

Импедансная спектроскопия углеродного волокна, содержащего нанокластеры кобальта

И. А. Башмаков, В. А. Доросинец, Ф. Н. Капуцкий, Т. Ф. Тихонова,
С. М. Лукашевич, В. Б. Оджаев

Исследованы импедансные характеристики углеродных волокон, содержащих нанокластеры кобальта. Установлено, что на диэлектрической стороне перехода диэлектрик – металл импедансные характеристики волокон имеют емкостной характер вследствие преобладания межкластерного туннелирования носителей заряда, а на металлической — индуктивный, независимо от знака температурного коэффициента сопротивления, что связано с образованием перколяционного металлического кластера из графита и кобальта.

Введение

Гранулированные конденсированные среды, представляющие собой диэлектрическую или проводящую матрицы с включениями магнитных наночастиц, являются объектом активных исследований на протяжении последних двух десятилетий из-за особенностей их магнитных и транспортных свойств, показывающих возможность их быстрого и эффективного практического применения [1]. В частности, свойства таких систем широко исследовались на постоянном токе при изучении перехода диэлектрик – металл и в диэлектрическом режиме переноса носителей заряда интерпретированы в рамках термически ассистированного туннелирования между металлическими нанокластерами [2]. Надо отметить, что в последние годы быстро развивалась и техника получения таких систем с контролируемой наноструктурой, что в свою очередь дает возможность экспериментальной проверки фундаментальных законов размерно- и спин-зависимого транспорта и определения таких характеристик энергетического спектра носителей заряда как плотность состояний и степень поляризации спинов на уровне Ферми.

Особый интерес представляет изучение композиционных материалов на переменном токе [3]. В

первую очередь это дает возможность определения величин проводимости матрицы и диспергированной среды, а также эффективной диэлектрической постоянной, открывая перспективы создания оптимальных емкостей и индуктивностей, совместимых с современными технологиями микроэлектроники. Среди многообразия достаточно сложных методов получения наноструктурированных композиционных материалов термическая обработка металло-содержащего полимерного предшественника выгодно отличается рядом преимуществ, таких как простота метода, возможность легкого управления концентрацией легирующих примесей, а также получения образцов различной конфигурации, которая может задаваться той или иной физической формой полимерного предшественника (волокно, ткань, пленки различной морфологии).

Ранее нами было показано [4, 5], что при переводе волокон карбоксилированной целлюлозы в кобальтовую солевую форму последующая термообработка приводит к формированию в углеродной матрице нанокластеров кобальта. Анализ изображений волокон Co_xC_{1-x} , полученных методом просвечивающей электронной микроскопии [4], позволил установить, что в случае термообработки волокна-предшественника в вакууме при конечной температуре $T_f = 700$ °С средний размер нано-

кластеров кобальта составляет около $d \approx 10$ нм и они достаточно однородно распределены по объему. Повышение температуры отжига до $T_f = 900$ °С и введение дополнительной стадии термообработки на воздухе приводит к увеличению размеров кластеров до $d \approx 200$ нм и более. Это позволяет достигать перехода диэлектрик-металл и наблюдать размерно зависимые процессы слабой локализации на его металлической стороне [5]. В то же время магнитный перколяционный переход суперпарамагнетик-ферромагнетик наблюдался в волокнах, получаемых без предварительной термообработки на воздухе [6].

В связи с этим, в данной работе акцентировано внимание на изучении импедансных характеристик углеродных волокон $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$, на переменном токе с целью выяснения особенностей их поведения при переходе диэлектрик – металл с учетом размерной зависимости процессов электронного транспорта по обе стороны перехода и наблюдения процессов слабой локализации на его металлической стороне.

Методика эксперимента

Синтез кобальтосодержащих углеродных волокон, приготовление образцов для электрофизических измерений, а также методика исследования и определения их структурных и магнитных характеристик представлены ранее в [4 – 6].

Электрические характеристики волокон на переменном токе измерены в температурном диапазоне 300 – 80 К с использованием измерительного усилителя с генератором переменного тока с частотным диапазоном 10 – 6500 Гц, а также при комнатной температуре с использованием измерителя адмитанса в частотном интервале 10 Гц – 500 кГц. Для проведения измерений волокна с диаметром около 0,5 мм разрезали на образцы длиной 5 мм, на торцы которых с помощью медной фольги и серебряной электропроводящей пасты на эпоксидной основе крепились медные проволочки. В исследованном интервале напряжений переменного тока (не более 1 В) вольтамперная характеристика образцов была линейной.

