

Наблюдение незатухающих токов в тонкодисперсном пиролитическом графите

М. Саад, И. Ф. Гильмутдинов, А. Г. Киямов, Д. А. Таюрский, С. И. Никитин, Р. В. Юсупов¹⁾

Казанский федеральный университет, 420008 Казань, Россия

Поступила в редакцию 15 ноября 2017 г.

В работе сообщается о наблюдении захвата магнитного потока образцом отожженного при 670 К на воздухе тонко перемолотого пиролитического графита. Захват происходит при охлаждении образца от комнатной температуры до 10 К в магнитном поле 1 Тл. Величина и знак наведенного момента остаются неизменными при варьировании приложенного магнитного поля в пределах ± 1 Тл при $T = 10$ К. Захваченный магнитный поток проявляется в смещении хода кривой перемагничивания относительно образца, охлажденного в нулевом поле. Значение смещения постепенно уменьшается при повышении температуры до 350 К, не достигая нуля. Наблюдаемая совокупность экспериментальных фактов, вероятно, отражает наличие в образце гранулярной высокотемпературной сверхпроводящей фазы.

DOI: 10.7868/S0370274X18010083

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям сильнокоррелированных состояний, таких как ферромагнетизм и сверхпроводимость, в различных формах углерода, включая графит [1–13]. В прошлом было опубликовано большое число теоретических работ, посвященных возможным проявлениям сверхпроводимости в графите, однако количество экспериментальных исследований остается небольшим. Из опубликованных экспериментальных результатов можно упомянуть образование в графите сверхпроводящей фазы при его легировании фосфором [7], серой [8], водой [9], в контакте со спиртом [10], а также в неупорядоченных образцах [11, 13] или при внедрении в полимеры [12]. Во многих случаях сверхпроводящая фаза имела гранулярную структуру. Признаки сверхпроводимости наблюдались также в многослойных углеродных нанотрубках [14–16], фуллеренах C_{60} [17], тороидах C_{576} [18] и других углеродных структурах и образованиях [2, 3, 15], где регистрировались индуцированные токи и захват магнитного потока как реакция на приложенное магнитное поле. Совокупность выполненных экспериментальных исследований позволяет утверждать, что множество факторов, таких как дефекты, примеси и структурные неустойчивости, оказывают сильное влияние на сверхпроводимость и магнетизм графита.

Недавно [4] было предсказано, что при определенных углах подворота между соседними листами графита на интерфейсе могут образоваться структуры с

плоскими энергетическими зонами, в которых оказывается возможной высокотемпературная сверхпроводимость. Количество подобных дефектных структур в кристаллическом графите, очевидно, мало. Поэтому в настоящей работе объектами исследования послужили образцы тонко перемолотого высокоориентированного пиролитического графита, отожженные после измельчения для увеличения вероятности образования специфических границ раздела, рассмотренных в [4].

Обнаружение и доказательство существования небольших количеств сверхпроводящих вкраплений в порошкообразных образцах является нетривиальной задачей. Для объектов, переходящих в сверхпроводящее состояние во всем объеме, стандартными методами являются измерение электрического сопротивления и наблюдение эффекта Мейсснера. Однако в случае гранулярного образца величина вклада в проводимость будет пропорциональна доле сверхпроводящей фазы. В магнитных измерениях эффект может быть ослаблен разбросом по значению критической температуры; задача еще более усложняется, если основная доля образца имеет выраженный диамагнитный отклик (случай графита [19]). Следовательно, в обоих случаях требуется аккуратное выделение малых добавок к эффектам с собственными большими амплитудами. Корректность выделения таких небольших по амплитуде вкладов зачастую порождает вполне оправданные сомнения [20].

В настоящей работе представлены результаты исследования магнитных свойств образцов, приготовленных нами из высокоориентированного пиролити-

¹⁾e-mail: Roman.Yusupov@kpfu.ru

ческого графита (ВОПГ). Полученные данные указывают на захват магнитного потока и существование незатухающих токов до температур выше комнатной. При этом величина и характер наблюдаемых эффектов таковы, что они проявляются непосредственно даже на фоне большого диамагнетизма графита и наличия небольшого ферромагнитного отклика.

