

Электрические и гальваномагнитные свойства образцов нанопористого углерода, пропитанных бромом

© А.М. Данишевский¹, В.В. Попов¹, Р.Н. Кютт¹, С.К. Гордеев²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Центральный научно-исследовательский институт материалов,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: alex.d@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 26 декабря 2012 г.)

Образцы нанопористого углерода, имеющие большую удельную поверхность, могут быть заполнены более тяжелыми элементами или их соединениями, и это дает возможность исследовать взаимодействие их электронных подсистем с углеродом. Одним из элементов, удобных для заполнения пор углеродного материала, является бром.

В результате пропитки бромом образцов нанопористого углерода осуществляются процессы заполнения микропор, монослоевой адсорбции и интеркаляции. Оказалось, что пропитанные бромом образцы существенно изменяют свои электрические и гальваномагнитные свойства. Как выяснено, указанные изменения зависят от структуры образцов. Было показано, что, если в остове пористого образца имеется фракция графитовых кластеров, то при пропитке образца бромом увеличивается концентрация заряженных носителей (дырок). Но, когда структура образца является квазиморфной, в результате введения в образец брома наряду с заряженными подвижными дырками исходного образца появляется определенная концентрация электронов, т.е. проводимость становится биполярной. В первом случае молекулы брома интеркалируют графитовые кластеры и, так как бром является акцептором при интеркаляции графита, дырочная концентрация в сетке углеродного остова возрастает. Во втором случае, молекулы брома могут быть только адсорбированы на стенках пор. В результате, благодаря адсорбционному взаимодействию между электронными оболочками молекул брома и поверхностью углерода, у поверхности возникает донорный уровень, и в сетке углеродного остова появляются электроны.

1. Введение

Углерод, полученный удалением карбидообразующих элементов из карбидов в процессе реакции с хлором, является микропористой системой [1–7]. В данной работе исследуются объемные образцы нанопористого углерода (НПУ). Эти образцы, приготовленные по порошковой технологии, были исследованы адсорбционными методами, и было показано, что общая их пористость достигает 70%, а нанопористость — до 45%. Удельная поверхность, определяемая в рамках метода БЭТ, может находиться в диапазоне 1250–1450 м²/г. Также было показано, что данные углеродные материалы имеют высокую однородность размеров микропор. Например, размер микропор пористого углерода, приготовленного из карбида кремния, приблизительно равен 0.80 ± 0.15 nm (щелевые микропоры) [8,9].

В поры упомянутых углеродных материалов могут быть введены различные химические элементы для того, чтобы получить нанокластерные компаунды с новыми свойствами. В данном исследовании были использованы образцы нанопористого углерода, приготовленные из различных порошков карбида кремния, и они были пропитаны бромом. Хотя бром представляет собой диэлектрическую жидкость, полученные в результате адсорбции брома компаунды существенно изменили свои электрические и гальваномагнитные свойства.

2. Процедура приготовления образцов

Образцы из карбидных порошков с различным размером зерна были приготовлены на временном связующем в форме пластин толщиной 1 mm. Далее они отжигались в метане при температуре около 1000°C. При этом за счет разложения метана в макропорах (между порошинками) приготовленных пластин выделялся пироуглерод, скрепляющий порошинки. Обычно доля пироуглерода составляла 10–20 wt.%. Затем пластины проходили отжиг в атмосфере протекающего хлора при температуре около 900°C. В этом случае осуществляется химическая реакция с формированием газообразного продукта SiCl₄, в результате чего кремний полностью удаляется из карбида и образуется нанопористый углерод. Таким образом, возникающая углеродная система содержит микро- и макропоры.

Часть образцов, приготовленных из SiC, перед хлорированием подвергалась силиконизации для того, чтобы связать имеющийся в макропорах пироуглерод с атомами кремния и получить дополнительную фракцию SiC. Далее эти образцы также проходили операцию хлорирования с удалением кремния как из исходного порошка SiC, так и вновь сформированной фракции SiC. Эти образцы вообще не содержали пироуглерода. В дальнейшем они будут обозначаться индексом А. Образцы с пироуглеродом — индексом В. Следует отметить, что ис-