Результаты и их обсуждение

Ниже порога протекания, то есть на диэлектрической стороне перехода диэлектрик – металл, перенос электронов на переменном токе между металлическими включениями (кластеры кобальта), находящимися в изолирующей матрице (аморфный углерод), осуществляется в основном двумя путями: 1 — квантовым туннелированием электронов между

кластерами, расстояние между которыми составляет единицы нанометров и менее; 2 — проводимостью на переменном токе благодаря виртуальной емкости между заряженными поверхностями ближайших проводящих частиц, которые могут рассматриваться как электроды сложной сетки конденсаторов. В слабых электрических полях первый механизм является температурно-зависимым, так как требует термической генерации носителей заряда для преодоления кулоновской энергии заряженных частиц. В то же время емкостная составляющая является температурно независимой и всегда присутствует между двумя частицами с противоположно заряженными поверхностями. Поэтому важная информация о характере переноса носителей заряда на переменном токе может быть получена при анализе зависимости сдвига фаз между падением напряжения на образце и током как функцией частоты при разных температурах.

На рис. 1 показана измеренная при разных температурах частотная зависимость сдвига фаз для образца кобальтосодержащего углеродного волокна с мольной долей кобальта $x = 0,12$, полученного термообработкой предшественника в вакууме при температуре $T_f = 700$ °С. Диэлектрический режим переноса носителей заряда при таком методе получения волокон наблюдался нами ранее [5] и подтверждается также изучением температурной зависимости сопротивления на переменном токе, которая показана на вставке рис. 2. Экспоненциальные температурные зависимости сопротивления получены как измерением на постоянном токе, так и экстраполяцией действительной части проводимости к нулевой частоте. Видно, что за исключением небольшого температурного интервала при температуре выше 150 К она достаточно хорошо описывается известным выражением Мота [7] для описания прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по локальным центрам.

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

где $p = 1/(1 + D)$; $D = 1, 2, 3$ — характеризует размерность процесса прыжкового транспорта; T_0 — постоянная, зависящая от радиуса локализации и плотности состояний в окрестности уровня Ферми. Величина показателя степени в исследованных образцах при низких температурах близка к $p = 1/2$.

Надо отметить, что такая же температурная зависимость сопротивления и показатель степени $p = 1/2$ теоретически предсказывается для термически ассистированного межкластерного туннелирования электронов между кластерами металлов в изоли-

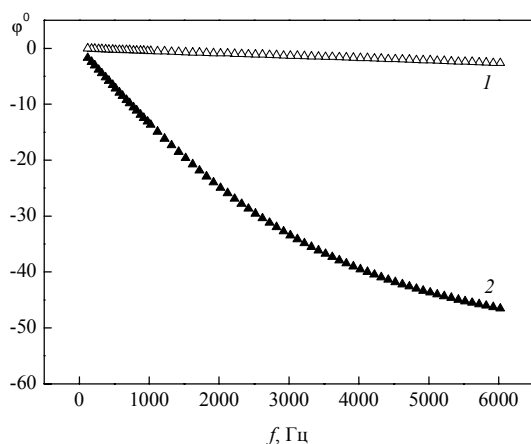


Рис. 1. Зависимость сдвига фаз от частоты переменного тока для кобальт-углеродного волокна $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$ ($x = 0,12$), полученного при $T_f = 700$ °С, температура измерений. T , К: 1 – 300; 2 – 80.

рующей матрице [2, 8] и неоднократно наблюдалась в гранулированных средах. В такой модели проводимости постоянная T_0 определяется расстоянием между кластерами и энергией, необходимой для образования противоположно заряженных кластеров. Это, так же как и обнаруженный ранее отрицательный магниторезистивный эффект с явлением гистерезиса [9], подтверждает наличие туннельного вклада в механизм переноса носителей заряда в исследуемых образцах (в особенности при низких температурах) на диэлектрической стороне перехода диэлектрик – металл.

Из рис. 1 видно, что при комнатной температуре сдвиг фаз близок к нулю и практически не наблюдается его частотной зависимости (кривая 1). Это соответствует протеканию тока преимущественно через резистивный канал сопротивления пленки, представляющий собой “туннельное” и обычное активное сопротивление матрицы углеродного волокна. С увеличением частоты при понижении температуры адмитанс, обусловленный межкластерной емкостью, увеличивается, и ток начинает преимущественно протекать через его емкостную часть, которая представляет собой ряд последовательно и/или параллельно соединенных емкостей по отношению к туннельному каналу, что и приводит к изменению сдвига фаз.

Понижение температуры, приводящее к экспоненциальному росту сопротивления, ведет к существенному увеличению сдвига фаз в особенности при низких температурах (кривая 2), когда транспорт заряда осуществляется путем межкластерного туннелирования. Отрицательный знак сдвига фаз свидетельствует о емкостном характере сопротивления исследуемых волокон.