Образцы для исследования были получены из кристаллического ВОПГ (Advanced Technical Center, Москва) путем перемалывания в агатовой ступке в течение 12 ч. Для исключения загрязнения поверхности расщепляемых листов графита перемалывание осуществлялось в атмосфере особо чистого аргона (99.999%). Изображение материала сразу после измельчения, полученное на сканирующем электронном микроскопе (MERLIN, Carl Zeiss) представлено на рис. 1а. Впоследствии одна часть полученного материала отжигалась в течение 24 ч при 670 К на воздухе, другая – по тому же протоколу, но в вакууме $1.5 \cdot 10^{-5}$ мбар. Вид образца после отжига на воздухе показан на рис. 1б. Образцы как до, так и после отжига содержат “сложенные” листы графита, отмеченные на рис. 1 стрелками. На наш взгляд, образец после отжига характеризуется более плотной упаковкой между до этого расщепленными листами и содержит меньше пустот.

Порошковые дифрактограммы измеряли на приборе Bruker D8 ADVANCE. Дифрактограммы представлены характерными для слоистой гексагональной структуры графита пиками (002) и (004). Положение пиков соответствует межплоскостному расстоянию 3.354 \AA , типичному для ВОПГ. В результате отжига дифракционные пики, отвечающие графиту, стали уже, так что проявилась дублетная структура излучения $\text{Cu-K}\alpha$ -источника. Наблюдаемое сужение пиков после отжига отражает более высокую степень упорядочения в структуре графита с меньшим разбросом в величине межплоскостных расстояний.

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (аналитическая сверхвысоковакуумная камера производства SPECS) обоих образцов не выявили присутствия в значительной концентрации какой-либо примеси, кроме кислорода. Последний в виде паров воды и углекислого газа, скорее всего, адсорбирован на поверхности частиц графита, поскольку образцы в ходе их изучения неизбежно оказывались на воздухе. Отжиг как на воздухе, так и в вакууме не привел к какой-либо модификации фотоэмиссионного спектра образцов.

Наибольший интерес в данной статье представляют результаты магнитных измерений. На рис. 2

