

ЛОКАЛЬНАЯ ДИАМАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ КВАЗИДВУМЕРНОГО ГРАФИТА

Е. Г. Николаев^{a}, А. С. Котосонов^b, Е. А. Шалашугина^{a,c},
А. М. Трояновский^a, В. И. Цебро^d*

^a *Институт физических проблем им. П. Л. Капицы Российской академии наук
119334, Москва, Россия*

^b *ОАО «НИИГрафит»
111524, Москва, Россия*

^c *Московский физико-технический институт
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

^d *Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 20 февраля 2013 г.

Методом ЯМР и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) исследован образец квазидвумерного графита, магнитные свойства которого описываются в рамках модели дираковских фермионов. Наблюдаемый широкий спектр указывает на большой разброс размеров кристаллитов в этой системе, что также подтверждается данными СТМ-исследования. Установлено, что локальная диамагнитная восприимчивость может существенно превышать среднее по образцу значение и достигает аномально большой величины $-1.3 \cdot 10^{-4}$ СГСМ/г при $T = 4.2$ К, что в четыре раза больше соответствующего значения для высокоориентированного графита.

DOI: 10.7868/S0044451013080154

В настоящее время опубликовано большое число работ по исследованию транспортных свойств графена (см., например, обзор [1]), вместе с тем экспериментальная информация о его магнитных свойствах крайне ограничена. Это связано, в первую очередь, с очень малой массой графенового листка, что затрудняет прямое измерение его намагниченности, а также с другими причинами. Так, в работе [2], где с помощью СКВИД-магнитометра измерялась намагниченность образца, состоящего из большого числа отдельных графеновых листков, корректно определить собственную диамагнитную восприимчивость графена при низких температурах не удалось из-за большого парамагнитного вклада локализованных магнитных моментов. Использование локальных методов, например ЯМР, наряду с проблемой чувствительности ограничено тем обстоятельством, что для такого плоского объекта, как лист графена, размаг-

ничивающий фактор для ориентации магнитного поля перпендикулярно плоскости листа равен единице, что приводит к полной компенсации вклада в локальное поле от намагниченности образца. Вместе с тем уже довольно давно известен углеродный материал — квазидвумерный графит (КДГ) [3, 4], существующий в виде больших объемных образцов и позволяющий получить представление о магнитных свойствах графена. В работе [4] было установлено, что величина восприимчивости вдоль оси c для лучших образцов КДГ составляет $-7.5 \cdot 10^{-5}$ СГСМ/г при $T = 4.2$ К, что является рекордным значением после сверхпроводников. В этой работе было показано, что температурную зависимость χ_c в широком диапазоне температур можно достаточно хорошо описать с помощью формулы для отдельной графитовой плоскости, впервые предложенной Мак Клюром [5] и модифицированной с учетом размытия линейного энергетического спектра вблизи дираковской точки за счет рассеяния электронов на структурных дефектах.

*E-mail: nikolaev@kapitza.ras.ru

В КДГ, в отличие от монокристаллического графита и высокоориентированного графита, отсутствует азимутальное упорядочение слоев вдоль оси c [3, 4]. Важная роль взаимной ориентации углеродных слоев была подтверждена расчетами зонной структуры для многослойного графена [6, 7]. В этих работах было показано, что при отсутствии азимутального упорядочения слоев также реализуется линейный закон дисперсии, характерный для дираковских безмассовых фермионов и определяющий целый ряд аномальных свойств графена, в том числе и поведение восприимчивости, рассмотренное в работе [5]. В работе [8] отмечено, что система, состоящая из бездефектных разориентированных графеновых слоев, при низких температурах должна обладать практически идеальным диамагнетизмом. Следует однако отметить, что в случае квазидвумерного графита присутствие структурных дефектов является принципиальным, так как именно благодаря им удается реализовать структуру, в которой отсутствует корреляция между соседними углеродными плоскостями. Однако наличие большого числа дефектов ограничивает размер кристаллитов в КДГ, что, в свою очередь, ограничивает величину магнитной восприимчивости.

