Журнал нано- та електронної фізики
Том **8** № 2, 02017(4cc) (2016)

Journal of Nano- and Electronic Physics
Vol. **8** No 2, 02017(4pp) (2016)

Електропровідність дрібнокристалічного графіту при дії гідростатичного тиску

І.В. Овсієнко, Л.Ю. Мацуй, О.І. Прокопов, О.В. Журавков

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

(Одержано 12.02.2016; у відредагованій формі – 13.06.2016; опубліковано online 21.06.2016)

Досліджено вплив гідростатичного тиску на електропровідність дрібнокристалічного графіту в інтервалі температур (77-293) К. Показано, що зменшення питомого електроопору в зразках дрібнокристалічного анізотропного графіту при дії гідростатичного тиску пов'язано з збільшенням перекриття між валентною зоною та зоною провідності, що приводить до зростання концентрації вільних носіїв заряду. Оцінена зміна перекриття валентної зони і зони провідності. Встановлено, що зменшення відстані між шарами графіту при дії тиску є процесом незворотнім: при знятті навантаження електроопір дещо зростає, але не набуває початкового значення.

Ключові слова: Дрібнокристалічний піролітичний графіт, Механічні навантаження, Електропровідність, Енергія Фермі.

DOI: 10.21272/jnep.8(2).02017 PACS numbers: 68.60.Bs, 81.05.uf

1. ВСТУП

Одним з пріоритетних напрямків сучасного матеріалознавства є створення електропровідних композитних матеріалів з використанням в якості наповнювача нановуглецевих структур, таких, як різні типи ультрадисперсного графіту, вуглецеві волокна, терморозширений графіт, фулерени, вуглецеві нанотрубки, нанографіт. Композитні матеріали з нановуглецевим наповнювачем мають ряд переваг в порівнянні з «традиційними» композитними матеріалами завдяки своїй низькій густині, технологічності (здатність до формування і можливість виготовлення виробів будь-якої форми), корозійній стійкості, екологічній чистоті і низькій собівартості. Особливою задачею при створенні композиційних матеріалів з нановуглецевим наповнювачем є забезпечення стабільності їх електрофізичних властивостей при дії зовнішніх, зокрема, механічних навантажень.

Як відомо, електроопір композитів з нановуглецевим наповнювачем розглядається як сума електроопорів частинок нановуглецевого наповнювача $R_{гр}$ і контактних електроопорів між частинками наповнювача $R_к$: $R = R_{гр} + R_k$ [1]. Очевидно, що параметри $R_{гр}$ та R_k, будуть змінюватися при дії механічного навантаження, що призводить до зміни загального електроопору зразків композиту. Зміна електроопору зразків при стисканні є результатом декількох конкуруючих процесів. При стисканні зразків у обмеженому об'ємі відбувається деформація зразків та їх мікроруйнування, що спричинює зростання електроопору окремих частинок графіту $R_{гр}$. Електроопір композиту суттєво залежить від орієнтації частинок графіту у зразку, оскільки самі частики графіту характеризуються високою анізотропією електроопору, наприклад, в монокристалічному графіту величина анізотропії електроопору ρ_c/ρ_a сягає значення = 10^3-10^5 [1]. При дії зовнішнього механічного навантаження очевидним є зміна контактного опору між частинками графітового наповнювача. Таким чином, встановлення закономірностей зміни електропровідності частинок нановуглецевого наповнювача під дією тиску є досить актуальною задачею з огляду на широке використання такого наповнювача саме в композитних матеріалах. В літературі є ряд статей [2-4], в яких досліджують механізми електропровідності вуглецевих нанотрубок та інших нанорозмірний карбонових структур під дією гідростатичного тиску. Проте, в літературі практично відсутні дані з дослідження залежностей електроопору шаруватих графітових наноструктур (нанографіт, ТРГ) від зовнішнього тиску.

