

---

---

# ФИЗИКА

## КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

---

# CONDENSED STATE PHYSICS

---

---

УДК 538.9

### ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА КВАНТОВЫЕ ПОПРАВКИ К ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. А. ДОРОСИНЕЦ<sup>1)</sup>, ХО ВЬЕТ<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Проведены экспериментальные исследования влияния электрического поля на квантовые поправки к классической электропроводности Друде для металлоуглеродных образцов путем измерения нелинейности вольт-амперных характеристик. Для повышения чувствительности и уменьшения вклада разогрева образца измерения проводились на переменном токе методом генерации комбинационных частот в нелинейных системах. Электропроводность исследованного образца соответствует переходу металл – диэлектрик, а на кривой температурной зависимости сопротивления  $R(T)$  на постоянном токе имеется выраженный минимум в температурной области проявления квантовых поправок. Отсутствие такого же изгиба на температурной зависимости выходного сигнала на комбинированной частоте позволяет исключить разогрев образца в качестве причины нелинейности вольт-амперных характеристик. Показано, что нелинейность обусловлена влиянием электрического поля на эффекты слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия. Сделано предположение, что основным механизмом влияния электрического поля является повышение температуры электронной системы относительно кристаллической решетки, что согласно теории модифицирует вклады в электропроводность одновременно обоих типов квантовых поправок, разделение вкладов которых возможно при приложении внешнего магнитного поля.

**Ключевые слова:** углерод; переход металл – диэлектрик; квантовая поправка; слабая локализация; электрон-электронное взаимодействие.

---

#### Образец цитирования:

Доросинец В. А., Хо Вьет. Влияние электрического поля на квантовые поправки к электропроводности углеродных материалов // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. 2017. № 3. С. 73–78.

#### For citation:

Dorosinets V. A., Ho Viet. Electric-field effect on quantum corrections to electric conductivity in carbon materials. *J. Belarus. State Univ. Phys.* 2017. No. 3. P. 73–78 (in Russ.).

---

#### Авторы:

**Владимир Адамович Доросинец** – кандидат физико-математических наук; ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории физики электронных материалов кафедры полупроводников и наноэлектроники физического факультета.

**Хо Вьет** – аспирант кафедры физики полупроводников и наноэлектроники физического факультета. Научный руководитель – кандидат физико-математических наук В. К. Ксеневиц.

#### Authors:

**Vladimir Dorosinets**, PhD (physics and mathematics); leading researcher at the research laboratory of physics of electronic materials, department of semiconductor physics and nanoelectronics, faculty of physics.  
*dorosinets@bsu.by*

**Ho Viet**, postgraduate student at the department of semiconductor physics and nanoelectronics, faculty of physics.  
*hviet@hueic.edu.vn*

---

## ELECTRIC-FIELD EFFECT ON QUANTUM CORRECTIONS TO ELECTRIC CONDUCTIVITY IN CARBON MATERIALS

V. A. DOROSINETS<sup>a</sup>, HO VIET<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Belarusian State University, Niezaliežnasci Avenue, 4, 220030, Minsk, Belarus

Corresponding author: V. A. Dorosinets (dorosinets@bsu.by)

The electric field influence on quantum corrections to the classical Drude theory for metal-carbon samples has been estimated by means of experimental investigations of nonlinearities of the current-voltage characteristics. In order to increase the measurement sensitivity and to eliminate sample heating, the measurements were performed in ac-regime by a method of the combinatoric frequency generation in nonlinear systems. The conductivity of the sample represented corresponds to the metal – insulator transition; the dc-resistivity to temperature  $R(T)$  curve exhibits a pronounced minimum in the temperature range, where the quantum corrections take place. The absence of the corresponding bending for the temperature dependence of the output signal on the combination frequency enables one to exclude sample heating as a reason for the nonlinearity. It was shown that the nonlinearity is caused by the electric field influence on both the weak localization and electron-electron interaction effects. It was suggested that the main mechanism of the electric field effect is the electronic system overheating relative to the crystal temperature that, according to the theory, modifies contributions to the electric conductivity for both types of quantum corrections. Application of an external magnetic field might be of use for separation of these contributions.

