

19,12

Теплоемкость и длина свободного пробега фононов в биоуглеродной матрице бука

© Л.С. Парфеньева¹, Т.С. Орлова¹, Б.И. Смирнов¹, И.А. Смирнов¹,
Н. Misiorek², D. Wlosewicz², A. Jezowski²

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

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

(Поступила в Редакцию 1 февраля 2011 г.)

В интервале температур 80–300 К проведены измерения теплоемкости при постоянном давлении C_p биоуглеродной матрицы, полученной при температуре карбонизации 1000°С дерева бука. Показано, что в интервале температур 90–180 К $C \sim T^{0.8}$, а в области при $T = 190–300$ К $C_p \sim T^{1.2}$. На основании полученных зависимостей для $C_p(T)$, наших предыдущих результатов для фононной теплопроводности углеродного каркаса этой биоуглеродной матрицы и литературных сведений о скорости звука в ней вычислена длина свободного пробега фононов $l(T)$ для нее. Показано, что в интервале температур 200–300 К среднее значение l равно ~ 15 Å, что близко к размерам нанокристаллитов („графитовых осколков“) ~ 12 Å, полученным нами ранее из рентгеноструктурных данных для рассматриваемой матрицы. Указанные нанокристаллиты принимают участие в формировании углеродного каркаса биоуглеродной матрицы бука.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН П-03 и в рамках двустороннего научного соглашения между Польской и Российской академиями наук.

1. Введение

Настоящая работа посвящена исследованию теплоемкости и длины свободного пробега фононов в биоуглеродной матрице дерева бука. Она продолжает начатый нами в 2006 г. цикл исследований рентгеноструктурных, электрических, тепловых и термоэлектрических свойств биоуглеродных матриц белого эвкалипта, белой сосны, сапели и бука [1–7].

Биоуглеродные матрицы являются новыми, достаточно интересными физическими объектами, представляющими собой углеродный рентгеноаморфный высокопористый (до 75 vol.%) материал с канальным типом пор микронных размеров, вытянутых вдоль направления роста дерева. Биоуглеродные матрицы получают путем пиролиза (карбонизации) в токе аргона при определенных температурах (T_{carb}) различных типов дерева [1–4,8–10].

Исследования физических свойств биоуглеродных матриц важны как для фундаментальной физики твердого тела (особенно для физики углерода), так и для ряда их практических применений [3,8]. Особый интерес представляют сведения о величинах и температурных зависимостях их теплоемкостей. Ранее в интервале температур 80–300 К нами были измерены теплоемкости при постоянном давлении $C_p(T)$ биоуглеродных матриц белого эвкалипта [5], сапели [6] и белой сосны [7], полученных при $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$. Теплоемкость матрицы белой сосны измерялась также и у образцов, приготовленных при $T_{\text{carb}} = 2400^\circ\text{C}$ [7]. Теплоемкость матрицы белого эвкалипта исследовалась в более широком интервале

температур 3–300 К [5]. Теплоемкость биоуглеродной матрицы бука никем не изучалась.

При исследовании рентгеноструктурных свойств биоуглеродных матриц белого эвкалипта, сапели, белой сосны и бука [1–4], а также дуба и тополя [11–13] было показано, что дифрактограммы исследованных образцов содержат диффузные гало, характерные для аморфных (или рентгеноаморфных) материалов. На основании этих дифрактограмм по известным методикам [14–16] были определены размеры и природа нанокристаллитов, имеющих в углеродных каркасах этих матриц. В [1–4] было показано, что углеродные каркасы исследованных матриц формируются из аморфной фазы и наночастиц (нанокристаллитов), представляющих собой „графитовые осколки“ с размерами D_1 , содержащие более двух графитовых слоев, и беспорядочно ориентированные двумерные слои графита типа графенов с размерами D_2 . Для биоуглеродных матриц, приготовленных при $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ [1–4], величины D_1 и D_2 соответственно оказались равными 11–12 и 24–35 Å, а для матриц, полученных при $T_{\text{carb}} = 2400^\circ\text{C}$, — 25–28 и 52–70 Å [2,4]. Частицы с размерами D_1 были основными нанокристаллическими образованиями в углеродных каркасах. Для наглядности схематически структуру этих углеродных каркасов можно представить в виде „аморфных углеродных ванн“, заполненных нанокристаллитами двух рассмотренных выше видов (рис. 1).

