

Спин-орбитальное взаимодействие и двумерная слабая локализация в углеродной матрице с нанокластерами кобальта

© Ю.А. Бумай*, И.А. Башмаков, С.М. Лукашевич, Т.Ф. Тихонова, М.Г. Лукашевич

Белорусский государственный университет,
220050 Минск, Белоруссия

* Белорусский национальный технический университет,
220027 Минск, Белоруссия

E-mail: Lukashevich@bsu.by

(Поступила в Редакцию 20 мая 2004 г.)

На металлической стороне перехода диэлектрик–металл изучена магнитополевая зависимость магниторезистивного эффекта в углеродных волокнах, содержащих нанокластеры кобальта и проявляющих эффекты слабой локализации при низких ($T < 45$ К) температурах. Волокна получены путем термообработки карбоксилированной целлюлозы после замены в ней протонов СООН-групп на катионы кобальта. При температурах ниже 10 К в режиме слабой двумерной локализации обнаружено знакопеременное магнитосопротивление, обусловленное наличием спин-орбитального рассеяния электронов нанокластерами кобальта. Из сравнения экспериментальной и теоретической магнитополевых зависимостей сопротивления определены времена сбоя фазы волновой функции и спин-орбитального рассеяния.

Работа выполнена при поддержке Комитета по науке и технологиям Республики Беларусь и Белгосуниверситета (проект № 961/06), а также Министерства науки и технологий ФРГ (проект N WEI-99-002).

В последние два десятилетия интенсивно теоретически и экспериментально изучаются механизмы проводимости электронных систем с пониженной размерностью. Два аспекта этой проблемы особенно актуальны для случая электронного транспорта в слабо разупорядоченных системах, а именно учет зависящих от размерности систем процессов слабой локализации, вызванной квантовой интерференцией электронных волн [1,2], и электрон-электронного взаимодействия [3,4]. Эти эффекты достаточно хорошо исследованы в двумерных системах, таких как тонкие металлические пленки [5], инверсионные слои и гетероструктуры на основе полупроводников [6,7]. При этом одним из определяющих факторов, влияющих на процессы слабой локализации в таких системах, является наличие сильного спин-орбитального взаимодействия при рассеянии свободных носителей заряда [5–7].

По нашему мнению, квазидвумерный характер электронной проводимости может быть реализован и в углеродных материалах с турбостратной графитоподобной структурой, обычно получаемых при температурах термообработки выше 2000°C. Для них может наблюдаться огромная разница в проводимости (до 10^4 раз и более) вдоль и перпендикулярно графитовым плоскостям [8]. Такая анизотропия проводимости способствует образованию планарных самопересекающихся траекторий электронов проводимости, приводящих к интерференционным явлениям.

Ранее [9] было показано, что при замене в волокнах карбоксилированной целлюлозы протонов СООН-групп на катионы кобальта и их последующей термообработке в вакууме образующиеся нанокластеры кобальта оказывают каталитическое действие на структурирование углеродной матрицы в виде плоскостей графита. При этом термообработка кобальтовой соли карбоксилиро-

ванной целлюлозы проводится при $T_F = 700–900^\circ\text{C}$, что значительно ниже температуры графитизации целлюлозных волокон [10]. Изменяя концентрацию кобальта в волокне-предшественнике и проводя отжиг по разработанной программе с использованием предварительной термообработки на воздухе при $T_P = 250–300^\circ\text{C}$, можно получать углеродные волокна с включениями нанокластеров кобальта, находящиеся по обе стороны перехода диэлектрик–металл [11] и характеризующиеся низкоразмерными эффектами электронного транспорта.

В настоящей работе акцентируется внимание на роли процессов спин-орбитального взаимодействия в кобальтосодержащих углеродных волокнах, представляющих разупорядоченную электронную систему на металлической стороне перехода диэлектрик–металл, с аномальной температурной зависимостью сопротивления в области низких температур. Установлены наиболее важные характеристические времена квантовой интерференции электронных волн, определяющие процессы слабой локализации, а именно время сбоя фазы волновой функции вследствие неупругого рассеяния и время переворота спина вследствие упругого спин-орбитального рассеяния.

1. Методика эксперимента

Изучение температурных зависимостей сопротивления проведено в температурном интервале $T=2–300$ К, а магниторезистивный эффект измерен на линейном участке вольтамперной характеристики в магнитном поле сверхпроводящего соленоида с индукцией до 1.2 Т при изменении магнитного поля в двух направлениях (увеличении и уменьшении). Синтез кобальтосодержащих углеродных волокон, приготовление образцов, ме-

тодика измерений, а также структурные, транспортные и магнитные характеристики образцов на диэлектрической и металлической сторонах перехода описаны ранее в [9,11].

