

*И.А. БАШМАКОВ, В.А. ДОРОСИНЕЦ, С.М.
ЛУКАШЕВИЧ, Т.Ф. ТИХОНОВА, М.Г. ЛУКАШЕВИЧ*

ТУННЕЛЬНЫЙ МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЕ С НАНОКЛАСТЕРАМИ КОБАЛЬТА

The magnetoresistance of carbon fibers with cobalt nanoclusters on the insulating side of the metal - insulator transition has been investigated. The fibers were obtained by means of heat treatment of carboxylated cellulose after the replacement of COOH-group protons by cobalt cations. The negative tunneling magnetoresistance due to tunneling of the electrons between cobalt nano-clusters at temperatures $T < 35$ K has been observed. The coercivity of cobalt nanoclusters in carbon matrix has been determined from the magnetoresistance hysteresis loops.

Открытие гигантского магниторезистивного эффекта сначала в многослойных магнитных структурах [1] и затем в гранулярных средах с ферромагнитными кластерами в немагнитной проводящей матрице [2] вызвало большой интерес к изучению туннельного магнитосопротивления, которое было впервые обнаружено в туннельном контакте Fe/Ge/Co [3]. Изучение спин-зависимого транспорта в неоднородных магнитных средах связано с большими возможностями их практического применения в качестве магнитных сенсоров в устройствах записи, хранения и считывания информации, а фундаментальный интерес к спин-зависимому туннелированию в первую очередь обусловлен возможностью определения степени поляризации спинов электронов на уровне Ферми в различных магнитоупорядоченных средах. Существуют два варианта создания наноструктурированных магнитоупорядоченных сред для изучения рассматриваемых магниторезистивных эффектов: во-первых, многослойные системы из

чередующихся нанослоев магнитных и немагнитных материалов; во-вторых, гранулярные среды по обе стороны перехода диэлектрик - металл, содержащие кластеры магнитных металлов. Последний класс структур дает «гигантский» отрицательный магниторезистивный эффект при использовании проводящей металлической матрицы и отрицательный туннельный эффект в случае изолирующей немагнитной матрицы, если содержание магнитной металлической компоненты не превышает порога перколяции.

Ранее нами показано [4], что при замене в волокнах карбоксилированной целлюлозы протонов COOH-групп на катионы кобальта с их последующей термообработкой формирующиеся нанокластеры кобальта оказывают каталитическое действие на структурирование углеродной матрицы в виде плоскостей графита. При этом термообработка кобальтовой соли проводится при $t = 700\div 900$ °С, что значительно ниже температуры графитизации целлюлозных волокон [5]. Это позволяет, изменяя концентрацию катионов кобальта в волокне-предшественнике и проводя отжиг по разработанной программе термообработки, получать углеродные волокна с включениями нанокластеров кобальта, находящиеся по обе стороны перехода диэлектрик - металл [6] и характеризующиеся низкораз-мерными эффектами электронного транспорта.

Целью данной работы является изучение спин-зависимого межкластерного туннелирования электронов во внешнем магнитном поле в углеродных волокнах, находящихся на диэлектрической стороне перехода диэлектрик - металл и содержащих нанокластеры кобальта со средним диаметром $d \approx 10$ нм, при температурах ниже температуры блокировки их магнитных моментов.

Методика эксперимента

Изучение температурной зависимости сопротивления волокна проведено при $T = 2\div 300$ К, а магниторезистивный эффект измерен на линейном участке вольт-амперной характеристики в магнитном поле сверхпроводящего соленоида с индукцией $B \approx 1,2$ Тл при увеличении и уменьшении поля в двух направлениях. Синтез кобальтосодержащих углеродных волокон, приготовление образцов, методика измерения электрофизических характеристик, а также структур-ные и магнитные характеристики волокон описаны в [4, 7].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показана температурная зависимость сопротивления углеродного волокна Co_xC_{1-x} ($x = 0,12$), полученного отжигом металлоцеллюлозного предшественника в вакууме при $t = 700$ °С. Можно предположить, что такие волокна находятся на диэлектрической стороне перехода диэлектрик - металл, так как их температурный коэффициент сопротивления отрицателен, а при $T < 35$ К температурная зависимость сопротивления хорошо описывается формулой:

$$R(T) = R_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^\gamma, \quad (1)$$

где T_0 - характеристическая температура, $\gamma = 1/2$.