Метою даної роботи було встановлення закономірностей зміни електропровідності дрібнокристалічного графіту під дією гідростатичного тиску.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ З ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРООПОРУ ДРІБНОКРИСТАЛІЧНОГО ГРАФІТУ ПРИ ДІЇ ГІДРОСТАТИЧНОГО ТИСКУ

Для досліджень був обраний об'ємний зразок дрібнокристалічного піролітичного графіту (ДАГ), оскільки параметри його структури (відстань між сусідніми шарами графіту $d_{002} = 0.340$ нм, розмір кристаліту вздовж графітових площин $L_b = 30$ нм, параметр переважної орієнтації кристалітів $p = 10^3$)) близькі до параметрів структури нанографіту.

Були проведені дослідження електроопору (ρ_a) вздовж графітових площин в зразках дрібнокристалічного анізотропного графіту в інтервалі температур (77-293)°К та під дією гідростатичного тиску до 1.2 ГПа.

На рисунку 1 наведена температурна залежність електроопору $\rho_a(T)$ для ДАГ.

Як випливає з рисунку, в інтервалі температур (77-293)°К спостерігається лінійне зростання величини питомого опору при зменшенні температури: величина ρ_a змінюється від значення $7.4 \cdot 10^{-6}$ Ом·м при 293°К до $9.9 \cdot 10^{-6}$ Ом·м при температурі 77°К. Таким чином, ДАГ характеризується від'ємним температурним коефіцієнтом опору, величина якого складає $\sigma = 1.6 \cdot 10^{-3}$ К$^{-1}$.

На рис. 2 наведені графіки залежності питомого електроопору вздовж графітових площин від тиску

 © 2016 Сумський державний університет

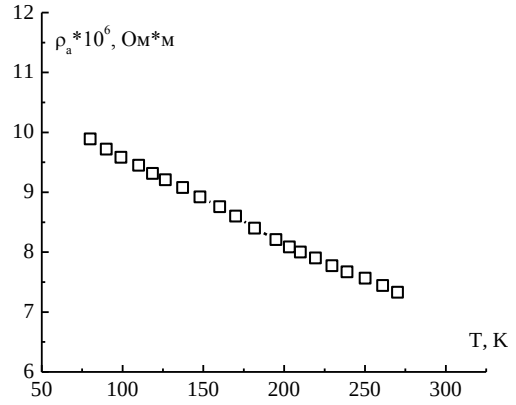

Рис. 1 – Залежність $\rho_a(T)$ для зразків дрібнокристалічного анізотропного графіту у відсутності навантаження

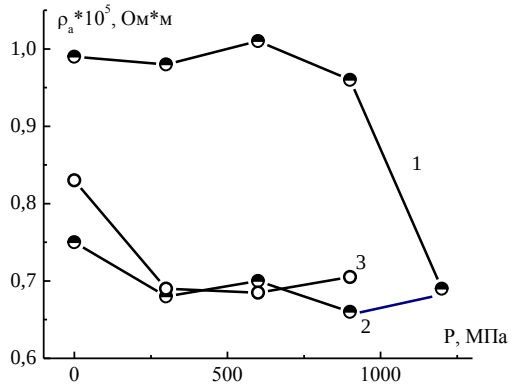

Рис. 2 – Залежність $\rho_a(p)$ для зразків дрібнокристалічного анізотропного графіту при кімнатній температурі: зразок № 1, повільне навантаження (1), розвантаження (2), зразок № 2, розвантаження після швидкого навантаження (3)

при кімнатній температурі для двох зразків ДАГ: зразок № 1 повільно навантажувався до тиску 1.2 ГПа (крива 1), а потім розвантажувався до нульового тиску (крива 2). Зразок № 2 був швидко навантажений, а потім розвантажувався до нульового тиску (крива 3).

Як випливає з рисунку, при навантаженні зразка до тиску 0.9 ГПа, питомий опір вздовж графітових площин практично не залежить від тиску, при зростанні тиску до 1.2 ГПа спостерігається різке зменшення ρ_a приблизно на 30 %. При знятті навантаження спостерігається певний гістерезис в залежності $\rho_a(p)$: при зменшенні тиску до 0.3 ГПа величина ρ_a практично не змінюється, при знятті тиску опір дещо зростає, проте не досягає початкового значення. Криві 2 та 3 практично співпадають, що вказує на добру відтворюваність отриманих результатів.