Для такой неоднородной системы, как квазидвумерный графит, представляло интерес исследовать наряду со средними значениями вариации таких параметров, как размер кристаллита и локальная магнитная восприимчивость, и на основании этих данных оценить, насколько локальная восприимчивость может превышать среднее по образцу значение. С этой целью в настоящей работе были использованы два метода — ядерный магнитный резонанс, который дал возможность определить разброс значений локальной намагниченности в этой системе, и сканирующая туннельная микроскопия, позволившая получить непосредственную информацию о размере кристаллитов в КДГ.

Квазидвумерный графит был получен путем осаждения продуктов пиролиза углеводородов при $T = 2100^\circ\text{C}$ на плоскую подложку и представлял собой поликристаллическую пластину, в которой кристаллиты выстроены так, что углеродные слои ориентированы преимущественно параллельно плоскости подложки и, следовательно, ось текстуры совпадает с нормалью к плоскости подложки. Расстояние между углеродными плоскостями в исследованном образце, определенное из положения рентгеновского рефлекса (002), равно $3.422(1)\text{ \AA}$, что существенно больше этого расстояния в высокоориентированном графите ($3.3601(1)\text{ \AA}$) и указы-

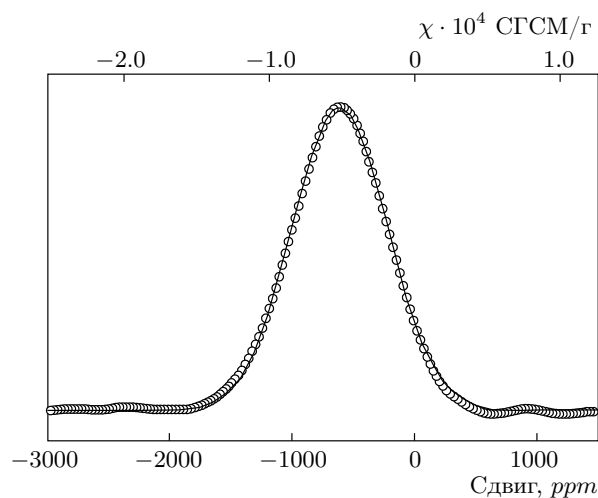


Рис. 1. Спектр ЯМР квазидвумерного графита, $T = 4.2\text{ К}$, $H = 21\text{ кЭ}$: точки — эксперимент, сплошная кривая — аппроксимация гауссовой формой

вает на отсутствие корреляции между углеродными слоями [3]. Рентгеноструктурное исследование также показало, что текстурный параметр $\langle \sin^2 \theta \rangle$, характеризующий степень разориентации кристаллитов, составляет 0.097 (θ — угол между осью c кристаллита и осью текстуры). Измерение намагниченности образца с помощью баллистического магнитометра дало с учетом текстурной поправки $1 - \langle \sin^2 \theta \rangle$ при $T = 4.2\text{ К}$ величину восприимчивости $\chi_c = -(5.63 \pm 0.05) \cdot 10^{-5}\text{ СГСМ/г}$. Восприимчивость высокоориентированного графита для $H \parallel c$, измеренного для сравнения, составила $-(3.29 \pm 0.03) \cdot 10^{-5}\text{ СГСМ/г}$ при $T = 4.2\text{ К}$.

Образец квазидвумерного графита для ЯМР был вырезан в форме длинного цилиндра (длина 13 мм, диаметр 4 мм) с осью, перпендикулярной оси текстуры. На рис. 1 показан спектр ЯМР ^{13}C (естественное содержание 1.1%) образца КДГ для ориентации магнитного поля параллельно оси текстуры ($T = 4.2\text{ К}$, $H = 21\text{ кЭ}$). В графите для ориентации магнитного поля перпендикулярно углеродным слоям ($H \parallel c$) и в отсутствие размагничивающих эффектов единственный существенный вклад в сдвиг связан с полем Лоренца, обусловленным макроскопической намагниченностью среды, которое, как принято считать, для структуры графита совпадает с магнитной индукцией [9]. В этом случае сдвиг с учетом размагничивающего фактора выражается формулой $\delta_c = 4\pi(1 - D)\chi_c\rho$ ($\rho = 2.2\text{ г/см}^3$ — плотность образца). Поскольку для длинного цилиндра поперек поля $D = 1/2$, формула для расчета

