

ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF CURRENT CARRIERS IN NANO-POROUS CARBON PREPARED FROM CARBIDE ZC (Z= Si, Ti, B₄)

B.D. Shanina^{*(1)}, A. A. Konchits⁽¹⁾, S. P. Kolesnik⁽¹⁾, A.I. Veynger⁽²⁾, A.M.Danishevskii⁽²⁾, V.V. Popov⁽³⁾, S.K. Gordeev⁽³⁾, V.B. Shuman⁽²⁾, D.A. Kurdyukov⁽²⁾

⁽¹⁾Institute of Semiconductor Physics, NASU, prospect Nauki 45, Kiev 03028, Ukraine

⁽²⁾A.F. Ioffe Physical & Technical Institute of Russ. Ac. Sci., St.-Petersburg, Russia

⁽³⁾Central Scientific Research Institute of Materials, St.-Petersburg, Russia

Introduction

The activated nano-porous carbon (NPC) systems are used for a long time as different kind of absorbers, filters, electrodes for the electrolytic super-capacitors, etc. Due to its remarkable adsorption quality NPC is promising material for medicine applications. The methods of producing the bulk solid state specimens of NPC having the total pores volume higher, than 70%, and nano-pores volume about 50% are elaborated in [1,2]. Carbon nanopores and nanoclusters have a comparable size about $0.8 \div 2$ nm [3]. For further technical applications of NPC more detail knowledge about electronic states and their chemical activity is necessary.

Here we used ESR method, Hall effect and conductivity measurements to study the electronic structure, absorption properties of NPC, and temperature evolution of the electronic subsystems.

Results and discussion

NPC samples were prepared from polycrystalline carbide powders SiC, TiC, and B₄C using a deep chlorinating of initial material. A size of particles in the initial carbide powders, d , was of 0.5 to 2 μm . The samples marked by B contain about 7 to 12 % non-porous piro-carbon, samples A consist totally of nano-porous carbon. The total volume of pores is of 67 to 70 % while the volume of nano-pores is of 25 to 30% in samples B and of 45 to 47 % in samples A.

Three groups of the samples were studied: the control group of the samples as grown (a –group), the group annealed at 960 °C ('b'-group), and the group annealed at 1180 °C ('c'). The annealing was done in vacuum for 24 h.

ESR measurements were carried out using a conventional EPR spectrometer with frequency of 9.4 GHz. The reference sample MgO:Cr³⁺ with $N_r=3 \cdot 10^{14}$ spins was used for measurements of spin

concentration in the studied samples. The samples for ESR measurements were done as a bulk plates with size of $5 \times 2.5 \times 1$ mm³.

Electrical properties. All samples show a similar character of temperature dependence of Hall coefficient $R(T)$ - we observed a slight growth of $R(T)$ with temperature decrease. The sign of R corresponds to the hole type of conductivity. The magnetic field dependence of Hall potential is linear up to the value of $H=30$ kG. Therefore, one can suppose that the conductivity has a single-band character. The concentration of holes for the single-band case for all samples varies over the range of $n_h = 1/eR \sim 5 \cdot 10^{19} \div 5 \cdot 10^{20}$ cm⁻³ [10].

Temperature dependence of conductivity was measured and described as a sum of two contributions – the conductivity due to hole jump motion and low temperature component of quasi-metallic conductivity for degenerate charge carriers.

Electron spin resonance. ESR spectra were measured within the temperature interval of 4.2 to 300 K. The ESR spectrum presents an asymmetrical signal with so called 'Dyson line shape' typical for degenerated system of free charge carriers. As the resistance of the samples is found equal to $\rho \approx (2 \div 4) \cdot 10^{-2}$ Ohm-cm, one can obtain that the value of the skin layer depth is equal to $\delta \approx 5 \cdot 10^{-2}$ mm, which is significantly less than the sample size. The latter is the reason for the asymmetrical ESR line shape. When temperature rises from 4.2 to 300 K, the sample resistance decreases only by 1.5 times so that the ESR signal remains asymmetrical.