**Key words:** carbon; metal – insulator transition; quantum correction; weak localization; electron-electron interaction.

### Введение

Для описания электропроводности материалов в области перехода металл – диэлектрик используются квантовые поправки к классической теории Друде, учитывающие эффекты слабой локализации (WL) и электрон-электронного взаимодействия (ЕЕI). В работе [1] эти поправки впервые применялись для объяснения отрицательного температурного коэффициента сопротивления в пироуглероде, полученном пиролизом метана на подложке из графита. Для исследованных образцов была характерна турбостратная структура, характеризующаяся случайной упаковкой плоскостей графена и увеличенным по сравнению с графитом значением расстояния между плоскостями. В целях получения углеродных материалов с электропроводностью, соответствующей переходу металл – диэлектрик, требовалась температура синтеза вплоть до 2800 °С. В работах [2; 3] для получения объектов на основе углерода с аналогичными характеристиками был разработан метод термообработки карбоксилированной целлюлозы после замены в ней протонов СООН-групп на катионы кобальта путем ионообменной сорбции. Образующиеся при термообработке наночастицы кобальта выполняли роль катализатора формирования графеновых плоскостей, что позволило понизить температуру синтеза композитных металлоуглеродных образцов С(Со) до 900 °С. Предложенный метод обеспечил получение серии образцов для плавного сканирования перехода металл – диэлектрик. Образцы для исследований представляют собой углеродную матрицу с турбостратной структурой, содержат изолированные наночастицы кобальта, причем электропроводность образцов определяется матрицей, а не туннелированием электронов между металлическими наночастицами [3].

Нормированные температурные зависимости электропроводности  $\sigma(T)$  для четырех образцов С(Со) представлены на рис. 1. Вид этих зависимостей значительно меняется при небольшом изменении абсолютных значений электропроводности при температуре 4,2 К от типичного для металла (см. рис. 1, кривая 1) до типичного для диэлектрика (см. рис. 1, кривая 4). Анализ кривых позволяет сделать вывод об одновременном проявлении эффектов WL и ЕЕI в области низких температур для данной группы образцов, причем при низких температурах эффект WL носит двумерный характер, а ЕЕI – трехмерный [4]. Как следствие, зависимость электропроводности образцов может быть представлена в виде

$$\sigma(T) = \sigma_0 + \Delta\sigma_{\text{WL}}^{2\text{D}}(T) + \Delta\sigma_{\text{EEI}}^{3\text{D}}(T),$$

где  $\sigma_0$  – вклад классической модели Друде;  $\Delta\sigma_{\text{WL}}^{2\text{D}}$  – поправка за счет эффекта WL;  $\Delta\sigma_{\text{EEI}}^{3\text{D}}$  – поправка за счет эффекта ЕЕI; индексы 2D и 3D характеризуют дву- и трехмерный характер электропроводности. Эти выводы совпадают с выводами работы [5], в которой для получения углеродных пленок с электропроводностью вблизи перехода металл – диэлектрик использовался метод имплантации полимерных пленок.

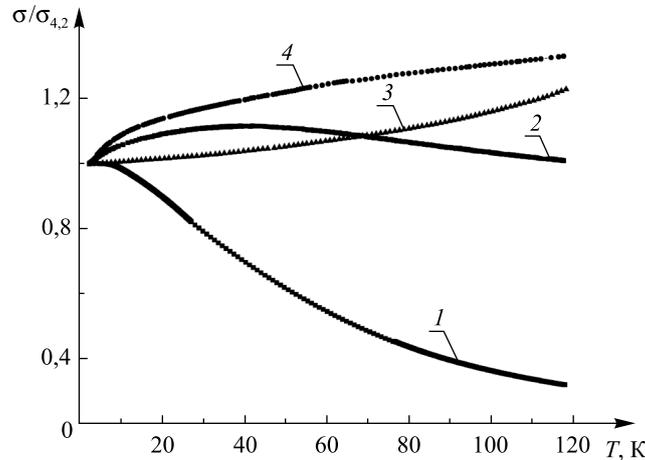


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности, нормированной к значению  $T = 4,2$  К четырех образцов C(Co) (1, 2, 3, 4), соответствующих переходу (в последовательности 1–2–3–4) от металлического типа электропроводности к диэлектрическому

