МАГНЕТОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНОЙ НАНОСТРУКТУРЫ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ РЕСVD

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

Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, ул. Бобруйская, 11, 220006 Минск, Беларусь, e-mail: XaaTM@mail.ru

Обнаружено, что в дефектных графитовых слоях толщиной ≈ 20 нм, которые получены методом химического осаждения из газовой фазы, усиленной микроволновой плазмой (PECVD), без использования легирования магнитными ионами наблюдается отрицательный магниторезистивной эффект (OMP) в поле до 8 Тл при ориентации магнитного поля вдоль плоскости образца. Показано, что наиболее вероятным механизмом OMP является рассеяние электронов на локализованных магнитных моментах.

Ключевые слова: углеродная наноструктура; магнетотранспорт; механизмы переноса носителей заряда; аномальное магнетосопротивление; органическое магнетосопротивление.

MAGNETOTRANSPORT PROPERTIES OF CARBON NANOSTRUCTURE PRODUCED BY PECVD

A. A. Kharchanka, A. K. Fedotov, J. A. Fedotova

Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, Bobruiskaya str., 11, 220006 Minsk, Belarus Corresponding author: A. A. Kharchanka (e-mail: XaaTM@mail.ru)

It has been found that in defective graphite layers with a thickness of ≈ 20 nm, which were obtained by the method of chemical vapor deposition enhanced by microwave plasma (PECVD) without doping with magnetic ions, a negative magnetoresistive (NMR) effect is observed in a field of up to 8 T with the orientation of the magnetic field along the plane of the sample. It has been shown that the most probable mechanism of NMR effect is the scattering of electrons on localized magnetic moments.

Key words: carbon-based nanolayers; magnetotransport; charge carrier transport mechanisms; anomalous magnetoresistance; organic magnetoresistance.

введение

Графит и углеродные структуры на его основе привлекают большое внимание исследователей благодаря сильному влиянию на их электрические (и иные) свойства как разнообразных методов получения, а так и наличия множества кристаллоструктурных модификаций: аморфного, монокристаллического, поликристаллического с мелкими и крупными зернами (в том числе наноструктурированных) графита, однолистного графена, вертикального графена и др. Разнообразие свойств углеродных структур и их наноразмерных модификаций позволяет рассчитывать на возможность создания гибридных наноструктур на основе графитоподобных материалов для сенсорики, солнечных батарей, приборов электроники, накопителей энергии и др. В литературе имеется обилие научных статей, посвященных получению и исследованию свойств углеродных материалов. В то же время, применительно к электрическим свойствам графитоподобных наностуктурированных материалов, полного понимания поведения подобных наноструктур до сих пор нет. Одним из таких проблемных вопросов является природа возникновения отрицательного магниторезистивного (ОМР) эффекта в тонких углеродных материалах. В большинстве случаев ОМР в случае перпендикулярной ориентации магнитного поля интерпретируется на основе теории квантовых поправок к проводимости Друде. Такая интерпретация не может быть применима при продольной ориентации магнитного поля, а также в сильных перпендикулярных магнитных полях (от 1 до 8 Тл), так как, согласно теории, квантовые поправки должны подавляться уже в полях 50 – 100 мТл. Тем не менее, для двухмерных структур в литераторе достаточно много исследований, где ОМР наблюдается для таких условий в сильных магнитных полях. Такой аномальный магниторезистивный эффект (АМР), в некоторых работах получивший название «organic magnetoresistance» (OMAR), был эмпирически описан законами типа [1,2]:

