

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*М.Е. Белова*

Учет вклада рассеяния носителей заряда на ионах примесей в расчете температурной зависимости удельного электросопротивления позволяет более адекватно моделировать процессы электрической проводимости в графитоподобных углеродных материалах.

*Ключевые слова:* графитоподобные, электропроводность, структурные дефекты, ионизированные примеси.

Интерес к исследованиям углеродных материалов – как известных достаточно давно, так и новых каркасных наноструктур – обусловлен значительным потенциалом прикладного использования [1]. С фундаментальной точки зрения они интересны благодаря уникальности своей электронной структуры.

Термическая обработка коксопечковых композиций, необходимая для получения искусственного графита, приводит не только к формированию более совершенной атомной структуры, но и к изменению электронной подсистемы, что отражается на электрических свойствах углеродного вещества. Поэтому величину удельного электрического сопротивления (УЭС) и ее температурную зависимость в целом ряде случаев исследователи используют для суждения о превращениях, происходящих в веществе при термических и иных воздействиях на него [2–5].

Авторы [6], анализируя электропроводность неравновесных графитов в рамках полупроводниковой модели [7], приходят к выводу, что величина и характер температурной зависимости УЭС этих материалов в области температур 80–400 К определяется рассеянием на границах кристаллитов. При более высоких температурах происходит существенное увеличение вклада фононного рассеяния.

Для расчета электропроводности углеграфитовых материалов достаточно успешно применяется модель энергетических зон Херинга–Уоллеса [8]. В [9] на ее основе был произведен расчет макроскопической проводимости поликристаллических квазидвумерных графитов при рассеянии носителей на границах графитовых слоев и на фононах. Авторы [10] также использовали эту модель для расчета УЭС углеродных материалов при рассеянии носителей заряда на границах кристаллитов и на акустических колебаниях решетки. Однако в обоих случаях наблюдалось расхождение расчетов с экспериментом в области низких температур. В [9] эту проблему было предложено решить путем введения эффективной температуры  $T_e = T + \delta$ , использование которой должно формально учесть влияние эффектов рассеяния электронов на их распределение по энергетическим состояниям зон [11].

В работе [10] получена формула для расчета УЭС макроизотропных поликристаллических углеродных материалов с графитоподобным типом атомного упорядочения:

$$\rho = 0,714 \cdot \frac{c_0 h^2}{4e^2 \pi} \left( \frac{v}{\chi L_a kT [F_0(\xi) + F_0(-\xi)]} + \frac{4\pi^2 kD^2 \Omega_0 BT}{hMS^2} \right), \quad (1)$$

где  $\Omega_0 = a_0^2 c_0 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}$  – объем гексагональной элементарной ячейки ( $a_0 = 246$ ,  $c_0 = 671$  пм),  $D = 24$  эВ – постоянная деформационного потенциала,  $M$  – масса атома углерода,  $S = 20\,000$  м/с – скорость звука в графите,  $B = 53,4 \cdot 10^{20}$  эВ<sup>-2</sup>см<sup>-3</sup>,  $F_0(\xi)$  – интеграл Ферми–Дирака нулевого индекса,  $\xi$  – химический потенциал в единицах  $kT$ ,  $v = 9,04 \cdot 10^5$  м/с – скорость носителя заряда на уровне Ферми,  $k$  – постоянная Больцмана,  $h$  – постоянная Планка,  $T$  – абсолютная температура,

$L_a$  – средний диаметр слоев,  $\chi$  – коэффициент пропорциональности между средней длиной свободного пробега носителя заряда и средним диаметром слоев.

Числовой коэффициент 0,714 в формуле (1) учитывает тот факт, что графитоподобные кристаллиты макроизотропного материала хаотически ориентированы относительно вектора напряженности прикладываемого электрического поля.