Fig. 1. Temperature dependence of the electric conductivity normalized to the value at  $T = 4.2$  K for four C(Co)-samples (1, 2, 3, 4) corresponding to a continuous transition from the metallic- to the insulator-type electric conductivity (in sequence 1–2–3–4) for C(Co)-samples

Существуют теоретические и экспериментальные работы о влиянии температуры и магнитного поля на проявление эффектов WL и EEI [6], в то же время в вопросе влияния электрического поля на данные эффекты имеются противоречивые выводы в теоретических работах при почти полном отсутствии убедительных экспериментальных работ. В основном это обусловлено неоднозначностью, связанной с малостью эффекта и возможностью разогрева образцов при измерении вольт-амперных характеристик (ВАХ). Для восполнения этого пробела в настоящей работе приводятся результаты экспериментального исследования нелинейности ВАХ для образцов C(Co) и анализа механизмов, определяющих ее.

### Метод исследования

Для исследования малых отклонений от линейности ВАХ образцов нами был применен метод смешивания частот в нелинейных системах [7], позволяющий проводить измерения на переменном токе при малых значениях амплитуды сигналов, чтобы исключить разогрев образцов, и в то же время обладающий повышенной чувствительностью по сравнению с прямым измерением на постоянном токе.

В общем случае при приложении к нелинейному элементу гармонического сигнала с частотой  $\omega_1$  в спектре выходного тока появятся компоненты с частотами  $\omega_1$ ,  $2\omega_1$ ,  $3\omega_1$  и т. д. Для компонентов тока на частоте  $\omega_1$ , имеющей наибольшую амплитуду, ВАХ может быть представлена в виде ряда

$$j = \sigma_0 (1 + \beta E^2 + \nu E^4 + \dots) E, \quad (1)$$

где  $j$  – плотность тока;  $\sigma_0$  – электропроводность;  $E$  – напряженность электрического поля;  $\beta$  – коэффициент нелинейности. В настоящей работе ограничимся только первыми двумя членами ряда (1), тогда последнее выражение переписывается в виде

$$j = \sigma_0 (1 + \beta E^2) E. \quad (2)$$

В эксперименте использовалась схема генерации комбинационных частот в нелинейных цепях при пропускании двух гармонических сигналов с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , когда сопротивление образца для второго сигнала периодически изменяется нелинейным образом под воздействием сигнала с большей амплитудой. Для случая, описываемого формулой (2), в спектре выходного сигнала появляется низкочастотная компонента с частотой  $\Delta\omega$ , равной  $\omega_1 - 2\omega_2$ . Для измерений использовались сигналы с частотами  $\omega_1 = 2,003$  МГц и  $\omega_2 = 1$  МГц, регистрация осуществлялась на низкой частоте  $\omega_m = \Delta\omega = 3$  кГц, что позволяло избежать влияния высокочастотных сигналов на точность измерения. Согласно теории [7] амплитуда выходного сигнала на разностной частоте  $\omega_m$  прямо пропорциональна коэффициенту нелинейности вольт-амперной характеристики образца  $\beta$  и выражается соотношением

$$U_m = \frac{3}{4} \beta U_1^2 U_2,$$

где  $U_1$  и  $U_2$  – амплитуды приложенных сигналов соответственно.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

