

УДК 539

Овсієнко І. В., к.ф.-м.н.

**Електро-транспортні властивості
отриманого хімічним методом
нанографіту**

В даній роботі наведено результати експериментальних досліджень температурної та польової залежностей електро- та магнітоопору нанографіту, отриманого хімічним методом з терморозширеного графіту. Показано, що характер температурної залежності електроопору в нанографіті визначається переважним розсіюванням носіїв заряду на межах кристалітів. В області низьких температур, на відміну від вихідного ТРГ, в електро- та магнітоопорі нанографіту має місце прояв квантових ефектів слабкої локалізації та взаємодії носіїв заряду.

Ключові слова: *нанографіт, терморозширений графіт, електроопір, магнітоопір, слабка локалізація*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03680, м. Київ, пр-т. Глушкова 4д,
e-mail: ovsienko@univ.kiev.ua

I. V. Ovsienko, PhD

**Electro-transport properties of obtained by
chemical method nanographite**

This paper presents the experimental researches results of electrical and magnetic resistance temperature and field dependences for nanographite obtained by chemical methods from thermoexfoliated graphite. It is shown that the character of resistance temperature dependence is determined by prevail scattering of charge carriers on the crystallites boundaries. At the low temperatures in contrast to initial thermoexfoliated graphite quantum effects of weak localization and interaction in resistance and magnetoresistance appear.

Key Words: *nanographite, thermoexfoliated graphite, electrical resistance, magnetoresistance, weak localization*

Taras Shevchenko National University of Kyiv,
03680, Kyiv, Glushkova st., 4d,
e-mail: ovsienko@univ.kiev.ua

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

Вступ

Одним з перспективних матеріалів, що може бути використаний в якості наповнювача полімерних композицій, є нанографіт [1]. Нанографіт має структуру, близьку до структури високо орієнтованого графіту, при цьому розміри його частинок не перевищують декількох десятків нанометрів. Частинки нанографіту характеризуються високою структурною анізотропією, що є характерним для високо орієнтованого графіту. Нанографіт може бути отриманий різними методами. Частинки нанографіту утворюються як супутній матеріал в процесі отримання вуглецевих нанотрубок або фулеренів. Нанографіт можна отримати шляхом ультразвукового диспергування терморозширеного графіту [2,3]. В представленій роботі для отримання нанографіту використовувався метод хімічної обробки терморозширеного графіту сильними окислювачами, такими, як розчин перманганату калію в сірчаній кислоті та суміш азотної та сірчаной кислот [4,5].

Метою даної роботи було дослідження електро-транспортних властивостей отриманого хімічним методом з терморозширеного графіту нанографіту.

Методика проведення експерименту та характеристика зразків

В якості вихідного для отримання нанографіту використовувався терморозширений графіт (ТРГ), виготовлений шляхом термо-хімічної обробки [4] природного дисперсного графіту марки ГАК1 завальєвського родовища. Нанографіт виготовлявся з ТРГ при обробці його 1.5М розчином перманганату калію в сірчаній кислоті (зразок 1) та сумішшю сірчаной (98%) та азотної (65%) кислот в співвідношенні 1:3 з кип'ятінням (зразок 2) та без кип'ятіння (зразок 3). Детально методи отримання та структура зразків нанографіту описані в [4,5].

Для вимірювання кінетичних властивостей з порошків нанографіту були отримані об'ємні зразки методом холодного пресування без

зв'язуючого. Розмір зразків складав 15мм×3мм×1мм. Вимірювання електроопору проводилося чотирьохзондовим методом на постійному струмі в інтервалі температур (4.2-293)К. Магнітоопір зразків вимірювався при температурах 77 К та 293 К в магнітному полі до 1.3Т.

Експериментальні результати та обговорення

На рис. 1 наведені температурні залежності електроопору для отриманих за різними методиками зразків нанографіту. Для порівняння на рис. також наведена температурна залежність питомого електроопору для вихідного ТРГ.

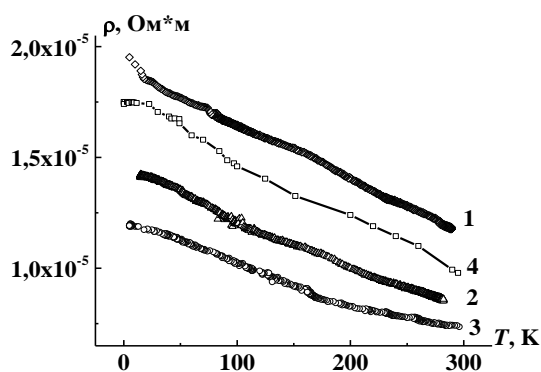


Рис. 1. Залежності $\rho(T)$ для зразків нанографіту (номер кривої відповідає номеру метода отримання в тексті) та для вихідного ТРГ (4)

Як видно з рисунку, значення питомого електроопору для зразка 1 дещо вище значень електроопору для вихідного ТРГ, для зразків 2 та 3 значення питомого електроопору є дещо меншими. Для всіх зразків спостерігається спадаюча залежність питомого електроопору. Відношення $\rho_{4.2}/\rho_{293}$ для зразка 1 складає 1.55, для зразків 2 та 3 – 1.59 та 1.63 відповідно, що є дещо меншим, ніж для вихідного ТРГ (1.77).

