

Теплопроводность при фазовом переходе аморфное—нанокристаллическое состояние в биоуглероде дерева бука

© Л.С. Парфеньева¹, Т.С. Орлова¹, Б.И. Смирнов¹, И.А. Смирнов¹,
Н. Misiorek², А. Jezowski², J. Ramirez-Rico³

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

² Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,
Wroclaw, Poland

³ Dpto Fisica de la Materia Condensada-ICMSE Universidad de Sevilla,
Sevilla, Spain

E-mail: Igor.Smirnov@mail.ioffe.ru, Smir.bi@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 23 октября 2013 г.)

С помощью пиролиза дерева бука при температурах карбонизации $T_{\text{carb}} = 650, 1300$ и 1600°C приготовлены высокопористые образцы биоуглерода этого дерева (BE-C), в которых измерены удельное электросопротивление ρ и теплопроводность κ в интервалах температур $5\text{--}300$ и $80\text{--}300$ К. Проведено обсуждение экспериментальных результатов с привлечением полученных авторами ранее рентгеноструктурных данных и сведений о температурных зависимостях $\rho(T)$ и $\kappa(T)$ для образцов BE-C, приготовленных при $T_{\text{carb}} = 800, 1000$ и 2400°C . На основании анализа поведения $\kappa(T_{\text{carb}})$ сделано заключение о наличии в исследованных образцах в интервале $800 < T_{\text{carb}} < 1000^\circ\text{C}$ фазового перехода аморфное—нанокристаллическое состояние. Проведена оценка величины электронной составляющей теплопроводности, из которой следует, что для образца, приготовленного при $T_{\text{carb}} = 2400^\circ\text{C}$, число Лоренца существенно превышает классическое зоммерфельдовское значение, характерное для металлов и сильно вырожденных полупроводников.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы Президиума РАН (П-20) и Junta de Andalucia, Spain (грант P09_TEP_5152), а также в рамках двустороннего научного соглашения между Польской и Российской академиями наук.

1. Введение

В научных журналах до сих пор продолжается дискуссия о влиянии температур отжига T_H на физические свойства естественных углей и аморфного углерода (soft, hard carbons) и температур карбонизации T_{carb} на нетрадиционное поведение ультрапористых (до 80 vol.%) углеродных объектов, приготовленных путем пиролиза в токе аргона: а) природного дерева (в литературе его называют биоуглерод); б) материала, спрессованного из микродревесной фибры, получившего название WAF (Wood artificial fiberboards). Судя по числу публикаций в различных журналах, можно заключить, что рассматриваемая проблема продолжает привлекать внимание достаточно большого круга исследователей. К наиболее интересным физическим результатам, полученным для перечисленных выше углеродных объектов, можно отнести обнаруженный у них при $T_H^0(T_{\text{carb}}^0) \sim 800\text{--}1000^\circ\text{C}$ фазовый переход изолятор (при $T_H(T_{\text{carb}}) < T_H^0(T_{\text{carb}}^0)$) — сильно разупорядоченный металл (при $T_H(T_{\text{carb}}) > T_H^0(T_{\text{carb}}^0)$). Это заключение для обеих групп углеродных материалов было сделано на основании анализа наиболее надежных экспериментальных данных для структурных характеристик [1,2], удельного электросопротивления ρ [3–8], эффекта Холла R_H [3,6], термоэдс S [9], скорости звука v [10] и магнетосопротив-

ления $\Delta\rho/\rho$ [3,6]. Появление рассматриваемого фазового перехода у аморфного углерода, WAF и биоуглерода при возрастании величин $T_H(T_{\text{carb}})$ в основном связано с возникающими особенностями в их кристаллической структуре. Более подробно кристаллическая структура исследовалась в высокопористых биоуглеродах. Было показано [8,10–14], что в формировании их углеродных каркасов принимают участие аморфная и нанокристаллическая углеродные фазы. Последняя состоит из двух типов нанокристаллитов: трехмерных („графитовых осколков“) и двумерных (типа графена).

В биоуглеродах с $T_{\text{carb}} < T_{\text{carb}}^0$ объемная доля аморфного углерода большая, концентрация наночастиц невелика, а их размеры составляют порядка единиц нанометров [8,10–14]. Они как бы „плавают“ в большой по размерам „ванне“ из аморфного углерода. С увеличением T_{carb} доля аморфной фазы уменьшается, а концентрация и размеры наночастиц увеличиваются. При $T_{\text{carb}} = 1000$ и 2400°C размеры „графитовых осколков“ и графенов достигают соответственно величин $25 \times 25 \times 12$, $25 \times 25 \times 3.5$ и $60 \times 60 \times 29$, $60 \times 60 \times 3.5 \text{ \AA}$ [8]. Согласно структурной модели, предложенной в [1], между наночастицами начинают образовываться тесные контакты, в результате чего формируется сильно разупорядоченная „нанополикристаллическая“

фаза и в конечном итоге происходит структурный фазовый переход.

Рассмотренные выше изменения в кристаллической структуре биоуглерода оказывают существенное влияние на его электронную зонную структуру и могут инициировать появление в нем уже электронного фазового перехода полупроводник–металл. Наиболее ярко это наблюдается при рассмотрении поведения $\rho(T, T_{\text{carb}})$ биоуглеродов дерева сосны и бука [6,7].

У биоуглеродов с $T_{\text{carb}} < 1000^\circ\text{C}$ зависимость $\rho(T)$ согласовывалась с законом Мотта для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка для системы с экспоненциальным распределением плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми. Механизм переноса заряда в этом случае определяется в основном энергетической структурой аморфного углерода на атомном уровне [7].

При $T_{\text{carb}} > 1000^\circ\text{C}$ в результате роста размеров нанокристаллитов происходит увеличение числа и качества электрических контактов между ними, за счет чего и формируется сильно разупорядоченная углеродная нанокристаллическая фаза, в которой уже наблюдается зонный (а не прыжковый) характер проводимости носителей тока. Полученная нанокристаллическая фаза обладает нестандартными физическими свойствами. Так, например, у биоуглерода дерева сосны концентрация носителей тока (дырок) составляет $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, в то время как у $\rho(T)$ наблюдается температурная зависимость, характерная для полупроводников [6]. В [6] такой характер поведения $\rho(T)$ удалось объяснить квантовыми поправками к проводимости $\sigma = 1/\rho$, характерными для сильно разупорядоченных металлических систем [15]. Подобное поведение $\rho(T)$ наблюдается также у аморфного углерода и WAF [3,7]. Из приведенного выше краткого анализа причин, ответственных за появление электронного фазового перехода изолятор–металл в рассматриваемых углеродных материалах, можно заключить, что в первую очередь его появление связано с изменениями кристаллической структуры, возникающими у них в процессе отжига. И только затем эти структурные изменения начинают влиять на вид зонной структуры исследуемых материалов.

