

УДК 541.64:546(72+74):537.63

## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИ-*n*-КСИЛИЕНОВЫХ ПЛЕНОК, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ<sup>1</sup>

© 2003 г. Е. И. Григорьев, С. А. Завьялов, С. Н. Чвалун

Федеральное государственное унитарное предприятие  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”  
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 28.01.2003 г.

Принята в печать 08.04.2003 г.

Изучено влияние электрического поля на магнитосопротивление нанокомпозитов железо–поли-*n*-ксиллен и никель–поли-*n*-ксиллен. Нанокомпозиты характеризуются “нитевидной” структурой системы наночастиц, причем “нити”, состоящие из наночастиц металла, располагаются на некотором расстоянии друг от друга. Для нанокомпозита железо–поли-*n*-ксиллен в магнитном поле наблюдается значительный (36%) эффект гигантского магнитного сопротивления при комнатной температуре. Для нанокомпозита никель–поли-*n*-ксиллен магниторезистивный эффект гораздо меньше. Поверхностные электронные состояния на границе полимерная матрица–наночастица, возникающие при химическом взаимодействии наночастиц с поли-*n*-ксилленом, сильно влияют на магнитосопротивление в нанокомпозитах.

Значительный интерес к новому типу материалов – гибридным нанокомпозитам, в которых включения нанометрового размера (наночастицы, нанопровода, нанопленки) находятся в диэлектрической или полупроводниковой полимерной матрице, обусловлен их необычными электрофизическими, магнитными, каталитическими и другими свойствами [1]. Важно отметить, что роль полимерной матрицы не сводится лишь к стабилизации активных наночастиц, свойства которых принципиально отличаются от свойств атомов, молекул и массивных образцов [2]. Матрица определяет образование ансамбля взаимодействующих наночастиц, свойства которого зависят от его структуры (распределения наночастиц по размерам и расстояниям между ними, формы наночастиц, упорядоченности размещения наночастиц и др.) [3]. Кроме того, свойства материала определяются химической природой полимерной матрицы, строением межфазной границы, доля которой в нанокомпозитах огромна, и взаимодействием между наночастицами и матрицей.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 01-03-32615 и 03-03-32162).

E-mail: evg@cc.nifhi.ac.ru (Григорьев Евгений Иванович).

Одним из видов материалов, где отчетливо проявляются указанные выше особенности, являются нанокомпозиты, в которых наночастицы (1–40 нм) ферромагнетика помещены в немагнитный материал (изолятор или немагнитный металл). Известно [4], что изолированные ферромагнитные наночастицы являются однодоменными. При их низкой концентрации в матрице нанокомпозит обладает свойствами суперпармагнетика, так как направления осей легкой намагниченности распределены случайным образом. При высокой концентрации наночастицы контактируют друг с другом и образуют бесконечный проводящий кластер. В этом случае нанокомпозит проявляет ферромагнитные свойства.

Магнитотранспортные свойства (например, изменение проводимости во внешнем магнитном поле) нанокомпозитов, содержащих ферромагнитные включения нанометрового размера, значительно отличаются от свойств массивных ферромагнетиков. Для таких нанокомпозитов характерен эффект гигантского магнитосопротивления, открытый вначале для магнитных слоистых структур, а затем для гранулярных ферромагнетиков (наночастицы ферромагнетиков в матрице из немагнитного металла). Этот эффект заключается в значительном (сравнимом по порядку величины

с сопротивлением в нулевом магнитном поле) уменьшении сопротивления нанокомпозита во внешнем магнитном поле [5]. Причиной наличия гигантского магнитосопротивления в указанных нанокомпозитах является спин-зависимое рассеяние электронов на ферромагнитных частицах.

Аналогичный эффект был обнаружен в гранулярных ферромагнетиках, где наночастицы ферромагнетика находятся в матрице изолятора. Системы Fe–SiO<sub>2</sub> [6], Fe–MgF<sub>2</sub> [7], Fe–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8], Fe–PbO [9], Ni–SiO<sub>2</sub>, Co–SiO<sub>2</sub> [10] проявляют значительное изменение сопротивления во внешнем магнитном поле, определяемое спин- зависимым (спин-поляризованным) туннелированием электронов между наночастицами ферромагнетика. Из анализа туннельного тока между ферромагнитными электродами, разделенными изолятором, следует [11], что изменение сопротивления при параллельной и антипараллельной ориентации намагниченности электродов описывается выражением