Як відомо, графіт відноситься до напівметалів, тобто речовин, які мають невелике перекриття валентної зони та зони провідності. Концентрація вільних носіїв заряду в графіті відносно мала, але при цьому носії заряду мають досить велику рухливість. Для моно-кристалічного графіту концентрація дірок та електронів є рівною. В ТРГ концентрація дірок дещо перевищує концентрацію електронів за рахунок неповного видалення інтеркалянту в процесі терморозширення.

Для провідників, що мають носії заряду двох типів, електропровідність σ визначається як:

$$\sigma = (e \cdot n \cdot \mu_n + e \cdot p \cdot \mu_p), \quad (1)$$

де n, p – концентрації електронів та дірок, а μ_n та μ_p – відповідно їх рухливості.

Температурна залежність провідності визначається температурними залежностями концентрації носіїв заряду та їх рухливостей. Для графіту концентрація носіїв заряду в діапазоні температур (4.2-77)К практично не змінюється, а при зростанні температури вище 77К починає дещо зростати. Рухливість носіїв заряду пропорційна середній довжині вільного пробігу при різних механізмах розсіювання носіїв заряду. В наближенні незалежності різних механізмів розсіювання носіїв заряду обернена величина ефективної довжини вільного пробігу носіїв заряду L_{ef} визначається як:

$$\frac{1}{L_{ef}} = \frac{1}{L_b} + \frac{1}{L_{ph}} + \frac{1}{L_{pur.}} + \frac{1}{L_d}, \quad (2)$$

де $L_{ph}, L_b, L_{pur.}, L_d$ - довжини вільного пробігу при розсіюванні носіїв заряду на фонах (L_{ph}), межах кристалітів (L_b), домішках ($L_{pur.}$) і дефектах (L_d). Параметри $L_b, L_{pur.}, L_d$ є температуро незалежними і для ТРГ складають: $L_{pur.}, L_d \sim 6 \cdot 10^{-8}$ м, $L_b \sim 3 \cdot 10^{-8}$ м, в той час як L_{ph} оцінюється як $\sim 10^{-7}$ м. Таким чином, згідно з (2), ефективна довжина вільного пробігу для ТРГ визначається, в основному, температуро-незалежною величиною довжини вільного пробігу L_b . При зростанні температури вище 77К значення L_{ef} слабо залежить від температури, концентрація носіїв заряду зростає, що приводить до зменшення величини питомого електроопору. При зниженні температури менше 77К, тобто, в тому інтервалі, де концентрація носіїв заряду практично не залежить від температури, питомий електроопір також не повинен залежати від температури, що й спостерігається експериментально.

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:

$$\rho = \frac{\left(\frac{n}{m_n^* v_n} + \frac{p}{m_p^* v_p} \right)^{-1}}{e^2} \cdot \frac{1}{L_b}, \quad (3)$$

де $m_{n,p}^*$ та $v_{n,p}$ відповідно ефективні маси та швидкості на поверхні Фермі електронів та дірок.

Як впливає з рисунку 1, в області температур >77 К для отриманих зразків нанографіту температурна залежність електроопору є близькою до температурної залежності електроопору в ТРГ. При низьких

температурах, на відміну від вихідного ТРГ, в графіті спостерігається аномальне зростання величини питомого електроопору, що особливо яскраво виражено для зразка графіту 1.

Відомо, що для дрібнокристалічних графітів спостерігається аномальна температурна залежність електроопору в області низьких температур, яка може бути пояснена в рамках теорії квантових ефектів слабкої локалізації та електрон-електронної взаємодії носіїв заряду. Вказані ефекти проявляються в системах з слабким впорядкуванням. Згідно з цією теорією [6] поправку до провідності $\Delta\sigma$ за рахунок дії вищевказаних квантових ефектів в двовимірному випадку можна подати як $\Delta\sigma \sim \ln T$.

На рис. 2 наведена залежність $\Delta\sigma = f(\ln T)$, де $\Delta\sigma(T) = \sigma_{\text{експ}}(T) - \sigma_p(T)$, $\sigma_p(T)$ - електропровідність зразка, яка була розрахована в рамках наближення, що в даному інтервалі температур провідність не залежить від температури.

