

ДИАМАГНЕТИЗМ КВАЗИДВУМЕРНЫХ ГРАФИТОВ

А. С. Котосов

В интервале 4,2 – 1000 К изучена температурная зависимость диамагнитной восприимчивости (ДМВ) квазидвумерных графитов (КДГ). Большая ДМВ при низких температурах, по сравнению с экспоненциально малой величиной, предсказываемой существующими теориями, связана с влиянием рассеяния электронов на структурных дефектах на "размытие" энергетического спектра вблизи конической особой точки.

Благодаря особенностям зонной структуры графиты обладают наибольшей после сверхпроводников ДМВ, измеренной вдоль кристаллографической оси c . Среди графитов максимальную ДМВ имеют КДГ, характеризующиеся достаточно совершенной структурой графитовых слоев при отсутствии азимутального порядка между слоями (например, пиреуглероды, получаемые при 2100°C ¹). ДМВ трехмерно упорядоченного графита объяснена² по известной зонной модели³, тогда как для КДГ низкотемпературные измерения и теоретические оценки ДМВ существенно различаются.

В первом приближении к КДГ применима зонная модель двумерного графита (ДГ), являющегося бесщелевым полупроводником с линейным законом дисперсии в области касания заполненной и пустой зон^{3,4} (рис. 1). В реальном КДГ химпотенциал сдвинут в валентную зону из-за акцепторного действия присущих КДГ слоевых дефектов.

Зонный вклад в диамагнетизм ДГ при учете сильных межзонных эффектов впервые был рассчитан Мак-Клором⁵ и представлен следующей формулой:

$$\chi = -1,46 \cdot 10^{-3} \gamma_0^2 \operatorname{sech}^2 (E_F/2kT)/T \text{ см}^3/\text{г}, \quad (1)$$

где γ_0 – зонный параметр, равный $\cong 3 \text{ эВ}^2$; E_F – химпотенциал; k – постоянная Больцмана; T – температура, К; $\chi = \chi_c - \chi_a$, χ_c – ДМВ вдоль оси c , χ_a – вдоль слоя, причем χ_a совпадает с атомным диамагнетизмом ($-0,4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$).

Значение χ определяется долей электронов, занимающих состояние вблизи конической точки ($E=0$), и, следовательно, сильно зависит от E_F и T . При $T > T_0$, где $T_0 = E_{F_0}/k$ – температура вырождения токовых носителей, $\chi(T) \sim 1/T$ и удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными¹. Напротив, при $T \rightarrow 0$ рассчитанная ДМВ экспоненциально падает, а экспериментальная – растет. Эти факты стимулировали продолжение теоретических работ, однако справедливость формулы (1) для ДГ была доказана при более общем подходе⁶.

В настоящей работе представлены результаты измерения χ на КДГ в широком интервале температур и дано их сопоставление с теорией^{4,5}. Кроме того, проведены оценки χ с учетом

”размытия” плотности состояний в окрестности особой точки вследствие рассеяния электронов слоевыми дефектами. КДГ были представлены высокотекстурованными пироуглеродами (ПУ), полученными осаждением продуктов пиролиза углеводородов на плоскую подложку при 2100° С. ПУ имели межслоевое расстояние $d_c = 0,343$ нм, что говорит об отсутствии трехмерного упорядочения^{1,4}. ДМВ измерялась методом Фарадея вдоль и перпендикулярная плоскости осаждения образцов, и при определении χ вносилась соответствующая текстурная поправка. Погрешность измерения ДМВ не превышала 2%, температуры – 1,5%.

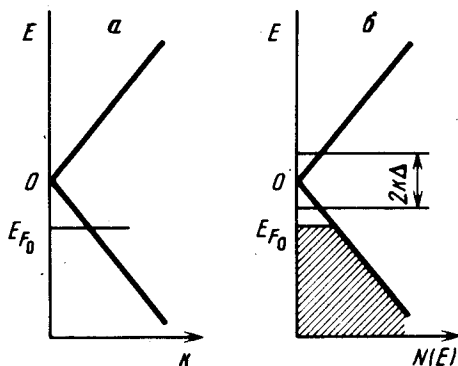


Рис. 1

Рис. 1. а – Закон дисперсии $E(k)$ для модели ДГ, б – плотность состояний $N(E)$

Рис. 2. Зависимость χ от температуры T для пироуглеродов (а) и борированных пироуглеродов (б) с разной температурой выжигания токовых носителей T_0 , К: (а) – 1 – 240; 2 – 330; 3 – 690; (б) – 1 – 1600; 2 – 2800