$$\Delta R(B)/R \sim B^2 / (|B| + B_0)^2 \tag{1}$$

или

$$\Delta R(B)/R \sim B^2/(B^2 + B_0^2), \tag{2}$$

где R – сопротивление образца, B – магнитная индукция, B_0 – некое характеристичское магнитное поле. На данный момент AMP не имеет однозначного описания, признанного исследователями. Природа AMP связывается с большим количеством механизмов, которые условно можно разделить на две группы: прыжковые механизмы переноса и рассеяние на магнитных включениях. Целью данной работы является выявление наиболее вероятного механизма ответственного за AMP в дефектных графитовых слоях, получаемых на начальных стадиях синтеза так называемого вертикального графена (vertical graphene (VG) nanosheets).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Выращивание исследуемой структуры производилась методом химического осаждения из газовой фазы, усиленной микроволновой плазмой (PECVD) на установке Innovative Plasma Systems GmbH IPLAS в течении 20 минут (с толщиной 20 ± 2 нм) [3–6]. Магнитополевые зависимости электросопротивления R(B) измерялись на бескриогенной измерительной системе (Cryogenics Ltd) на базе рефрижератора замкнутого цикла в температурном диапазоне 2 < T < 300 К в продольном магнитном поле с индукцией В до 8 Т.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечалось выше, природа AMP в углеродных системах чаще всего приписывается механизмам прыжкового типа и связанным с магнитными свойствами. Отметим, что в работе не представлены механизмы, которые дают вклад в OMP менее 1%.

Среди основных механизмов на основе прыжковых моделей можно выделить:

 механизм электронной проводимости за счет прыжков переменной длины в условиях сильной локализации Андерсона [7]:

$$\sigma(B) = \sigma_0 \operatorname{ch}(\alpha B), \tag{3}$$

где σ – удельная проводимость образца, σ_0 – удельная проводимость образца в нулевом магнитном поле, ch – гиперболический косинус, *B* – индукция магнитного поля;

– VRH прыжки когерентных электронов по слабо локализованным состояниям с учетом сдвига точки перехода металл - диэлектрик во внешнем магнитном поле [8]:

$$Ln\left(\frac{\rho(T,B)}{\rho(T,0)}\right) = \left(-Av\frac{1-a}{a}\right)\left(\frac{eB}{\hbar c}n^{-\frac{2}{3}}\right)^{\frac{1}{2v}}Ln\left(\frac{\rho(T)}{\rho_0}\right),\tag{4}$$

где $A \approx 1$ – константа; *а* может быть равно 2 или 4, в зависимости от того, присутствует или нет кулоновская щель в зависимости плотности локализованных состояний от энергии; *v* – критический показатель проводимости и корреляционной длины (*v* \approx 1/2); *n* – концентрация носителей заряда;

– модель прыжкового магнетотранспорта в зависимости от знака ненулевых состояний орбитального магнитного момента с учетом вклада от классического сжатия волновой функции [9]:

$$\sigma(B) = \sigma_m(B) + \sigma_s(B) = \sigma_{m0} \left(1 + \frac{B}{B_m} \right) + \sigma_{s0} e^{\left[- \left(\frac{B}{B_s} \right)^2 \right]},$$
(5)

 σ_{m0} , σ_{s0} – проводимость в нулевом поле, B_m , B_s – соответствующие характеристические поля;

– механизм, описываемый в рамках функций 1 и 2, за который отвечают прыжки поляронов и образование биполяронов под действием случайных сверхтонких полей ядер водородоподобных примесей и внешнего магнитного поля [2].

Альтернативой ОМС, обусловленному прыжковыми механизмами, является ОМС, связанный с учетом спин-зависимого рассеяния носителей заряда. Согласно [10–12], магнетоспротивление при рассеивании на локализованных магнитных моментах парамагнитных центров описывается соотношениями:

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = -\left(C \cdot L\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)\right)^2 \tag{6}$$

И

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = -C \cdot L\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \tag{7}$$

где L – уравнение Ланжевена; ρ – удельное сопротивление образца; ρ_0 – удельное сопротивление образца в нулевом магнитном поле; k_b – постоянная Больцмана, B – индукция магнитного поля; T – температура; μ – магнитный момент рассеивающих центров.

Близкое поведение наблюдается и при электрон-магнонном рассеянии, поскольку плотность спиновых волн увеличивается с ростом температуры. Этот эффект был описан в [13] на основе выражения:

$$\Delta \rho_{xx}(T,B) \propto \frac{BT}{D(T)^2} \operatorname{Ln}\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right),\tag{8}$$

где где D(T) – жесткость или масса перенормировки магнона, $\mu_{\rm B}$ – магнетон Бора. Видно, что вклад магнона в магниторезистивный эффект может быть как положительным (при $\mu_{\rm B}B \ge k_B T$), так и отрицательным ($\mu_{\rm b}B \le k_{\rm B} T$).