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R\downarrow\uparrow - R\uparrow\uparrow}{R\downarrow\uparrow} = \frac{2P_1P_2}{1 + P_1P_2},$$

где  $R\downarrow\uparrow$  и  $R\uparrow\uparrow$  – пара сопротивлений перехода при антипараллельной и параллельной намагниченности ферромагнитных электродов, а  $P_1, P_2$  – степени спиновой поляризации электронов проводимости ферромагнитных электродов. Спиновая поляризация определяется следующим образом:

$$P = \frac{N\uparrow - N\downarrow}{N\uparrow + N\downarrow}$$

Здесь  $N\uparrow$  и  $N\downarrow$  – плотности состояний электронов вблизи уровня Ферми с ориентацией спина “вверх” и “вниз” соответственно. Согласно этой модели, величина магниторезистивного (MP) эффекта ( $G \equiv \Delta R/R$ ) зависит только от природы ферромагнитных электродов и не зависит от геометрии и электронной структуры изолирующего барьера. Согласно другому подходу [12], туннельные токи определяются высотой барьера, причем при повышении его величина MP-эффекта увеличивается. Однако при этом не рассматривается спиновая поляризация электронов проводимости на границе ферромагнетик–изолятор, которая играет существенную роль в MP-эффекте. Так, в работах [13–15] было показано, что величина и знак MP-эффекта в магнитных туннель-

ных переходах зависят от химической природы изолирующего барьера. Такое поведение авторы связывают со взаимодействием ферромагнитного электрода с барьером и соответственно с изменением плотности состояний электронов проводимости на границе ферромагнетик–изолятор, т.е. с изменением спиновой поляризации ферромагнетика. Таким образом, химическая природа изолирующей матрицы может значительно влиять на величину эффекта гигантского магнитосопротивления ферромагнитных нанокомпозитов.

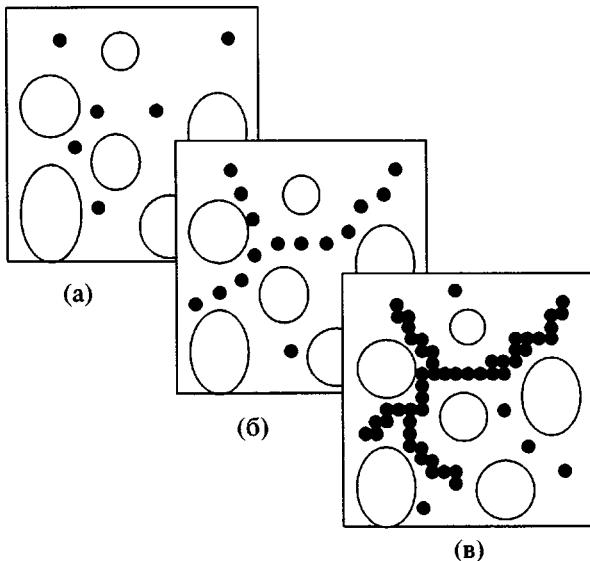
Цель настоящей работы – изучение влияния внешнего магнитного поля на сопротивление нанокомпозитов на основе поли-*n*-ксилиена, содержащих наночастицы Fe и Ni. Использование полимерной матрицы важно не только для решения фундаментальной задачи – исследования эффекта магнитосопротивления в диэлектрических средах, но и с практической точки зрения вследствие хороших механических свойств полимеров, легкости переработки и получения композитов и т.д.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы нанокомпозитов получали совместным осаждением паров металла и мономеров *n*-ксилиена на охлаждаемую (77 К) подложку размером 1 × 0.5 см с нанесенными платиновыми контактами. Методика приготовления нанокомпозитов и измерения их электрофизических свойств описана в работе [16].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сопротивление конденсата, содержащего от 1 до 10 об. % железа, при 77 К изменялось от 800 до 300 Ом. При повышении температуры конденсата примерно до 200 К его сопротивление значительно уменьшалось. При дальнейшем увеличении температуры сопротивление конденсата резко возрастало. Это объясняется формированием нанокомпозита. При температуре выше 200 К начинается полимеризация матрицы, ее одновременная кристаллизация и агрегация атомов металла. Взаимное влияние этих процессов приводит, согласно данным рентгеноструктурного анализа и атомно-силовой микроскопии, к образованию наночастиц металла размером ~10 нм и полимерной матрицы, характеризующейся сложной морфологией. Матрица состоит из крупных



**Рис. 1.** Схема формирования нанокомпозита при разных концентрациях металла: а – ниже порога перколяции, б – порядка порога перколяции, в – выше порога перколяции.

