

УДК 539

Овсієнко І. В.<sup>1</sup>, к.ф.м.н.  
Лазаренко О.А.<sup>1</sup>, к.ф.м.н.  
Мацуй Л. Ю.<sup>1</sup>, д.ф.м.н.  
Прокопов О.І.<sup>1</sup>, студент

## Особливості електроопору інтеркальованих сполук графіту з бромом та хлоридом йоду в області структурних фазових перетворень в шарі інтеркалянту

В роботі досліджено аномальні зміни електроопору для інтеркальованих сполук графіту з хлоридом йоду та бромом в температурній області фазових переходів в шарі інтеркалянту. Показано, що дані аномалії пов'язані як зі зміною рухливості носіїв заряду в області фазових переходів, так і з виникненням "рідини мобільних іонів".

Ключові слова: інтеркальовані сполуки графіту, електроопір, фазові перетворення

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03680, м. Київ, пр. Глушкова 4д, e-mail: [ovsienko@univ.kiev.ua](mailto:ovsienko@univ.kiev.ua)

I. V. Ovsienko<sup>1</sup>, Ph D  
O.A. Lazarenko<sup>1</sup>, Ph D  
L. Y. Matzui<sup>1</sup>, Dr. Sci.  
O.I. Prokopov<sup>1</sup>, stud.

## Resistivity features in intercalated graphite compounds with bromine and iodine chloride in the region of structural phase transitions in the layer of intercalant

In the paper anomalous changes of resistivity in graphite intercalated compounds with iodine chloride and bromine are investigated in the phase transition temperature interval. It is shown that these anomalies are caused by the change of carriers mobility in the phase transitional interval as well as by the origin of "mobile ions liquids"

Key Words: intercalated graphite compounds, electrical resistance, phase transition

<sup>1</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv, 03680, Kyiv, Glushkova st., 4d, e-mail: [ovsienko@univ.kiev.ua](mailto:ovsienko@univ.kiev.ua)

Статтю представив член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. Макара В.А.

### 1. Вступ

Інтеркальовані сполуки графіту (ІСГ) є природними двовимірними електронними системами, в яких носії струму переміщуються переважно у напрямку, паралельному площинам графіту. При температурі синтезу ІСГ введена речовина (інтеркалянт), зазвичай, являє собою двовимірну рідину або газ. Цілком очевидно, що зміна термодинамічних умов — температури, тиску — повинні призводити до зміни характеру впорядкування молекул інтеркалянту в шарі.

Дослідження впливу змінних температурних полів на динаміку структурно-фазових перетворень широко вивчалися на прикладі ІСГ з хлоридом сурми [1]. Так в області температур фазових перетворень спостерігається аномальна зміна електроопору як паралельно, так і перпендикулярно графітовим площинам [2]. Аномалії в температурних залежностях електроопору спостерігаються не лише для ІСГ на основі впорядкованого та дрібнокристалічного графітів з  $SbCl_5$ , але й для ІСГ на основі цих графітів з іншими хлоридами та галогенами,

зокрема, хлоридами йоду і алюмінію та бромом [3].

Проте, не зважаючи на окремі дані по дослідженню електроопору в ІСГ з хлоридами йоду та бромом на основі впорядкованих графітів, в літературі відсутні дані про систематичні дослідження динаміки фазових перетворень в ІСГ на основі дрібнокристалічних графітів під дією змінних температурних полів, а також вплив фазових переходів на електричні властивості даних ІСГ.

Метою даної роботи було дослідження температурної залежності електроопору інтеркальованих сполук на основі дрібнокристалічного графіту з хлоридом йоду та бромом в області температур  $T=77-293K$  та дослідження аномальної провідності шару внаслідок зміни фазового стану зразка.

### 2. Методика проведення експерименту та характеристика зразків

Для дослідження кінетичних властивостей ІСГ в області фазових переходів були отримані

зразки ІСГ акцепторного типу на основі дрібнокристалічного анізотропного графіту (відстань між сусідніми шарами графіту  $d_{002} = 0.340$  нм, розмір кристаліту вздовж графітових площин  $L_a = 30$  нм, параметр переважної орієнтації кристалітів  $p = 10^3$ ) з хлоридом йоду (Гр-ICl) та бромом (Гр-Br<sub>2</sub>). Стадія  $S$  отриманих сполук була визначена за експериментальними

даними по зміні маси в результаті інтеркалювання та за даними рентгенівської дифракції.

