

Теплоемкость биоморфного карбида кремния при низких температурах

© И.А. Смирнов, Б.И. Смирнов, А.И. Krivchikov*, Н. Misiorek**, А. Jezowski**,
A.R. de Arellano-Lopez***, J. Martinez-Fernandez***, R. Sepulveda***

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Institute for Low Temperature Physics and Engineering, National Academy of Sciences of Ukraine,
31064 Kharkov, Ukraine

** Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,
50-950 Wroclaw, Poland

*** Universidad de Sevilla,
41080 Sevilla, Spain

E-mail: igor.smirnov@mail.ioffe.ru, smir.bi@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 1 марта 2007 г.)

В интервале температур 3.5–60 К измерена теплоемкость биоморфного карбида кремния — высокопористого материала с особым видом канальных пор, полученного из биоморфного композита SiC/Si, приготовленного на основе дерева эвкалипта, путем удаления из него химическим способом избыточного кремния. Показано, что основной вклад в теплоемкость биоморфного SiC вносят поверхностные колебания.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 07-03-91353ННФ_а), программы Президиума РАН (П-03_02) и Министерства науки и технологии Испании (проект MAT 2003-05202-C02-01).

PACS: 65.60.+a, 65.90.+i

Карбид кремния относится к группе хорошо исследованных широкозонных полупроводников. Он обладает интересными физическими и химическими свойствами и нашел уже достаточно широкое практическое применение. В последние годы внимание исследователей привлек новый физический объект в „семействе“ карбида кремния — кубический био-SiC, высокопористый (от 43 до 60 vol.%) материал с уникальным канальным типом пор с достаточно большими поперечными размерами (от 4 до 100 μm). Этот материал находится в стадии начального изучения. Для био-SiC, полученного на основе дерева белого эвкалипта, проведены некоторые структурные исследования, а также измерены теплопроводность в интервале 4–300 К [1] и удельное электросопротивление при 5–300 К [1,2].

В настоящей работе измерена в области 3.5–60 К теплоемкость био-SiC при постоянном давлении (C_p).

1. Приготовление образцов и методика измерения

Процесс получения био-SiC проходит четыре стадии [3].

1) Выбор исходного дерева с заданной сеткой его „питательных“ каналов, расположенных вдоль направления роста дерева. В качестве такого дерева в настоящей работе был выбран белый эвкалипт.

2) Проведение пиролиза (обугливания) образцов дерева в атмосфере аргона при 1300 К. В результате такой температурной обработки была получена биоуглеродная матрица, в которой, согласно приведенным в [4] данным

по микроскопическому исследованию распределения и размеров пор, существует два типа сквозных канальных пор, а именно малые и большие, со средними диаметрами соответственно 4 и 62.5 μm . При этом малые поры занимают ~ 29 vol.%, а большие ~ 14 vol.% образца.

3) Инфильтрация в пустые сквозные каналы расплавленного кремния с последующей химической реакцией его с биоуглеродной матрицей и образованием кубического 3C-SiC, а затем уже конструирование биоморфного композита 3C-SiC/Si на основе образовавшегося 3C-SiC и избыточного Si, не вступившего в реакцию с углеродом матрицы [5–7]. Избыточный Si располагается в каналах биоморфного композита. Согласно [4], после инфильтрации Si распределение и размер пор (пустых и занятых избыточным кремнием) практически не изменяются по сравнению с исходной углеродной матрицей.

4) Удаление из композита 3C-SiC/Si избыточного кремния с помощью химического метода, предложенного в [8], и образование высокопористого (~ 43 vol.%) кубического био-SiC с канальным типом пор. После химического извлечения кремния размер пор сохраняется таким же, каким он был до инфильтрации кремния.

На полученных образцах био-SiC были проведены рентгеноструктурные исследования. Дифрактометрическая кривая интенсивности, полученная для них на аппарате ДРОН-2 (CuK_α -излучение), представлена на рис. 1. Рентгенограмма дает дифракционную картину, соответствующую кубическому 3C-SiC (параметр решетки $a = 4.358 \text{ \AA}$). Его фаза достаточно хорошо сформирована.

