

УДК 661.66.3+537.311.3

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СО СТРУКТУРОЙ КВАЗИДВУМЕРНОГО ГРАФИТА

А. С. Котосов

В диапазоне температур 4.2—1050 К исследована электропроводность $\sigma(T)$ поликристаллических углеродных волокон и пироуглеродов, относящихся к материалам с квазидвумерной графитовой структурой. Рассмотрено влияние макроструктуры, текстуры и дефектности углеродных слоев на проводимость макрообразца. Приведены соотношения между проводимостью отдельных кристаллитов вдоль графитовых слоев и эффективной проводимостью материалов. Для объяснения температурного хода $\sigma(T)$ применена зонная модель двумерного графита, в которой учтено размытие плотности состояний из-за нетеплового рассеяния электронов слоевыми дефектами.

Среди различных углеродных материалов с графитоподобной структурой особое место занимают квазидвумерные графиты (КДГ). Как и в трехмерно упорядоченных графитах, углеродные слои в КДГ упакованы в пачки или кристаллиты, но между слоями отсутствует трехмерный азимутальный порядок. Кроме того, в КДГ межслоевое расстояние $d_c \geq \geq 0.342$ нм, что заметно выше, чем в совершенном графите. Вследствие этого при анализе электронных свойств КДГ можно пренебречь межслоевыми взаимодействиями (слабыми даже в монокристалле графита) и использовать зонную модель двумерного графита (ДГ). Согласно [1, 2], ДГ должен быть бесщелевым полупроводником с линейным законом дисперсии в окрестности точки касания заполненной и пустой зон. В реальных КДГ химпотенциал обычно сдвинут от точки касания зон в валентную зону из-за акцепторного действия присущих КДГ слоевых дефектов. Такая модель была применена, в частности, для объяснения электропроводности КДГ при вырождении токовых носителей [3].

В настоящей работе рассмотрена температурная зависимость электропроводности КДГ, включая температуры снятия вырождения носителей. Для оценки распределения электронов по энергетическим состояниям использована также модель ДГ, но в ней дополнительно учтено влияние рассеяния электронов слоевыми дефектами на размытие плотности состояний вблизи конической точки энергетического спектра.

1. Особенности макроскопической проводимости поликристаллических КДГ

Реальные КДГ являются поликристаллами, состоящими из сильно анизотропных кристаллитов, представляющих собой ограниченные пачки углеродных слоев. Проводимость таких систем определяется не только главными проводимостями отдельных кристаллитов, но и зависит от особенностей их надкристаллитной организации, величины пористости и характеристик пористой структуры. Для ряда поликристаллических графитов с аксиальной симметрией свойств макроскопическая проводимость может быть представлена соотношением

$$\sigma = \sigma_1 F(\sigma_3/\sigma_1, \theta) K(\varepsilon), \quad (1)$$

где σ_1, σ_3 — электропроводности кристаллита вдоль и перпендикулярно углеродным слоям соответственно; F — текстурный фактор, сложным образом зависящий от отношения σ_3/σ_1 и взаимной пространственной ориентации соседних кристаллитов (микротекстуры) и макротекстуры образца в целом, связанных с функцией распределения кристаллитов по углу θ относительно оси текстуры; $K(\epsilon)$ — макроструктурный фактор, зависящий от пористости ϵ и пористой структуры и названный коэффициентом связности [4].

Если надкристаллитная структура материала неизвестна, то можно говорить лишь о предельных значениях фактора F . Так, для макроизотропного поликристалла вариационные оценки [5] дают значения F , ограниченные неравенствами

$$(\sigma_3/\sigma_1)^{1/3} \leq F \leq (2/3 + \sigma_3/3\sigma_1). \quad (2)$$

При случайной взаимной ориентации соседних равноосных кристаллитов методы эффективной среды дают значение $F \simeq 1/2$. Для большинства поликристаллических графитов с явно выраженной микротекстурой при расчете проводимости макрообразца принимается модель макрооднородных полей, когда складываются проводимости отдельных кристаллитов с учетом их угловой ориентации [6]. Тогда для поликристалла с аксиальной текстурой значения F вдоль оси текстуры F_{\parallel} и перпендикулярно ей F_{\perp} могут быть представлены выражениями

$$F_{\parallel} = \langle \sin^2 \theta \rangle + (\sigma_3/\sigma_1) (1 - \langle \sin^2 \theta \rangle), \quad F_{\perp} = 1 - (1 - \sigma_3/\sigma_1) \langle \sin^2 \theta \rangle / 2. \quad (3)$$