образований – гранул размером до 300 нм, состоящих в свою очередь из кристаллитов в  $\beta$ -модификации величиной ~ 20–30 нм, и аморфных областей [17–19].

Наночастицы металла располагаются вдоль границ гранул в амфорных областях, имеющих большой свободный объем, и при высокой концентрации металла образуют “нити”, в которых наночастицы находятся на некотором расстоянии друг от друга. При увеличении концентрации металла размер наночастиц растет незначительно, и, следовательно, уменьшается расстояние между наночастицами в нити (рис. 1).

Проводимость нанокомпозита с такой частично упорядоченной структурой характеризуется целым рядом особенностей по сравнению с проводимостью статистических композитов. При увеличении концентрации металла в матрице проводимость нанокомпозита резко возрастает. Она имеет перколяционный характер, причем порог перколяции составляет 10 об. %, что значительно меньше, чем для статистического композита (~25 об. %) [20]. Столь низкую величину порога перколяции связывают с протяженностью проводящих включений. Порог перколяции в таких композитах [21] пропорционален отношению  $d/l$ , где  $d$  – диаметр, а  $l$  – длина включения. Оценка длины нити, сделанная по зависимости порога

перколяции от  $d/l$ , приведенной в работе [22], дает величину  $l = 50$  нм.

Проводимость композита увеличивается с повышением температуры, а энергия активации проводимости уменьшается от 0.1 до 0.02 эВ при изменении содержания железа в матрице с 1 до 8 об. %. Энергия активации проводимости нанокомпозита, содержащего 5 об. % Ni, составляет  $3 \times 10^{-3}$  эВ. Такую величину энергии активации проводимости и такую ее зависимость от содержания металла в композите в теории активированного туннелирования [23] связывают с изменением размера наночастиц металла. Оценка диаметра наночастицы  $d$  из энергии активации  $E$  по уравнению

$$E = \frac{e^2}{\varepsilon} \left( \frac{2}{d} - \frac{1}{d+s} \right),$$

где  $e$  – заряд электрона,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость полимерной матрицы (равная 2.65),  $s$  – расстояние между ними, дает величину порядка 11 нм для нанокомпозитов, содержащих ~1 об. % Fe. Это согласуется с рентгеноструктурными данными и данными атомно-силовой микроскопии. Расстояние между наночастицами  $s$  для нанокомпозитов, содержащих 8 об. % железа, оценивается как ~1 нм, что свидетельствует о проводимости нанокомпозита, приближающейся к порогу перколяции. Малая величина энергии активации проводимости нанокомпозита, содержащего 5 об. % Ni, также свидетельствует о близости нанокомпозита к порогу перколяции.

При содержании железа 10 об. % проводимость нанокомпозита становится металлической. Температурный коэффициент проводимости равен  $5 \times 10^{-4}$  К $^{-1}$ , что значительно меньше, чем для массивного образца Fe ( $6.5 \times 10^{-3}$  К $^{-1}$ ) [24]. Соответственно удельное сопротивление нанокомпозита, согласно правилу Маттисена [4], существенно больше удельного сопротивления массивного Fe. Такое поведение связано с рассеянием электронов на поверхности нити. Согласно работе [25], диаметр нити можно оценить из отношения температурных коэффициентов для композита и объемного образца к объемному образцу в условиях полностью диффузного рассеяния электронов поверхностью. Расчеты показывают, что диаметр нити составляет ~10 нм.

Вольтамперные характеристики нанокомпозита, содержащего 8 об. % железа, и нанокомпозита, содержащего 5 об. % никеля, приведены на рис. 2. Видно, что они спрямляются в координатах  $\ln I \sim U^{1/2}$ , что характерно для проводимости за счет активированного туннелирования. Наклон вольтамперной характеристики позволяет оценить напряженность поля внутри образца [26]. Напряженность поля, полученная из наклона, значительно меньше (в ~60 раз), чем приложенная к образцу. Это свидетельствует о том, что длина пути тока в образце примерно в 60 раз больше его размера. Как видно из рис. 2, наклон вольтамперной характеристики изменяется при увеличении напряжения. Это говорит об изменении длины пути протекания тока. Диэлектрический пробой некоторых непроводящих связей приводит к изменению переколяционных характеристик нанокомпозита, что хорошо описывается так называемой динамической моделью случайной сетки сопротивлений [27]. При дальнейшем повышении напряжения происходит тепловой пробой, и характеристики нанокомпозита не возвращаются к первоначальному значению.