Параметри процесу інтеркаляції та стадія отриманих сполук наведені в таблиці 1.

Як видно з таблиці, при вказаних параметрах процесу інтеркаляції були отримані інтеркальовані сполуки другої стадії.

Таблиця 1

Умови, час синтезу та стадія  $S$  отриманих зразків ІСГ

N	Інтерк.	$T_{Гр}$ ,	$T_{інтер}$ ,	Час інтер. $t$ ,	$S$ , з даних по	$S$ , з даних по рент.
		К	К			
1.	ICl	297	297	48	1.26	2
2.	Br <sub>2</sub>	318	318	48	1.32	2

Вимірювання електричного опору зразків ІСГ проводилося стандартним чотирьохзондовим методом на постійному струмі. Для вимірювання електроопору використовувалася спеціальна автоматизована установка. Установка складається з штоку із закріпленим в спеціальному пристрої зразком, аналогово-цифрового перетворювача (АЦП), персонального комп'ютера, з'єднувальних кабелів, блоку перемикання напрямку струму з стабілізуючим джерелом напруги. Зміна температури зразка забезпечується шляхом занурення штоку зі зразком в посуд Д'юара з рідким азотом. У блоці перемикання розміщене стабілізуюче джерело постійної напруги +5В і резистори: баластний резистор  $R$  номіналом 1 кОм, який обмежує струм у колі, та еталонний резистор  $R_e$  опором 1 Ом. В АЦП надходить напруга від зразка  $U_{Rx}$  та термопари  $U_T$ , які знаходяться в штоці, та від еталонного опору  $U_{Re}$ , який розміщено в блоці перемикання. Для уникнення впливу паразитних ЕРС вимірювання опору зразка виконується при проходженні струму у двох напрямках – прямому (+) і зворотньому (-). Для зміни напрямку струму у колі в блоці перемикання встановлено реле типу РЕС47 зі схемою управління, що перемикає реле по сигналу, який надходить з АЦП. Використання автоматизованої установки для вимірювання електроопору дозволило знизити похибку вимірювання електроопору до 0.05%.

### Експериментальні результати

За методикою, наведеною вище, були проведені дослідження температурних залежностей електроопору паралельно графітовим площинам в інтервалі температур 77-300 К для зразків Гр- ICl та Гр-Br<sub>2</sub>.

Вимірювання температурних залежностей електроопору проводили в двох режимах: нагрівання від 77К до кімнатної температури та охолодження від 290К до 77К.

На рисунках 1 та 2 наведено температурні залежності питомого електроопору  $\rho(T)$  для обох зразків ІСГ в режимах нагрівання та охолодження.

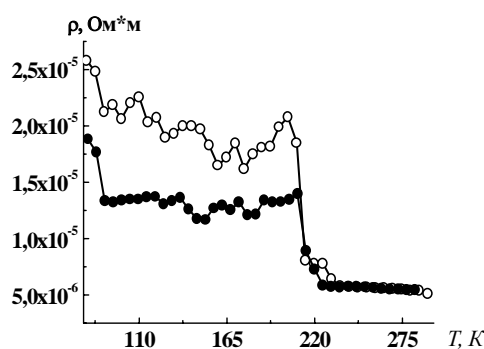


Рис. 1. Залежність  $\rho(T)$  для зразка Гр-ICl при охолодженні (o) та нагріванні (•).

Як видно з рисунків, для зразка Гр-Br<sub>2</sub> в області температур, що досліджувалися, спостерігається, в цілому, зростання

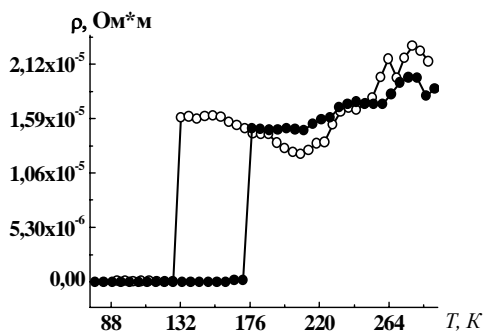


Рис. 2. Залежність  $\rho(T)$  для зразка Гр- Br<sub>2</sub> при охолодженні (●) та нагріванні (○).

питомого опору при збільшенні температури.

