

05,11

Отрицательное магнетосопротивление в сильных магнитных полях в углеродной наноструктуре, полученной методом PECVD

© А.А. Харченко, А.К. Федотов, Ю.А. Федотова

Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,
Минск, Республика Беларусь

E-mail: XaaTM@mail.ru

Поступила в Редакцию 31 декабря 2024 г.

В окончательной редакции 19 июля 2025 г.

Принята к публикации 23 сентября 2025 г.

Исследован отрицательный магнеторезистивный эффект (ОМР), наблюдаемый в квазидвухмерных графитовых слоях, на поверхности которых были сформированы островки-зародыши вертикального графена (VGN) с высокой плотностью парамагнитных дефектов (ПМЦ) с нескомпенсированными спинами. Предложена гипотеза возможной причины наблюдения ОМР, который формально описывается теорией квантовых поправок к проводимости Друде при ориентации магнитного поля перпендикулярно плоскости слоя. Модель основана на предположении, что магнитный поток Φ распределен неоднородно вдоль плоскости С-слоя из-за того, что островки фазы VGN содержат высокую плотность ПМЦ с нескомпенсированными спинами. В окрестности скоплений ПМЦ индуцируются ферромагнитные области вследствие параллельного выстраивания спинов на ПМЦ за счет обменного взаимодействия. Предполагается, что описанное перераспределение магнитного потока Φ должно приводить к его концентрации в областях расположения островков-зародышей VGN-фазы и его сильное ослабление (разреженность) между островками. Это и объясняет наблюдение ОМР эффекта, описываемого теорией квантовых поправок, при высоких значениях даваемого сверхпроводящим соленоидом внешнего магнитного поля B (до 8 Т), хотя в действительности большая часть проводящего С-слоя фактически находится в сильно ослабленном поле.

Ключевые слова: квантовые поправки к проводимости, слабая локализация, отрицательный магнеторезистивный эффект, вертикальный графен, углеродная наноструктура, магнетизм в углеродных структурах.

DOI: 10.61011/FTT.2025.09.61619.358-25

1. Введение

В литературе имеется обилие научных работ, посвященных получению графито- и графеноподобных наноструктур и изучению связи между структурой и многими прикладными свойствами (см. [1–9] и др. и ссылки в них). Однако применительно к электрическим свойствам графитоподобных наноструктурированных материалов до сих пор нет полного понимания этой связи. Одним из таких проблемных вопросов является природа возникновения отрицательного магнеторезистивного (ОМР) эффекта в некоторых материалах на основе углерода. Во многих работах (см., например, работы по графиту и поликристаллическому одно- и мультислойному CVD графену ([10,11] и др.) этот эффект интерпретируется на основе теории квантовых поправок (QC) Аронова-Альтшулера к проводимости Друде ([10] и другие), обусловленных сбоем фазы волновых функций электронов при их движении в условиях, так называемой, слабой локализации (weak localization, WL). Однако такая интерпретация не учитывает, что, согласно теории, квантовые поправки должны подавляться уже в слабых магнитных полях (не выше 50–100 мТ). Поэтому использование данной модели для объяснения существования эффекта ОМР в существенно более сильных магнитных полях (в том числе от 1 до 8 Т) не вполне корректно. Вторая проблема — влияние магнитных

свойств на транспорт носителей заряда в некоторых структурах на основе углерода. В [11,12] теоретически предсказано образование магнитных центров даже при отсутствии в образцах магнитных ионов, что затем было обнаружено экспериментально в работах [13–15].

В статье предлагается гипотеза, которая объясняет возможные причины наблюдения эффекта ОМР во внешних магнитных полях выше 1 Т, формально описываемого в рамках теории квантовых поправок WL. В рамках этой гипотезы предполагается сильно неоднородное распределение плотности магнитного потока Φ по площади образца, если в последнем присутствуют области (в том числе и наноразмерные), в которых имеется большая концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) с нескомпенсированными спинами. В результате, такие области могут обладать высоким ферромагнитным моментом даже без наличия ферромагнитных ионов вследствие параллельного выстраивания спинов на ПМЦ за счет обменного взаимодействия. Возникновение подобной ситуации может, например, привести к сильной концентрации магнитного потока в области упомянутых гипотетических кластеров и резкое его ослабление между этими кластерами.