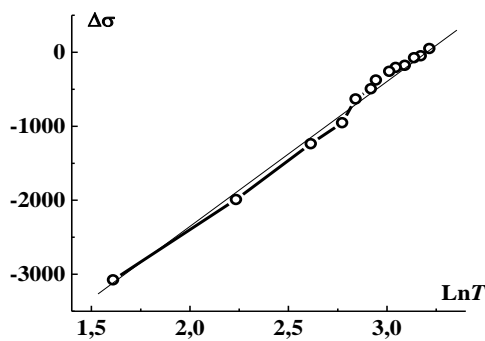


Рис. 2. Залежність $\Delta\sigma = f(\ln T)$ для зразка 1.

Як випливає з рисунку, спостерігається лінійна залежність $\Delta\sigma = f(\ln T)$, що свідчить про можливість реалізації для отриманих графітів квантових ефектів слабкої локалізації та електрон-електронної взаємодії та про двовимірний характер провідності в них.

На рис. 3 наведені залежності магнітоопору отриманого графіту (зразок 1) від величини магнітного поля при двох температурах: 77К та 293К, для порівняння на рис. 4 наведені такі ж залежності магнітоопору для вихідного ТРГ. Як видно з рисунку 4, для ТРГ при зменшенні температури величина магнітоопору зростає, що є характерним для графітів з високим ступенем структурної досконалості.

Залежність магнітоопору графітових матеріалів з двома типами носіїв заряду від величини магнітної індукції B може бути подана, як:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{p}{n} \cdot \mu_n \mu_p B^2, \quad (4)$$

тобто, відносний магнітоопір залежить квадратично від величини магнітної індукції B .

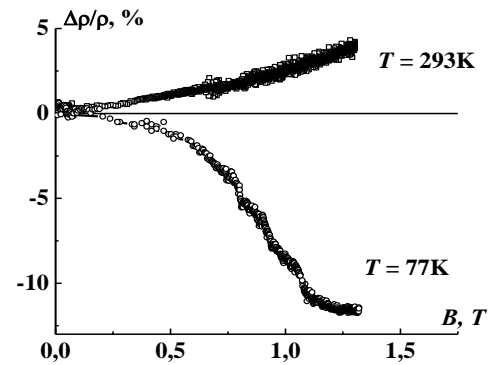


Рис. 3. Залежність $\Delta\rho/\rho(B)$ для зразка 1

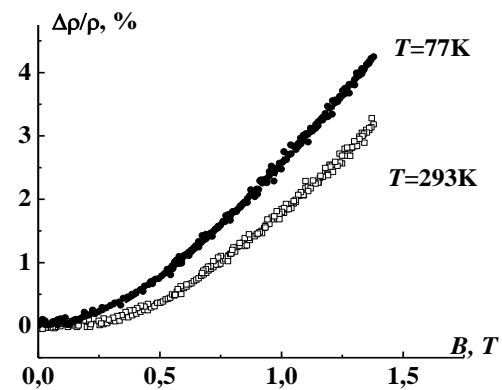


Рис. 4. Залежність $\Delta\rho/\rho(B)$ для зразка ТРГ

На рис. 5 наведена залежність магнітоопору від квадрату магнітної індукції для зразка ТРГ при кімнатній температурі.

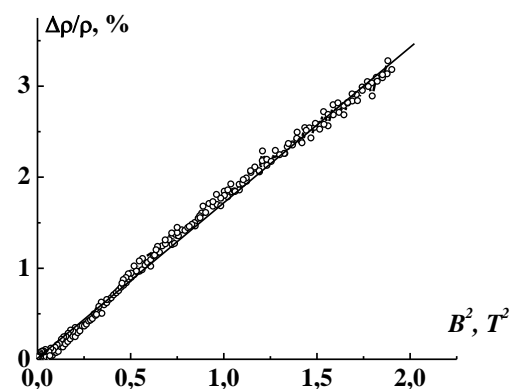


Рис. 5. Залежність $\Delta\rho/\rho(B^2)$ для зразка ТРГ, $T = 293\text{K}$

Як випливає з рисунку, дійсно спостерігається лінійна залежність відносного магнітоопору від квадрату магнітної індукції. Вважаючи, що рухливості електронів і дірок є приблизно однаковими, а відношення p/n

дорівнює 1.2, оцінимо за формулою (4) усереднене значення рухливості. Визначене з експериментальних даних усереднене значення рухливості для ТРГ складає $0.25 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$.

Інший характер залежності магнітоопору від температури спостерігається для зразка графіту #1. При кімнатній температурі залежність є квадратичною (рис. 6, вставка), сама величина магнітоопору є меншою в порівнянні з ТРГ, що пов'язано із зменшення величини рухливості носіїв заряду в графіті за рахунок незначного зменшення розмірів кристалітів. Проте при температурі 77К спостерігається від'ємний магнітоопір, тобто, зменшення електроопору в присутності магнітного поля. Це явище не можна пояснити в рамках класичної теорії.