The recorded spectra were separated into two components with a real line shape of conduction electron spin resonance (CESR). Values of g -factors, and line width ΔH_j were obtained at $T=4.2$ K. The value of g -factor varies to a large extent in dependence on the way of sample

* Telephone: 380 44 265 83 45; E-mail: shanina_bela@rambler.ru

preparing. Two components of ESR spectrum are related with the existence of two structural phases. In the control samples the line 1 is significantly narrower than line 2 and its g-factor changes over the range of 2.0012 to 2.0024. The second line, having also the CESR line shape, is characterised by a large width, and its g-factor changes over the range of 2.0040 to 2.0103. The annealing causes an increase in the g-factor variability, i.e. the shift of g-factor increases after annealing in each sample: small (large) value becomes smaller (larger). The ESR line width increases after annealing, excepting TiC-based samples. The shift of g-factor and line width in NPC are due to strong exchange interaction between charge carriers and localised states at interfaces of grains or at nano-clusters. The value of g-factor for line 2 varies from 2.0024 to 2.0419 in dependence on the type of the sample. The analysis of the values of g_2 shows, that: 1) NPC samples do not contain 3D graphite inclusions; 2) charge carriers responsible for ESR line 2 move along interatomic bonds like to the graphite sp^2 bonds. The latter means that the structure of the intrinsic space between the initial NPC grains is a system of the carbon chains similar to 2D 'graphene' flakes.

With the aim to clarify a source of ESR components 1 and 2, we pulverised the samples and recorded ESR signal at room temperature under vacuum. The signal for powders represents a single symmetrical line with the Lorentzian line shape and with the line width equal to those for line 1 in the bulk sample at $T=300$ K and with the g-factor value close to those for line 1 in the bulk sample at $T=4.2$ K. Line 2 disappeared for powders. It is observed for all the samples. The integral intensity of signal 1 grows after pulverisation of sample 1 by 2.5 times.

Measuring the integral intensities of the ESR signals I and comparing them with I_{ref} for the reference sample, we have found the concentration of holes for samples 1-5. The maximum values of charge carrier concentration are observed for NPC based on silicon carbide (samples 2, 4). TiC based NPC (sample 3) has the low hole concentration.

The influence of He, N, H, O, and Ni onto ESR parameters in NPC samples were studied. Gases He, N, and H do not change the CESR signals. We investigated the results of oxygen influence to the CESR spectra, carrying out the measurements under vacuum and then adding a small amount of air to the tube with the sample. The experimental curves for dependence of the line width on the O concentration is described in a model of a strong exchange interaction between charge carriers in the sample and localised paramagnetic centres in conditions of 'phonon

bottleneck. We have shown that the line width decreases due to increase of the exchange interaction of holes with localised spins since the concentration of the latter increases when the oxygen atoms leave the sample. Ni atoms change drastically magnetic properties of NPC. Ferromagnetic properties are observed below $T=100$ K.

Temperature dependence of ESR integral intensities for lines 1 and 2 for samples 1 ÷5 annealed at $T=1180$ °C is obtained, described, and discussed. The contribution of χ_p in a total integral intensity dominates at $T>100$ K for all samples. The quantitative description of $I(T)$ allowed to obtain, that the concentration of the localised spins in the studied samples is low $N_{loc} \leq 10^{16} \text{cm}^{-3}$.

Conclusions

Hall effect measurements show that the dominating charge carriers are holes. The resonance spectrum for NPC solid state plates consists of two resonance line with so called 'Dyson line shape'. Characteristics of these lines are found. They demonstrate that the structure of NPC is heterogeneous. Properties of these phases depend on technology of NPC formation, thermal treatment of the samples, and presence of the oxygen atoms. ESR signal for powder obtained from plate due to pulverisation presents only one resonance line with g-factor close to that for the narrow line in the spectrum of plate. We concluded that the narrow line with smaller g-factor is related to the nano-porous area of the sample. The second line has the g-factor with large and variable value and it is related to holes belonging to sp^2 bonds similar to graphite bonds, but the area with these bonds is not three-dimensional. The study of the sample under vacuum with a different pressure shows the exponential dependence of the line width on the oxygen atom concentration. It is explained in a model of large exchange interaction of holes with localised spins.

Acknowledgement

This work was carried out at the financial support of INTAS Grant 00-761.

