

Высокотемпературная сверхпроводимость частиц графита внедренного в полистирол

А. Н. Ионов¹⁾, М. П. Волков⁺, М. Н. Николаева*

⁺Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, 194021 С.-Петербург, Россия

*Институт высокомолекулярных соединений, 199004 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 23 ноября 2018 г.

После переработки 23 ноября 2018 г.

Принята к публикации 23 ноября 2018 г.

Для композита графит–полистирол исследованы зависимости магнитного момента от температуры и магнитного поля. Показано, что для магнитного момента частиц графита наблюдается характерная для сверхпроводников зависимость от магнитного поля, причем в том же температурном интервале, где ранее в таком же композите наблюдалась джозефсоновская вольт-амперная характеристика.

DOI: 10.1134/S0370274X19030044

Одной из основных характеристик материалов, обладающих сверхпроводящими свойствами, является джозефсоновский вид вольт-амперной характеристики (ВАХ), что отличает их от нормальных металлов, где наблюдается омическая ВАХ. Ранее в [1, 2] сообщалось, что в углерод/полимерном композите [3] наблюдается джозефсоновский вид ВАХ вплоть до температур, превышающих комнатную.

Исследованный композит представлял собой матрицу из полистирола, в которую были внедрены тонкие плоские частицы графита длиной несколько микрон с концентрацией 3 весовых процента. Частицы графита представляли собой сборку из многослойного графена, в которой, как известно, отдельные графеновые слои связаны друг с другом силами Ван-дер-Ваальса. Характерной особенностью композита являлось то, что между графеновой сборкой, а именно, между ее крайними графеновыми поверхностями и краями отдельных графеновых слоев были искусственно созданы ковалентные связи с макромолекулами полимера (в нашем случае это был полистирол) [3, 4]. Было сделано предположение, что сверхпроводимость в углерод/полимерном композите возникла из-за деформационных напряжений, которым подвергались многослойные графеновые частицы (*flakes*) со стороны макромолекул полистирола как следствие их разных термических коэффициентов расширения [2].

В настоящей работе для композита, что исследовался в работах [1, 2], проведено измерение зависимостей магнитного момента (M) от температуры и маг-

нитного поля с целью обнаружения эффекта Мейснера, т.е. уменьшения магнитного момента композита при увеличении магнитного поля.

Магнитные измерения образцов проводились на вибрационном магнитометре комплекса PPMS-9 (Quantum Design) в интервале температур 2–400 К и магнитных полей $0 \div \pm 10$ Тл. Измеряемый магнитометром магнитный момент композита M_{comp} состоит из 3 вкладов: 1) результирующего магнитного момента от всех частиц графита в композите M_{carbon} ; 2) магнитного момента полистирола M_{pol} ; 3) магнитного момента держателя образца M_{holder} . Чтобы определить магнитный момент всех частиц графита M_{carbon} , надо из магнитного момента композита M_{comp} вычесть магнитный момент полистирола M_{pol} и магнитный момент держателя. При отсутствии магнитных примесей частицы графита и полистирол должны быть диамагнетиками, как и держатель образцов, входящий в комплектацию магнитометра.

На рисунке 1 представлены температурные зависимости удельных магнитных моментов для:

- 1) композита при $H = 0$ и $H = 0.1$ Тл;
- 2) полистирола при $H = 0.1$ Тл;
- 3) держателя образца при $H = 0.1$ Тл.

Как видно из рис. 1: i) магнитный момент держателя образца M_{holder} мал и не зависит от температуры; ii) магнитный момент полистирола M_{pol} при $H = 0.1$ Тл положительный и также почти не зависит от температуры; iii) магнитный момент композита имеет отрицательное значение при всех температурах. Здесь необходимо отметить, что отрицатель-

¹⁾e-mail: ionov@tuch.ioffe.ru

ное значение магнитного момента²⁾, как известно, характерно для сверхпроводников при охлаждении в поле $H < H_c$ и $T < T_c$.

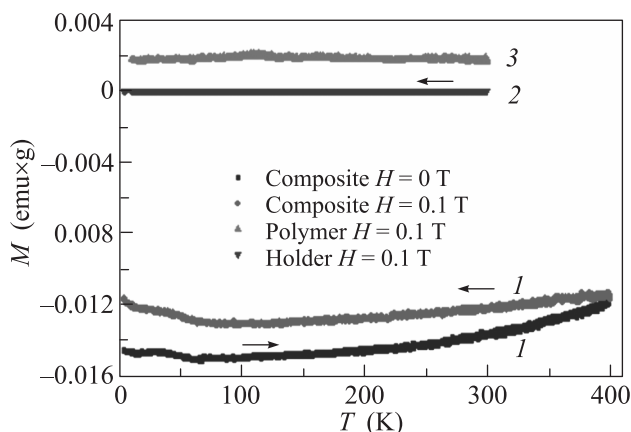


Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурные зависимости удельного магнитного момента для: 1 – композита (черные квадраты $H = 0$ Тл; красная точка $H = 0.1$ Тл); 2 – держателя образцов (синий перевернутый треугольник $H = 0.1$ Тл); 3 – полимера–полистирола (зеленый треугольник)

В области температур $T < 75$ К уменьшение диамагнетизма, по-видимому, обусловлено ростом парамагнитного вклада от частиц графита, поскольку магнитные моменты полистирола и держателя образца, как это видно из рис. 1, от температуры не зависят.