Такий хід температурної залежності питомого електроопору є типовим для ІСГ акцепторного типу низьких стадій. Як відомо, ІСГ низьких стадій являють собою вироджені провідники з одним типом носіїв заряду і металічним характером провідності. Для ІСГ другої стадії з хлоридом йоду спостерігається незначне зменшення питомого електроопору при зростанні температури. Такий характер температурної залежності питомого електроопору спостерігається для ІСГ низьких стадій в тому випадку, коли в якості вихідного для інтеркалювання використовувався графіт з низьким ступенем структурної досконалості або коли термодинамічні умови процесу інтекаляції були такими, що спричинили дуже інтенсивний процес інтеркалювання. Це приводить до утворення значної кількості дефектів в ІСГ в процесі інтекаляції.

Як видно з рисунків, для обох зразків спостерігався аномальний хід температурної залежності  $\rho(T)$  в області температур 125-230К, який виражався в різкій зміні величини питомого опору. Так для зразка Гр- ІС1 при охолодженні питомий опір зріс в 2.3 рази, а при нагріванні величина питомого опору зменшилась в 1.5 рази, причому, стрибок опору як при охолодженні, так і при нагрівання спостерігався при одній і тій же температурі ~ 213К.

Для зразка Гр-Br<sub>2</sub> різкий стрибок величини питомого опору є ще більшим: для режиму охолодження питомий опір зменшується в 80 разів, а при нагріванні зростає в 50 разів. Причому, на відміну від зразка ІСГ з хлоридом йоду, в зразку з бромом стрибок питомого опору при різних режимах спостерігається при різних температурах: при охолодженні – при температурі 171К, при нагріванні - при температурі 126 К.

Для виявлення закономірностей зміни електроопору в області температур фазового переходу були проведені дослідження температурних залежностей електроопору при одному напрямку струму: прямому -  $R^+ = U_x^+ / U_e^+ R_e$  та зворотньому -  $R^- = U_x^- / U_e^- R_e$ .

Результати досліджень залежностей електроопору при двох протилежних напрямках струму для зразка Гр-ІС1 наведено на рисунках 3-6.

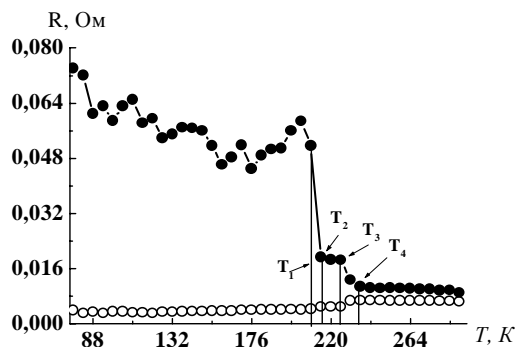


Рис. 3. Залежності  $R^+(T)$ (○) та  $R^-(T)$ (●) для зразка Гр- ІС1 при охолодженні,  $T_i$  – температури фазових перетворень.

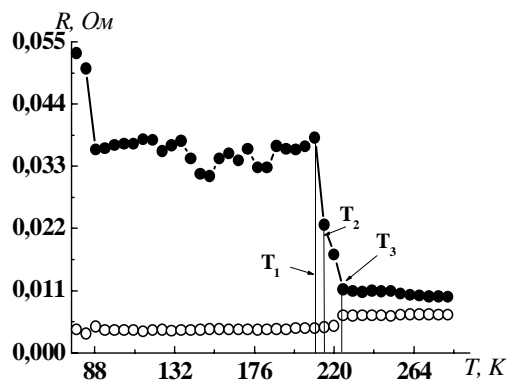


Рис. 4. Залежності  $R^+(T)$ (○) та  $R^-(T)$ (●) для зразка Гр-ІС1 при нагріванні,  $T_i$  – температури фазових перетворень.