В литературе опубликовано большое количество работ по исследованию физических свойств обсуждаемых углеродных материалов, у которых в процессе отжига при $T_H^0(T_{\text{carb}}^0)$ из-за изменений в характере поведения электронной зонной структуры происходит фазовый переход изолятор–металл. К их числу можно отнести работы по исследованию ρ , R , S , $\Delta\rho/\rho$ [3–9].

Однако имеется мало работ, в которых появление при отжиге фазового перехода изолятор–металл в обсуждаемых углеродных материалах авторы связывали бы только с изменениями в их кристаллической (а не электронной зонной) структуре. К ним можно отнести лишь исследования кристаллической структуры этих материалов [1,2], измерения у них скорости звука [10],

а также исследования модуля Юнга и внутреннего трения [16] в зависимости от T_{carb} .

Известно, что теплопроводность чрезвычайно чувствительна к изменениям, происходящим в структуре изучаемого материала [8,11–14]. Поэтому в качестве основной задачи настоящей работы мы решили провести ее измерение у одного из представителей рассматриваемой „семьи“ углеродных материалов и попытаться проследить в чистом виде влияние только лишь изменений в кристаллической структуре материала, происходящих в процессе его карбонизации, на поведение теплопроводности.

В качестве исследуемого физического параметра мы выбрали фононную теплопроводность κ_{ph} , а в качестве материала для измерений — биоуглерод дерева бука (BE-C).

Ранее в [8] мы проводили предварительную оценку поведения $\kappa_{\text{ph}}(T_{\text{carb}})$ для BE-C. Однако в этой работе было измерено недостаточное число образцов, полученных при различных значениях T_{carb} . Для более надежного вывода было необходимо увеличить число исследуемых объектов. Это мы и решили сделать в настоящей работе. В дополнение к ранее исследованным образцам BE-C, подготовленным в [8,14] при $T_{\text{carb}} = 800, 1000$ и 2400°C , мы запланировали получить образцы BE-C с $T_{\text{carb}} = 650, 1300$ и 1600°C , измерить у них κ и ρ в интервалах 5–300 и 80–300 К и затем провести с использованием полученных данных [8,14] более полный анализ поведения $\kappa_{\text{ph}}(T_{\text{carb}})$ для BE-C.

Планируется также провести обсуждение полученных результатов для электронной составляющей теплопроводности κ_e у BE-C в зависимости от величины T_{carb} .

2. Приготовление образцов, их идентификация и методика измерений

Приготовление образцов BE-C проводилось по хорошо отработанной стандартной методике [2,14,17–19]. Вырезанная из дерева бука пластина с „питательными“ каналами, вытянутыми вдоль направления роста дерева, была подвергнута пиролизу (карбонизации) в течение 1 h в токе инертного газа (азот чистоты 99.999%) при $T_{\text{carb}} = 650, 1300$ и 1600°C . Из пластины были вырезаны образцы вдоль направления роста дерева (BE-C-650, BE-C-1300 и BE-C-1600) для исследования теплопроводности $\kappa(T)$ и удельного электросопротивления $\rho(T)$. Все измерения проводились при условии, что тепловой и электрический потоки распространялись в образцах вдоль его пустых „питательных“ каналов. Размер образцов составлял $4 \times 4 \times 10 \text{ mm}$, а их пористость была равна приблизительно 60 vol.%.

Структура приготовленных образцов характеризовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400, она оказалась подобной структуре

биоуглерода дерева бука, которая наблюдалась ранее в [14,20–22].

Рентгеновские дифрактометрические кривые образцов были получены при 300 К на аппарате ДРОН-2 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении (35 кВ, 15 мА, Ni-фильтр).

Теплопроводность и удельное электросопротивление измерялись в интервале температур 80–300 К (на некоторых образцах при 5–300 К) в вакууме 10^{-5} мм Нг на установке, аналогичной использованной в [23]. До начала измерений $\chi(T)$ и $\rho(T)$ для удаления влаги и газов, которые могли находиться в порах образцов, последние в течение суток оставались в экспериментальной установке при постоянной откачке системы до указанного выше уровня вакуума.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены полученные в работе экспериментальные данные для удельного электросопротивления $\rho^{\text{exp}}(T)$ и полной теплопроводности $\chi_{\text{tot}}^{\text{exp}}(T)$ образцов ВЕ-С-650, ВЕ-С-1300 и ВЕ-С-1600. В дальнейшем, как отмечалось выше, анализ этих данных будем проводить в комплексе с результатами, полученными нами ранее для образцов ВЕ-С-800, ВЕ-С-1000 и ВЕ-С-2400 [8,14].

3.1. Удельное электросопротивление. На рис. 1 значения $\rho^{\text{exp}}(T)$ представлены без оценки пористости образцов. Ее учет, как и в работах [8,14], мы провели с помощью простой формулы [24,25]

$$\rho^0 = \rho^{\text{exp}}(1 - P), \tag{1}$$

где P — величина пористости образцов, которая принималась равной 0.6. Результаты расчета $\rho^0(T)$ (удельного электросопротивления углеродного каркаса биоуглерода) приведены в табл. 1, а на рис. 3 суммированы данные для $\rho^0(T_{\text{carb}})$ ВЕ-С, полученные при 300 К в настоящей работе и [8,14].

На зависимости $\rho^0(T_{\text{carb}})$ при $T_{\text{carb}} \sim 1000^\circ\text{C}$ обнаружен резкий излом, который указывает на наличие в ВЕ-С фазового перехода. Такое поведение $\rho^0(T_{\text{carb}}, T_H)$, как было показано во Введении [5–8,10], наблюдалось ранее у биоуглерода, аморфного углерода и WAF и связывалось с появлением в этих материалах электронного фазового перехода полупроводник–металл при $T_{\text{carb}}^0(T_H^0) \sim 1000^\circ\text{C}$.

Таблица 1. Величины удельного электросопротивления исследованных образцов ВЕ-С с учетом их пористости ρ^0 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$)

T, K	ВЕ-С-1300	ВЕ-С-1600
300	8.05	6.42
200	8.36	6.59
100	8.88	6.84

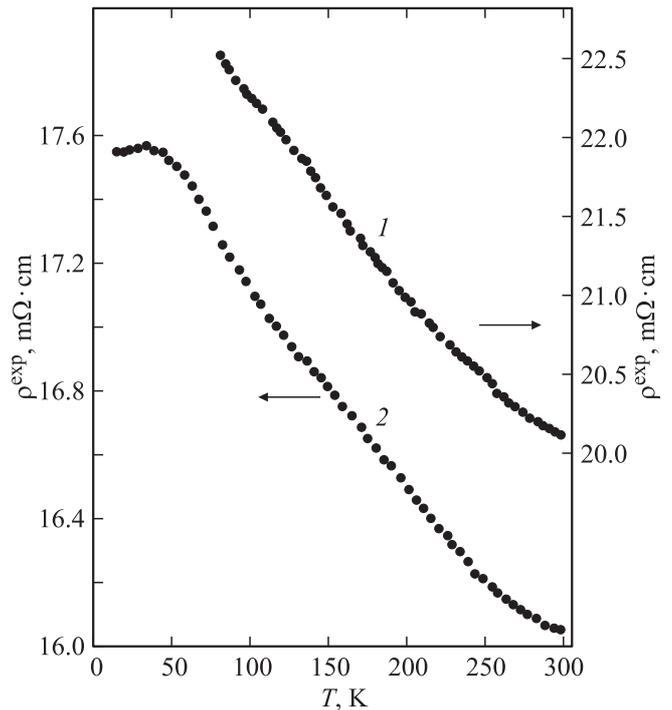


Рис. 1. Экспериментальные температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho^{\text{exp}}(T)$ образцов ВЕ-С, приготовленных при температуре $T_{\text{carb}} = 1300$ (1) и 1600°C (2).

