

# 单晶石墨、多晶石墨电导行为的差异<sup>\*</sup>

王志明<sup>1,2)†</sup> 徐庆宇<sup>3)</sup> 张世远<sup>2)</sup> 邢定钰<sup>2)</sup> 都有为<sup>2)</sup>

1) 南京理工大学机械工程学院, 南京 210094)

2) 南京大学固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

3) 德国莱比锡大学物理系, 莱比锡 D-04103, 德国)

(2006 年 10 月 12 日收到, 2007 年 1 月 30 日收到修改稿)

报道了单晶石墨、多晶石墨电导行为的差异. 在 8.15 T 磁场下, 4.5 K 处单、多晶石墨的正磁电阻效应分别为 69400%、170%. 同时在 0 T、8 T 磁场作用下, 多晶石墨的电导行为呈现类绝缘体性质, 但在单晶石墨中我们发现了与磁场相关的类半金属-绝缘体转变. 通过分析, 我们认为: 单、多晶石墨电导行为存在较大差异的原因可能来源于库仑相互作用在高定向热解石墨中变得不可忽视, 而多晶石墨样品却存在晶界散射.

关键词: 半金属石墨, 类半金属-绝缘体转变

PACC: 7130, 7155D, 7220M

## 1. 引 言

碳是自然界中最常见的元素. 近年来, 碳 60 的发现和碳纳米管的成功制备拓展了碳的新形态<sup>[1]</sup>, 而在碳的化合物中发现磁性和超导性使人们更加对碳这种“普通”元素产生强烈的兴趣<sup>[2-5]</sup>, 甚至有人提出了所谓“碳基电子学”<sup>[6]</sup>. 人们正在继续致力于探索碳的新形态, 以期发现更多的新现象. 而碳传统的形态往往被忽视. 石墨作为碳的形态之一, 在研究领域上也属于碳基电子学范畴. 石墨为层型结构, 层中每个碳原子以  $sp^2$  杂化轨道与三个相邻的碳原子形成三个等距离的  $\sigma$  键, 由此形成碳原子的无限平面层, 而各个碳原子垂直于该平面的  $p_z$  轨道, 彼此相互重叠形成离域  $\pi$  键. 电子在  $c$  面内呈金属性的传导行为, 而垂直于  $c$  面呈高电阻. 因此, 石墨可被看成二维导体, 其输运性质介于金属与半导体之间, 属传统的半金属 (semimetal) 类型材料, 这类材料不涉及电子自旋极化问题, 不同于目前另一种高自旋极化率的半金属 (half-metal) 磁性材料<sup>[7]</sup>. 石墨的二维特性是碳纳米管得以研制成功的关键, 石墨薄片能卷成管, 进而石墨的碳原子层卷曲成圆柱状, 就形成了径向尺寸很小的碳纳米管<sup>[6]</sup>. 所以石墨的二维

输运特性是理论与实验研究的热点<sup>[8,9]</sup>. Makarova 等人认为石墨和碳 60 都能够通过碱金属离子注入成为超导体材料<sup>[10]</sup>. Palacio 提出从碳这种目前备受关注的材料中制备具有磁性的体材料以取代传统的磁性材料<sup>[11]</sup>. 可见, 探索和研究石墨这一类半金属材料是当前国际上碳基电子学、半金属电子输运理论研究的热点之一.

最近, 我们报道了石墨中大的正常磁电阻效应, 正常磁电阻 (ordinary MR, OMR) 普遍存在于所有金属及其导电材料中, 它来源于磁场对电子的洛伦兹力, 但在一般金属中磁电阻 MR 很小, 只能在低温条件下观察到<sup>[12]</sup>. 在 800 A/m 磁场作用下, Cu 室温的 MR 仅为  $4 \times 10^{-8} \%$ , 极其微弱. 然而, 石墨属于半金属, 电阻率低, 有着很大的电子平均自由程、费米面的非球形对称性、低载流子浓度 (与半导体量级相近), 小的有效质量以及较长载流子平均自由程, 因此导致石墨具有超常大的正常磁电阻效应. 在 1.25 T 的外磁场中, 300 K 温度下多晶石墨正磁电阻值为 17% ( $H \perp I, H \perp$  平面), 高定向热解石墨 (highly oriented pyrolytic graphite, HOPG, 单晶石墨的一种) 正磁电阻值则达到 180%. 在 8.15 T 的外磁场中, 4.2, 4.5, 77, 300 K 温度下 HOPG 的正磁电阻值分别达到 85300%, 69400%, 32800%, 4950%. 然而