Як впливає з рисунків, в температурних залежностях електроопору спостерігається ряд закономірностей. Залежності електроопорів  $R^+(T)$  та  $R^-(T)$  від температури як при охолодженні, так і при нагріванні, мають подібний характер. При температурі вище 236К опір слабо залежить від температури, відношення  $R/R^+$  є сталим і складає приблизно 1.6. При температурі  $T_4 = 236$  К

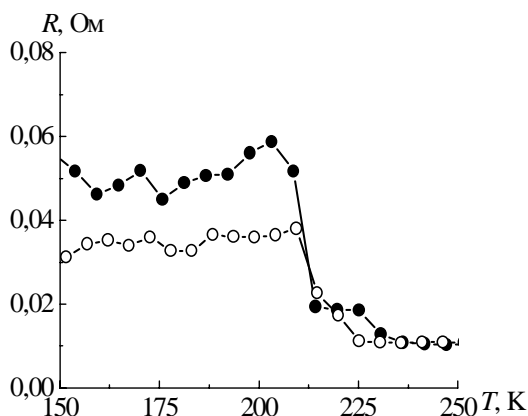


Рис. 5. Залежність  $R(T)$  для зразка Гр - ІС1 при охолодженні (●) та нагріванні (○).

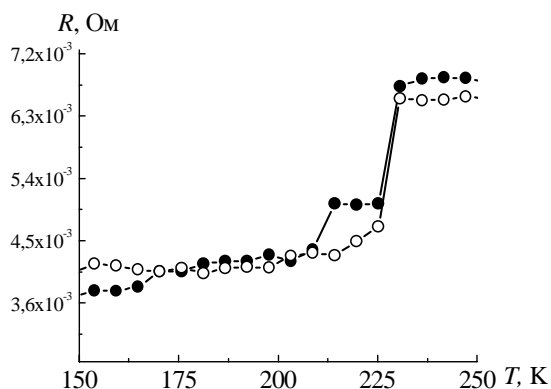


Рис. 6. Залежність  $R^+(T)$  для зразка Гр - ІС1 при охолодженні (●) та нагріванні (○).

спостерігається перший стрибок опору, причому,  $R^-$  зростає стрибком, а  $R^+$  незначно зменшується. Така зміна опору спостерігається до температури  $T_3 = 223$  К. В інтервалі від  $T_2 = 213$  К до

$T_3 = 223$  К опір знову не залежить від температури, а при зменшенні температури від  $T_2 = 213$ К до  $T_1 = 210$ К опір знову стрибком змінюється.  $R^-$  зростає таким чином, що загальне відношення опору  $R^-$  при температурах кінця і початку фазового перетворення складає  $R_{210}^- / R_{236}^- = 4.70$ . Опір  $R^+$  зменшується незначно: відношення  $R_{210}^+ / R_{236}^+ = 0.63$ . При подальшому зменшенні Така зміна опору спостерігається до температури  $T_3 = 223$  К. В інтервалі від  $T_2 = 213$  К до  $T_3 = 223$  К опір знову не залежить від температури, а при зменшенні температури від  $T_2 = 213$ К до  $T_1 = 210$ К температури  $R^-$  продовжує зростати так, що відношення  $R_{77}^- / R_{210}^-$  складає 1.45, а  $R^+$  дуже слабо зменшується,  $R_{77}^+ / R_{210}^+ = 0.71$ . Відношення  $R^-$  до  $R^+$  при  $T = 77$ К складає 18.04.

Аналогічні закономірності спостерігаються в температурних залежностях  $R(T)$  та  $R^+(T)$  в режимі нагрівання. Суттєвою відмінністю є те, що в режимі нагрівання двостадійність фазового переходу не є яскраво вираженою: в інтервалі температур від 210 К до 225 К, в якому відбувається фазове перетворення, відсутня ділянка, на якій опір є незалежним від температури, що спостерігається в залежностях  $R(T)$  та  $R^+(T)$  в режимі охолодження. Це яскраво видно на рис. 5 та рис. 6, на яких наведені зміни  $R(T)$  та  $R^+(T)$  в режимах охолодження та нагрівання. Як впливає з цих рисунків, в області фазового переходу в інтервалі температур від 210К до 236К спостерігається гістерезис в залежностях  $R(T)$  та  $R^+(T)$ . Основні параметри залежностей  $R(T)$  та  $R^+(T)$  при двох режимах вимірювання для зразка Гр-ІС1 наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

Основні параметри залежностей  $R(T)$  та  $R^+(T)$  при двох режимах вимірювання для зразка Гр-ІС1

Режим вимір.	$T$ початку ф.п., К	$T$ кінця ф.п., К	$R_{77}^- / R_{77}^+$	$R_{293}^- / R_{293}^+$
$R^- \downarrow$	210	236	18.04	1.6
$R^- \uparrow$	210	225	12.93	1.5
$R^+ \downarrow$	210	236	-	-
$R^+ \uparrow$	210	225	-	-

На рисунках 7 – 10 наведено залежності  $R(T)$  та  $R^+(T)$ , отримані при охолодженні та нагріванні для зразка Гр-Br<sub>2</sub>.

