

Эффект Холла в природном стеклоуглероде шунгитов

© В.И. Березкин, П.П. Константинов*, С.В. Холодкевич

Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности Российской академии наук, 197042 Санкт-Петербург, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 14 февраля 1997 г.
В окончательной редакции 25 апреля 1997 г.)

Измерены температурные зависимости (80–500 К) постоянной Холла и удельного сопротивления образцов шунгита разновидностей I и III, а также промышленного стеклоуглерода с содержанием углерода 98, 30 и 99.99% соответственно. Характер зависимостей удельного сопротивления и его численные значения оказались близкими к наблюдаемым в поликристаллических графитах высокой степени разупорядочения и в искусственном стеклоуглероде. Напротив, коэффициент Холла в шунгитах оказался, как в высококачественных монокристаллических графитах и его интеркалированных соединениях n -типа, отрицательным, небольшим по величине и слабо зависящим от температуры. При комнатной температуре он равен $2.83 \cdot 10^{-2}$ и $0.305 \text{ cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$, холловская подвижность носителей заряда составляет 8.0 и $9.2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, холловская концентрация носителей заряда — $2.2 \cdot 10^{20}$ и $2.0 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ в шунгите I и III соответственно.

Природный шунгит представляет собой силикатную породу, содержащую стеклообразный углерод, стойкий к графитизации вплоть до 3000°C [1]. В состав шунгитовых пород кроме углерода входят кварц, слюда, окислы щелочных и щелочно-земельных металлов, алюминия, переходных металлов и т.д., которые равномерно распределены в углеродной проводящей матрице. В зависимости от содержания углерода шунгиты принято подразделять на шунгиты разновидности I (до 98% углерода), II (50–70%) и III (менее 20–50%).

Оценка размеров графитоподобных микрокристаллитов по данным электронографических исследований [1] и спектрам рамановского рассеяния света [2] дает величину $\sim 25 \text{ \AA}$. Области когерентного рассеяния представляют собой 3–6 графитоподобных атомных слоев с количеством колец в слое на порядок больше. Эти области отличаются друг от друга углом поворота вокруг направления, перпендикулярного плоскости слоев, причем такие поликонденсированные ароматические сетки шунгита дефектны и сильно деформированы.

Шунгиты пока единственное вещество, где обнаружены природные фуллерены C_{60} и C_{70} : шунгит I [3] и шунгит III [4]. В целом же исследования физических свойств шунгитового углерода находятся пока на начальном этапе, и к настоящему времени имеются лишь немногочисленные данные, в частности, по оптическим спектрам отражения и поглощения [1], рамановскому рассеянию [2], по электропроводности [5], теплопроводности, теплоемкости, термоэдс [6], затуханию ультразвука [7] и др.

В настоящей работе впервые исследуется эффект Холла в шунгитах. Измерения проводились по двухчастотной методике (ток не более 0.2 А при частоте 72 Hz, величина магнитного поля 0.2 Т при частоте 50 Hz). Электросопротивление измерялось четырехзондовым методом на частоте 72 Hz одновременно с коэффициентом Холла [8].

1. Экспериментальные результаты

Исследовались образцы шунгитов разновидностей I и III с содержанием углерода 98 и 30% соответственно. Для сравнения нами использовались также образцы промышленного стеклоуглерода с содержанием углерода 99.99%.

На рис. 1 и 2 представлены экспериментальные результаты в виде зависимостей от температуры T удельного сопротивления ρ , постоянной Холла R и холловской подвижности μ . Характер зависимостей для шунгита I и III примерно одинаков, различия имеются в количественных параметрах. Так, разницу величин ρ_1 и ρ_3 можно объяснить различным содержанием углерода в образцах I и III типа соответственно. Шунгиты являются хорошими проводниками и при комнатной температуре ($T_r = 293 \text{ K}$) $\rho_1 = 3.53 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, $\rho_3 = 3.29 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. Удельное сопротивление шунгита I близко к ρ обычного синтетического стеклоуглерода ($3.70 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ при T_r) (рис. 3).

Коэффициент Холла в обоих типах образцов оказался отрицательным и небольшим по величине. При комнатной температуре $R_1 = 2.83 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$, $R_3 = 0.305 \text{ cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$. Температурные зависимости выражены слабо.