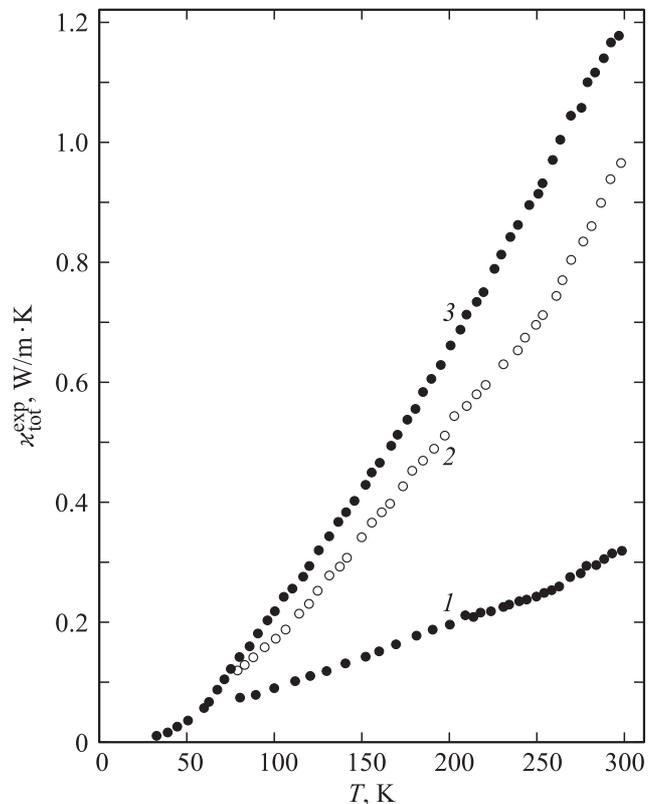


Рис. 2. Экспериментальные температурные зависимости теплопроводности $\chi_{\text{tot}}^{\text{exp}}(T)$ образцов ВЕ-С, приготовленных при температурах $T_{\text{carb}} = 650$ (1), 1300 (2) и 1600°C (3).

Исходя из совпадения характера поведения полученных нами и литературных данных для $\rho^0(T_{\text{carb}}, T)$ ВЕ-С и $\rho(T_H, T)$ других обсуждаемых в работе углеродных материалов, можно предположить, что все уникальные

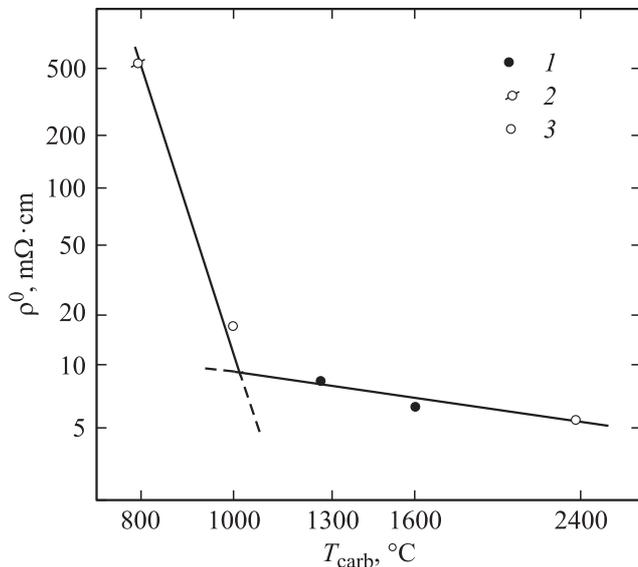


Рис. 3. Зависимость ρ^0 от T_{carb} для образцов ВЕ-С при $T = 300$ К. 1 — результаты настоящей работы, 2 и 3 — данные, заимствованные из [8] и [14] соответственно. Зависимость приведена в логарифмическом масштабе.

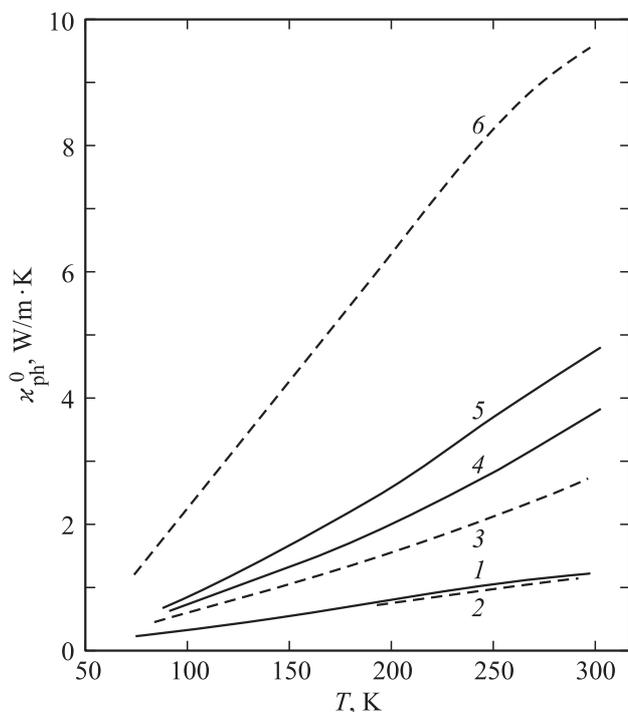


Рис. 4. Температурные зависимости теплопроводности полученных при $T_{\text{carb}} = 650$ (1), 800 (2), 1000 (3), 1300 (4), 1600 (5), 2400°C (6) образцов ВЕ-С с учетом их пористости κ_{ph}^0 . 1, 4, 5 — результаты настоящей работы, 2 — данные [8], 3 и 6 — [14].

Таблица 2. Значения теплопроводности исследованных образцов без учета (κ_{tot}) и с учетом (κ_{tot}^0) их пористости (W/m·K)

T, K	BE-C-650		BE-C-1300		BE-C-1600	
	κ_{tot}	κ_{tot}^0	κ_{tot}	κ_{tot}^0	κ_{tot}	κ_{tot}^0
300	0.325	1.28	0.975	3.853	1.2	4.74
200	0.195	0.77	0.52	2.055	0.675	2.66
100	0.09	0.355	0.170	0.672	0.22	0.869

особенности, присущие рассматриваемому фазовому переходу, проявятся и в исследованных образцах ВЕ-С. К таким особенностям необходимо отнести наличие прыжковой проводимости в полупроводниковой фазе и зонный характер поведения носителей тока в сильно разупорядоченной металлической фазе, которая к тому же ведет себя нестандартным для металлов образом (подробнее см. во Введении). Получение и обсуждение данных для $\rho^0(T_{\text{carb}})$ не относятся к основным задачам настоящей работы.