Отдельно отметим, что в условиях слабой локализации эффект ОМР может быть описан теорией Аронова-Альтшулера для интерференционных квантовых поправок [14] к слоевой проводимости Друде в виде:

$$\Delta \rho = -\frac{e^2}{\pi h} F(x), \tag{9}$$

где F(x) = ln(x) + $\psi(0.5+x^{-1})$, а ψ является дигамма-функцией. Здесь параметр $x=B/B_{\phi}$ определяется отношением индукции внешнего магнитного поля *B* к некоторому характеристическому полю B_{ϕ} , описывающему процессы рассеяния без сбоя фазы.

На рисунке представлены зависимости относительного магнетосопротивления MR(B) = [R(B) - R(0)]/R(0) (точки на *a* и б) и магнитопроводимости $MC(B) = [\sigma(B) - \sigma(0)]/\sigma(0)$ (точки на *в*). Как видно, все рассматриваемые модели, за исключение моделей 3 и 5 (рис. *в*), описывают экспериментальные данные с приемлемой точностью.



а) аппроксимации уравнениями: 6 (красная кривая), 7 (оранжевая кривая), 1 (зеленая) и 2 (синяя);
б) аппроксимации уравнениями: 8 (красная кривая), 4 (зеленая) и 9 (синяя);
в) аппроксимации уравнениями: 3 (красная кривая), 5(зеленая) с физически приемлемыми параметрами и 6 со свободными параметрами (синяя)

Магнетополевая зависимость относительного магнетосопротивления (*a*, *б*) и магнетопроводимости (*в*) образца (черные точки) при температурах *T* = 7 К в продольном магнитном поле; температурные зависимости коэффициента детерминации (*R*²) для аппроксимаций магнетополевых зависимостей образца различными моделями при продольной ориентации магнитного поля (*г*) Для более детального анализа на рисунке г показан коэффициент детерминации (R2) для аппроксимаций зависимостей MR(B) от магнитного поля для образца моделями (1), (2), (4), и (6) – (9). Анализ моделей (3) и (5) на этом графике не приводился, так как, с одной стороны, эти модели были протестированы на полевых зависимостях магнетопроводимости MC(B), а с другой стороны, как отмечено выше, эти модели плохо описывают экспериментальные данные. В грубом приближении модели (1), (2), (4), и (6) – (9) описывают экспериментальные данные с высоким значением R2. Однако, как видно из рисунка г, наихудшее согласие во всем диапазоне температур показывают модели (4) и (8). В области относительно высоких температур (> 25 K) хорошее согласие показывает модель (9), характерная для квантовых поправок. Однако эта модель плохо согласуется с экспериментом при температурах ниже T = 25 K, поскольку наличие квантовых поправок представляется маловероятным изза толщины образца, что подтверждается температурной зависимостью проводимости [3].

Оставшиеся модели можно разделить на две группы: (i) модели (1) и (2), характерные для AMP [2] и (ii) модели (6) и (7), связанные с рассеянием на магнитных примесях. Расчеты показали, что модель (1) имеет преимущество перед моделью (2), а (6) перед (7). Стоит отметить, что модели (1) и (6) описывают поведение относительной магнитопроводимости *MC*(B) в слабых магнитных полях гораздо лучше других рассматриваемых моделей, что также свидетельствует о приоритете моделей (1) и (6) перед другими. При этом мы наблюдаем несколько лучшую аппроксимацию полученных нами зависимостей MR(B) моделью (1) по сравнению с другими механизмами, что может указывать на возможность образования биполяронов [2]. Однако, анализ температурной зависимости проводимости свидетельствует об отсутствии существенного вклада прыжковой проводимости при температурах ниже 50 К (согласно моделированию, он не превышает 0,03 % и экспоненциально уменьшается с понижением температуры) [2]. Поэтому представляется маловероятным, что вклад прыжкового механизма в полное магнитосопротивление MR(B) при низких температурах будет иметь величину около 9%. В противном случае это означало бы, что вклад прыжковой компоненты $MR_{hop}(B)$ в полное MR(B) составляет $\approx 13000\%$ при T = 50 K и экспоненциально увеличивается с понижением температуры. Исходя из вышеизложенного, на наш взгляд, наиболее вероятной из перечисленных моделей является модель (6), учитывающая спин-зависимое рассеяние при транспорте носителей заряда. Принимая во внимание вышеизложенное, более вероятным представляется механизм рассеяния электронов на локализованных магнитных моментах, обусловленных наличием нескомпенсированных спинов на парамагнитных дефектах в углеродной структуре. В углеродных материалах и структурах образование спиновой подсистемы на парамагнитных центрах (т. е. даже при отсутствии магнитных ионов в образцах) было экспериментально обнаружено в [15] как наблюдение магнитного момента, обусловленного ферромагнитным упорядочением спинов на парамагнитных центрах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом наиболее вероятным механизмом ответственным за ОМР в магнитных полях до 8Тл при продольной ориентации поля в тонких углеродных (графитовых) слоях, полученных методом PECVD, является механизм рассеяния электронов на локализованных магнитных моментах, обусловленных образованием спиновой подсистемы на парамагнитных центрах углеродной структуры.