Особенности магнито-транспорта в описанных условиях представляют интерес как с точки зрения корректного понимания эффектов WL, так и косвенного подтверждения образования магнитных включений без

использования магнитных легирующих элементов в тонких углеродных слоях. В качестве объекта исследования использовались слои графита толщиной 35 нм, полученные на начальных этапах синтеза так называемых вертикальных графеновых нанолистов (vertical graphene nanosheets (VGN)) [15–17]. Согласно работам [18–21], в местах разрыва такого слоя на некоторой стадии синтеза возникают островки-зародыши будущей VGN-фазы с повышенной концентрацией дефектов. Эти дефекты могут представлять собой ПМЦ с нескомпенсированными спинами и выступать источником индуцированного ферромагнетизма.

2. Методика

Выращивание исследуемой структуры производилось методом химического осаждения из газовой фазы, усиленной микроволновой плазмой (PECVD) на установке Innovative Plasma Systems GmbH IPLAS [18–20]. Выбор времени осаждения углерода на подложку для этих образцов осуществлялся исходя из представлений о процессе формирования VG-структур, сформулированных в работах [16,17,22], когда на первом этапе осаждения появляются „зародыши“ нанографитовой фазы. На втором этапе эти „зародыши“ разрастаются и сливаются в тонкий локально поврежденный графитовый подслой, полностью покрывающий подложку. На третьем этапе в области наиболее поврежденных зон этого подслоя происходит зарождение островков VGN-фазы. На четвертом этапе роста формируется вертикальная графеноподобная VGN-структура, перпендикулярная подложке. Согласно поставленной задаче, в представляемой работе по изучению электротранспорта графитового подслоя на начальной (островковой) стадии зарождения VGN, PECVD рост приостанавливался на третьей стадии.

Исследования поверхности образцов были выполнены с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) FEI Quanta 200 FEG с разрешением 1.2 нм, содержащего источник электронной эмиссии поля в электронной пушке типа Шоттки. СЭМ-изображения в поперечном сечении получали с использованием двухлучевой системы Helios Nanolab 650 [18–20].

Температурные и магнитопольные зависимости слоевого электросопротивления R_{\square} и проводимости σ_{\square} измерялись в температурном диапазоне $2 < T < 300$ К на бескриогенной измерительной системе (Cryogenics Ltd, Великобритания) на базе рефрижератора замкнутого цикла [20,23,24]. Относительный магниторезистивный эффект определялся соотношением $MR(B) = [R_{\square}(B, T) - R_{\square}(0, T)] / R_{\square}(0, T)$.

3. Результаты

СЭМ-изображения поверхности и поперечного сечения представлены на рис. 1 (см. также [18–20]). Как видно на рис. 1, *b*, поверхность представляет собой

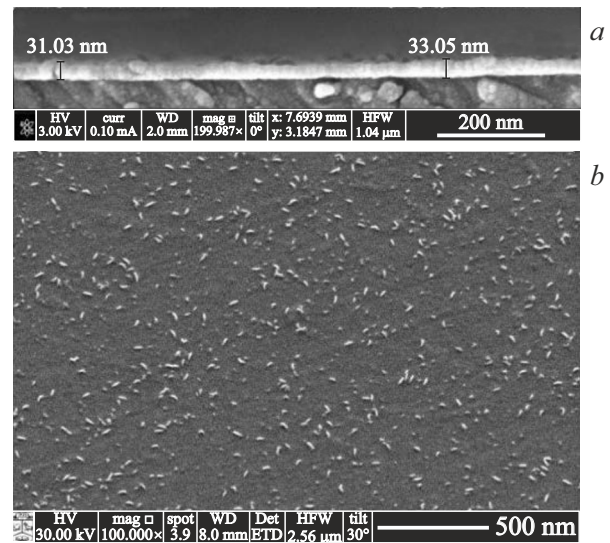


Рис. 1. СЭМ-изображения поперечного сечения (*a*) и поверхности (*b*) образца в режиме обратно рассеянных электронов.

