

И.А. БАШМАКОВ, В.А. ДОРОСИНЕЦ, М.Г. ЛУКАШЕВИЧ, А.А. МАЗАНИК,
Т.Ф. ТИХОНОВА, Д.А. СКРИПКА

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОБАЛЬТОСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Carbon fibers containing cobalt nanoparticles were prepared by thermal treatment of carboxylated cellulose doped with cobalt cations. The process of carbon matrix and cobalt clusters structuring, hysteresis loops of magnetization, as well as temperature dependence of conductivity were investigated for various heat treatment procedures. The fibers reveal superparamagnetic or ferromagnetic features for the heat treatment temperatures 700 and 900 °C respectively. Variation of the heat treatment procedure allows the fibers with different conductivity mechanisms to be obtained.

Электронные свойства гранульных металлов интенсивно исследуются на протяжении последних десятилетий как экспериментальными, так и теоретическими методами. Гранульные ферромагнетики представляют подкласс гранульных металлов, в которых металлические наночастицы из ферромагнитного материала введены в немагнитную матрицу. В качестве немагнитной матрицы обычно используются либо немагнитные металлы (Ag, Au, Cu), либо диэлектрики (SiO_2 , Al_2O_3). Такие материалы обладают большим разнообразием магнитных и транспортных свойств, характером и степенью проявления которых можно управлять подбором их состава, формы и структуры магнитных наночастиц. Среди наиболее интересных свойств таких материалов следует назвать размернозависимые магнитные свойства, гигантский и тушельный магниторезистивные эффекты. Однако до настоящего времени нет полного понимания механизмов электронного транспорта в таких системах особенно вблизи перехода металл – диэлектрик. В этой области электропроводность в значительной степени определяется свойствами и структурой тонких прослоек между металлическими частицами, поскольку они обычно сильно разупорядочены и могут быть переменного состава.

Гранульные твердые тела обычно получают одновременным или последовательным осаждением металлических и диэлектрических слоев [1, 2], золь-гель-методом [3] или комбинацией метода ионно-лучевого распыления и техники получения матрицы в потоке инертного газа [4]. Альтернативным методом получения наночастиц металлов в матрице с различной величиной электропроводности может служить метод термообработки волокон после замены в них путем ионообменной сорбции протонов COOH -группы на катионы металла. Обеспечивая равномерное на атомном уровне распределение катионов металла по объему волокна, этот метод при соответствующем выборе режима термообработки может обеспечить равномерное распределение наночастиц металла в отожженных углеродных волокнах.

Для получения кластеров кобальта в углеродной матрице использовался метод, ранее предложенный для получения кластеров серебра в углеродной матрице [5]. Метод состоит в термообработке волокон карбоксилированной целлюлозы после замены в ней путем ионообменной сорбции протонов COOH -групп на катионы металла.

Термическая обработка образцов проводилась под вакуумом при остаточном давлении 1,3 Па и скорости подъема температуры 3 град/мин. При достижении конечной температуры термообработки T_m (700 или 900 °C) следовала изотермическая выдержка образцов в течение 30 мин для стабилизации термохимических превращений в продукте отжига. В результате

термообработки получены воспроизводящие фактуру целлюлозного предшественника углеродные волокна с включениями кобальта. Этот метод может иметь преимущества при необходимости получения объемных образований сложной конфигурации, поскольку исходные целлюлозные волокна обладают большой гибкостью.

В результате термических превращений ТКЦ-волокон в данном режиме наблюдается существенное уменьшение их размеров и массы (диаметр волокон уменьшается от 1,5 до 0,5 мм, потеря массы достигает 70 %) за счет удаления летучих низкомолекулярных продуктов в основном в виде моно- и диоксида углерода.