Для зразка Гр-Br<sub>2</sub> при кімнатній температурі значення  $R(T)$  та  $R^+(T)$  є різними, причому для  $R^-$  спостерігається

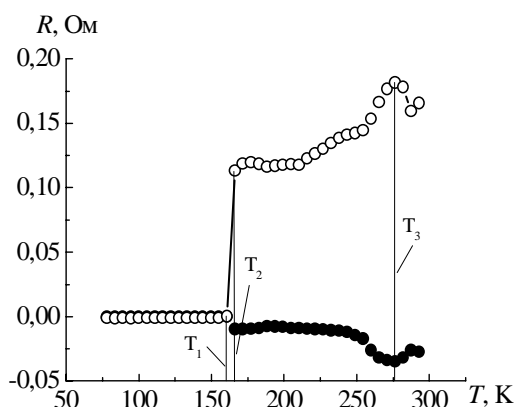


Рис. 7. Залежності  $R^+(T)$ ( $\circ$ ) та  $R^-(T)$ ( $\bullet$ ) для зразка Гр–Вг<sub>2</sub> при охолодженні,  $T_i$  - температури фазових переходів.

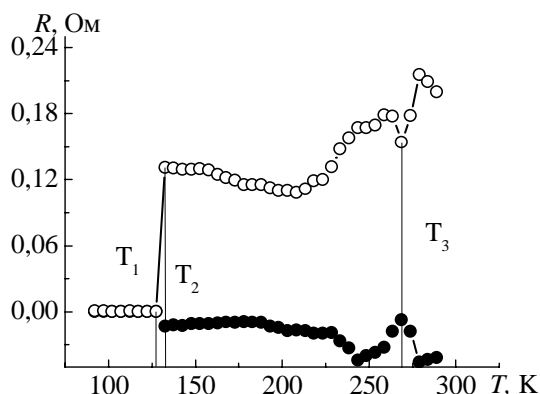


Рис. 8. Залежності  $R^+(T)$ ( $\circ$ ) та  $R^-(T)$ ( $\bullet$ ) для зразка Гр–Вг<sub>2</sub> при нагріванні,  $T_i$  - температури фазових переходів.

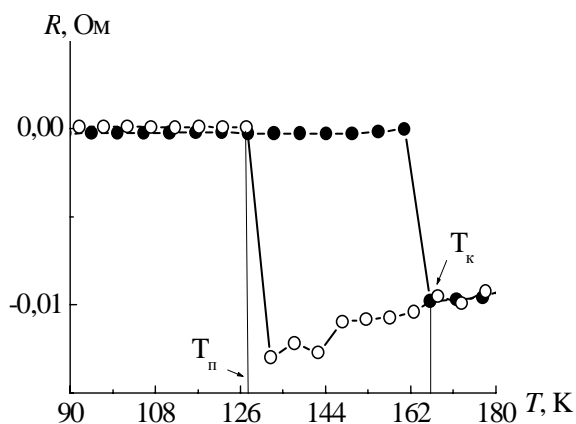


Рис. 9. Залежність  $R(T)$  для зразка Гр – Вг<sub>2</sub> при охолодженні ( $\bullet$ ) та нагріванні ( $\circ$ ).

від'ємне значення, що вказує на виникнення в зразку при даному напрямку струму зустрічної ерс, яка перевищує за абсолютним значенням падіння напруги на зразку. При зниженні температури величина  $R^+$  зменшується, а  $R^-$  зростає. При цьому в області температур  $T = 276.5$  К на залежностях як  $R(T)$  так і  $R^+(T)$  спостерігаються локальний мінімум (максимум), які пов'язані, вочевидь, з структурними перебудовами в шарі інтеркалянту.

