

# بررسی میزان گرافیت‌شدن از طریق اثر هال

محمد مهدی ستوده<sup>i</sup>؛ حاجی شیرین زاده<sup>ii</sup>؛ سید علی خلیفه سلطانی<sup>iii</sup>

## چکیده

در این تحقیق (مقاله)، خواص الکتریکی نمونه‌ها توسط اثر هال اندازه‌گیری شده است. نمونه‌های آزمایش شده از نظر مواد تشکیل دهنده و دمای عملیات حرارتی متفاوت بودند. بعد از اندازه‌گیری با اثر هال  $I_{\sigma}$ ,  $V_{\sigma}$ ,  $V_H$ ,  $I_H$  بدست آمد و از به کمک آن، خواص الکتریکی شامل تعداد حامل‌های بار، مقاومت ویژه، ثابت هال و تحرک الکترون‌ها محاسبه شد. از هدایت الکتریکی اندازه‌گیری شده دمای عملیات حرارتی، میزان گرافیت‌شدن و هدایت حرارتی کربن بدست آمد. سپس میزان گرافیت‌شدن نمونه‌ها توسط XRD مورد بررسی قرار گرفت.

## کلمات کلیدی

هدایت الکتریکی، هدایت حرارتی، گرافیت، میزان گرافیت‌شدن

## An Investigation on Degree of Graphitization by Hall Effect

### ABSTRACT

In this study, physical properties of Graphite samples were measured by Hall Effect. Samples were taken to heat treatment as respect to different constituent of materials, after measuring by Hall Effect,  $I_{\sigma}$ ,  $V_{\sigma}$ ,  $V_H$ ,  $I_H$  then estimate by equation specific resistivity, number charge carriers, coefficient hall electron mobility. Electrical conductivity generalized directly proportional and linear with thermal conductivity more over from these electrical properties can be determine heat treatment temperature and degree graphitization.

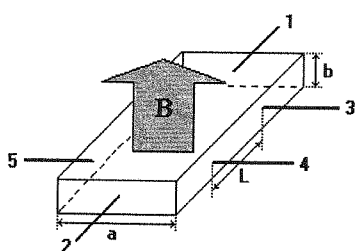
### KEYWORDS

Degree of graphitization, electrical conductivity, thermal conductivity, graphite  
برای عبور جریان  $I$  و برای اندازه‌گیری اختلاف پتانسیل

هال می‌باشد.

### ۱- مقدمه

اولین مطالعه منظم و علمی در مورد مقاومت الکتریکی کریستال گرافیت عمود بر محور  $C$  با اثر هال و میدان مغناطیسی توسط Kinchin انجام شده است. با گذر جریان پایای  $I$  از یک رسانای مکعب مستطیل شکل که میدان مغناطیسی  $B$  بر یکی از رخهای آن عمود است، در دو سوی رسانا و در راستای عمود بر  $I$  و  $B$  اختلاف پتانسیل یکنواختی شکل می‌گیرد، این پدیده اثر هال نامیده می‌شود. شکل ۱ ترتیبی از اجزاء آماده شده برای اندازه‌گیری اثر هال را نشان می‌دهد. اتصال ۱ و ۲



شکل ۱: نمایش اثر هال

<sup>i</sup> کارشناس ارشد، پژوهشگاه مواد و انرژی ایران، صندوق پستی ۴۷۷۷-۸۴۱۵۵، E mail: mohamad\_ceramic@yahoo.com

<sup>ii</sup> استادیار پژوهشگاه مواد و انرژی، بخش نیمه هادیها تماس تلفن ۰۹۱۲۲۶۵۰۷۲۵، E mail: h\_szadeh@hotmail.com

<sup>iii</sup> استادیار دانشگاه تربیت مدرس ایران، E mail: khlifehsoltani@yahoo.com

