

05,11

## Отрицательное магнетосопротивление в сильных магнитных полях в углероднойnanoструктуре, 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 (OMP), 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 OMP, который формально описывается теорией квантовых поправок к проводимости Друде при ориентации магнитного поля перпендикулярно плоскости слоя. Модель основана на предположении, что магнитный поток  $\Phi$  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  $\Phi$  должно приводить к его концентрации в областях расположения островков-зародышей VGN-фазы и его сильное ослабление (разреженность) между островками. Это и объясняет наблюдение OMP 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 nanoструктура, 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 nanoструктур и изучению связи между структурой и многими прикладными свойствами (см. [1–9] и др. и ссылки в них). Однако применительно к электрическим свойствам графитоподобных nanoструктурированных материалов до сих пор нет полного понимания этой связи. Одним из таких проблемных вопросов является природа возникновения отрицательного магнеторезистивного (OMP) 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 OMP 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 OMP 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  $\Phi$  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 nm, 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 графено-подобная 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 nm, 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 магнитополевые зависимости слоевого электросопротивления  $R_{\square}$  и проводимости  $\sigma_{\square}$  измерялись в температурном диапазоне  $2 < T < 300$  К на бескисиогенной 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

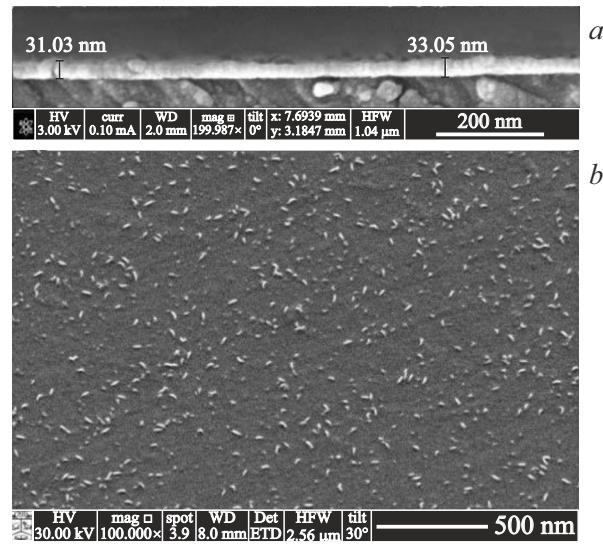


Рис. 1. СЭМ-изображения поперечного сечения (*a*) и поверхности (*b*) образца в режиме обратно рассеянных электронов.

достаточно однородную структуру с наличием большого количества неперекрывающихся светлых областей с размерами до 20–30 nm. 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  $35 \pm 5$  nm, на котором случайным образом, без перекрытия, распределены островки будущей VGN-фазы.

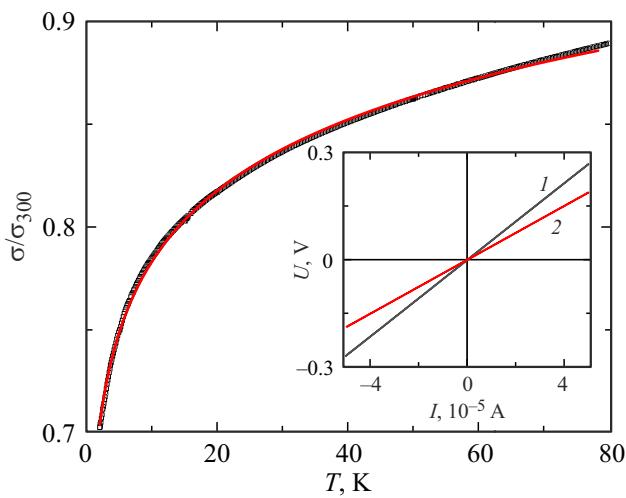
Перед началом измерений температурных зависимостей проводимости (сопротивления) измерялись вольт-амперные характеристики образца при температурах 2 и 300 К (кривые 1 и 2 соответственно на вставке к рис. 2). Последние оказались линейными [20], что свидетельствует об омичности используемых электрических 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  $\sigma_D$  — проводимость Друде,  $T$  — температура,  $\tau$  — время релаксации импульса электрона при упругом рассеянии,  $\tau_{\phi}$  — 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  $\tau_{\phi}$  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:

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

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

В предположении, что  $\sigma_{\square}$  слабо зависит от температуры и с учетом  $\tau_{\varphi} \gg \tau$  следует, что основной вклад в изменение температурной зависимости проводимости будет определяться зависимостью  $\tau_{\varphi}(T)$ . 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:

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

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 В 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–Альтшуляра для QC к проводимости Друде интерференционного происхождения [4] (зеленая кривая (3)):

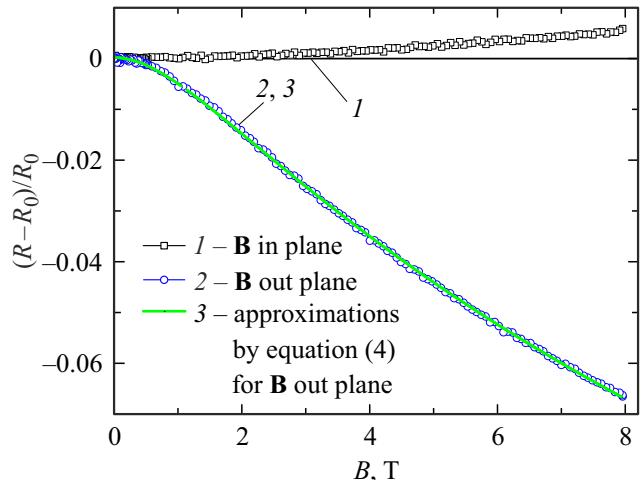
$$\frac{\Delta \rho_{\square}(B, T)}{\rho_{\square}(0, T)} = -\frac{e^2}{\pi h \rho_{\square}(0, T)} F(x), \quad (4)$$

