

УДК 532.517.4

# ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В КВАЗИДВУМЕРНОМ ГРАФИТЕ

*Н. Е. Яханова, А. Н. Чувывров*

Башкирский государственный университет, Уфа

**Аннотация.** Получены высококачественные углеродные пленки со структурой квазидвумерного нанографита с размером плоских нанокластеров около 5.0 – 6.0 нм с использованием кристаллического полиацетилена, который сам по себе является проводящим полимером, но с чрезвычайно низкой химической активностью.

**Ключевые слова:** квазидвумерный графит, удельное сопротивление, продольная и поперечная электропроводности, термообработка, концентрация носителей заряда

---

## 1. Введение

Хорошие электроконтактные и электрофизические характеристики, химическая инертность, большая удельная поверхность, малая плотность и высокие прочность и модуль упругости, таков далеко не полный перечень уникального комплекса свойств, которые делают углеграфитовые материалы незаменимыми в приоритетных отраслях науки и техники. Также стоит отметить возможность их изменения в широких пределах электросопротивления.

## 2. Электронная структура двумерного графита

В идеальном двумерном графите элементарная ячейка содержит два атома, а зона Бриллюэна сводится к гексагону. Как показали расчеты, две

$\pi$ -зоны вырождены по энергии в шести углах зоны Бриллюэна. Этот результат является следствием симметрии структуры слоя и не зависит от типа рассматриваемых взаимодействий. В первом приближении энергия электронов в окрестности точки касания зон является линейной функцией волнового вектора [1]:

$$E(k) = \pm(\sqrt{3}/2)a \cdot \gamma_0 k + 0(k^2), \quad (1)$$

где  $a$  — параметр решетки;  $k = (k_x^2 + k_y^2)^{1/2}$  — длина волнового вектора;  $\gamma_0$  — двумерный зонный параметр.

Как видно, для двумерного графита точка касания зон является точкой, а линии постоянной энергии — окружностями. Для двумерного графита плотность состояний  $N(E)$  также линейно зависит от энергии для значений  $|E| \leq 0.6$  эВ:

$$N(E) = 8|E|/(3 \cdot \pi a^2 \cdot \gamma_0^2). \quad (2)$$

Здесь учтено двукратное вырождение по спину и зоне. При 0 К нижняя зона полностью заполнена, а верхняя — пустая, то есть поверхность Ферми в модели двумерного графита вырождается в точку, а  $N(E)$  на уровне Ферми равна нулю. Энергетический спектр двумерного графита определяется только параметром  $\gamma_0 = 3$  эВ. Для расшифровки структуры пленок квазидвумерного графита применялся метод электрографии. Дифракционная картина на электронограммах пироуглеродной пленки при 1500 К состоит из нескольких размытых колец с брэгговскими расстояниями 2.1; 1.2 Å и так далее. В проекции обратной решетки, полученной для случая, когда электронный пучок приблизительно параллелен плоскости пленки, имеются 3–4 рефлекса вида (002), характеризующие средние расстояния между графитоподобными слоями вдоль нормали к плоскости пленки  $d_{002} \approx 3.49$  Å (1500 К). В процессе последующего отжига происходит значительная структурная перестройка исследуемых пленок, приводящая к совершенствованию структуры и увеличению размеров графитоподобных слоев. При этом межслоевое расстояние  $d_{002}$  при 2800 К уменьшается с 3.49 до 3.43 Å. Значение межслоевого расстояния  $d_{002}$  для исследуемой углеродной пленки больше аналогичных величин у продуктов, полученных термообработкой при этих же условиях различных органических материалов, например, ПВХ (3.418 Å; 2.040 Å), углеродного волокна на основе ПАЦ (3.400 Å; 2.500 Å), нефтяного кокса (3.418 Å; 2.040 Å) и оно ближе к значению  $d_{002}$  турбостратного углерода.

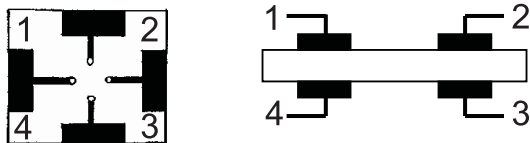


Рис. 1. Расположение электродов на пленке квазидвумерного графита

### 3. Метод исследования

Для исследования электрофизических свойств применялся метод Ван-дер-Пау. Ван-дер-Пау разработал модифицированный четырехзондовый метод, который применим для измерения удельного сопротивления плоских образцов любой формы. При этом методе контакты располагают по краям пластины (Рис. 1). Пропуская ток  $I$  через зонды 1 и 2, измеряют напряжение и вычисляют сопротивление между зондами 3 и 4:  $R_{12} = U_{34}/I$ . Затем, пропуская ток через зонды 1 и 4, определяют сопротивление между зондами 2 и 3. Удельное сопротивление рассчитывают по формуле:

$$\rho = 4.53 \left( \frac{R_{12} + R_{14}}{2} \right) \cdot f(R_{12}/R_{14}) \cdot d, \quad (3)$$

где  $f(R_{12}/R_{14})$  — теоретически вычисляемая корректирующая функция. Как видно из соотношения (3), в расчетную формулу не входят расстояния между зондами. В формулах фигурируют величины, которые можно измерить с высокой точностью. Для пластин правильных геометрических размеров при  $R_{12} \approx R_{14}$  удельное сопротивление можно определить с погрешностью менее двух процентов.