Здесь θ — угол между осью аксиальной текстуры и c -осями отдельных кристаллитов, а угловые скобки означают усреднение по объему образца.

Как видно, в рамках модели однородных полей фактор F для макроизотропного образца совпадает с верхней границей (2), так как в этом случае $\langle \sin^2 \theta \rangle = 2/3$. Необходимо отметить, что, хотя применимость модели однородных полей для поликристаллических графитов является общепринятой, из-за высокой анизотропии электропроводности отдельных кристаллитов ($\sigma_3/\sigma_1 \simeq 10^{-4}$) влияние деталей взаимного контакта между слоями соседних кристаллитов на проводимость образца может быть заметной. В связи с этим для оценки проводимости графитовых слоев в КДГ по проводимости макрообразца необходимо выбирать образцы с максимально возможной текстурированностью и минимальной пористостью. Влияние пористости ϵ и пористой структуры учитывается коэффициентом связности $K(\epsilon)$, который может меняться в пределах $0 \leq K \leq 1 - \epsilon$. Верхняя граница реализуется для случая сильно анизометричных пор (например цилиндрических), ориентированных вдоль направления измерения проводимости. Для графитов значение $K(\epsilon)$ может быть определено из измерений поперечного магнетосопротивления [4], тогда как для КДГ коэффициент K может быть или найден из измерений других кинетических коэффициентов (например, теплопроводности), или введен как подгоночный параметр.

2. Электропроводность невзаимодействующих графитовых слоев

Выражение для электропроводности двумерного слоя, полученное в приближении кинетического уравнения Больцмана, может быть представлено в виде

$$\sigma_S = (e^2/2) \int_{-\infty}^{+\infty} N_S(E) \tau v^2 (-\partial f / \partial E) dE. \quad (4)$$

Здесь e — заряд электрона; E — энергия электрона, отсчитываемая от точки касания зон; N_S — двумерная плотность состояний; τ — время релаксации носителей в слое; v — скорость носителей в слое; $f(E) =$

$= [\exp(E/k_B T - \mu/k_B T) + 1]^{-1}$ — функция распределения Ферми; μ — уровень Ферми.

Согласно зонной модели ДГ [1, 2], энергетический спектр электронов в достаточно широкой области энергий E , включающей в себя точку касания зон и уровень Ферми, описывается линейным законом дисперсии

$$\mathbf{E} = \pm \hbar v_0 k, \quad v_0 = (\sqrt{3}/2) a \gamma_0 / \hbar, \quad (5)$$

где a — параметр двумерной решетки, равный 0.246 нм; γ_0 — двумерный зонный параметр, равный ≈ 3 эВ [7]; k — волновое число; v_0 — скорость электрона, значение которой в случае ДГ не зависит от энергии E и для данных γ_0 и a составляет $9.7 \cdot 10^7$ см/с. Из (5) легко получить, что плотность состояний на единицу энергии и площади с учетом двукратных вырождений по зоне и спину

$$N_S(E) = 2 |E| / \pi \hbar^2 v_0^2 = 8 |E| / 3\pi \gamma_0^2 a^2. \quad (6)$$

Подставляя значение $N_S(E)$ в формулу (4) и принимая во внимание, что τ в ДГ, как и v_0 , не зависит от энергии электрона [3], получаем

$$\sigma_s = \left(\frac{e^2}{2\pi\hbar} \right) \frac{2l}{\hbar v_0} \int_{-\infty}^{+\infty} |E| \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE, \quad (7)$$

где $l = \tau v$ — средняя длина свободного пробега носителя заряда.