восприимчивости из сдвига принимает простой вид $\chi_c = \delta_c/2\pi\rho$. Величина χ_c , полученная из положения максимума спектра с использованием этой формулы и с учетом текстурной поправки, составляет $-(5.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$ СГСМ/г. Возможно, небольшая разница с приведенным выше результатом прямого измерения восприимчивости связана с тем, что для структуры графита поле Лоренца все-таки несколько меньше магнитной индукции. Верхняя шкала на рис. 1 проградирована в значениях χ , рассчитанных по приведенной формуле с учетом поправочного коэффициента, равного отношению значений восприимчивости, полученных баллистическим методом и из спектра ЯМР.

Вклад в уширение спектра ЯМР в КДГ должна давать разориентация кристаллитов относительно оси текстуры, так как восприимчивость графита сильно зависит от ориентации углеродных плоскостей относительно магнитного поля. Однако оценка этого вклада с использованием текстурного параметра дает величину $39ppm$, что намного меньше наблюдаемой ширины, составляющей на половине высоты $920ppm$. Следует отметить, что спектр исследованного образца КДГ с хорошей точностью имеет гауссову форму (рис. 1), что можно рассматривать как указание на статистическую природу уширения. Естественно связать такое уширение с разбросом размеров кристаллитов в исследованном образце. Так, согласно работе [3], экспериментальные результаты по измерению транспортных свойств в КДГ удается разумно интерпретировать в предположении, что основным источником носителей являются дислокационные границы двумерных кристаллитов, причем на каждый кристаллит приходится по одному дырочному носителю. В результате существует однозначная зависимость между средним размером кристаллитов L в плоскости и определяемой числом носителей в системе температурой Ферми T_{F0} , выражаемая формулой $L = 1.48 \cdot 10^4 / T_{F0}$ нм [10]. Связь между T_{F0} и диамагнитной восприимчивостью КДГ можно описать с помощью соотношений, использованных в работе [4] для аппроксимации температурной зависимости χ_c :

$$\chi = -1.46 \cdot 10^{-3} \gamma_0^2 \times \text{sech}^2(T_F/2(T + \Delta)) / (T + \Delta) \text{ СГСМ/г}, \quad (1)$$

где $\gamma_0 = 3$ эВ — зонный параметр, T_F — химический потенциал в единицах температуры, $\Delta \approx T_{F0}/2$ — параметр, учитывающий размытие спектра из-за рассеяния на дефектах; T_F для каждой температуры находится из уравнения электронейтральности

$$F_1(T_F/(T + \Delta)) - F_1(-T_F/(T + \Delta)) = T_{F0}^2/2(T + \Delta)^2, \quad (2)$$

где F_1 — интеграл Ферми. При $T \ll T_{F0}$ восприимчивость оказывается обратно пропорциональной температуре Ферми $\chi_c = -1.63 \cdot 10^{-2}/T_{F0}$, что дает для $\chi_c(4.2 \text{ К}) = -5.63 \cdot 10^{-5}$ СГСМ/г величину $T_{F0} = 290$ К. С учетом отмеченного выше соотношения между средним размером кристаллитов и T_{F0} получаем $L = 0.91 \cdot 10^6 \chi_c$ нм = 51 нм в исследованном образце КДГ. Полагая, что пропорциональность между размером кристаллитов и восприимчивостью справедлива и на локальном уровне, можно заключить, что наблюдаемый спектр ЯМР, отражающий распределение значений локальной восприимчивости в образце, также характеризует распределение кристаллитов по размерам. Исходя из этого, можно оценить максимальный размер кристаллитов в образце, которые должны давать вклад в левый край спектра на рис. 1. Используя соответствующее этой части спектра значение восприимчивости $\chi_c \approx -1.3 \cdot 10^{-4}$ СГСМ/г, получаем величину $L_{max} \approx 120$ нм.

