

03,12,18

# Особенности электрических свойств пористых биоуглеродов, полученных из дерева бука и прессованной микродревесной фибры

© В.В. Попов<sup>1</sup>, Т.С. Орлова<sup>1</sup>, Е. Enrique Magarino<sup>2</sup>, М.А. Bautista<sup>2</sup>, J. Martínez-Fernández<sup>2</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Universidad de Sevilla, Sevilla, Spain

E-mail: orlova.t@mail.ioffe.ru, 13745pop@mail.ru

(Поступила в Редакцию 16 июня 2010 г.)

Проведено сравнительное исследование структурных и электрических свойств биоморфных углеродов, полученных из натурального дерева бука и прессованных из микродревесной фибры материалов средней (MDF) и высокой (HDF) плотности путем карбонизации при различных температурах  $T_{\text{carb}}$  в интервале 650–1000°C. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что в биоуглеродах из MDF и HDF при всех  $T_{\text{carb}}$  присутствует нанокристаллическая графитовая составляющая: 3D-кристаллиты с размерами 11–14 Å. Увеличение  $T_{\text{carb}}$  до 1000°C приводит к появлению также заметной доли двумерных графеновых частиц с теми же размерами. В интервале температур 1.8–300 К измерены и проанализированы температурные зависимости удельного электросопротивления  $\rho$  биоморфных углеродов. При изменении  $T_{\text{carb}}$  от 600 до 900°C для всех типов исследованных углеродов сопротивление при  $T = 300$  К изменяется на пять–шесть порядков. Зависимости  $\rho(T)$  в этих материалах хорошо описываются законом Мотта для проводимости с переменной длиной прыжка. Обнаружен гистерезис температурного хода сопротивления, который связывается с термомеханическими напряжениями в неоднородной структуре биоуглерода, полученного при невысокой  $T_{\text{carb}}$ . При  $T_{\text{carb}} \gtrsim 1000^\circ\text{C}$  наблюдается переход к проводимости, характерной для неупорядоченных металлических систем.

Работа выполнена при поддержке программ Президиума РАН (П-03) и испанских проектов MAT 2007-30141-E и PET 2006-0658.

## 1. Введение

Биоуглеродные материалы получают путем пиролиза (карбонизации) дерева в токе аргона при различных температурах карбонизации ( $T_{\text{carb}}$ ) [1–3]. В результате такого процесса образуется высокопористый (до 75 vol.%) углеродный материал, повторяющий структуру исходного дерева с преимущественно канальным типом пор (с диаметрами от единиц до 100–200  $\mu\text{m}$ ), вытянутых вдоль направления его роста.

Благодаря уникальной микроструктуре биоуглероды рассматриваются в настоящее время как потенциальные материалы для различных применений [1–3], например в качестве электродов в литиевых батареях или как сепараторы в топливных элементах (ячейках) [4]. Карбонизированное дерево (биоуглерод) может служить матрицей (или прекурсором) для создания керамики [5,6], углерод-полимерных композитов [4], композитов углерод-металл [7] и других материалов. Например, активно изучаются и уже нашли ряд практических применений полученные на основе биоуглерода биоморфная SiC керамика и композиты SiC/Si [5]. Биоморфная SiC керамика рассматривается как перспективный материал для создания нагревателей [5]. В последнее время также довольно много усилий прилагается к созданию функциональных композитов C–Si на основе углеродных матриц, обладающих хорошими электро- и теплопроводностью [8,9].

В результате проведенных рентгеноструктурных исследований [10–12] было показано, что биоуглероды, полученные карбонизацией натурального дерева (эвкалипта, сапели и белой сосны) при  $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ , обладают бимодальной структурой: наряду с аморфной в них присутствует нанокристаллическая фаза, состоящая из двух типов независимых нанокристаллитов: трехмерных („графитовых осколков“) с размерами 11–12 Å и двумерных (типа графенов) с размерами  $\sim 30$  Å. При этом повышение  $T_{\text{carb}}$  до 2400°C в случае пиролиза сосны [11] и бука [13] привело к увеличению размеров этих кристаллитов: для трехмерных и двумерных нанокристаллитов они составили  $\sim 30$  и 50–70 Å соответственно.

В литературе обсуждаются различные механизмы проводимости биоуглеродов, полученных из разных прекурсоров и при различных температурах карбонизации. Изучение электрических свойств биоуглеродов, полученных путем пиролиза различных пород дерева при  $T_{\text{carb}} \geq 1000^\circ\text{C}$ , проводилось в ряде работ [10,11,13–15]. Было обнаружено, что удельное сопротивление  $\rho$  у биоуглеродных матриц из белого эвкалипта [10], сапели [11], белой сосны [14,15] и бука [13] в интервале температур 5–300 К уменьшается с ростом температуры (наблюдается слабый „полупроводниковый“ ход зависимости  $\rho(T)$ ). У биоуглеродов из натурального дерева (белой сосны) при достаточно высоких значениях  $T_{\text{carb}}$  (1000°C и 2400°C) величины концентраций носителей заряда (дырок)  $p$  близки к металли-

ческим ( $p > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) [15], а поведение проводимости характерно для разупорядоченных металлических систем [16]. Такой механизм находится в согласии со структурными особенностями данных биоуглеродов, в которых происходит формирование нанокристаллитов графита. В то же время в [17] было показано, что структура углей из ряда природных месторождений и природного древесного угля из эвкалипта, прошедших предварительную тепловую обработку при более низких температурах карбонизации ( $T_{\text{carb}} < 800^\circ\text{C}$ ), представляет собой в основном аморфную фазу, проводимость которой обусловлена прыжковым механизмом.