На рисунку 3 наведена температурна залежність питомого електроопору ρ_a вздовж графітових площин для ДАГ при постійному тиску 1.2 ГПа (охолодження та нагрівання) та після зняття навантаження (нагрівання).

Як випливає з рисунку, при навантаженні до 1.2 ГПа при кімнатній температурі питомий опір в зразку ДАГ зменшується, що співпадає з даними, наведеними на рисунку 2. При зменшенні температури в навантаженому зразку опір зменшується, як і в ненавантаженому зразку, практично лінійно. Проте,

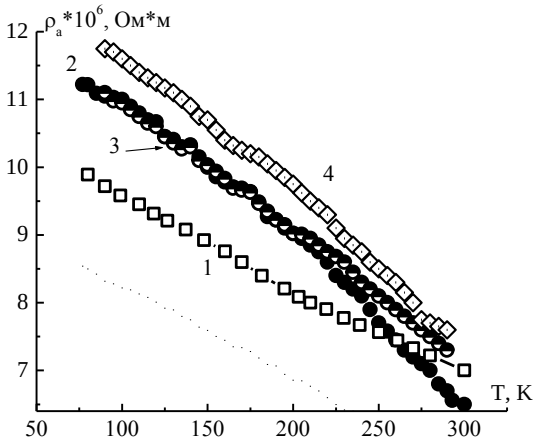

Рис. 3 – Залежність $\rho_a(T)$ для для зразків дрібнокристалічного анізотропного графіту при постійному тиску: без навантаження (1), при постійному тиску $p = 1.2$ ГПа, охолодження (2), нагрівання (3), після зняття навантаження (4)

температурний коефіцієнт опору в інтервалі температур від 300 К до 200 К складає $\sigma_{300\text{-}200} \sim 0.004\ \text{К}^{-1}$. При охолодженні зразка нижче 200 К $\sigma_{200\text{-}77}$ за абсолютною величиною зменшується до $0.002\ \text{К}^{-1}$. Обидва значення температурного коефіцієнту опору для навантаженого зразка є більшими, ніж для ненавантаженого зразка. Таким чином, навантажений зразок ДАГ характеризується більш вираженою температурною залежністю опору. При нагріванні зразка під тиском ефект зміни температурного коефіцієнту електроопору при температурі 200 К дуже слабо виражений. При знятті навантаження величина опору ρ_a ще дещо зростає. При зменшенні температури для розвантаженого зразка ДАГ ефект зміни величини температурного коефіцієнту опору при температурі 200 К спостерігається також, хоча виражений він не так яскраво, як для навантаженого зразка.

3. МЕХАНІЗМИ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ДРІБНОКРИСТАЛІЧНОГО ГРАФІТУ ПРИ ДІЇ ГІДРОСТАТИЧНОГО ТИСКУ

Як показано в ряді робіт [5-7], для дрібнокристалічних графітових матеріалів величину та хід температурної залежності електроопору вздовж графітових площин визначає переважне розсіювання носіїв заряду на межах кристалітів. Як відомо, графітові матеріали характеризуються дуже великою температурою Дебая (2300 °С), що спричинює мале, в порівнянні з металами, розсіювання носіїв струму на фононах в широкій області температур [7]. Довжина вільного пробігу носіїв заряду при розсіюванні на фононах L_{ph} для графітових матеріалів складає $\sim 10^{-7}$ м при кімнатній температурі. Розміри кристалітів для дрібнокристалічних графітових матеріалів складають $\sim 10^{-8}$ м, отже, внесок розсіювання на межах кристалітів буде переважним.