Уравнение (1) удовлетворительно описывает экспериментальные данные по температурной зависимости УЭС коксопековых композиций, термообработанных в интервале 1900–2500 °С, лишь при температурах измерения, превышающих  $\mu_0/k$ , где  $\mu_0$  – энергия Ферми при 0 К. В [10] высказано предположение, что несовпадение расчета с экспериментом при более низких температурах происходит вследствие пренебрежения вкладом рассеяния на ионизированных примесных атомах. Действительно, с понижением температуры интенсивность тепловых колебаний падает, одновременно с этим уменьшается и средняя тепловая скорость электронов. Следовательно, эффективность рассеяния на ионах примеси должна возрасти, и при низких температурах это рассеяние может играть преобладающую роль [12]. В [10] предлагается учесть сопротивление, вносимое примесями, слагаемым

$$\rho_{np} = CT^{-3} [F_2(\xi) + F_2(-\xi)]^{-1}, \quad (2)$$

где  $C$  – коэффициент пропорциональности,  $F_2(\xi)$  – интеграл Ферми–Дирака второго индекса,  $T$  – абсолютная температура.

В данной работе сделана попытка дополнить расчет УЭС при рассеянии носителей на границах кристаллитов и на акустических колебаниях решетки с учетом вклада, обусловленного рассеянием на ионах примеси.

На рисунке пунктирными линиями представлена температурная зависимость УЭС, рассчитанная согласно (1). Для сравнения на график нанесены экспериментальные точки для образцов, термообработанных при температурах 1500–2500 °С [13]. Сплошными линиями на рисунке показана температурная зависимость УЭС, рассчитанная с учетом (2). Интегралы Ферми второго индекса вычислялись с использованием табличных значений  $F_2(\xi)$  и  $F_2(-\xi)$ , приведенных в [12]. Температурная зависимость химического потенциала рассчитывалась согласно [11]. Значения энергии Ферми  $\mu_0$ , определяющие величину и температурное поведение  $\xi$ , эффективной длины свободного пробега носителей заряда, ограниченной рассеянием на границах кристаллитов  $\chi L_a = l$ , скорость звука  $S$  и  $C$  подбирались в качестве параметров аппроксимации и приведены в таблице.

Анализ данных (см. таблицу) показывает, что они качественно согласуются с установленными ранее закономерностями [2]: с увеличением температуры обработки размеры зерна увеличиваются, энергия Ферми уменьшается.