Влияние магнитного поля на проводимость нанокомпозитов, содержащих Fe и Ni, изучалось в постоянном поле напряженностью 11 кЭ. На рис. 3 и 4 показана величина MP-эффекта  $G$  для этих нанокомпозитов в зависимости от напряжения. Видно, что для нанокомпозита, содержащего железо, максимальное уменьшение сопротивления (максимальный MP-эффект) 36% достигается при  $U = 16$  В. При увеличении напряжения величина MP-эффекта довольно резко уменьшается. Наблюдаемый эффект не зависит от направления магнитного поля, что позволяет говорить о гигантском магнитосопротивлении.

Для нанокомпозита, содержащего никель, MP-эффект значительно ниже, чем для Fe-нанокомпозита, и монотонно возрастает с увеличением напряжения. Кроме того, знак MP-эффекта становится противоположным при изменении направления магнитного поля. Магнитное поле, направленное перпендикулярно электрическому, не влияет на сопротивление нанокомпозита. Рассматриваемые нанокомпозиты содержат частицы Fe и Ni, размер которых меньше критического размера, при котором частицы однодомены (33.4 нм для Fe и 76.4 нм для Ni) [4]. Эти образцы находятся в суперпарамагнитном состоянии, поскольку

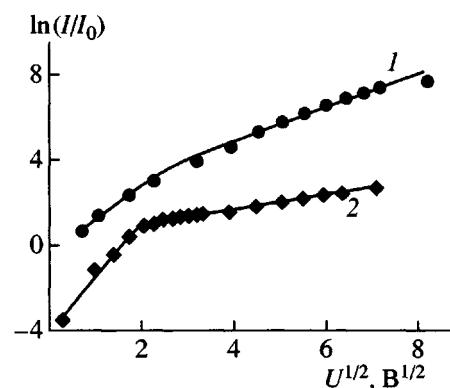


Рис. 2. Вольтамперные характеристики нанокомпозитов, содержащих 8 об. % Fe (1) и 5 об. % Ni.  $I_0 = 10^{-6}$  А.

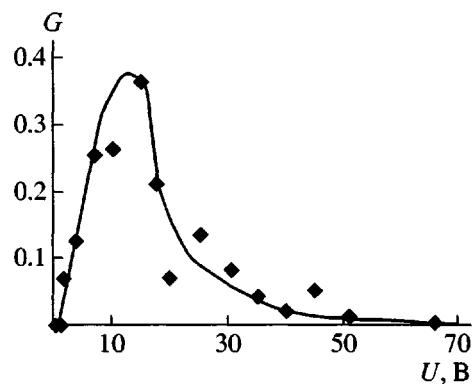


Рис. 3. Зависимость MP-эффекта от напряжения для нанокомпозита Fe (8 об. %)-поли-n-ксилилен.

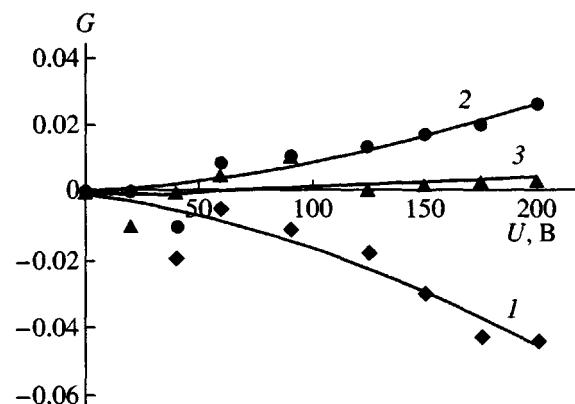


Рис. 4. Зависимость MP-эффекта от напряжения для нанокомпозита Ni (5 об. %)-поли-n-ксилилен: 1 – магнитное поле параллельно электрическому полю, 2 – магнитное поле антипараллельно электрическому полю, 3 – магнитное поле перпендикулярно электрическому полю.

