

Особенности электрических и гальваномагнитных свойств биоуглерода дерева сосны

© В.В. Попов, Т.С. Орлова, J. Ramirez-Rico*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

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

* Universidad de Sevilla

Sevilla, Spain

(Поступила в Редакцию 2 марта 2009 г.)

Проведено исследование электрических и гальваномагнитных свойств высокопористого биоуглерода, приготовленного из дерева сосны путем пиролиза при температурах карбонизации $T_{\text{carb}} = 1000$ и 2400°C . Измерялись температурные зависимости электросопротивления, а также магнетосопротивление и коэффициент Холла в интервале температур 1.8–300 К в магнитных полях до 28 кОе. Показано, что для обоих типов образцов (с $T_{\text{carb}} = 1000$ и 2400°C) характерной является высокая концентрация носителей (дырок): $6.3 \cdot 10^{20}$ и $3.6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ соответственно. Такая концентрация близка к металлической, однако в отличие от нормальных металлов сопротивление исследуемых биоуглеродных материалов с понижением температуры растет. Увеличение T_{carb} приводит к понижению сопротивления в 1.5–2 раза во всей температурной области 1.8–300 К. Магнетосопротивление при низких температурах (1.8–4.2 К) имеет также качественно различный характер: оно отрицательно для $T_{\text{carb}} = 2400^\circ\text{C}$ и положительно для $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$. Анализ экспериментальных данных показал, что особенности проводимости и магнетосопротивления данных образцов описываются квантовыми поправками, связанными со структурными особенностями исследованных биоуглеродных образцов: с различным соотношением квазиморфной и нанокристаллической фаз, а также с характером тонкой структуры последней для двух различных T_{carb} .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 7-03-91353ННФ_а), программы Президиума РАН (П-03), программы „Ведущие научные школы“ НШ-5596.2206.2 и Испанских проектов MAT 2007-30141-E и PET 2006-0658.

PACS: 61.82.Ms, 81.05.Mh

1. Введение

В последнее время высокопористые биоуглеродные материалы, получаемые путем карбонизации натурального дерева, привлекают широкое внимание исследователей благодаря их уникальной микроструктуре [1–4] и потенциально широкому применению [4]. Натуральное дерево с преимущественно канальным типом пор (питательные каналы) карбонизируется путем пиролиза [1]. В результате образуется высокопористый биоуглерод, который сохраняет микроструктурные особенности исходного дерева, а именно поры канального типа, вытянутые вдоль направления роста дерева, распределение пор по размерам и их взаимосвязанность через мелкие поперечные поры. Такие биоуглеродные материалы находят практическое применение в качестве матриц для приготовления пористой биоморфной SiC-керамики и композитов на ее основе [2–4], а также для создания Cu–C-композитов [5,6]. Высокопрочный биоморфный композит SiC/Si получают путем инфильтрации расплавленного кремния в биоуглеродную матрицу через канальные поры [3,4]. В результате химической реакции образуется SiC, который вместе с остаточным непрореагировавшим Si формирует композит SiC/Si. Некоторое небольшое количество углерода (до 4 wt.%) обычно также присутствует в конечном продукте-композите [7]. Чистый пористый материал био-SiC получается после

соответствующего вытравливания кремния из канальных пор [8]. В настоящее время биоморфный SiC рассматривается как перспективный материал в целом ряде областей, включая его использование в качестве нагревательных элементов [4]. Композиты Cu–C получают путем инфильтрации расплавленной меди в углеродные матрицы и находят свое применение для создания специальных сварочных швов и соединительных деталей, к которым предъявляются требования хорошей электро- и теплопроводности, а также наличия низкого коэффициента трения [5,6].

Таким образом, изучение электротранспортных свойств биоуглерода представляет большой практический интерес, поскольку управление его транспортными свойствами за счет изменения структуры, например выбора подходящего исходного дерева и степени графитизации, может существенно повлиять на свойства конечного продукта при производстве композита Cu–C и керамики био-SiC. Кроме того, вопрос о роли остаточных прослоек биоуглерода в электротранспортных свойствах керамики био-SiC все еще остается открытым [9]. Более того, сам биоуглерод, полученный на основе натурального дерева, представляет значительный научный интерес. Он относится к так называемым высокопористым аморфным углеродам. Однако, как показано в ряде работ [10,11], в формировании его углеродного каркаса участвуют и нанокристаллиты с размерами