В рамках моделі електропровідності матеріалів, що мають два типи носіїв заряду, з врахуванням переважного розсіювання носіїв заряду на границях кристалітів вираз для питомого опору матеріалу може бути поданий у вигляді:

$$\rho = \left(e^2 \left(\frac{n}{m_n^* v_n} + \frac{p}{m_p^* v_p} \right) \right)^{-1} / L_b \qquad (1)$$

де n, p – концентрації електронів та дірок, $m^*_{n,p}$ та $v_{n,p}$ відповідно ефективні маси та швидкості на поверхні Фермі електронів та дірок, L_b – довжина вільного пробігу при розсіюванні носіїв заряду на межах кристалітів. В припущенні, що ефективна довжина вільного пробігу електронів та дірок є однаковою, для дрібнокристалічних графітових матеріалів виконується співвідношення $L_b << L_{pur}$, L_d, L_{ph}, де L_{pur} довжина вільного пробігу носіїв заряду при розсіюванні на домішках, а L_d – при розсіюванні на дефектах. Падіння величини електроопору при підвищенні температури вище температури рідкого азоту зумовлено збільшенням концентрації носіїв струму з підвищенням температури, оскільки їх розсіювання на межах кристалітів є температурно незалежним процесом.

Як показано в ряді робіт, прикладання гідростатичного тиску вздовж вісі C призводить до зменшення відстані між шарами графіту [8-10]. Величина відносної стисливості вздовж вісі C для графіту складає $\beta = \Delta C / C \Delta p \sim 2 \cdot 10^{-11}\,\text{Па}^{-1}$, де ΔC – зміна розміру вздовж вісі C, C – початковий розмір вздовж вісі C, Δp – прикладений тиск [10]. Таким чином, прикладання тиску ~ 1.2 ГПа вздовж вісі C зразка ДАГ приводить до зменшення відстані між шарами графіту на величину ~ 0.008 нм. Тобто, міжплощинна відстань зменшується з значення $d_{002} = 0.340$ нм до значення $d_{002} = 0.332$ нм, що є дещо меншим, ніж значення міжплощинної відстані в високо орієнтовному піролітичному графіті (ВОПГ). Таке зменшення міжплощинної відстані в ДАГ при прикладанні гідростатичного тиску, вочевидь, приводить до збільшення перекриття між валентною зоною та зоною провідності, яке для графіту ДГА складає $\Delta E \sim 0.002$ еВ.

Як відомо, електронний спектр графіту описується в рамках моделі Слончевського-Вейсса-Макклюра [11], згідно з якою закон дисперсії можна спрощено записати у вигляді:

$$E_{\pm} = 2\gamma_2 \cos^2 \xi \pm \hbar^2 k^2 / 2m^*(\xi) \qquad (2)$$

$$2m^*(\xi) = \frac{4}{3} \cdot (\hbar / a_0)^2 \cdot (\gamma_1 / \gamma_0^2) \cos \xi \qquad (3)$$

де a_0 – вектор елементарної трансляції, $a_0 = 0.246$ нм, γ_0 – резонансний інтеграл для π-орбіталей найближчих сусідніх атомів, γ_1 – енергія взаємодії ідентично розміщених атомів в сусідніх графітових шарах, γ_2 – енергія взаємодії зміщених атомів вуглецю в сусідніх графітових шарах. З (2) та (3), враховуючи, що енергія Фермі визначається як $E_F = (4/3)\gamma_2$, можна визначити величину екстремального перерізу діркової частини поверхні Фермі:

$$S_d = (4/3)^2 \cdot (\pi / a_0^2) \cdot (\gamma_1 \gamma_2 / \gamma_0^2) \qquad (4)$$