В інтервалі температур від 160 К до 166 К при охолодженні і від 127 К до 131 К при нагріванні спостерігається стрибок величин  $R^-$  і  $R^+$ , так що відношення величин опорів при температурах початку та кінця стрибка при охолодженні складає  $R_n^+ / R_k^+ \downarrow = 540$  та  $R_n^- / R_k^- \downarrow = 35.44$ , при нагріванні  $R_n^+ / R_k^+ \uparrow = 1308$ , а  $R^-$  взагалі змінює знак, що вказує на зникнення після стрибка зустрічної ерс. При подальшому зниженні температури величини  $R(T)$  та  $R^+(T)$  практично співпадають і дуже незначно зменшуються.

З рис. 9 та 10 випливає, що для  $R(T)$  та  $R^+(T)$  в циклі охолодження - нагрівання спостерігається гістерезис в інтервалі температур (127-166) К.

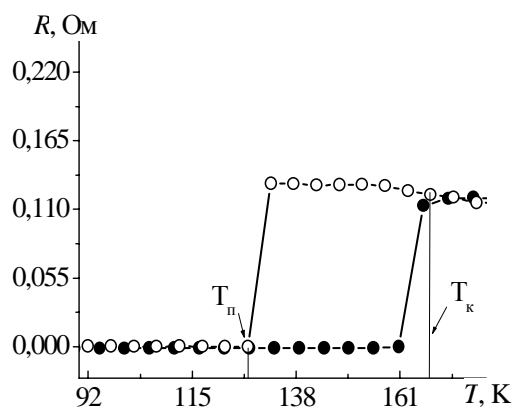


Рис. 10. Залежність  $R^+(T)$  для зразка Гр – Вг<sub>2</sub> при охолодженні ( $\bullet$ ) та нагріванні ( $\circ$ ).

Основні параметри залежностей  $R(T)$  та  $R^+(T)$  при двох режимах вимірювання для зразка Гр–Вг<sub>2</sub> наведено в таблиці 3.

Таблиця 3

Основні параметри залежностей  $R^-(T)$  та  $R^+(T)$  при двох режимах вимірювання для зразка Гр-Br<sub>2</sub>

Режим вимір.	Т початку ф.п.,	Т кінця ф.п.,	$ R_{77}^+ - R_{77}^- $	$ R_{293}^+ - R_{293}^- $
	К	К		
R <sup>-</sup> ↓	160	166	1.47	193
R <sup>-</sup> ↑	127	131	0.57	241.3
R <sup>+</sup> ↓	160	166	-	-
R <sup>+</sup> ↑	127	131	-	-

### 3. Аналіз експериментальних результатів

Як було сказано вище, фазові перетворення в шарах інтеркалянту приводять до появи аномальних температурних залежностей кінетичних властивостей ІСГ. Зокрема, в температурній залежності електроопору при температурі, при якій відбуваються фазові перетворення в шарі інтеркалянту, спостерігаються локальні екстремуми, зміни нахилу залежностей, різкі стрибки величини електроопору.

Розглянемо чинники, які можуть зумовити зміну електроопору зразка ІСГ при фазових перетвореннях в шарі інтеркалянту.

Згідно з двовимірною моделлю електронної структури акцепторних ІСГ Бліновського [4] весь додатковий заряд, який передається від інтеркалянту до шарів графіту, в основному, концентрується на сусідніх з шарами інтеркалянту шарах графіту. Об'ємна концентрація носіїв струму  $n_{in}$  в “металевому сандвічу”, який утворюється шаром інтеркалянту та сусідніми з ним шарами графіту, визначається, переважно, часткою заряду  $f$ , яка передається шарами графіту від однієї молекули інтеркалянту [5]:

$$n_{in} = f(N_c / Sp)(d_{002} / d_s) \quad (1)$$

де  $N_c$  - концентрація атомів вуглецю, яка є значно більшою, ніж власна концентрація електронів та дірок у чистому графіті,  $p$  – стехіометричний індекс у формулі ІСГ  $C_pA$ ,  $d_s$ - відстань між шарами графіту, між якими присутній шар інтеркалянту.