Для независимого определения характерных размеров кристаллитов в КДГ и их распределения по размеру поверхность образца, перпендикулярная оси текстуры, была исследована методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Был использован туннельный микроскоп с трехкоординатным позиционированием иглы относительно образца [11], что давало возможность получать изображения поверхности, расположенные на различных участках образца. Типичное напряжение между иглой и образцом составляло 10–50 мВ, туннельный ток около 0.1 нА. После скалывания верхней части образец без дополнительной обработки поверхности устанавливался в СТМ при комнатной температуре на воздухе, причем измерения проводились либо при комнатной температуре, либо при температуре 4.2 К. Ход экспериментов был следующий. Сначала получали изображение поверхности размером 0.1–1 мкм, затем на полученном изображении для сканирования выбирались относительно ровные участки с меньшими размерами. После детального изучения структуры поверхности выбранного участка игла СТМ смещалась в сторону вдоль поверхности на расстояние 0.1–2 мм для исследования структуры других областей поверхности образца.

На рис. 2а показано типичное изображение поверхности размером 88×176 нм², а на рис. 2б показан результат обработки этого же изображения с помощью высокочастотного фильтра. При такой об-

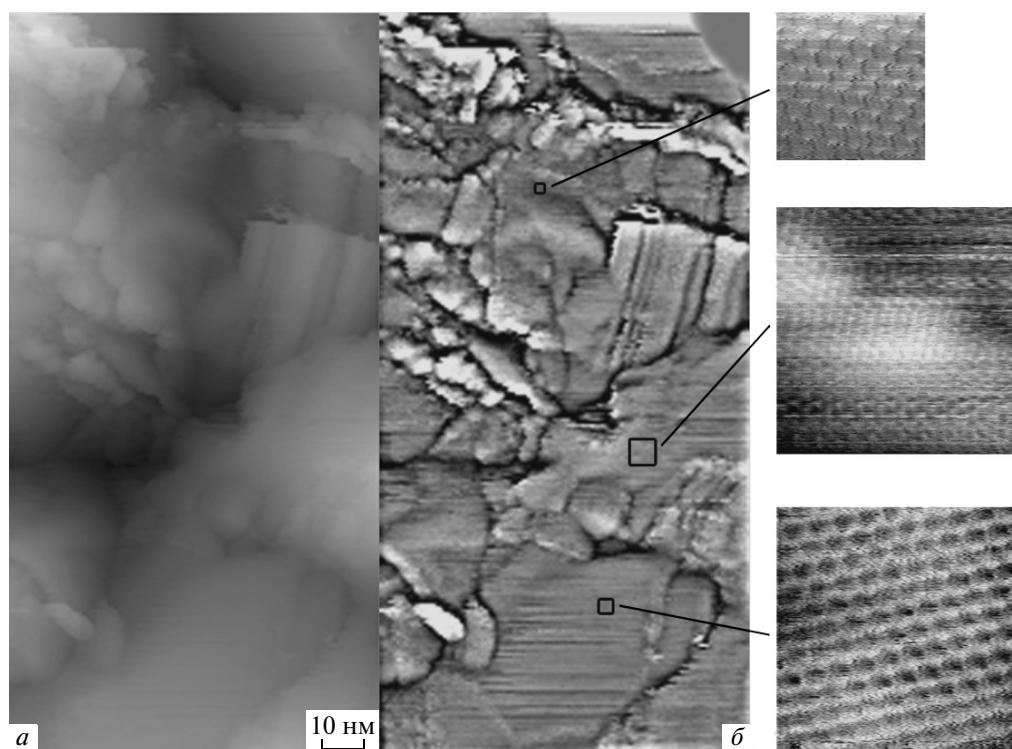


Рис. 2. *а)* Изображение поверхности образца КДГ, полученное с помощью СТМ, размер $88 \times 176 \text{ нм}^2$, $T = 4.2 \text{ К}$; *б)* результат обработки изображения с помощью высокочастотного фильтра. Квадраты показывают участки отдельных кристаллитов, на которых были получены изображения с атомным разрешением (приведены справа)