### 4. Электропроводность. Электрофизические свойства

Анизотропия полученных углеродных пленок проявляется и в электрофизических свойствах. Были изучены вольтамперные характеристики на постоянном и переменном токе. Величина удельного электрического сопротивления измерялась в температурном интервале от  $-150$  до  $+80^\circ\text{C}$ . Измерены величины электропроводности поперечной  $\sigma_{33} = 1.66 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  и продольной  $\sigma_{11} = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  пленок квазидвумерного графита и их температурные зависимости (Рис. 2 и 3).

В ходе дальнейших исследований было показано, что повышение температуры термообработки приводит к увеличению совершенства струк-

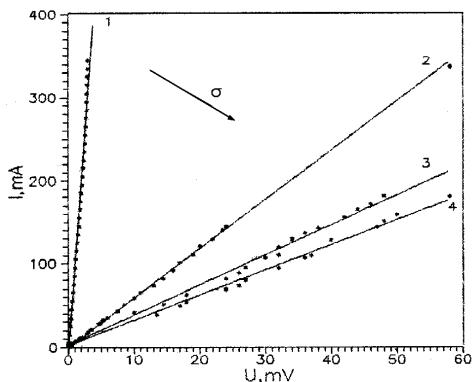


Рис. 2. Вольтамперные характеристики пленки КДФ: 1 — на постоянном токе, 2 — 45 Гц, 3 — 4.5 кГц, 4 — 100 кГц

туры этих пленок и, соответственно, к росту продольной электропроводности.

## 5. Эффект Холла

Нам не удалось измерить коэффициент Холла из-за его малой величины. Об этом свидетельствует отсутствие электронного парамагнитного резонанса на свободных носителях в наших пленках. Оценим максимально возможную концентрацию носителей, определяемую с помощью нашей установки [2]:

$$n < \frac{I}{R_H |l|} = \frac{I_{13} B_z}{\Delta V_{24 \min} d |l|}. \quad (4)$$

Подставляя типичные значения  $I \sim 10^{-1}$  А,  $H \sim 2.5 \cdot 10^3$  Гс,  $d = 4 \cdot 10^{-4}$  см и величину  $\Delta V_{24 \min}$ , доступную измерению  $\sim 10^{-6}$  В, получим  $n < 10^{16}$  см $^{-3}$ . Таким образом, концентрация свободных носителей заряда в этих пленках квазидвумерного графита, скорее всего, не превышает  $10^{15} - 10^{16}$  см $^{-3}$ . Об этом же свидетельствует и величина термо-ЭДС.

## 6. Термо-ЭДС

Тонкие пленки квазидвумерного графита, отожженные при 1200°C имеют малую положительную термо-ЭДС, что указывает на дырочный тип проводимости в этом материале. Величина термо-ЭДС варьируется в

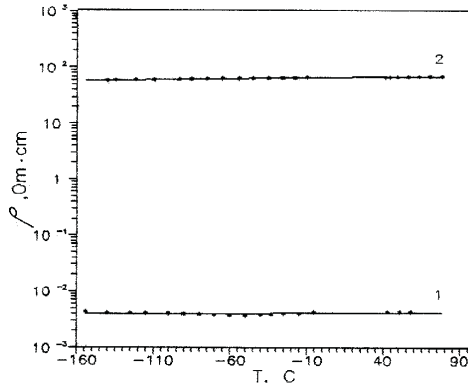


Рис. 3. Температурная зависимость удельного электросопротивления: 1 —  $\rho_1$ , 2 —  $\rho_2$

пределах  $1 \div 3$  мВ/К, а разброс в значениях определяется небольшим различием в условиях термообработки пленок и составе карбонизируемого кристаллического полиацетилена, а также неоднородным распределением температуры пиролиза в пределах реактора. Для анализа величины термо-ЭДС удобно воспользоваться следующей формулой для металлических систем [3]:

$$\alpha(T) = \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{kB}{|l|} \cdot T \cdot \frac{N(E_F)}{n(E_F)} = \frac{\pi^2 k^2 B}{3|l|} \cdot T \eta(E_F), \quad (5)$$

где  $n(E_F)$  — плотность состояний носителей заряда на уровне Ферми; а  $\eta(E_F)$  — плотность состояний на уровне Ферми, приходящаяся на один носитель заряда.

Тогда для комнатной температуры  $T = 300$  К можно получить величину  $\eta(E_F) \sim 0.30$  состояний эВ на одну дырку. Исходя из этого, можно сказать, что величина электропроводности определяется величиной подвижности носителей заряда. Разброс в величине термо-ЭДС связан с небольшими вариациями условий термообработки и состава кристаллического полиацетилена.

## 7. Заключение

Итак, нами определены основные параметры продуктов карбонизации, концентрация парамагнитных центров, размеры элементарных ячеек и

их зависимости от температуры термообработки (Рис. 3). Измерены величины продольной и поперечной электропроводности пленок квазидвумерного графита, а также показано, что повышение температуры термообработки приводит к повышению структуры этих пленок и к росту продольной электропроводности. Термо-ЭДС положительна, что указывает на дырочный тип проводимости в этом материале, а разброс в значениях определяется небольшим различием в условиях термообработки пленок.

## Список литературы

- [1] Леплянин Г. В., Салимгареева В. Н., Чувывров А. Н. и др. Термические превращения кристаллического полиацетилена // ВМС. 1990. Т. 32Б, № 4. С. 258–262.
- [2] Леплянин Г. В., Чувывров А. Н., Салимгареева В. Н. и др. О методе полиацетилена межфазным дигидрохлорированием поливинилхлорида // ВМС. 1990. Т. 32А, № 6. С. 1291–1296.
- [3] Шулепов С. В. Физика углеродных материалов. Челябинск: изд-во Металлургия, 1990. 336 с.