کربن عنصر ششم جدول تناوبی است و در حالت جامد یک الکترون از S برانگیخته شده و درون یک حالت P به شکل باند کووالانت در می‌آید (sp<sup>2</sup>). هنگامی که کربن ساختار لایه‌ای‌اش در حال گسترش و لایه‌ها در حال منظم شدن و انباشته شدن روی هم باشد به آن گرافیت گویند. در الماس که یکی دیگر از آلوتروپهای کربن است این پیوند از نوع sp<sup>3</sup> است که توزیع تتراهدرال دارد و طول باند آن ۱/۵۴ آنگستروم است. در گرافیت سه باند کووالانت از نوع sp<sup>2</sup> و طول باند ۱/۴۱ آنگستروم و یک الکترون قابل دسترس در باند کووالانس وجود دارد که عامل هدایت الکتریکی در دمای پایین است. همین تفاوت در نوع پیوند، باعث تفاوت زیادی در این دو آلوتروپ کربن شده است. به طوری که الماس یک ماده عایق الکتریسیته است ولی هدایت حرارتی آن در دمای محیط حدود ۵ برابر مس است. الماس سخت‌ترین ماده روی زمین به حساب می‌آید با سختی در حدود ۱۰۴۰۰-۵۷۰۰ kg/mm<sup>2</sup> اما گرافیت جزء نیمه هادی‌ها و کاملاً نرم است. الماس در فشارهای بالای ۱۰۰ kbar (۱ Mpa) (۱۰۰۰۰) پایدار و در فشارهای معمولی گرافیت فاز پایدار است. بنابراین در فشاراتمسفر با افزایش دما می‌توان از فاز نیمه پایدار به گرافیت رسید [۳۰۲]. گرافیت در حالت معمولی ساختار هگزاگونال دارد بجز آنکه صفحات اصلی هگزاگونال آن در بیشترین مسیر تراکم (۰۰۰۲)، (۰۰۰۱) نیست. اما یک آسیاب سنگین آن را به رمبوهدرال ناپایدار که شبیه BCC است تبدیل می‌کند. البته این دو ساختار از هم مجزا نیستند و در دماهای بالا رمبوهدرال ۱ قابل تبدیل به هگزاگونال می‌باشد [۴] هدایت الکتریکی در نیمه رساناها به حاملهای بار مربوط می‌شود که این حاملها به خلوص نیمه‌رسانا و دمای آن بستگی دارد. در گرافیت با افزایش دما هدایت الکتریکی همانند سرامیکها افزایش می‌یابد که علت آن در گسسته شدن پیوند کووالانت در ماده و آزاد شدن الکترون از باند ظرفیت و رفتن به باند هدایت است. فاصله بین باند ظرفیت و هدایت (E<sub>g</sub>) خود تا حدودی مشخص کننده پیوند کووالانت است. یعنی هرچه شکاف انرژی بیشتر باشد پیوندهای بلور قوی‌تر هستند و دمای آزاد شدن الکترون از باند ظرفیت افزایش می‌یابد. همچنین بلورهایی که شکاف انرژی کمی دارند چگالی الکترون‌ها (n) در باند هدایت آنها بیشتر است [۵]. عامل تعیین کننده هدایت حرارتی و الکتریکی میزان گرافیت شدن است که شدیداً به دمای عملیات حرارتی بستگی دارد. به نحوی که از یک ماده عایق به نام قیر با  $\rho = 10^{-6} \Omega cm$  به گرافیت با  $\rho = 0.05 \times 10^{-2} \Omega cm$  قابل تبدیل است. بنابراین هدایت الکتریکی خود یک عامل میزان گرافیت شدن است. به طوری که اکثر گرافیت‌هایی که بالای

c ۲۳۰۰° عملیات حرارتی شدن دارای مقاومت ویژه  $\rho \leq 1 \times 10^{-2} \Omega cm$  می‌باشد که هرچه این میزان مقاومت ویژه بالاتر باشد نشانگر دمای عملیات حرارتی پایین‌تر گرافیت پلی کریستال است. همچنین در گرافیت پیرولیتیک ۲ به علت لایه لایه بودن و خواص ممتاز مقاومت ویژه به  $0.05 \times 10^{-2} \Omega cm$  در جهت عمود بر لایه‌ها و به  $0.026 \times 10^{-2} \Omega cm$  در جهت موازی با لایه‌ها می‌رسد [۶]