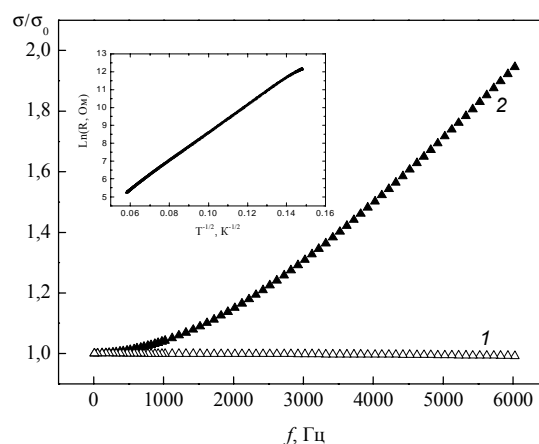


Рис. 2. Зависимость проводимости, нормированной на проводимость при низкой частоте 10 Гц, от частоты для того же образца при разных температурах. T , К: 1 – 300; 2 – 80. На вставке показана температурная зависимость сопротивления в масштабе $\ln R - T^{-1/2}$.

Теоретическое моделирование частотной зависимости сдвига фаз случайной трехмерной R – С цепочки [10] показывает наличие на ее частотной зависимости участка с постоянной фазой, который экспериментально обнаруживается в случае, когда адмитанс, обусловленный межкластерной емкостью между большими частицами, становится сравнимым с величиной туннельной проводимости [11]. Однако во всех исследованных нами образцах такого участка не наблюдалось, что по нашему мнению может быть связано с более низкой размерностью электронного транспорта носителей заряда или же с несовершенной границей раздела матрица-кластер.

На рис. 2 показано относительное изменение проводимости того же образца в зависимости от частоты при 300 и 80 К. Наиболее сильный рост проводимости при увеличении частоты также характерен для низких температур, и в области высоких частот эта зависимость следует степенному закону $\sigma \propto \sigma_0 \omega^\alpha$. Величина показателя степени определенного из результатов измерений близка к $\alpha \approx 0,5$. Надо отметить, что величина этого показателя для разных материалов изменяется в пределах $0,5 < \alpha_{\text{экс}} < 0,9$ [12], что обычно связывается с прыжковыми механизмами переноса носителей заряда. Так для прыжкового механизма переноса заряда по локальным центрам теория [7] предсказывает величину показателя $\alpha_{\text{теор}} \approx 0,8$. Еще меньшие экспериментальные величины ($\alpha_{\text{экс}} \approx 0,05 - 0,13$) наблюдали для кластеров кобальта с диаметром около 3 нм в изолирующей матрице, представляющей собой тонкую пленку ZrO_2 [11].

Практически полный годограф импеданса, показанный на рис. 3, в исследованном интервале

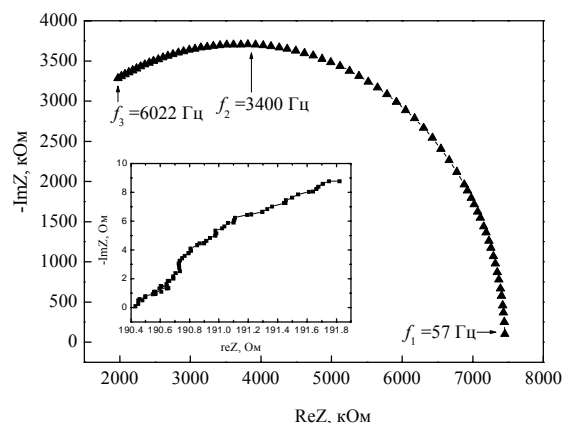


Рис. 3. Годограф импеданса того же образца при $T = 80$ К. На вставке годограф импеданса при комнатной температуре.

частот наблюдается только при $T = 80$ К. На нем видна низкочастотная (правая сторона) и высокочастотная (левая сторона) области, обусловленные наличием проводящих включений в изолирующей матрице. Годограф имеет максимум при частоте порядка $f \sim 3400$ Гц, что соответствует условию $\omega\tau \sim 1$, ω — циклическая частота, τ — характеристическое время релаксации для структуры, представляющей собой систему проводящая частица — изолирующая матрица — проводящая частица в приближении идеального конденсатора и R — C цепочки. Для идеализированной модели $\tau \sim \epsilon_0 \epsilon_r / \sigma$, где ϵ_0 и ϵ_r соответственно диэлектрическая и относительная диэлектрическая проницаемости. При этом время релаксации можно рассмотреть как Максвелловское время релаксации, а его оценка дает величину $\tau \sim 50$ мкс.

Понятно, что уменьшение сопротивления на высокой частоте связано с закорачиванием высокоомных участков изолирующей углеродной матрицы емкостью проводящих включений. В области комнатных температур в исследованном частотном диапазоне годограф импеданса имеет только ниспадающую левую ветвь (вставка на рис. 3), что связано со значительно меньшей величиной активного сопротивления при диффузионном механизме переноса заряда при комнатной температуре по сравнению с сопротивлением в случае межкластерного туннелирования при низких температурах.