Максимальное содержание кобальта в волокнах $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$, достигнутое с помощью описанного режима, составило 19 мол. %, что оказалось недостаточным для перехода металл – изолятор. Для повышения содержания кобальта в углеродной матрице мы модифицировали режим термообработки металлоцеллюлозных предшественников. В ТКЦ-волокна методом ионообменной сорбции вводилось максимальное количество катионов углерода – 3,1 ммоль/г. Затем следовала дополнительная стадия термообработки металлоцеллюлозных волокон при температуре 300 °С на воздухе в течение времени от 10 мин до 3 ч. На этой стадии происходит частичное окисление углерода и водорода целлюлозной матрицы с образованием летучих низкомолекулярных соединений. После этого проводились откачка воздуха из камеры и высокотемпературный отжиг по стандартной методике. Данной методикой получены образцы с максимальным содержанием кобальта до 60 мол. %.

Содержание кобальта в волокнах $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$ определялось независимо химическим (весовым) методом и методом Оже-спектроскопии. В весовом методе проводилось прокалывание волокна при температуре 850 °С до его превращения в Co_3O_4 , и из веса полученного продукта рассчитывалось содержание кобальта в кобальтоуглеродных волокнах. Наблюдается небольшое отличие в результатах, полученных этими двумя методами, возможно, вследствие того, что химический метод является интегральным, в то время как данные Оже-спектроскопии относятся только к тонкому приповерхностному слою. Поэтому ниже приводятся данные, полученные химическим методом, а Оже-метод использовался для контроля наличия побочных элементов в волокнах. Углеродная матрица надежно защищает кластеры кобальта от окисления. О стабильности структуры кластеров в углеродной матрице свидетельствует факт неизменности электрических и магнитных характеристик волокон $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$ в течение одного года.

Распределение кластеров кобальта внутри углеродного волокна, их структура и влияние на структурирование углеродной матрицы исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии разрешением около 1,5 Å. Петли гистерезиса намагниченности регистрировались магнитометром Фарадея, а для измерения температурных зависимостей сопротивления волокна разрезались на образцы длиной 6–8 мм и к ним с помощью серебряной пасты крепились медные проволочки. В исследованном интервале напряжений вольт-амперная характеристика была линейной. Температурная зависимость сопротивления измерена в режиме постоянного тока в интервале температур 2–300 К.

Анализ электронно-микроскопических изображений волокон (рис. 1), полученных при разных температурах термообработки, показывает, что термообработка приводит к образованию кластеров кобальта внутри угле-

родного волокна. Как видно из рис. 1 а, при T_m 700 °С средний размер кластеров кобальта составляет около 10 нм. Они относительно равномерно распределены по объему волокна и имеют поликристаллическое строение. Структурирование углерода не проявляется на микрофотографии.

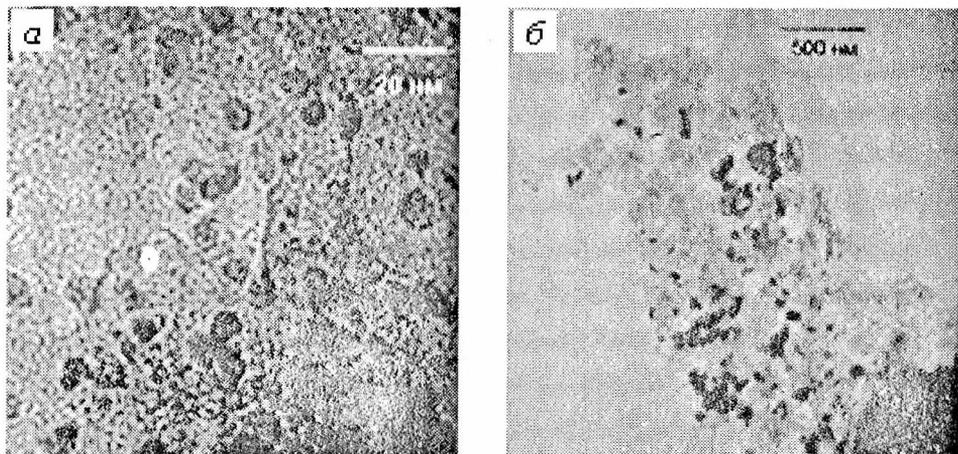


Рис. 1. Кластеры кобальта в углеродной матрице для разных температур отжига:
а - 700 °С, б 900 °С

Общий вид матрицы и кластеров волокна, отожженного при 900 °С, показан на рис. 1 б. Увеличение температуры отжига ведет к росту размера кластеров. В этом случае диаметр кластеров кобальта изменяется от менее 30 нм до 200 нм и более, а распределение их по объему волокна становится неоднородным.