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 показана температурная зависимость сопротивления углеродного волокна $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$ ($x = 0.19$), полученного предварительным отжигом на воздухе при $T_p = 300^\circ\text{C}$ в течение одного часа и окончательным отжигом в вакууме при $T_f = 900^\circ\text{C}$. Видно, что такие волокна находятся на металлической стороне перехода диэлектрик–металл, так как их температурный коэффициент сопротивления положителен вплоть до температур, при которых сопротивление становится минимальным ($T_m \cong 45\text{ K}$). При более низких температурах его знак изменяется на противоположный. Минимум на кривых температурной зависимости сопротивления появляется после предварительного отжига на воздухе в интервале $t = 0.5\text{--}1\text{ h}$. Температура, соответствующая минимуму сопротивления, при этом слабо зависит от продолжительности отжига на воздухе и находится в диапазоне $T_m = 45\text{--}50\text{ K}$. Отметим, что если процесс отжига на воздухе продолжается более одного часа, то это приводит к исчезновению минимума и насыщению величины сопротивления при низких температурах; уменьшение температуры отжига в вакууме — к смене знака температурного коэффициента сопротивления на положительный во всем исследованном температурном диапазоне, что соответствует переходу на диэлектрическую сторону перехода диэлектрик–металл.

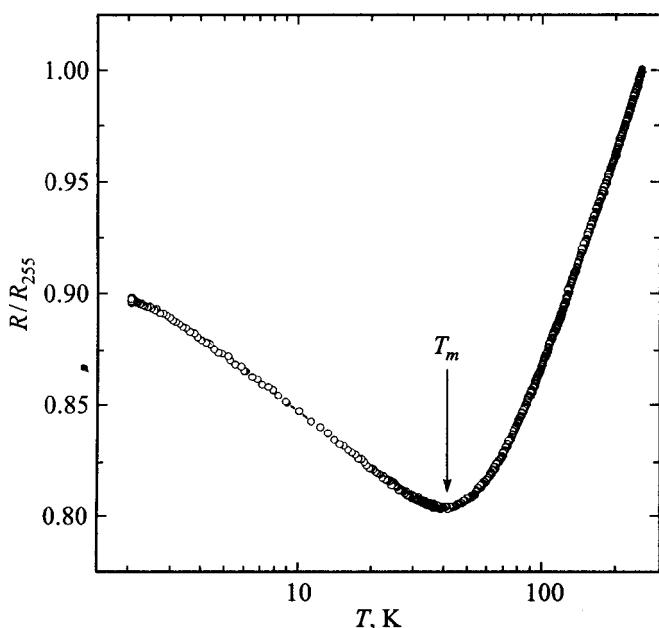


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления углеродного волокна $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$ с $x = 0.19$, отожженного при $T = 900^\circ\text{C}$.

Согласно современным представлениям, смена знака температурного коэффициента сопротивления на металлической стороне перехода диэлектрик–металл при низких температурах вызывается процессами слабой локализации и/или электрон–электронного взаимодействия. При этом вид температурной зависимости сопротивления определяется размерностью системы. Как видно из рис. 1, в области низких температур ($T < T_m$) температурная зависимость сопротивления практически линейна в логарифмическом масштабе, что свидетельствует о двумерном (в отношении указанных выше процессов) характере переноса заряда [1–5]. Подбор вида температурной зависимости проводимости на основе известных теоретических зависимостей для квантовых поправок к проводимости [1–4] в сочетании с процедурой подгонки позволил получить уравнение, которое достаточно хорошо описывает экспериментальную температурную зависимость проводимости при $T < T_m$

$$\sigma(T) = \sigma_D + A_0 T^{1/2} + A_1 \ln(T/T_0). \quad (1)$$

Здесь σ_D — классическая проводимость Друде, а A_0 , A_1 и T_0 — константы, причем $A_0 = 0.018$ и $A_1 = 0.049$, т.е. в выражении (1) доминирует логарифмический член. Такой вид температурной зависимости квантовых поправок к классической проводимости предполагает, что локализованные процессы с участием электрон–электронного взаимодействия носят трехмерный характер (второй член формулы), в то время как процессы слабой локализации для не взаимодействующих электронов двумерны (третий член формулы). На рис. 1 также видно отклонение температурной зависимости сопротивления от логарифмической в области самых низких температур (в сторону уменьшения сопротивления), что, по нашему мнению, связано с проявлением спин–орбитального рассеяния, приводящего к подавлению интерференционных эффектов, т.е. к эффекту антилокализации [5].