достаточно однородную структуру с наличием большого количества неперекрывающихся светлых областей с размерами до 20–30 нм. Как видно из поперечных сколов на рис. 1, *a*, в соответствии с описанной выше схемой роста, образец содержит нанографитовый буферный С-подслой средней толщиной порядка 35 ± 5 нм, на котором случайным образом, без перекрытия, распределены островки будущей VGN-фазы.

Перед началом измерений температурных зависимостей проводимости (сопротивления) измерялись вольт-амперные характеристики образца при температурах 2 и 300 К (кривые 1 и 2 соответственно на вставке к рис. 2). Последние оказались линейными [20], что свидетельствует об омичности используемых электрических контактов.

Температурная зависимость слоевой проводимости ($\sigma_{\square}(T)$) представлена на рис. 2. Экспериментальная кривая (точки) может быть описана в рамках QC к проводимости Друде в условиях суперпозиции двумерных (2D) и трехмерных (3D) WL поправок [25]:

$$\sigma_{\square}(T) = \sigma_D(T) - \left(G_0 \ln \left(\frac{\tau_{\phi 2D}(T)}{\tau(T)} \right) \right)_{2D} - \left(\text{const}_{3D} - G_0 (D \tau_{\phi 3D}(T))^{-1/2} \right)_{3D}, \quad (1)$$

где σ_D — проводимость Друде, T — температура, τ — время релаксации импульса электрона при упругом рассеянии, τ_{ϕ} — время релаксации фазы волновой функции электрона (время срыва фазы), D — коэффициент диффузии электрона, $G_0 = e^2 / (\pi h) \approx 1.23 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}$, e — заряд электрона, h — постоянная Планка.

Известно [26], что τ_{ϕ} описывается температурной зависимостью типа $\tau_{\phi} = AT^{-p}$, где A — коэффициент пропорциональности, а p — параметр, величина которого определяется механизмом рассеяния носителей

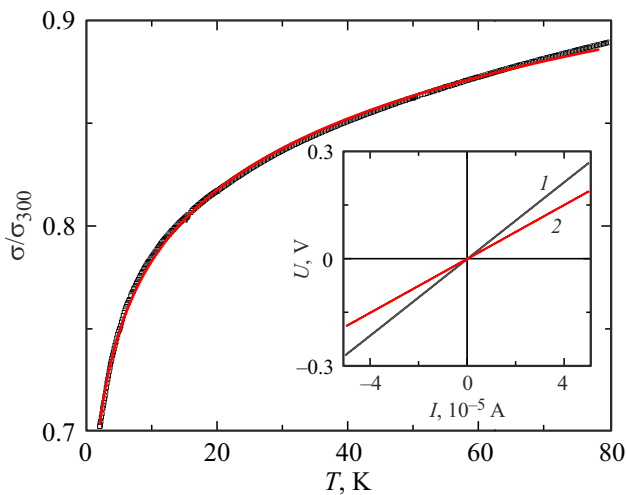


Рис. 2. Температурная зависимость слоевой проводимости образца (черные точки) и ее аппроксимация формулой (3) (красная кривая). На вставке изображены вольтамперные характеристики при температуре 2 (1) и 300 К (2).

заряда в условиях WL. В этом случае уравнение (1) принимает вид:

$$\sigma_{\square}(T) = \sigma_D(T) - G_0 \ln\left(\frac{A_{2D} T^{-p_{2D}}}{\tau(T)}\right) - \text{const}_{3D} + G_0 (DA_{3D} T^{-p_{3D}})^{-1/2}, \quad (2)$$

где p_{2D} и p_{3D} — параметры p для 2D и 3D WL поправок соответственно.

В предположении, что σ_{\square} слабо зависит от температуры и с учетом $\tau_{\phi} \gg \tau$ следует, что основной вклад в изменение температурной зависимости проводимости будет определяться зависимостью $\tau_{\phi}(T)$. Если компоненты проводимости, которые слабо зависят от температуры, обозначить

$$\sigma_0 = \sigma_D(T) + G_0 \ln(\tau) - G_0 \ln(A) - \text{const}_{3D},$$

температурная зависимость проводимости в условиях WL принимает вид:

$$\sigma(T) = \sigma_0 + p_{2D} G_0 \ln(T) + \sqrt{DA_{3D} G_0^2 T^{p_{3D}/2}}. \quad (3)$$

Из рис. 2 видно, что экспериментальные данные хорошо описываются уравнением (3) (красная кривая на рис. 2) с показателем степени $p_{2D} = 1$ и $p_{3D} = 1$, что соответствует механизму упругого рассеяния на примесях [26]. При этом доминирующим механизмом, ответственным за температурное изменение проводимости, является вклад двумерной квантовой поправки (второе слагаемое в соотношении (3)).