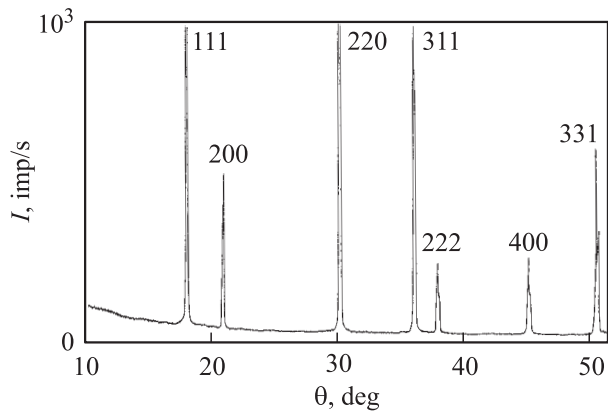


Рис. 1. Дифрактометрическая кривая интенсивности для исследованного образца био-SiC.

Измерение теплоемкости при постоянном давлении C_p проводилось в интервале 3.5–60 К в высоком вакууме с помощью импульсного квазиadiaбатического метода [9].

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 и 3 представлены полученные экспериментальные значения теплоемкости приготовленного нами пористого образца био-SiC $C_p^b(T)$ и для сравнения приведены литературные данные для теплоемкости массивного (C_p^m) образца 3C-SiC [10–12]. На основании этих данных можно сделать два важных заключения: 1) теплоемкость пористого образца био-SiC во всем исследованном интервале температур намного больше теплоемкости массивного образца 3C-SiC; 2) в области низких температур (3–10 К) теплоемкость био-SiC возрастает по закону $C_p^b \sim T^2$.

Такую картину поведения $C_p^b(T)$ в сильно пористом объекте можно ожидать, когда в его теплоемкость заметный вклад вносят поверхностные колебания (низкочастотные поверхностные фоновые моды). В этом случае решеточную теплоемкость для области низких температур можно представить в виде [13–15]

$$C(T) = AVT^3 + BST^2, \quad (1)$$

где A и B — константы, V — объем кристалла, а S — удельная площадь внутренней свободной поверхности пористого образца. Первый член в (1) — дебаевский вклад в теплоемкость, второй — вклад в теплоемкость от свободной поверхности (в литературе его называют поверхностной теплоемкостью — surface heat capacity). Для теплоемкости массивного образца 3C-SiC в области низких температур, согласно [10], выполняется зависимость $C_p^m(T) \sim \text{const} \cdot T^3$, а вклад в измеренную теплоемкость от поверхности отсутствует (или пренебрежимо мал).

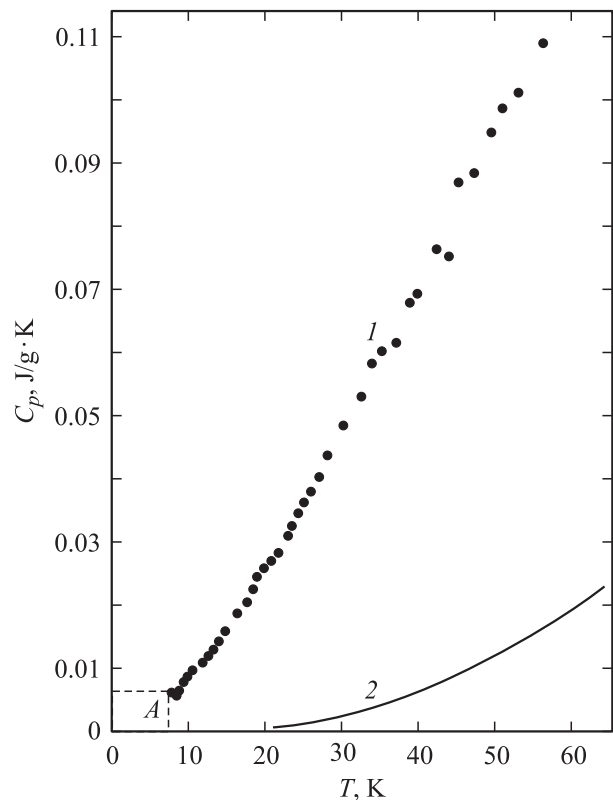


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости био-SiC (1) и массивного образца 3C-SiC [10] (2).