Необходимо отметить, что двумерные процессы слабой локализации не являются типичными для углеродных образцов больших размеров (трехмерных систем), к которым относятся и наши волокна диаметром около $0.5\text{ }\mu\text{m}$ и длиной $5\text{--}6\text{ }\mu\text{m}$. Вместе с тем похожие температурные зависимости сопротивления наблюдались и в других неомогенных углеродных системах [12,13], содержащих нанокластеры металла.

Результаты просвечивающей электронной микроскопии [9] показали, что при данных температурах термообработки размер кластеров кобальта изменяется от менее 30 до 200 nm и более. При этом кластеры разделены углеродными прослойками, а наиболее сильное структурирование углеродной матрицы в виде плоскостей графита с расстоянием между плоскостями $d = 0.37\text{ nm}$ наблюдается в непосредственной близости к кластеру. Несколько бóльшая величина межплоскостного расстояния, чем характерная для пиролитического углерода, тем не менее типична для сильно разупорядоченных углеродных волокон. Поскольку кластеры кобальта не соединены друг с другом, двумерный характер проводимости таких волокон в режиме слабой локализации

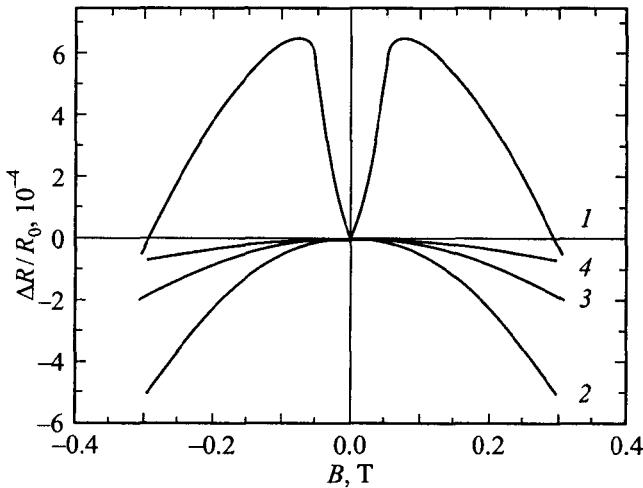


Рис. 2. Магнитополевая зависимость магнитосопротивления того же образца при разных температурах. T , К: 1 — 2, 2 — 10, 3 — 50, 4 — 100.

можно связать с углеродной компонентой, которая представляет собой слой плоскостей турбостратного графита между кластерами кобальта со слабой зависимостью проводимости от температуры. При меньшем содержании кобальта в волокне-предшественнике, а также в волокнах, не содержащих кластеров кобальта, сопротивление при уменьшении температуры от комнатной до температуры жидкого гелия увеличивается на несколько порядков величины и описывается экспоненциальными зависимостями, характерными для туннельного и прыжковых механизмов переноса заряда.

Зависимость поперечного магнитосопротивления (МС) при разных температурах для противоположных направлений магнитного поля показана на рис. 2. Несмотря на наличие магнитных нанокластеров в волокне, гистерезисных явлений, характерных для гигантского магниторезистивного эффекта, не наблюдается, что также свидетельствует о преобладании проводимости по графитоподобной матрице. При самых низких температурах (кривая 1) сопротивление волокна в магнитном поле сначала увеличивается и достигает максимума в полях $B \approx 0.08$ Т. Дальнейшее увеличение магнитного поля приводит к уменьшению положительной компоненты и переходу в область отрицательного МС при $B > 0.3$ Т. Величина положительной компоненты МС, как видно из рис. 2, уменьшается с увеличением температуры, и при температуре $T > 4-5$ К магниторезистивный эффект только отрицательный, причем величина его также быстро уменьшается с увеличением температуры при $T > 10$ К (кривые 2–4). Надо отметить, что волокна, не имеющие минимума на температурной зависимости сопротивления (т.е. с отсутствием процессов слабой локализации) и содержащие значительно больше кобальта, так же как и образцы на диэлектрической стороне перехода, при этих температурах проявляли гистерезисные явления в МС с коэрцитивной силой $B_c \approx 0.08$ и $B_c \approx 0.125$ Т

соответственно. По данным магнитных измерений [9], в отожженных при $T_F = 900^\circ\text{C}$ волокнах при комнатной температуре $B_c \approx 0.043$ Т.