В [5–7] мы оценили размеры нанокристаллитов в углеродных каркасах биоуглеродных матриц белого эвкалипта, сапели и белой сосны с помощью данных о длинах свободного пробега фононов l , вычисленных

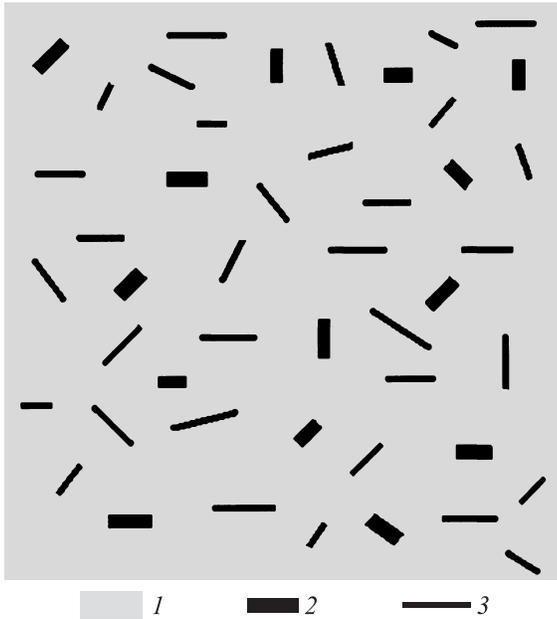


Рис. 1. Схематическое изображение структуры углеродного каркаса биоуглеродной матрицы дерева бука, полученной при $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$. 1 — аморфная фаза, 2 — „графитовые осколки“, 3 — двумерные слои графита типа графенов. Масштаб частиц, объемы аморфной фазы и нанокристаллитов выбраны произвольно.

на основе экспериментальных значений для фоновых теплопроводностей их каркасов χ^0 , теплоемкостей C_p , скоростей звука v и плотностей этих биоуглеродных материалов,

$$l = 3\chi^0 / C_p \cdot v. \quad (1)$$

Полученные значения $l(T)$ в районе 200–300 К оказались близкими к размерам D_1 , характерным для „графитовых осколков“, находящихся в каркасах этих биоуглеродных матриц. Подобных расчетов $l(T)$ для биоуглеродных матриц бука из-за отсутствия данных о его теплоемкости пока не проводилось.

Исходя из указанного выше перед настоящим исследованием стояли две основные задачи.

1) Измерить в интервале 80–300 К теплоемкость $C_p(T)$ образцов биоуглеродной матрицы бука, полученных при $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$.

2) Рассчитать для этих образцов для того же интервала температур по формуле (1) длину свободного пробега фононов с помощью полученных на эксперименте величин $C_p(T)$ и литературных данных для $\chi^0(T)$, v и их плотности.

2. Образцы для исследования, методика измерений

Для измерения $C_p(T)$ в работе были использованы полученные при $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ образцы биоуглеродной матрицы бука (BE-C-1000), на которых нами ранее были проведены измерения теплопроводности, удель-

ного электросопротивления и рентгеноструктурные исследования [4]. Методика приготовления образцов описана в [4]. Средняя плотность углеродного каркаса $\sim 1.4 \text{ g/cm}^3$, а пористость $\sim 60 \text{ vol.}\%$. Согласно рентгеноструктурным данным [4], величины D_1 и D_2 для него составляли соответственно 12 и 24–26 Å.

Измерение $C_p(T)$ проводилось в интервале 80–300 К на автоматическом адиабатическом калориметре [17]. Полученные значения $C_p(T)$ относятся к фоновой теплоемкости. Вклад от электронной составляющей теплоемкости был пренебрежимо мал [18].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Теплоемкость. На рис. 2 (кривая 1) представлены полученные экспериментальные значения $C_p(T)$ для образца BE-C-1000, а на рис. 3 — эти же данные, пересчитанные в логарифмическом масштабе (1). Там же для сравнения приведены температурные зависимости теплоемкостей, полученные экспериментально для графита (2) [19,20] и вычисленные теоретически для графенов (3) [21]. На основании данных рис. 3 можно сделать два заключения.

1) Во всем исследованном интервале температур 80–300 К теплоемкость биоуглеродной матрицы бука больше, чем $C_p(T)$ графита и графенов.