Для уточнения механизмов проводимости дополнительно исследовался относительный магниторезистивный эффект в продольном и поперечном магнитном поле. В диапазоне температур до 10 К и при продольной ориентации B относительно плоскости изучаемого

углеродного подслоя (рис. 3, черные квадраты (1)) для кривых $MR(B)$ наблюдается положительное магнитосопротивление (ПМС), обусловленное влиянием силы Лоренца на дрейф носителей заряда. Это означает, что толщина углеродного подслоя допускает перемещение/отклонение носителей заряда в направлении, перпендикулярном плоскости образца, под действием ориентированного в плоскости образца магнитного поля.

Как известно, в условиях WL приложение магнитного поля при фиксированной температуре должно ослаблять вклад QC в проводимость Друде, что проявляется как ОМР. Действительно, как видно из рис. 3 (синие круги (2)), в случае перпендикулярной ориентации магнитного поля ход кривой $MR(B)$ может быть описан теорией Аронова—Альтшулера для QC к проводимости Друде интерференционного происхождения [4] (зеленая кривая (3)):

$$\frac{\Delta\rho_{\square}(B, T)}{\rho_{\square}(0, T)} = -\frac{e^2}{\pi h \rho_{\square}(0, T)} F(x), \quad (4)$$

где

$$F(x) = \ln(x) + \psi(0.5 + x^{-1}), \quad (5)$$

ψ является дигамма-функцией. Здесь параметр $x = B/B_{\phi}$ определяется отношением индукции внешнего магнитного поля B к некоторому характеристическому полю B_{ϕ} , зависящему от характера процесса рассеяния носителей заряда.

Как видно из рис. 3, полевая зависимость относительного магнитосопротивления хорошо описывается уравнением (4). Однако увеличение ОМС наблюдается вплоть до значений магнитного поля порядка 8 Т, тогда как согласно теории [4] эффект ОМР в теории WL должен подавляться при очень слабых значениях

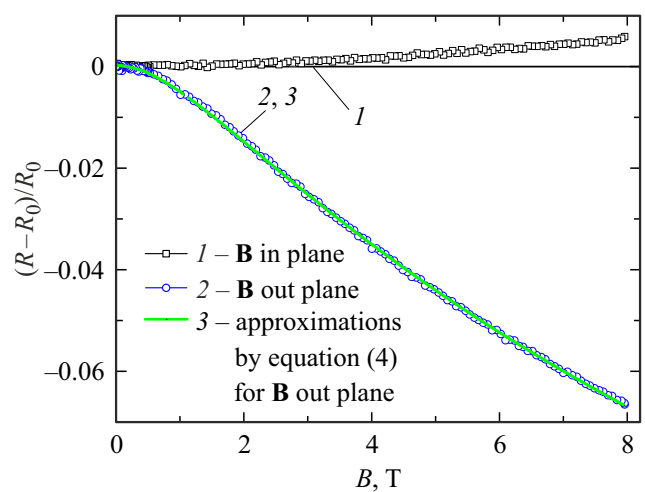


Рис. 3. Полевая зависимость относительного магнитосопротивления $MR(B)$ для продольной (1) и перпендикулярной (2) ориентации магнитного поля относительно плоскости углеродного подслоя при температуре $T = 7$ К. Зеленая кривая (3) — аппроксимация уравнением (4) при перпендикулярной ориентации магнитного поля.