جدول (۱): مقایسه خواص فلزات، سرامیکها با مشتقات کربن

ماده	مقاومت الکتریکی ( $\Omega cm$ )	هدایت حرارتی ( $W/mk^{\circ}$ )
الکتروود گرافیت	$0.076 \times 10^{-2}$	۱۵۹
گرافیت پیرولیتیک	$0.05 \times 10^{-2}$ $0.026 \times 10^{-2}$	۲/۲ ۳۹۸
الماس		۲۰۰۰
الیاف کربن بر پایه Pan	$2.2-2.8 \times 10^{-4}$	۳۵۰-۱۱۰۰
نمد گرافیت	-----	۰/۲
کامپوزیت کربن-کربن	-----	۴-۶
آلومینیوم	$0.026 \times 10^{-2}$	۴۲۰
مس	$0.017 \times 10^{-2}$	۳۸۵
دیرگازهای شاموتی	-----	۱/۱۲

همانطور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، نمد گرافیتی دارای کمترین هدایت حرارتی است و علت استفاده آن در کوره‌های دمای بالا همین هدایت کم است [۷].

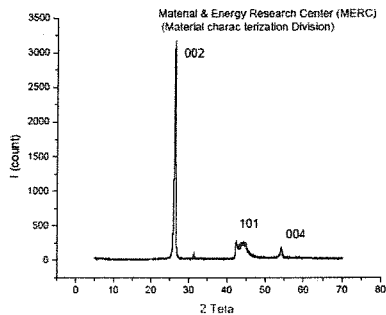
علت افزایش هدایت الکتریکی گرافیت با زیاد شدن دما به دست آوردن انرژی لازم برای غلبه بر باند کووالانت است ولی علت افزایش هدایت الکتریکی بر اثر افزایش دمای عملیات حرارتی به از بین رفتن عیوب و کاهش E<sub>g</sub> برمی‌گردد، زیرا عیوب باعث پراکندگی الکترون‌ها می‌شوند. گرافیت ایده ال باید مجموعه‌ای از خواص الکتریکی، دانسیته، انرژی تابشی، استحکام کششی و خمشی و درجه خلوص مواد اولیه را دارا باشد.

اما وظیفه هدایت حرارتی را فونون‌ها به عهده دارند که ارتباط مستقیم با ساختار شبکه دارد. بنابراین با افزایش دما، هدایت حرارتی کاهش می‌یابد زیرا مقداری اعوجاج در شبکه ایجاد می‌کند (شکل ۲).

اما هرچه میزان کریستاله شدن بلورکهای گرافیت بیشتر

باشد یعنی دمای عملیات حرارتی افزایش یابد هدایت حرارتی هم بیشتر می شود ۳ زیرا باندها قویتر و شبکه کریستالی منظم تر می شود.

گرفتن نمونه در یک میدان مغناطیسی ایجاد می شود. نمونه های آزمایش شده گرافیتی با دمای عملیات حرارتی و مواد تشکیل دهنده متفاوت بودند. ابتدا برای اندازه گیری هال نمونه به ابعاد  $3 \times 1 \times 1$  سانتی متر آماده گردید. از فیکسری که در شکل ۷ نشان داده شده، برای برقراری کنتاکت ها استفاده گردید. در شکل ۳، به علت دمای عملیات حرارتی کمتر فاصله بین لایه ای بیشتر است