Приводятся результаты исследования образца 2, для которого экспериментальная кривая  $\sigma(T)$ , отдельно представленная на рис. 2, а, характеризуется наличием перегиба приблизительно при температуре  $T = 41$  К. Экспериментальная кривая зависимости амплитуды выходного сигнала с частотой  $\omega_m$  как функция температуры приведена на рис. 2, б. В таблице даны значения электропроводности образца для ряда температур, рассчитанные из измерения температурной зависимости сопротивления на постоянном токе, и значения параметра  $\beta$  для этих температур. На рис. 3 представлены соответствующие этим параметрам рассчитанные идеальные ВАХ образца на постоянном токе в предположении отсутствия зависимости  $\beta$  от напряженности электрического поля и разогрева образца для температур 4,2; 2,0; 40,0; 60,0 К.

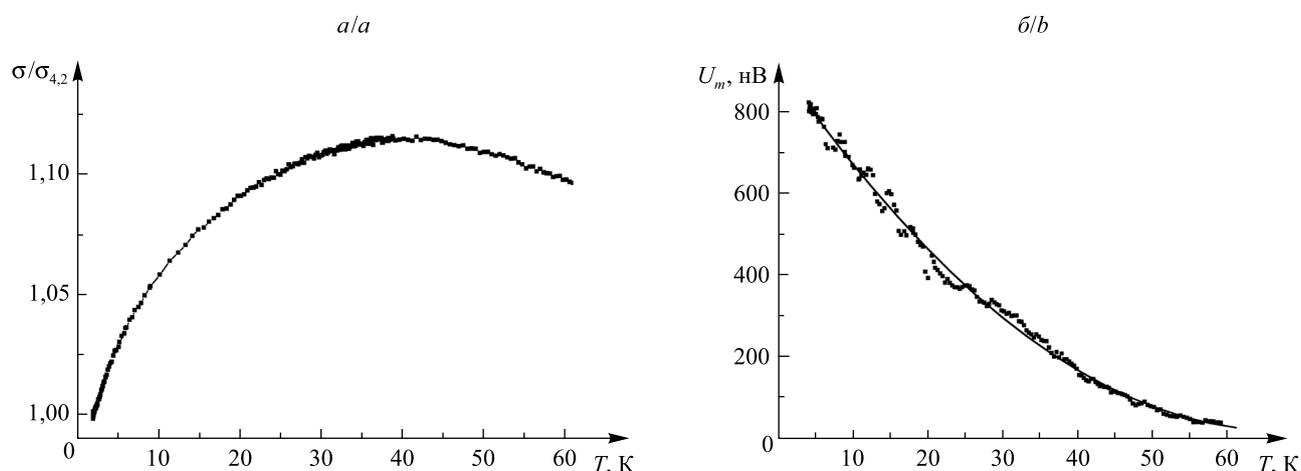


Рис. 2. Температурная зависимость нормированной электропроводности образца 2 C(Co) (а); амплитуда выходного сигнала этого образца на частоте  $\omega_m = \omega_1 - 2\omega_2$  (экспериментальные точки и аппроксимационная кривая) (б)

Fig. 2. Temperature dependence of the normalized electric conductivity for the C(Co)-sample 2 (а); corresponding output signal amplitude for the frequency  $\omega_m = \omega_1 - 2\omega_2$  (experimental points and approximation curve) (b)

#### Результаты расчета параметров $\sigma$ , $\beta$ для ряда температур The parameters $\sigma$ , $\beta$ calculated at different temperatures

$T$ , К	$\sigma \cdot 10^2$ , Ом <sup>-1</sup> · м <sup>-1</sup>	$\beta$ , 1/мВ <sup>2</sup>
4,2	90	0,050
20,0	103	0,020
40,0	120	0,007
60,0	156	0,002