2. Обсуждение результатов

Наблюдаемая величина ρ и характер зависимостей $\rho(T)$ в шунгите I и III, т.е. слабый спад с повышением температуры, аналогичны поведению ρ вплоть до гелиевых температур в искусственных поликристаллических графитах с размерами кристаллитов L_c от десятых долей μm и менее [9], а также в синтетическом стеклоуглероде (рис. 3). Поскольку структура шунгита в целом подобна структуре этих углеродных материалов, естественно

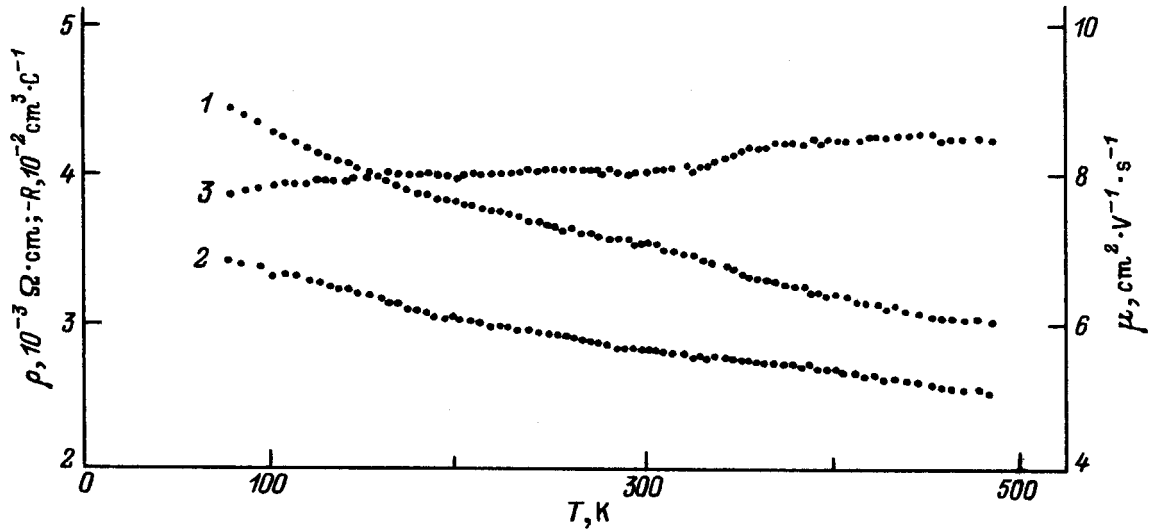


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ (1), постоянной Холла R (2) и холловской подвижности $\mu = R/\rho$ (3).

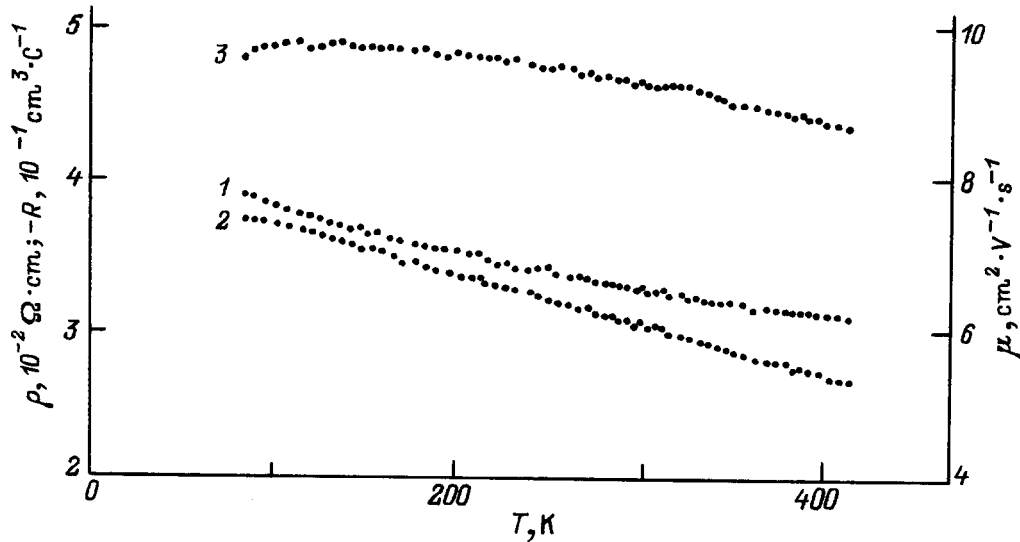


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ (1), постоянной Холла R (2) и холловской подвижности $\mu = R/\rho$ (3) шунгита III.