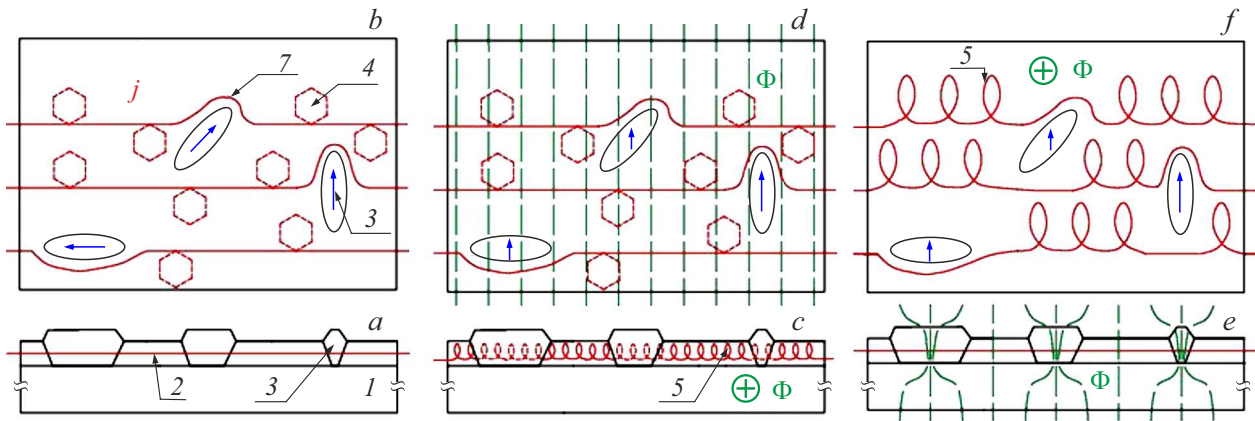


Рис. 4. Схематическое изображение транспорта носителей заряда в образце без магнитного поля (*a, b*) и с ориентацией вектора B вдоль (*c, d*) либо перпендикулярно (*e, f*) плоскости углеродного подслоя. 1 — подложка, 2 — проводящий подслоем наногرافита, 3 — островки VGN фазы с кластерами парамагнитных центров (дефектов), 4 — самопересекающиеся траектории носителей, обеспечивающие вклад в проводимость от механизма WL, 5 — движение носителей под действием силы Лоренца, 7 — траектории, огибающие островки VGN фазы. Магнитный поток Φ обозначен зелеными линиями, линии тока j — красными линиями, синие стрелки (*b*) внутри островков VGN фазы (3) указывают магнитные моменты M от кластеров, обогащенных парамагнитными центрами в островках.

$B \sim 100\text{--}200\text{ мТл}$. Помимо смещения эффекта ОМП в область сильных магнитных полей, наблюдается завышенное значение параметра $B_\phi \approx 1\text{ Тл}$, которое на самом деле должно быть близко к $B_\phi \approx 0.05\text{ Тл}$ [23]. Для объяснения отмеченного мы можем использовать описанную выше гипотезу, которая представлена на рис. 4 в виде условных схем, показывающих условные траектории движения носителей заряда вдоль графитового подслоя, в том числе между островковыми кластерами фазы VGN, как в нулевом магнитном поле (рис. 4, *a, b*), так и в магнитном поле, направленном либо параллельно (рис. 4, *c* и *d*), либо перпендикулярно (рис. 4, *e* и *f*) плоскости образцов.

Согласно схеме на рис. 4, *a, b* в нулевом магнитном поле на линиях тока (красная токовая линия j) при движении вдоль подслоя наногرافита в условиях WL под действием электрического поля выделены участки траекторий двух типов: (1) участки траектории типа 4, которые соответствуют диффузии носителей заряда по круговым или самопересекающимся траекториям, что описывается теорией квантовых поправок Аронова—Альтшулера [4] и (2) участки линий тока типа 7, символизирующие рассеяние электронов на наиболее поврежденных (дефектных) участках подслоя графита вблизи островков VGN, приводящие к огибанию их электронами (рис. 4, *b*).

При помещении образца в продольное магнитное поле (рис. 4, *d*), когда магнитный поток Φ параллелен плоскости графитового подслоя, области с самопересекающимися траекториями типа 4, обусловленные эффектами WL, и траектории с огибанием островков VGN-фазы сохраняются. В то же время появляются циклоиды типа 5, ориентированные перпендикулярно плоскости графитового подслоя (рис. 4, *c*), что обусловлено влиянием силы Лоренца на движение носителей (из-за взаимной перпендикулярности векторов тока и магнитного поля),

что проявляется в виде ПМС на зависимостях $MR(B)$ при низких температурах.