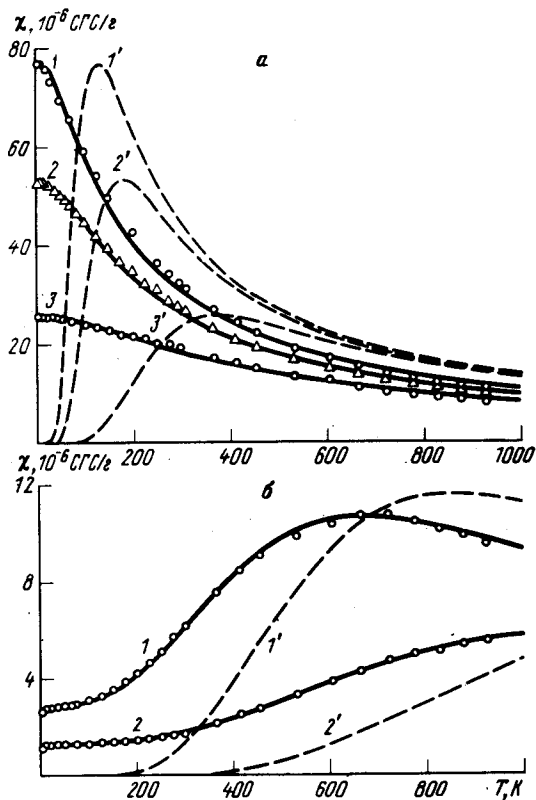


Рис. 2

Результаты измерения χ на ПУ с разной степенью дефектности слоев показаны на рис. 2, а экспериментальными точками. Штриховыми линиями даны результаты расчета по формуле (1). Для каждой температуры значения E_F находились из уравнения электронейтральности, которое для ДГ при малых магнитных полях имеет вид

$$\mathcal{F}_1(E_F/kT) - \mathcal{F}_1(-E_F/kT) = T_0^2/2T^2, \quad (2)$$

где \mathcal{F}_1 – интеграл Ферми, $T_0 = a\gamma_0 \sqrt{3\pi n_s}/2k$, $a = 0,246$ нм – параметр решетки, n_s – двумерная концентрация несобственных носителей, которая находилась из измерений коэффициента Холла при 4,2 К. В КДГ n_s равна концентрации рассеивающих дефектов⁴.

Анализ формулы (1) показывает, что при любом допустимом изменении γ_0 и T_0 расчетные значения χ при низких температурах всегда будут меньше экспериментальных. По нашему мнению, это противоречие между теорией и экспериментом можно устранить, если, по аналогии с учетом уширения уровней Ландау в эффекте де Гааза – ван Альфена⁷, ввести в (1) и (2) вместо T эффективную температуру $T_e = T + \Delta$, где $\Delta = \hbar/\pi k\tau$, τ – время релаксации. Параметр Δ здесь формально учитывает ”размытие” спектра вблизи $E = 0$ (рис. 1, б) из-за

конечного τ . В остальной части расчеты проводятся в рамках "жесткой" модели ДГ. Из соотношений для проводимости КДГ, приведенных в ⁴, легко получить, что при $T \ll T_0$.

$$\hbar/\pi k \tau = (e^2/2\pi\hbar)(2T_0/\pi\sigma_s), \quad (3)$$

где σ_s — двумерная проводимость графитового слоя. Для ПУ со структурными дефектами $\sigma_s = 0,45 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}$ и не зависит от n_s ⁴. В этом случае $\Delta \cong 0,5 T_0$. Именно это значение Δ при $\gamma_0 = 3$ эВ соответствует наилучшей аппроксимации экспериментальных точек теоретическими кривыми при введении T_e (рис. 2, а, сплошные линии). При этом аппроксимирующие значения T_0 совпадают в пределах 20% со значениями T_0 , оцененными из независимых измерений коэффициента Холла. При $T > T_0$ принималось во внимание дополнительное рассеяние электронов на фононах. Для ДГ $1/\tau_\phi = T/A$ ⁸, где $A = 5 \cdot 10^{-11} \text{ К с}$, и $\Delta = 0,5 T_0 + 0,05 T$.

Другой характер зависимости χ от T наблюдается для борированных пироуглеродов (БПУ): χ проходит через максимум при $T < T_0/2$ и падает при $T \rightarrow 0$ (рис. 2, б). Это отличие от ПУ связано с тем, что в БПУ n_s и τ определяются, в основном, концентрацией растворенного в решетке бора, причем транспортное сечение рассеяния носителей на ионах бора меньше, чем на структурных дефектах. Действительно, для БПУ $\sigma_s = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}$ ⁴ и $\hbar/\pi k \tau = 0,17 T_0$, т.е. T_e ближе к T , чем в ПУ. Однако полностью описать экспериментальную кривую формулой (1) при введении T_e не удастся, так как значения χ при $T < T_0/2$ всегда выше расчетных. По-видимому, в БПУ имеются участки, в которых рассеяние электронов на собственных структурных дефектах остается доминирующим. Из-за малых размеров таких участков они не влияют заметно на проводимость, но существенно повышают диамагнетизм БПУ в области низких температур. Согласие теоретических кривых с экспериментом при всех T становится хорошим (рис. 2, б, сплошные линии), если принять, что χ таких участков, как и в ПУ, определяется формулой (1) с $\Delta \cong 0,5 T_0$, а их доля составляет $\sim 20\%$ для образца 1 и $\sim 15\%$ — для образца 2.

Автор благодарит В.Ф.Гантмахера и М.И.Каганова за полезное обсуждение работы.

Литература

1. Poquet E. J.Chim. Phys., 1963, 60, 566.
2. Sharma M.P., Johnson L.G., McClure J.W. Phys. Rev., 1974, B9, 2467.
3. Slonczewski J.C., Weiss P.R. Phys. Rev., 1958, 109, 272.
4. Котосонов А.С. ЖЭТФ, 1984, 86, 995.
5. McClure J.W. Phys. Rev., 1956, 104, 666.
6. Safran S.A., DiSalvo F.G. Phys. Rev., 1979, B20, 4889.
7. Блатт Ф. Физика электронной проводимости в твердых телах. М.: Мир, 1971.
8. Vok J. Physica, 1981, 105B, 491.

Поступила в редакцию
22 октября 1985 г