В последнее время для создания биоморфных SiC керамик и композитов на их основе, а также углеродсодержащих композитов активно рассматривается другой биоуглеродный прекурсор, получаемый карбонизацией искусственных материалов, прессованных из микродревесной фибры и называемых в научной литературе „wood artificial fiberboards“ (WAF) [4]. WAF-материалы производятся из древесной фибры (чаще сосны, реже дуба) путем прессования при определенной температуре и давлении с использованием формальдегидных смол в качестве скрепляющей адгезионной основы. В зависимости от конкретных технологических параметров прессования получают материалы разной плотности  $d$ : средней плотности MDF (Medium Density Fiberboards) с  $d = 0.5\text{--}0.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  и высокой плотности HDF (High Density Fiberboards) с  $d = 0.8\text{--}1.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Получаемые из них пористые биоуглеродные матрицы имеют более однородную и воспроизводимую структуру по сравнению с анизотропной структурой биоуглеродов, произведенных карбонизацией натурального дерева. В последних анизотропия вводится уже самим расположением канальных пор вдоль направления роста дерева. Кроме более однородной и легко воспроизводимой структуры к преимуществам биоуглеродов из WAF-материалов можно отнести их меньшую стоимость и более легкую механическую обработку в заданную форму по сравнению с биоуглеродом из натурального дерева [18]. Рентгеноструктурное исследование биоуглерода из MDF (далее MDF-C) также подтвердило присутствие нанокристаллической фазы в его структуре [4]. При этом удельное сопротивление таких MDF-C образцов, измеренное при комнатной температуре, изменялось на несколько порядков в зависимости от  $T_{\text{carb}}$  аналогично случаю биоуглерода из эвкалипта [17]. В то же время механизмы переноса заряда, приводящие к прыжковой проводимости с понижением температуры, в настоящее время являются предметом дискуссии. Наиболее популярна гипотеза гранулированной проводящей среды, проводимость которой осуществляется с помощью туннелирования носителей заряда между проводящими гранулами [17]. Представляет интерес сравнительное исследование электрических свойств биоуглеродов, полученных из различных исходных материалов и при разных температурах карбонизации.

В настоящей работе в температурной области 1.8–300 К проведено систематическое исследование

температурных зависимостей удельного сопротивления биоуглеродов, полученных карбонизацией натурального дерева бука, а также искусственных MDF- и HDF-материалов при различных  $T_{\text{carb}}$  с целью выяснения основных механизмов проводимости в этих материалах в сопоставлении с их микроструктурными особенностями.

## 2. Экспериментальная методика

Биоуглеродные образцы готовились с помощью пиролиза, проводимого в токе аргона при различных температурах карбонизации  $T_{\text{carb}}$  от 600 до 1000°C. Подробно метод приготовления биоуглеродов приведен, например, в [18]. В дальнейшем образцы биоуглерода, полученные на основе бука, будем обозначать как BE-C- $T_{\text{carb}}$ , т.е., например, BE-C-650 — биоуглерод, полученный карбонизацией бука при  $T_{\text{carb}} = 650^\circ\text{C}$ . Соответственно образцы из биоуглерода MDF и HDF будут обозначены как MDF-C- $T_{\text{carb}}$  и HDF-C- $T_{\text{carb}}$ .

Пористость исследуемого биоуглерода определялась гидростатическим взвешиванием. Рентгеноструктурный анализ образцов был проведен на порошковом дифрактометре Bruker D Advance. Микроструктура отдельных образцов исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM).