Теоретические расчеты показывают, что зависимость (1) может быть характерна для нескольких механизмов переноса заряда: путем межкластерного туннелирования в гранулированных средах [8, 9], а также в случае моттовского прыжкового механизма [10] с переменной длиной прыжка для одномерных электронных систем или механизма Шкловского - Эфроса [11] при наличии кулоновской щели в плотности состояний в окрестности уровня Ферми.

Однако отрицательный температурный коэффициент сопротивления также может быть характерен и для диффузионного транспорта заряда на металлической стороне перехода в случае доминирования процессов слабой локализации или электрон-электронного взаимодействия [12].

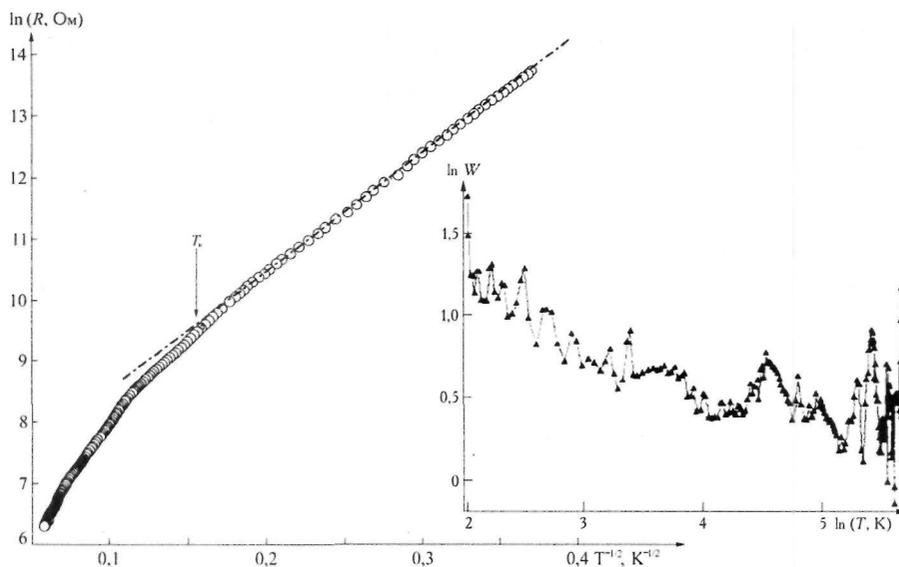


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления углеродного волокна C_xC_{1-x} с $x=0,12$, отожженного при $t=700^\circ\text{C}$.

На вставке показана зависимость локальной энергии активации от температуры

Для подтверждения нахождения исследуемых волокон на диэлектрической стороне перехода диэлектрик - металл была использована методика [13] вычисления локальной энергии активации $W(T) = -d(\ln R)/d(\ln T)$, температурная зависимость которой имеет отрицательный или положительный наклоны на диэлектрической и металлической сторонах перехода соответственно (см. вставку на рис. 1). Как видно, при низких ($T < 35 \text{ K}$) температурах наклон кривой отрицателен и $\gamma=1/2$, что свидетельствует о том, что образцы находятся на диэлектрической стороне перехода диэлектрик - металл.