сделать предположение о схожести в первом приближении процессов переноса заряда в электрическом поле в шунгитовых и искусственных углеродных структурах с высокой степенью разупорядочения.

В таких структурах основную роль играют два механизма рассеяния: на тепловых колебаниях решетки и на границах кристаллитов. В связи с этим дрейфовую подвижность носителей заряда можно представить в виде

$$1/\mu_d = 1/\mu_L + 1/\mu_b, \quad (1)$$

где μ_L — зависящий от температуры член, пропорциональный тепловой длине свободного пробега, μ_b пропорциональна среднему размеру кристаллитов. Когда

$L_c > 1 \mu\text{m}$, основную роль играет рассеяние на колебаниях решетки, ρ существенно зависит от температуры, имея положительный температурный коэффициент, как в металлах. В случае, когда $L_c < 0.1 \mu\text{m}$, основную роль играет второй механизм. Слабая зависимость ρ от T в шунгитах может свидетельствовать в пользу того, что рассеяние на границах доминирует, и вклад μ_L в выражении (1) невелик, т.е. $\mu_d \approx \mu_b$. Небольшой рост проводимости $\sigma_{1,3}$ с температурой можно, по-видимому, связать с некоторым увеличением концентрации носителей заряда при сохранении нейтрального состояния подавляющим большинством присутствующих в шунгите примесей.

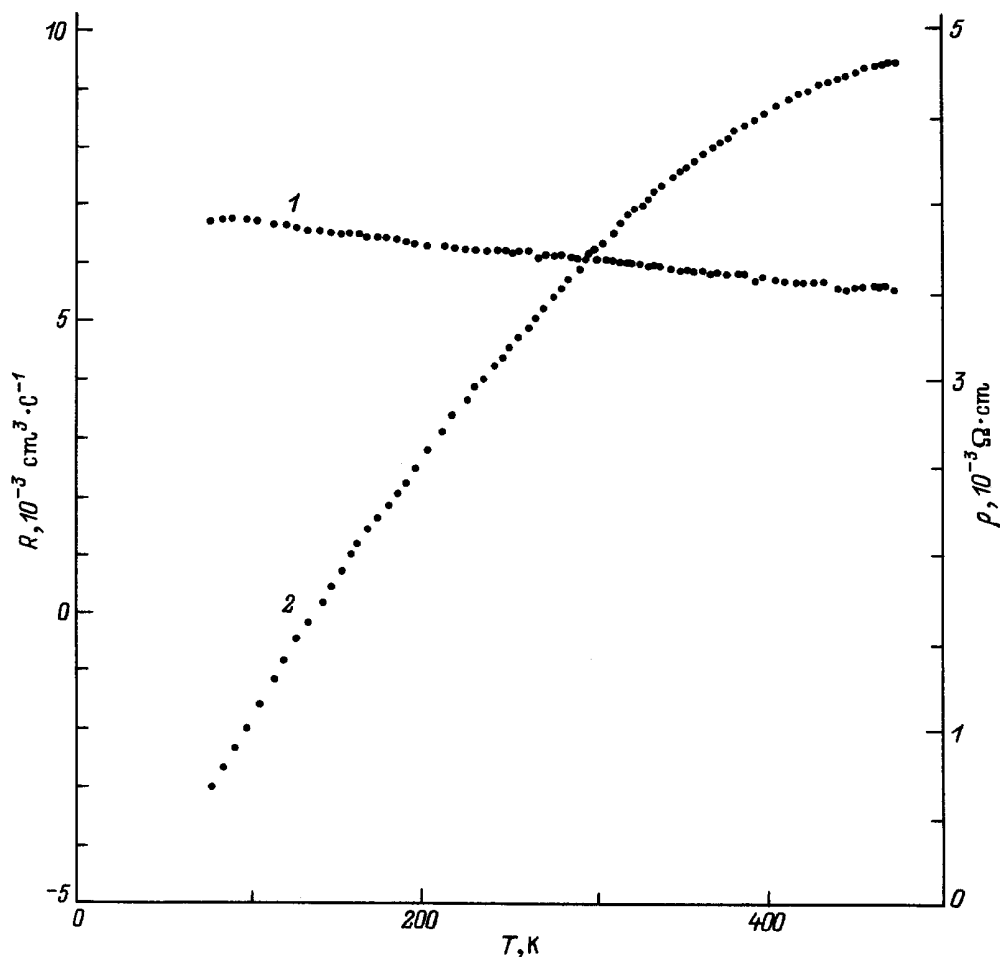


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ (1) и постоянной Холла R (2) искусственного стеклоуглерода.