Подобный знакопеременный магниторезистивный эффект в режиме слабой локализации при низких температурах может быть вызван сильным спин-орбитальным взаимодействием [5,14]. Действительно, наличие спин-орбитального рассеяния приводит к уменьшению квантовой локализационной поправки к проводимости (т.е. к антилокализации), в то время как внешнее магнитное поле, „замораживая“ спин-орбитальное рассеяние, приводит к снятию антилокализации, т.е. к росту сопротивления, или положительному магниторезистивному эффекту. Дальнейшее увеличение магнитного поля приводит к разрушению квантовой интерференции, вызывая отрицательный магниторезистивный эффект. Как видно из температурной и магнитополевой зависимости сопротивления, спин-орбитальное взаимодействие проявляется только в области самых низких ($T = 2-4$ К) температур.

В случае двумерного механизма переноса заряда изменение локализационной поправки к проводимости в магнитном поле можно определить из соотношения [14]

$$\Delta\sigma(B) = \frac{\Delta R_s}{R_s^2} = \left(\frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \right) \left[\Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{B_1}{B} \right) - \frac{3}{2} \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{B_2}{B} \right) + \frac{1}{2} \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{B_3}{B} \right) \right], \quad (2)$$

где $\Psi(x)$ — дигамма-функция, B — индукция магнитного поля, R_s — слоевое сопротивление, e — заряд электрона, \hbar — постоянная Планка. Значения индукции характеристических магнитных полей B_i ($i = 0, 1, 2, 3$) связаны с характеристическими временами релаксации электронов τ_i соотношением

$$B_i \tau_i = \frac{\hbar}{4eD}, \quad (3)$$

где D — коэффициент диффузии электронов.

Значения B_i (или τ_i) в свою очередь связаны с характеристическими магнитными полями B_o , B_{so} , B_s , B_{in} , определяемыми через соотношение (3), с временами упругого рассеяния τ_0 , спин-орбитального рассеяния τ_{so} (время переворота спина при упругом спин-орбитальном рассеянии), временем рассеяния на магнитной примеси τ_s (время переворота спина за счет обменного взаимодействия между магнитной примесью и электроном), а также временем неупругого рассеяния τ_{in} (за счет электрон-фононного и электрон-электронного взаимодействия в режиме слабой локализации)

$$B_1 = B_o + B_{so} + B_s, \quad (4)$$

$$B_2 = \frac{4}{3} B_{so} + \frac{2}{3} B_s + B_{in}, \quad (5)$$

$$B_3 = 2B_s + B_{in}. \quad (6)$$

Характеристическое время τ_3 , входящее в уравнение (6) через соотношение (3), представляет время сбоя фазы волновой функции τ_φ (время, в течение которого сохраняется когерентность интерферирующих электронных волн) и является комбинацией времени неупругого рассеяния τ_{in} и рассеяния магнитной примесью τ_s

$$\frac{1}{\tau_3} = \frac{2}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_{in}}. \quad (7)$$

Поскольку время упругого рассеяния электрона τ_0 намного меньше времен τ_{in} , τ_{so} , τ_s , можно считать, что $B_1 \approx B_0$. С учетом данного обстоятельства легко видеть трудность однозначного определения характеристических времен τ_{in} , τ_{so} , τ_s , так же как и разделения вклада отдельных механизмов в τ_{in} , на основе выражений (2)–(6) без упрощающих предположений. Отметим, что в исследованных волокнах наличие большого количества магнитной примеси кобальта должно было бы, согласно (7), привести к определяющему вкладу τ_s во время сбоя фазы волновой функции τ_φ и, следовательно, к отсутствию сильной температурной зависимости магниторезистивного эффекта, так как τ_s и τ_{so} в первом приближении от температуры не зависят. Поэтому из-за наличия температурной зависимости магнитосопротивления (рис. 2) можно сделать вывод, что доминирующий вклад в τ_φ вносит зависящее от температуры время неупругого рассеяния τ_{in} . Более того, доминирование рассеяния на магнитной примеси над всеми остальными механизмами приводит только к уменьшению сопротивления во внешнем магнитном поле [15], в то время как экспериментально наблюдается знакопеременный магниторезистивный эффект. В связи с этим для определения времен τ_φ и τ_{so} из анализа немонотонной магнитополевой зависимости МА кобальтосодержащих углеродных волокон мы пренебрегли рассеянием на магнитных атомах примеси, т. е. предположили, что $\tau_s \gg \tau_\varphi$.