Таблица 1. Состав и свойства исходных (до введения брома) образцов C(SiC)A,B

	C(SiC)B	C ₁ (SiC)A	C ₂ (SiC)A
Размер зерен порошка SiC	40 μm — 70% 2 μm — 30%	40 μm — 70% 2 μm — 30%	< 2 μm
Содержание пироуглерода, wt.%	9.9	10.2	25.5
Содержание кремния, vol.%		36	15
Общая пористость образцов V _Σ , cm ³ /cm ³	0.65	0.70	0.62
Относительный объем нанопор, измеренный по адсорбции бензола, cm ³ /cm ³	0.31	0.41	0.42

ходные порошки SiC содержали политипы α-SiC, а фракция карбида, полученная из пироуглерода, содержала политип β-SiC. Поэтому после операции хлорирования образцов структуры нанопористого углерода, полученные из этих двух фракций, могут несколько различаться.

Состав исходных образцов, использованных в экспериментах, и полученные значения пористости, приведены в табл. 1, из которой, в частности, видно, что два образца C(SiC)A, обозначенные C₁ и C₂, приготовлены из порошков с различными размерами зерен и различным содержанием пироуглерода. Как будет видно из дальнейшего, эти небольшие различия первоначального состава приводят к существенным различиям при рассмотрении структуры и электрических свойств данных образцов.

Далее все приготовленные образцы пропитывались бромом. Указанная процедура осуществлялась двумя методами: а) часть образцов пропитывалась непосредственно в сосуде с жидким бромом, при этом температура брома дважды была доведена до точки кипения; б) другая часть образцов запаивалась в сосуд вместе с кюветой жидкого брома, где и выдерживалась в атмосфере паров брома в течение 4-х месяцев. Так как на воздухе бром легко испаряется и очень токсичен, изучение свойств полученных материалов выполнялось через определенное достаточно длительное время. Тем не менее влияние испарения брома все же проявлялось и в рентгеновских, и в электрических измерениях, проведенных с определенным временным интервалом. Однако результаты указанных исследований качественно не отличались при использовании пропитки образцов бромом с использованием методов „а“ и „б“.

3. Изучение структуры образцов рентгеновскими методами

Использованные рентгеновские методы (с CuK_α-излучением) включали: а) измерение дифракции (РД), б), малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) и в) поглощения. Дифракционные кривые, полученные в геометрии „на просвет“ для указанных в табл. 1 трех образцов, приведены на рис. 1. Видно, что данные кривые, измеренные для исходных образцов (без брома) типов А и В, приготовленных из порошков SiC различ-

ных размеров и с разным содержанием пироуглерода, весьма сильно различаются. На кривой 3 для образца C₂ при 2Θ = 25.96° имеется довольно узкий пик, указывающий на присутствие значительной фракции графита в углеродном каркасе. Из ширины пика определен в соответствии с известной формулой Шерера средний размер этих графитовых фрагментов, оказавшийся равным около 8 nm. Из интегральной интенсивности этого 0002 пика определен объем графитовой фракции в углеродном остове, и он составляет около 28% полного объема. Слабый широкий пик при 2Θ = 25.8° на кривой 1 для образца C(SiC)B указывает на наличие сильно разупорядоченной квазиграфитовой структуры с малыми углеродными кластерами размером около 0.4 nm, которые, по-видимому, связаны с присутствием пироуглерода в данном образце.

Практически отсутствует графитовый пик 0002 на кривой 2, полученной для образца C₁. Это характерно для квазиаморфной структуры, состоящей из очень малых углеродных кластеров. Анализ результатов экспериментов по малоугловому рентгеновскому рассеянию, проведенных для образца C₂(SiC)A, показал, что на зависимости $\ln I_s = f((2\pi s)^2)$, где $(s = 2 \sin \theta / \lambda)$, I_s — интенсивность рассеянного излучения после образца,