Основной задачей было провести оценку влияния структурных изменений, происходящих в ВЕ-С при изменении величины T_{carb} , на его фонную теплопроводность κ_{ph} , а также выяснить, приведут ли данные структурные изменения к появлению фазового перехода в поведении фонной теплопроводности аналогично фазовому переходу изолятор–металл, обнаруженному в этом же материале при исследовании $\rho^0(T_{\text{carb}})$ (см. рис. 3 и Введение). Обсуждению этих вопросов и посвящен подраздел 3.2.

3.2. Теплопроводность. Экспериментальные данные для теплопроводности $\kappa_{\text{tot}}^{\text{exp}}(T)$ исследованных образцов ВЕ-С-650, ВЕ-С-1300 и ВЕ-С-1600 представлены на рис. 2. Измерялась общая теплопроводность $\kappa_{\text{tot}} = \kappa^{\text{exp}}$ (далее κ_{tot})

$$\kappa_{\text{tot}} = \kappa_e + \kappa_{\text{ph}}, \quad (2)$$

где κ_e и κ_{ph} — электронная и фонная составляющие теплопроводности соответственно. Оценки κ_e по закону Видемана–Франца

$$\kappa_e = LT/\rho \quad (3)$$

(L — число Лоренца) показали, что во всем интервале температур (даже при наибольшем значении $L = L_0 = 2.45 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega/\text{K}^2$) для всех изученных образцов $\kappa_e < \kappa_{\text{ph}}$, и поэтому κ_{tot} для всего исследованного интервала температур будет равна κ_{ph} .¹ Подробнее поведение $\kappa_e(T)$ рассмотрим в разделе 4. Учет пористости

¹ В ряде случаев для лучшего понимания физических процессов, происходящих в исследуемом материале, будем использовать для теплопроводности исследованных образцов биуглерода буква обозначения κ_{tot} или κ_{ph} , не забывая при этом, что у них, как отмечено выше, κ_{tot} по величине равна κ_{ph} .

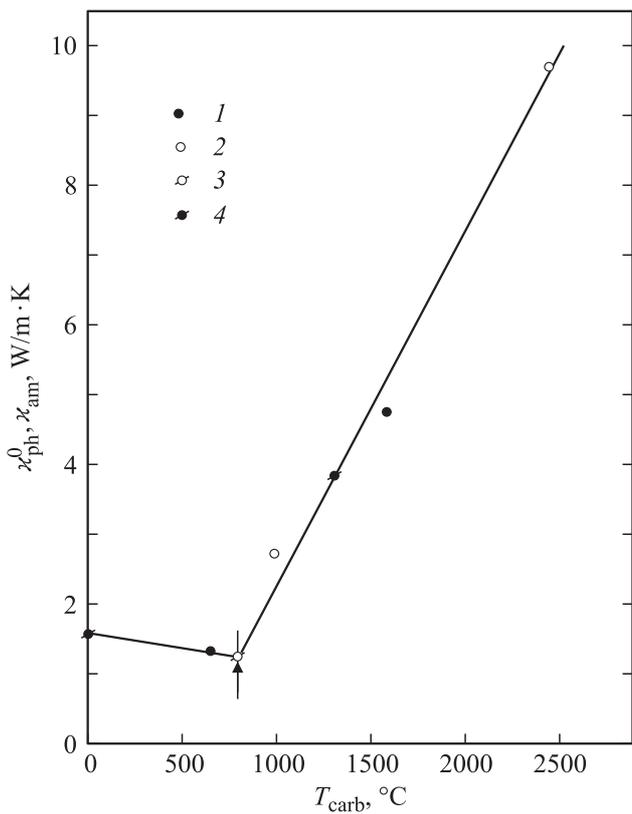


Рис. 5. Зависимость κ_{ph}^0 от T_{carb} для образцов BE-C при $T = 300$ К. 1 — результаты настоящей работы, 2, 3 — данные работ [14] и [8] соответственно, 4 — сопоставление с данными для аморфного углерода κ_{am} [27,28].

исследованных образцов проводился по формуле [26]

$$\kappa_{ph} = \kappa_{tot} = \kappa_{ph}^0 (1 - P) \sqrt{1 - P}, \quad (4)$$

где κ_{ph} и κ_{ph}^0 теплопроводности без учета и с учетом пористости образца соответственно (κ_{ph}^0 можно рассматривать как теплопроводность углеродного каркаса биоуглерода). Значения теплопроводностей исследованных образцов с учетом их пористости приведены в табл. 2 и на рис. 4, на котором для сравнения и проведения дальнейших расчетов представлены также полученные нами ранее данные для образцов BE-C-800 [8], BE-C-1000 и BE-C-2400 [14]. На рис. 5 приведена зависимость $\kappa_{ph}^0(T_{carb})$ при 300 К для всех исследованных образцов BE-C, представленных на рис. 4. При $T_{carb} \sim 800^\circ\text{C}$ на ней обнаружен резкий излом, который, как и в случае с $\rho^0(T_{carb})$ (см. подраздел 3.1), указывает на наличие в исследованном биоуглероде фазового перехода. Какова природа этого перехода? Будет ли он простым аналогом электронного фазового перехода изолятор–металл, как это было в случае $\rho^0(T_{carb})$, или будет иметь свои специфические особенности? Для выяснения этого вопроса рассмотрим более подробно поведение теплопроводностей образцов BE-C, полученных при T_{carb} , меньшей и большей 800°C .

Как видно из рис. 5, для образцов, приготовленных при $T_{carb} \leq 800^\circ\text{C}$, наблюдается не вполне стандартная ситуация: величина их теплопроводности во всей исследованной области температур становится меньше теплопроводности сильно разупорядоченного дефектного аморфного углерода (κ_{am}) [27,28]. Подобный эффект в поведении теплопроводности был отмечен ранее при исследовании $\kappa(T)$ композитов, сформированных из аморфных матриц, в которые вводились „шарики“ или пластинки микронных размеров из кристаллических или аморфных материалов [29,30]. Наиболее информативной является работа [29], в которой в аморфную матрицу из эпоксидной смолы вводились „шарики“ из кристаллического кварца, корунда, алмаза, стекла. Теплопроводность таких композитов при $T < 10$ К уменьшалась, а при $T > 10$ К увеличивалась по сравнению с теплопроводностью аморфной матрицы (в качестве иллюстрации см. вставку к рис. 6). Уменьшение теплопроводности композита при $T < 10$ К в [29] связывалось с появлением в нем граничного рассеяния фононов за счет акустического рассогласования (acoustic mismatch) фононов на границе эпоксидная смола–наполнитель.