Проведенные ранее [4] исследования кобальтосодержащих волокон карбоксилированной целлюлозы, отожженных при $t=700^\circ\text{C}$, методами просвечивающей электронной микроскопии и Оже-спектроскопии показали, что они представляют собой преимущественно аморфную углеродную матрицу с включениями нанокластеров кобальта со средним значением $d \approx 10 \text{ nm}$. Кластеры относительно равномерно распределены по объему целлюлозы, а наличие в ней других примесей незначительно. Исходя из сказанного, можно заключить, что вследствие малой вероятности одномерного характера прыжков в исследуемых трехмерных волокнах (диаметр волокна около $0,5 \text{ mm}$ при длине $5-6 \text{ mm}$) в них возможно наличие двух конкурирующих механизмов переноса заряда, а именно туннельного и прыжкового.

Отметим, что увеличение температуры отжига до 900°C приводит к переводу волокон на металлическую сторону перехода при отрицательном температурном коэффициенте сопротивления вследствие проявления процессов слабой электронной локализации, а дополнительное увеличение количества кобальта в них, например, путем предварительного отжига на воздухе при низких температурах ($t = 250 \div 300^\circ\text{C}$) - к смене знака температурного коэффициента сопротивления на положительный из-за структурирования углеродной матрицы и перекрытия кластеров кобальта, что соответствует чисто металлическому механизму переноса заряда.

Зависимость поперечного магнитосопротивления (МС) от магнитного поля при $T = 4,2 \text{ K}$ для противоположных направлений показана на рис. 2. Видно, что магниторезистивный эффект только отрицателен и практически достигает на-

сыщения в максимальном магнитном поле, а изменение направления поля приводит к появлению гистерезисных явлений в МС с коэрцитивной силой $B_c \cong 0,125$ Тл. Аналогичные зависимости получены и при параллельной ориентации электрического и магнитного полей, т. е. для продольного МС.

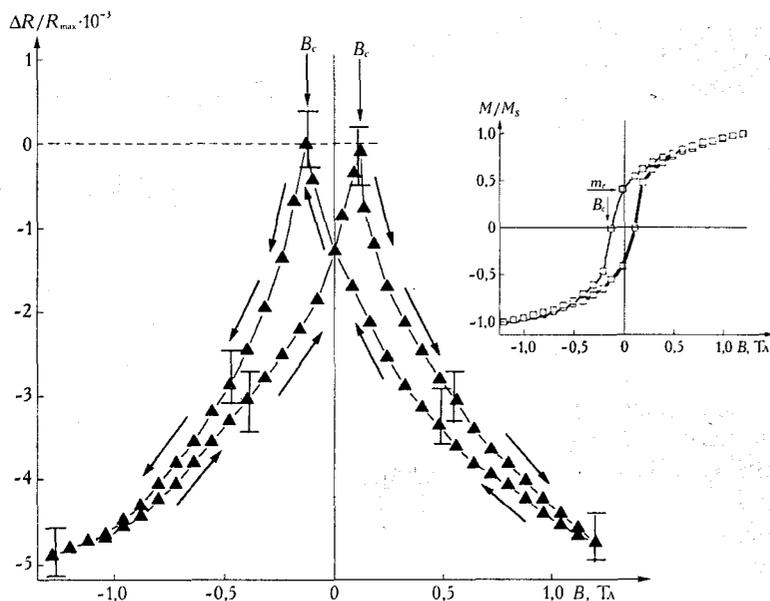


Рис. 2. Магнитополевая зависимость магнитосопротивления того же образца при $T=4,2$ К.

Стрелками показано направление сканирования магнитного поля.
На вставке - петля гистерезиса намагниченности