где

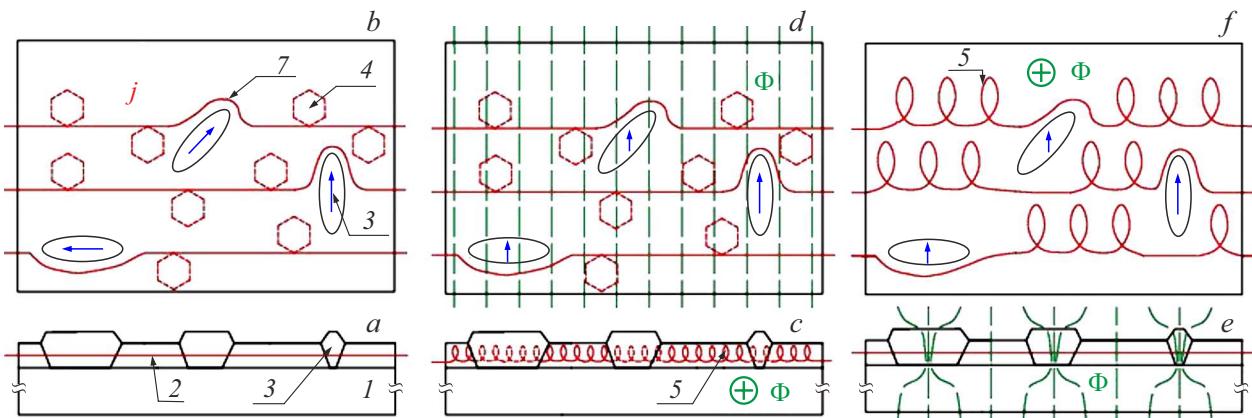
$$F(x) = \ln(x) + \psi(0.5 + x^{-1}), \quad (5)$$

$\psi$  является дигamma-функцией. Здесь параметр  $x = B/B_{\varphi}$  определяется отношением индукции внешнего магнитного поля  $B$  к некоторому характеристическому полю  $B_{\varphi}$ , 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) — аппроксимации 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 подслой нанографита, 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  $\Phi$  обозначен зелеными линиями, линии тока  $j$  — красными линиями, синие стрелки (6) внутри островков VGN фазы (3) указывают магнитные моменты  $M$  от кластеров, обогащенных парамагнитными центрами.

$B \sim 100-200$  мТ. Помимо смещения эффекта ОМР в область сильных магнитных полей, наблюдается повышенное значение параметра  $B_\phi \approx 1$  Т, которое на самом деле должно быть близко к  $B_\phi \approx 0.05$  Т [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 нанографита 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–Альтшулер [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  $\Phi$  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  $\Phi$  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 ОМР 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 VGN, 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  $\Phi$  по плоскости графитового подслоя, представленного на рис. 4, e.

Напомним, что в основе этой гипотезы лежит представление о существовании неоднородного распределения  $\Phi$  вследствие высокой концентрации парамагнитных дефектов (см., рис. 2, c [21]), что приводит к образованию ферромагнитного момента в окрестности островков-зародышей 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  $B_\phi$ , 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 нм с включениями островков VGN-фазы, полученных методом химического осаждения из газовой фазы, усиленной микроволновой плазмой (PECVD), на начальных этапах синтеза вертикальных графеновых нанолистов 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 относительного магниторезистивного (ОМР) эффекта описывается уравнением для слабой локализации с сильно завышенным значением параметра  $B_\phi \approx 1$  Т при температуре  $T = 7$  К.

Выдвигается гипотеза, объясняющая причины наблюдения эффекта ОМР в относительно сильных магнитных полях ( $> 1$  Т), который формально описывается в рамках теории квантовых поправок (в условиях слабой локализации). Ключевым положением гипотезы является возникновение сильной неоднородности в распределении плотности магнитного потока  $\Phi$  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  $\Phi$ : 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. Mermel, G. Veeraraghavan, T. Francis, Y. Sheng, D. Nguyen, M. Wohlgemant, A. Köhler, M.K. Al-Suti, M.S. Khan. Phys. Rev. B **72**, 205202 (2005).
- [6] A.S. Alexandrov, V.A. Dedi, 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. Juriček, 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. Окотруб, Л.Г. Булучева, В.Л. Кузнецов, Ю.В. Бутенко, А.Л. Чувилин, С. 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. Рајакайт, Ш. Мешкинис, Т. Тамулевиčюс, С. Тамулевиčюс, 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. Маликович, А.О. Конаков, С.А. Воробьева, Ю.В. Касюк, В.Э. Гуменник, М. Кула, М. Mitura-Nowak, А.А. Максименко, І. Прzewoźnik, 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