Максимальная величина коэффициента диффузии электронов в углеродных материалах с такой проводимостью составляет $D = 0.5 \text{ cm}^2/\text{s}$ [16]. При данном значении коэффициента диффузии наилучшее совпадение измеренной (точки) и рассчитанной (штрихпунктирная линия) по формуле (2) магнитополевых зависимостей МС, как показано на рис. 3, наблюдается при следующих величинах характеристических времен: $\tau_\varphi = 3.5 \cdot 10^{-10} \text{ s}$ и $\tau_{so} = 1.19 \cdot 10^{-10} \text{ s}$.

Показанные на рис. 1 и 2 зависимости наблюдались в углеродных волокнах, полученных при разных длительностях термообработки на воздухе и имеющих разное сопротивление при комнатной температуре — изменяющееся в диапазоне от единицы до десятков Ω в образцах одинаковых размеров. Несмотря на различие сопротивлений, зависимости магниторезистивного эффекта от поля хорошо описывались формулой (2), а величина обоих характеристических времен τ_φ и τ_{so} отличались от приведенных выше не более чем на 10%. При этом во всех случаях, как и предсказывает тео-

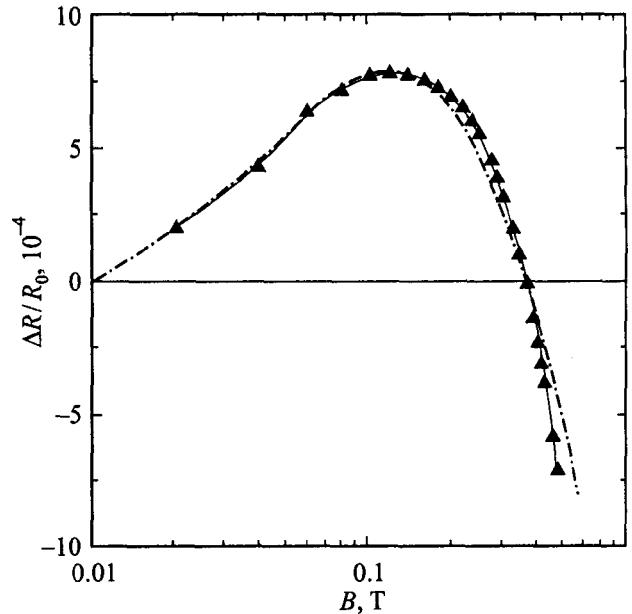


Рис. 3. Сравнение результатов измерения МС при $T = 2 \text{ K}$ (точки) с расчетом (штрихпунктирная линия) по формуле (2) при $\tau_\varphi = 3.7 \cdot 10^{-10} \text{ s}$ и $\tau_{so} = 1.15 \cdot 10^{-10} \text{ s}$.

рия [14], выполнялось условие $\tau_\varphi > \tau_{so}$, необходимое для наблюдения знакопеременного магнитосопротивления.

Вследствие небольшого атомного номера углерода трудно ожидать сильного спин-орбитального взаимодействия в слое турбостратного графита. Отметим, что в тонких пленках значительно более тяжелого марганца знакопеременный магниторезистивный эффект наблюдался только после нанесения на них слоя золота [5], обеспечивавшего в системе необходимую величину спин-орбитального взаимодействия. По нашему мнению, достаточно сильное спин-орбитальное рассеяние в исследованных образцах связано с наличием в графитоподобной углеродной матрице как кластеров, так и отдельных атомов более тяжелого кобальта. Согласно [17], соотношение характеристических времен τ_0 и τ_{so} определяется выражением: $\tau_0/\tau_{so} = (\alpha Z)^4$, где α — постоянная тонкой структуры, а Z — атомный номер примеси. В случае кобальта ($Z = 27$) оно равно $1.5 \cdot 10^{-3}$, что близко к величине $3 \cdot 10^{-3}$, полученной при наилучшем совпадении экспериментальной и теоретической (рис. 3) магнитополевых зависимостей сопротивления волокон.

Зная время сбоя фазы волновой функции, легко вычислить характерную длину, на которой фаза электронной волны сохраняется: $l_\varphi = (D\tau_\varphi)^{1/2} \cong 130 \text{ nm}$. Определенная в результате подгонки магнитополевой зависимости МС величина слоевого сопротивления $R_s = 2724 \pm 122 \Omega/\square$ при известных величинах сопротивления, длины и площади поперечного сечения образца дает возможность оценить толщину проводящего слоя. Последняя в исследованных образцах изменялась в интервале 15–70 nm, что, как и следовало ожидать, оказалось меньше длины сбоя фазы волновой функции l_φ .

