

Получение и электрофизические свойства кобальтосодержащих углеродных волокон

© И.А. Башмаков, В.А. Доросинец, М.Г. Лукашевич, А.А. Мазаник, Т.Ф. Тихонова, Д.А. Скрипка

Белорусский государственный университет,
220050 Минск, Белоруссия

(Поступила в Редакцию 13 июля 2001 г.)

Путем термообработки карбоксилированной целлюлозы, содержащей катионы кобальта, получено углеродное волокно с включениями нанокластеров кобальта. Исследовано влияние режима термообработки на структурирование углеродной матрицы и кластеров кобальта, петли гистерезиса намагниченности, температурную зависимость проводимости и магнитосопротивления. Установлено, что при температуре термообработки $T_M = 700$ и 900°C волокна обладают суперпарамагнитными и ферромагнитными свойствами соответственно. Показано, что, варьируя режим термообработки, можно получить волокна с различными механизмами проводимости, в которых могут проявляться такие магнеторезистивные эффекты, как анизотропный и гигантский, а также эффекты, обусловленные влиянием магнитного поля на процессы слабой локализации и спин-орбитального рассеяния.

Работа выполнена при поддержке Комитета по науке и технологиям Республики Белоруссия и Белгосуниверситета (проект № 934/06), а также Министерства науки и технологий ФРГ (проект WEI-002-99).

Электронные свойства гранулярных металлов интенсивно исследуются на протяжении нескольких последних десятилетий как экспериментальными, так и теоретическими методами. Гранулярные ферромагнетики представляют собой подкласс гранулярных 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, магнеторезистивных и транспортных свойств, характером и степенью проявления которых можно управлять, подбирая их состав, форму и структуру магнитных наночастиц. Среди наиболее интересных свойств этих материалов следует назвать размерно-зависимые магнитные свойства [1], гигантский [2] и туннельный [3] магнеторезистивные эффекты. Однако до сих пор нет полного понимания механизмов электронного транспорта в таких системах, особенно вблизи перехода металл–изолятор. В этой области электропроводность в значительной степени определяется свойствами и структурой тонких прослоек между металлическими частицами, поскольку они обычно сильно разупорядочены и могут иметь переменный состав.

Изучение магнитных и транспортных свойств таких наноструктурированных материалов помимо чисто научного имеет и прикладное значение в связи с разработкой элементов магнитной памяти с гигантской плотностью, а также в связи с созданием датчиков магнитного поля на гигантском или туннельном магнитосопротивлении (ГМС и ТМС соответственно). ГМС наблюдается при использовании металлической, а ТМС — изолирующей матрицы. Вместе с тем физика процессов электронного транспорта в магнитном поле, приводящих к ГМС и ТМС, требует дальнейших исследований. Для изучения магнетизма и механизмов магнитотранспорта таких

систем представляется важным исследование структурных и электрофизических свойств также для случая, когда проводимость матрицы занимает промежуточное положение между металлом и диэлектриком.

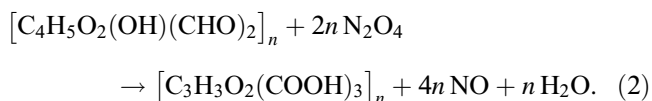
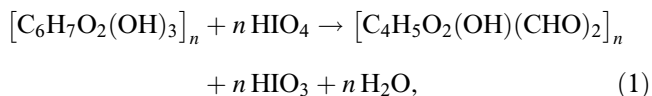
Гранулярные твердые тела обычно получают одновременным или последовательным осаждением металлических и изоляционных слоев [4,5], золь-гель методом [6] или комбинацией метода ионно-лучевого распыления и техники получения матрицы в потоке инертного газа [7]. Альтернативным методом получения наночастиц металлов в матрице с различной величиной электропроводности может служить метод термообработки волокон карбоксилированной целлюлозы после замены в ней путем ионообменной сорбции протонов COOH -групп на катионы металла. Равномерное на атомном уровне распределение катионов металла по объему волокна в процессе сорбции может обеспечить однородное распределение наночастиц металла в углеродных волокнах, если использовать соответствующий режим термообработки.

В данной работе представлены результаты систематических исследований структурных, магнитных, температурных зависимостей проводимости и магнитосопротивления (МС) волокон углерода, содержащих кластеры кобальта при различных соотношениях кобальта и углерода $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$. Кобальт наряду с никелем является основным материалом для получения гранулярных ферромагнетиков, углерод был выбран в качестве материала матрицы, поскольку величину его проводимости можно легко варьировать подбором температуры и режима термообработки.

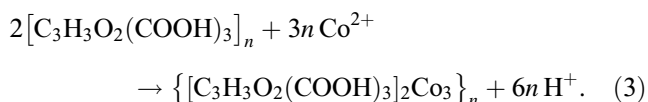
1. Приготовление образцов

Для получения кластеров кобальта в углеродной матрице использовался метод термообработки волокон карбоксилированной целлюлозы после замены в ней

путем ионообменной сорбции протонов COOH-групп на катионы кобальта. В качестве карбоксилированной целлюлозы использовалась полимерная кислота трикарбоксилцеллюлоза (ТКЦ), полученная введением в элементарное звено макромолекулы целлюлозы трех карбоксильных групп в соответствии с уравнениями



Синтезированная в соответствии с уравнениями (1) и (2) ТКЦ сохраняла волокнистую структуру исходной целлюлозы (вискозных нитей) и содержала по данным химического анализа 2.8–35.0 mass.% COOH-групп. Введение катионов кобальта в фазу ТКЦ проводилось из водных растворов уксуснокислого кобальта при твердодожидкостном модуле 1 : 50 и температуре $20.0 \pm 0.2^\circ C$ методом ионообменной сорбции в соответствии с уравнением



Концентрация растворов уксуснокислого кобальта составляла 0.125 М, что обеспечивало максимально возможное замещение протонов ТКЦ катионами кобальта. Содержание кобальта в ТКЦ составляло от 2.5 до 3.1 mmol/g.