Положення рівня Фермі для сполук низьких стадій є прямо пов'язаним з концентрацією дірок, а отже з коефіцієнтом передачі заряду  $f$  [4]:

$$E_F = \gamma_0 \left( \sqrt{3\pi} f / pS \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

Електроопір ІСГ другої стадії в рамках двовимірної моделі електронної структури можна записати у вигляді:

$$\rho = \frac{\pi h \cdot I_s}{e^2 k_F} \cdot \left( \frac{1}{L_b} + \frac{1}{L_{ph}(T)} \right) \quad (3)$$

де  $I_s$  - період ідентичності, тобто, відстань між двома найближчими шарами інтеркалянту в напрямку вісі  $C$ ,  $L_b$  – довжина вільного пробігу носіїв заряду при розсіюванні на межах кристалітів, де  $L_T$  – довжина вільного пробігу при температурно-залежних механізмах розсіювання носіїв заряду, якими є розсіювання на фонах графіту та інтеркалянту,  $\gamma_0$ - резонансний інтеграл для сусідніх атомів вуглецю,  $k_F$  - фермівський хвильовий вектор.

Таким чином, згідно з (2) та (3), при фазових перетвореннях електроопір може змінитися за рахунок таких процесів:

1) зміна концентрації носіїв заряду, яка безпосередньо пов'язана з часткою заряду  $f$ , який передає одна молекула інтеркалянту графітовим шарам;

2) зміна характеру розсіювання носіїв заряду, тобто зміна довжини вільного пробігу носіїв заряду, викликана зміною фононного спектру інтеркалянту внаслідок структурної перебудови шару інтеркалянту. При структурній

перебудові може змінюватись характер впорядкування інтеркалянту в шарі, тобто, відбуватися перехід від одного типу “квазікристалічної структури” до іншої, наприклад, перехід від неспіврозмірної до співрозмірної решітки, або перехід інтеркалянту із «квазікристалічного» в «квазірідкий» стан;

3) зміна електроопору шару інтеркалянту.

Температурна залежність електроопору ІСГ низьких стадій зумовлена температурною залежністю механізмів розсіювання носіїв заряду, оскільки концентрація носіїв заряду в ІСГ низьких стадій не залежить від температури. Провідність ІСГ визначається, в основному, провідністю збагачених додатковим зарядом сусідніх з шарами інтеркалянту шарів графіту. Електропровідність шару інтеркалянту на декілька порядків менша, ніж електропровідність шарів графіту.

Будь-яке структурне перетворення в шарі інтеркалянту, при якому відбувається перехід від однієї “квазікристалічної” структури до іншої, не може приводити до зміни частки переданого заряду від молекул інтеркалянту до графітових шарів, тобто не змінює величини коефіцієнту акомодатії  $f$ , а тільки змінює величину рухливості носіїв заряду за рахунок зміни ефективного часу релаксації носіїв заряду при розсіюванні на фонах графіту та інтеркалянту. Якщо в шарі інтеркалянту відбувається перехід з “квазікристалічного” до “квазірідкого” стану, то в цьому випадку інтеркалянт являє собою “рідину мобільних іонів”, що заповнює простір між двома шарами графіту. При накладанні постійного електричного поля або при виникненні градієнта температур в ІСГ може спостерігатися перенос іонів, який викликає їх нерівномірний розподіл. Об’ємний заряд, що накопичується в області контакту, приводить до зміни ефективної провідності шару, тобто виникає іонно-релаксаційна міграційна поляризація.

Одним з проявів фазових перетворень в температурній залежності електроопору є поява в околі температури фазових перетворень гістерезису між циклами нагрівання та охолодження. Існування гістерезису вказує на те,

що важливим є питання швидкості проведення циклів охолодження та нагрівання зразків. Детальні рентгеноструктурні дослідження показали, що утворення “квазікристалічної” структури шару інтеркалянту можливе лише при повільному охолодженні зразка ІСГ. При “швидкому” охолодженні (більше 2К/хв) не відбувається формування “квазікристалічної” структури, а інтеркалянт переходить із “квазірідкого” в “квазіаморфний” стан. Особливістю “плавлення” підрешітки інтеркалянту є відносно мала швидкість цього процесу. При охолодженні зразка зі швидкістю більше 0.3 К/хв молекули інтеркалянту не встигають утворити “квазікристалічну” решітку, а утворюють дрібнодисперсну структуру. Витримування зразка при температурі, нижчій ніж температура плавлення інтеркалянту, приводить до рекристалізації в шарі інтеркалянту, що в свою чергу зумовлює зменшення електроопору.