Интересно сравнить полученные характеристические времена τ_φ и τ_{so} для кобальтосодержащих углеродных волокон с аналогичными временами для металлических и полупроводниковых двумерных систем при таких же температурах. Так, для пленок тяжелого металла меди $\tau_\varphi = 2.5 \cdot 10^{-11}$ s, $\tau_{so} = 4.5 \cdot 10^{-12}$ s [5], а в инверсионном слое фосфида индия и гетеропереходе на его основе они были несколько больше: $\tau_\varphi = 6 \cdot 10^{-11}$ s, $\tau_{so} = 8 \cdot 10^{-12}$ s [6] и $\tau_\varphi = 3 \cdot 10^{-10}$ s, $\tau_{so} = 2 \cdot 10^{-10}$ s [7] соответственно. Видно, что характеристические времена для волокон $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$ оказались ближе к характерным для двумерного электронного газа гетероперехода, несмотря на близость атомных номеров кобальта и меди. Это может быть связано с тем, что процессы слабой локализации в значительной степени определяются не только степенью разупорядоченности электронной системы, но и наличием или отсутствием квантования энергетического спектра электронов в ней.

Таким образом, в углеродных волокнах с включениями нанокластеров кобальта на металлической стороне перехода диэлектрик–металл в области низких температур наблюдаются двумерные процессы слабой электронной локализации и спин-орбитального рассеяния. Двумерный характер электронной проводимости, по нашему мнению, связан с наличием турбостратной графитоподобной структуры, формируемой введением нанокластеров кобальта. Установлено, что в слабом магнитном поле положительный магниторезистивный эффект в таких волокнах обусловлен наличием спин-орбитального рассеяния, а отрицательный эффект в более сильных магнитных полях — подавлением процессов слабой локализации магнитным полем.

Авторы выражают благодарность Г. Миклицу из университета города Кельн (Германия) за плодотворные дискуссии и предоставленную возможность проведения низкотемпературных измерений.

Список литературы

- [1] E. Abrahams, P.W. Anderson, D.C. Licciardello, T.V. Ramakrishnan. *Phys. Rev. Lett.* **42**, 673 (1979).
- [2] P.A. Lee, T.V. Ramakrishnan. *Rev. Mod. Phys.* **57**, 287 (1985).
- [3] Б.Л. Альтшулер, А.Г. Аронов. *ЖЭТФ* **30**, 2028 (1979).
- [4] B.L. Altshuler, A.G. Aronov, P.A. Lee. *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1288 (1980).
- [5] G. Bergman. *Phys. Rep.* **107**, 1 (1984).
- [6] D.A. Poole, M. Pepper, A. Hughes. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, L1137 (1982).
- [7] Т.А. Полянская, Ю.В. Шмарцев. *ФТП* **23**, 3 (1989).
- [8] V. Boyot, L. Piraux, J.P. Issi. *Phys. Rev. B* **41**, 11 770 (1990).
- [9] I.A. Bashmakov, V.A. Dorosinez, M.G. Lukashovich, A.A. Mazanik, T.F. Tikhonova. *J. Mat. Res.* **16**, 2832 (2001).
- [10] И.Н. Ермоленко, И.П. Люблинер, Н.В. Гулько. *Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. Наука и техника, Минск* (1982). 272 с.
- [11] И.А. Башмаков, В.А. Доросинец, М.Г. Лукашевич, А.А. Мазаник, Т.Ф. Тихонова, Д.А. Скрипка. *ФТП* **44**, 1614 (2002).
- [12] A. Carl, G. Dumpich, E.F. Wassermann. *Phys. Rev. B* **50**, 4802 (1994).
- [13] D.L. Peng, K. Sumiyama, T.J. Konno, T. Hihara, S. Yamamuro. *Phys. Rev. B* **60**, 2093 (1999).
- [14] S. Hikami, A.L. Larkin, J. Nagajka. *Progr. Theor. Phys.* **63**, 707 (1980).
- [15] J. Kondo. *Progr. Theor. Phys.* **32**, 37 (1964).
- [16] G. Du, V.N. Prigodin, A. Burns, J. Joo, C.S. Wang, A.J. Epstein. *Phys. Rev. B* **58**, 4485 (1998).
- [17] А.А. Абрикосов, Л.П. Горьков. *ЖЭТФ* **42**, 1088 (1962).