перколяции, имеет место переход металл–диэлектрик, так что при $p > p_c$ система обладает металлической проводимостью, а при $p < p_c$ является диэлектриком [1–3]. Гранулированные сплавы с составом вблизи p_c обладают уникальными свойствами [1–3]. Особый интерес представляют магнитные гранулированные сплавы, для которых сравнительно недавно обнаружены гигантское магнитосопротивление туннельного типа [4], гигантский аномальный эффект Холла [5], усиление магнитооптических эффектов и др.

Важнейшей характеристикой гранулированного сплава является значение порога перколяции p_c . В рамках теории эффективного поля для трехмерной системы сферических частиц металла и диэлектрика $p_c = 0.33$ [1–3]. Результаты численных расчетов p_c для задачи узлов на простой кубической решетке дают значение $p_c \approx 0.32$, а для других решеток и задачи связей — меньшие значения [1–3].

В экспериментах с порошками сферических частиц одного и того же диаметра было найдено $p_c = 0.27 \pm 0.05$ [6], что находится в соответствии с выводами теории. Другая ситуация наблюдается в напыленных гранулированных системах, для которых давно было замечено, что p_c лежит в диапазоне 0.5–0.6 [4,5,7]. Поскольку значение p_c может зависеть от многих факторов, включая форму частиц [8], характер ближнего и дальнего порядка [1–3], толщину пленки [6], высказывались различные точки зрения относительно наблюдаемых высоких значений p_c , однако ни одна из

них не соответствует эксперименту. Так, согласно многочисленным микроскопическим исследованиям, форма границ близка к сферической; туннелирование должно уменьшать p_c , „двумеризация“ пленок толщиной 1–2 μm при размерах гранул наномасштаба приводит лишь к незначительному изменению p_c [6].

В данной работе предложено простое объяснение высоких значений p_c в гранулированных пленках, основанное на дисперсии гранул по размерам. В первой части настоящей работы постулируется существование гранул принципиально разных размеров. С помощью метода Монте-Карло показано, что это приводит к увеличению значений p_c как в двумерном, так и в трехмерном случае. Во второй части работы предпринята попытка моделирования процесса образования больших кластеров (в том числе и несферической формы) за счет притяжения между гранулами и рассчитано влияние этого притяжения на величину p_c . В ранних работах (см. ссылки в [3,9]) притяжение, рассматриваемое только на расстояниях меньших радиуса гранулы, приводило к уменьшению p_c [9]. Данное обстоятельство связано с тем, что притяжение между гранулами улучшает электрический контакт между ними. В работе [10] была показана возможность увеличения p_c даже при малом радиусе притяжения. Это явилось следствием нарушения связности системы за счет образования из мелких гранул более компактных.

В настоящей работе рассматривается большой радиус взаимодействия, при котором вторая тенденция является доминирующей и p_c значительно возрастает. Притяжение между гранулами может быть связано как с кулоновскими силами, так и с магнитным взаимодействием. Очевидно, что в нанокompозитах при малом размере гра-

нул бóльшая часть из них заряжена, и поэтому гранулы могут притягиваться друг к другу. Более того, малые частицы, обладая зарядом, притягиваются друг к другу за счет сил электростатического изображения. В магнитных системах однодоменные частицы стремятся образовать достаточно крупные агрегаты или цепочки с замыканием магнитного потока. В результате указанных взаимодействий в гранулированных сплавах образуются наряду с мелкими достаточно крупные кластеры, что и приводит к повышению p_c .

2. Рассмотрим гранулированный сплав металл–диэлектрик, в котором существует два типа металлических гранул (частиц) размером l и $L > l$. Пусть мелкие частицы имеют строго определенный размер l , совпадающий с размером ячейки задачи перколяции на решетке, а распределение больших частиц по размерам вокруг среднего значения L_0 описывается: а) δ -функцией $f(L) = A\delta(L - L_0)$; б) нормальным распределением $f(L) = B \exp(- (L - L_0)^2 / (2d)^2)$; в) равномерным распределением в некотором интервале $2d$

$$f(L) = \begin{cases} C: & L_0 - d < L < L_0 + d, \\ 0: & L_0 + d < L; L_0 - d > L. \end{cases}$$

Различные варианты $f(L)$ взяты для выяснения функциональной зависимости p_c от распределения. Пусть параметры распределений A , B , C определяются из условий нормировки таким образом, чтобы число гранул второго сорта было всегда в 10 раз меньше, чем число гранул первого сорта.