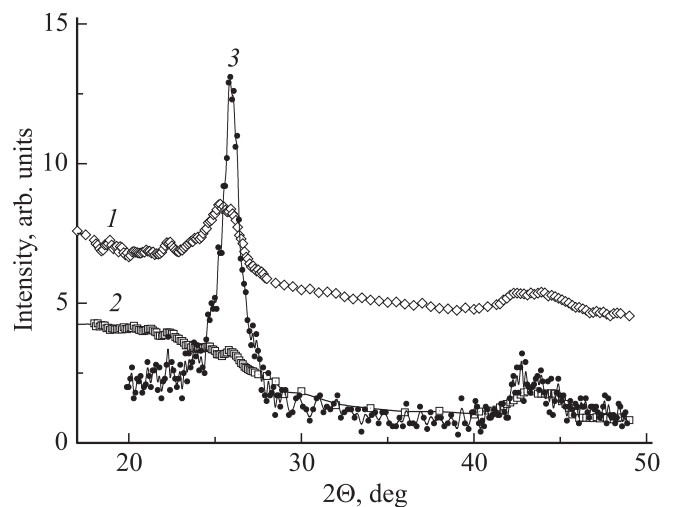


Рис. 1. Кривые рентгеновской дифракции для исходных образцов НПУ: 1 — C(SiC)B; 2 — C₁(SiC)A; 3 — C₂(SiC)A.

Таблица 2. Параметры исходного и заполненного бромом образцов $C_2\langle SiC\rangle A$, а также технического графита, полученные из данных рентгеновской дифракции

Образец	$C_2\langle SiC\rangle A$	$C_2\langle SiC\rangle A:Br$ Через неделю после введения брома	$C_2\langle SiC\rangle A:Br$ Через 6 месяцев после введения брома	Технический графит (наш эксперимент)
Коэффициент поглощения, cm^{-1}	3.5	49.2	21.0	8.84
$N_{Br} \times 10^{-21}, cm^{-3}$	0	4.1	1.5	0
$2\theta(0002), deg$	26.05 ± 0.03	—	25.96 ± 0.03	26.40 ± 0.01
d_{0002}, nm	0.3416	—	0.3429	0.3374
FWHM, deg	1.1 ± 0.1	—	2.09 ± 0.10	0.43
l_{0002}, nm	8.0 ± 0.5	—	8 ± 1	205.2

Примечание. d_{0002} — межслоевое расстояние по направлению к оси c ; l_{0002} — средний размер квазиграфитового кластера в направлении оси c , определяемый из ширины пика 0002 в рентгеновской дифрактограмме.

можно выделить несколько участков, соответствующих частицам различного размера [10] с радиусами Гинье R_g , равными 1.68, 2.9 и 6 nm.

Измерения малоуглового рентгеновского рассеяния для образцов $C_1\langle SiC\rangle A$ и $C\langle SiC\rangle B$, результаты которых были приведены в работах [11,12], показали, что основную долю объема углеродного остова в них составляют малые рассеивающие фрагменты, радиус Гинье для которых близок к 0.45 nm. Таким образом, данные МУРР качественно вполне согласуются с результатами, полученными при изучении РД.

Объяснение этих данных было получено в предположении, что структура нанопористого углерода сильно зависит от скорости реакции карбонизации образцов в атмосфере хлора. Если макропоры между зернами порошка слишком малы или блокированы большим содержанием пироуглерода, распространение фронта реакции карбонизации образца осуществляется довольно медленно, так как затруднен выход из материала газа $SiCl_4$. При этом возможна даже обратная реакция с разложением этого газа. Эти условия благоприятны для графитизации. Поэтому образуются довольно большие графитовые кластеры. Если же макропоры имеют достаточно большие размеры, реакция карбонизации происходит значительно быстрее, графитовые структуры не успевают сформироваться, и структурные флуктуации у фронта реакции в этих условиях приводят к формированию малых неупорядоченных углеродных фрагментов, т. е. к квазиаморфной структуре.

Аналогичные выводы были сделаны нами в работе [13] на основе результатов по электронной дифракции, полученных для набора образцов $C\langle SiC\rangle A$. После пропитки образцов бромом интенсивность сигналов РД и МУРР существенно подавлялась за счет поглощения рентгеновского излучения тяжелыми атомами брома. Поэтому оказалось возможным измерить лишь весьма слабые сигналы РД в экспериментах с образцом $C_2\langle SiC\rangle A$. Данные этих измерений отражены в табл. 2.