С использованием описанных ранее методик и режимов термообработки были получены три группы образцов, различающихся температурной зависимостью сопротивления $R(T)$ и видом петли гистерезиса намагниченности. Отличия $R(T)$ для образцов, принадлежащих каждой группе, лишь количественные, поэтому для анализа мы выбрали по одному образцу из каждой группы.

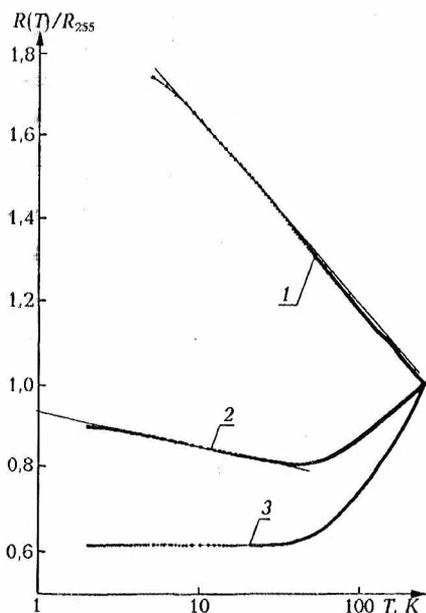


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления волокон Co_xC_{1-x} для разных режимов синтеза:
1 - $T_m = 900$ °С, $x = 18,7$ мол. %; 2 - $T_m = 900$ °С, $x = 19,8$ мол. %; 3 - $T_m = 700$ °С, $x = 25,1$ мол. %

На рис. 2 представлены температурные зависимости сопротивления данных трех образцов в логарифмическом масштабе. Номер образца соответствует номеру группы, к которой он принадлежит.

Для получения образцов первой группы использовался описанный нами процесс с температурой отжига в вакууме $T_m = 900$ °С без стадии промежуточного отжига на воздухе при 300 °С. Содержание кобальта в волокнах Co_xC_{1-x} варьировалось путем изменения концентрации ацетата кобальта в водном растворе и составля-

ет $x=18,7$ мол. % для образца 1. Данный образец имеет отрицательный температурный коэффициент сопротивления, из чего можно судить, что он находится на диэлектрической стороне перехода металл – диэлектрик, а температурная зависимость сопротивления линейна в логарифмическом масштабе (кривая 1). Логарифмическая температурная зависимость сопротивления предсказана для двумерных (2D) разупорядоченных систем и не характерна для трехмерных (3D) систем, которыми являются изучаемые $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$ -волокна. Причина такого поведения $R(T)$ до настоящего времени не ясна, однако логарифмическая зависимость $R(T)$ наблюдалась ранее в отношении 3D-пленок гранульных металлов $\text{Co}_x(\text{CoO})_{1-x}$ [6], для которых было установлено, что логарифмическая зависимость $R(T)$ наблюдается только в случае, если отдельные кластеры отделены очень тонким слоем туннельно-прозрачного диэлектрика или металлическими точечными контактами.

В настоящее время известны два механизма, приводящие к логарифмической температурной зависимости сопротивления с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления в двумерных разупорядоченных системах: слабая локализация в результате интерференции волновых функций электронов [7] и альтернативный эффект, основанный на кулоновском электрон-электронном взаимодействии [8]. Отклонение температурной зависимости сопротивления от логарифмической при низких температурах для образцов первой и второй групп свидетельствует в пользу преобладания механизма слабой локализации. Однако без дополнительных низкотемпературных измерений магнитосопротивления разделить вклады этих механизмов не представляется возможным.

Содержание кобальта в образцах третьей группы находится в пределах от 25,1 до 60 мол. %, что превышает порог протекания для трехмерных систем и приводит к образованию сплошных металлических перколяционных путей в результате слияния отдельных кластеров кобальта. Металлический характер проводимости этих образцов, типичный для “грязных” металлов, проявляется в положительном температурном коэффициенте сопротивления и наличии остаточного сопротивления в случае низких температур. Процедура получения данного образца включала отжиг в течение 2 ч на воздухе при температуре 300 °С с последующим получасовым отжигом при 700 °С. Другие образцы данной группы, для которых время предварительного отжига варьировалось в интервале 1–5 ч, имели аналогичную зависимость $R(T)$.