References

- 1) N. F. Fjodorov, G. K. Ivakhnjuk, and D. N. Gavrilov, *Journ. Appl.Chem.(russ.)*.1981; 55(1): 272-277
- 2) P.G. Avarbe, S. K. Gordeev, A. V. Vartanova and other, Patent of Russian Federation N 2084036, KI6 0169/00, Bull. N 19, 1997.
- 3) R.N. Kyutt, E.A. Smorgonskaya, A.M. Danishevskii, S.K. Gordeev, and A.V. Grechinskaya. *Phys.Solid State (russ)*. 1999; 41(8): 1484-1488.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В НАНОПОРИСТОМ УГЛЕРОДЕ ИЗГОТОВЛЕННОМ ИЗ КАРБИДА ZC (Z= Si, Ti, B₄)

Б.Д. Шанина^{*(1)}, А. А. Кончиц⁽¹⁾, С.П. Колесник⁽¹⁾, А.И. Вейнгер⁽²⁾, А.М. Данишевский⁽²⁾, В.В. Попов⁽³⁾, С.К. Гордеев⁽³⁾, В.Б. Шуман⁽²⁾, Д.А. Курдюков⁽²⁾

⁽¹⁾ Институт физики полупроводников, НАНУ, проспект Науки 45, Киев 03028, Украина

⁽²⁾ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁽³⁾ Центральный научно-исследовательский институт материалов, Санкт-Петербург, Россия

Введение

Системы активированного нанопористого углерода (НПУ) в течение долгого времени используются как поглотители, фильтры, электроды для электролитических суперконденсаторов, а также являются перспективными для медицинских приложений. Методы получения массивных образцов НПУ, имеющих полный объем пор больше 70% и объем нанопор около 50%, разработаны в [1,2]. Нанопоры находятся в среде нанокластеров, размер которых сравним с размером нанопор и составляет около $0.8 \div 2$ nm [3]. Поиск новых технических приложений НПУ требует более детального знания свойств электронных состояний и степени их химической активности.

В данной работе выполнены измерения электронного спинового резонанса (ЭСР), эффекта Холла, и электропроводности для изучения электронной структуры, свойств абсорбции НПУ и температурной эволюции электронной подсистемы.

Результаты и обсуждение

Образцы НПУ были приготовлены из порошков поликристаллического карбида SiC, TiC, и B₄C посредством глубокого хлорирования исходного материала. Размеры частиц в исходных порошках карбида d изменялись от 0.5 до 2 μm. Полный объем пор составляет $V_{ip} = 67 \div 70$ %, а объем нанопор V_{NP} составляет 25÷30% в образцах В и 45 ÷ 47 % в образцах А. Изучались три группы образцов типа А и В: контрольная группа образцов не обрабатывалась термически (а – группа), образцы, отожженные в вакууме в течение 24 часов при 960 °С ('b'-группа) и при 1180 °С ('c'-группа).

Образцы готовились в виде массивных пластинок с размерами $5 \times 2.5 \times 1$ mm³.

Электрические свойства. Все образцы демонстрируют одинаковую температурную зависимость коэффициента Холла R(T)- наблюдается слабый рост R(T) с уменьшением T. Знак R соответствует дырочному типу проводимости. Магнитополевая зависимость холловского потенциала имеет линейный характер вплоть до величины H = 30 кгс. Таким образом можно предположить, что проводимость носит однозонный характер. Концентрация дырок n_h для всех образцов изменяется по области $1/eR \sim 5 \cdot 10^{19} \div 5 \cdot 10^{20}$ см⁻³. Температурная зависимость проводимости была измерена и описана суммой двух вкладов – проводимости, обусловленной прыжковым движением дырок, и слабо зависящей от температуры компоненты квазиметаллической проводимости для вырожденной системы носителей заряда.

Электронный спиновый резонанс. ЭСР спектры измерялись в температурном интервале от 4.2 до 300 К. Спектры ЭСР представляют асимметричные сигналы с так называемой 'дайсоновской' формой линии, типичной для вырожденной системы свободных носителей заряда. Поскольку сопротивление образцов найдено равным $\rho \approx (2 \div 4) \cdot 10^{-2}$ Ом·см, толщина скин-слоя получается равной $\delta \approx 5 \cdot 10^{-2}$ мм, что значительно меньше размера образца. Этот факт является причиной асимметрии ЭСР формы линии. Когда температура растет от 4.2 до 300 К, сопротивление образца уменьшается лишь в 1.5 раза, так что сигнал ЭСР остается асимметричным до комнатной температуры.