10–80 Å [11]. Не исключено также формирование дополнительных наноразмерных пор при повышении температуры карбонизации. К такому выводу пришли, например, авторы [12] при проведении специального рентгеноструктурного анализа биоуглерода, полученного карбонизацией искусственных древесно-волоконистых материалов MDF (wood artificial medium density fibreboard). Изучению электротранспортных свойств биоуглеродных материалов было уделено еще очень мало внимания. Измерялись главным образом лишь температурные зависимости удельного сопротивления ρ в области 5–300 К для биоуглеродов, полученных из эвкалипта [10] и сосны [11]. Было показано, что зависимости $\rho(T)$ имеют полупроводниковый характер, т.е. сопротивление растет с уменьшением температуры, причем этот рост невелик $\rho_{5\text{K}}/\rho_{300\text{K}} \leq 2$. Однако никакого анализа механизмов и особенностей электротранспорта в данных биоуглеродных материалах не проводилось.

В настоящей работе исследуются гальваномагнитные свойства высокопористых биоуглеродов, приготовленных пиролизом из дерева сосны при двух различных температурах карбонизации 1000 и 2400°C. Полученные электротранспортные и гальваномагнитные характеристики обсуждаются в сопоставлении с известной тонкой структурой данных биоуглеродных матриц.

2. Экспериментальная методика и характеристика образцов

Исследовались образцы биоуглерода (далее образцы биоуглеродных матриц), полученные путем карбонизации дерева сосны. Карбонизация кусков дерева для одной партии образцов осуществлялась путем пиролиза в течение 1 h при температуре карбонизации $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ (образцы PI-C-1000); для другой партии образцов применялся дополнительный отжиг в течение 30 min при 2400°C (образцы PI-C-2400). Подробно метод получения биоуглерода из натурального дерева представлен в [1,13].

Плотности приготовленных таким образом образцов PI-C-1000 и PI-C-2400 составляли $\sim 0.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Значения пористости образцов и плотности самих углеродных каркасов определялись по стандартным методам гидростатического взвешивания и составили 75 vol.% и $\sim 1.56 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ соответственно.

Типичная фотография микроструктуры в сечении, перпендикулярном росту дерева (или канальным порам), приведена в работе [11]. Пористая структура биоуглеродных образцов сосны подобна для обеих температур карбонизации и представляет собой достаточно регулярную ячеистую структуру с размерами пор, варьирующимися в более узких пределах $\sim 15\text{--}30 \mu\text{m}$ по сравнению с другими углеродными матрицами (эвкалипта, бука, сапели [14]), при этом толщины стенок углеродных каркасов между соседними порами малы и составляют всего единицы микрометров.

Специальный рентгенодифракционный анализ исследуемых в работе образцов был проведен в [11]. Было показано, что они относятся к аморфным материалам, однако в них присутствуют наноразмерные кристаллиты, причем степень кристалличности существенно выше в образцах PI-C-2400 ($T_{\text{carb}} = 2400^\circ\text{C}$). В образцах, полученных при температурах карбонизации 1000 и 2400°C, размеры кристаллитов находятся в пределах 12–35 и 25–75 Å соответственно. В [11] такой биоуглерод был отнесен к материалам, состоящим из двух фаз: аморфного углерода, сохраняющего только ближний порядок, и углеродного вещества, частицы которого являются в основном двумерными. Последние могут существовать в виде одиночных, беспорядочно ориентированных слоев либо образовывать пакеты графитовых осколков (с параллельными нормальными, но без азимутального согласования). Было отмечено, что увеличение T_{carb} до 2400°C значительно повышало долю графитовых осколков, их размер и, возможно, даже приводило к некоторому упорядочению их взаимной ориентации, хотя еще без образования графита в явной форме.