при указанных размерах наночастиц температура блокирования  $T_B$  [28], выше которой нанокомпозиты находятся в суперпарамагнитном состоянии, значительно ниже комнатной температуры, при которой проводились измерения. Величины спиновой поляризации электронов проводимости Fe и Ni, рассчитанные из максимальных значений МР-эффекта, по теории туннельного магнитосопротивления гранулярных (нанокомпозитных) материалов [29], составляют 72% для Fe и 3.7% для Ni. Расчет проводился в предположении, что намагниченность наночастиц достигает насыщения и соответствует намагниченности объемного Fe и Ni. Магнитное поле 11 кЭ и наночастицы размером 33.4 и 76.4 нм позволяют использовать данное приближение [5]. Рассчитанные степени спиновой поляризации Fe (72%) и Ni (3.7%) значительно отличаются от величин, приведенных в литературе (44% для Fe и 30–42% для Ni) [30]. Следует отметить, что степень спиновой поляризации, полученная для Ni, приближается к теоретической величине (6%), рассчитанной из плотности состояний [31].

Обнаруженное различие можно объяснить разными причинами. Развивая теорию Слонежевского [12], авторы работ [32, 33] показали, что величина МР-эффекта зависит от высоты и ширины потенциального барьера, через который тунNELируют электроны. Увеличение МР-эффекта наблюдалось в нанокомпозитах Fe–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8] в режиме кулоновской блокады. Добавление электрона к наночастице изменяет электростатическую энергию на величину  $e^2/2c$ , где  $e$  – заряд электрона, а  $c$  – полная емкость между наночастицей и окружением. Поэтому прохождение тока через туннельный барьер, содержащий наночастицу, невозможно при напряжениях на контактах, меньших  $e/2c$ . Этот эффект называется кулоновской блокадой.

В последнее время было показано, что на величину и даже на знак МР-эффекта влияет состояние границы ферромагнетик–изолятор [13–15]. Ковалентная связь ферромагнетик–диэлектрик может значительно изменять спиновую поляризацию ферромагнитного электрода [13, 34]. В нашем случае, по-видимому, именно химическое взаимодействие поли-*n*-ксилиновой матрицы с наночастицами, подобное тому, которое наблюдалось при полимеризации поли-*n*-ксилилена на поверхности Fe и Ni [35], определяет величину и

особенности МР-эффекта. Наблюдаемая зависимость величины МР-эффекта от напряжения может быть объяснена либо влиянием высоты и ширины изолирующего барьера [36], либо химическим взаимодействием полимерной матрицы и наночастицы [13]. Магнитосопротивление нанокомпозита в режиме кулоновской блокады слабо зависит от приложенного напряжения [37]. Кроме того, размеры наночастиц в наших композитах не позволяют наблюдать эффект кулоновской блокады при комнатной температуре, поскольку тепловая энергия  $kT$ , ( $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура) больше энергии заряжения наночастицы. Детали влияния химического состава матрицы (ее взаимодействия с ферромагнитными частицами) на магнитосопротивление полимерных нанокомпозитов требуют дальнейшего исследования.

Таким образом, изучена структура и проводимость нанокомпозитов поли-*n*-ксилиен–металл (Fe, Ni). Показано, что электротранспортные свойства нанокомпозитов определяются их структурой. Установлено, что взаимодействие поли-*n*-ксилиновой матрицы с наночастицами Fe и Ni значительно влияет на магнитосопротивление нанокомпозитов.

С.Н. Чвалун благодарит Фонд содействия отечественной науке.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чвалун С.Н. // Природа. 2000. № 7. С. 22.
2. Alivisatos A.P. // Science. 1996. V. 271. P. 933.
3. Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И., Григорьев Е.И. // Журнал физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 283.
4. Киттель Ч. // Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
5. Chien C.L. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1995. V. 25. P. 129.
6. Honda S., Okata T., Nawate M., Tokumoto M. // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. № 22. P. 14566.
7. Moodera J.S., Kinder L.R. // J. Appl. Phys. A. 1996. V. 79. № 8. P. 6258.
8. Zhu T., Wang Y.J. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 11919.
9. Hsu J.H., Huang Y.H. // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 203. № 1–3. P. 94.