Термическая обработка образцов проводилась в вакууме при остаточном давлении 1.3 Ра и скорости подъема температуры $3^\circ C/min$. После достижения конечной температуры термообработки T_M (700 или $900^\circ C$) для стабилизации термохимических превращений в продукте отжига следовала изотермическая выдержка образцов в течение 30 min. В результате термообработки были получены воспроизводящие фактуру целлюлозного предшественника углеродные волокна с включениями кобальта. Этот метод имеет преимущества при необходимости получения объемных образований сложной конфигурации, поскольку исходные целлюлозные волокна обладают большой гибкостью.

В результате термических превращений волокон ТКЦ в данном режиме наблюдается существенное уменьшение их размеров и массы (диаметр нитей уменьшается от 1.5 до 0.5 mm, потеря массы достигает 70%) за счет удаления летучих низкомолекулярных продуктов в основном в виде моно- и диоксида углерода.

Максимальная мольная доля (x) содержания кобальта в волокнах Co_xC_{1-x} , полученных из кобальтовых солей ТКЦ, для выбранных нами температур отжига не превышала 0.19, что оказалось недостаточным для достижения перехода металл–изолятор. Для повышения содержания кобальта в углеродной матрице нами был

Влияние продолжительности предварительного отжига на воздухе при $T_p = 300^\circ C$ кобальтовой соли ТКЦ (содержание кобальта в полимерной кислоте 2.7 mmol/g) на количество кобальта в углеродных волокнах, полученного отжигом в вакууме при $T_M = 700$ и $900^\circ C$

№ п/п	Время отжига при $300^\circ C$ на воздухе τ , h	Мольная доля кобальта в углеродных волокнах	
		$T_M = 700^\circ C$	$T_M = 900^\circ C$
1	0	0.138	0.146
2	0.5	0.159	0.185
3	1.0	0.177	0.198
4	2.0	0.251	—
5	3.0	0.606	—

модифицирован режим термообработки металлоцеллюлозных предшественников. Суть модификации состояла в том, что термическому отжигу в вакууме предшествовала стадия термообработки металлоцеллюлозных волокон при температуре $300^\circ C$ на воздухе в течение времени $\tau = 0.5–3$ h. В этом случае происходили более интенсивные окислительные превращения целлюлозной матрицы, возрастала общая потеря массы образца и содержание кобальта в углеродном волокне (см. таблицу). Как видно из таблицы, предварительный отжиг ТКЦ, содержащей 2.7 mmol/g кобальта, при $T_p = 300^\circ C$ в течение 3 h позволяет довести содержание кобальта в углеродных волокнах до 0.60.

Содержание кобальта в волокнах Co_xC_{1-x} определялось независимо химическим (весовым) методом и методом Оже-спектроскопии. В весовом методе проводилось прокалывание волокна при температуре $850^\circ C$ до его превращения в Co_3C_4 , и по массе полученного продукта рассчитывалось содержание кобальта в кобальтоуглеродных волокнах. Наблюдается небольшое отличие в содержании кобальта в углеродных волокнах, определенном этими двумя методами, возможно, вследствие того, что химический метод является интегральным, а данные Оже-спектроскопии относятся только к тонкому приповерхностному слою. Поэтому далее 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 Co_xC_{1-x} в течение одного года.

2. Методика измерений

Распределение кластеров кобальта внутри углеродного волокна, их структура и влияние на структурирование углеродной матрицы были исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (Transmission electron microscope

Philips CM 300UT-FEG) с ускоряющим напряжением 300 kV и разрешением около 1.5 Å. Петли гистерезиса намагниченности регистрировались магнитометром Фарадея, а для измерения температурных зависимостей сопротивления и МС, волокна разрезались на образцы длиной 6–8 mm и к ним с помощью серебряной пасты крепились медные проволочки. В исследованном интервале напряжений вольт-амперная характеристика была линейной. Температурная зависимость сопротивления и МС измерялись в режиме постоянного тока в интервале температур 2–300 К и магнитном поле до 1.2 Т.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Структурирование матрицы и кластеров кобальта. Анализ электронно-микроскопических изображений волокон (рис. 1–5), полученных при разных температурах термообработки, показывает, что термообработка приводит к образованию кластеров кобальта внутри углеродного волокна. Как видно из рис. 1 и 2, при температуре термообработки $T_M = 700^\circ\text{C}$ средний размер кластеров углерода составляет около 10 nm. Кластеры относительно равномерно распределены по объему волокна и имеют поликристаллическое строение, структурирование углерода не проявляется.

Общий вид матрицы и кластеров в углеродном волокне, отожженном при $T_M = 900^\circ\text{C}$, показан на рис. 3. Увеличение температуры отжига ведет к росту размера кластеров. В этом случае диаметр кластеров кобальта изменяется менее чем от 30 nm до 200 nm и более, а распределение их по объему волокна становится неоднородным.

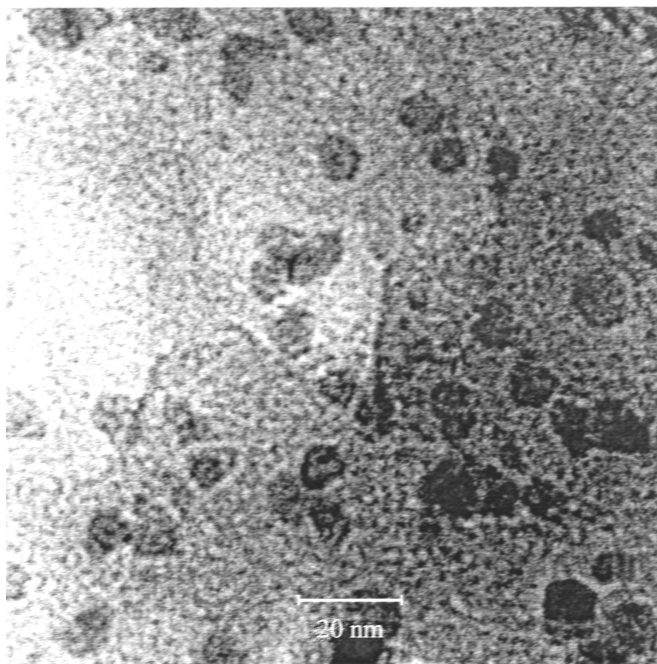


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение волокна, отожженного при $T_M = 700^\circ\text{C}$.