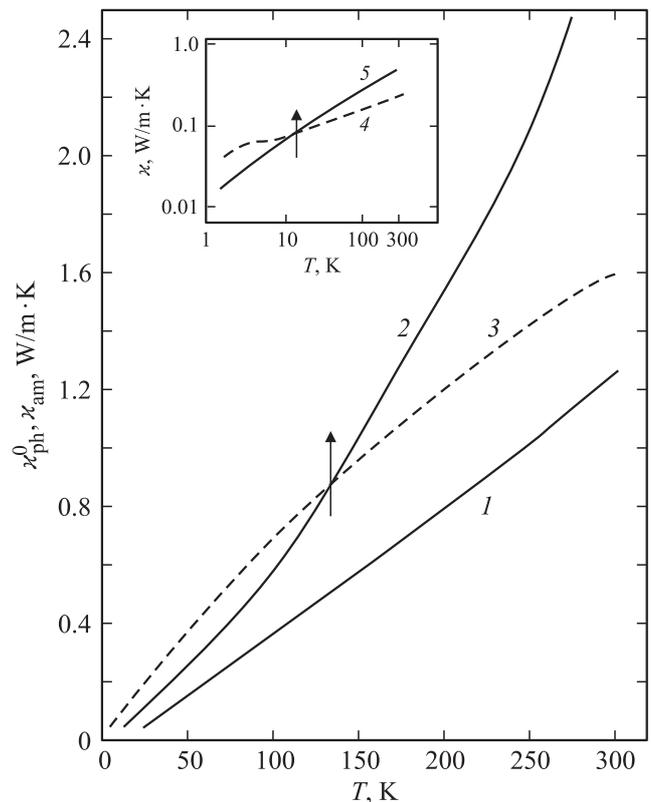


Рис. 6. Температурные зависимости теплопроводности $\kappa_{ph}^0(T)$ образцов биоуглерода дерева бука BE-C-650 (результаты настоящей работы) (1), BE-C-1000 [14] (2) и теплопроводности аморфного углерода κ_{am} [27,28] (3). На вставке — данные для теплопроводности эпоксидной смолы (4) и алмазного порошка с диаметрами „шариков“ $\sim 0.5\text{--}1\ \mu\text{m}$ с концентрацией их в эпоксидной смоле $\sim 15.2\ \text{vol.}\%$ (5) [29].

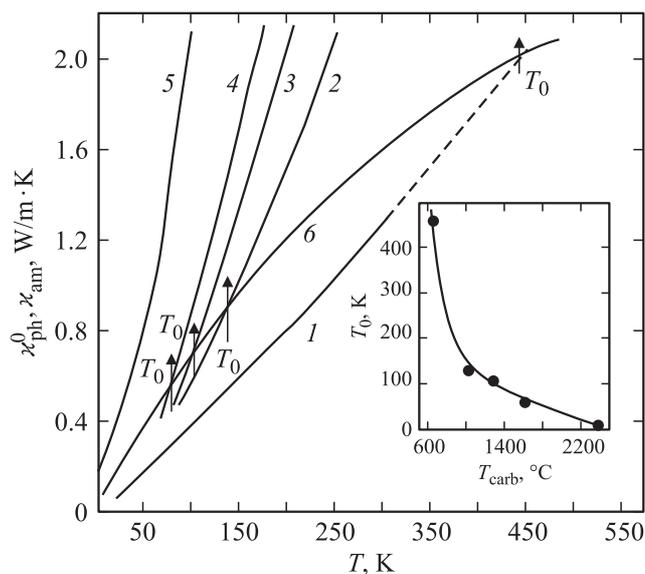


Рис. 7. Температурные зависимости теплопроводности $\chi_{\text{ph}}^0(T)$ образцов ВЕ-С, полученных при $T_{\text{carb}} = 650$ (1), 1000 (2), 1300 (3), 1600 (4), 2400°C (5) (экспериментальные данные настоящей работы и нашей работы [14]) и теплопроводности аморфного углерода χ_{am} [27,28] (6). На вставке — зависимость параметра T_0 от величины T_{carb} для образцов ВЕ-С.

Возможно, такое же поведение теплопроводности можно было ожидать и у биоуглерода дерева бука, поскольку, как отмечалось во Введении, он также является композитом (нанокompозитом), сконструированным из аморфного углерода, в котором „плавают“ нанокристаллиты трехмерных „графитовых осколков“ и двумерных типа графена [14,31].

Обсудим более детально это предположение. Рассмотрим данные для теплопроводности образцов ВЕ-С, полученных при $T_{\text{carb}} \leq 800^\circ\text{C}$. На рис. 6 представлены результаты для температурных зависимостей теплопроводности аморфного углерода $\chi_{\text{am}}(T)$ и образца ВЕ-С-650. Как видно из рисунка, величина теплопроводности ВЕ-С-650 не только при 300 К (рис. 5), а во всей исследованной области температур (50–300 К) оказалась меньше, чем χ_{am} . К сожалению, из данных, представленных на этом рисунке, пока не удалось (кроме констатации факта) сделать заключение о природе и причинах такого непонятного поведения теплопроводности образца ВЕ-С-650. К обсуждению этого вопроса мы вернемся в конце подраздела после завершения анализа данных по теплопроводности образцов биоуглерода дерева бука, приготовленных при $T_{\text{carb}} > 800^\circ\text{C}$.

На рис. 6 и 7 приведено сравнение теплопроводностей таких образцов и аморфного углерода χ_{am} [27,28]. Для образцов, полученных при $T_{\text{carb}} = 1000, 1300$ и 1600°C в настоящей работе и [14], в диапазоне 70–140 К определены температуры T_0 , при которых их теплопроводности становятся по величине меньше соответствующих значений χ_{am} . Это позволило нам сделать заключение, что

поведение $\chi(T)$ нанокompозита биоуглерода, состоящего из аморфной фазы и нанокристаллитов, и объемного композита (эпоксидная смола + „шарики“ микронных размеров различных наполнителей [29]) качественно (но не количественно) идентичны. Зависимость T_0 от величины T_{carb} для образцов ВЕ-С представлена на вставке к рис. 7.

Поведение теплопроводности ВЕ-С по сравнению с теплопроводностью композита из работы [29] имеет ряд особенностей.

1. Величина T_0 у него уменьшается с увеличением T_{carb} и становится равной нулю для образца ВЕ-С-2400. Как было отмечено во Введении, с ростом T_{carb} в биоуглеродах наблюдается увеличение размеров нанокристаллитов и соответствующее уменьшение количества аморфной фазы [1,8,12–14]. Эти процессы, по-видимому, могут быть ответственны за уменьшение T_0 с ростом T_{carb} .

2. Величины T_0 в исследованных нами нанокompозитах биоуглерода оказались существенно выше значений, обнаруженных в композитах из работы [29]. Можно предположить, что это связано с тем, что в [29] в качестве наполнителей использовались „шарики“ микронных размеров, а в нашем случае нанокристаллические наполнители имели наноразмеры, что, вероятно, и могло сказаться на условиях отмеченного выше граничного рассеяния фононов.