Так как в случае прыжкового механизма переноса заряда магниторезистивный эффект положителен из-за сжатия электронных волновых функций на центрах магнитным полем и уменьшения их перекрытия и, как следствие, снижения вероятности прыжка [14], то отрицательный знак и наличие гистерезисных явлений в МС позволяют связать его с влиянием поля на процессы туннелирования электронов между магнитными нанокластерами кобальта, находящимися при температуре ниже температуры блокировки их магнитного момента. Оценка по [15] температуры блокировки магнитного момента для нанокластеров кобальта со средним диаметром $d=10$ нм дает величину $T_b \approx 100$ К, что значительно выше температур, при которых наблюдается экспоненциальная зависимость проводимости с характерным для туннельного механизма показателем $\gamma = 1/2$. Экспериментальное изучение температурной зависимости намагниченности в режиме охлаждения образца без магнитного поля показало [7], что она достигает максимальной величины при $T = 70$ К, т. е. экспериментально определенная температура блокировки магнитного момента близка к оцененной, и, следовательно, при $T < 35$ К углеродные волокна с нанокластерами кобальта находятся в ферромагнитном состоянии.

Следует отметить, что определенная из измерения гистерезиса МС величина коэрцитивной силы нанокластеров кобальта в углеродной матрице $B_c \cong 0,125$ Тл при $T=4,2$ К близка к ее величине, установленной экспериментально из измерений как гигантского, так и туннельного МС для кластеров кобальта с $d \approx 4-5$ нм в проводящей (серебро) [16] и изолирующей (ксенон, криптон) [17] матрицах: $B_c \approx 0,1$ Тл при той же температуре.

В соответствии с моделью туннельного магниторезистивного эффекта Юлире [3] туннельное сопротивление изменяется во внешнем магнитном поле

в связи с направлением магнитного момента нанокластеров от антиферромагнитного (AF) к ферромагнитному (F) и определяется соотношением:

$$\frac{\Delta R}{R_{AF}} = \frac{R_{AF} - R_F}{R_{AF}} = \frac{2P}{1 + P^2}, \quad (2)$$

где P - степень поляризации туннелирующих электронов, а R_{AF} и R_F - сопротивление при антиферромагнитном и ферромагнитном упорядочении кластеров соответственно.

В исследуемых волокнах максимальная величина отрицательного МС не превышала $\Delta R/R_{AF} \approx 1\%$, что при вычислении по (2) дает степень поляризации электронов проводимости $P \cong 0,1$. Это значительно меньше величины, полученной для нанокластеров кобальта диаметром 4-5 нм в матрице из благородного газа ($P = 0,42$) [14]. По нашему мнению, малая величина туннельного МС в кобальтосодержащих углеродных волокнах может быть обусловлена рядом причин, главные из которых - наличие магнитного взаимодействия нанокластеров, а также парамагнитной примеси в виде отдельных атомов и небольших кластеров кобальта и дополнительного канала проводимости с прыжковым механизмом переноса заряда.

Действительно, исходя из формулы (2), соотношение между туннельным МС и степенью поляризации P будет изменяться, если в системе наблюдаются корреляции в распределении направлений магнитных моментов кластеров вследствие магнитного взаимодействия. Так, короткодействующие антиферромагнитные корреляции приведут к увеличению туннельного МС, в то время как ферромагнитные - к его уменьшению. Чтобы убедиться в существовании магнитного взаимодействия между нанокластерами кобальта в углеродной матрице, мы проанализировали петли гистерезиса намагниченности, полученные из результатов измерения петель гистерезиса магнитосопротивления. Относительная величина намагниченности $m(B) = M(B)/M(B_s)$, где $M(B_s)$ - намагниченность в насыщении, может быть определена из измеренной кривой гистерезиса МС с использованием полученного в [9] соотношения:

$$\frac{\Delta R}{R_{AF}} = \frac{m^2(B)P^2}{1 + m^2(B)P^2}. \quad (3)$$

Из петли гистерезиса намагниченности, рассчитанной по (3) и показанной на вставке к рис. 2, видно, что остаточная намагниченность $m_r = M(0)/M(B_s) \approx 0,5$. Такая величина характерна для невзаимодействующих однодоменных нанокластеров со случайной ориентацией их магнитных моментов [18], и, следовательно, межкластерное взаимодействие не является основным механизмом уменьшения туннельного МС.