Численный эксперимент состоял в случайном расположении гранул по объему образца, при этом границы гранул, распределенных на предшествующих итерациях, не пересекались. По завершении распределения гранул по объему проводилась дискретизация: область образца разбивалась на ячейки размером l ; ячейки, попадавшие в области внутри кластеров, считались занятыми, а не попадавшие — свободными. Протекание в полученном образце определялось методом Хошена–Капельмана (также известного под названием метода маркировки кластеров) [8]. Вероятность протекания находилась по 50 итерациям на каждую концентрацию.

В двумерном случае размер образца составлял $100l$, а в трехмерном случае — $50l$. Результаты расчета зависимости порога перколяции p_c от относительного размера больших частиц L/l при отношении числа меньших гранул к числу больших $n = 10$ показаны на рис. 1.

В случае частиц одного размера $L = l$ $p_c = 0.32$ для 3D-случая и $p_c = 0.58$ для 2D-системы, что совпадает с литературными данными [1–3]. При увеличении отношения L/l p_c возрастает, причем в большей степени для 3D-случая, испытывая тенденцию к насыщению при больших значениях отношения L/l . Важно отметить, что при этом размер больших частиц L значительно меньше размеров исследуемой области (решетки), так что влияние граничных условий не должно быть существенным.

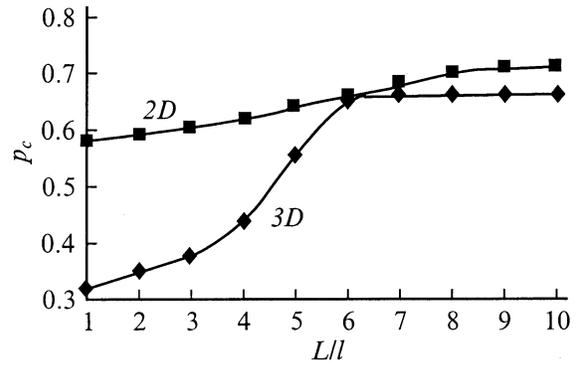


Рис. 1. Зависимость порога перколяции p_c от относительного размера больших гранул L/l для 2D- и 3D-случаев.

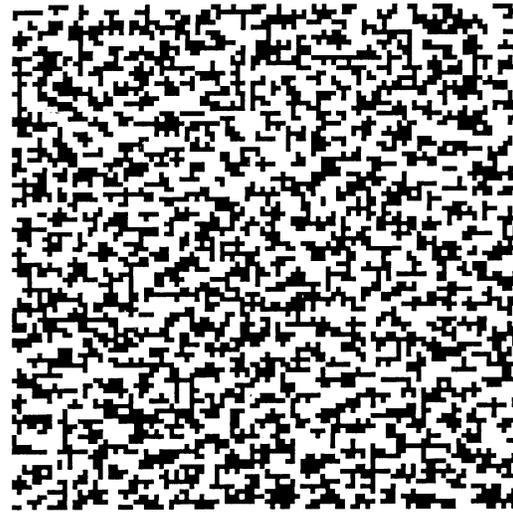


Рис. 2. Пример конфигурации, полученной в модели с притяжением в 2D-случае.

Полученный результат легко объяснить в рамках простых геометрических соображений или с помощью инварианта Шера–Заллена [11]. Согласно условию Шера–Заллена [11], в перколяционных задачах величина произведения Zp_c остается инвариантной при любой компоновке частиц. Здесь Z — эффективное координационное число или число хороших электрических контактов между ближайшими соседями. При наличии больших частиц Z уменьшается, а следовательно, p_c должно зависеть не только от отношения L/l , но и от относительного числа больших частиц n^{-1} .