В рамках рассмотренной на рис. 6 и 7 схемы зависимости $T_0(T_{\text{carb}})$ для ВЕ-С можно попытаться объяснить необычное поведение $\chi(T)$ образца ВЕ-С-650. Согласно этой схеме, ему может соответствовать большое значение T_0 , а экспериментально полученная в интервале 50–300 К величина теплопроводности (кривая 1 на рис. 6) может отвечать значениям, характерным для материалов с сильным граничным рассеянием фононов. Однако этот вывод может быть не вполне корректным. Мы не можем гарантировать высокую точность оценки величины T_0 , полученной для образца ВЕ-С-650, поскольку для ее определения пришлось провести достаточно произвольную экстраполяцию экспериментально полученной теплопроводности (кривая 1 на рис. 7) на относительно большой интервал температур (~ 150 К): от 300 до 450 К. Возможно, сделанные выше выводы удастся в дальнейшем уточнить (или отвергнуть) при проведении новых исследований или при получении разумной теоретической интерпретации экспериментальных результатов.

При исследовании электрических свойств биоуглеродов [5–8,11–14] было показано, что у них при $T_{\text{carb}}^0 \sim 1000^\circ\text{C}$ наблюдается электронный фазовый переход полупроводник–металл.

На основании полученных нами в этом подразделе экспериментальных данных для теплопроводности ВЕ-С можно сделать ряд выводов. В поведении фоновой теплопроводности в зависимости от температуры карбонизации у этого материала также обнаружен фазовый переход, который находится в температурной

области $800 < T_{carb}^0 < 1000^\circ\text{C}$ и не может быть отнесен к электронному фазовому переходу. Поскольку фононная теплопроводность обусловлена главным образом состоянием кристаллической решетки, наблюдаемый переход непосредственно свидетельствует о структурном переходе аморфное–нанокристаллическое состояние в данных биоуглерадах.

4. Электронная составляющая теплопроводности

Как уже отмечалось в подразделе 3.2, электронная составляющая теплопроводности κ_e не вносит заметного вклада в измеряемую в эксперименте общую теплопроводность κ_{tot} ВЕ-С, так что κ_{tot} практически равна κ_{ph} (2). Поэтому на первый взгляд казалось, что ничего нового для характеристики электронного фазового перехода изолятор–металл в исследованном биоуглероде из данных для зависимости $\kappa_e(T_{carb})$ получить не удастся. Такой вывод подтверждался также и тем, что в формулу для κ_e (3) входит лишь один переменный параметр $\rho(T)$, для которого в подразделе 3.1 уже была получена зависимость $\rho^0(T_{carb})$, подтверждающая наличие в исследованном биоуглероде электронного фазового перехода изолятор–металл (см. рис. 3 и данные [3–8]).

Другим параметром, входящим в формулу (3) для κ_e , является число Лоренца L , которое мы считали константой, равной зоммерфельдовскому значению $L_0 = 2.45 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega/\text{K}^2$, поскольку, как уже отмечалось ранее, для образцов биоуглеродов, полученных при $T_{carb} > 1000^\circ\text{C}$, концентрация носителей тока у них составляет $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [6]. Но, как показано далее, из проведенного анализа экспериментальных данных для $\kappa_e(T_{carb})$ ВЕ-С нам удалось получить достаточно интересные сведения об особенности его электронной структуры.

Выясним сначала, насколько величина κ_{tot} в исследованном биоуглероде превышает значение κ_e . На рис. 8 приведены зависимости значения κ_{tot}^0/κ_e при 300 К от T_{carb} для исследованных образцов ВЕ-С (экспериментальные данные настоящей работы и результаты, заимствованные из наших работ [8,14]). Величина κ_{tot}^0/κ_e для образцов, полученных при $T_{carb} = 800^\circ\text{C}$, уменьшается с ростом T_{carb} и для образцов ВЕ-С-1300 и ВЕ-С-1600 выходит на плато при ~ 42 (прямая А на рис. 8), а затем снова возрастает для образца ВЕ-С-2400 до величины ~ 70 .

Для того чтобы величина κ_{tot}^0/κ_e для образца ВЕ-С-2400 располагалась на общей прямой А (рис. 8), ее значение необходимо уменьшить в 1.66 раза (точка 4). Этого можно достичь, если в 1.66 раза уменьшить величины либо κ_{tot}^0 , либо ρ^0 или L (см. (3)). Параметры κ_{tot}^0 и ρ_0 измеряются экспериментально, и, как видно из рис. 9 и 10 (точки 2), уменьшить их значения на такую большую величину невозможно. Такое изменение лежит вне пределов погрешностей эксперимента.

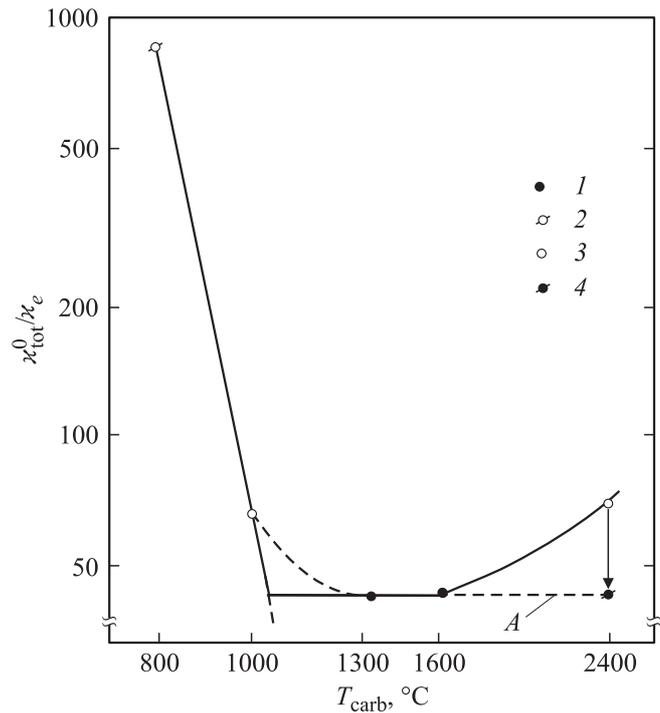


Рис. 8. Зависимость отношения κ_{tot}^0/κ_e от T_{carb} образцов ВЕ-С при $T=300\text{ К}$. 1 — результаты настоящей работы, 2 и 3 — данные работ [8] и [14] соответственно. Пояснение точки 4 и линии А приведено в тексте. Зависимость приведена в логарифмическом масштабе.