Интеграл в (7) легко вычисляется после разбиения его на два с интервалами интегрирования $(-\infty; 0]$ и $[0; +\infty)$. Полученные значения интегралов $I_1 = k_B T \ln [1 + \exp(-\eta)]$ и $I_2 = k_B T \ln [1 + \exp(\eta)]$, где $\eta = \mu/k_B T$ — приведенный уровень Ферми, отражают соответствующий вклад валентной зоны и зоны проводимости в электропроводность слоя. Таким образом, рассчитанная в рамках модели ДГ электропроводность графитового слоя

$$\sigma_s = \left(\frac{e^2}{2\pi\hbar} \right) \frac{2l}{\hbar v_0} k_B T \ln [2 + \exp(-\eta) + \exp(\eta)]. \quad (8)$$

Значение приведенного уровня Ферми η может быть получено из уравнения электронейтральности, которое в случае ДГ имеет вид

$$\mathcal{F}_1(\eta) - \mathcal{F}_1(-\eta) = \eta_0^2 / 2 \operatorname{sgn}(\eta_0), \quad (9)$$

где \mathcal{F}_1 — интеграл Ферми единичного индекса; $\eta_0 = T_0/T$; $T_0 = \mu_0/k_B$ — температура вырождения; μ_0 — уровень Ферми вырожденной системы носителей. Последнее уравнение решается методом итераций или графически. Приближенные аналитические выражения для оценки η через η_0 приведены в [8]. Значение μ_0 связано с концентрацией несобственных носителей n_s соотношением

$$\mu_0 = \hbar v_0 \sqrt{\pi n_s} = (\sqrt{3}/2) \gamma_0 a \sqrt{\pi n_s} \quad (10)$$

и может быть найдено из измерений коэффициента Холла при 4.2 К. Независимая оценка μ_0 может быть также получена из данных по диамагнетизму [9].

При низких температурах для вырожденной системы носителей, т. е. когда $\eta \gg 1$, электропроводность слоя

$$\sigma_{s_0} = \left(\frac{e^2}{2\pi\hbar} \right) \frac{2l_0 \mu_0}{\hbar v_0} = 2 \left(\frac{e^2}{2\pi\hbar} \right) \sqrt{\pi n_s} l_0. \quad (11)$$

Поскольку в КДГ значение l_0 определяется рассеянием на дефектах и n_s обычно совпадает с концентрацией дефектов, то $l_0 \approx 1/\sqrt{n_s}$, причем коэффициент пропорциональности зависит только от типа дефектов и не зависит от их концентрации [3]. В связи с этим σ_{s_0} слоев в КДГ при низких температурах не должна зависеть от концентрации дефектов, если их природа остается неизменной. Этот вывод хорошо согласуется с экспери-

ментальными данными [3], что подтверждает возможность применения кинетического уравнения к КДГ.

С другой стороны, как оказалось, рассеяние электронов на дефектах в КДГ приводит к размытию плотности состояний в окрестности конической точки ($E=0$), что существенно влияет на значения диамагнитной восприимчивости [9] и g -фактора [8] токовых носителей при низких температурах. В этих работах показано, что влияние эффектов рассеяния электронов на их распределение по энергетическим состояниям зон формально можно учесть, вводя в соответствующие формулы вместо температуры решетки T эффективную температуру $T_e = T + \delta$, где

$$\delta \approx \hbar / \pi k_B \tau = \left(\frac{e^2}{2\pi\hbar} \right) \left(\frac{2T_0}{\pi \sigma_{S_0}} \right). \quad (12)$$

Здесь $\tau = l/v$ — время релаксации носителей, связанное с их нетепловым рассеянием на структурных дефектах. Как видно, дополнительная температура δ прямо пропорциональна температуре вырождения T_0 и обратно пропорциональна низкотемпературной электропроводности σ_{S_0} . Естественно, что влияние размытия плотности состояний на значение σ_S при низких T не может быть столь существенным, как в случае диамагнетизма или g -фактора. Однако, как показано ниже, расчетная температурная зависимость $\sigma_S(T)$ при снятии вырождения системы носителей лучше объясняет экспериментальные данные при введении $T_e = T + \delta$.