Образец 2 был выбран для исследования, поскольку обладает отрицательным значением температурного коэффициента сопротивления при умеренных температурах и положительным значением – при низких. Вследствие этого в случае разогрева образца при приложении измерительных сигналов его ВАХ должна была иметь суперлинейный характер для низких температур и сублинейный – для высоких. Согласно результатам измерений, приведенных на рис. 2, б, для амплитуды сигнала на комбинационной частоте  $\omega_m$  и, соответственно, параметра  $\beta$  характерно плавное уменьшение с повышением температуры без особенностей в области изменения знака температурного коэффициента сопротивления. Суперлинейный характер рассчитанных ВАХ образца 2 во всем представляющем интерес температурном интервале  $4,2 \text{ К} \leq T \leq 60 \text{ К}$  исключает разогрев образцов для предложенного метода исследования нелинейности на комбинационной частоте. В результате можно заключить, что наблюдаемая нелинейность ВАХ в образце C(Co) вблизи перехода металл – диэлектрик связана непосредственно с влиянием электрического поля на проявление эффектов WL и EEI.

В работе [1] обосновывалось отсутствие непосредственного влияния электрического поля на WL, поскольку оно не нарушает симметрию по отношению к обращению времени. Напротив, в [8] рассматривалась возможность такого влияния за счет модификации электрическим полем электронных состояний носителей заряда.

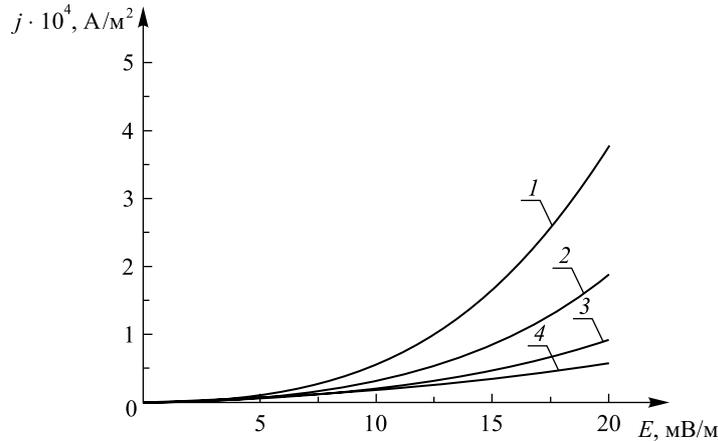


Рис. 3. Зависимости удельного тока  $j$  от напряженности электрического поля  $E$  для образца 2 C(Co) на постоянном токе для температур ( $T$ , K):  
1 – 4,2; 2 – 20,0; 3 – 40,0; 4 – 60,0

Fig. 3. The calculated dc current density  $j$  to electric field strength  $E$  dependences for C(Co) sample 2 at different temperatures ( $T$ , K):  
1 – 4.2; 2 – 20.0; 3 – 40.0; 4 – 60.0

Данный эффект возможен при условии, что энергия, приобретаемая электронами на длине  $l$  между двумя упругими рассеяниями на примесях, превышает величину уширения энергетических уровней, вызванную беспорядком и составляющую значение порядка  $\frac{\hbar}{\tau}$ , где  $\hbar$  – постоянная Планка;  $\tau$  – постоянная времени упругого рассеяния. При отбрасывании множителя порядка 1 это условие имеет вид  $eEl > \frac{\hbar}{\tau}$ , где  $e$  – заряд электрона;  $E$  – напряженность электрического поля. При подстановке типичных значений для  $\tau$  и использованных в эксперименте значений напряженности электрического поля для выполнения рассматриваемого неравенства значение  $l$  должно превышать 1 мм, что лишено смысла, поскольку согласно расчетам длина сбоя фазы волновой функции  $L_f$  для исследованных образцов составляет порядка 100 нм [5], а для наблюдения эффекта слабой локализации должны осуществляться многократные упругие рассеяния электрона на дефектах, что возможно только при выполнении условия  $l \ll L_f$ .