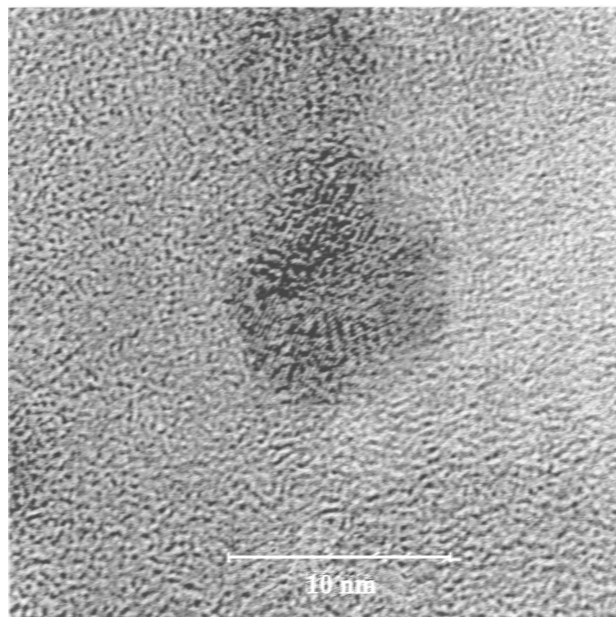


Рис. 2. Структура кластера кобальта в волокне, отожженном при $T_M = 700^\circ\text{C}$.

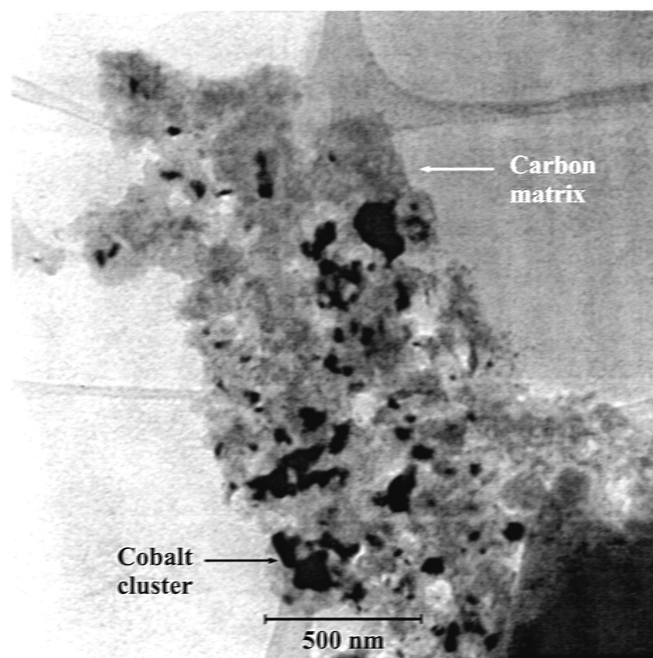


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение волокна, отожженного при $T_M = 900^\circ\text{C}$.

Из рис. 4 видно, что кластеры кобальта оказывают каталитическое действие на процесс формирования графитовых плоскостей. Этот процесс наиболее интенсивно проходит в области между двумя близко расположенными кластерами кобальта. Из рисунка также видно образование слоя плоскостей графита, окружающих кластер кобальта. Слой графитовых плоскостей имеет несовершенную структуру в удаленных от других

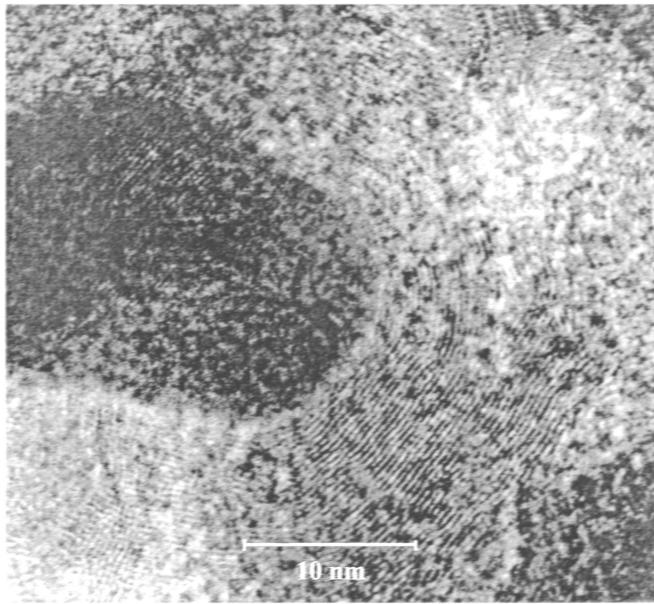


Рис. 4. Область волокна, отожженного при $T_M = 900^\circ\text{C}$, показывающая структурирование углерода между кластерами кобальта.