Зависимости удельного сопротивления ρ и постоянной Холла R от температуры и напряженности магнитного поля H измерялись с помощью стандартных четырехзондовых методик. Образцы имели размер $3 \times 3 \times 20 \text{ mm}$, при этом длинные стороны были ориентированы вдоль направления роста исходного дерева (вдоль канальных пор). При измерении сопротивления и гальваномагнитных характеристик электрический ток пропусклся вдоль длинной стороны образца, т.е. параллельно канальным порам.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости удельного сопротивления, измеренные для пористых биоуглеродных образцов PI-C-1000 и PI-C-2400 вдоль направления роста дерева (вдоль направления канальных пор). Кривые приведены без учета пористости. Учет пористости в зависимости $\rho(T)$, измеренной в направ-

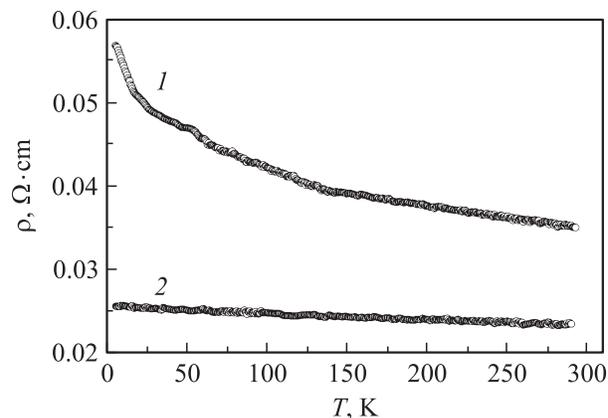


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов PI-C-1000 (1) и PI-C-2400 (2).

лении канальных пор, может быть проведен аналогично тому, как это было сделано, например, в [15], с помощью простого соотношения

$$\rho^0 = \rho(1 - m), \quad (1)$$

где ρ и ρ^0 — соответственно удельные сопротивления без учета и с учетом пористости образца, m — величина пористости, которая для наших образцов составляла $\sim 75\%$.

Из рис. 1 видно, что сформированный при более низкой температуре карбонизации образец биоморфного углерода PI-C-1000 (кривая 1) имеет „полупроводниковый“ ход $\rho(T)$ — с уменьшением температуры сопротивление растет. При увеличении температуры карбонизации до 2400°C (кривая 2) абсолютное значение удельного сопротивления при $T = 300\text{ K}$ уменьшается, наклон зависимости $\rho(T)$ становится слабее и приобретает линейный характер, т.е. становится ближе к „металлическому“ ходу, однако сопротивление по-прежнему растет с понижением температуры.

Концентрацию носителей заряда можно определить из измерений коэффициента Холла R в магнитном поле. На рис. 2, 3 показаны зависимость холловского напряжения U_R от магнитного поля H для образцов PI-C-1000 и PI-C-2400 соответственно. Видно, что для обоих образцов при увеличении магнитного поля зависимость $U_R(H)$ становится нелинейной, т.е. коэффициент Холла $R \sim U_R/H$ сохраняет постоянное значение только в слабых магнитных полях (прямые пунктирные линии на рис. 2, 3). Определенные из слабопольных участков зависимостей значения $R(H \sim 0)$ использовались для расчета концентрации носителей заряда (дырок) $p = 1/eR$ (e — заряд электрона). Определенная таким образом, а также с учетом пористости образца концентрация составляла $p = 6.3 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ для образца PI-C-1000 и $p = 3.6 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ для образца PI-C-2400. Такие высокие значения концентрации характерны для сильнолегированных полупроводников и полуметаллов. В то же время видно, что более „металлический“ по величине удельного сопротивления и по виду зависимости сопротивления от температуры образец PI-C-2400 имеет меньшую концентрацию носителей тока, чем образец PI-C-1000 с „полупроводниковым“ характером $\rho(T)$. Очевидно, что различие в сопротивлении обусловлено в первую очередь степенью несовершенства кристаллической структуры этих образцов. Это подтверждается как рентгеновскими исследованиями их структур, так и величиной подвижности зарядов μ в этих образцах. В образце PI-C-1000 подвижность при комнатной температуре составляет $\mu = R/\rho = 0.6\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, а в образце PI-C-2400 она выше и достигает значения $\mu = 3\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Как показали исследования разупорядоченных модификаций углерода — нанопористого углерода [16], углерод-углеродных композитов на основе фуллеренов [17], а также био-SiC, синтезированного на основе биоуглеродных матриц [9], возрастание сопротивления