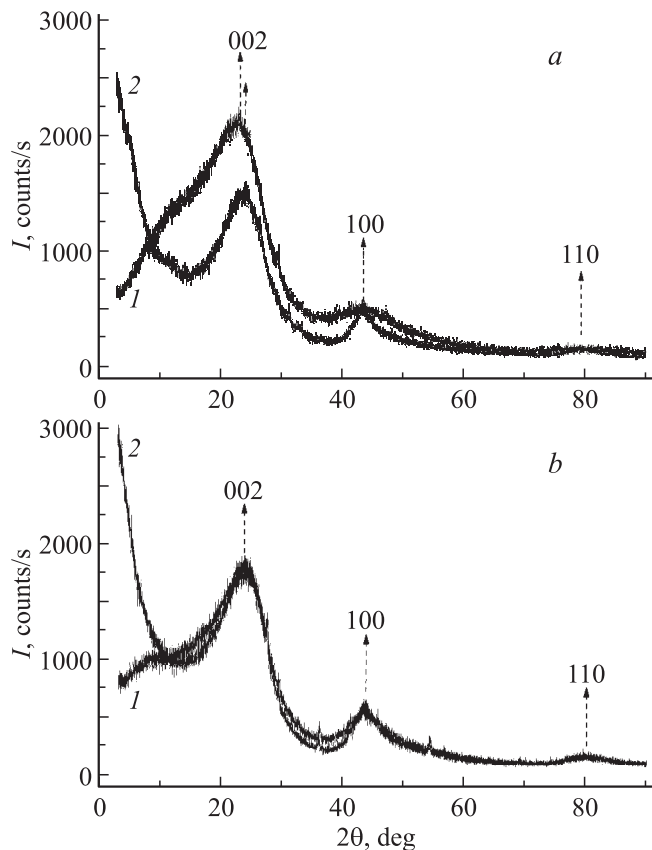
Температурные зависимости удельного сопротивления измерялись с помощью стандартных четырехзондовых методик. В отдельных случаях использовался двухконтактный метод измерения, обсуждаемый далее при описании экспериментальных результатов. Образцы имели размер  $3 \times 3 \times 20 \text{ mm}$ , при этом в случае углеродных образцов из бука длинные стороны, вдоль которых пропускался электрический ток, были ориентированы по направлению роста исходного дерева (вдоль канальных пор).

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Структурная характеристика образцов. В отличие от биоуглеродных матриц, полученных на основе натурального дерева бука и имеющих преимущественно канальный тип пор, вытянутых вдоль направления роста дерева, пористая структура MDF-C имеет более однородный характер. Микрофотографии, характеризующие пористую структуру подобного биоуглерода на основе MDF, приведены в [18].

Рентгеновские дифракционные кривые для образцов MDF-C-650, MDF-C-1000 и HDF-C-700, HDF-C-1000 показаны соответственно на рис. 1, *a* и *b*. Они представляют собой широкое гало в диапазоне углов  $2\theta = 3\text{--}90 \text{ deg}$  с особенностями (размытыми максимумами) в окрестности углов 24, 44 и 79 deg, что свидетельствует о низком структурном совершенстве данных образцов.

В научной литературе подробно представлены схемы для проведения анализа подобных дифрактограмм,



**Рис. 1.** Картины рентгеновской дифракции для биоуглеродных образцов. *a* — образцы MDF-C с  $T_{\text{carb}} = 650$  (1) и  $1000^\circ\text{C}$  (2); *b* — образцы HDF-C с  $T_{\text{carb}} = 700$  (1) и  $1000^\circ\text{C}$  (2).

полученных для различных биоуглеродных материалов [4,10–12,19]. Присутствие на дифракционных картинах (рис. 1) достаточно сильной линии на углах, характерных для (002) графита, наличие размытых пиков на углах, характерных для (100) и (110) графита, и отсутствие каких-либо заметных особенностей на углах, типичных для остальных линий графита, позволяет полагать, что исследуемые материалы представляют собой низкоразмерные графитоподобные структуры.

Известно, что области графитовой кристаллизации, состоящие из двух и более графитовых слоев (трехмерные), но не обладающие трехмерным порядком, дают подобную двумерную картину дифракции [20]. В пользу этого свидетельствует и затянутая „пилообразная“ форма дифракционных максимумов. В [20] было показано, что дифракционная картина от таких структур, состоящих из набора эквидистантных нанопластинок, описывается двумерной дифракцией, а по сдвигу „двумерного“ асимметричного максимума относительно положения, типичного для объемной структуры, можно определить размер наноструктуры

$$D = 0.16\lambda / (\sin \theta - \sin \theta_{\text{Br.st}}),$$

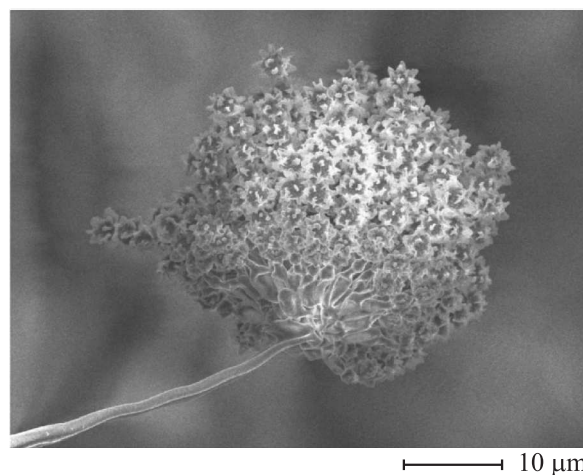
где  $\lambda$  — длина волны,  $\theta_{\text{Br.st}}$  — положение максимума согласно стандартным данным для объемного графита.

Для оценки доли  $f$  двумерных (графеновых) кристаллитов использовался подход, предложенный в [21]: оценивалась индикатриса параллелизма и по ней определялась величина  $f$ .