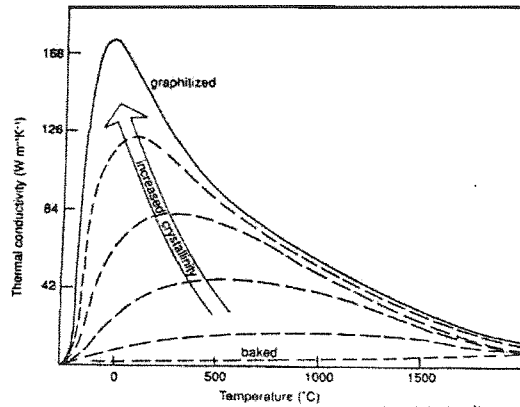


شکل (۳): نمونه comp با فاصله بین لایه ای 3.409

جدول ۳: اطلاعات استخراج شده از دستگاه

نمونه	Comp	El	ap	Ac
$I_{\sigma}^{+}$ (mA)	۷/۲۴	۷/۲۴	۷/۲۴	۷/۲۴
$I_{\sigma}^{-}$	۷/۲۴	۷/۲۴	۷/۲۴	۷/۲۴
Average	۷/۲۴	۷/۲۴	۷/۲۴	۷/۲۴
$V_{\sigma}^{+}$ (mV)	۰/۰۲۱	۰/۱۱۲	۰/۰۱۷	۰/۰۱۲
$V_{\sigma}^{-}$	۰/۰۲۱	۰/۰۱۱	۰/۰۱۷	۰/۰۱۱۲
Average	۰/۰۲۱	۰/۰۱۱۱	۰/۰۱۷	۰/۰۱۱۵۶
$I_H^{+}$	۷/۲۴	۷/۲۴		۷/۲۴
$I_H^{-}$	۷/۲۴	۷/۲۴	-	۷/۲۴
Average	۷/۲۴	۷/۲۴		۷/۲۴
$V_H^{+}$	۰/۰۱۱	۰/۰۰۶۸۷		۰/۰۰۵
$V_H^{-}$	۰/۰۰۳	۰/۰۰۷		۰/۰۰۱۲۲
Average	۰/۰۰۷	۰/۰۰۶۹۳۵		۰/۰۰۳۱
H (G) گوس	۲۸۵۰	۲۸۵۰	۲۸۵۰	۲۸۵۰

شکل ۲: تاثیر افزایش دما بر روی هدایت حرارتی در کرین های با میزان کریستالیزه شدن متفاوت



## ۲- مواد و روش تحقیق

ابتدا وزن تر و وزن معلق در آب را اندازه گیری کرده و از روش پیکنومتری، دانسیته و تخلخل نمونه ها بدست آورده می شود. میزان تخلخل و اندازه تخلخل بر روی هدایت الکتریکی تاثیر گزار هستند که خارج از بحث فعلی است. جدول ۲، مواد اولیه ساخت نمونه ها و دمای عملیات حرارتی را نشان می دهد.

جدول (۲): خصوصیات نمونه های آزمایشی

نمونه	نوع شکل دهی	مواد تشکیل دهنده	دمای عملیات حرارتی (°C)
El	اکستروژن	کک+قیر	۲۰۰۰
ac	پرس	کک+قیر	۱۹۰۰
Comp	پرس	کک+قیر	۱۸۰۰
ap	پرس	پودر گرافیت+قیر	۱۹۰۰

ابتدا با توجه به فاصله بین لایه ای (d) بدست آمده از XRD و رابطه Mire به میزان گرافیت شدن نمونه ها پی برده در این نظریه  $g=0$  حالت غیر گرافیتی با ساختار نامنظم را نشان می دهد و  $g=1$  گرافیت شدن کامل را نشان می دهد که در دماهای نزدیک ۲۸۰۰ دست یافتنی است [۸]

$$d = \frac{2}{3} \cdot 0.35g + \frac{2}{44}(1-g) \quad \text{Mire}$$

حال با توجه به رابطه ۱ میزان گرافیت شدن برای نمونه ها

$$g_{El} - g_{com} = 0.36 - 0.55 = -0.19$$

بدست می آید که  $g_{ac} = 0.46$  که مقادیر محاسبه گردید. که همانطور که در

مقدمه اشاره شد علمی ترین روش برای اندازه گیری هدایت الکتریکی گرافیت اثر هال است که اساس این روش از قرار