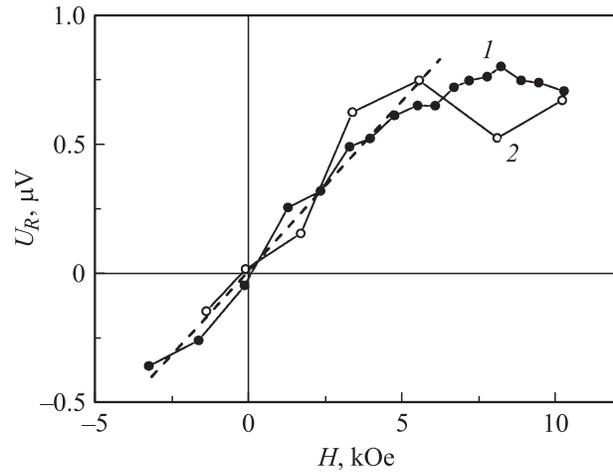


Рис. 2. Зависимость холловского напряжения U_R от магнитного поля H для образца PI-C-1000 при $T = 1.8$ (1) и 4.2 K (2).

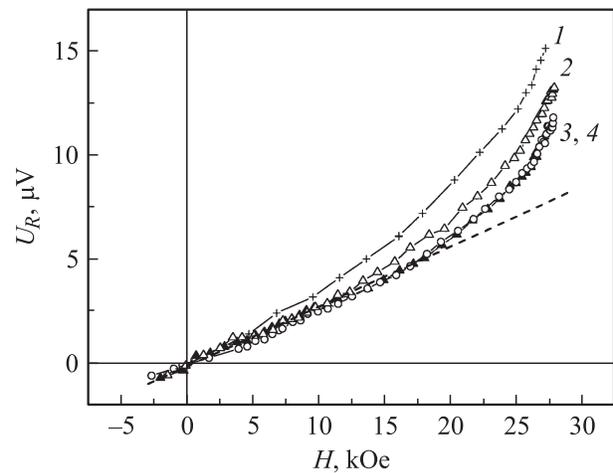


Рис. 3. Зависимость холловского напряжения U_R от магнитного поля H для образца PI-C-2400 при различных температурах. $T, \text{ K}$: 1 — 1.8, 2 — 4.2, 3 — 77, 4 — 300.

при уменьшении температуры можно объяснить квантовыми поправками к проводимости σ , характерными для разупорядоченных металлических систем [17]. Такие поправки должны определять характер зависимостей проводимости от температуры и магнитного поля в том случае, когда длина свободного пробега носителей тока ограничивается размерами неоднородностей, например, нанокристаллитов. В качестве основных видов квантовых поправок в углеродных материалах рассматриваются поправки, обусловленные слабой локализацией носителей заряда $\Delta\sigma_{\text{loc}}$ и межэлектронной интерференцией в диффузионном канале $\Delta\sigma_{e-e}$. В этом случае полная проводимость имеет вид

$$\sigma = \sigma_0 + \Delta\sigma_{e-e} + \Delta\sigma_{\text{loc}}, \quad (2)$$

где σ_0 — проводимость при $T \rightarrow 0$.

Конкретный вид квантовых поправок зависит от размерности токопроводящей среды и от механизма сбоя

фазы волновых функций носителей тока. Для трехмерного случая поправку можно записать в виде

$$\Delta\sigma_i(T) = \frac{e^2}{h} L_i^{-1}(T). \quad (3)$$

L_i в зависимости от вида квантовой поправки представляет собой либо длину расфазировки волновой функции электрона в случае межэлектронной интерференции (L_{ee}), либо диффузионную длину потери фазы в случае слабой локализации (L_φ).

В том случае, когда величина квантовой поправки $\Delta\sigma_{e-e}$, возникающей из-за межэлектронного взаимодействия в диффузионном канале, относительно мала, ее температурный ход определяется выражением $L_{ee} = (\hbar D/kT)^{1/2}$. При постоянной величине коэффициента диффузии D зависимость квантовой поправки от температуры имеет вид $\Delta\sigma_{e-e} \sim T^{1/2}$. С увеличением степени разупорядоченности или с уменьшением концентрации носителей в вырожденных полупроводниках (или полуметаллах) должен происходить фазовый переход металл–изолятор (переход Андерсона–Мотта). При приближении к области фазового перехода металл–изолятор коэффициент диффузии D начинает зависеть от температуры. В этом случае степенная зависимость квантовой поправки от температуры изменяется на $\Delta\sigma_{e-e} \sim T^{1/3}$, и выражение для проводимости (2) (без учета локализационной поправки) принимает вид [17,18]

$$\sigma(T) = \sigma_0 + \beta T^{1/3}. \quad (4)$$

Оказалось, что если построить зависимость проводимости $\sigma = 1/\rho$ образца PI-C-1000 от $T^{1/3}$, то она хорошо ложится на прямую линию во всей области температур (рис. 4) в соответствии с формулой (3), что указывает на преимущественный вклад квантовой поправки, обусловленной межэлектронной интерференцией в диффузионном канале. Положительное значение величины σ_0 соответствует металлическому характеру