Проведенный анализ показал, что в MDF-C-650 имеются трехмерные графитовые частицы с размером  $\sim 11 \text{ \AA}$ . У максимума (002) со стороны меньших углов наблюдается ярко выраженное „плечо“, отвечающее межплоскостным размерам  $2d_1 \approx 7 \text{ \AA}$ . Это значение ( $7 \text{ \AA}$ ) может отвечать также размеру каких-то структур в этом образце.

В образце MDF-C-1000 характерный размер трехмерных графитовых частиц увеличивается до  $14 \text{ \AA}$ . Кроме того, проявляется заметная доля ( $f = 0.2$ ) двумерных (графеновых) частиц, что приводит к изменению формы и сдвигу (100) максимума. Размер графеновых частиц остается равным  $11 \text{ \AA}$ . Следует отметить, что „плечо“ у максимума (002) как бы поглощено сильным рассеянием в малоугловой области, как если бы семиангстремные структуры собрались во фрактальные образования (появились бóльшие, кратные семи, размеры). Однако это рассеяние может объясняться и проявлением аморфной фазы. Проведенные методом SEM исследования обнаружили крупные образования („цветы“) фрактального характера, пример которых показан на рис. 2. В [17] при проведении рентгеноструктурных исследований углеродов, полученных карбонизацией природных минеральных углей и древесного эвкалиптового угля при подобных  $T_{\text{carb}}$ , авторы приходят к предположению о существовании в них наноразмерных пор. Проведенные нами наблюдения в сканирующем электронном микроскопе нанопористости не выявили.

Подобная структура наблюдалась и для биоуглеродов, полученных карбонизацией HDF-материалов, с небольшой разницей в размере частиц. В HDF-C-700 трехмерные графитовые частицы имели размер  $\sim 12 \text{ \AA}$ . „Плечо“ у максимума (002) слабо выражено и соответствует ха-



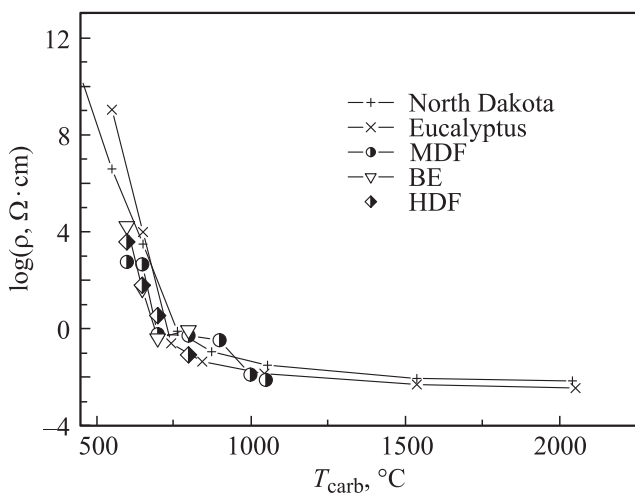
**Рис. 2.** Пример крупного образования фрактального характера, зафиксированного методом SEM на поверхности, вырезанной из образца MDF-C-1000.

рактрному размеру  $d = 10 \text{ \AA}$ . Подобно случаю образца MDF-C-1000 в HDF-C-1000 также появляется заметная доля графеновых частиц ( $f = 0.2$ ). Размеры как графитовых, так и графеновых частиц составили  $\sim 12 \text{ \AA}$ . Наблюдается малоугловое рассеяние, по интенсивности в точности такое же, как и для образца MDF-C-1000.

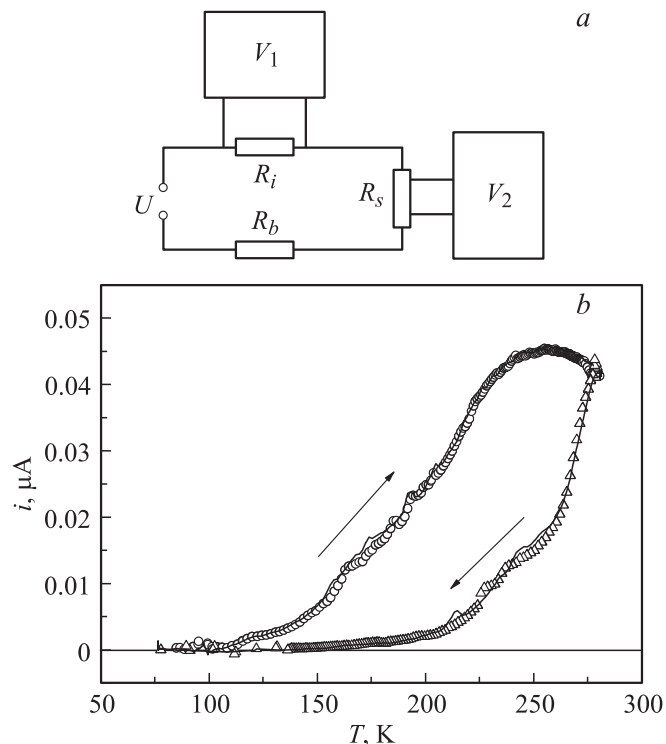
Что касается биоуглеродов BE-C, то рентгеноструктурный анализ проводился лишь для BE-C-1000 в [13]. Было показано, что в образцах BE-C-1000 подобно биоуглеродам из других пород натурального дерева наряду с аморфной присутствует нанокристаллическая фаза, состоящая также из двух типов независимых нанокристаллитов: трехмерных („графитовых осколков“) с размерами  $\sim 12 \text{ \AA}$  и двумерных (типа графенов) с размерами  $\sim 25 \text{ \AA}$ .