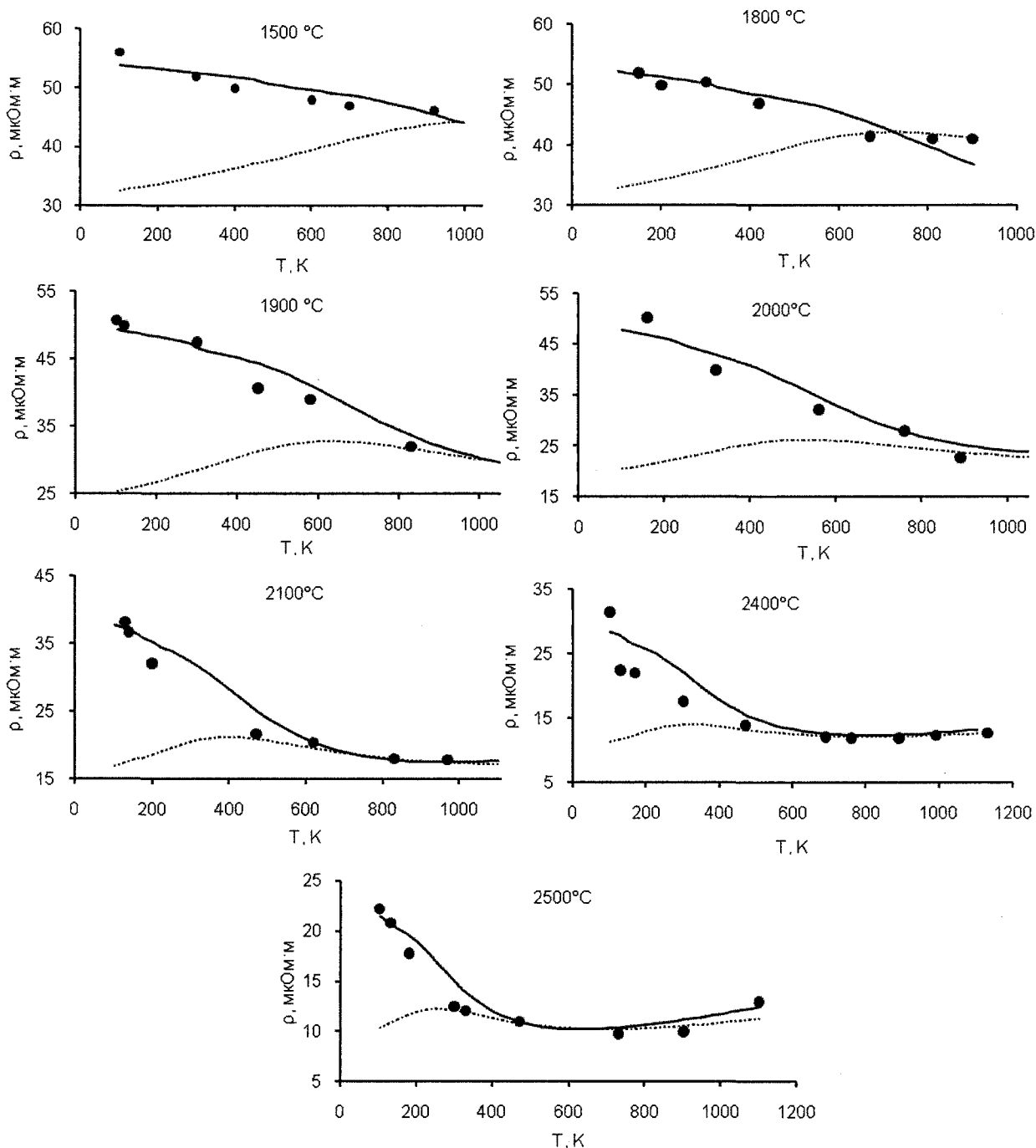
Параметры расчета УЭС

$T_{обр}, ^\circ\text{C}$	$\mu_0, \text{эВ}$	$l, \text{нм}$	$C, \text{МОм}\cdot\text{м}\cdot\text{К}^3$	$S, \text{км/с}$
1500	0,200	11	0,150	25,0
1800	0,140	16	0,050	21,0
1900	0,120	26	0,033	16,0
2000	0,100	40	0,020	16,0
2200	0,076	65	0,007	16,5
2400	0,060	100	0,003	18,0
2500	0,048	150	0,001	17,5

В [10] скорость звука  $S$  в образцах считалась постоянной и равной 20 км/с – скорости звука в графите. Однако данные [14] демонстрируют возможность вариаций этого параметра в достаточно широких пределах при увеличении температуры обработки, что, возможно, объясняется модификацией структуры исходного материала при термическом воздействии. Величина параметра  $C$ , определяющего вклад рассеяния на ионах примеси, заметно уменьшается при увеличении температуры обработки. При графитации под действием тепловых колебаний происходит разрыв связей между атомами углерода и примесными атомами. При дальнейшем повышении темпера-

туры обработки ионы водорода и других примесей улетучиваются из материала [2], и вклад рассеяния на ионах примеси в электропроводность уменьшается.

Таким образом, проведенные нами расчеты и их сравнение с экспериментальными данными показывают необходимость учета вклада рассеяния на ионах примеси для более адекватного моделирования процессов электрической проводимости графитоподобных углеродных материалов.



Расчетные температурные зависимости УЭС (пунктирные и сплошные линии – соответственно без учета и с учетом рассеяния носителей на ионах примеси). Экспериментальные точки соответствуют образцам с температурой термической обработки, обозначенной на графиках в градусах Цельсия

Тем не менее согласие расчетных и экспериментальных данных для материалов с температурами термической обработки в интервале 1500–2500 °С следует признать приблизительным, что требует дальнейшего уточнения и развития применяемых моделей.

Автор считает своим приятным долгом выразить глубокую благодарность своему научному руководителю профессору Песину Л.А. за многолетнее внимание к работе, обсуждения и советы.