Коэффициент рентгеновского поглощения μ определялся из отношения интенсивностей падающего (I_0) и

пропущенного (I) через образец рентгеновского излучения. При этом

$$\mu_{\text{exp}} = 2r_e N_{Br} \lambda \Delta f'' + \mu_0, \quad (1)$$

где μ_0 — коэффициент поглощения исходного образца (без брома), а $\Delta\mu = 2r_e N_{Br} \lambda \Delta f''$ — добавка к коэффициенту поглощения за счет адсорбированного в порах брома. Здесь r_e — классический радиус электрона, λ — длина волны рентгеновского излучения, $\Delta f''$ — мнимая дисперсионная поправка к атомному фактору рассеяния ($\Delta f'' = 1.283$ для атомов Br в случае CuK_α -излучения), N_{Br} — концентрация атомов брома.

Параметры, полученные для образцов $C_2\langle SiC\rangle A$ и $C_2\langle SiC\rangle A:Br$ из рентгеновских данных, приведены в табл. 2. Там же для сравнения приведены аналогичные параметры, полученные для образца технического графита. Как видно из табл. 2, концентрация молекул брома существенно уменьшается со временем за счет испарения. Меньшее значение концентрации было найдено для образца $C_2\langle SiC\rangle A:Br$ после его шестимесячной выдержки на воздухе при комнатной температуре.

Пик 0002 для образца, пропитанного бромом, оказался слегка сдвинутым в сравнении с исходным образцом, что свидетельствует об интеркаляции графито-подобных кластеров бромом.

4. Результаты гальваномагнитных измерений

Ранее измерения эффекта Холла и проводимости проводились на ряде образцов НПУ, приготовленных из разных карбидов [14]. Все образцы имели проводимость p -типа с концентрациями свободных дырок в диапазоне $5 \cdot 10^{19} - 10^{21} cm^{-3}$.

Для указанных в табл. 1 образцов, как исходных, так и пропитанных бромом, были выполнены измерения эффекта Холла и магнетосопротивления. Их результаты представлены на рис. 2–7. Пропитка образцов бромом очень существенно повлияла на результаты указанных

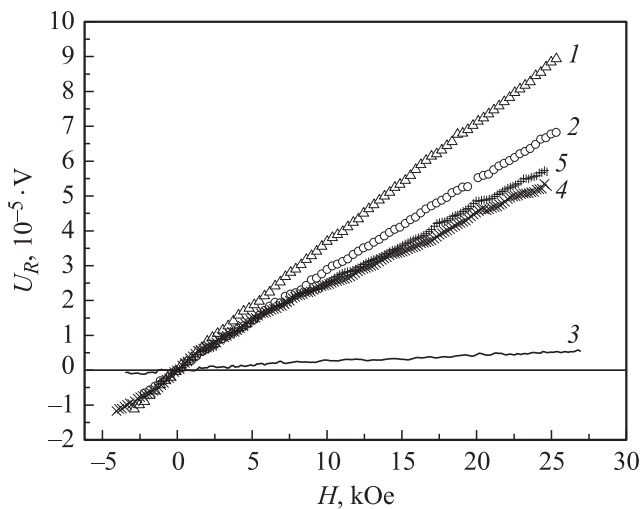


Рис. 2. Зависимости эдс Холла от магнитного поля для образцов $C_2\langle SiC \rangle A$ и $C_2\langle SiC \rangle A:Br$, полученные при $T = 4.2$ К: 1, 2 — для контрольного образца ($R = 0.66 \text{ cm}^3/C$), измеренные на двух парах контактов; 3 — для образца, пропитанного бромом через неделю после пропитки; 4, 5 — через 6 месяцев после пропитки образца бромом.

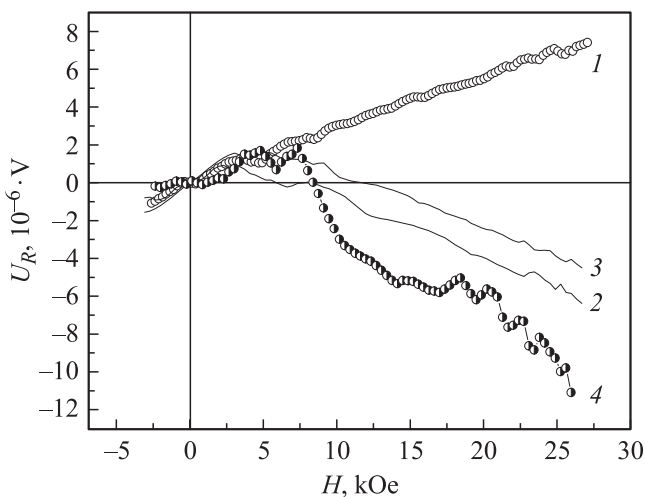


Рис. 3. Зависимости эдс Холла от магнитного поля для образцов $C_1\langle SiC \rangle A$ и $C_1\langle SiC \rangle A:Br$, измеренные через 4 месяца после введения брома: 1 — контрольный образец $C_1\langle SiC \rangle A$, $T = 77$ К; 2, 3 — образец $C_1\langle SiC \rangle A:Br$, $T = 77$ К, измерения на двух парах контактов; 4 — образец $C_1\langle SiC \rangle A:Br$, $T = 1.8$ К.