<sup>\*</sup> 南京大学固体微结构物理实验室开放课题 (批准号: M041901) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: zhimingwang@mail.njust.edu.cn

多晶石墨在 8.15 T 的外磁场中 4.2 300 K 温度下的正磁电阻值分别仅为 170% ,117% .

### 2. 样品及测试

我们的多晶石墨采用微细晶粒、无取向的石墨粉末用模具压制而成 ,单晶石墨采用 HOPG 作为测试样品 ,该样品为美国 Advance Ceramics 公司生产的原子力显微镜用作定标尺寸图案的附件 ,是一种通用规范标准样品 .X 射线衍射仪是瑞士 ARL 公司的 X'TRA 产品(Cu K $\alpha$ ) ,图 1(a)(b)分别表示 HOPG 和多晶石墨样品的 X 射线衍射谱 .从图 1 可以看出 ,多晶样品衍射峰较杂图 1(b) ,而单晶样品呈现规范的(002)(004)(006)衍射峰图 1(a) ,表明单晶样品表面为 c 平面、六角结构 ,晶格参数  $a = 0.2456 \text{ nm}$  ;原子力显微镜是美国 Digital Instrument 公司产品 (Multimode Nanoscope) ,原子力显微镜显示的图像表明晶胞间距是 0.284 nm ,起伏粗糙度为 0.22 nm ,在 c 平面内碳原子呈高度有序排列 ;扫描透射电子显微镜利用电子束轰击后观察到的衍射花样来确定样品的原子结构 ,因此和 X 射线衍射实验一样 ,电子衍射结果同样表征了多晶石墨和单晶石墨样品在晶

体结构上的差异 ,也证实了两种样品在结构上的区别 .电阻率在不同磁场下随温度变化的测量是利用通用的四探针法结合 Keithley 2182 型纳伏表来进行测试的 .

### 3. 实验结果及讨论

前面我们已经报道了石墨单晶的大磁电阻效应<sup>[7]</sup> ,同时我们发现在多晶石墨中也具有较大的正常磁电阻效应(尽管比起单晶石墨小一个量级 ,但是在室温下在 1.25 T 的磁场下仍然有 17.2% ) ,由于我们将研究的注意力转向单晶石墨样品 ,所以某种程度上忽视了对比单晶和多晶样品输运性质的差异 ,两者的差别是否仅仅在于晶粒尺寸呢 ? 电导输运性质是否有其他的差别 ? 于是我们测量了多晶样品的磁电阻以及单晶、多晶样品的在不同磁场下电阻率随温度变化曲线 .

我们定义磁电阻效应计算值为

$$[\rho(H) - \rho(0)] / \rho(0) \times 100\% ,$$

其中  $\rho(H)$  为磁场下的电阻率 .图 2 为室温下单晶 HOPG 石墨样品、多晶石墨样品的磁电阻值(最大外磁场分别为 1.25 T) .图 3(a)(b)分别表示液氦温度下单晶 HOPG 石墨样品、多晶石墨样品的磁电阻值(最大外磁场分别为 8.15 T) .图 3 中 P 表示磁场垂直于 c 平面 ,测量电流在 c 平面内 ;T 表示磁场处于 c 平面内 ,电流垂直于磁场 ;L 表示磁场处于 c 平面内 ,电流平行于磁场 .室温下单晶 HOPG 样品的 P 构