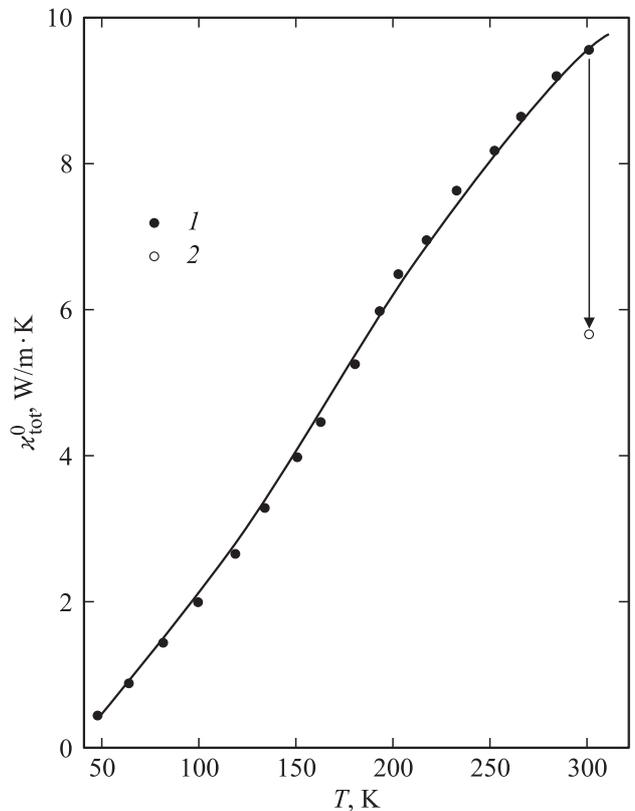


Рис. 9. Температурная зависимость κ_{tot}^0 образца ВЕ-С-2400 [14] (1). Точка 2 поясняется в тексте.

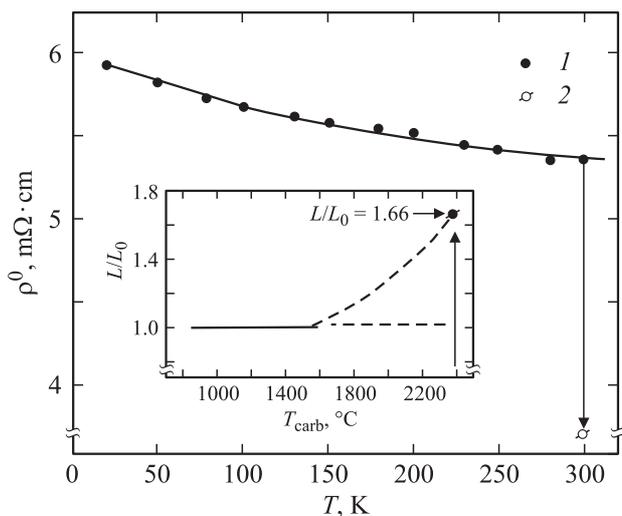


Рис. 10. Температурная зависимость ρ^0 образца BE-C-2400 [14] (1). Точка 2 поясняется в тексте. На вставке — зависимость L/L_0 от T_{carb} для исследованных образцов BE-C при 300 К.

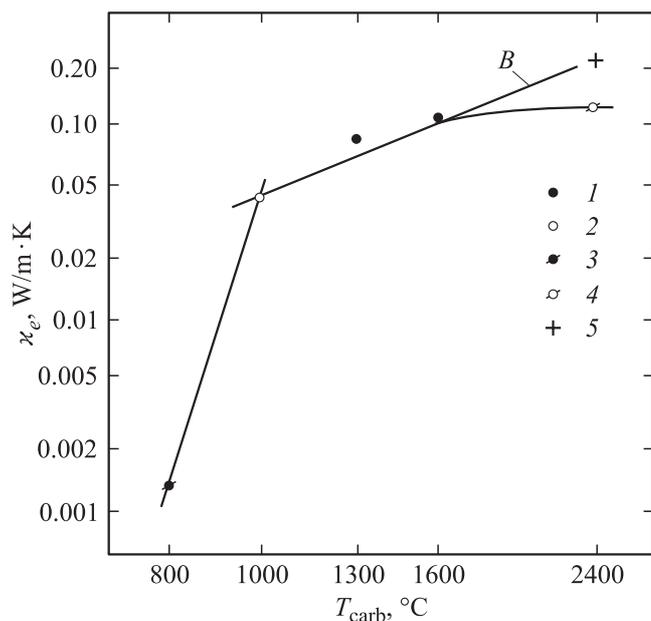


Рис. 11. Зависимость электронной составляющей теплопроводности κ_e образцов BE-C от T_{carb} при 300 К. 1 — результаты настоящей работы, 2 и 3 взяты из работ [8] и [14] соответственно. Пояснение точек 4 и 5, а также прямой B приведено в тексте. Зависимость приведена в логарифмическом масштабе.

Таким образом, остается лишь одна возможность для объяснения большой величины $\kappa_{\text{tot}}^0/\kappa_e$ в случае образца BE-C-2400 — увеличение в 1.66 раза числа Лоренца при 300 К по сравнению с его зоммерфельдовским значением L_0 : $L = 1.66L_0$, (см. вставку к рис. 10). Как можно заключить из кривой, приведенной на этой вставке, увеличение L по сравнению с L_0 , вероятно, начинается

уже у образцов, приготовленных при T_{carb} , меньших чем 2400°C .

Какова же причина обнаруженного роста числа Лоренца? В сильнолегированных полупроводниках и металлах оно может возрасти по сравнению с L_0 при наличии в них сложной зонной структуры в сочетании с комбинацией в них легких и тяжелых носителей тока [32]. В наноструктурах (к которым можно отнести и BE-C из-за наличия в нем системы нанокристаллитов) также возможно увеличение L по сравнению с L_0 . Такой эффект наблюдался в нанопленках Au [33] и связывался с наличием в нанобъектах граничного рассеяния электронов. Согласно [33], в таких материалах электроны проводимости могут разделиться на две группы: первая вносит вклад в ρ и κ_e , и ее поведение будет описываться законом Видемана–Франца (3). Электроны второй группы упруго отражаются от границ нанокристаллитов и не вносят вклада в ρ , но увеличивают теплопроводность, что в конечном результате и приводит к возрастанию числа Лоренца.

Пока еще трудно сделать окончательный вывод о причинах, приводящих к возрастанию числа Лоренца в образце BE-C-2400. Возможно, дальнейшие эксперименты, а также новые теоретические модели позволят разобраться в создавшейся ситуации.

В заключение этого раздела рассмотрим представленные на рис. 11 данные для электронной теплопроводности $\kappa_e(T_{\text{carb}})$ исследованных биоуглеродов. Отметим две особенности в ее поведении.

1. На кривой $\kappa_e(T_{\text{carb}})$ при $T_{\text{carb}}^0 = 1000^\circ\text{C}$ наблюдается резкий излом, что коррелирует, как обсуждалось выше, с поведением зависимости $\rho^0(T_{\text{carb}})$ (рис. 3) для BE-C и связывается с наличием в этом материале фазового перехода полупроводник–металл.

2 Для образца BE-C-2400 снова, как это было в случае поведения $\kappa_{\text{tot}}^0/\kappa_e(T_{\text{carb}})$ (рис. 8), наблюдается заметное отклонение от прямой B, отвечающей в данном случае линейной зависимости $\kappa_e(T_{\text{carb}})$ для образцов BE-C при расчете κ_e с $L = L_0$ (точка 4 на рис. 11), и отсутствие такого отклонения при расчете κ_e при $L = 1.66L_0$ (точка 5 на рис. 11). Это может служить еще одним доказательством правильности нашего вывода, что у образца BE-C-2400 $L > L_0$.