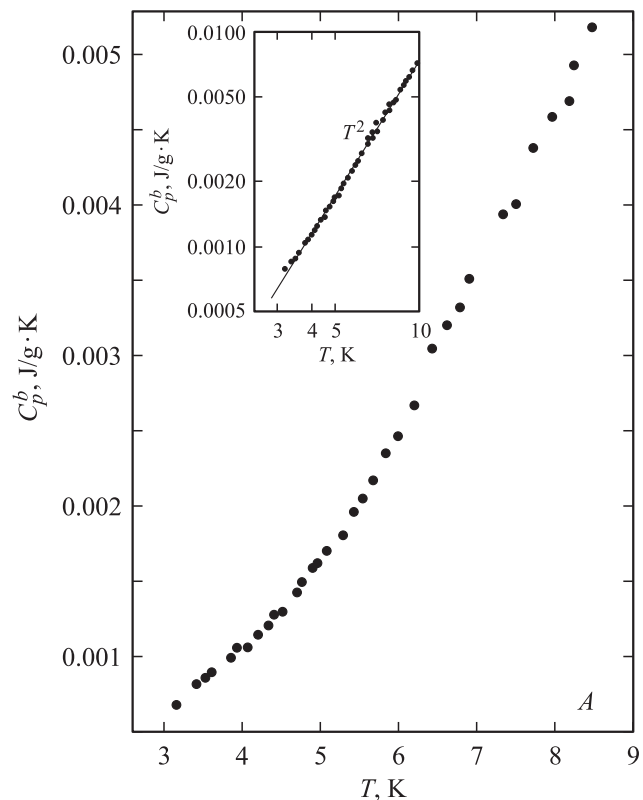


Рис. 3. Низкотемпературный участок А зависимости $C_p^b(T)$ для био-SiC (см. рис. 2). На вставке этот участок $C_p^b(T)$ представлен в логарифмическом масштабе.

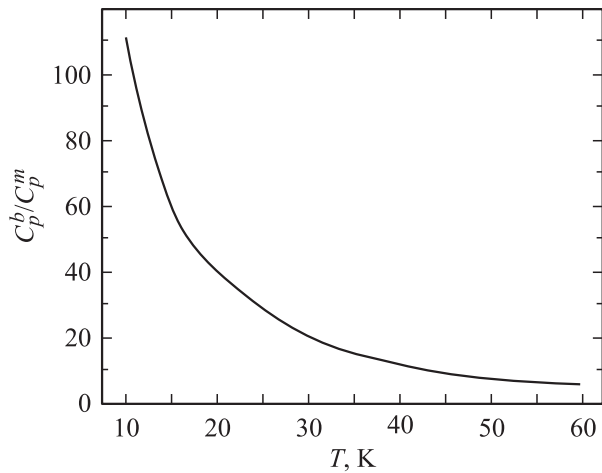


Рис. 4. Температурная зависимость отношения C_p^b/C_p^m .

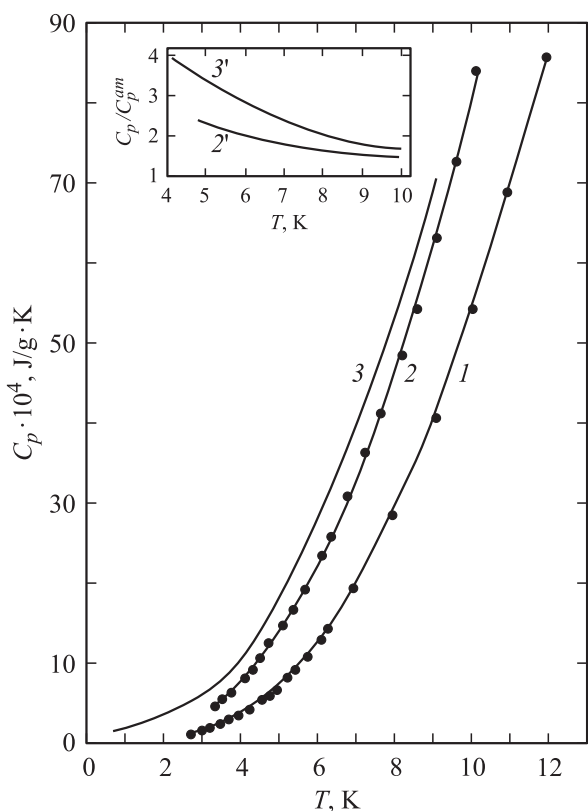


Рис. 5. Температурная зависимость теплоемкости аморфного кварца C_p^{am} [20,21] (1), опала [16] (2) и SiO_2 -аэрогеля [17] (3). На вставке приведены зависимости отношений теплоемкостей C_p^o (2') и C_p^g (3') к теплоемкости C_p^{am} .