Второй возможной причиной отклонения от линейного поведения может быть вызванное электрическим полем повышение температуры электронной подсистемы относительно температуры кристаллической решетки. С учетом уравнения термического равновесия в режиме электронного разогрева отличие температур электронной и фононной систем образца описывается выражением [8]

$$(k_B T_e)^2 = (k_B T_{ph})^2 + \frac{6}{\pi^2} (eE)^2 D \tau_{e-ph},$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $D$  – коэффициент диффузии;  $\tau_{e-ph}$  – время электрон-фононного рассеяния. Полагая, что  $D$  равен 0,5 см<sup>2</sup>/с для углеродных материалов вблизи перехода металл – диэлектрик [5], а для  $\tau_{e-ph}$  приводимые в литературе значения для грязных металлов составляют 10<sup>-9</sup>–10<sup>-12</sup> с в интервале температур от 4,2 до 60,0 К [9], можно оценить порядок разогрева электронов. Так, для  $T = 4,2$  К разогрев электронов может лежать в интервале 0,1–1,0 К для напряженности электрического поля порядка 1 В/см. При повышении температуры рассогласование температур уменьшается, вследствие чего коэффициент  $\beta$  должен уменьшаться, что и наблюдается в эксперименте.

Поправка, обусловленная электрон-электронным взаимодействием для трехмерного случая, описывается выражением [6]

$$\Delta\sigma_{EEI}^{3D}(T) = \frac{e^2}{4\pi^2 \hbar} \frac{1,3}{\sqrt{2}} \left( \frac{4}{3} - \frac{3}{2} F \right) \sqrt{\frac{k_B T}{\hbar D}},$$

где  $F$  – степень электронного экранирования. Для случая сильного электронного экранирования, имеющего место в упорядоченных металлах,  $F \approx 1$ , тогда как при слабом экранировании, что характерно для сильно локализованных систем,  $F \approx 0$ . В [9] сделано предположение о возможности увеличения коэффициента  $F$  от минимального значения до 1 при последовательном повышении температуры электронной системы при приложении электрического поля. Возможной причиной смещения к металлическому

типу экранирования может быть обмен виртуальными электронами в диффузионном канале, который становится более интенсивным при разогреве электронов из-за доплеровского смещения частоты виртуальных фононов [9].

Согласно [10] разогрев электронной системы в электрическом поле сказывается и на проявлении эффекта слабой локализации за счет изменения электрон-фононного взаимодействия разогретых электронов. Результатом разогрева электронов являются уширение электронных уровней и их смещение, уменьшение времени неупругого рассеяния носителей заряда и, как следствие, длины Таулеса, что, в свою очередь, приводит к снижению величины квантовой поправки.

### Заключение

Экспериментальное наблюдение нелинейной зависимости электропроводности от напряженности электрического поля для углеродных материалов в температурной области наблюдения квантовых поправок (WL и EEI) подтверждает выводы, сделанные в теоретических работах о влиянии электрического поля на проявление этих поправок. Предложенный метод генерации сигнала на комбинационной частоте при смешивании двух гармонических сигналов на нелинейном элементе позволил исключить разогрев образцов в качестве причины нелинейности их ВАХ и определить порядок изменения значений поправок в электрическом поле. Разделение вкладов в изменение электропроводности от эффектов WL и EEI возможно при проведении измерений во внешнем магнитном поле в широком интервале значений магнитной индукции, поскольку влияние магнитного поля существенно для эффекта WL и пренебрежительно при умеренных значениях индукции магнитного поля для эффекта EEI.