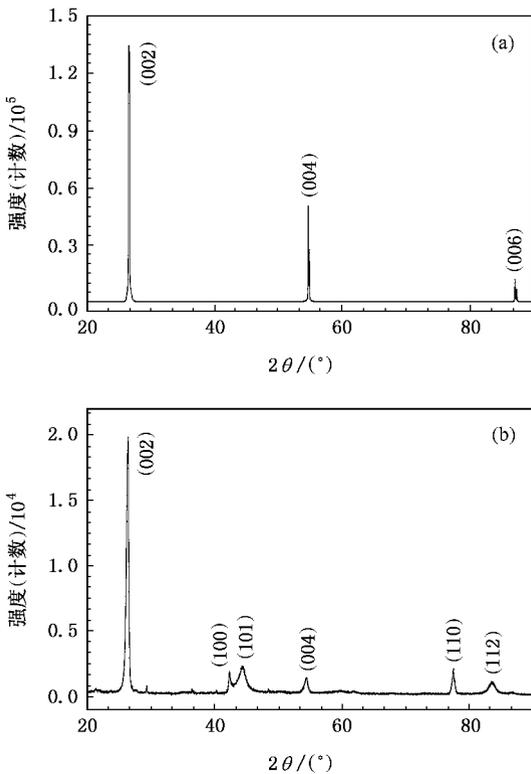


图 1 HOPG ,多晶石墨样品 X 射线衍射图谱 (a)HOPG (b)多晶石墨

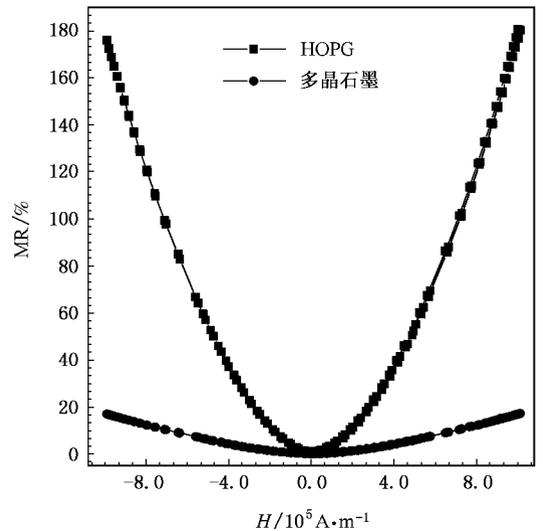


图 2 室温下 HOPG ,多晶石墨样品的磁电阻效应( $H \perp I, H \perp$  平面)

型磁电阻效应远大于 T, L 构型, 多晶样品 P 构型磁电阻效应也大于 T, L 构型; 液氦温度下单晶 HOPG 样品的 P 构型磁电阻效应与 T, L 构型的磁电阻效应在同一个量级, P 构型  $\rho-H$  曲线看起来似乎有起伏现象, 这不是测量误差或者外界对测量造成的干扰所导致, 而是 Shubnikov-de Hass (S-dH) 效应所致, 这种现象以及大的正常磁电阻效应在以前的文章里已经表述清楚<sup>[7]</sup>. 与多晶样品相比, 单晶样品的 S-dH 效应反映了单晶 HOPG 石墨样品具有很好的结晶性, 也是 HOPG 样品费米面存在各向异性的很好证据. 多晶样品 P 构型磁电阻效应与室温类似, 但是其磁电阻在数值上比单晶石墨的磁电阻小得多, 这是由于晶界散射的作用.

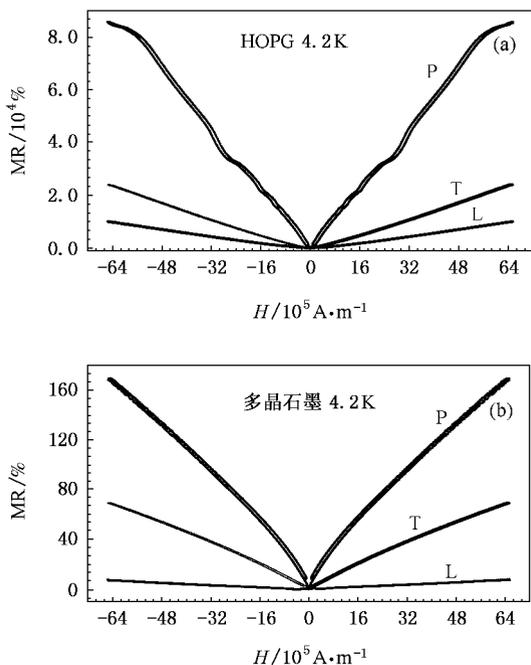


图 3 (a)(b)分别为 HOPG, 多晶石墨样品的磁电阻效应 (P 表示  $H \perp I, H \perp$  平面, T 表示  $H \perp I, H //$  平面, L 表示  $H // I, H //$  平面)