При температурах, превышающих $1.6T_0$, поведение электропроводности слоя определяется произведением lT , поскольку последний из множителей в (8) асимптотически приближается к $\ln 4$. При высоких температурах заметную роль играет рассеяние на фононах. Согласно правилу Маттисена, значение l определяется соотношением $1/l = 1/l_0 + 1/l_\phi$, где l_ϕ — длина свободного пробега при рассеянии носителей на фононах. В первом приближении для углеродных слоев $1/l_\phi = a_1 T$, где $a_1 \approx \sim 10^2$ (см·К) $^{-1}$ [10]. Однако для объяснения экспериментальных данных в широком интервале температур более приемлемым оказалось следующее соотношение для (l):

$$1/l = 1/l_0 + a_1 T (1 + a_2 T), \quad (13)$$

где $a_2 \approx 10^{-3}$ К $^{-1}$. Используя найденные соотношения, можно получить конечную формулу для электропроводности кристаллитов КДГ вдоль слоев

$$\sigma_1(T) = \sigma_1(0) \frac{T \ln [2 + \exp(-\eta) + \exp(\eta)]}{T_0 [1 + l_0 a_1 T (1 + a_2 T)]}, \quad (14)$$

где $\sigma_1(0) = \sigma_{S_0} / d_c$, d_c — межслоевое расстояние. Зная или задавая значения n_S (или μ_0), а также σ_{S_0} , можно найти l_0 из (11) и вычислить значение $\sigma_1(T)$ при любой температуре.

Следует также отметить, что, как показано в [3], $\sigma_{S_0} = 0.4 \cdot 10^{-4}$ Ом для КДГ с собственными структурными дефектами и $\sigma_{S_0} = 1.5 \cdot 10^{-4}$ Ом $^{-1}$ для КДГ, в которых концентрация электрически активных примесных атомов, например бора, является доминирующей. Для расчета $\sigma_1(T)$ в этих материалах достаточно знать n_S или μ_0 .

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Экспериментальная оценка электропроводности $\sigma_S(T)$ или $\sigma_1(T)$ была проведена на КДГ, для которых макроструктурные и текстурные факторы могут быть учтены наиболее простым образом. С этой целью для исследования электропроводности были выбраны высокотекстурированные углеродные волокна (УВ) и пироуглероды (ПУ). Для всех образцов межслоевое расстояние $d_c = 0.342 \div 0.343$ нм, что подтверждает их квазидвумерную структуру.

Образцы УВ представляли собой жгуты, состоящие из филаментов диаметром 7—8 мкм. Они были получены из полиакрилонитрильного волокна

и термообработаны при температуре 2800 °С в течение 30 мин. Углеродные слои в УВ ориентированы преимущественно вдоль оси волокна при равновероятной ориентации слоев в поперечном сечении (т. е. ось текстуры совпадает с осью волокна). Поскольку для выбранных образцов значение $\langle \sin^2 \theta \rangle = 0.98$, то, согласно (3), текстурный фактор при измерении проводимости вдоль волокна $F_{\parallel} = 0.98 + 0.02 \sigma_3 / \sigma_1 \approx 0.98$, так как обычно $\sigma_3 / \sigma_1 \approx 10^{-4}$. Макроскопическая плотность УВ составляла 1.82 г/см³, что соответствует величине пористости $\epsilon = 0.17$.

Пластины текстурированных ПУ были получены осаждением продуктов пиролиза углеводородов на плоскую подложку, нагретую до 2100 °С. В ПУ углеродные слои ориентированы в основном параллельно поверхности осаждения и ось текстуры совпадает с нормалью к плоскости пластины. Для исследованных образцов значение $\langle \sin^2 \theta \rangle = 0.16$ и текстурный фактор

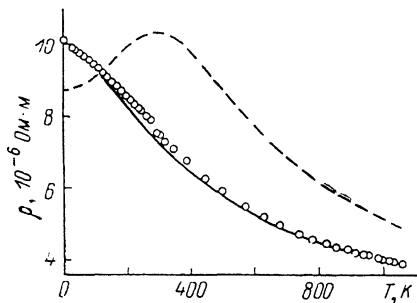


Рис. 1. Температурная зависимость $\rho(T)$ для УВ.