Когда магнитный поток Φ направлен нормально к плоскости графитового подслоя и соответствует сбивающим фазу волновых функций значениям магнитных полей B (рис. 4, *e* и *f*), квантовые поправки согласно теории интерференционных эффектов WL подавляются (исчезает роль интерференции электронов у самопересекающихся участков траекторий типа 4), последнее и проявляется в виде ОМП на кривых $MR(B)$. При этом под действием силы Лоренца становятся возможными циклоидальные участки линий тока (типа 5), лежащие в плоскости графитового подслоя. Участки линий тока типа 7, символизирующие изгиб токовых линий вокруг наиболее поврежденных участков графитового подслоя вблизи островков VG, также сохраняются.

Представленная схематически на рис. 4 феноменологическая гипотеза, описавшая выше движение носителей заряда вдоль графитового подслоя с островками, позволяет объяснить расхождение между экспериментом и теорией, интерпретируя его на основе неоднородного распределения плотности магнитного потока Φ по площади графитового подслоя, представленного на рис. 4, *e*.

Напомним, что в основе этой гипотезы лежит представление о существовании неоднородного распределения Φ вследствие высокой концентрации парамагнитных дефектов (см., рис. 2, *c* [21]), что приводит к образованию ферромагнитного момента в окрестности островкозародышей в окрестности VGN-фазы. В результате между островками реальная напряженность магнитного поля B становится крайне малой (по сравнению со средним полем, создаваемым извне сверхпроводящим соленоидом), соответствуя предсказанию теории квантовых поправок к проводимости Друде в углеродном подслое. В результате, вычисленное нами на основе

теории WL из уравнения (6) завышенное значение параметра B_ϕ , а также смещении эффекта ОМР от WL в область существенно больших полей являются кажущимися, как и отсутствие наблюдения в наших измерениях эффекта ПМР.

4. Заключение

В слоях графита толщиной 35 nm с включениями островков VGN-фазы, полученных методом химического осаждения из газовой фазы, усиленной микроволновой плазмой (PECVD), на начальных этапах синтеза вертикальных графеновых наноллистов обнаружено, что температурные кривые проводимости описываются проводимостью Друде в условиях слабой локализации (в виде комбинации 2D и 3D квантовых поправок). Показано, что полевая зависимость отрицательного относительно магниторезистивного (ОМР) эффекта описывается уравнением для слабой локализации с сильно завышенным значением параметра $B_\phi \approx 1$ T при температуре $T = 7$ K.

Выдвигается гипотеза, объясняющая причины наблюдения эффекта ОМР в относительно сильных магнитных полях (> 1 T), который формально описывается в рамках теории квантовых поправок (в условиях слабой локализации). Ключевым положением гипотезы является возникновение сильной неоднородности в распределении плотности магнитного потока Φ по образцу. Эта неоднородность обусловлена наличием наноразмерных областей с высокой концентрацией парамагнитных центров (ПМЦ) с нескомпенсированными спинами. За счет обменного взаимодействия спины ПМЦ в таких областях могут выстраиваться параллельно, формируя локально-ферромагнитное упорядочение даже без участия ионов ферромагнитных материалов. Это вызывает резкую пространственную неоднородность Φ : сильную концентрацию магнитного потока внутри областей с высокой концентрацией ПМЦ и его значительное ослабление в промежутках между ними.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь „Фотоника и электроника для инноваций“ на 2021–2025 годы, подпрограмма „Микро- и наноэлектроника“, договор № 20212560.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] X. Zhang, Q. Xue, D. Zhu. *Physics Letters A* **320**, 471 (2004).
[2] Y. Hishiyama, H. Irumano, Y. Kaburagi, Y. Soneda. *Phys. Rev. B* **63**, 245406 (2001).