## Литература

1. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // УФН. – 1997. – Т. 167, № 9. – С. 945–972.
2. Шулепов, С.В. Физика углеродных материалов / С.В. Шулепов. – Челябинск: Металлургия, 1990. – 335 с.
3. Неоднородные электронные состояния в углеродных наноструктурах различной размерности и кривизны образующих их графеновых слоев / А.И. Романенко, А.В. Окопуб, В.Л. Кузнецов и др. // УФН. – 2005. – Т. 175, № 9. – С. 1000–1004.
4. Pesin, L.A. Structure and properties of glass-like carbon / L.A. Pesin // Jour. Of Materials Science. – 2002. – № 37. – P. 1–28.
5. Novoselov, K.S. Electronic Properties of Few-Layer Thin Films of Graphite / K.S. Novoselov, S.V. Morozov, A.K. Geim *et al.* // 13th International Symposium «Nanostructures: Physics and Technology». Ioffe Institute. – 2005. – P. 177–178.
6. Семенцов, Ю.И. Влияние зернограничного рассеяния на температурную зависимость электросопротивления неравновесных графитов / Ю.И. Семенцов, Е.И. Харьков, Л.Ю. Вавилина // Украинский физический журнал. – 1978. – Т. 23, № 4. – С. 616–623.
7. Mrosovski, S. Semiconductivity and diamagnetism of polycrystalline graphite and condensed ring systems / S. Mrosovski // Phys. Rev. – 1952. – V. 85, № 4. – P. 609–617.
8. Hearing, R.R. The electric and magnetic properties of graphite / R.R. Hearing, P.R. Wallace // J. Phys.Chem. Solids. – 1957. – V. 3 (3–4). – P. 253–274.
9. Котосонов, А.С. Электропроводность углеродных материалов со структурой квазидвумерного графита / А.С. Котосонов // ФТТ. – 1989. – Т. 31, № 8. – С. 146.
10. Песин, Л.А. К вопросу о температурной зависимости удельного электросопротивления углеродных материалов / Л.А. Песин, П.В. Пекин, В.Ю. Карасов // Вопросы физики твердого тела: сб. научн. тр. – Челябинск: ЧГПИ, 1977. – Вып. 7. – С. 39–45.
11. Котосонов, А.С.  $g$ -фактор токовых носителей в квазидвумерных графитах / А.С. Котосонов // ЖЭТФ. – 1987. – Т. 93, № 5. – С. 1870–1878.
12. Стильбанс, Л.С. Физика полупроводников / Л.С. Стильбанс. – М.: Советское радио, 1967. – 452 с.
13. Карасов, В.Ю. Температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента термоЭДС легированных углеграфитовых материалов / В.Ю. Карасов, С.В. Шулепов, П.В. Пекин // Вопросы физики твердого тела: сб. научн. трудов. – Челябинск: ЧГПИ, 1973. – С. 35–41.
14. Кугеев, Ф.Ф. Исследование упругих свойств некоторых углеродных материалов ультразвуковым методом / Ф.Ф. Кугеев, С.В. Шулепов, П.В. Пекин // В кн.: Вопросы физики твердого тела. – Челябинск: Изд-во ЧГПИ, 1974. – С. 16–34.

*Поступила в редакцию 1 июня 2010 г.*

## INFLUENCE OF STRUCTURAL DEFECTS ON ELECTRICAL CONDUCTION OF CARBON MATERIALS

The consideration of contribution of carrier scattering on the impurity ions during calculation the temperature of dependence of the electrical resistivity allows to simulate the processes of electrical conduction in graphite-like carbon materials more adequate.

*Keywords: graphite-like, electrical conduction, structural defects, ionized impurities.*

**Belova Marina Evgenievna** is Senior Teacher, Department of Physics, a branch of the South Ural State University in Zlatoust.

**Белова Марина Евгеньевна** – старший преподаватель, кафедра физики, филиал Южно-Уральского государственного университета в г. Златоусте.

e-mail: carbon1973@ya.ru