3.2. Электрические свойства. На рис. 3 показаны зависимости удельного сопротивления при комнатной температуре  $\rho_{300\text{K}}$  от температуры карбонизации для углеродов, полученных из дерева бука и из двух искусственных материалов MDF и HDF. На этом же рисунке показаны данные работы [17] для углерода, полученного карбонизацией угля из природного месторождения (North Dakota), и для древесного угля из эвкалипта. Видно, что общая тенденция — сильное падение величины удельного сопротивления при повышении температуры карбонизации до  $\sim 1000^\circ\text{C}$  и переход к насыщению при дальнейшем росте  $T_{\text{carb}}$  — у всех материалов одинакова.

Известно, что у высокоомных (при комнатной температуре) образцов карбонизированного углерода удельное сопротивление  $\rho$  при понижении температуры сильно возрастает [17]. В нашем случае при измерении температурного хода  $\rho(T)$  наблюдался ряд особенностей, зависящих от температуры карбонизации образцов. Во-первых, при циклическом измерении сопротив-



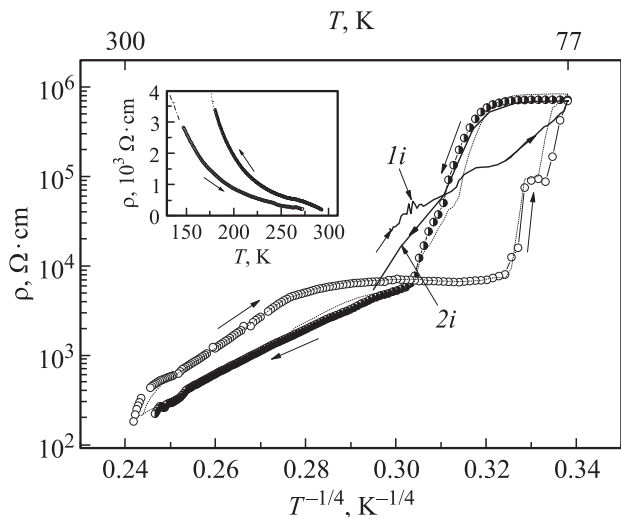
**Рис. 3.** Зависимости величин удельного сопротивления при  $T = 300 \text{ K}$  от температуры карбонизации для углеродов, полученных из разных исходных материалов. Крестики — данные работы [17] для натурального угля (North Dakota charcoal) и древесного угля из эвкалипта (eucalyptus).



**Рис. 4.** а) Схема измерения сопротивления образца двумя методами.  $U$  — источник напряжения,  $R_i = 1 \text{ k}\Omega$  — шунт для измерения тока,  $R_b$  — балластное сопротивление,  $R_s$  — образец,  $V_1, V_2$  — вольтметры. б) Пример зависимости тока образца  $i$  от температуры (для образца MDF-C-650);  $i = U_1/R_i$ , где  $U_1$  — напряжение, измеренное вольтметром  $V_1$ .

ления температурные зависимости  $\rho(T)$ , измеряемые при понижении температуры и при ее росте, различались, т.е. наблюдался температурный гистерезис. Во-вторых, у образцов с низкой температурой карбонизации ( $T_{\text{carb}} \leq 650^\circ\text{C}$ ) в процессе плавного изменения температуры наблюдались скачки сопротивления. Для изучения этих эффектов измерения проводились двумя способами (рис. 4, а). В первом, двухзондовом, измерялся ток образца  $i = U(V_1)/R_i$ , где  $U(V_1)$  — падение напряжения на сопротивлении шунта  $R_i = 1000 \text{ }\Omega$ . На рис. 4, б показана типичная MDF-C-650 зависимость  $i(T)$  при циклическом изменении температуры для образца MDF-C-650. Сопротивление образца рассчитывалось с учетом известных остальных параметров цепи. Вторым, четырехзондовым, методом осуществлялся при использовании вольтметра  $V_2$  (рис. 4, а) с входным сопротивлением  $R_{\text{in}} = 10 \text{ M}\Omega$ .