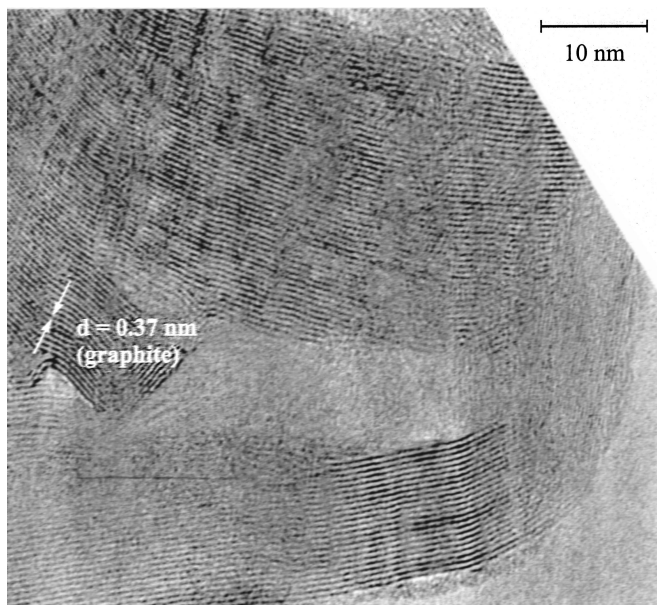


Рис. 5. Область волокна, отожженного при $T_M = 900^\circ\text{C}$, показывающая структурирование углерода в виде плоскостей графита.

кластеров областях. Закручивание плоскостей графита вокруг кластеров кобальта создает механические напряжения в промежуточных областях между сферическими образованиями, что приводит к возникновению пор в этих областях.

Отметим, что введение кластеров кобальта приводит к появлению в аморфной углеродной матрице больших областей с протяженностью 100 нм и более со сформированными параллельными графитовыми плоскостями,

показанными на рис. 5. Расстояние между плоскостями порядка $d = 0.370\text{ nm}$, что несколько больше, чем для турбостратного, характеризующегося отсутствием закономерной ориентации слоев относительно гексагональной оси ($d = 0.344\text{ nm}$), и пиролитического углерода ($d = 0.335\text{ nm}$), но типично для сильно разупорядоченных волокон [8].

3.2. Намагниченность. На рис. 6 приведены петли гистерезиса намагниченности при комнатной температуре кобальтоуглеродных волокон, отожженных при $T_M = 700$ и 900°C . Величина намагниченности для данного значения напряженности магнитного поля возрастает с увеличением температуры термообработки и содержания кобальта в углеродных волокнах. Видно, что отожженные при $T_M = 700^\circ\text{C}$ волокна с $x = 0.123$ и 0.157 не обладают остаточной намагниченностью (кривые 1 и 2). Это свидетельствует о том, что температура блокировки магнитных моментов кластеров ниже комнатной, т.е. массив кластеров кобальта при 300 К находится в суперпарамагнитном состоянии. Оценка температуры блокировки для массива кластеров кобальта с наиболее характерным для данной температуры обработки диаметром кластера 10 нм (рис. 1), согласно [9], дает величину меньше 100 К.

Рост намагниченности с увеличением концентрации катионов кобальта в ТКЦ и температуры отжига вызывается увеличением размеров кластеров. Отожженные при $T_M = 900^\circ\text{C}$ волокна с содержанием кобальта $x = 0.146$ и 0.187 имеют остаточную намагниченность с равной для обоих случаев коэрцитивной силой $B_C = 0.043\text{ T}$ (кривые 3, 4). Крупные кластеры кобальта (рис. 3), достигающие в таких волокнах размеров 200 нм и более,

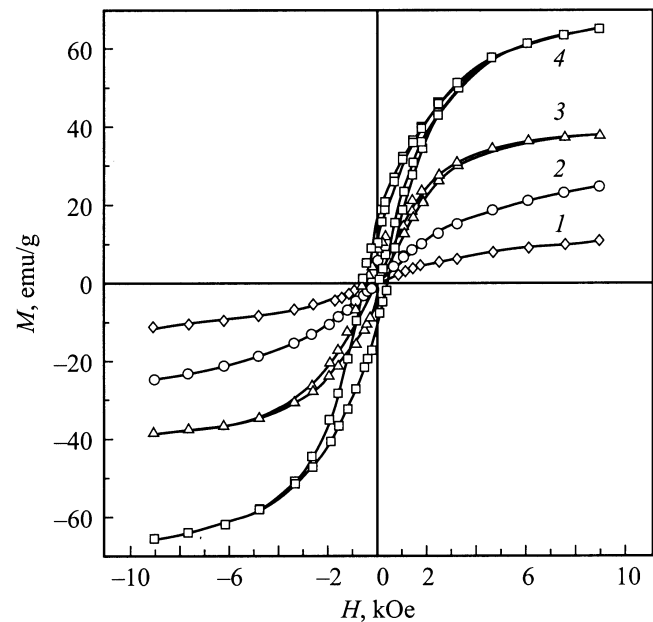


Рис. 6. Петли гистерезиса намагниченности при $T = 300\text{ K}$ волокон, отожженных при $T_M = 700$ (1, 2) и 900°C (3, 4). Молярная доля кобальта в углеродных волокнах x : 1 — 0.123, 2 — 0.157, 3 — 0.146, 4 — 0.187.

являются ферромагнитными, что объясняет остаточную намагниченность углеродных волокон, отожженных при $T_M = 900^\circ\text{C}$.

3.3. Температурная зависимость сопротивления. С помощью вышеописанных методик и режимов термообработки получены три группы образцов, различающихся поведением температурной зависимости сопротивления $R(T)$ и МС $R(B)$. Отличия $R(T)$ для образцов, принадлежащих каждой группе, лишь количественные, поэтому для анализа мы выбрали по одному образцу из каждой группы.

На рис. 7 представлены температурные зависимости сопротивления трех образцов в линейном (а) и логарифмическом (b) масштабах, а также в масштабе $T^{1/2}$ (c). Номер образца соответствует номеру группы, к которой он принадлежит. Для получения образцов первой группы ($0.146 \leq x \leq 0.187$) использовался вышеописанный процесс с температурой отжига в вакууме $T_M = 900^\circ\text{C}$ без стадии промежуточного отжига на воздухе при 300°C . Далее представлены результаты исследований $R(T)$ и $R(B)$ для образца №1 с $x = 0.187$. Как видно из рис. 7 (кривая 1), этот образец имеет отрицательный температурный коэффициент сопротивления, поэтому можно сделать вывод, что он находится на диэлектрической стороне перехода металл–диэлектрик. Температурная зависимость сопротивления линейна в логарифмическом масштабе (рис. 7, b).