[3] Y. Kaburagi, Y. Hishiyama. *Carbon* **36**, 1671 (1998).
[4] E. McCann, K. Kechedzhi, V.I. Fal'ko, H. Suzuura, T. Ando, B. Altshuler. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 146805 (2006).
[5] O. Mermer, G. Veeraraghavan, T. Francis, Y. Sheng, D. Nguyen, M. Wohlgenannt, A. Köhler, M.K. Al-Suti, M.S. Khan. *Phys. Rev. B* **72**, 205202 (2005).
[6] A.S. Alexandrov, V.A. Dediu, V.V. Kabanov. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 186601 (2012).
[7] E. Andrade, F. López-Urías, G.G. Naumis. *Phys. Rev. B* **107**, 235143 (2023).
[8] C. Zhao, Q. Huang, L. Valenta, K. Eimre, L. Yang, A.V. Yakutovich, W. Xu, J. Ma, X. Feng, M. Juríček, R. Fasel, P. Ruffieux, C.A. Pignedoli. *Phys. Rev. Lett.* **132**, 046201 (2024).
[9] R. Sakano, T. Hata, K. Motoyama, Y. Teratani, K. Tsutsumi, A. Oguri, T. Arakawa, M. Ferrier, R. Deblock, M. Eto, Kensuke Kobayashi. *Phys. Rev. B* **108**, 205147 (2023).
[10] А.И. Романенко, О.Б. Аникеева, А.В. Окопуб, Л.Г. Булушева, В.Л. Кузнецов, Ю.В. Бутенко, А.Л. Чувилин, C. Dong, Y. Ni. *ФТТ* **44**, 3, 468 (2002).
[11] R. Ur Rehman Sagar, X. Zhang, J. Wang, C. Xiong. *J. Appl. Phys.* **115**, 123708 (2014).
[12] K. Kusakabe, M. Maruyama. *Phys. Rev. B* **67**, 092406 (2003).
[13] P. Esquinazi, *Handbook of magnetism and advanced magnetic materials*, vol. 4 (2007).
[14] J. Červenka, C. Flipse. *Phys. Rev. B* **79**, 195429 (2009).
[15] S. Ghosh, K. Ganesan, S. R. Polaki, T. Ravindran, N.G. Krishna, M. Kamruddin, A. Tyagi. *J. Raman Spectrosc.* **45**, 642 (2014).
[16] S.K. Behura, I. Mukhopadhyay, A. Hirose, Q. Yang, O. Jani. *Phys. Status Solidi A* **210**, 1817 (2013).
[17] J. Zhao, M. Shaygan, J. Eckert, M. Meyyappan, M.H. Rummeli. *Nano Lett.* **14**, 3064 (2014).
[18] E. Rajackaite, D. Peckus, R. Gudaitis, M. Andrulevičius, T. Tamulevičius, D. Volyniuk, Š. Meškinis, S. Tamulevičius. *Surface and Coatings Technology* **395**, 125887 (2020).
[19] E. Rajackaite, D. Peckus, R. Gudaitis, T. Tamulevičius, S. Meškinis, S. Tamulevičius. *Surfaces and Interfaces* **27**, 101529 (2021).
[20] А.А. Максименко, Е. Раяцкайте, Ш. Мешкинис, Т. Тамулевичюс, С. Тамулевичюс, А.А. Харченко, А.К. Федотов, Ю.А. Федотова. *Журнал БГУ. Физика* **3**, 89 (2020).
[21] L. Zhang, Z. Sun, J.L. Qi, J. Shi, T. Hao, J. Feng. *Carbon* **103**, 339 (2016).
[22] S. Ghosh, K. Ganesan, S. Polaki, T. Mathews, S. Dhara, M. Kamruddin, A. Tyagi. *Appl. Surf. Sci.* **349**, 576 (2015).
[23] Ю.А. Федотова, А.А. Харченко, А.К. Федотов, М.В. Чичков, В.Д. Малинкович, А.О. Конаков, С.А. Воробьева, Ю.В. Касюк, В.Э. Гуменник, М. Kula, M. Mitura-Nowak, А.А. Максименко, J. Przewoźnik, Cz. Kapusta. *ФТТ* **62**, 2, 368 (2020).
[24] A. Fedotov, V. Shepelevich, I. Svito, V. Sivakov. *Phys. Rev. B* **97**, 075204 (2018).
[25] Т.А. Полянская, Ю.В. Шмарцев. *ФТП* **23**, 1, 3 (1989).
[26] V. Pudalov. *Proceedings of the International School of Physics „Enrico Fermi“* **157**, 335 (2004).

Редактор Т.Н. Василевская