На рис. 5 показаны гистерезисные зависимости удельного сопротивления от температуры для образца MDF-C-650, полученные двумя способами. При четырехзондовом методе измерения видны резкие скачки сопротивления, причем при повторном термоциклировании кривые воспроизводятся (первый цикл на рис. 5 показан точками, второй — пунктирными линиями). При двухзондовом измерении изменение тока происходит



**Рис. 5.** Температурный гистерезис сопротивления образца MDF-C-650. Точки — первый цикл, пунктирные линии — второй цикл охлаждения и отогрева. Данные получены четырехзондовым методом. Кривые *1i* и *2i* показывают гистерезис сопротивления, рассчитанного из данных по току образца (см. рис. 4, *b*). На вставке — вид высокотемпературного участка  $\rho(T)$  при охлаждении до  $T = 77$  К и последующем отогреве.

без заметных скачков (сопротивление, рассчитанное из зависимости  $i(T)$ ), показано сплошными линиями — кривые *1i* и *2i* на рис. 5). Еще большее расхождение наблюдается при измерении образцов с  $T_{carb} = 600^\circ\text{C}$ . При четырехзондовом методе, даже при высоких температурах, когда сопротивление образца сравнительно невелико, сигнал с образца становится невоспроизводимым, появляются скачки напряжения как с понижением температуры, так и при переключении полярности тока образца. В таких случаях сопротивление высокоомных образцов измерялось двухзондовым методом, при котором такие эффекты отсутствуют.

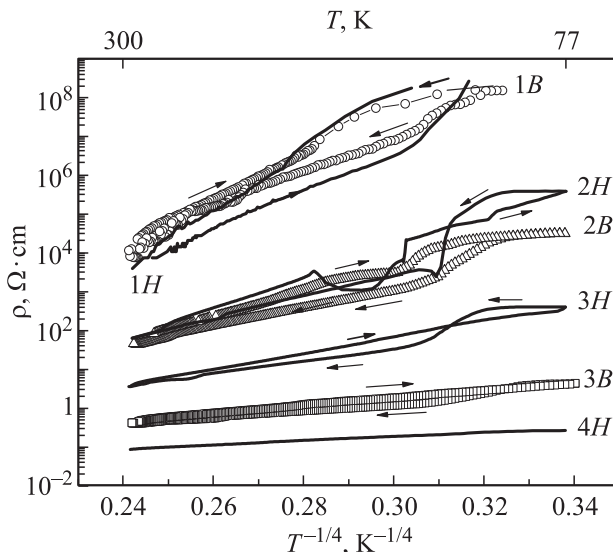
Наличие гистерезисных температурных эффектов, по-видимому, связано с многофазностью углеродных материалов. В процессе карбонизации происходит формирование аморфного углерода, в котором межатомные связи имеют неупорядоченную структуру. По мере повышения температуры карбонизации происходит неоднородное по объему образца упорядочение структуры, в результате чего в аморфной фазе образуются графитоподобные нанокристаллиты. Возникновению неоднородностей в карбонизированном углероде способствует и исходная структура дерева, содержащая микропоры. Изменение температуры в процессе измерения может приводить к возникновению термических механических напряжений между составляющими компонентами (фазами) сложной структуры карбонизированного углерода, что, по-видимому, и приводит к температурному гистерезису его свойств. Проводимость образца, имеющая прыжковый характер, особенно чувствительна к деформациям, влияющим на длину и углы межатомных связей. Такие деформации могут оказывать более сильное воздействие

на приповерхностные области образца. Видимо, поэтому при четырехзондовом методе измерения, при котором вклад поверхности в измеряемое сопротивление более значителен, гистерезисные эффекты выражены ярче, чем при двухзондовом, когда на ток влияет сопротивление полного сечения образца.

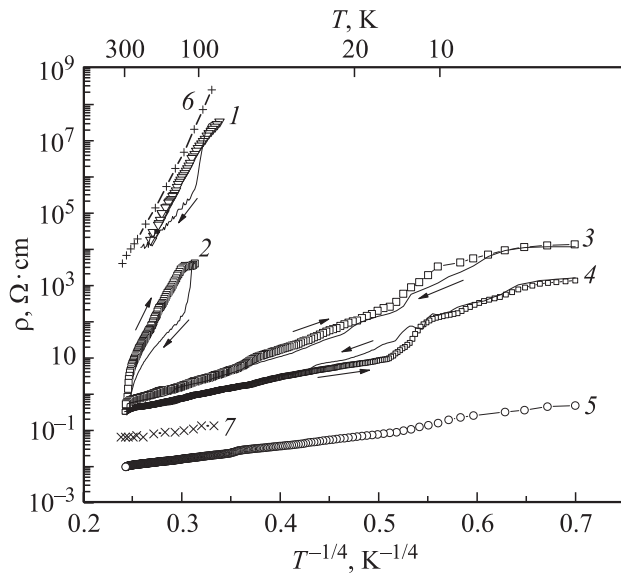
На рис. 6 изображены зависимости удельного сопротивления от температуры для BE-C и HDF-C, а на рис. 7 — для MDF-C образцов. Известно, что температурный ход удельного сопротивления аморфного углерода в ряде случаев хорошо описывается законом Мотта для проводимости с переменной длиной прыжка и с зависящей от температуры энергией активации [22,23].