Иная картина наблюдается для теплоемкости био-SiC. Как видно из рис. 2, основной вклад в измеренную величину теплоемкости био-SiC дают поверхностные колебания. При этом роль поверхностного члена в теплоемкости возрастает с уменьшением температуры. При низких температурах отношение C_p^b/C_p^m увеличивается на несколько порядков (рис. 4).

Заметный вклад в теплоемкость от поверхностных колебаний наблюдался и ранее в пористых материалах: опалах (C_p^o) [16], SiO_2 -аэрогелях (C_p^g) [17] (рис. 5) и пористых стеклах [18], а также в малых кристаллах [19], когда в них объем, приходящийся на поверхность, становится сравнимым с внутренним объемом кристалла. Однако в случае био-SiC вклад поверхностных колебаний в величину измеренной теплоемкости намного больше по сравнению с перечисленными выше случаями (ср. рис. 2, 7 с рис. 5 и вставкой к нему).

На рис. 6 в логарифмическом масштабе приведены полученные для всего исследованного температурного интервала экспериментальные данные для C_p^g и для $\Delta C_p^{bm} = C_p^b - C_p^m$. Там же для сравнения представлены величины ΔC_p , полученные из рис. 5 для $C_p^g(T) - C_p^{\text{am}}(T)$ и $C_p^o(T) - C_p^{\text{am}}(T)$ (где C_p^{am} — теплоемкость аморфного SiO_2). Как отмечалось выше, $C_p^m(T)$ при низких температурах подчиняется зависимости $C_p(T) \sim T^3$ [10] и ее можно рассматривать как „дебаевский вклад“ в измеренную теплоемкость био-SiC. Так же ведет себя при низких температурах и величина $C_p^{\text{am}}(T)$ [21]. Ее также можно считать „дебаевским“ вкладом в измеряемые величины теплоемкостей SiO_2 -аэрогеля и опала.

Как видно из рис. 6, в области низких температур для био-SiC величина $\Delta C_p^{bm}(T) \sim T^2$ и близка к такой же зависимости для SiO_2 -аэрогеля и опала. Как отмечалось

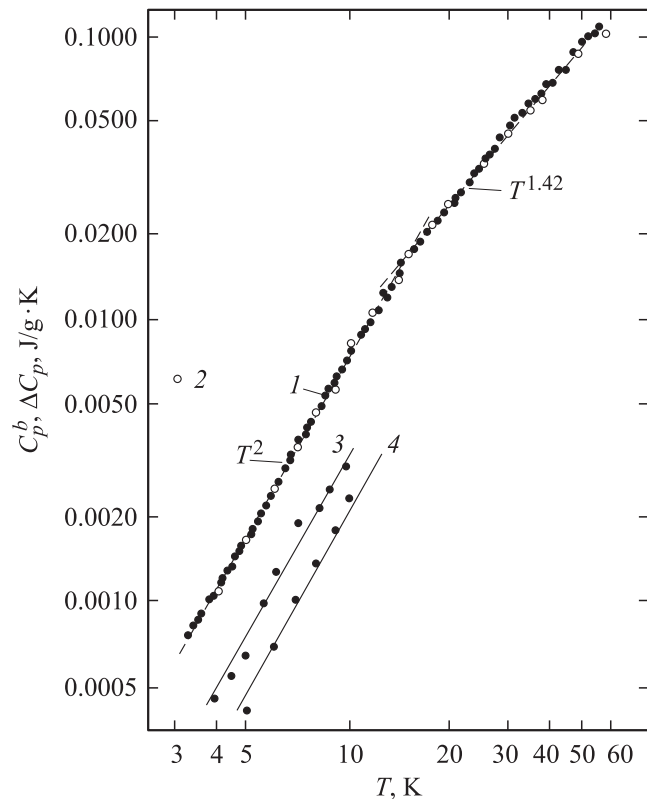


Рис. 6. Температурные зависимости $C_p^b(T)$, $\Delta C_p = C_p^b - C_p^m$ (2), $\Delta C_p = C_p^g - C_p^{\text{am}}$ (3), $\Delta C_p = C_p^o - C_p^{\text{am}}$ (4). Значения ΔC_p получены с использованием данных, представленных на рис. 2 и 5.