جریان ورودی به نمونه می‌باشد. حال با توجه به داده‌های استخراج شده می‌توان مقاومت ویژه، ثابت هال و تعداد حامل‌های بار را به آسانی به دست آورد.

$$\sigma = \frac{I_{\sigma} \cdot L}{V_{\sigma} \cdot S} \quad 2$$

که در رابطه ۲،  $L$  فاصله دو کنتاکت از یکدیگر،  $S$  سطح مقطعی که جریان وارد می‌شود.  $L$  فاصله دو کنتاکت است که با معکوس کردن هدایت الکتریکی، مقدار مقاومت ویژه به دست می‌آید. با فرمول‌های ۳ ثابت هال و تعداد حامل‌های بار و تحرک الکترونها بدست می‌آید [۹].

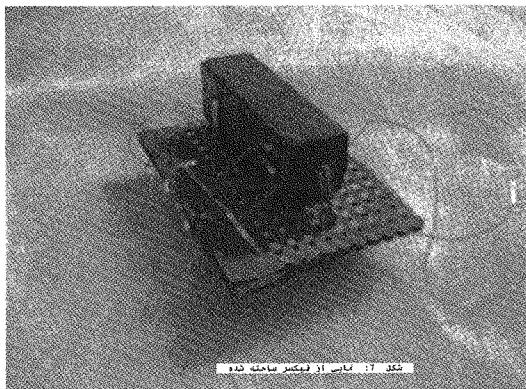
$$R_H = V_H \times b \times 10^8 / I_H \times H^2 \quad 3$$

$$\mu = R_H \times \sigma \cdot 10^{-17}$$

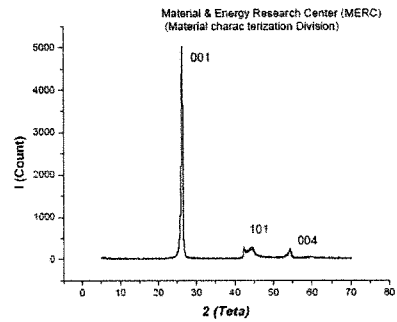
$$n = 73 \times 10^{-17} / R_H$$

با استفاده از روابط ۲ و نتایج آزمایش، جدول (۴) بدست می‌آید. جدول ۴، اثر دمای عملیات حرارتی و مواد تشکیل دهنده را بر روی هدایت الکتریکی نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است در نمونه EL با دمای عملیات حرارتی ۲۰۰۰ درجه گرافیته شدن  $g=0/55$  دارای کمترین مقاومت الکتریکی است.

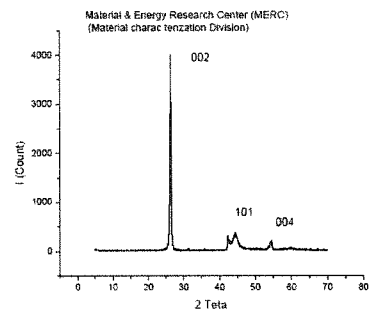
با بالا رفتن میزان گرافیته شدن و دمای عملیات حرارتی مقاومت ویژه کاهش پیدا کرده است. در نمونه با دانسیته بیشتر با وجود ساختار متراکم و با توجه به این موضوع که با افزایش فشار در نیمه‌هادی‌ها میزان  $E_g$  کاهش می‌یابد و آنها در فضای بسته و فشرده نیروی بیشتری به هم وارد می‌کنند، پرسش اینست که علت کم نشدن مقاومت ویژه چیست؟ تنها دلیل منطقی وجود باند کربنی بین ذرات گرافیت است که هنوز با ساختار گرافیت هماهنگ نشده است و یک بی‌نظمی در ساختار به وجود آورده است. این لایه کربنی همان اتصال دهنده بین ذرات گرافیت است که در اثر عملیات حرارتی به کربن تبدیل گردیده اما هنوز کاملاً گرافیته نشده است