Точки — эксперимент, штриховая линия — расчет $\rho(T)$ в рамках «нестройной» зонной модели ДГ, сплошная линия — учет влияния эффектов рассеяния носителей на плотность состояний.

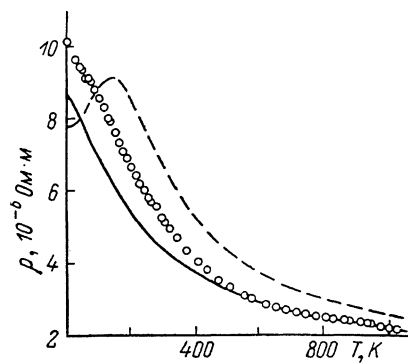


Рис. 2. Температурная зависимость $\rho(T)$ для ПУ.

Обозначения те же, что и на рис. 1.

при измерении проводимости вдоль слоев, т. е. перпендикулярно оси текстуры, $F_{\perp} = 0.92 + 0.08 \sigma_3 / \sigma_1 \approx 0.92$. Образцы имели почти идеальную макроскопическую плотность $\gamma = 2.20$ г/см³, близкую к расчетной плотности отдельных кристаллитов (2.22 г/см³).

Значения $\sigma_1(0)$, T_0 , F и K для исследованных образцов

Образец	$\sigma_1(0)$, (мкОм · м) ⁻¹	T_0 , К	F	K
УВ	0.14	710	0.98	0.81
ПУ	0.14	350	0.92	0.95
БПУ	0.45	1400	0.9	0.95

Измерения электропроводности в диапазоне температур 4.2—1050 К проведены четырехзондовым методом при достаточно малых токах, чтобы исключить возможные ошибки регистрации температуры образцов. Как правило, погрешность измерения проводимости не превышала 2 %, температуры — 1.5 %.

По традиции результаты проведенных исследований представлены в виде соответствующих данных по удельному электросопротивлению ($\rho = 1/\sigma$). Результаты измерений температурной зависимости $\rho(T)$ для УВ показаны на рис. 1 точками, а штриховая линия представляет расчетную зависимость $\rho(T)$ в рамках модели ДГ без учета размытия плотности состояний.

Можно видеть, что экспериментальные и расчетные данные отличаются в основном ходом температурной зависимости $\rho(T)$ при относительно

небольшом разлнчии в абсолютных величинах ρ во всем исследованном диапазоне температур. Максимум на теоретической кривой $\rho(T)$ (штриховая линия на рис. 1) связан с минимумом значения интеграла в формуле (7) при $T \approx 0.4T_0$. Физически это означает, что среднее значение волнового числа для обеих зон проходит через относительный минимум при указанной температуре, хотя концентрация дырок и электронов монотонно растет с увеличением T .

Введение в соотношения (8) и (9) эффективной температуры $T_e = T + \delta$, где δ находится из формулы (12), позволяет, как в случае g -фактора и диамагнетизма [8, 9], достигнуть лучшего согласия расчета с экспериментом (сплошная линия на рис. 1). Все остальные факторы, определяющие электропроводность образцов, остаются неизменными. Их значения для исследованных материалов приведены в таблице.

Аналогичные данные по температурной зависимости $\rho(T)$ получены и на образцах ПУ (рис. 2). Введение эффективной температуры T_e также улучшает согласие экспериментальных данных с расчетной кривой (сплошная линия) по характеру температурной зависимости сопротивления. Од-

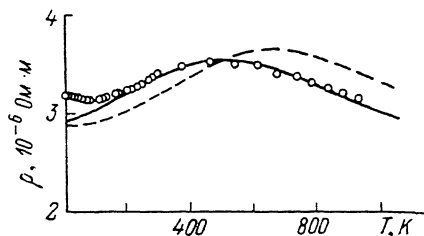


Рис. 3. Температурная зависимость $\rho(T)$ для БПУ.