图 4 为在不同磁场下, 单晶 HOPG 石墨样品的电阻率随温度变化曲线. 由图 4(a)可知, 无外加磁场时, 在低温区, 当  $H = 0$  时,  $\rho-T$  曲线呈半金属型导电性,  $d\rho/dT > 0$ , 而在高温区则呈类半导体或绝缘体型导电性,  $d\rho/dT < 0$ ; 当外加磁场后图 4(b)), 低温区的电阻显著地增加, 并且出现类金属-绝缘体型转变现象. 图 5 为在不同磁场下, 多晶石墨样品电阻率随温度变化曲线. 由图 5(a)可知无外加磁场时, 在低温区,  $\rho-T$  曲线都是呈平缓趋势, 而在高温区则呈类半导体或绝缘体型导电性; 当外加磁场后(图 5(b)), 电阻率较大程度地增加, 但并未出现明

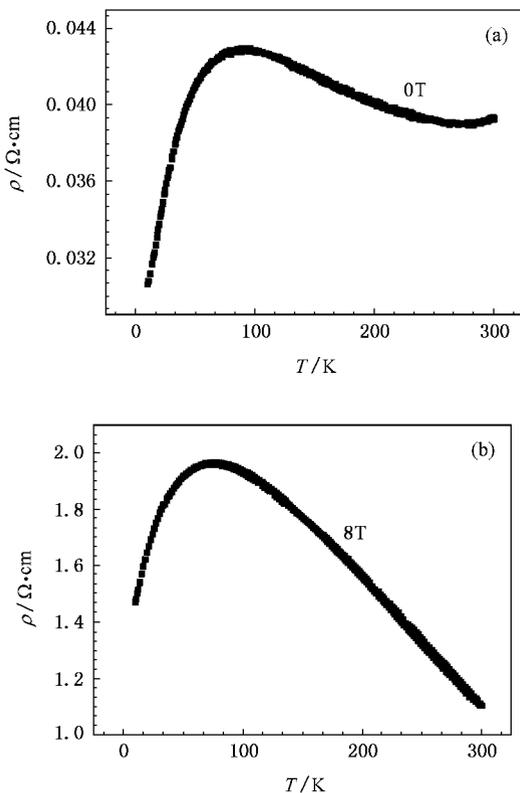


图 4 HOPG 石墨样品的电阻率随温度变化曲线 (a)  $H = 0$  T; (b)  $H = 8$  T

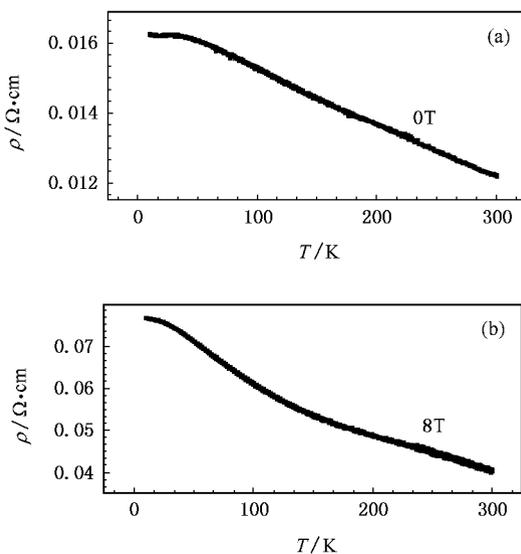


图 5 多晶石墨样品的电阻率随温度变化曲线 (a)  $H = 0$  T; (b)  $H = 8$  T

显的类金属-绝缘体型转变.