10. Gerber A., Milner A., Gijsman B., Karpolsky M., Gladkikh A., Sulpice A. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. № 10. P. 6446.
11. Julliere M. // Phys. Lett. A. 1975. V. 54. P. 225.
12. Slonczewsky J.C. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 9. P. 6995.
13. De Teresa J.M., Barthelemy A., Contour J.P., Fert A. // J. Magn. Magn. Mater. 2000. V. 211. № 1. P. 160.
14. Sharma M., Wang S.X., Nichel J.H. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. № 3. P. 616.
15. Moodera J.S., Novak J., Kinder L.K., Tedrow P.M., Van de Veerdonk R.J.M., Smits B.A., Van Kampen M., Swartzen H.J.M., de Jonge W.J.M. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. № 15. P. 3029.
16. Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И., Григорьев А.Е., Воронцов П.С., Завьялов С.А., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 6. С. 180.
17. Nikolaeva E.V., Ozerin S.A., Grigoriev E.I., Grigoriev A.E., Chvalun S.N., Gerasimov G.N., Trakhtenberg L.I. // Mater Sci. Eng. C. 1999. V. 8–9. № 1–2. P. 217.
18. Zavyalov S.A., Pivkina A.N., Schoonman J. // Proc. Polymer Electrolytes Symposium PES-2001. Noordwijkerhooout, the Netherlands. 2001. P. P3.
19. Zavyalov S.A., Pivkina A.N., Schoonman J. // Solid State Ionic's. 2002. V. 147. P. 415.
20. Федор Е. // Фракталы. М.: Мир, 1991.
21. Lagarkov A.N., Sarychev A.K. // Phys. Rev. B. 1996. V. 52. № 10. P. 6318.
22. Электрические свойства переколяционных систем / Под ред. Лагарькова А.Н. М.: Ин-т высоких температур АН СССР, 1990.
23. Neugebauer C.A., Webb M.B. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. P. 74.
24. Физические величины. Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейликова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 2001.
25. Мейскин З.Г. // Физика тонких пленок. М.: Мир, 1978. С. 106.
26. Morris J.E., Couts T.J. // Thin Solid Films. 1977. V. 47. P. 3.
27. Gefen Y., Shin W.-H., Leibowitz R.L., Viggiano J.M. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. P. 3097.
28. Hanson M., Johansson C., Pedersen M.S., Morup S. // J. Phys. C. 1995. V. 7. P. 9269.
29. Inoue J., Maekawa S. // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. P. R11927.
30. Meservey R., Tedrow P.M. // Phys. Rep. 1994. V. 238. P. 173.
31. Altmann K.N., Petrovikh O.Y., Mankey G.Y., Shannon N., Gilman N., Hochstrasser H., Willis R.F., Himpel F.J. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 15661.
32. McLaren J.M., Zhang X.C., Butler W.M. // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 11827.
33. Qi Y., Xing D.Y., Dong J. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 2783.
34. Tsymbal E.Yu., Pettifor D.G. // J. Phys. C. 1997. V. 9. P. L411.
35. Vaeth K.M., Jensen K.F. // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 1305.
36. Utsumi Y., Shimizu Y., Miyazaki H. // Phys. Soc. Jpn. 1999. V. 68. № 10. P. 3444.
37. Mitani S., Takahashi S., Takahashi K., Yakushiji K., Maekawa S., Fujimori H. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. P. 2799.

## The Effect of a Magnetic Field on the Conductivity of Poly(*p*-xylylene) Films Containing Iron and Nickel Nanoparticles

E. I. Grigor'ev, S. A. Zav'yalov, and S. N. Chvalun

Karpov Institute of Physical Chemistry,  
ul. Vorontsovo Pole 10, Moscow, 103064 Russia

**Abstract**—The effect of an electric field on the magnetoresistance of iron- and nickel-poly(*p*-xylylene) nanocomposites is studied. The nanocomposites are characterized by a wormlike structure of the nanoparticle system, with the “worms” (consisting of metal nanoparticles) located at a certain distance from each other. The iron-poly(*p*-xylylene) nanocomposite displays a significant (36%) effect of giant magnetoresistance in a magnetic field at room temperature. The magnetoresistive effect for the nickel-poly(*p*-xylylene) nanocomposite is much weaker. Surface electronic states emerging at the polymer matrix-nanoparticle interface during the chemical interaction of nanoparticles with poly(*p*-xylylene) strongly affect the magnetoresistance in nanocomposites.