измерений. Так, например, концентрация свободных дырок для образца $C_2\langle SiC \rangle A:Br$ (рис. 2), измеренная через неделю после выдержки образца в бrome, резко возросла по сравнению с исходным образцом $C_2\langle SiC \rangle A$. Однако по прошествии времени (6 месяцев), благодаря испарению брома, проводимость образца, хотя и осталась монополярной, но концентрация дырок несколько уменьшилась, что видно из наклонов приведенных зависимостей холловского напряжения от магнитного поля. Тем не менее, даже и после столь длительного испарения

на воздухе при комнатной температуре, концентрация дырок в образце с бромом существенно превышала такую в исходном образце.

Измерения холловского напряжения для образца $C_1\langle SiC \rangle A:Br$ показали совершенно иные результаты (рис. 3): пропитка образца бромом привела к появлению электронного вклада в дополнение к дырочному, т. е. к возникновению биполярной проводимости. Таким образом, два образца (C_1 и C_2) типа $C\langle SiC \rangle A$ после пропитки бромом демонстрируют совершенно различные электрические свойства.

Следует напомнить, что эти образцы были приготовлены из порошков с различными размерами зерен и имели перед силиконизацией и хлорированием различное содержание пироуглерода. Поэтому они имели различную структуру углеродного остова и различную морфологию пор. В частности, образец $C_1\langle SiC \rangle A$ имел существенно меньшие размеры углеродных кластеров и микропор ($\sim 0.8 \text{ nm}$), чем образец $C_2\langle SiC \rangle A$.

На рис. 4 приведены зависимости холловского напряжения от поля, полученные для образцов $C\langle SiC \rangle B$ и $C\langle SiC \rangle B:Br$ при температуре $T = 1.8$ К. Исходный образец имел высокую концентрацию дырок (постоянная Холла $R = 0.04 \text{ cm}^3/C$). Но после пропитки бромом значение константы Холла R для данного образца значительно возросло, показывая, что концентрация дырок в нем заметно уменьшилась. Сопоставляя этот факт с результатами, полученными для образца $C_1\langle SiC \rangle A:Br$, можно сделать вывод, что и в образце $C\langle SiC \rangle B$ при адсорбции брома на стенках пор в сетке углеродного остова появляются электроны, а уменьшение concentra-

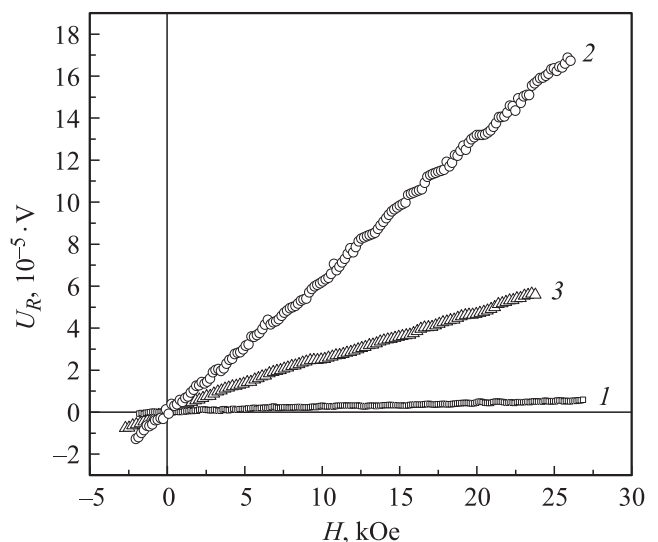


Рис. 4. Зависимости эдс Холла от магнитного поля для образцов $C\langle SiC \rangle B$ и $C\langle SiC \rangle B:Br$, полученные при $T = 1.8$ К: 1 — контрольный образец $C\langle SiC \rangle B$, постоянная Холла $R = 0.04 \text{ cm}^3/C$; 2 — образец $C\langle SiC \rangle B:Br$, измеренный через неделю после введения брома, $R = 0.66 \text{ cm}^3/C$; 3 — тот же образец, измеренный через 6 месяцев после введения брома, $R = 0.22 \text{ cm}^3/C$.