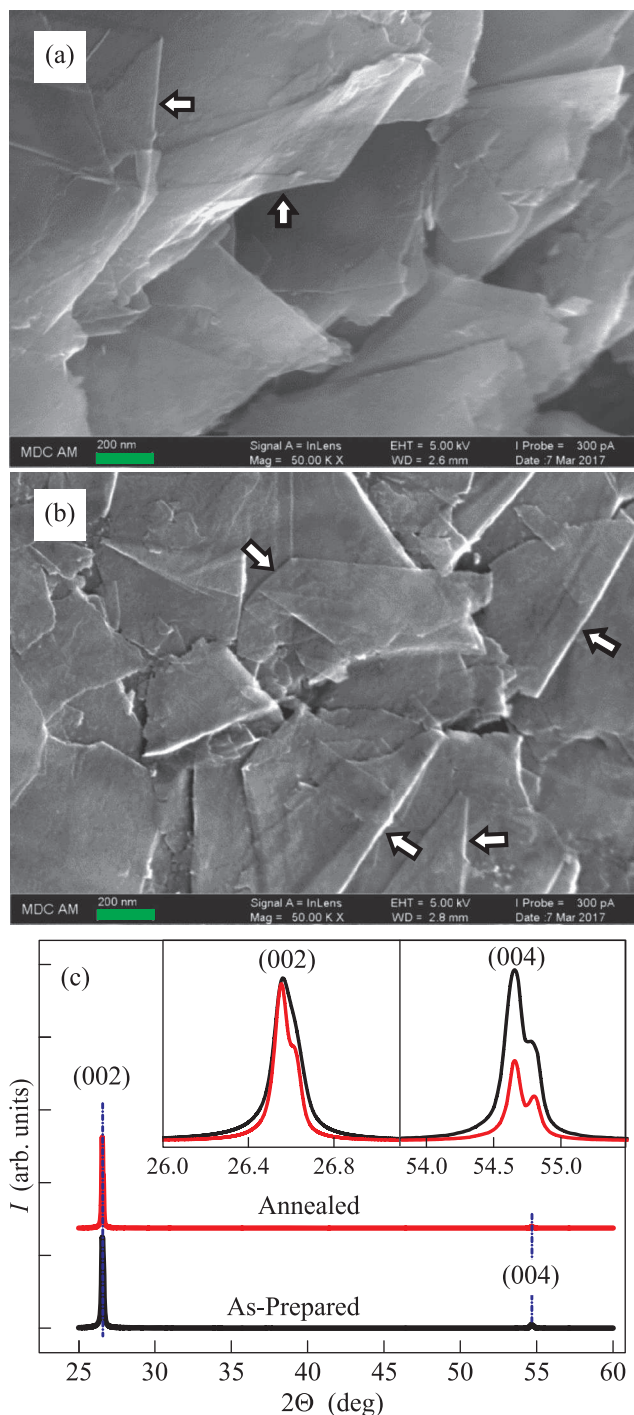


Рис. 1. (Цветной онлайн) Изображения исследованных образцов, полученные на сканирующем электронном микроскопе: (а) – свежеприготовленный образец; (б) – образец после отжига при 673 К на воздухе; (с) – рентгеновская дифрактограмма образца до отжига (нижняя кривая) и после (верхняя)

представлены кривые намагничивания образцов перемолотого графита до и после отжига на воздухе,

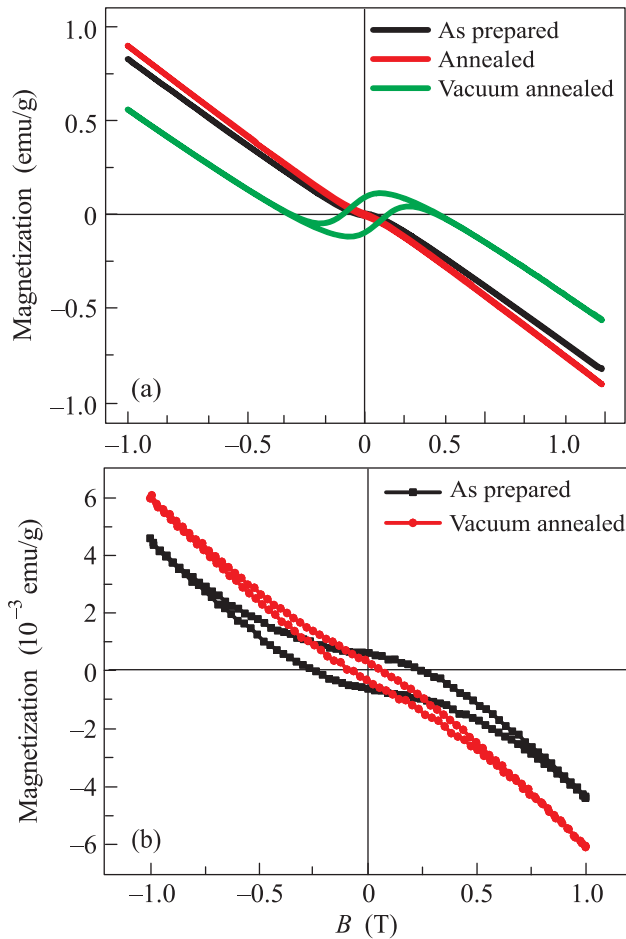


Рис. 2. (Цветной онлайн) Кривые намагничивания образцов тонкодисперсного графита: (a) – диапазон магнитных полей ± 1 Тл, (b) – диапазон магнитных полей ± 0.1 Тл. Черным цветом (B) представлены данные для образца сразу после перемалывания, красным (R) – для образца, отожженного при 673 К на воздухе, зеленым (G) – то же в вакууме. Измерения выполнены при температуре образца 300 К

измеренные при $T = 300$ К. В обоих случаях зависимости имеют симметричный относительно начала координат вид и могут быть представлены суперпозицией диамагнитного отклика, характерного для графита, и симметричной петли гистерезиса, свойственной ферромагнетикам. Восприимчивость, описывающая линейный по полю диамагнитный вклад, для свежеперемолотого, отожженного на воздухе и вакууме образцов составляла $-9.20 \cdot 10^{-6}$, $-9.51 \cdot 10^{-6}$ и $-8.52 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, соответственно (для исходного кристаллического образца ВОПГ восприимчивость равна $-1.76 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$).

