

Streszczenie

Fakt, że rozmiar próbki może wpływać na własności materiału, z którego jest wykonana, jest powszechnie znany. Pojawienie się efektów kwantowych w bardzo małych próbkach stanowi barierę miniaturyzacji w elektronice. W przypadku materiałów węglowych wiadomo, że nanomateriały przewodzące, takie jak nanorurki węglowe czy grafen wykazują własności różniące je od grafitu. Mniej jednak wiadomo o własnościach materiałów o pośrednich rozmiarach. Brak było dotychczas systematycznych badań tego problemu, a przedstawiona praca ma zapłacić istniejącą lukę.

Główną metodą badawczą stosowaną w tej pracy jest elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR). Pomiary próbek przewodzących są obciążone dodatkowymi efektami jak np. efekt naskórkowy powodujący asymetrię sygnału EPR czy też obniżenie dobroci rezonatora. Dlatego wpływ rozmiaru próbki na widma EPR był problemem wymagającym szczegółowych badań. Przewodnictwo elektryczne materiałów węglowych związane jest z hybrydyzacją sp^2 , co oznacza obecność warstw grafenowych w strukturze. Warstwy te mogą być płaskie, bądź zakrzywione. Ich ułożenie zmienia się od ułożenia typu *ABAB* w heksagonalnym graficie, poprzez ułożenie *ABCABC* w romboedrycznym graficie aż do ułożenia turbostratycznego w materiałach poddanych mieleniu. Co więcej, proszki tych materiałów wykazują często silną anizotropię kształtu występując w postaci płytek. Dlatego rozważając efekty rozmiarowe konieczne jest osobne uwzględnienie, zarówno rozmiaru poprzecznego próbki, jak i jej grubości, czyli liczby warstw grafenowych. Uzyskane wyniki wykazały, że w badaniach efektów rozmiarowych w przewodzących materiałach węglowych, konieczne jest oddzielenie efektów wynikających z zastosowanej metody EPR, efektów związanych ze zjawiskiem naskórkowym, wpływem przewodzącej próbki na dobroć rezonatora od rzeczywistej zmiany własności materiału. Ilustracją możliwych problemów, fałszujących wyniki są badania grubej, litej próbki antracytu.

Badane były trzy grupy materiałów węglowych. W pierwszej grupie znalazły się materiały o uporządkowanej strukturze krystalicznej: grafen i nanografity, których własności zostały porównane z grafitem. W drugiej grupie znalazł się antracyt, który zawiera prawie 50% fazy amorficznej, w której rozproszone są nanokrystality turbostratycznego grafitu o średnicy około 2 nm i grubości 4 warstw grafenowych. Ten ulegający grafityzacji materiał wykazuje izotropowe przewodnictwo elektryczne charakterystyczne dla materiałów granularnych. Badane były próbki o różnej wielkości i kształcie. Trzecia grupa to próbki wyższych antraksolitów o różnej wielkości. Ten materiał należy do niegrafityzujących amorficznych węgli, ale wykazuje wysokie, izotropowe, słabo zależące od temperatury przewodnictwo elektryczne charakterystyczne dla zdefektowanych metali. Na kształt i inne temperaturowe zależności parametrów widm EPR badanych materiałów, istotny wpływ mają defekty generowane w procesie rozdrabniania. Niesparowane elektrony zlokalizowane na defektach sprzęgają się wymiennie z elektronami przewodnictwa, co wpływa na proces relaksacji spinowej i uśrednia parametry widma.

Analizę spinowych procesów relaksacyjnych wykonano w oparciu o model Hasegawy-

Barnesa. Wyniki są nieoczekiwane. O ile w materiałach amorficznych zmniejszenie rozmiaru ziaren powoduje, zgodnie z intuicyjnym oczekiwaniem, wzrost spinowego tempa relaksacji elektronów przewodnictwa do sieci T_{eL}^{-1} , to w materiałach krystalicznych T_{eL}^{-1} maleje ze zmniejszaniem rozmiaru poprzecznego. Bardziej monotoniczny charakter zmian wykazuje zależność tempa relaksacji od wkładu podatności magnetycznej typu Curie do podatności magnetycznej EPR badanych próbek, proporcjonalnej do liczby spinów zlokalizowanych na defektach. Z uzyskanych danych wynika, że wzrost liczby defektów paramagnetycznych powoduje zmniejszenie tempa relaksacji, które jest największe dla monokrystalicznego grafitu a najniższe dla litego antracytu. Wynik jest potwierdzeniem prawidłowości sformułowanej przez Hubera i współpracowników teorii wpływu fluktuacji momentu orbitalnego elektronów na orbitalach p_z na szerokość linii rezonansowej grafitu. W przypadku wyższego antraksolitu, skłonność tego materiału do tworzenia aglomeratów praktycznie uniemożliwia uzyskanie ziaren mniejszych niż 250 nm . Jednak, dla specjalnie spreparowanej próbki, udało się zaobserwować efekt lokalizacji elektronów na bardzo małych ziarnach, których wielkości ze względu na natychmiastową aglomerację zmierzyć nie można, a szacunki wskazują na średnicę nie większą niż $10 - 20\text{ nm}$.