В случае же прыжкового механизма проводимости магниторезистивный эффект положителен и не проявляет гистерезисных явлений [14]. Вычитание этой положительной компоненты приводит к «эффективному» уменьшению величины измеряемого магнитосопротивления. К существенному уменьшению величины отрицательного туннельного МС приведет и изменение направления спина туннелирующих электронов при их рассеянии парамагнитной примесью в процессе туннелирования. Однако учет этих механизмов изменения туннельного МС требует дополнительных теоретических исследований.

Таким образом, в углеродных волокнах с включениями нанокластеров кобальта на диэлектрической стороне перехода диэлектрик - металл в области низких ($T < 35$ К) температур перенос заряда определяется спин-зависимым межкластерным туннелированием электронов. При этом величина туннельного магниторезистивного эффекта не превышает 1%, что связано с наличием дополнительного прыжкового механизма проводимости. Установлено, что величина коэрцитивной силы нанокластеров кобальта со средним диаметром $d \approx 10$ нм

в углеродной матрице, определенная из петли гистерезиса туннельного магниторезистивного эффекта, при гелиевых температурах составляет $B_c \cong 0,125$ Тл.

Авторы выражают благодарность профессору Г. Миклицу из университета г. Кельна (ФРГ) за плодотворные дискуссии и предоставленную возможность проведения низкотемпературных измерений.

1. Baibich M.N., Broto J.M., Fert A. et al. // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 61. № 21. P. 2472.
2. Xiao J.Q., Jang J.S., Chiwn C.L. // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 68. № 25. P. 3749.
3. Julliere M. // Phys. Lett. 1975. Vol. 54 A. № 3. P. 225.
4. Bashmakov I.A., Dorosinez V.A., Lukashevich M.G. et al. // J. Mat. Res. 2001. Vol. 16. № 10. P. 2832.
5. Ермоленко И.Н., Люблинер И.П., Гулько Н.В. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. Мн., 1982.
6. Башмаков И.А., Доросинец В.А., Лукашевич М.Г. и др. // ФТТ. 2002. Т. 44. №9. С. 1614.
7. Башмаков И.А., Доросинец В.А., Лукашевич М.Г., Тихонова Т.Ф. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1. 2003. № 1. С. 33.
8. Helman J.S., Abeles B. // Phys. Rev. Lett. 1976. Vol. 37. №21. P. 1429.
9. Inoue J., Maekawa S. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 53. № 18. P. R1 1927.
10. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. 2-е изд., перераб. и доп.: в 2 т. М., 1982.
11. Efros A. L., Shklovski B. I. // J. Phys. C. 1975. Vol. 8. P. L49.
12. Bergman G. // Phys. Rep. 1984. Vol. 107. №1. P. 1.
13. Heines A., Karpovski M., Pilosof M. et al. // Phys. Stat. Sol(B). 1998. Vol. 205. P. 237.
14. Шкловский Б.И., Эфрос Ф.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979.
15. Lin X.M., Sirensen C.M., Klabunde K.J. et al. // J. Mat. Res. 1999. Vol. 14. №4. P. 1542.
16. Rubin S., Holdenried M., Micklitz H. // Eur. Phys. J. B. 1998. Vol. 5. P. 23.
17. Holdenried M., Micklitz H., Hackenbroich B. // J. Magn. Magn. Mater. 2001. №231. P. L. 15.
18. Stoner E.C., Wohlfarth E.P. A. // Philos. Trans. R. Soc. London A. 1948. Vol. 240. P. 559.

Поступила в редакцию 24.01.05.

Игорь Аркадьевич Башмаков - кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физической химии и модификации целлюлозы НИИФХП БГУ.

Владимир Адамович Доросинец - кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физики электронных материалов кафедры физики полупроводников и наноэлектроники.

Сергей Михайлович Лукашевич - студент 4-го курса физического факультета.

Татьяна Федоровна Тихонова - научный сотрудник лаборатории физической химии и модификации целлюлозы НИИФХП БГУ.

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