Площадь петли гистерезиса и намагниченность насыщения, обусловленные ферромагнитной компо-

нентой, заметно больше у перемолотого образца до отжига, чем после отжига на воздухе (рис. 2b). Ферромагнитный отклик графита, согласно существующим представлениям [21], связан с зигзагообразными краевыми дефектами частиц и границами зерен. Отжиг на воздухе приводит к заметному уменьшению размера ферромагнитного вклада. Связано это может быть как с “залечиванием” краевых дефектов, так и, например, с их окислением в силу повышенной реакционной способности. В пользу последнего говорит тот факт, что отжиг в вакууме (остаточное давление $1.5 \cdot 10^{-5}$ мбар) привел, напротив, к заметному увеличению ферромагнитного вклада (см. рис. 2a).

Наиболее яркий эффект в магнитных свойствах исследуемых образцов проявился в случае их охлаждения в магнитном поле. Так, на рис. 3 треугольниками показана полевая зависимость

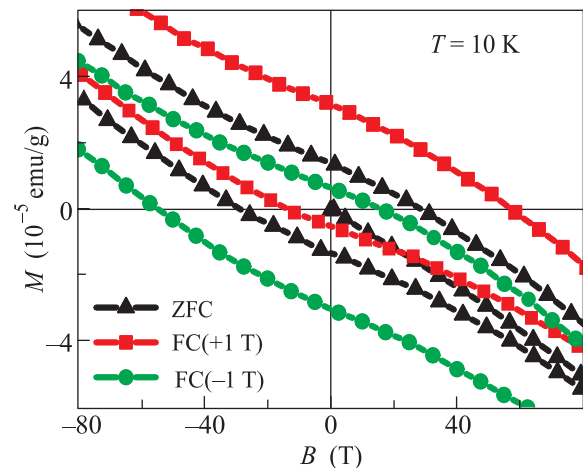


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимости намагниченности образца тонкодисперсного графита, отожженного при 673 К на воздухе. Треугольники – образец был охлажден от 300 К до 10 К в нулевом магнитном поле; квадраты – охлажден в поле +1 Тл; круги – охлажден в поле -1 Тл. Измерения выполнены при $T = 10$ К

намагниченности отожженного на воздухе образца, измеренная при $T = 10$ К после его охлаждения от комнатной температуры в нулевом поле (ZFC). Наблюдаемая петля гистерезиса симметрична относительно начала координат. Квадратами и кружками обозначены полевые зависимости намагниченности, также измеренные при $T = 10$ К, но после охлаждения в магнитном поле +1 Тл [FC(+1Тл)] и -1 Тл [FC(-1Тл)] соответственно. Картина, очевидно, изменилась: наблюдаемые петли гистерезиса в целом оказываются смещены в положительном и отрицательном направлениях по оси намагниченности. Отметим также, что величина

смещения петель не изменяется при изменении приложенного магнитного поля в пределах ± 1 Тл при $T = 10$ К. Качественно идентичная картина наблюдается и для образца, отожженного в вакууме²⁾. Для перемолотого неотожженного образца захвата магнитного момента не наблюдается: кривая намагничивания не испытывает смещения при охлаждении как в нулевом магнитном поле, так и в поле ± 1 Тл.

Захваченный магнитный момент при $T = 10$ К оказался долгоживущим. Какого-либо изменения его значения за сутки зарегистрировано не было. Также нами была исследована зависимость захваченного момента от температуры. Для этого была использована следующая процедура: образец охлаждался в магнитном поле $+1$ Тл, затем устанавливали нулевое поле, и измеряли остаточную намагниченность как функцию температуры (рис. 4а, величина M_r^+). Далее снова образец охлаждался в поле $+1$ Тл, затем устанавливали поле -1 Тл, снова поле сбрасывалось до нуля, и измеряли остаточную намагниченность при ходе из отрицательных полей M_r^- как функцию температуры. Среднее между этими двумя значениями $(M_r^+ + M_r^-)/2$ соответствует смещению петли гистерезиса как целого, а значит, и захваченному моменту. Симметричная процедура использовалась для определения зависимости захваченного момента от температуры для образца, охлажденного в магнитном поле -1 Тл (рис. 4б).