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}, \quad (1)$$

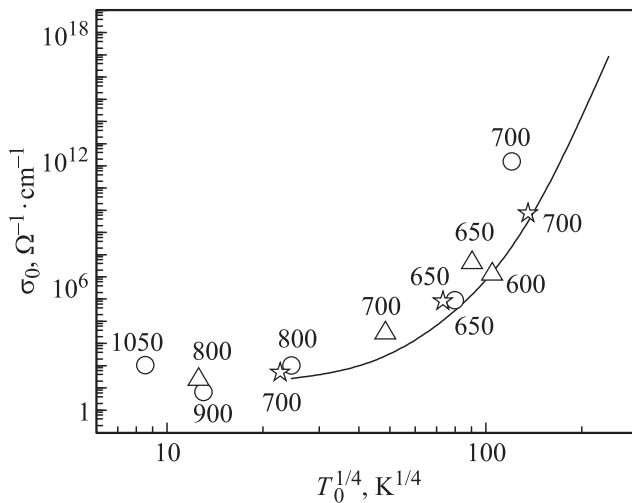
где предэкспоненциальный множитель  $\rho_0$  и параметр  $T_0$  зависят от концентрации и разброса по энергиям локализованных состояний, по которым происходит прыжковая проводимость. Действительно, логарифмическая зависимость удельного сопротивления от  $T^{-1/4}$  на рис. 5–7 при понижении температуры демонстрирует линейность в достаточно широком интервале температур. Используя эти прямолинейные участки для расчета, можно определить параметры в уравнения (1). Оба параметра  $\rho_0$  и  $T_0$  зависят от плотности локализованных состояний (DOS) в районе уровня Ферми —  $N(E_F)$ . В работе [24] был проведен анализ экспериментальной зависимости  $\sigma_0 = 1/\rho_0$  от  $T_0^{1/4}$  — для углерода, полученного карбонизацией фено-формальдегида, которая сравнивалась с двумя моделями DOS — с постоянной плотностью состояний



**Рис. 6.** Зависимости удельного сопротивления от температуры в образцах систем BE (точки) и HDF (линии). Кривые *1B* и *1H* получены из зависимости тока образца от температуры (двухзондовый метод), кривые *2B*, *2H*, *3B*, *3H*, *4H* измерены четырехзондовым методом. Температура карбонизации образцов,  $^\circ\text{C}$ : *1B*, *1H* — 600, *2B*, *2H* — 650, *3B*, *3H* — 700, *4H* — 800.



**Рис. 7.** Зависимости удельного сопротивления образцов MDF-C от температуры. Кривые 1, 2 получены из зависимости тока образца от температуры (двухзондовый метод), кривые 3–5 измерены четырехзондовым методом, 6, 7 — данные работы [4]. Температура карбонизации образцов, °С: 1 — 650, 2 — 700, 3 — 800, 4 — 900, 5 — 1050, 6 — 600, 7 — 1000.



**Рис. 8.** Зависимость параметра  $\sigma_0 = 1/\rho_0$  в формуле Мотта (1) от  $T_0^{1/4}$ . Символы — результаты обработки данных для образцов (см. рис. 6): кружки — MDF-C, треугольники — HDF-C, звездочки — BE-C. Числа указывают температуру карбонизации в °С. Линия — результат расчета [24] для экспоненциального вида плотности состояний вблизи уровня Ферми.

на уровне Ферми  $N(E_F) = \text{const}$  и с экспоненциальным распределением плотности состояний. Численный расчет показал, что последняя модель лучше описывает экспериментальные результаты.

На рис. 8 точками представлены результаты обработки наших экспериментальных результатов для всех исследованных материалов в координатах  $\sigma_0(T_0^{1/4})$ . Здесь

же линией показаны результаты расчета работы [24] для модели DOS с экспоненциальным распределением плотности состояний. Видно, что такая зависимость является универсальной для углеродов, карбонизированных при  $T_{\text{carb}} < 1000^\circ\text{C}$  из разных исходных прекурсоров. По-видимому, механизмы переноса заряда в высокоомных образцах углерода определяются в основном энергетической структурой аморфного углерода на атомном уровне, а эффекты, связанные с двухфазным состоянием, т.е. наличием наряду с аморфной фазой турбостатированного нанокристаллического углерода, проявляются в них в виде гистерезиса. Изменение наклона зависимостей  $\log(\rho) - T^{-1/4}$  для низкоомных образцов (кривые 3 и 4 на рис. 7) при понижении температуры, вероятнее всего, тоже связано с наличием в них двух фаз, нанокристаллической и аморфной. На рис. 8 образец, карбонизированный при  $1050^\circ\text{C}$ , также выпадает из общей закономерности, что связано, по-видимому, с началом перехода к проводимости преимущественно в системе формирующихся нанокристаллов графита. При этом вместо прыжкового механизма начинает реализовываться зонная проводимость. Этот же вывод следует из рис. 3, на котором область температур карбонизации вблизи  $1000^\circ\text{C}$  является переходной между высокотемпературной и низкотемпературной зависимостями  $\rho_{300\text{K}}(T_{\text{carb}})$ , характеризующимися различными наклонами. Анализ зонной проводимости в нанокристаллической разупорядоченной системе биоуглерода с  $T_{\text{carb}} \geq 1000^\circ\text{C}$  был проведен в [15] в рамках теории квантовых поправок к проводимости.