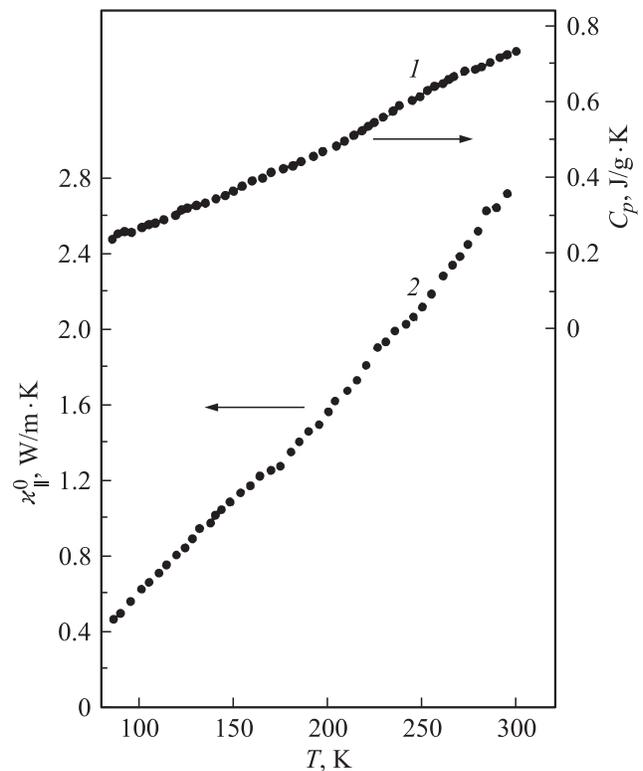


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости при постоянном давлении C_p (1) и фоновой теплопроводности углеродного каркаса χ_{\parallel}^0 (2) для BE-C-1000.

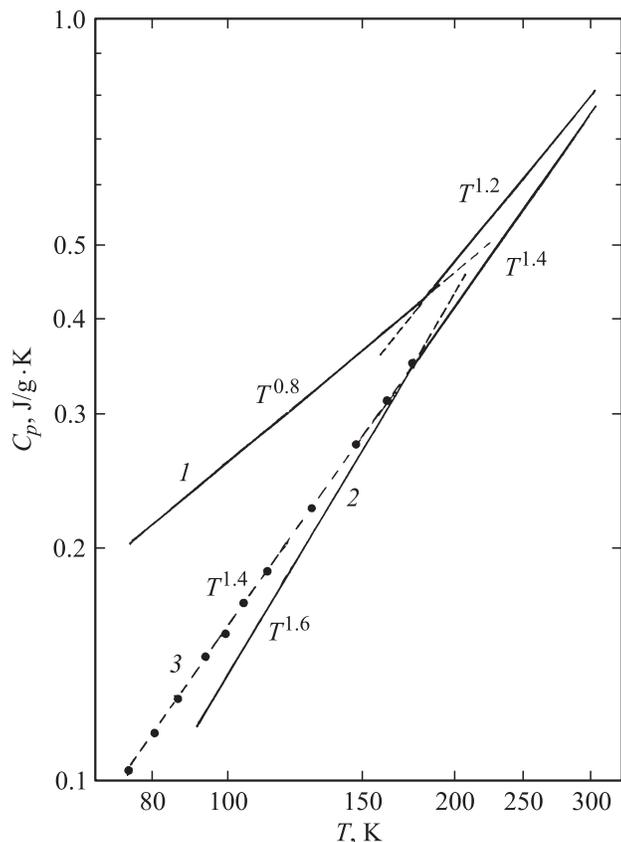


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости C_p образцов ВЕ-С-1000 (1), графита [19,20] (2) и расчетные значения для графенов [21] (3).

2) В достаточно широком интервале температур (90–180 К) C_p биоуглеродной матрицы бука у образца ВЕ-С-1000 возрастает по закону $C_p \sim T^{0.8}$ (что близко к линейной зависимости теплоемкости от температуры).

Остановимся более подробно на обсуждении этого факта. Линейная по температуре зависимость фононной теплоемкости в области низких, средних и высоких температур наблюдается: 1) в тонких пленках и слоистых кристаллических телах при наличии в них изгибных колебаний [22–24]; 2) в углеродных нанотрубках, ориентированных вдоль одного направления [25]; 3) для одномерных систем в области низких температур [18]; 4) в графенах при высоких температурах ($T > 500$ К) [26].

Поскольку теплоемкость углеродного каркаса биоуглеродной матрицы бука наряду с аморфным углеродом определяется нанокристаллитами, состоящими из „графитовых осколков“ и двумерных графитовых пластин типа графенов, мы более подробно рассмотрим литературные данные о поведении теплоемкости графита и графенов в области интересующих нас температур 80–300 К.