Как можно легко увидеть, в обоих случаях с повышением температуры разность между величинами остаточной намагниченности при ходе из положительных и отрицательных полей уменьшается, – зависимость, характерная для ферромагнетиков. Однако что более важно, практически во всем температурном диапазоне $10–350$ К центр петли гистерезиса остается смещен в направлении, отвечающем знаку приложенного магнитного поля, хотя смещение постепенно и спадает по амплитуде. Данное наблюдение указывает на высокую температурную стабильность захваченного магнитного момента. Более того, циклическое варьирование приложенного магнитного поля в диапазоне ± 1 Тл оставляет величину захваченного момента неизменной как по значению, так и по знаку.

Описанное наблюдение захвата магнитного момента образцом можно объяснить проявлением либо ферромагнетизма, либо сверхпроводимости. Однако, ферромагнитная фракция, которая могла бы обес-

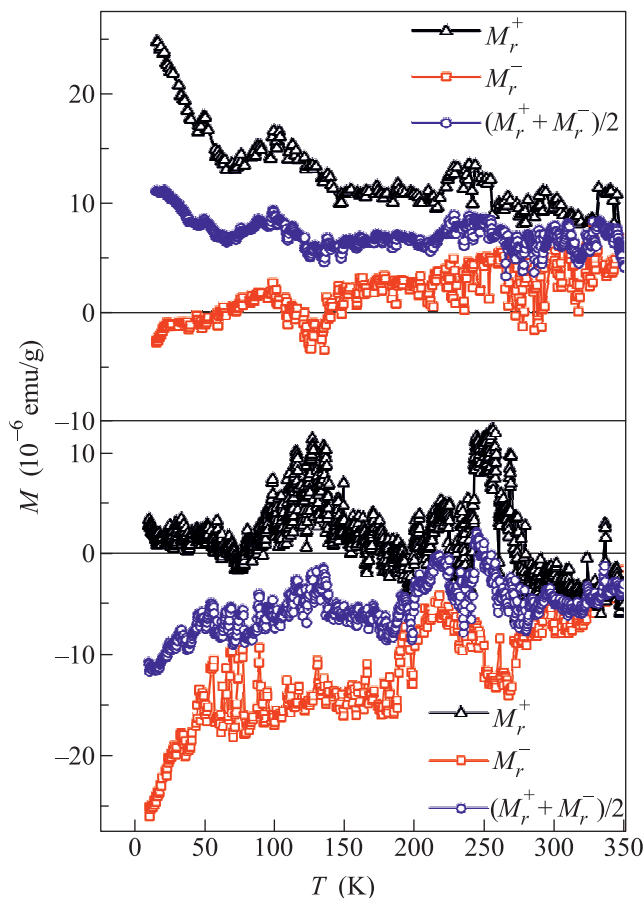


Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость остаточной намагниченности образца тонкодисперсного графита, отожженного при 673 К на воздухе, от температуры в диапазоне $10–350$ К. Исходно образец охлаждался от 300 К до 10 К в поле $+1$ Тл (а) либо -1 Тл (б). Треугольники – остаточная намагниченность при ходе из положительных полей, квадраты – из отрицательных полей, круги – среднее между двумя значениями остаточной намагниченности, соответствующее центру петли гистерезиса

печить стабильный сдвиг кривой перемагничивания при сканировании по магнитному полю в пределах ± 1 Тл, должна обладать очень большой коэрцитивностью. Представить себе формирование столь жестких ферромагнитных структур в тонкодисперсном ориентационно-разупорядоченном порошкообразном объекте довольно сложно. Более того, они проявляются и в образцах отожженных, частично восстановивших свою кристаллическую структуру (см. рис. 1с).

На наш взгляд, с большей вероятностью эти наблюдения могут объясняться формированием сверхпроводящих вкраплений. В этом случае, захват магнитного потока будет свидетельствовать о том, что

²⁾ Подробное рассмотрение наблюдаемых эффектов для образца, отожженного в вакууме, выходит за рамки настоящей работы и будет представлено отдельно

мы имеем дело со сверхпроводником II рода с нижним критическим полем $H_{c1} < 1$ Тл. Согласно работе [4], сверхпроводимость может возникнуть на границе листов графита при их определенной взаимной ориентации. В этом случае сверхпроводящая область морфологически будет являть собой подобие тонкой пленки. Если же толщина такой области будет меньше лондоновской глубины проникновения, то, как известно [22], разрушение сверхпроводимости магнитным полем может происходить при магнитных полях, значительно превышающих верхнее критическое поле для объемного образца. Этим может объясняться стабильность захваченного магнитного потока при варьировании приложенного магнитного поля в весьма широких пределах.