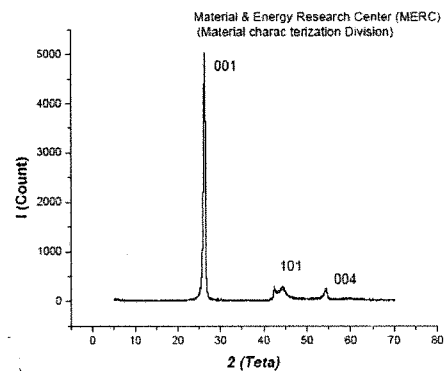
شکل (۷): نمایی از فیکس ساخته شده



شکل (۴): نمونه EL با فاصله بین لایه ای 3.392



شکل (۵): نمونه EL با فاصله بین لایه ای 3.392



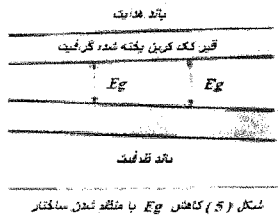
شکل (۶): نمونه ap با فاصله بین لایه ای 3.406

در XRD نمونه‌های گرافیتی نمونه EL به علت فاصله بین لایه ای کمتر دارای ساختار گرافیتی کاملتری است. در شکل (۶) علت فاصله بین لایه بیشتر نمونه ap به علت دمای عملیات حرارتی نیست بلکه به علت وجود پرکننده گرافیت است که ناهمسانی ساختاری بیشتری با اتصال دهنده دارد.

### ۳- بحث

در جدول ۳، تفاوت حالت مثبت با منفی در تغییرجهت

مقدار  $c$  در جهت عمود و موازی بر لایه هاست و برای گرافیت پلی کریستال معمولاً بین  $0.00028 - 0.00047$  است. البته این روش تنها یک تخمین از حدود هدایت حرارتی می دهد.



شکل (5) کاهش Eg با منظم شدن ساختار

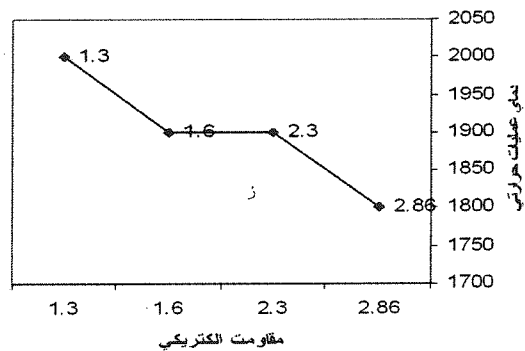
شکل (5): کاهش Eg با منظم شدن ساختار

### ع- نتیجه

همانطور که در آزمایشات مشاهده شد از روی دانسیته، هدایت الکتریکی گرافیت حاصل نمی شود. زیرا در نمونه با دانسیته بالا هم هدایت الکتریکی زیاد نبود و این دمای عملیات حرارتی است که نقش اصلی را در هدایت الکتریکی دارد میزان گرافیت شدن با توجه به XRD و رابطه Mire بدست آمد. با توجه به هدایت الکتریکی اندازه گیری شده مشخص گردید که گرافیت در طبقه بندی مواد بین نیمه هادی های کووالانت و فلزات قرار دارد. خواص الکتریکی، به مواد اولیه تولید گرافیت نیز بستگی داشت و مشاهده شد که این مواد هر چه از نظر ساختاری به هم نزدیکتر باشند میزان گرافیت شدن بهتر می شود. در اینجا وجود ذرات پرکننده ناهمسان با اتصال، دهنده خود همانند سدی در مقابل لایه لایه شدن عمل نمود.

### د- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از آقای دکتر فتح ا... مضطر زاده و دکتر مهران صولتی از بوجود آوردن فضای علمی پژوهشی کمال قدر دانی و تشکر را مینمایند. همچنین از دکتر مسعود درودیان، سرکار خانم مریم حاج حسینی، مهندس عزیزی، آقای رضا سلیمانی، آقای محمدرضا حسن زاده، خانم ثریا برنای زنوزی، خانم سحر طیب طاهر که هر کدام به نحوی ما را در انجام این آزمایشات یاری نمودند تشکر می نمایند. پیشاپیش از اساتید محترم که نشریه را در ارتقای کیفی آن یاری می کنند، سپاسگزاری می گردد.