При описании экспериментальных спектров были обнаружены две компоненты, обе имеют форму линии спинового резонанса электронов проводимости (СРЭП). Получены величины g-факторов и

* Телефон: 380 44 265 83 45; E-mail: shanina_bela@rambler.ru

ширин линий ΔH_j при $T = 4.2$ К. Величина g-фактора изменяется в широком интервале в зависимости от способа подготовки образца. Две найденные компоненты спектра связаны с присутствием в образцах двух структурных фаз. В контрольных образцах линия 1 значительно уже, чем линия 2, и ее g-фактор изменяется по области от 2.0012 до 2.0024. Вторая линия характеризуется большой шириной линии и изменением g-фактора по области от 2.0040 до 2.0103. После отжига величина g-фактора для линии 2 изменяется от 2.0024 до 2.0419 в зависимости от типа образца. С целью выяснить источник компонент 1 и 2 в ЭСР образцы растирались в порошок, после чего спектр ЭСР был записан при комнатной температуре в вакууме. Сигнал на порошке представляет одиночный симметричный сигнал с лоренцевой формой линии, с шириной линии равной ширине линии 1 в массивном образце при $T=300$ К и с g-фактором равным g для линии 1 в массивном образце при $T=4.2$ К. Линия 2 исчезает в порошке. Эти свойства присущи всем образцам.

Найдены концентрации носителей заряда в образцах 1-5 из измерения интегральных интенсивностей ЭСР сигналов I и сравнения их с I_{ref} для реперного образца. Наибольшая концентрация дырок наблюдается для НПУ на основе SiC (образцы 2, 4). НПУ на основе TiC (образец 3) имеет низкую концентрацию дырок. Изучалось влияние He, N, H, O, и Ni на параметры спектра ЭСР. Газы He, N, и H не изменяют ЭСР сигнал. Детальное исследование влияния кислорода проводилось путем глубокого вакуумирования образца с последующим ступенчатым добавлением небольшого количества воздуха в ампулу с образцом. Экспериментальные кривые зависимости ширины линии от концентрации кислорода демонстрируют экспоненциальный характер и объяснены теоретической моделью сильного обменного взаимодействия между дырками и локализованными спинами в условиях фонового горла. Показано, что ширина линии уменьшается за счет увеличения обменного взаимодействия, поскольку концентрация локализованных спинов увеличивается когда атомы кислорода покидают образец.

Атомы Ni сильно изменяют магнитные свойства НПУ. Ферромагнитные свойства образца НПУ с никелем наблюдаются при $T < 100$ К.

Температурная зависимость интегральной интенсивности ЭСР в НПУ, отожженном при $T=1180$ °С, представляет сумму воспри-

имчивостей Паули и Кюри-Вейсса. Вклад χ_p в полную восприимчивость доминирует при $T > 100$ К для всех образцов. Концентрация локализованных спинов, определяющих вклад восприимчивости Кюри –Вейсса, составляет $N_{loc} \leq 10^{16} \text{cm}^{-3}$.

Заключение

Спектр ЭСР в массивных образцах НПУ состоит из двух компонент с так называемой 'дайсоновской' формой линии. Характеристики этих линий показывают, что структура НПУ двухфазна. Свойства электронных состояний в эти фазах зависят от технологии приготовления образцов, от термообработки, и присутствия в порах электрически либо магнитно активных атомов, таких как кислород и никель. Сигнал на порошке, полученном из массивного образца, представлен только одной резонансной линией с g-фактором близким к g-фактору узкой линии в спектре для массивного образца. Мы заключили, что узкая линия с меньшим g-фактором относится к нанопористой области образца. Вторая линия имеет g-фактор, величина которого больше и он изменяется в значительно более широких пределах. Мы полагаем, что она обязана дыркам, принадлежащим sp^2 связям подобным графитовым связям, однако нанокластеры с этими связями не являются трехмерным графитом. Исследование образца в условиях постепенного вакуумирования обнаруживает экспоненциальную зависимость ширины сигнала ЭСР от концентрации атомов кислорода. Эта зависимость объяснена в модели сильного обменного взаимодействия дырок с локализованными спинами. Концентрация последних увеличивается, когда атомы кислорода покидают образец.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS Grant 00-761.

Литература

- 1) Н.Ф. Фёдоров, Г.К. Ивахнюк, Д.Н. Гаврилов. Журнал Прикл. Химии. 1981; 55(1): 272-277
- 2) П.Г. Аварбе, С.К. Гордеев, А.В. Вартанова и др. Патент РФ N 2084036, K16 0169/00, Bull. N 19, 1997.
- 3) Р.Н. Кьютт, Е.А. Сморгонская, А.М. Данишевский, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, 1999; 41(8):1484-1488.