Теплоемкость объемного графита при очень низких температурах может возрастать по закону $C \sim T^3$, а при более высоких, но все же достаточно низких температурах (до ~ 60 К) изменяться как $C \sim T^2$ [18,20].

В интервалах 80–180 и 180–300 К температурную зависимость C графита можно представить соответственно в виде $C \sim T^{1.6}$ и $T^{1.4}$ ([19,20] и рис. 3). Авторы работы [25] ответственными за линейную температурную зависимость теплоемкости в области 4–300 К в пучке графитовых нанотрубок, ориентированных вдоль одного направления, с размерами отдельных нанотрубок 30 нм в диаметре, считают свернутые графеновые слои. Однако, согласно нашей графической обработке данных работы [21], в которой проведен теоретический расчет величины теплоемкости графенов в области температур 80–200 К, их теплоемкость не подчиняется линейной зависимости, а изменяется как $C \sim T^{1.4}$ (рис. 3, кривая 3). Следует отметить также, что теплоемкость измеренных нами образцов ВЕ-С-1000 превышает по величине C_p графита [19,20] и графитовых нанотрубок [25], а также значения теоретически вычисленной теплоемкости графенов [21] (рис. 3).

Из имеющихся в настоящее время недостаточных для серьезного анализа данных о поведении теплоемкости графенов сложно сделать однозначное заключение, влияют ли нанокристаллиты типа графенов, имеющиеся в углеродном каркасе биоуглеродной матрицы бука, на поведение ее теплоемкости. Как видно из рис. 3, в области температур 200–300 К C_p графита и ВЕ-С-1000 близки как по величине, так и по характеру температурных зависимостей. Однако и здесь делать серьезные заключения о том, что в этой области температур „графитовые осколки“ углеродного каркаса матрицы определяют поведение $C_p(T)$ образца ВЕ-С-1000, еще преждевременно. После проведенного выше анализа литературных данных можно прийти к заключению, что вопрос о причинах появления близкой к линейной температурной зависимости C_p в интервале 90–180 К в образцах ВЕ-С-1000 остается пока что открытым.

3.2. Расчет длины свободного пробега фононов. Расчет длины свободного пробега фононов в биоуглеродной матрице бука ВЕ-С-1000 проводился по формуле (1) для случая, когда тепловой поток и звук были направлены вдоль пустых каналов матрицы, поэтому все физические параметры, использованные в расчете, сопровождаются значком (\parallel). Данные $\chi_{\parallel}^0(T)$ для ВЕ-С-1000 мы заимствовали из нашей работы [4] (кривая 2 на рис. 2), а значения для v взяли из [9,10]. Расчет проводился для двух значений v_{\parallel} : $4.75 \cdot 10^5$ и $5 \cdot 10^5$ см/с. Величина плотности углеродного каркаса матрицы была выбрана равной ~ 1.4 г/см³ [4].

На рис. 4 приведены полученные в результате расчета значения для длины свободного пробега фононов $l_{\parallel}(T)$. Согласно данным рис. 4, для интервала 90–170 К $l_{\parallel} \sim T^{0.6}$, а затем рост l_{\parallel} с температурой замедляется и в интервале 170–300 К $l_{\parallel} \sim T^{0.17}$. В области 200–300 К l_{\parallel} выходит на среднее значение ~ 15 Å (рис. 4), что близко к величине 12 Å, полученной из рентгеноструктурных исследований [4] для размеров нанокристаллитов „графитовых осколков“, принимающих участие в формировании структуры углеродного каркаса биоуглеродной

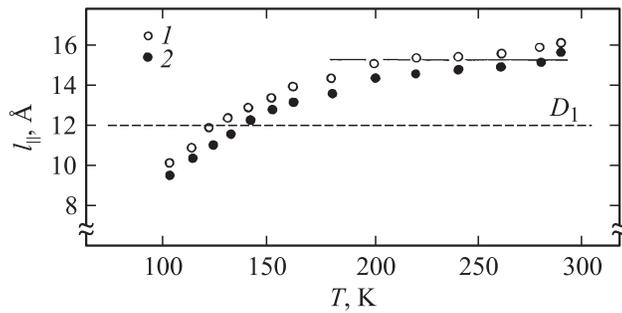


Рис. 4. Температурные зависимости длины свободного пробега фононов $l_{||}$ для BE-C-1000, рассчитанные при значениях $v_{||} = 4.75 \cdot 10^5$ (1) и $5 \cdot 10^5$ cm/s (2) [9,10]. D_1 — размеры наночастиц „графитовых осколков“ в углеродном каркасе образца BE-C-1000, определенные с помощью рентгеноструктурных измерений [4].