ции дырок в этом случае связано с компенсационным эффектом. Холловские измерения были проведены также для других образцов типа В: $C\langle Mo_2C \rangle V$ и $C\langle Mo_2C \rangle V: Br$ с более крупными микропорами в исходном образце (2.0–2.5 nm). Результаты в этом случае были качественно аналогичны результатам, полученным для образца $C\langle SiC \rangle V$, но величина изменения холловской константы после пропитки образца бромом и такой же по времени выдержки на воздухе была заметно меньшей. Вероятно,

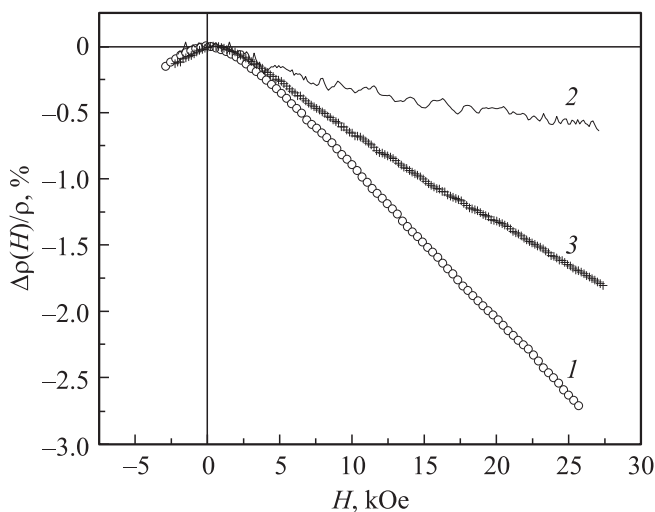


Рис. 5. Зависимости магнетосопротивления от магнитного поля для образцов $C_2\langle SiC \rangle A$ и $C_2\langle SiC \rangle A: Br$, измеренные при $T = 4.2$ К: 1 — для контрольного образца $C_2\langle SiC \rangle A$, 2 — для образца $C_2\langle SiC \rangle A: Br$ через неделю после введения брома; 3 — для того же образца, измеренного через 6 месяцев после введения брома.

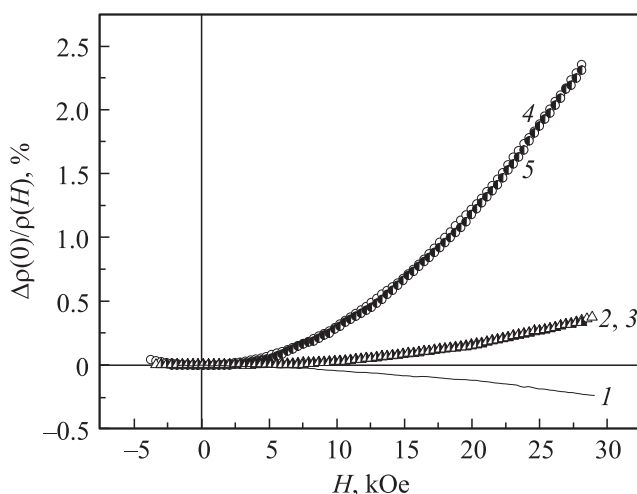


Рис. 6. Зависимости магнетосопротивления от магнитного поля для образцов $C_1\langle SiC \rangle A$ и $C_1\langle SiC \rangle A: Br$: 1 — для контрольного образца при $T = 4.2$ К; 2, 3 — для образца $C_1\langle SiC \rangle A: Br$, измеренные на двух парах контактов при $T = 4.2$ К; 4, 5 — для образца $C_1\langle SiC \rangle A: Br$, измеренные на двух парах контактов при $T = 1.8$ К.