Обозначения те же, что и на рис. 1.

нако в области низких температур экспериментальные значения ρ по абсолютной величине лежат выше расчетных. По-видимому, повышенное сопротивление ПУ при низких T связано с тем, что для части углеродных слоев контакты с соседними кристаллитами или прерываются, или являются энергетическими барьерами. Такие особенности межкристаллитных контактов могут быть следствием некомпланарности соседних кристаллитов, обусловленной неидеальной текстурой ПУ.

Легирование ПУ бором приводит к существенному уменьшению его удельного сопротивления и изменению хода температурной зависимости $\rho(T)$ (рис. 3). Уменьшение ρ для борированных пироуглеродов (БПУ) связано с ростом концентрации токовых носителей и уменьшением эффективного транспортного сечения рассеяния носителей на ионизированных атомах бора по сравнению с собственными структурными дефектами в нелегированных ПУ [3]. В связи с этим для БПУ слабее выражены эффекты размытия плотности состояний и отношение δ/T_0 имеет меньшее значение. Экспериментально наблюдаемая температурная зависимость $\rho(T)$ по своему виду приближается к расчетной зависимости, полученной в рамках «жесткой» зонной модели ДГ (рис. 3, штриховая линия). Тем не менее и для БПУ введение T_e заметно улучшает согласие теории с экспериментом (рис. 3, сплошная линия). Большие измеренные значения ρ при низких T , по-видимому, как и в случае ПУ, связаны с особенностями межкристаллитных границ в БПУ.

Как видно из таблицы, при вырождении носителей проводимость кристаллитов вдоль слоев $\sigma_1(0)$ действительно не зависит от концентрации носителей и типа материала (УВ или ПУ), если электрически активными центрами являются собственные структурные дефекты.

При сопоставлении эксперимента с расчетом для измеренных образцов были введены макроскопические характеристики: текстурный фактор F и связность K . Фактор F оценивался из независимых измерений анизотропии диамагнитной восприимчивости [11, 12] на этих образцах. Коэффициент K являлся подгоночным параметром и выбирался из условий наилучшей аппроксимации высокотемпературных экспериментальных данных теоретическими кривыми, полученными с учетом влияния эффектов рассеяния носителей на размытие плотности электронных состояний. Найденные

значения K вместе с другими параметрами расчетов представлены в таблице. Целесообразно подчеркнуть, что для пироуглеродов величина K выше, чем для УВ, и близка к единице. Для УВ значение $K=0.81$, что хорошо согласуется с величиной пористости ($\epsilon=0.17$), если принять во внимание, что в УВ поры сильно анизотричны и вытянуты вдоль оси волокна.

Список литературы

- [1] Wallace P. R. // Phys. Rev. 1947. V. 71. N 9. P. 622—634.
- [2] Slonczewski J. C., Weiss P. R. // Phys. Rev. 1958. V. 109. N 2. P. 272—279.
- [3] Котосонов А. С. // ЖЭТФ. 1984. Т. 86. № 3. С. 995—997.
- [4] Котосонов А. С. // АН СССР. 1982. Т. 262. № 1. С. 133—135.
- [5] Schulgasser K. J. // Appl. Phys. 1976. V. 47. N 5. P. 1880—1886.
- [6] Reynolds W. N. // Carbon, 1968. V. 6. N 3. P. 277—283.
- [7] Dillon R. O., Spain I. L., McClure J. W. // J. Phys. Chem. Sol. 1977. V. 38. N 6. P. 635—645.
- [8] Котосонов А. С. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. № 5. С. 1870—1878.
- [9] Котосонов А. С. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. № 1. С. 30—32.
- [10] Bok J. // Physica, 1981. V. 105B. P. 491—494.
- [11] Pasault A., Poquet E. // C. R. Acad. Sci. 1962. V. 255. P. 2106—2108.
- [12] Котосонов А. С., Кувшинников С. В., Володина И. С. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1370—1373.

НИИГрафит
Москва

Поступило в Редакцию
20 февраля 1989 г.