Измерения коэффициента Холла демонстрируют необычность поведения этого параметра в шунгитах по сравнению со сходными структурами, в том числе со стеклоуглеродом, исследованным нами (рис. 3), где зависимость R от T выражена значительно более сильно, знак R положителен, и его величина может достигать значений в несколько единиц $\text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$ [9]. В то же время в шунгитах значения R оказались близкими к значениям R при комнатной температуре (магнитное поле параллельно оси c) для высококачественных монокристаллических (синтетических и природных) графитов ($0.04\text{--}0.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$) и для интеркалированных соединений графита с донорными интеркалянтами (от $\sim 10^{-1} \text{ cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$ и ниже) [10], в которых коэффициент Холла также отрицателен и также слабо падает по абсолютной величине с ростом температуры.

В шунгите I, по сообщению авторов [6], знак термоэдс S отрицателен, что совпадает со знаком R . При этом S прямо пропорциональна T и ее величина равна единицам $\mu\text{V}/\text{C}$. По нашим данным в шунгите III знак S при комнатной температуре также отрицателен. Поэтому есть основания полагать, что в шунгитах основными носителями заряда, как и в монокристаллах графита, являются электроны, которые должны испытывать до-

вольно сильное рассеяние на границах, так как подвижность $\mu = R/\rho$ оказалась относительно невысокой: для $T_r/\mu_1 = 8.0 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, $\mu_3 = 9.2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. При этом холловская концентрация носителей заряда получается $n_1 = 2.2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ и $n_3 = 2.0 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Если ввести время релаксации при рассеянии от границ τ_b , то можно написать

$$\mu_b = e\tau_b/m^*, \quad (2)$$

где m^* — эффективная масса носителей заряда, движущихся в пределах кристаллитов. Холловская и дрейфовая подвижности, как известно, связаны выражением $\mu = r \cdot \mu_d$, где постоянная r в зависимости от механизма рассеяния и структуры зон лежит в пределах от 1 до 2 [11], причем в металлах и вырожденных полупроводниках $r = 1$, поэтому предположим, что в шунгите величины μ и $\mu_d \approx \mu_b$ близки по величине. Поскольку μ в шунгитах оказалась практически независимой от температуры, время τ_b должно быть практически постоянным, т. е.

$$\tau_b \approx L_c/v, \quad (3)$$

где v — средняя скорость носителей в пределах микрокристаллитов, которая не должна сильно изменяться в

исследованном температурном интервале. Учитывая (2) и (3)

$$m^*v \sim eL_c/\mu \quad (4)$$

и подставляя $L_c \sim 25 \text{ \AA}$, $\mu \sim 10 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, получаем оценку $m^*v \sim 4 \cdot 10^{-20} \text{ g} \cdot \text{cm}/\text{s}$, что более чем на порядок превышает значения m^*v для монокристаллов. Отметим, что эффективная масса носителей заряда в монокристаллах графита относительно невелика и составляет сотые доли массы свободного электрона [12].

3. О численных оценках, сделанных в настоящей работе

Эффект Холла в некристаллических веществах, как известно, не всегда можно интерпретировать на основе обычной формулы

$$R = -1/ne, \quad (5)$$

и зачастую R оказывается меньше, чем предсказывает это соотношение, и может иметь знак, не соответствующий знаку основных носителей заряда. Но одновременно с этим существует ряд случаев, когда формула (5) применима и для некристаллических веществ даже при длинах свободного пробега носителей заряда, сравнимых с межатомными расстояниями [13].