Проаналізуємо в рамках приведеної моделі зміни характеру температурної залежності електроопору в області фазових перетворень отримані експериментальні результати. Як відомо, в ІСГ на основі високоорієнтованого піролітичного графіту (ВОПГ,  $d_{002} = 0.335$  нм, площин  $L_a = 300$  нм, параметр переважної орієнтації кристалітів  $p = 10^4$ ) з хлоридом сурми спостерігається фазовий перехід, пов’язаний з плавленням в шарі інтеркалянту при температурі 314К. Цей перехід був зафіксований по різкому зростанню електроопору та термо-ерс в напрямку перпендикулярно графітовим площинам в [3]. Таким чином, можна стверджувати, що різка зміна величини електроопору для зразка Гр-ІС1 в інтервалі температур 210 – 236К пов’язана саме з “плавленням” в шарі інтеркалянту, тобто, з переходом від “квазікристалічного” до “квазірідкого” стану.

Більш складна ситуація спостерігається для зразка Гр-Br<sub>2</sub>. Як було показано в [6], в ІСГ з бромом на основі ВОПГ в залежності від методу отримання, в області температур (240-332)К може спостерігатися цілий ряд фазових перетворень, пов’язаних з переходом в шарі інтеркалянту від неспіврозмірних до

співрозмірних “квазікристалічних” фаз. Такі фазові перетворення відбуваються в сполуці, що досліджується, в інтервалі температур від 293 К до 266К. Про це свідчить наявність в температурній залежності електроопору локальних мінімумів та максимумів. При температурі 166 К спостерігається гігантський стрибок електроопору, величина електроопору зменшується в ~ 1300 разів. Така зміна величини електроопору не може бути пов’язаною із структурними перетвореннями в шарі інтеркалянту, якщо тільки ці перетворення не зумовлені плавленням підрешітки інтеркалянту. Інша причина, яка може приводити до такої значної зміни електроопору, це міжстадійні переходи в ІСГ, тобто, зміна кількості шарів графіту між найближчими шарами інтеркалянту. Такі переходи зумовлюють зміну величини коефіцієнта акомодатії  $f$ , тобто змінюють концентрацію носіїв заряду на рівні Фермі, що приводить до суттєвої зміни величини електроопору.

### Висновки

В результаті проведених експериментальних досліджень температурних залежностей електроопору інтеркальованих сполук на основі дрібнокристалічного графіту з хлоридом йоду та бромом виявлені аномальні зміни електроопору для сполуки Гр-ІС1 при температурі 210-236К та для сполуки Гр-Br2 при температурі 127-166К, пов’язані з фазовими перетвореннями в шарі інтеркалянту.

Показано, що фазові переходи в шарі інтеркалянту від неспіврозмірної до співрозмірної “квазікристалічної” решітки приводять до зміни величини рухливості носіїв заряду за рахунок зміни їх ефективного часу релаксації в температуро-залежних механізмах розсіювання. Фазові переходи в шарі інтеркалянту від “квазікристалічного” до “квазірідкого” стану приводять до зміни ефективної провідності шару за рахунок виникнення “рідини мобільних іонів”

### Список використаних джерел

1. *Ovsienko I.V., Vovchenko L.L., Matzui L.Yu.* Carbon materials and intercalated compounds based on it. – Kyiv: Naukova dumka, 2009. – P. 129. (in Ukrainian).
2. *Kobayashi K., Sugihara K., Oshima H., Tsuzuku T.* C-Axis Thermoelectric Power of Graphite Intercalation Compounds with Iodine Monochloride // *J. Phys. Soc. Jpn.* –1994. - [63](#). - P. 4451-4455G.
3. *Ovsienko I.V., Matzui L.Yu., Vovchenko L.L., Len' T.A., Shcherban' N.M.* The influence of phase transition on thermo electromotive force of graphite intercalated compounds // *Visn., Ser. Fiz.-Mat. Nayky, Kyiv Univ. im. Tarasa Shevchenka.*–2003. -№ 3.- P.345-351. (in Ukrainian).
4. *Blinowski J., Rigaux C.* Electronic properties of graphite intercalation compounds. // *J. Physique.* - V41. - 1980. - N7. - P. 667-674.
5. *Batallan F., Bok J.* The electronic structure of the graphite intercalation compounds. // *Phys. Rev. Lett.*-V-41.-1978.-P.330-336.
6. *Ghosh D., Chung D.D.L.* Two-Dimensional Structure of Bromine Intercalated Graphite // *Mater. Res. Bull.* -1983. – V18, N10. – P. 1179-1189.

Надійшла до редколегії 08.01.13