شکل (8): تاثیر دمای عملیات حرارتی بر روی مقاومت الکتریکی گرافیت

در شکل 8، با افزایش دمای عملیات حرارتی مقاومت الکتریکی کاهش یافته که علت آن، منظم شدن ساختار و افزایش لایه ای شدن است.

معمولاً گرافیت های پلی کریستال که تا دمای حدود  $2400^\circ\text{C}$  درجه عملیات حرارتی شده اند مقاومت ویژه کمتر از  $2 \times 10^{-3} \Omega\text{m}$  دارند. استفاده از پرکننده (کک) همراه اتصال دهنده (رزین ترموست یا ترموپلاست) دانست. زیرا اگر در نمونه ها قیر (رزین ترموپلاست) به تنهایی کربونیزه شود پس از نرم شدن مولکول های بزرگ حرکت کرده و نظم یافته و در جهت یک لایه نظم پیدا می کنند. اما وقتی ذرات پرکننده وجود دارند قیر میل دارد تا در اطراف این ذرات قرار گیرد بنابراین جهت گیری لایه ای برای واحدهای مولکولی کاهش می یابد.

جدول (4): خواص فیزیکی محاسبه شده

نمونه <sup>1</sup>	El	ap	Ac	Comp
$\rho \times 10^{-3}$ مقاومت ویژه	1/3	2/3	1/6	2/86
دانسیته ( $\text{g/cm}^3$ )	1/73	1/8	1/77	1/75
تحرك حاملهای بار ( $\mu$ ) $\text{cm}^2/\text{v.s}$	15535	-	5744	7062
تعداد حاملهای بار $n$ ( $\text{cm}^3$ ) <sup>-1</sup>	$2/97 \times 10^{17}$	-	$6/6 \times 10^{17}$	$2/95 \times 10^{17}$

با بدست آوردن هدایت الکتریکی گرافیت می توان تاحدودی به هدایت حرارتی گرافیت نیز پی برد. طبق رابطه زیر [10]

$$K(\text{lac/ces}/^\circ\text{C}/\text{cm}) = c\sigma(\Omega\text{m})^{-1}$$

که  $c$  عدد ثابت و  $k$  هدایت حرارتی است. فرمول  $\sigma$  نشان می دهد که با افزایش هدایت الکتریکی، هدایت حرارتی نیز افزایش می یابد.  $0.00013 < c < 0.00047$  و معمولاً کمترین و بیشترین

## ۶- مراجع

- Physical properties of graphite W.N. Reynolds. amstendown, newyorketc. Elsevier pub.co.1968. [۱]
- W.R.Fahrne Handbook of Diamond Technology. [۲]
- Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and fullerenes. [۳]
- Carbon/ Graphite Properties, bulletin from the G Materials Div. America. marys, PA 15857. [۴]
- صلاحی و رحیمی پور ، آشنایی با خواص فیزیکی مواد. ناشر تحقیقات صنعت شیمی پژوهش سال نشر ۸۱. [۵]
- Electrical Resistivities and Crushing Strengths of baked carbon third conf on Carbon University of Buffalo ,usa.collins ,FM. [۶]
- Graphite Refractory Material, bulletin from le Carbon-Lorraine, Gennevilliers 92231,France. [۷]
- Saxena. R. R, "Kinetics of graphitization in glassy carbon", Carbon, 16, P373, (1978). [۸]
- Physical Chemistry , Eggers D. F, Gregory, N.W, Halsey G.D and Rabinovitch .B.S, John Wiley and Sons New York 1964. [۹]
- Thermo physical properties of high Temperature Solid Materials Y.S.Touloukian, new York Macmillan 1967. [۱۰]