Работа финансировалась в рамках государственной программы научных исследований «ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», 2021–2025 годы», «Микрои наноэлектроника») № г.р. 20212560.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

- Large magnetoresistance in nonmagnetic π-conjugated semiconductor thin film devices / O. Mermer [et al.] // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 72. – P. 205202 (1–5).
- Bipolaron Mechanism for Organic Magnetoresistance/ P. A. Bobbert [et al.] // Phys. Rev. Lett. 2007. – Vol. 99. – P. 216801 (1–7).
- Харченко, А.А. Электротранспортные свойства углеродной наноструктуры, полученной методом PECVD / А. А. Харченко, А. К. Федотов, Ю. А. Федотова // Материалы и структуры современной электроники. XI Международная научная конференция (Минск, 16 – 18 октября 2024 г.) / БГУ.; редкол.: В.Б. Оджаев (гл. ред.) [и др.]. – Минск: БГУ, 2024.
- Электротранспортные свойства углеродной наноструктуры, полученной методом усиленного плазмой химического осаждения из газовой фазы, при термоциклировании / А.А. Максименко [и др.] // Журнал БГУ. Физика. – 2020. –№ 3. – С. 89–96.
- Transient absorption spectroscopy as a promising optical tool for the quality evaluation of graphene layers deposited by microwave plasma / E. Rajackaitė [et al.] // Surf. Coat. Int. – 2020. – Vol. 395. – P. 125887 (1–9).
- The evolution of properties with deposition time of vertical graphene nanosheets produced by microwave plasma-enhanced chemi-cal vapor deposition / E. Rajackaitė [et al.] // Surf. Interfaces. – 2021. – Vol. 27. – P. 101529 (1–9).
- 7. Fukuyama H. Negative magnetoresistance in the Anderson localized states / H. Fukuyama and K. Yosida // Journal of the Physical Society of Japan. 1979. Vol. 46. P. 1522–1528.
- Altshuler B. L. Effects of electron-electron collisions with small energy transfers on quantum localisation / B. L. Altshuler, A. Aronov, and D. Khmelnitsky // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1982. – Vol. 15. – P. 7367.
- Alexandrov A. S. Hopping magnetotransport via nonzero orbital momentum states and organic magnetoresistance / A. S. Alexandrov, V. A. Dediu, and V. V. Kabanov // Phys. Rev. Lett. – 2012. – Vol. 108. – P. 186601 (1–5).
- 10. Negative magnetoresistance behaviour and variable range hopping conduction in insulating NbSi amorphous alloys at very low temperature with magnetic field / A. Sybous [et al.] // Journal of Modern Physics. 2012. Vol. 3, № 7. P. 521–528.
- 11. Toyozawa Y. Theory of localized spins and negative magnetoresistance in the metallic impurity conduction / Y. Toyozawa // Journal of the physical society of Japan. 1962. Vol. 17. P. 986.
- Yosida K. Anomalous electrical resistivity and magnetoresistance due to an s-d interaction in CuMn alloys / K. Yosida // Phys. Rev. – 1957. – Vol. 107. – P. 396.
- 13. Electron-magnon scattering and magnetic resistivity in 3d ferromagnets / B. Raquet [et al.] // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66. P. 024433 (1-6).
- Weak-localization magnetoresistance and valley symmetry in graphene / E. McCann [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2006. – Vol. 97. – P. 146805.
- Cervenka J. Room-temperature ferromagnetism in graphite driven by two-dimensional neworks of point defects / J. Cervenka, M. Katsnelson, and C. Flipse // Phys. Rev. Lett. – 2006. – Vol. 97. – P. 146805.