работке теряется информация о наклоне различных участков, но границы между ними становятся более четко выраженными. Изображения небольших областей поверхности с атомным разрешением (вставки на рис. 2*б*), на которых хорошо видна сотовая структура углеродных атомов, позволили сравнить ориентацию двумерной решетки соседних участков. Кроме этого на исходном скане анализировались профили по высоте вдоль линии, соединяющей области, снятые с атомным разрешением. Оказалось, что участки, разделенные четко выраженными границами, имеют, как правило, разный наклон и разную ориентацию углеродных плоскостей. Это позволило сделать заключение, что такие участки соответствуют разным кристаллитам. С помощью высокочастотной фильтрации были также обработаны сканы поверхности большой площади, что позволило выделить на них большое число отдельных кристаллитов (рис. 3*а*) и провести статистический анализ их размеров в плоскости углеродных слоев. В качестве размера кристаллита использовалось среднее геометрическое его минимального и максимального размеров. На рис. 3*б* показана зависимость величины сум-

марного объема кристаллитов (именно суммарный объем кристаллитов данного размера пропорционален интенсивности сигнала ЯМР на соответствующей частоте) от их размера, полученная из рис. 3*а*. При расчете полагалось, что толщина кристаллитов (размер вдоль оси c) не зависит от их размера в плоскости углеродных слоев и равна среднему значению 15 нм, оцененному из ширины рентгеновского рефлекса (002). В противном случае, если, к примеру, считать, что кристаллиты большого размера толще, их вклад в объем будет завышен. Как видно на рисунке, основной вклад в распределение дают кристаллиты размером вблизи 75 нм, что заметно больше приведенного выше значения, оцененного из данных по магнитным свойствам. Возможно, это связано с тем, что полученные из данных СТМ размеры кристаллитов несколько завышены из-за того, что на сканах большого размера не все межкристаллитные границы выявляются описанным выше способом обработки СТМ-изображений. Тем не менее максимальный размер кристаллитов на исследованном участке составляет около 120 нм, что совпадает с L_{max} , оцененным из положения диамагнитного

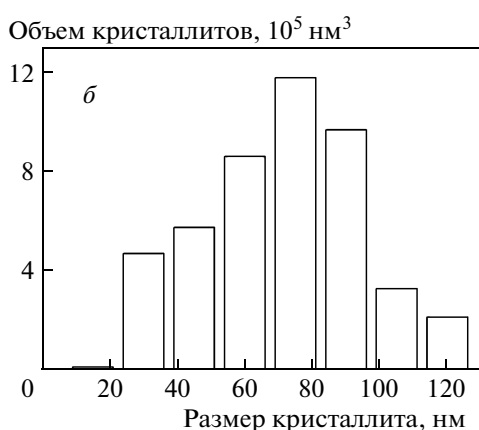
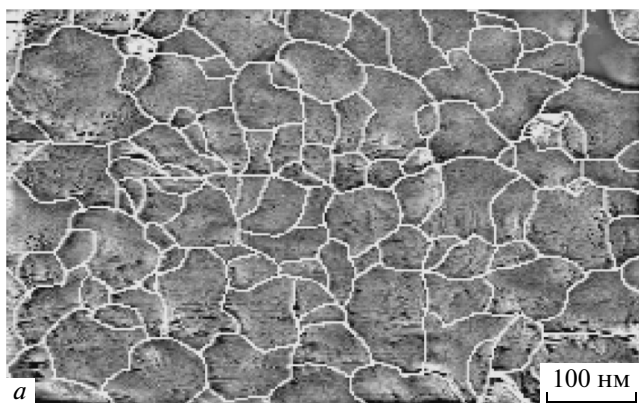


Рис. 3. а) Изображение поверхности образца КДГ с выделенными границами кристаллитов, обработанное с помощью высокочастотного фильтра, размер $711 \times 444 \text{ нм}^2$, $T = 300 \text{ К}$; б) распределение кристаллитов по размеру на этом участке поверхности

края спектра. Однако необходимо отметить, что на других сканах поверхности наблюдались кристаллиты с размером заметно больше 120 нм.