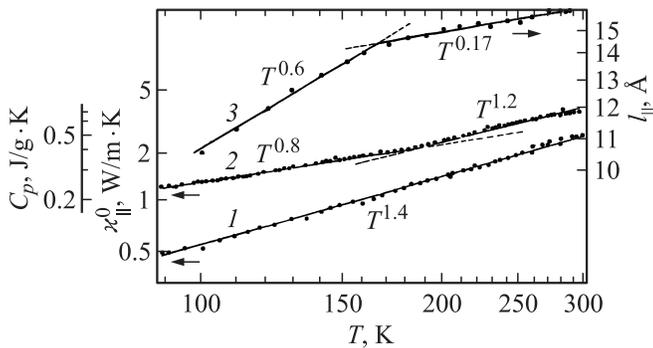


Рис. 5. Температурные зависимости $\chi_{||}^0$ (1), C_p (2) и $l_{||}$ (3), построенные в логарифмическом масштабе для BE-C-1000.

матрицы бука (см. также рис. 1). Здесь мы наблюдаем „размерный эффект“, когда длина свободного пробега фононов начинает ограничиваться размерами частиц в материале, на которых они рассеиваются. Подобный эффект, как отмечалось во Введении, был обнаружен нами в биоуглеродных матрицах белого эвкалипта, сапели и белой сосны [5–7].

Не совсем „классическое“ поведение для температурной зависимости $l_{||}(T)$, замеченное нами ранее у биоуглеродных матриц сапели и белой сосны [6,7], наблюдается и у биоуглеродной матрицы бука. Длина свободного пробега фононов у нее не возрастает с понижением температуры после „плато“ в районе 200–300 К, как это происходит у большинства твердых тел [27,28], а, наоборот, уменьшается по величине.

3.3. Замечания относительно температурной зависимости теплопроводности углеродного каркаса биоуглеродной матрицы бука. В [4] было показано, что теплопроводность углеродного каркаса биоуглеродной матрицы бука (BE-C-1000) в интервале температур 80–300 К возрастает приблизительно по закону $\chi_{||}^0 \sim T^{1.4}$ (рис. 5, кривая 1). На рис. 5 приведен сводный график данных для $\chi_{||}^0(T)$, $C_p(T)$ и $l_{||}(T)$, полученных для об-

разцов BE-C-1000 в [4] и настоящей работе. Из анализа этих данных следует, что, согласно формуле (1) ($\chi_{||}^0(T) \sim C_p(T)l_{||}(T)v_{||}(T)$), для области температур 90–180 К суммарная температурная зависимость параметров, входящих в ее правую часть ($C_p \sim T^{0.8}$, $l_{||} \sim T^{0.6}$, $v_{||} = \text{const}$), будет составлять $\sim T^{1.4}$, как и для $\chi_{||}^0 \sim T^{1.4}$. Для области температур 180–300 К суммарная температурная зависимость этих же параметров будет $C_p \sim T^{1.2}$, $l_{||} \sim T^{0.17}$, $v_{||} = \text{const}$ и составит $\sim T^{1.37}$, что опять-таки близко к температурной зависимости теплопроводности $\chi_{||}^0 \sim T^{1.4}$ для этого интервала температур. Таким образом, температурную зависимость $\chi_{||}^0(T)$ для интервала температур 80–300 К для углеродного каркаса биоуглеродной матрицы бука, приготовленной при $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$, удалось объяснить с помощью простой классической формулы для теплопроводности твердых тел.

4. Заключение

В работе в интервале температур 80–300 К впервые измерена теплоемкость при постоянном давлении у биоуглеродной матрицы дерева бука, полученной при температуре карбонизации 1000°C . Оказалось, что в достаточно широкой области температур (90–180 К) теплоемкость возрастает с температурой по закону $C_p \sim T^{0.8}$. Однако пока не выяснено, какой из физических механизмов может быть ответственным за близкую к линейной температурную зависимость $C_p(T)$ исследованной биоуглеродной матрицы бука.