Что касается шунгитов, то, в частности, имеющие место здесь величины $\sigma \sim 200\text{--}300 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ и $\mu \sim 10 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ типичны для аморфных полупроводников при электропроводности по распространенным состояниям вблизи порога подвижности с длинами свободного пробега не более межатомных расстояний. Если бы в шунгитах реализовывался такой механизм, то численные оценки, сделанные в настоящей работе на основе измеренной постоянной Холла, следовало бы считать не слишком корректными. Однако такому механизму электропроводности соответствуют активационный характер температурной зависимости σ и обратная пропорциональность температуре термоэдс [14]. В шунгитах этого не наблюдается, а S ведет себя, как в металлах.

Если иметь в виду, что в шунгитах подвижность практически не зависит от температуры, то можно отметить, что для аморфных полупроводников в одной из моделей случайных фаз (Фридмана) возможен вариант, когда μ не зависит от температуры, при этом постоянная Холла всегда отрицательна независимо от того, являются основными носителями электроны или дырки. Однако эта модель предсказывает величины подвижности на два порядка ниже, а термоэдс должна быть по-прежнему пропорциональной обратной температуре.

Что касается S , то в неупорядоченных веществах при проводимости по локализованным состояниям на уровне Ферми она может описываться выражением, справедливым для металлов. Но в этом случае проводимость будет прыжковой и при понижении температуры σ должна

стремиться к нулю как $\exp(-\text{const}/T^{1/4})$, что наблюдается, например, в аморфном пиролитическом углероде [15], но не наблюдается в шунгите.

Учитывая вышеизложенное, в том числе совпадение знаков R и S , численные оценки, сделанные в настоящей работе, можно, на наш взгляд, рассматривать как достаточно непротиворечивые, хотя их, безусловно, следует уточнять независимыми измерениями.

Таким образом, приведенные в настоящей работе экспериментальные данные позволяют, на наш взгляд, говорить о существенной роли основных структурных единиц шунгита в процессах переноса заряда.

Характер зависимостей удельного сопротивления от температуры и численные значения ρ в шунгитах оказались похожими на эти характеристики в родственных структурах, т.е. в поликристаллическом графите высокой степени разупорядочения и синтетическом стеклоуглероде. С другой стороны, постоянная Холла проявляет себя так, как это наблюдается в высококачественных монокристаллах графита и его интеркалированных соединениях с донорными примесями, при этом холловская подвижность носителей заряда в шунгитах относительно невелика наряду с довольно большими значениями их концентрации.

В заключение авторы благодарят Ж.И. Алферова за интерес и поддержку данной работы.

Список литературы

- [1] Шунгиты — новое углеродистое сырье. Карелия, Петрозаводск (1984). 182 с.
- [2] С.В. Холодкевич, В.В. Поборчий. Письма в ЖТФ **20**, 3, 22 (1994).
- [3] P.R. Buseck, S.J. Tsipursky, R. Hettich. Science **257**, 10, (July), 215 (1992).
- [4] С.В. Холодкевич, А.В. Бекренев, В.К. Донченко, В.И. Доморошенков, О.И. Коньков, В.В. Поборчий, Е.И. Торуков, И.Н. Трапезникова. ДАН **330**, 3, 340 (1993).
- [5] Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, А.З. Зайденберг, Н.Н. Рожкова, Г.Б. Стефанович. ФТТ **36**, 1, 234 (1994).
- [6] Л.С. Парфеньева, Т.И. Волконская, В.В. Тихонов, И.Н. Куликова, И.А. Смирнов, Н.Н. Рожкова, А.З. Зайденберг. ФТТ **36**, 4, 1150 (1994).
- [7] В.В. Леманов, Е.В. Балашова, А.Б. Шерман, А.З. Зайденберг, Н.Н. Рожкова. ФТТ **35**, 11, 3082 (1993).
- [8] Б.Ф. Грузинов, П.П. Константинов. ПТЭ, 5, 225 (1972).
- [9] С.А. Klein. Rev. Mod. Phys. **34**, 1, 56 (1962).
- [10] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. Adv. Phys. **30**, 2, 139 (1981).
- [11] Р. Смит. Полупроводники. Мир, М. (1982). 527 с.
- [12] D.E. Soule. Phys. Rev. **112**, 3, 698 (1958).
- [13] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1982). 664 с.
- [14] Аморфные полупроводники / Под ред. М. Бродски. Мир, М. (1982). 419 с.
- [15] W. Bucker. J. Non-Cryst. Sol. **12**, 1, 115 (1973).