5. Заключение

В интервалах температур 5–300 и 80–300 К измерены $\rho(T)$ и $\kappa(T)$ образцов высокопористого биоуглерода дерева бука (BE-C), приготовленных при $T_{\text{carb}} = 650, 1300$ и 1600°C . При анализе поведения $\kappa(T_{\text{carb}}, T)$ этого биоуглерода были использованы также полученные авторами ранее рентгеноструктурные данные и сведения о $\rho(T)$ и $\kappa(T)$ образцов, приготовленных при $T_{\text{carb}} = 800, 1000$ и 2400°C [8,14]. Согласно рентгенографическим исследованиям [8,14], углеродный каркас биоуглерода состоит из аморфной и нанокристаллической фаз, при

этом последняя формируется из двух сортов наночастиц: „графитовых осколков“ и графенов. На основании анализа имеющихся данных о поведении $\kappa(T_{\text{carb}}, T)$ в работе сделано заключение о наличии в биоуглероде дерева бука в интервале $800 < T_{\text{carb}}^0 < 1000^\circ\text{C}$ фазового перехода аморфное–нанокристаллическое состояние, при котором с ростом T_{carb} в образцах наблюдается уменьшение вклада аморфной и соответственно увеличение нанокристаллической фазы, в которой при этом происходит возрастание размеров нанокристаллитов обоих видов.

При анализе фоновой теплопроводности углеродного каркаса $\kappa_{\text{ph}}^0(T)$ образцов ВЕ-С, приготовленных при T_{carb} от 1000 до 1600°C , обнаружен нестандартный эффект. У них при температурах $T_0 < 70\text{--}140\text{ K}$ величина κ_{ph}^0 становится меньше значений для теплопроводности аморфного углерода κ_{am} [27,28]. Похожий эффект наблюдался ранее при исследовании теплопроводности композитов эпоксидная смола + введенные в нее „шарики“ микронных размеров из различных материалов [29]. Уменьшение теплопроводности этого композита при $T \sim 10\text{ K}$ по сравнению с теплопроводностью эпоксидной смолы в [29] объяснялось появлением в нем граничного рассеяния фононов за счет акустического рассогласования фононов на границе эпоксидная смола–наполнитель. Вероятно, такое же объяснение допустимо и для обнаруженного у ВЕ-С эффекта, поскольку его углеродный каркас можно также рассматривать как нанокompозит, сконструированный из аморфного углерода, в котором „плавают“ нанокристаллиты обоих сортов [14,31] (аналоги „шариков“ из работы [29]). Показано, что величина T_0 у ВЕ-С уменьшается с увеличением T_{carb} и становится равной нулю для образца, приготовленного при $T_{\text{carb}} = 2400^\circ\text{C}$.

В работе проведена оценка величины электронной составляющей теплопроводности биоуглерода дерева бука κ_e . Она оказалась намного меньше величины фоновой теплопроводности κ_{ph} . Из данных для $\kappa_e(T_{\text{carb}}, T)$ рассчитано число Лоренца для всех исследованных образцов. У образца, приготовленного при $T_{\text{carb}} = 2400^\circ\text{C}$, число Лоренца значительно превысило классическое зоммерфельдовское значение, характерное для металлов и сильно вырожденных полупроводников.

Список литературы

- [1] A.K. Kercher, D.C. Nagle. Carbon **40**, 1321 (2002).
- [2] 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).
- [3] F. Carmona, P. Delhaes, G. Keryer, J.P. Manceu. Solid State Commun. **14**, 1183 (1974).
- [4] S. Mrozowski. J. Low. Temp. Phys. **35**, 231 (1979).
- [5] J.G. Hernandez, I. Hernandez-Calderon, C.A. Luengo, R. Tsu. Carbon **20**, 201 (1982).
- [6] В.В. Попов, Т.С. Орлова, J. Ramirez-Rico. ФТТ **51**, 2118 (2009).
- [7] В.В. Попов, Т.С. Орлова, E. Enrique-Magarino, M.A. Bantista, J. Martinez-Fernandez. ФТТ **53**, 259 (2011).
- [8] И.А. Смирнов, Б.И. Смирнов, Т.С. Орлова, Cz. Sulkovski, H. Misiorek, A. Jezowski, J. Mucha. ФТТ **53**, 2133 (2011).
- [9] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, A. Jezowski, J. Mucha, M.C. Vera. ФТТ **53**, 2278 (2011).
- [10] С.Е. Byrne, D.C. Nagle. Carbon **35**, 267 (1997).
- [11] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, 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).
- [12] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, A. Jezowski, T.E. Wilkes, K.T. Faber. ФТТ **50**, 2150 (2008).
- [13] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, 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).
- [14] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, A. Jezowski, T.E. Wilkes, K.T. Faber. ФТТ **52**, 1045 (2010).
- [15] В.Ф. Гантмахер. Электроны в неупорядоченных средах. Физматгиз, М. (2003). 174 с.
- [16] Б.К. Кардашев, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, A. Gutierrez, J. Ramirez-Rico. ФТТ **55**, 1771 (2013).
- [17] C. Greil, T. Lifka, A. Kaindl. J. Eur. Ceram. Soc. **18**, 1961 (1998).
- [18] С.Е. Byrne, D.C. Nagle. Carbon **41**, 15 (2003).
- [19] C. Zollfzank, H. Siber. J. Eur. Ceram. Soc. **24**, 495 (2004).
- [20] V.S. Kaul, K.T. Faber, R. Sepulveda, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez. Mater. Sci. Eng. A **428**, 225 (2006).
- [21] T.E. Wilkes, J.Y. Pastor, J. Llorca, K.T. Faber. J. Mater. Res. **23**, 1732 (2008).
- [22] T.E. Wilkes, M.L. Young, R.E. Sepulveda, D.C. Dunand, K.T. Faber. Scripta Mater. **55**, 1083 (2006).
- [23] A. Jezowski, J. Mucha, G. Pompe. J. Phys. D **20**, 1500 (1987).
- [24] A.L. Love. J. Appl. Phys. **22**, 252 (1951).
- [25] Э.А. Бельская, А.С. Тарабанов. В сб.: Теплофизические свойства твердых тел. Наук. думка, Киев (1970). С. 111.
- [26] Е.Я. Литовский. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **16**, 559 (1980).
- [27] A. Balandin. Nature Mater. **10**, 569 (2011).
- [28] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоиздат, М. (1991). 1932 с.
- [29] K.W. Garrett, H.M. Rosenberg. J. Phys. D **7**, 1247 (1974).
- [30] C.L. Choy, D. Greig. J. Phys. C **8**, 3121 (1975).
- [31] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, D. Wlosewicz, A. Jezowski. ФТТ **53**, 1658 (2011).
- [32] Н.В. Коломоец. ФТТ **8**, 997 (1966).
- [33] Q.G. Zhang, B.Y. Cao, X. Zhang, M. Fujii, K. Takahashi. Phys. Rev. B **74**, 134109 (2006).