Процедура получения образца № 2 с $x = 0.198$ включала предварительный отжиг в течение 1 h на воздухе при $T_p = 300^\circ\text{C}$ с последующим получасовым отжигом в вакууме при температуре $T_M = 900^\circ\text{C}$. На кривой $R(T)$ этого образца наблюдается минимум при $T = 45$ К (кривая 2), а температурный коэффициент сопротивления положителен в области высоких и отрицателен в области низких температур. Минимум на кривых $R(T)$ наблюдался для всех образцов второй группы при изменении времени низкотемпературного отжига в пределах $0.5 \leq \tau \leq 1$ h.

Время предварительного отжига τ на воздухе при $T_p = 300^\circ\text{C}$ для образца № 3, для которого $x = 0.251$, составляло 2 h, температура высокотемпературного отжига $T_M = 700^\circ\text{C}$. Он имеет типичный для „грязных“ металлов характер температурной зависимости сопротивления. Сопротивление уменьшается при понижении температуры, выходя на насыщение в области низких температур. Другие образцы данной группы, для которых время предварительного отжига варьировалось в интервале $\tau = 1-3$ h, имели аналогичную зависимость $R(T)$.

Изменение характера зависимости $R(T)$ от образца № 1 к образцу № 3 при изменении температуры отжига 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.

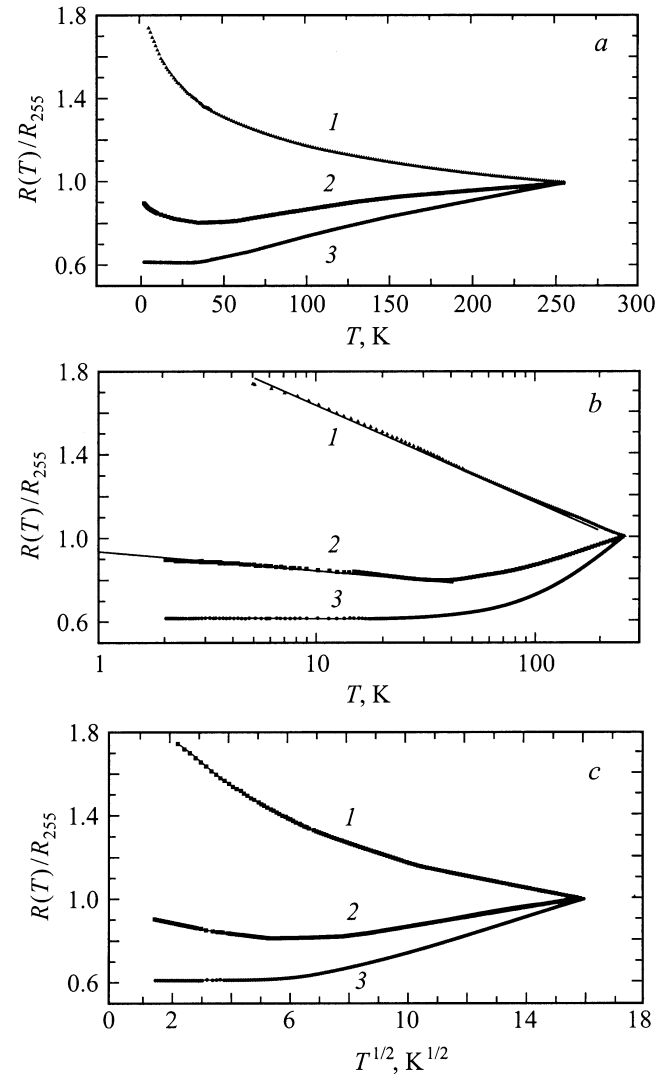


Рис. 7. Температурная зависимость сопротивления волокна, нормированная на сопротивление при $T = 255$ К, в разных масштабах для различных методов приготовления образцов. 1 — $T_M = 900^\circ\text{C}$, $x = 0.187$, без предварительной термообработки; 2 — $T_M = 900^\circ\text{C}$, $x = 0.198$, $\tau = 1$ h; 3 — $T_M = 700^\circ\text{C}$, $x = 0.251$, $\tau = 2$ h.

3.4. Магниторезистивный эффект. На рис. 8 и 9 приведены магнитопольные зависимости МС $\Delta R(B)/R(0) = (R(B) - R(0))/R(0)$ для образцов трех групп при разных температурах в случае, когда магнитное поле перпендикулярно волокну. Характер зависимости МС от магнитного поля существенно отличается для каждой группы. Общим для МС всех трех групп является наличие отрицательного МС (ОМС) во всей области исследованных магнитных полей $-1.2 \leq B \leq 1.2$ Т. Причем для всех образцов ОМС увеличивается с уменьшением температуры и имеет похожее поведение в магнитном поле. Поэтому на рис. 8 показана типичная магнитопольная зависимость при разных температурах только для образцов первой группы. Разные группы образцов показывают различные МС только в слабом магнитном

поле, когда положительное МС (ПМС) наблюдается во всех группах волокон (рис. 9). Для образца № 1 (рис. 9, *a*) ПМС имеет место только при температуре 2 К в слабом магнитном поле, а при более высоких температурах обнаруживается лишь компонента ОМС. Кривые МС характеризуются отсутствием гистерезиса, т.е. они не проявляют зависимости от предыстории и направления сканирования магнитного поля.