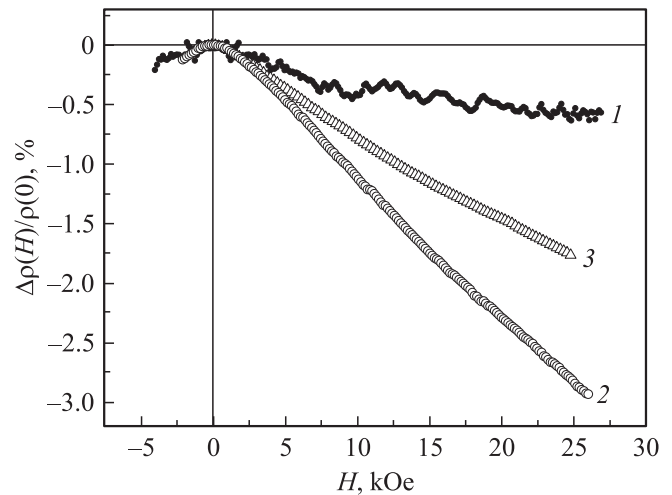


Рис. 7. Зависимости магнетосопротивления от магнитного поля для образцов $C\langle SiC \rangle V$ и $C\langle SiC \rangle V: Br$, измеренные при $T = 1.8$ К: 1 — для контрольного образца; 2 — для образца $C\langle SiC \rangle V: Br$ через неделю после введения брома; 3 — для того же образца через 6 месяцев после введения брома.

этот факт связан с меньшим адсорбционным потенциалом материала и более быстрой эффузией паров брома.

Помимо полевых зависимостей холловского напряжения нами изучались также и полевые зависимости магнетосопротивления (МС): $(\Delta\rho(H)/\rho = f(H))$ в тех же образцах НПУ при температурах 1.8 и 4.2 К. Указанные зависимости для образцов $C_2\langle SiC \rangle A$ и $C_1\langle SiC \rangle A$ пропитанных бромом и исходных приведены на рис. 5, 6. В обоих случаях при адсорбции брома в порах образца существенно возрастает положительная компонента МС, но для образца C_1 меняется еще и знак: МС становится положительным в образце с бромом. Другой характер поведения МС наблюдался для образца $C\langle SiC \rangle V$. Для образца, пропитанного бромом, возрастает отрицательная компонента МС (рис. 7).

5. Обсуждение результатов

Как следует из приведенных выше экспериментальных данных, пропитка бромом образцов нанопористого углерода $C\langle SiC \rangle A, B$ с различными структурами углеродного остова приводит к качественно отличающимся результатам для электропроводности. Хотя все исходные образцы (без брома) имели p -тип проводимости, в образце C_1 с введением брома появляется биполярная проводимость, в образце C_2 проводимость остается монополярной, но с существенно увеличенной концентрацией свободных дырок, а в образце $C\langle SiC \rangle V$ концентрация свободных дырок, наоборот, уменьшается с введением брома.

Молекулы брома адсорбируются на поверхности углеродных пор, но они также могут интеркалировать графитоподобные кластеры, если таковые имеются в

углеродном каркасе. Известно, что бром является акцептором, когда он интеркалирует графит [15], формируя различные стадии (C_8Br_2 , $C_{12}Br_2$, $C_{16}Br_2$) интеркаляции. Поэтому, если пористый образец содержит графитовые кластеры, молекулы брома интеркалируют их, и концентрация дырок растет, как это имеет место для образца $C_2\langle SiC \rangle A$.

Что касается образцов с квазиаморфной структурой, малыми микропорами и тонкими (1.5–2.5 nm) углеродными стенками между ними (это характерно для образцов типа $C_1\langle SiC \rangle A$, $C\langle SiC \rangle B$), молекулы брома могут быть только адсорбированы на стенках пор. В этих условиях имеется большая область контактного взаимодействия между молекулами брома и углеродом. Если энергия ионизации молекул адсорбата меньше работы выхода электронов адсорбента, на поверхности адсорбента (углерода) возникает донорный уровень, и электроны обогащают объем вблизи поверхности [16]. По-видимому, именно такова причина появления электронов в сетке углеродного остова образцов $C_1\langle SiC \rangle A:Br$, $C\langle SiC \rangle B:Br$. Однако в первом случае наблюдается биполярная проводимость, а во втором электроны компенсируют заряженные акцепторы на поверхности углеродных стенок, и концентрация дырок уменьшается. Указанное различие, вероятно, связано с большой концентрацией поверхностных акцепторов в образце $C\langle SiC \rangle B$ и, возможно, более интенсивной локализацией электронов в образце $C\langle SiC \rangle B:Br$.