Для дальнейшего анализа рассмотрим зависимость магнитного момента композита от магнитного поля. На рисунке 2 показана зависимость M_{comp} от H для $T = 300$ К, аналогичные зависимости наблюдаются во всем температурном интервале $5 \div 400$ К.

Как видно из рис. 2, M_{comp} состоит из диамагнитной части и гистерезисной составляющей ферромагнитного типа, которая возрастает с понижением T .

Представляющая для нас интерес гистерезисная часть M_{comp} приведена на рис. 3 после вычитания диамагнитной составляющей, в которой имелись вклады как от M_{holder} , так и M_{pol} . Здесь необходимо отметить, что при исследовании зависимости $M_{\text{holder}}(H, T)$ нами наблюдался только диамагнетизм, в то же время, аналогичные исследования удельного магнитного момента полистирола показали, что помимо диамагнитной составляющей у него имеется и парамагнитный вклад, который показан также на рис. 3 после вычитания соответствующей диамагнитной части.

²⁾ Диамагнитный сигнал не может быть связан с остаточным полем сверхпроводящего соленоида, так как оно менее 0.01 Тл.

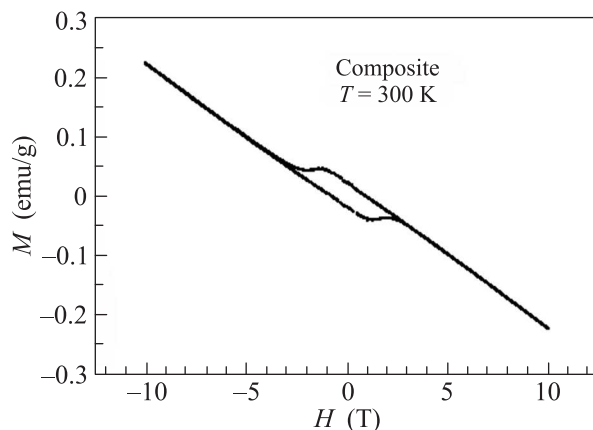


Рис. 2. Зависимость удельного магнитного момента от магнитного поля для полимер-углеродного композита при $T = 300$ К. Типичная зависимость для всего исследованного температурного интервала

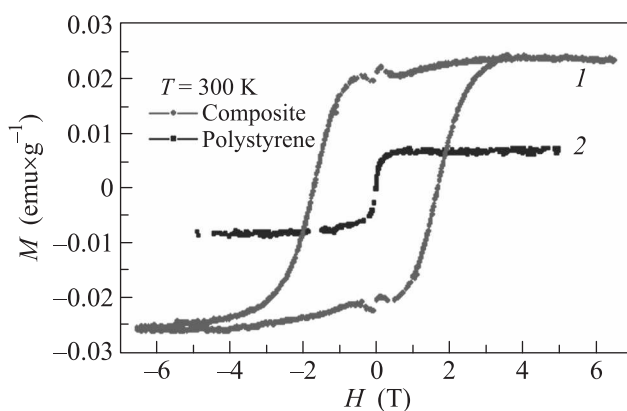


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость удельного магнитного момента от магнитного поля для: 1 – полимер-углеродного композита (красные точки); 2 – полистирола (черные квадраты) при $T = 300$ К после вычитания их соответствующих диамагнитных компонент

Удельный магнитный момент полистирола M_{pol} имеет значительную величину в сравнении с M_{comp} и его вклад необходимо вычитать при определении магнитного момента углерода M_{carbon} в композите. Парамагнитная примесь в полистироле может быть связана с общепринятым в промышленности способом получения стирола, где происходит высокотемпературный контакт с металлическими (ферромагнитными) катализаторами.

На рисунке 4 показана зависимость M_{carbon} от H при температуре 300 К, вычисленная с учетом весового вклада полистирола в композит (97 %):

$$M_{\text{carbon}}(\text{emu}) = M_{\text{comp}}(\text{emu} \times \text{g}^{-1}) \times W_{\text{comp}}(\text{g}) - M_{\text{pol}}(\text{emu} \times \text{g}^{-1}) \times 0.97W_{\text{comp}}.$$

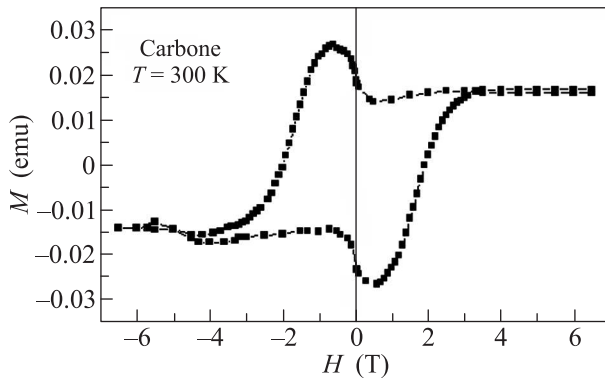


Рис. 4. Зависимость результирующего магнитного момента для частиц графита от магнитного поля, полученная после вычитания из композита парамагнитного вклада от полистирола при $T = 300$ К с учетом весового вклада полистирола в композит. Типичная зависимость для всего исследованного температурного интервала

Для удобства графической иллюстрации вес (W) композита был принят равным 1 г.