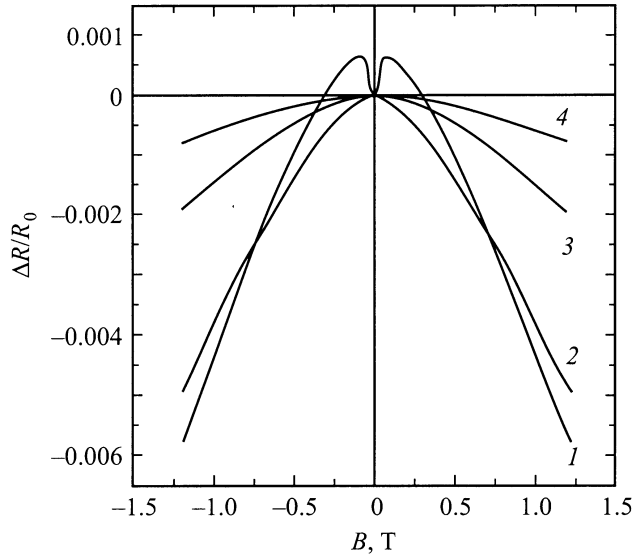


Рис. 8. Типичная магнитопольевая зависимость магнитосопротивления волокон первой группы при разных температурах. T , К: 1 — 2.2, 2 — 10, 3 — 50, 4 — 100.

Образец № 2, для которого характерно наличие минимума на кривой температурной зависимости сопротивления, проявляет также необычное поведение МС. Этот образец обладает ПМС в области низких температур при отсутствии гистерезиса, так же как и образцы первой группы. При повышении температуры ПМС исчезает, но в отличие от образца № 1 появляется опять при температуре выше 50 К (рис. 9, *b*). Видно, что локальный минимум на кривой МС при этой температуре смещен относительно $B = 0$ и расположен около $B = 0.07$ Т при изменении величины магнитного поля от 1.2 Т в сторону отрицательных значений. Изменение магнитного поля в противоположном направлении вызывает симметричное смещение локального минимума в область положительных магнитных полей.

ПМС для образцов третьей группы наблюдается во всем температурном интервале $2 \leq T \leq 100$ К (рис. 9, *c*). Однако магнитопольевая зависимость МС существенно изменяется в области слабых магнитных полей: четко выраженный и смещенный относительно $B = 0$ локальный минимум при высоких температурах размывается при понижении температуры и проявляется в виде плато на кривых $R(B)$ при низких температурах (кривые 3, 4 и 1, 2 на рис. 9, *c* соответственно). Направление смещения локального минимума на кривых МС зависит от предыстории, что приводит к наличию гистерезисных явлений в МС образцов этой группы (рис. 10).

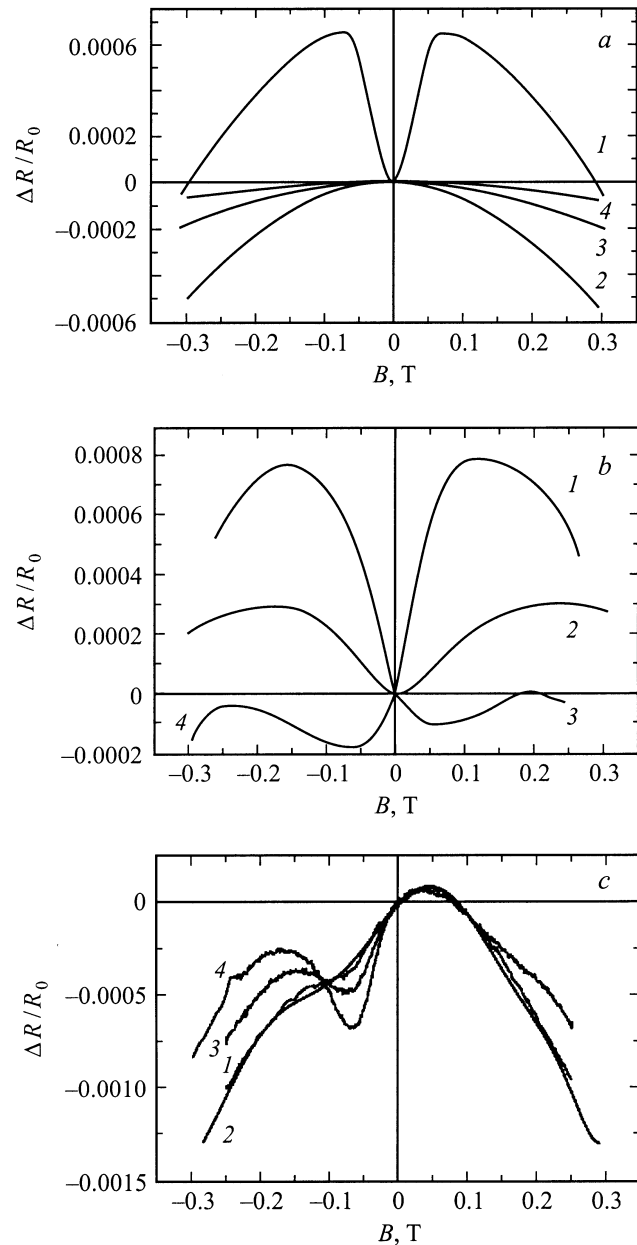


Рис. 9. Магнитосопротивление в слабом поле при разных температурах для волокон первой (*a*), второй (*b*) и третьей (*c*) групп. Кривые 1–4 получены при тех же температурах, что и на рис. 8.