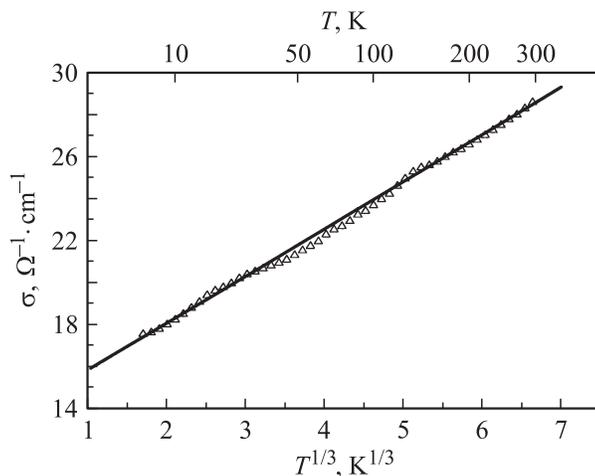


Рис. 4. Температурная зависимость проводимости σ образца PI-C-1000, построенная в координатах $\sigma - T^{1/3}$.

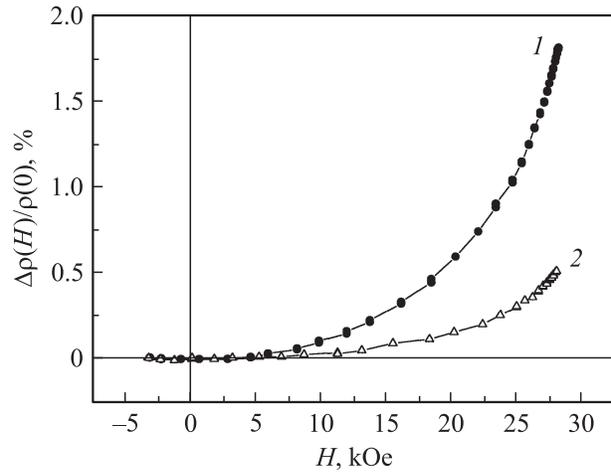


Рис. 5. Магнетосопротивление образца PI-C-1000 при $T = 1.8$ (1) и 4.2 K (2).

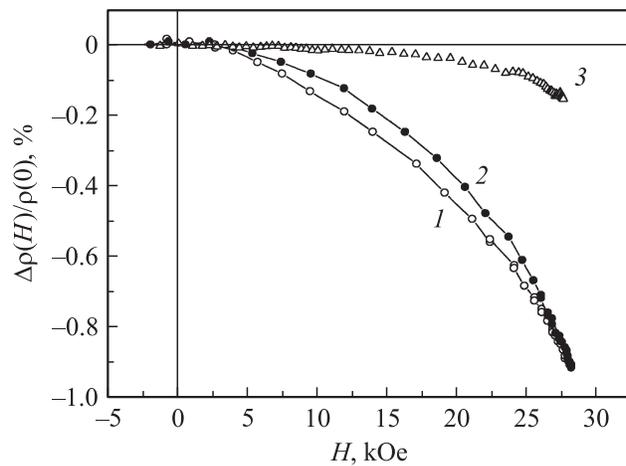


Рис. 6. Магнетосопротивление образца PI-C-2400 при различных температурах, T , K: 1 — 1.8, 2 — 4.2, 3 — 77.

проводимости образца (переход Андерсона–Мотта происходит, когда σ_0 , определенная из экстраполяции зависимости (3) к $T = 0$ К, становится равной нулю) [17].