Уменьшение $M_{\text{carbon}}(\text{emu})$ с увеличением магнитного поля до критического значения $H_c \approx 0.5$ Тл указывает на сверхпроводящие свойства частиц графита, находящихся в ковалентной связи с полистиролом. При этом сверхпроводящие свойства наблюдаются в том же температурном интервале, где ранее наблюдался джозефсоновский вид ВАХ [1, 2]. Здесь следует также отметить, что верхняя температура наблюдения эффекта сверхпроводимости $T_c \sim 400$ К, в нашем случае, близка к T_c , при которой наблюдались незатухающие токи в тонкодисперсном пиролитическом графите в результате захвата магнитного потока [5].

Причина возникновения сверхпроводимости в частицах графита, который состоит изборок многослойного графена, может быть связана с деформацией сдвига, поворота одного слоя графена относительно другого из-за сильной связи с полистиролом, который, как известно, имеет отличный от частиц графита коэффициент термического расширения/сжатия. В результате этого в области интерфейса между графеновыми слоями возникают плоские энергетические зоны, которые могут приводить к высокотемпературной, комнатной сверхпроводимости [6–11]. Предположение о роли деформации в появлении сверхпроводимости согласуется и с результатами работы [12], в которой наблюдался эффект не классической сверхпроводимости с $T_c = 1.7$ К в сэндвиче из двух слоев графена, повернутых на некоторый угол относительно друг друга. Необычность сверхпроводимости заключа-

лась в том, что плотность состояний для носителей тока была на порядки меньше плотности состояний классического сверхпроводника, имеющего такую же T_c .

Кроме того, многочисленные наблюдения, сделанные за многие годы, косвенно указывающие на наличие сверхпроводящих свойств в пиролитическом графите вплоть до комнатной температуры [13, 14], могут быть объяснены неконтролируемыми и, следовательно, плохо воспроизводимыми от образца к образцу напряжениями. Например, за счет внутренних дефектов [15], приводящих к сдвигу или повороту соседних графеновых слоев относительно друг друга.

В заключение также отметим, что гистерезис, наблюдаемый в не допированных углеродных материалах в области высоких температур, может быть обусловлен исключительно эффектом сверхпроводимости, а не эффектом ферромагнитного упорядочения [16].

1. A. N. Ionov, *Tech. Phys. Lett.* **41**(7), 651 (2015).
2. A. N. Ionov, *J. Low. Temp. Phys.* **185**, 515 (2016).
3. M. N. Nikolaeva, A. N. Bugrov, T. D. Anan'eva, and A. T. Dideikin, *Russ. J. Appl. Chem.* **87**(8), 1151 (2014).
4. M. N. Nikolaeva, T. D. Anan'eva, A. N. Bugrov, A. T. Dideikin, and E. M. Ivankova, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics* **8**(2), 266 (2017).
5. М. Саад, И. Ф. Гильмутдинов, А. Г. Киямов, Д. А. Таяурский, С. И. Никитин, Р. В. Юсупов, *Письма в ЖЭТФ* **107**(1), 4 (2018).
6. R. Bistrzter and A. H. MacDonald, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **108**(30), 12233 (2011).
7. N. B. Kopnin, T. T. Heikkilä, and G. E. Volovik, *Phys. Rev. B* **83**(1–4), 220503 (2011).
8. T. Heikkilä, N. B. Kopnin, and G. Volovik, *JETP Lett.* **94**, 233 (2011).
9. P. D. Esquinazi, T. T. Heikkilä, Y. V. Lysogorskiy, D. A. Tayurskii, and G. E. Volovik, *Pis'ma v ZhETF* **100**(5), 374 (2014).
10. A. Bianconi and T. Jarlborg, *Nov. Supercond. Mater.* **1**, 37 (2015).
11. G. E. Volovik, *JETP Lett.* **107**, 516 (2018).
12. Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. Jarillo-Herrero, *Nature* **556**, 43 (2018).
13. K. Antonowicz, *Nature* **247**, 358 (1974).
14. P. D. Esquinazi, C. E. Precker, M. Stiller, T. R. S. Cordeiro, J. Barzola-Quiquia, A. Setzer, and W. Böhlmann, *Quantum Stud.: Math. Found.* **5**, 41 (2018).
15. F. Arnold, J. Nyéki, and J. Saunders, *JETP Lett.* **107**(9), 577 (2018).
16. N. Kheirabadi, A. Shafiekhani, and M. Fathipour, *Superlattices and Microstructures* **74**, 123 (2014).