Касательно наших экспериментальных наблюдений, хотелось бы отметить тот факт, что для визуализации захвата магнитного момента не требуется выполнения каких-либо процедур, например, вычитания большого диамагнитного вклада. Эффект достаточно большой, чтобы уверенно наблюдаться для образцов массой менее 20 мг, воспроизводимый уже в течение года (для отожженного на воздухе образца) без каких-либо качественных либо количественных изменений.

Таким образом, в настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований тонкодисперсных образцов графита, процедура приготовления которых, с одной стороны, обеспечивала минимальное химическое загрязнение, а с другой, давала возможность реализации разнообразных конфигураций на интерфейсах между расщепленными листами графита. Полученные результаты показывают, что в образцах, подвергшихся перемалыванию с последующим отжигом, при охлаждении в магнитном поле проявляется захват магнитного потока, сохраняющийся вплоть до температуры 350 К. Захват потока, вероятно, отражает формирование при отжиге перемолотого образца вкраплений сверхпроводящей фазы.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (задания # 3.9779.2017/8.9 и 3.7704.2017/4.6). М. Саад благодарен КФУ за поддержку исследований в рамках Программы повышения конкурентоспособности. Магнитные свойства

были исследованы на оборудовании ФЦКП ФХИ КФУ. Данные сканирующей электронной микроскопии были получены в Междисциплинарном центре аналитической микроскопии КФУ. Авторы благодарны Ю.Н. Осину и А.М. Рогову за выполнение измерений образцов методом сканирующей электронной микроскопии.

1. Y. Kopelevich and P. Esquinazi, *Adv. Mater.* **19**, 9 (2007).
2. W. A. Little, *Phys. Rev. Lett.* **134**, 147001 (1964).
3. K. Antonowicz, *Nature* **247**, 358 (1974).
4. P. Esquinazi, T. T. Heikkilä, Y. V. Lysogorskiy, D. A. Tayurskii, and G. E. Volovik, *JETP Lett.* **100**, 336 (2014).
5. S. Moehlecke, Y. Kopelevich, and M. B. Maple, *Brazilian J. Phys.* **33**, 4 (2003).
6. P. Esquinazi (ed.), *Basic Physics of Functionalized Graphite*, Springer Series in Materials Science **244**, Springer (2016).
7. G. Larkins, Y. Vlasov, and K. Holland, *Supercond. Sci. Technol.* **29** 15015 (2016).
8. I. Felner and Y. Kopelevich, *Phys. Rev. B* **79**, 23 (2009).
9. T. Scheike, W. Böhlmann, P. Esquinazi, J. Barzola-Quiquia, A. Ballestar, and A. Setzer, *Adv. Mater.* **24**, 43 (2012).
10. Y. Kawashima, *AIP Adv.* **3**, 5 (2013).
11. T. Scheike, P. Esquinazi, A. Setzer, and W. Böhlmann, *Carbon N. Y.* **59**, 140 (2013).
12. A. N. Ionov, *J. Low Temp. Phys.* **185**, 515 (2016).
13. I. Felner and E. Prilutskiy, *J. Supercond. Nov. Magn.* **25**, 8 (2012).
14. J. Sánchez-González, A. Macías-García, M. F. Alexandre-Franco, and V. Gómez-Serrano, *Carbon N.Y.* **43**, 741 (2005).
15. R. C. Haddon, *Nature* **378**, 249 (1995).
16. V. I. Tsebro, O. E. Omel'yanovskii, and A. P. Moravskii, *JETP Lett.* **70**, 462 (1999).
17. V. Buntar and H. Weber, *Supercond. Sci. Technol.* **9**, 599 (1996).
18. M. F. Lin and D. S. Chuu, *Phys. Rev. B* **57**, 6731 (1998).
19. J. W. McClure, *Phys. Rev.* **104**, 666 (1956).
20. M. Sepioni, R. R. Nair, I-Ling Tsai, A. K. Geim, and I. V. Grigorieva, *EPL* **97**, 47001 (2012).
21. J. Červenka, M. I. Katsnelson, and C. F. J. Flipse, *Nature Physics* **5**, 840 (2009).
22. Б. К. Севастьянов, *ЖЭТФ* **40**, 52 (1961).