Время предварительного отжига для образца 2 с $x=19,8$ мол. % составляло 30 мин, а температура высокотемпературного отжига – 900 °С. На кривой $R(T)$ этого образца минимум наблюдается при $T=45$ К, а температурный коэффициент сопротивления положителен в области высоких и отрицателен в области низких температур, что свидетельствует о преобладании процессов слабой локализации при низких температурах. Минимум на кривых $R(T)$ наблюдался для всех образцов второй группы с низкотемпературным отжигом в интервале от 30 до 60 мин.

Изменение характера зависимости $R(T)$ от образца 1 к образцу 3 отражает процесс повышения структурного совершенства перколяционных каналов для транспорта заряда, которые состоят из кластеров кобальта, имеющих хорошо выраженное кристаллическое строение, и соединяющих их промежуточных участков, характеризующихся значительной степенью разупорядоченности и, возможно, включающих фазу углерода.

На рис. 3 приведены петли гистерезиса намагниченности при комнатной температуре углеродных волокон с различным содержанием катионов кобальта в ТКЦ, отожженных при 700 и 900 °С. Величина намагниченности возрастает с ростом температуры термообработки и концентрации катионов кобальта в ТКЦ. Видно, что отожженные при 700 °С волокна не обладают остаточной намагниченностью (кривые 1 и 2). Это свидетельствует о том, что температура блокировки магнитных моментов кластеров ниже комнатной, т. е. кластеры кобальта при 300 К находятся в суперпарамагнитном состоянии. Оценка температуры блокировки для кластеров кобальта с наиболее характерным для данной температуры обработки диаметром кластеров 10 нм (см. рис. 1 а) по [9] дает величину меньше 100 К.

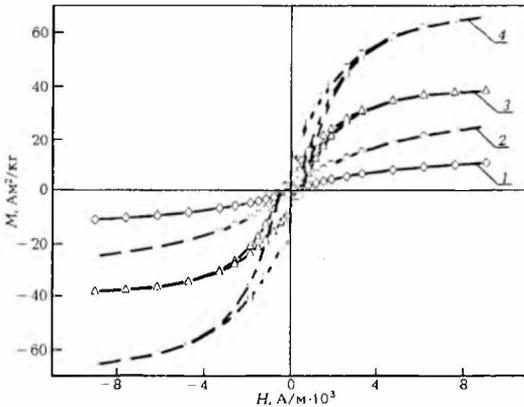


Рис. 3. Кривые гистерезиса намагниченности для волокон $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$, отожженных при $T_m=700$ °С (1, 2) и 900 °С (3, 4); $x = 12,3$ и $15,7$ (кривые 1, 2) и $14,6$ и $18,7$ мол. % (кривые 3, 4)

Рост намагниченности с увеличением концентрации катионов кобальта в ТКЦ и температуры отжига вызывается увеличением размеров кластеров. Отожженные при 900 °С волокна, содержащие крупные частицы кобальта, имеют остаточную намагниченность с равной для обоих случаев коэрцитивной силой $B_c=0,057$ Ам/м (кривые 3, 4). Крупные кластеры кобальта (см. рис. 1 б), достигающие в таких волокнах размеров 200 нм и более, являются ферромагнитными, что объясняет остаточную намагниченность углеродных волокон, отожженных при 900 °С.

Таким образом, введение кластеров магнитных металлов в углеродную матрицу позволяет управлять процессами структурирования углерода, а также получать образцы: а) проявляющие суперпарамагнитные и ферромагнитные свойства, б) с проводимостью от диэлектрика до металла и разными знаками температурного коэффициента сопротивления.

Авторы выражают благодарность профессору Г. Миклицу (Кёльнский университет, ФРГ) за возможность проведения низкотемпературных измерений.