В заключение отметим, что увеличение температуры термообработки и ее длительности, так же как и введение дополнительной стадии термообработки на воздухе, приводящие к увеличению размера кластеров кобальта и структурированию углеродной матрицы в виде плоскостей графита, закрученных вокруг кластеров кобальта, приводит к

переводу волокон в металлический режим переноса электронов вследствие образования между контактами перколяционного металлического кластера. В результате такого перехода импедансные характеристики даже для образцов с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления в режиме слабой локализации изменяются с емкостных на индуктивные.

Заключение

Таким образом, импедансная спектроскопия углеродных волокон, полученных термообработкой металлополимерного предшественника и содержащих нанокластеры кобальта, показывает наличие перехода диэлектрик — металл при увеличении температуры термообработки. На диэлектрической стороне перехода диэлектрик — металл при низких температурах импедансные характеристики волокон имеют емкостной характер вследствие преобладания переноса электронов путем межкластерного туннелирования, в то время как на металлической — индуктивный независимо от знака температурного коэффициента сопротивления из-за образования перколяционного металлического кластера из турбостратного графита и кобальта. Частотные зависимости импедансных характеристик на диэлектрической стороне перехода не описываются в рамках модели случайной трехмерной R-C цепочки, что может быть связано с более низкой размерностью процессов электронного транспорта в особенности при приближении к переходу диэлектрик — металл с диэлектрической стороны или с несовершенством границы раздела матрица — кластер.

Литература

1. Battle X., Labarta A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2002, v. 35, p. R15 — R42.
2. Sheng P., Abeles B., Arie Y. Hopping conduction in granular metals, *Phys. Rev. Lett.*, 1973, v. 33, no 21, p. 44 — 47.
3. Barsukov E., MacDonald J. R. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications, Wiley, Hoboken, 2005, 346 p.
4. Bashmakov I. A., Dorosinec V. A., Lukashevich M. G., Mazanik A. A., Tihonova T. F. Preparation, structure and properties of cobalt nanoparticles in carbon fibers. *J. Mat. Res.*, 2001, v. 16, no 10, p. 2832 — 2835.
5. Башмаков И.А., Доросинец В.А., Лукашевич М.Г., Мазаник А.А., Тихонова Т.Ф., Скрипка Д.А. Получение и электрофизические свойства кобальто-содержащих углеродных волокон. *ФТТ*, 2002, т. 44, № 9, с.1614 — 1621.

6. Башмаков И. А., Лукашевич С. М., Тихонова Т. Ф., Лукашевич М. Г. Магнитные свойства нанокластеров кобальта в углеродной матрице. Физика металлов и металловедение. 2005, т. 100, № 1, с. 24 – 28.
7. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. 2-е изд., перераб. и доп. в 2-х томах. 1982, М.: Мир, 664 с.
8. Abeles B., Sheng P., Coutts M., Arie Y. Structural and electrical properties of granular metal films. Adv. Phys., 1975, v. 24, p. 407 – 461.
9. Башмаков И. А., Доросинец В. А., Лукашевич С. М., Тихонова Т. Ф., Лукашевич М. Г. Туннельный магниторезистивный эффект в углеродной матрице с нанокластерами кобальта. Вестн. БГУ. Сер. 1. Физ., мат., мех., 2005, № 3, с. 8 – 13.
10. Dyre J. C. Universal low-temperature ac conductivity of macroscopically disordered nonmetal. Phys. Rev. B, 1993, v. 48, p. 12511 – 12515.
11. Hattink B. J., Labarta A., Garcia del Muro M., Batlle X. Competing tunneling and capacitive paths in Co-ZrO₂ granular thin films. Phys. Rev. B, 2003, v. 67, p. 033402 – 032404.
12. Jonscher A. K. The ‘universal’ dielectric response. Nature, 1977, v. 256, p. 673 – 679.

Башмаков Игорь Аркадьевич — НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области химии наноструктурированных материалов.

Доросинец Владимир Адамович — Белорусский государственный университет, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области исследования электропроводности и магнитных свойств в неупорядоченных твердых телах.

Капуцкий Федор Николаевич — НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, доктор химических наук, профессор. Специалист в области физической химии полисахаридов.

Тихонова Татьяна Федоровна — НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, научный сотрудник. Специалист в области химической модификации целлюлозы.

Лукашевич Сергей Михайлович — Белорусский государственный университет, инженер. Специалист в области электронно-транспортных свойств композиционных материалов.

Оджаев Владимир Борисович — Белорусский государственный университет, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой. Специалист в области полупроводниковой микроэлектроники, радиационной физики полупроводников и высокомолекулярных соединений, ЭПР-спектроскопии.