выше, такое поведение характерно для теплоемкости, в которую существенный вклад вносят поверхностные колебания. Из рис. 6 также следует, что значения ΔC_p^{bm} для био-SiC во всем исследованном температурном интервале практически не отличаются от экспериментальных величин C_p^b . Это обстоятельство обусловлено тем, что $C_p^b \gg C_p^m$.

Таким образом, проведенные в настоящей работе исследования теплоемкости биоморфного карбида кремния в интервале 3.5–60 К свидетельствуют о том, что основной вклад в теплоемкость био-SiC дают поверхностные колебания, причем его доля в общей теплоемкости с понижением температуры возрастает.

Авторы выражают благодарность Н.Ф. Картенко и Н.В. Шаренковой за проведение рентгеноструктурного анализа исследованных образцов био-SiC.

Список литературы

- [1] Л.С. Парфеньева, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, J. Mucha, A. Jezowski, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, R. Sepulveda. ФТТ **49**, 204 (2007).
- [2] Т.С. Орлова, Д.В. Ильин, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, R. Sepulveda, J. Martinez-Fernandez, A.R. de Arellano-Lopez. ФТТ **49**, 189 (2007).
- [3] A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, P. Gonzalez, C. Dominguez, V. Fernando-Quero, M. Singh. Int. J. Appl. Cer. Technol. **1**, 1 (2004).
- [4] F.M. Varela-Feria. Ph. D. Thesis. Universidad de Sevilla (2004).
- [5] J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria, M. Singh. Scripta Mater. **43**, 813 (2000).
- [6] M. Singh, D.R. Rehrndt. J. Mater. Res. **9**, 1701 (1994).
- [7] M. Singh, D.R. Rehrndt. Mater. Sci. Eng. A **194**, 193 (1995).
- [8] H. Robbins, B. Schwartz. J. Electrochem. Soc. **106**, 505 (1959).
- [9] A.I. Krivchikov, B.Ya. Gorodilov, A. Czopnik. In: Proc. Int. Seminar on low temperature thermometry and dynamic temperature measurement. Wroclaw, Poland (1997). P. V–7.
- [10] A. Zywiez, K. Karch, F. Bechstedt. Phys. Rev. B **54**, 1791 (1996).
- [11] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоиздат, М. (1991). С. 197.
- [12] Карбид кремния / Под ред. Г. Хениша, Р. Роя. Мир, М. (1972). 224 с.
- [13] R. Stratton. Phil. Mag. **44**, 519 (1953).
- [14] M. Dupuis, R. Mazo, L. Onsager. J. Chem. Phys. **33**, 1452 (1960).
- [15] A.A. Maradudin, R.F. Wallis. Phys. Rev. **148**, 945 (1966).
- [16] В.Н. Богомолов, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, Х. Мисиорек, А. Ежовский, А.И. Кривчиков, Б.И. Веркин. ФТТ **43**, 182 (2001).
- [17] T. Sleator, A. Bernasconi, D. Posselt, J.K. Kjems, H.R. Ott. Phys. Rev. Lett. **66**, 1070 (1991).
- [18] V. Novotny, P.P.M. Meincke. Phys. Rev. B **8**, 4186 (1973).
- [19] И.Д. Морохов, В.И. Петин, Л.И. Трусов, В.Ф. Петрунин. УФН **133**, 653 (1981).
- [20] P. Flubacher, A.J. Leadbetter, J.A. Morrison, B.P. Stoicheff. J. Phys. Chem. Sol. **12**, 53 (1959).
- [21] R.C. Zeller, R.O. Pohl. Phys. Rev. B **4**, 2029 (1971).