Вираз для аналогічного перерізу електронної поверхні відрізняється тільки значенням величини коефіцієнту при $\gamma_1\gamma_2/\gamma_0^2$. Для того, щоб визначити деформацію електронного спектру графіту при зміні міжплощинної відстані, необхідно знати залежність від тиску всіх параметрів, які входять до рівнянь (2) та (3). З рентгенівських досліджень стисливості графіту до величини 1.6ГПа відомо, що зміною при таких тисках параметру a_0 в порівнянні із зміною міжплощинної відстані можна знехтувати. Тому вважається, що параметр γ_0 в інтервалі тисків, при яких проводилися дослідження, не залежить від тиску. В роботі [12] досліджувався ефект Шубнікова де Гааза в ВОПГ з метою отримання величини площі екстремального перерізу поверхні Фермі при різних тисках. З проведених досліджень були розраховані значення γ_2, які складають при відсутності прикладеного гідростатичного тиску $\gamma_{20} = 0.0196$ еВ, при прикладеному тиску 0.8ГПа $\gamma_{28} = 0.0225$ еВ, відповідно. Також були визначені величини енергії Фермі: при нульовому тиску $E_{F0} = 0.026$ еВ, при тиску 0.8 ГПа $E_{F8} = 0.030$ еВ. Таким чином, результати роботи прямо вказують на збільшення перекриття валентної зони та зони провідності при прикладанні тиску вздовж вісі C. Дійсно, перекриття валентної зони та зони провідності в графіті визначається як $\Delta E = 2\gamma_{20}$. При зростанні прикладеного тиску від 0 до 0.8 ГПа величина перекриття збільшується від 0.0392 еВ до 0.0450 еВ.

Скористаємось результатами роботи [12] для оцінки зміни перекриття валентної зони і зони провідності при дії гідростатичного тиску в ДАГ. Будемо вважати в першому наближенні, що зміна параметру γ_2 при прикладанні тиску вздовж вісі C відбувається лінійно відносно тиску. Оцінимо значення відносної зміни параметра γ_2 при прикладанні тиску для ВОПГ: $\chi = \Delta\gamma_2 / \gamma_{20} \Delta p$, де $\Delta\gamma_2$ – зміна параметру перекриття при прикладанні тиску, γ_{20} – значення параметру γ_2 при нульовому тиску, Δp – прикладений тиск, $\chi = 1.85 \cdot 10^{-10}\,\text{еВ}^{-1}$. Використаємо отримане значення коефіцієнту χ для оцінки зміни параметру γ_2, значення перекриття валентної зони і зони провідності ΔE, а також значення енергії Фермі E_F для ДАГ при прикладанні тиску 1.2 ГПа. Проведені розрахунки дають наступні значення, відповідно: $\gamma_{212} = 1.22 \cdot 10^{-3}$ еВ, $\Delta E_{12} = 2.44 \cdot 10^{-3}$ еВ, $E_{F12} = 1.63 \cdot 10^{-3}$ еВ. Таким чином, прикладання тиску 1.2 ГПа вздовж вісі C для зразків дрібнокристалічного графіту приводить до збільшення перекриття валентної зони і зони провідності і, відповідно, до зміщення рівня Фермі приблизно на 20 % в порівнянні з не навантаженим зразком. Оцінимо, чи корелює така зміна енергії Фермі із зміною значення питомого опору зразка ДАГ при навантаженні. Як випливає з рисунку 2, зміна величини питомого електроопору при навантаженні зразка ДАГ до 1.2 ГПа складає ~ 30 %, що непогано співпадає із значенням зміщення рівня Фермі. Проте, відмітимо, що зміна питомого опору зразка ДАГ при навантаженні відбувалася нелінійно відносно тиску, а стрибком при досягненні прикладеного тиску ~ 1 ГПа.

Таким чином, зменшення питомого електроопору в зразках графіту ДАГ при прикладанні гідростатичного тиску пов'язано із збільшенням перекриття

між валентною зоною та зоною провідності, що приводить до зростання концентрації вільних носіїв заряду. Зменшення відстані між шарами графіту під тиском і, відповідно, збільшення перекриття валентної зони і зони провідності є процесом незворотнім: при знятті навантаження електроопір дещо зростає, але не набуває початкового значення.

Electrical Conductivity of Fine Crystalline Graphite under the Influence of the Hydrostatic Pressure

I.V. Ovsiienko, L.Yu. Matzui, O.I. Prokopov, O.V. Zhuravkov

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

It was investigated the influence of hydrostatic pressure on the electrical conductivity of crystalline graphite in temperature range (77-293) K. It was revealed that the reducing of electrical resistivity in specimens of fine crystalline graphite under the action of hydrostatic pressure is due to increasing of overlap between valence and conduction bands that leads to increase of the concentration of free charge carriers. The change of the overlap of valence and conduction bands was estimated. It is shown the decrease of the distance between the graphite layers under pressure is irreversible process, when load is remove the electric resistance increases slightly, but does not acquire the initial value.