Исходя из такого объяснения следует, что при некотором значении L/l функция $p_c(n)$ имеет максимум. Данный вывод полностью подтверждается результатами расчета. Из этого объяснения также следует, что значение $p_c(L/l)$ должно слабо зависеть от дисперсии размера больших гранул. Действительно, в пределах погрешности численного эксперимента результаты, показанные на рис. 1, практически тождественны при любом виде функции распределения гранул по размерам.

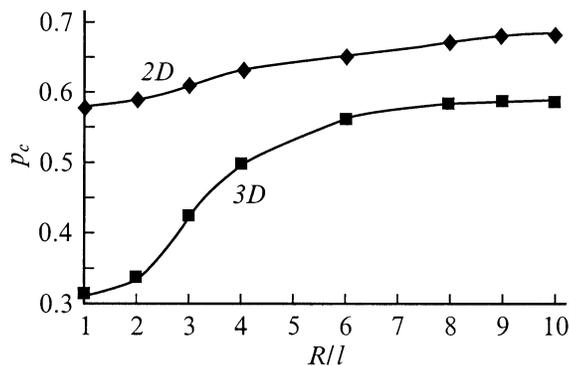


Рис. 3. Зависимость порога перколяции от радиуса захвата R для 2D- и 3D-случаев.

3. Большие гранулы могут иметь и несферическую форму. Выясним, будет ли в этом случае возрастать порог перколяции. Для моделирования образования крупных кластеров будем считать, что все гранулы одного размера l и притягиваются друг к другу на некотором расстоянии R . В процессе численного эксперимента для каждой новой итерации случайным образом генерировались координаты последующей занятой ячейки; в том случае, если расстояние от нее до ячеек, заполненных на предшествующих итерациях, было меньше R , ее координаты менялись на координаты свободной ячейки, ближайшей к центру масс кластера, полученного на последующих итерациях. Величина параметра R при этом характеризует интенсивность притяжения или радиус захвата частиц. Кластеры в данном случае представляют собой не компактные сферические образования, а ветвистые объекты фрактальной структуры. Вид полученного таким образом кластера для 2D-случая показан на рис. 2. Результаты расчета зависимости порога перколяции от отношения R/l в двумерном и трехмерном случаях представлены на рис. 3. Как следует из приведенных данных, имеет место та же тенденция, что и для зависимости порога перколяции от размера частиц L/l (рис. 1), т. е. и в этом случае порог перколяции значительно возрастает, достигая значения $p_c = 0.58$ в трехмерном случае.

Таким образом, наблюдаемые высокие значения порога перколяции в гранулированных сплавах могут быть связаны с наличием в данных системах достаточно крупных кластеров сферической и несферической формы.

Список литературы

- [1] Б.И. Шкловский, А.А. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, М. (1979).
- [2] J.P. Clerc, G. Giraund, J.M. Laugier. Adv. Phys. **3**, 191 (1990).
- [3] M.B. Isichenko. Rev. Mod. Phys. **64**, 961 (1992).
- [4] S. Mitani, H. Fujimori. K. Takashi. J. Magn. Magn. Mater. **198–199**, 179 (1999).
- [5] A.B. Pakhomov, X. Yan. Solid State Commun. **99**, 139 (1996).
- [6] J.P. Clerc, G. Giraud, S. Alexander, E. Guyon. Phys. Rev. **B22**, 2489 (1980).

- [7] C.L. Chien. Appl. Phys. **C9**, 5367 (1991).
- [8] E.W. Brouer. J. Phys. **C19**, 7183 (1986).
- [9] L.R. Bug, S.A. Safran, G.S. Grest, I. Webman. Phys. Rev. Lett. **55**, 1896 (1985).
- [10] Я. Гулд, Х. Тобочник. Компьютерное моделирование в физике. Мир, М. (1990). 416 с.
- [11] H. Scher, R. Zallen. J. Chem. Phys. **53**, 3759 (1970).