Як було показано при аналізі електроопору, в області низьких температур для отриманого графіту проявляються квантові ефекти слабкої локалізації та електрон-електронної взаємодії. В рамках теорії слабкої локалізації та електрон-електронної взаємодії загальний магнітоопір можна записати як:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta R}{R} = \frac{R(B) - R(0)}{R(0)} = \left(\frac{\Delta\rho}{\rho} \right)_{\text{кл}} + \left(\frac{\Delta\rho}{\rho} \right)_{\text{д}}, \quad (5)$$

де $R(0)$ – електроопір у відсутності магнітного поля, $R(B)$ – електроопір у магнітному полі напруженістю B . Додаток до магнітоопору, пов'язана з квантовими ефектами слабкої локалізації, для двовимірних систем у випадку слабких полів $\sim B^2$, у випадку сильних полів $\sim \ln B$.

На рис. 6 наведена залежність магнітоопору від B^2 при температурі 77К.

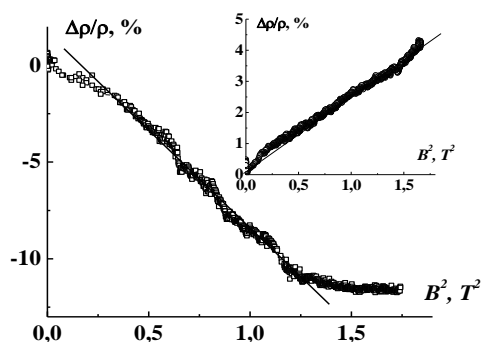


Рис. 6. Залежності $\Delta\rho/\rho=f(B^2)$ для графіту (зразок 1), $T = 77 \text{ К}$ та $T = 293 \text{ К}$ (вставка)

Як видно з рисунку, при магнітному полі до 1.2Т спостерігається лінійна залежність від'ємного магнітоопору від квадрата індукції магнітного поля, що є характерним для прояву ефекту слабкої локалізації носіїв заряду в слабких магнітних полях. При зростанні

магнітного поля вище 1.2Т характер залежності відносного опору від магнітного поля змінюється на логарифмічний. Оцінене з експериментальних даних польової залежності магнітоопору значення усередненої рухливості носіїв заряду складає $0.14 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Це значення усередненої рухливості майже в два рази менше, ніж розраховане значення усередненої рухливості для вихідного ТРГ. Таке зменшення рухливості носіїв заряду, як і прояв в кінетичних властивостях графіту квантових ефектів слабкої локалізації, вказують на зменшення розмірів кристалітів та зростання дефектності структури графіту в процесі обробки його сильними окислювачами.

Висновки

Проведені експериментальні дослідження електро- та магнітоопору виявили, що для отриманих хімічним методом з ТРГ графітів характер температурної залежності електроопору визначається переважним розсіюванням носіїв заряду на межах кристалітів, що є характерним і для вихідного ТРГ. В області низьких температур, на відміну від вихідного ТРГ, в електро- та магнітоопорі має місце прояв квантових ефектів слабкої локалізації та взаємодії носіїв заряду.

Список використаних джерел

1. Ziatdinov A.M. Nanographenes and nanographites: synthesize, structure and electronic properties // Visn. FED RAS. – 2006. - №5. – P.57-64. (in Russian).
2. Iony Yu.V., Tkachev S.V., Byluchev N.A., Gubin S.P. Obtaining of ultradispersion graphite // Inorganic materials. –2011. - 47. -№6. – P.671-677. (in Russian).
3. Vovchenko L, Perets Yu., Ovsienko I., Matzui L., Oliynyk V., Launetz V. Shielding coatings based on carbon-polymer composites // Surface & Coatings Technology.-2012. - 211. –P.196-199.
4. Perets Yu.S., Ovsiienko I.V., Vovchenko L.L., Matzui L.Yu., Brusilovetz O.A., Pundyk I.P. Characterization of nanodispersed graphite // Ukr. J. Phys. - 2012. – 57. – N2. –P.219-223.
5. Ovsiienko I.V., Perets Yu.S., Vovchenko L.L., Kozachenko V.V., Matzui L.Yu. Microstructure of functionalized TEG // Visn., Ser. Fiz.-Mat. Nauky, Kyiv Univ. im. Tarasa Shevchenka.– 2012.-№1.– С. 345- 352. (in Ukrainian).
6. Altshuler B.L., Aronov A.G. To theory of disordered metals in the heavily doped semiconductors // JETPh. – 1979. – 77, №11. – P.2028-2044. (in Russian).

Надійшла до редколегії 24.04.13