Keywords: Fine crystalline pyrolytic graphite, Mechanical load, Electrical conductivity, Fermi energy.

Электропроводимость мелкокристаллического графита при воздействии гидростатического давления

И.В. Овсиенко, Л.Ю. Мацуй, А.И. Прокопов, А.В. Журавков

Киевский национальний университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

Исследовано влияние гидростатического давления на электропроводность мелкокристаллического графита в интервале температур (77-293) К. Показано, что уменьшение удельного электросопротивления в образцах мелкокристаллического графита при воздействии гидростатического давления связано с увеличением перекрытия между валентной зоной и зоной проводимости, что приводит к росту концентрации свободных носителей заряда. Оценено изменение перекрытия валентной зоны и зоны проводимости. Установлено, что уменьшение расстояния между слоями графита под давлением является процессом необратимым: при снятии нагрузки электросопротивление несколько возрастает, но не достигает первоначального значения.

Ключевые слова: Мелкокристаллический пиролитический графит, Механические нагрузки, Электропроводность, Энергия Ферми.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. А.И. Лутков, *Тепловые и электрические свойства углеродных материалов* (Москва: Металлургия: 1990) (A.I. Lutkov, *Teplovyye i elektricheskiye svoystva uglerodnykh materialov* (Moskva: Metallurgiya: 1990)).
2. Bingbing Liu, B. Sundqvist, O. Andersson, T. Wa Êgberg, E.B. Nyeanchi, X.-M. Zhu, Guangtian Zou, *Solid State Commun.* **118**, 31 (2001).
3. R. Falconi, J.A. Azamar, R. Escudero, *Solid State Commun.* **129**, 569 (2004).
4. M.V. Kondrin, V.V. Brazhkin, A.A. Pronin, A.G. Lyapin, A.V. Sidorov, V.I. Bugakov, S.V. Popova, V.L. Solozhenko *JETP Lett.* **88**, 54 (2008).
5. Л.Ю. Мацуй, А.М. Коцюба, *Вісник Київського університету, Серія: Фізико-математичні науки*, вип № 1, 342 (1999) (L.Yu. Matsuy, V.M. Kotsyuba, *Visnyk Kyyivs'koho univer-sytetu, Seriya: Fizyko-matematychni nauky*, No 1, 342 (1999)).
6. L.Yu. Matzui, L.L. Vovchenko, S.V. Litvinenko, A.N. Kotsuba, *Inorg. Mater.* **34**, 1222 (1988).
7. І.В. Овсієнко Л.Л. Вовченко, Л.Ю. Мацуй, *Вуглецеві матеріали та інтеркальовані сполуки на їх основі* (Київ: Наукова думка: 2009) (I.V. Ovsiyenko L.L. Vovchenko, L.Yu. Matsuy, *Vuhletsevi materialy ta interkal'ovani spoluky na yikh osnovi* (Kyiv: Naukova dumka: 2009)).
8. O.E. Andersson, B. Sundqvist, *Sol. Stat. Commun.* **65**, 735 (1988).
9. S. Matsuzaki, T. Kyouda, M. Arimitsu, M. Sano, *Synthetic Met.* **34**, 359 (1989).
10. O.E. Anderson, M. Lelaurain, J-F. Marêché, E. McRae, B. Sundqvist, *Synthetic Met.* **34**, 187 (1989).
11. J.-C. Charlier, J.-P. Michenaud, X. Gonze, *Phys. Rev. B* **46**, 4531 (1992).
12. Е.С. Ицкевич, Л.С. Фишер, *Письма в ЖЭТФ* **5**, 141 (1967) (Ye.S. Itskovich, L.S. Fisher, *JETP Lett.* **5**, 141 (1967)).