#### 4. Заключение

В интервале 1.8–300 К измерены и проанализированы температурные зависимости удельного электросопротивления биоморфных углеродов, полученных карбонизацией натурального дерева бука и искусственных, прессованных из микродревесной фибры, материалов средней и высокой плотности. Биоуглеродные образцы приготавливались с помощью пиролиза (карбонизации), проведенного в токе аргона при различных температурах карбонизации  $T_{\text{carb}}$  от 600 до  $1000^\circ\text{C}$ . Проведен рентгеноструктурный анализ биоуглеродов из MDF и HDF. Показано, что для всех  $T_{\text{carb}}$  в них наряду с аморфной присутствует нанокристаллическая графитовая фаза: 3D-кристаллиты с размерами 11–14 Å. В образцах с  $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$  также обнаружена заметная доля ( $f = 0.2$ ) двумерных графеновых частиц с размерами 11–12 Å. Для всех типов исследованных биоуглеродных образцов с  $T_{\text{carb}} < 900^\circ\text{C}$  зависимость  $\rho(T)$  хорошо согласуется с законом Мотта для проводимости с переменной длиной прыжка для систем с экспоненциальным распределением плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми.  $T_{\text{carb}} \approx 1000^\circ\text{C}$  является переходной для изменения механизма проводимости от VRH к зонной проводимости в разупорядоченных металлических системах.

Авторы благодарят М.А. Яговкину и М.В. Байдакову за проведение рентгенодифракционных измерений и Д.А. Саксеева за структурную характеристику ряда образцов методом SEM, которые были выполнены на оборудовании ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

## Список литературы

- [1] C.E. Byrne, D.C. Nagle. *Carbon* **35**, 267 (1997).
- [2] P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl. *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**, 1961 (1998).
- [3] C. Zollfrank, H. Siber. *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 495 (2004).
- [4] A.K. Kercher, D.C. Nagle. *Carbon* **40**, 1321 (2002).
- [5] A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, P. Gonzalez, D. Dominguez-Rodriguez, V. Fernandez-Quero, M. Singh. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **1**, 56 (2004).
- [6] F.M. Varela-Feria, J. Martinez-Fernandez, A.R. de Arellano-Lopez, M. Singh. *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 2719 (2002).
- [7] И.А. Смирнов, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, D.W. Wlosewicz, H. Misiorek, A. Jezowski, T.E. Wilkes, K.T. Faber. *ФТТ* **51**, 2135 (2009).
- [8] P. Sebo, P. Stefanik. *Int. J. Mater. Prod. Techn.* **18**, 141 (2003).
- [9] J. Kovacik, J. Bielek. *Scripta Mater.* **35**, 151 (1996).
- [10] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Карченко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, A. Jezowski, J. Mucha, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. *ФТТ* **48**, 415 (2006).
- [11] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Карченко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, A. Jezowski, T.E. Wilkes, K.T. Faber. *ФТТ* **50**, 2150 (2008).
- [12] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Карченко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, A. Jezowski, J. Mucha, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez. *ФТТ* **51**, 1909 (2009).
- [13] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Карченко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, A. Jezowski, T.E. Wilkes, K.T. Faber. *ФТТ* **52**, 1045 (2010).
- [14] И.А. Смирнов, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, D.W. Wlosewicz, H. Misiorek, A. Jezowski, T.E. Wilkes, K.T. Faber. *ФТТ* **51**, 2135 (2009).
- [15] В.В. Попов, Т.С. Орлова, J. Ramirez-Rico. *ФТТ* **51**, 2118 (2009).
- [16] В.Ф. Гантмахер. *Электроны в неупорядоченных средах*. Физматгиз, М. (2003). 174 с.
- [17] J.G. Hernandez, I. Hernandez-Calderon, C.A. Luengo, R. Tsu. *Carbon* **20**, 201 (1982).
- [18] M.A. Bautista, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, A. Bravo-Leon, J.M. Lopez-Cepero. *Int. J. Refractory Met. Hard Mater.* **27**, 431 (2009).
- [19] A.K. Kercher, D.C. Nagle. *Carbon* **40**, 15 (2003).
- [20] В.Е. Warren. *Phys. Rev.* **9**, 693 (1941).
- [21] J.R. Dahn, W. Xing, Y. Gao. *Carbon* **35**, 6, 825 (1997).
- [22] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, М. (1979). 416 с.
- [23] X. Shi, H. Fu, L.K. Chean, B.K. Tay, P. Hui. *J. Phys.: Cond. Mater* **10**, 9293 (1998).
- [24] C. Godet. *J. Non-Cryst. Solids* **299–302**, 333 (2002).