1. Berkowitz A.E. // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 68. P. 3745.
2. Naudon A., Babonneay D., Petroff D. et al. // Thin. Sol. Films. 1988. Vol. 81. P. 319.
3. Santos A., Ardisson J.D., Nambourgi E.B. et al. // J. Mag. Mater. 1998. Vol. 177-181. P. 247.
4. Weitzel B., Schreyer A., Micklitz H. // Europhys. Lett. 1990. Vol. 12. P. 123.
5. Башмаков И.А., Бутылина И.Б., Доросинец В.А. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1999. № 1. С. 3.
6. Peng D.L., Sumiyama K., Konno T.J. et al. // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60(B). P. 2093.
7. Lee P.A., Ramakrishnan T.V. // Rev. Mod. Phys. 1985. Vol. 57. P. 287.
8. Altshuler B.L., Aronov A.G., Lee P.A. // Phys. Rev. Lett. 1980. Vol. 44. P. 1288.
9. Lin X.M., Sorensen C.M., Klabunde K.J. et al. // J. Mater. Res. 1999. Vol. 14. P. 1542.

Поступила в редакцию 02.07.2001.

Баишаков Игорь Аркадьевич – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

Доросинец Владимир Адамович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник кафедры физики полупроводников.

Лукашевич Михаил Григорьевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики полупроводников.

Мазаник Александр Александрович – аспирант кафедры физики полупроводников. Научный руководитель – М.Г. Лукашевич.

Тихонова Татьяна Федоровна – научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

Скрипка Дмитрий Алексеевич – студент 5-го курса физического факультета. Научный руководитель – М.Г. Лукашевич.

УДК 546.28:621.315.592

*Д.И. БРИНКЕВИЧ, С.А. ВАБИЩЕВИЧ, Н.В. ВАБИЩЕВИЧ,
В.С. ПРОСОЛОВИЧ, Ю.Н. ЯНКОВСКИЙ, В.Ю. ЯВИД*

МИКРОТВЕРДОСТЬ КОВАЛЕНТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ПРИМЕСЯМИ

The influence of the rare-earth doping on the microhardness of the Cz-silicon and Cz-germanium monocrystals has been studied. It is established that rare-earth atom (Dy, Er, Nd) clusters increase the microhardness of the covalent semiconductors. The decrease of the microhardness of silicon wafers from the monocrystal top take place because this elements are the effective getters for the background technological impurities.

В последние годы возрос интерес к исследованию влияния примесей, в том числе редкоземельных, на прочностные характеристики полупроводников [1–4]. Однако экспериментальные результаты не только не согласуются, но часто и противоречат друг другу. Так, введение лантаноидов (Er, Dy) в зону расплава при выращивании Si бестигельной зонной плавкой приводило к снижению микротвердости (H) монокристалла [4]. В то же время при исследовании Si:Gd, выращенного по методу Чохральского, обнаружено, что H возрастает по мере роста концентрации Gd в образцах [5]. Также неоднозначно влияние редкоземельных элементов (РЗЭ) на свойства эпитаксиальных слоев GaAs [2, 3].

Цель настоящей работы – выяснить специфику влияния РЗЭ на прочностные свойства монокристаллов ковалентных полупроводников.

В настоящей работе исследовались монокристаллы кремния и германия n -типа (Cz-Si), легированные редкоземельными элементами (Dy, Er, Gd, Nd) в процессе выращивания из расплава по методу Чохральского. Легирование примесями осуществлялось путем введения навесок соответствующих элементов в расплав. Параллельно исследовались нелегированные образцы с идентичными параметрами, выращенные в тех же условиях, что и легированные монокристаллы.

Измерения микротвердости проводились на приборе ПМТ-3. В качестве индентора использовался алмазный наконечник в форме четырехгранной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине 136° . Нагрузка на индентор варьировалась в пределах 50–200 г. Учитывая анизотропию микротвердости кремния и германия [6], измерения проводили вдоль кристаллографического направления $\langle 111 \rangle$. Относительная погрешность измерения микротвердости для различных образцов составляла 3–5 %. Микрохрупкость материала оценивали по пятибалльной шкале согласно методике [6].