### Библиографические ссылки

1. Bayot V., Piraux L., Michenaud J.-P., et al. Weak localization in pregraphitic carbon fibers // *Phys. Rev. B*. 1989. Vol. 40, № 6. P. 3514–3523.
2. Башмаков И. А., Доросинец В. А., Лукашевич М. Г. и др. Получение и электрофизические свойства кобальтосодержащих углеродных волокон // *Физика твердого тела*. 2002. Т. 44, № 9. С. 1614–1621.
3. Bashmakov I. A., Dorosinets V. A., Lukashevich M. G., et al. Preparation, structure, and magnetic properties of cobalt nanoparticles in carbon fibers // *J. Mat. Res.* 2001. Vol. 16, № 10. P. 2832–2835.
4. Dorosinets V. A., Ksenevich V. K., Seliuta D., et al. Investigation of Quantum Effects in Carbonaceous Materials Near the Metal – Insulator Transition by Means of THz Photoconductivity // *Acta Phys. Polonica A*. 2008. Vol. 113, № 3. P. 875–879.
5. Du G., Prigodin V. N., Burns A., et al. Unusual semimetallic behavior of carbonized ion-implanted polymers // *Phys. Rev. B*. 1998. Vol. 58, № 8. P. 4485–4495.
6. Гантмахер В. Ф. Электроны в неупорядоченных средах. М., 2013.
7. Атабеков Г. И., Купалян С. Д., Тимофеев А. Б. и др. Нелинейные электрические цепи. Электромагнитное поле. М., 1979.
8. Lei X. L., Cai J. Investigation of the electric-field effect on weak localization using the balance-equation approach // *Phys. Rev. B*. 1990. Vol. 42, № 3. P. 1574–1581.
9. Kashirin V. Y., Komnik Y. F. Electron-electron interaction in thin bismuth films // *Phys. Rev. B*. 1994. Vol. 50, № 23. P. 16845–16850.
10. Anderson P. W., Abrahams E., Ramakrishnan T. V. Possible Explanation of Nonlinear Conductivity in Thin-Film Metal Wires // *Phys. Rev. Lett.* 1979. Vol. 43, № 10. P. 718–720.

### References

1. Bayot V., Piraux L., Michenaud J.-P., et al. Weak localization in pregraphitic carbon fibers. *Phys. Rev. B*. 1989. Vol. 40, No. 6. P. 3514–3523
2. Bashmakov I. A., Dorosinets V. A., Lukashevich M. G., et al. [Preparation and electrical properties of cobalt-containing carbon fibers]. *Fiz. tverd. tela*. 2002. Vol. 44, No. 9. P. 1614–1621 (in Russ.).
3. Bashmakov I. A., Dorosinets V. A., Lukashevich M. G., et al. Preparation, structure, and magnetic properties of cobalt nanoparticles in carbon fibers. *J. Mat. Res.* 2001. Vol. 16, No. 10. P. 2832–2835.
4. Dorosinets V. A., Ksenevich V. K., Seliuta D., et al. Investigation of Quantum Effects in Carbonaceous Materials Near the Metal – Insulator Transition by Means of THz Photoconductivity. *Acta Phys. Polonica A*. 2008. Vol. 113, No. 3. P. 875–879.
5. Du G., Prigodin V. N., Burns A., et al. Unusual semimetallic behavior of carbonized ion-implanted polymers. *Phys. Rev. B*. 1998. Vol. 58, No. 8. P. 4485–4495.
6. Gantmacher V. F. [Electrons in disordered media]. Moscow, 2013 (in Russ.).
7. Atabekov G. I., Kupaljan S. D., Timofeev A. B., et al. [Nonlinear electric circuits. Electromagnetic field]. Moscow, 1979 (in Russ.).
8. Lei X. L., Cai J. Investigation of the electric-field effect on weak localization using the balance-equation approach. *Phys. Rev. B*. 1990. Vol. 42, No. 3. P. 1574–1581.
9. Kashirin V. Y., Komnik Y. F. Electron-electron interaction in thin bismuth films. *Phys. Rev. B*. 1994. Vol. 50, No. 23. P. 16845–16850.
10. Anderson P. W., Abrahams E., Ramakrishnan T. V. Possible Explanation of Nonlinear Conductivity in Thin-Film Metal Wires. *Phys. Rev. Lett.* 1979. Vol. 43, No. 10. P. 718–720.

Статья поступила в редакцию 13.04.2017.  
Received by editorial board 13.04.2017.