Значение восприимчивости $\chi_c \approx -1.3 \times 10^{-4} \text{ СГСМ/г}$ при $T = 4.2 \text{ К}$, соответствующее наиболее крупным кристаллитам, является максимальным из известных для несверхпроводящих систем. Следует отметить, что при оценке учитывался только размагничивающий фактор образца в целом и не учитывалось влияние размагничивающих полей отдельных кристаллитов, которое может играть заметную роль в такой неоднородной системе как КДГ (отчасти из-за этого, по-видимому, правый край спектра попадает в область положительных сдвигов). Однако этот фактор будет только уменьшать измеряемую в нашем случае методом ЯМР локальную намагниченность, так что приведенное значение восприимчивости для кристаллитов макси-

мального размера можно рассматривать как оценку снизу. В этой связи отметим, что в работе [12] для углеродных колонок с многослойными нанотрубками, сердцевина которых состоит преимущественно из частиц графита с характерным размером около 1 мкм, значения восприимчивости $-8 \cdot 10^{-5} \text{ СГСМ/г}$ при $T = 4.2 \text{ К}$ были также получены из положения диамагнитного края спектра ЯМР. Если принять во внимание, что в работе [12] размагничивающие эффекты вообще не учитывались, то максимальные значения локальной восприимчивости в углеродных колонках оказываются близки к тому, что наблюдается в нашем случае в квазидвумерном графите. По-видимому, такой сильный диамагнетизм также связан с отсутствием корреляции между углеродными плоскостями в графитовых микрочастицах, что подтверждается рентгеноструктурными данными в работе [13], посвященной исследованию различных углеродных наноструктур.

Таким образом, исследование квазидвумерного графита методами ядерного магнитного резонанса и сканирующей туннельной микроскопии показало, что наблюдаемое широкое распределение локальной намагниченности в этой системе можно объяснить большим разбросом размеров кристаллитов. Локальная диамагнитная восприимчивость может более чем вдвое превышать среднее по образцу значение χ . Для исследованного образца КДГ она достигает величины $-1.3 \cdot 10^{-4} \text{ СГСМ/г}$ при $T = 4.2 \text{ К}$, что в четыре раза больше магнитной восприимчивости высокоориентированного графита. Можно полагать, что усовершенствование методов синтеза КДГ позволит получить материал с существенно более крупными кристаллитами и, соответственно, с еще большими значениями диамагнитной восприимчивости.

Работа выполнена в рамках программ Президиума РАН «Квантовые мезоскопические и неупорядоченные структуры» и «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов». Авторы выражают благодарность В. Ф. Шамраю и В. П. Сиротинкину за рентгеноструктурное исследование образца КДГ.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Das Sarma, Rev. Mod. Phys. **83**, 407 (2011).
2. M. Sepioni, R. R. Nair, S. Rablen et al., Phys. Rev. Lett. **105**, 207205 (2010).

3. А. С. Котосонов, ЖЭТФ **86**, 995 (1984).
4. А. С. Котосонов, Письма в ЖЭТФ **43**, 30 (1986).
5. J. W. McClure, Phys. Rev. **104**, 666 (1956).
6. J. M. B. Lopes dos Santos, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto, Phys. Rev. Lett. **99**, 256802 (2007).
7. S. Latil, V. Meunier, and L. Henrard, Phys. Rev. B **76**, 201402 (2007).
8. Y. Ominato and M. Koshino, Phys. Rev. B **85**, 165454 (2012).
9. C. Goze-Bac, S. Latil, P. Lauginie et al., Carbon **40**, 1825 (2002).
10. А. С. Котосонов, ФТТ **33**, 2616 (1991).
11. А. М. Трояновский, D. Roditchev, ПТЭ № 6, 110 (2012).
12. Е. Г. Николаев, О. Е. Омеляновский, В. С. Прудковский и др., ФНТ **35**, 164 (2009).
13. S. Vandow, J. Appl. Phys. **80**, 1020 (1996).