对于 HOPG 这种准二维“类金属”, 载流子密度低, 以致在输运性质中库仑作用变得不可忽视,

HOPG 石墨可被考虑为强关联体系,因此在低温区磁场诱导行为对 HOPG 电导性质起重要的作用,相比而言在高温区作用不是很明显,所以高温区电导性仍然呈类半导体或绝缘体性质,因此 HOPG 出

现了磁场相关的类半金属-绝缘体型转变.多晶石墨样品中存在晶界散射的作用,库仑作用相比而言不是那么明显,所以并未出现明显的类半金属-绝缘体型转变.

- [ 1 ] Vavro J , Kikkawa J M , Fischer J E 2005 *Phys. Rev. B* **71** 155410
- [ 2 ] Kulbachinskii V A 2004 *Low Temp. Phys.* **30** 826
- [ 3 ] Esquinazis P , Setzer A , Hohne R , Semmelhack C , Kopelevich Y , Spemann D , Butz T , Kohlstrunk B , Losche M 2002 *Phys. Rev. B* **66** 024429
- [ 4 ] Kopelevich Y , Lemanov V V , Moehlecke S 1999 *Phys. Solid State* **41** 1959
- [ 5 ] Kopelevich Y , Esquinazi P , Torres J H S , Moehlecke S 2000 *J. Low Temp. Phys.* **119** 691
- [ 6 ] McEuen P L 1998 *Nature* **393** 15
- [ 7 ] Du Y W , Wang Z M , Ni G , Xing D Y , Xu Q Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1191 ( in Chinese ) [ 都有为、王志明、倪刚、邢定钰、徐庆宇 2004 物理学报 **53** 1191 ]
- [ 8 ] Csanyi G , Littlewood P B , Nevidomskyy A H , Pickard C J , Simons B D 2005 *Nature Physics* **1** 42
- [ 9 ] Zhang G Y , Jiang X , Wang E 2003 *Science* **300** 472
- [ 10 ] Makarova T L , Sundqvist B , Hohnes R , Esquinazis P , kopelevich Y , Scharff P , Davydovs V A , Kashevarovas L S , Rakhmaninas A V 2001 *Nature* **413** 716
- [ 11 ] Palacio F 2001 *Nature* **413** 690
- [ 12 ] Pippard A B 1989 *Magnetoresistance in Metals* ( Cambridge : Cambridge Press )
- [ 13 ] Li Q , Liu M 2007 *Acta Phys. Sin.* ( in Press ) ( in Chinese ) [ 李倩、刘楣 2007 物理学报 待出版 ]

## Difference in electric conduction of monocrystal and polycrystal graphite \*

Wang Zhi-Ming<sup>1,2)†</sup> Xu Qing-Yu<sup>3)</sup> Zhang Shi-Yuan<sup>2)</sup> Xing Ding-Yu<sup>2)</sup> Du You-Wei<sup>2)</sup>

<sup>1</sup> *Institute of Mechanical Engineering , Nanjing University of Science and Technology , Nanjing 210094 , China*

<sup>2</sup> *National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics , Nanjing University , Nanjing 210093 , China*

<sup>3</sup> *Universität Leipzig , Fakultät für Physik und Geowissenschaften , Institut für Experimentelle Physik II , Linnéstrasse 5 , Leipzig D-04103 , Germany*

( Received 12 October 2006 ; revised manuscript received 30 January 2007 )

### Abstract

In this paper , we report the difference in electric conduction of monocrystal and polycrystal graphite . Under a magnetic field of 8.15 T , the positive magnetoresistance ratio of monocrystal and polycrystal graphite samples are found to be 69400% , 170% respectively at 4.5 K . The polycrystal graphite presents accordingly the insulator-like character in a wide interval of temperature under 0 and 8 T applied magnetic field , but the magnetic-field-correlated semimetal-insulator-like Transition has been reported for the monocrystal graphite ( highly oriented pyrolytic graphite , HOPG ). On analysis , it is revealed that large difference in electric conduction originates predominantly from the Coulomb interaction in HOPG graphite layers in contrast with the crystal interface scattering in the polycrystal graphite .

**Keywords** : semimetal graphite , semimetal-insulator-like transition

**PACC** : 7130 , 7155D , 7220M

\* Project supported by the Foundation of State Key Laboratory of Solid Microstructures of Nanjing University , China ( Grant No. M041901 ).

† E-mail : zhimingwang@mail.njust.edu.cn