4. Обсуждение результатов

Очевидно, что различия в намагниченности температурной зависимости сопротивления и МС для образцов трех исследованных групп непосредственно связаны с содержанием кобальта в волокнах $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$ и степенью коагуляции кластеров кобальта в углеродной матрице. Образцы первой группы, имеющие низкое содержание кобальта, находятся на диэлектрической стороне перехода металл–диэлектрик и имеют логарифмическую температурную зависимость сопротивления. Эта зависимость предсказана для двумерных (2D) разупорядо-

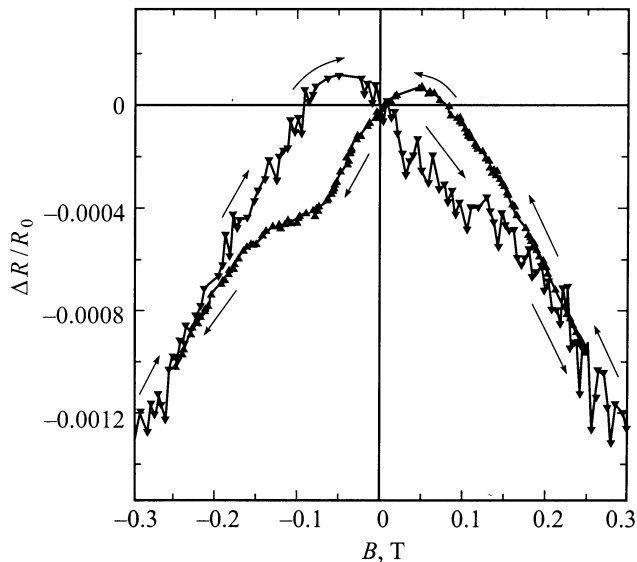


Рис. 10. Петля гистерезиса магниторезистивного эффекта для образца третьей группы при $T = 4.2$ К.

ченных систем [10,11] и не характерна для трехмерных (3D) систем, к числу которых относятся изучаемые нами волокна $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$. Причина такого поведения $R(T)$ до сих пор не ясна. Логарифмическая зависимость $R(T)$ наблюдалась ранее для 3D-пленок гранулярных металлов $\text{Co}_x(\text{CoO})_{1-x}$ [12], для которых было установлено, что указанная зависимость $R(T)$ имеет место только в том случае, если отдельные кластеры разделены очень тонким слоем туннельно-прозрачного диэлектрика или металлическими точечными контактами.

Известны два механизма, приводящие к логарифмической зависимости $R(T)$ с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления в двумерных разупорядоченных системах: слабая локализация [11] в результате интерференции волновых функций электронов и альтернативный эффект, основанный на кулоновском электрон-электронном взаимодействии [10]. Эти эффекты различаются поведением в магнитном поле. Магнитное поле разрушает слабую локализацию и приводит к ОМС, в то время как умеренное магнитное поле не оказывает влияния на проявление эффекта электрон-электронного взаимодействия. Совокупность экспериментальных результатов позволяет сделать заключение, что в волокнах $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$ первой и второй групп при низких температурах реализуется механизм слабой локализации. Действительно, спин-орбитальное взаимодействие, подавляющее интерференцию волновых функций из-за поворота спина при рассеянии, ведет к антилокализации электронов и, следовательно, к знакопеременному МС [13]. Поэтому наблюдение спин-орбитального рассеяния в волокнах $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$ при низких температурах в эффектах ПМС и отклонение $R(T)$ от логарифмической зависимости при самых низких температурах служат дополнительным подтверждением механизма слабой локализации. Вклад в ОМС может вносить

и спин-зависимое рассеяние электронов на магнитных кластерах, т.е. ГМС. Однако, поскольку проводимость углеродной матрицы мала и имеет неметаллический характер, можно предположить, что данная компонента не является доминирующей для образцов этой группы.

Для образцов второй группы содержание кобальта составляет $x = 0.185-0.198$. Температурная зависимость сопротивления образцов этой группы типична для металлической проводимости при высоких температурах, а при $T < 45$ К (кривая 2 на рис. 7) наблюдаются процессы слабой локализации с логарифмической температурной зависимостью. Как следствие при низких температурах в слабом магнитном поле проявляется ПМС из-за наличия спин-орбитального рассеяния. Положительная компонента МС уменьшается и исчезает с увеличением температуры, так же как и в образцах первой группы, однако в противоположность последним она вновь появляется при $T > 45$ К как смещенный относительно $B = 0$ максимум, отражая преобладание металлического типа проводимости при температурном подавлении процессов слабой локализации.

Содержание кобальта в образцах третьей группы находится в пределах от 0.251 до 0.60, 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 проявляется в положительном температурном коэффициенте сопротивления и наличии остаточного сопротивления при низких температурах.

Как было отмечено выше, магнитопольные зависимости МС для волокон $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$ третьей группы имеют сложный характер вследствие наложения положительной и отрицательной компонент. Анализ МС показывает, что минимум положительной компоненты МС смещен к значению магнитного поля $B_S = 0.078-0.08$ Т относительно $B = 0$, в то время как минимум отрицательной компоненты МС находится при $B = 0$ во всем диапазоне температур. Поскольку направление смещения положительной компоненты МС относительно $B = 0$ определяется направлением сканирования магнитного поля (как видно из рис. 10), естественно связать ПМС с остаточной намагниченностью бесконечного кластера кобальта, которая наблюдается для образцов данной группы. Остаточная намагниченность характерна для ферромагнитных пленок и нитей, а ПМС в таких системах является проявлением эффекта анизотропного МС (АМС) [14-16]. Изменение формы кривых $R(B)$ при понижении температуры в области локального минимума $B = B_S$ от ярко выраженного минимума до плато (рис. 9, c) связано с увеличением величины ОМС при понижении температуры, в то время как величина ПМС слабо зависит от температуры. На кривых МС образца №3 плато при $B = B_S$ появляется при такой температуре, когда наклоны кривых $R(B)$ для положительной и отрицательной компонент МС становятся равными по величине.

Существенной особенностью изучаемых волокон является наблюдение положительной компоненты МС в магнитном поле, перпендикулярном волокну. ПМС в гранулярных ферромагнитных пленках наблюдается только в том случае, когда магнитное поле направлено параллельно току, т.е. плоскости пленки. Логично предположить, что в исследуемых волокнах кластеры образовали пути протекания в виде трехмерной сети из металлических каналов, сопротивление которых может сильно флуктуировать по объему волокна. В такой сети помимо основного направления тока вдоль волокна имеются участки, на которых ток в большей или меньшей степени направлен перпендикулярно оси волокна, т.е. по направлению магнитного поля. Такие участки трехмерной сети металлических путей протекания ответственны за положительную компоненту АМС в перпендикулярном волокну магнитном поле.