Вклад локализационной поправки обычно определяется из анализа магнетосопротивления (МС) $\Delta\rho(H) = (\rho(H) - \rho(0)) / \rho(0)$: слабое магнитное поле разрушает когерентность волновых функций электрона и уменьшается вероятность локализации, вследствие чего наблюдается отрицательное МС. Особенно ярко отрицательное МС проявляется в двумерных структурах. Магнетосопротивление, обусловленное зависимостью от магнитного поля квантовой поправки $\Delta\sigma_{e-e}$, определяется зеемановским расщеплением электронных уровней и всегда положительно [19].

Из рис. 5 видно, что МС в образце PI-C-1000 при низких температурах положительно, что согласуется с выводом об электрон–электронном характере квантовой поправки к проводимости ($\Delta\sigma_{e-e}$), вносящей основной вклад в температурную зависимость $\sigma(T)$ в этом образце.

В образце PI-C-24000 MC отрицательно и практически не зависит от температуры ниже 4.2 К (рис. 6). Такая зависимость, так же как и рост подвижности, по-видимому, обусловлена формированием более крупных кристаллитов графита, в связи с чем большой вклад в σ вносит двумерная проводимость, что в свою очередь приводит к возрастанию роли локализационной квантовой поправки $\Delta\sigma_{loc}$.

Таким образом, проведенное в настоящей работе исследование показало, что процессы формирования структуры биоморфного углерода на основе сосны определяют характерные особенности поведения его электрических и гальваномагнитных свойств в широком интервале температур. Всю совокупность экспериментальных результатов удалось описать в рамках теории квантовых поправок к проводимости. В полученном при более низкой температуре карбонизации (1000°C) образце с плохо сформированной структурой (низкая доля графитизации и малый размер нанокристаллитов) основной вклад в проводимость вносят квантовые поправки, определяемые электрон-электронным взаимодействием в диффузионном канале, а в образце с высокой температурой карбонизации (2400°C), где наблюдается формирование двумерных слоев и кристаллитов графита большего размера, возрастает роль локализационной квантовой поправки к проводимости.

Авторы выражают благодарность T.E. Wilkes, K.T. Faber (Northwestern University, USA) за предоставление образцов для проведения исследований.

Список литературы

- [1] C.E. Byrne, D.C. Nagle. *Carbon* **35**, 2, 259 (1997).
- [2] C.E. Byrne, D.C. Nagle. *Mater. Res. Innovat.* **1**, 137 (1997).
- [3] P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl. *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**, 1961 (1998).
- [4] A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, P. Gonzalez, C. Dominguez, V. Fernandez-Quero, M. Singh. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **1**, 56 (2004).
- [5] P. Sebo, P. Stefanik. *Int. J. Mater. Prod. Techn.* **18**, 1–3, 141 (2003).
- [6] J. Kovacic, J. Bielek. *Scripta Mater.* **35**, 151 (1996).
- [7] F.M. Varela-Feria, J. Martinez-Fernandez, A. Munoz, A.R. de Arellano-Lopez, M. Singh. *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 2719 (2002).
- [8] H. Robbins, B. Schwartz. *J. Electrochem. Soc.* **106**, 6, 505 (1959).
- [9] В.В. Попов, Т.С. Орлова, J. Ramirez-Rico, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez. *ФТТ* **50**, 10, 1748 (2008).
- [10] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, J. Mucha, E.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. *ФТТ* **48**, 3, 415 (2006).
- [11] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картена, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, T.E. Wilkes, K.T. Faber. *ФТТ* **50**, 12, 2150 (2008).
- [12] A. Kercher, D.C. Nagle. *Carbon* **41**, 1, 15 (2003).

- [13] C.E. Byrne, D.C. Nagle. *Carbon* **35**, 2, 267 (1997).
- [14] F.M. Varela-Feria. Ph.D. Thesis. Universidad de Sevilla (2004).
- [15] Т.С. Орлова, Д.В. Ильин, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, R. Sepulveda, J. Martinez-Fernandez, A.R. de Arellano-Lopez. *ФТТ* **49**, 2, 198 (2007).
- [16] В.В. Попов, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. *ФТТ* **44**, 4, 758 (2002).
- [17] В.Ф. Гантмахер. *Электроны в неупорядоченных средах*. Физматгиздат, М. (2003). 174 с.
- [18] I. Shlimak, M. Kaveh, R. Ussyshkin, V. Ginodman, L. Resnick. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 6, 1103 (1996).
- [19] P.A. Lee, T.V. Ramakrishnan. *Phys. Rev. B* **26**, 4009 (1982).