Из кривых на рис. 3, полученных для образца $C_1\langle SiC \rangle A:Br$, видно, что при относительно малых полях ($H < 3.5$ kOe) основной вклад в холловское напряжение дают свободные дырки, причем их концентрация практически не отличается от таковой в исходном образце $C_1\langle SiC \rangle A$. Заметное отклонение от прямолинейных зависимостей $U_R(H)$ с дальнейшей сменой их знака начинается только при $H > 3.5–5$ kOe. Отсюда можно заключить, что концентрация электронов, возникших в результате адсорбции брома, много меньше исходной концентрации дырок, но электроны имеют значительно более высокую подвижность.

Вклад более подвижных электронов отражается и в поведении полевых зависимостей магнетосопротивления (рис. 5, 6). Положительная компонента MC , возникающая при адсорбции брома, по-видимому, связана именно с указанным вкладом. Увеличение же отрицательной компоненты MC , наблюдавшееся для образца $C\langle SiC \rangle B:Br$ (рис. 7), обусловлено локализацией электронов на поверхностных акцепторах.

6. Заключение

В данной работе показано, что введение брома в поры активированного углерода может приводить к различным изменениям электронного транспорта в зависимости от структуры углеродного остова образца. Благодаря большой удельной поверхности, тонким стенкам между

микропорами и тесному контакту молекул брома с поверхностью углерода в случае их адсорбции, в сетке углеродного остова появляются электроны. Этот факт свидетельствует о том, что энергия ионизации молекул брома, адсорбированных на поверхности углерода, меньше, чем работа выхода электронов из углерода.

В том случае, когда в структуре углеродного каркаса имеются графитовые кластеры, возможна их интеркаляция бромом, что обуславливает появление дополнительной концентрации дырок в углеродной сетке пористого остова образца. Таким образом, данный процесс конкурирует с описанным выше адсорбционным взаимодействием молекул брома и углерода, поставляющим электроны в углеродную сетку.

Список литературы

- [1] W.A. Mohun. Patent USA N 3066099 (1962).
- [2] Н.Ф. Федоров, Г.К. Ивахнюк, В.В. Тетенев, Г.В. Матюхин. ЖПХ **54**, 1464 (1981).
- [3] Н.Ф. Федоров, Г.К. Ивахнюк, Д.Н. Гаврилов. В сб.: Углеродные адсорбенты и их промышленное применение / Под ред. Т.Г. Плаченова. Наука, М. (1983). С. 20.
- [4] С.К. Гордеев, А.В. Варганова. ЖПХ **64**, 1178, (1991).
- [5] С.К. Гордеев, А.В. Варганова. ЖПХ **67**, 7, 1080 (1994).
- [6] С.К. Гордеев, А.В. Варганова. ЖПХ **66**, 9, 1375 (1994).
- [7] A. Nikitin, Y. Gogotsi. Nanostructured Carbide-Derived Carbon. In Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / Ed. H.S. Nalwa. V. X (2004). P. 1–22.
- [8] V. Kuznetsov, S. Gordeev, T. Ekstrom. In: Proc. of the 6th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, USA (1996).
- [9] T. Ekstrom, S. Gordeev, V. Kuznetsov, J. Cederstrom. In: Proc. of the 7th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, USA (1997).
- [10] Д.И. Сверхун, Л.А. Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. Наука, М. (1986). 279 с.
- [11] Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. ФТТ **41**, 5, 891 (1999).
- [12] Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. ФТТ **41**, 8, 1484 (1999).
- [13] А.М. Danishevskii, E.A. Smorgonskaya, G.N. Mosina, A.V. Schukarev, S.K. Gordeev, A.V. Grechinskaya, C. Jardin, R. Meadre, O. Marty. Diamond Rel. Mater. **12**, 378 (2003).
- [14] В.В. Попов, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. ФТТ **44**, 1, 4 (2002).
- [15] N.B. Brandt, C.M. Chudinov, Y.G. Ponomarev. Graphite and its Compounds. North-Holland, Amsterdam ets. (1988). P. 209.
- [16] A. Zangwill. Physics of Surface. Cambridge University Press (1988). P. 221.