Остаточная намагниченность данных участков сети обуславливает сдвиг минимума ПМС относительно $B = 0$. Поскольку остаточная намагниченность образовавшегося бесконечного кластера не вызывает смещения отрицательной компоненты МС, можно сделать вывод, что она не связана с АМС. Мы полагаем, что ОМС обусловлено спин-зависимым рассеянием электронов на кластерах кобальта, т.е. эффектом ГМС, хотя величина эффекта для волокон $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$ далеко не гигантская, поскольку условия наблюдения эффекта (размер магнитных кластеров и расстояние между ними) не оптимальным. Слабое проявление ГМС, так же как и суперпозиция отрицательной и положительной компонент МС, наблюдалось ранее в гранулярных ферромагнитных пленках с большим содержанием магнитной компоненты [15]. Большие размеры магнитных кластеров и малая длина пробега в углеродной матрице приводят к малости ОМС и отсутствию гистерезиса в исследованных нами волокнах $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$. Отметим также, что ОМС может быть обусловлено подавлением магнитным полем слабой локализации, однако малость эффекта ОМС не позволяет разделить вклады этих двух компонент.

Интересным представляется изменение механизма ПМС для образцов второй группы при изменении температуры. Можно ожидать, что при магнитном взаимодействии кластеров их массив будет более ферромагнитно-жестким при понижении температуры. Однако смещение минимума на кривых ПМС образцов второй группы, обусловленное проявлением объемных ферромагнитных свойств и соответственно гистерезисом намагничивания, имеет место при высоких температурах. Такое поведение может быть связано с изменением величины магнитного взаимодействия между магнитными кластерами. Эффект АМС для образцов второй группы наблюдается при тех же температурах, что и переход от режима слабой локализации к металлическому типу проводимости (кривая 3 на рис. 9, *b* и кривая 2 на рис. 7 соответственно). Неясно, является ли это совпадение случайным. Возможно, что обменное взаимодействие между кластерами кобальта, приводящее к магнитному упорядочению в их массиве и, следовательно, к проявлению коллективных ферромагнитных свойств,

осуществляется за счет обмена свободными электронами между кластерами. Слабая локализация при низких температурах понижает интенсивность процесса обмена электронами, что должно ослаблять косвенное магнитное обменное взаимодействие между кластерами кобальта, поэтому последние в волокнах $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$ ведут себя подобно массиву невзаимодействующих магнитных кластеров. Подавление слабой локализации при высоких температурах приводит к усилению обменного взаимодействия, и волокна проявляют коллективное ферромагнитное поведение, а следовательно, и АМС.

Таким образом, введение кластеров кобальта в углеродную матрицу путем ионообменной сорбции его катионов в корбоксилированную целлюлозу с последующей термообработкой позволяет управлять процессами структурирования углерода, а также получать композитные углеродные материалы: а) проявляющие как суперпарамагнитные, так и ферромагнитные свойства; б) обладающие разными знаками температурного коэффициента сопротивления и проводимостью от металла до диэлектрика; в) характеризующиеся широким спектром механизмов МС, что может найти применение в устройствах магнитной записи, хранения и считывания информации.

Автор выражает благодарность Г. Миклицу (Кельнский университет, ФРГ) за предоставление возможности проведения низкотемпературных измерений.

Список литературы

- [1] I.M.L. Billas, A. Chatelain, W.A. Heer. *Science* **265**, 5172, 1682 (1994).
- [2] J.Q. Xiao. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 25, 3220 (1992).
- [3] J.S. Helman, B. Abeles. *Phys. Rev. Lett.* **37**, 21, 1429 (1976).
- [4] A.E. Berkowitz, J.R. Mitchel, M.J. Carey, A.P. Young, S. Zhang, F.E. Spada, F.T. Parker, A. Hutten, G. Thomas. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 25, 3745 (1992).
- [5] A. Naudon, D. Babonneay, D. Petroff, A. Vaures. *Thin. Solid Films* **319**, 1–2, 81 (1998).
- [6] A. Santos, J.D. Ardisson, E.B. Tambourgi, W.A.A. Macedo. *J. Magn. Magn. Mater.* **177–181**, 1, 247 (1998).
- [7] B. Weitzel, A. Schreyer, H. Micklitz. *Europhys. Lett.* **12**, 2, 123 (1990).
- [8] K. Kuriyama, M.S. Dresselhaus. *J. Mater. Res.* **7**, 4, 940 (1992).
- [9] X.M. Lin, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, G.C. Hajipanayis. *J. Mater. Res.* **14**, 4, 1542 (1999).
- [10] B.L. Altshuler, A.G. Aronov, P.A. Lee. *Phys. Rev. Lett.* **44**, 19, 1288 (1980).
- [11] P.A. Lee, T.V. Ramakrishnan. *Rev. Mod. Phys.* **57**, 2, 287 (1985).
- [12] D.L. Peng, K. Szymiyama, T.J. Konno, T. Hihara, S. Yamamuro. *Phys. Rev.* **B60**, 3, 2093 (1999).
- [13] G. Bergmann. *Phys. Rep.* **107**, 1, 1 (1984).
- [14] A. Gerber, A. Milner, I.Ya. Korenblit, M. Karpovsky, A. Gladkikh, A. Sulpice. *Phys. Rev.* **B57**, 21, 13 667 (1998).
- [15] A. Gerber, A. Milner, B. Groisman, M. Karpovsky, A. Gladkikh, A. Sulpice. *Phys. Rev.* **B55**, 10, 6446 (1997).
- [16] H. Weiforth, Ch. Somsen, B. Rellinghaus, A. Carl, E.F. Wasserman. *IEEE Trans. Magn.* **34**, 4, 1132 (1998).