С помощью полученных данных по теплоемкости, наших предыдущих результатов по теплоемкости и заимствованных из литературы сведений о скорости звука для биоуглеродной матрицы бука, полученной при $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$, вычислена длина свободного пробега фононов для случая, когда тепловой поток и звук направлены вдоль канальных пор биоуглеродной матрицы.

Показано, что в интервале температур 200–300 К среднее значение вычисленной длины свободного пробега фононов равно $\sim 15 \text{ \AA}$, что близко по величине к размерам нанокристаллитов — „графитовых осколков“, которые принимают участие в формировании углеродного каркаса исследованной биоуглеродной матрицы бука. Размеры указанных выше нанокристаллитов были определены нами ранее на основании рентгеноструктурных исследований и оказались равными $\sim 12 \text{ \AA}$. Таким образом, наблюдался так называемый „размерный эффект“, когда длина свободного пробега фононов ограничивается размерами частиц, формирующих исследуемый материал.

Показано, что наблюдаемая в эксперименте в интервале 80–300 К температурная зависимость $\chi_{||}^0(T)$ углеродного каркаса биоуглеродной матрицы бука, приготовленной при $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$, хорошо объясняется с помощью простой классической формулы для теплопроводности твердых тел.

Авторы выражают благодарность профессору К.Т. Faber (Department of Materials and Engineering Robert R. McCormick School of Engineering and Applied Science, Northwestern University, Campus Drive, Evanston, USA) за предоставление образцов для исследования.

Список литературы

- [1] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, J. Mucha, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. *ФТТ* **48**, 415 (2006).
- [2] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, T.E. Wilkes, K.T. Faber. *ФТТ* **50**, 2150 (2008).
- [3] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, J. Mucha, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez. *ФТТ* **51**, 1909 (2009).
- [4] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, T.E. Wilkes, K.T. Faber. *ФТТ* **52**, 1045 (2010).
- [5] Л.С. Парфеньева, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, D. Wlosewicz, Н. Misiorek, A. Jezowski, J. Mucha, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria, A.I. Krivchikov. *ФТТ* **48**, 1938 (2006).
- [6] Л.С. Парфеньева, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, D. Wlosewicz, Н. Misiorek, Cz. Sulkowski, A. Jezowski, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez. *ФТТ* **51**, 2123 (2009).
- [7] И.А. Смирнов, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, D. Wlosewicz, Н. Misiorek, A. Jezowski, T.E. Wilkes, K.T. Faber. *ФТТ* **51**, 2135 (2009).
- [8] A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, P. Gonzalez, C. Domínguez, V. Fernandez-Quero, M. Singh. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **1**, 56 (2004).
- [9] С.Е. Byrne, D.C. Nagle. *Carbon* **35**, 259 (1997).
- [10] С.Е. Byrne, D.C. Nagle. *Carbon* **35**, 267 (1997).
- [11] P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl. *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**, 1961 (1998).
- [12] A.K. Kercher, D.C. Nagle. *Carbon* **40**, 1321 (2002).
- [13] A.K. Kercher, D.C. Nagle. *Carbon* **41**, 15 (2003).
- [14] В.Е. Warren. *Phys. Rev.* **59**, 693 (1941).
- [15] А.И. Китайгородский. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. Изд-во технико-теорет. лит., М.—Л. (1952). 588 с.
- [16] А. Гинье. Рентгенография кристаллов. ГИФМЛ, М. (1961). 604 с.
- [17] D. Wlosewicz, T. Plackowski, K. Rogalski, *Cryogenics* **32**, 265 (1992).
- [18] L.X. Benedict, S.G. Louie, M.L. Cohen. *Solid State Commun.* **100**, 177 (1996).
- [19] Л.А. Новицкий, И.Г. Кожевников. Теплофизические свойства материалов при низких температурах. Справочник. Машиностроение, М. (1975). С. 144.
- [20] W. De Sorba, W.W. Tyler. *J. Chem. Phys.* **21**, 1660 (1953).
- [21] N. Mounet, N. Marzari. *Phys. Rev. B* **71**, 205 214 (2005).
- [22] И.М. Лифшиц. *ЖЭТФ* **22**, 471 (1952).
- [23] И.М. Лифшиц. *ЖЭТФ* **22**, 475 (1952).
- [24] Э.Е. Андерс, Б.Я. Сухаревский, Л.С. Шестаченко. *ФНТ* **5**, 783 (1979).
- [25] W. Yi, L. Lu, Zhang Dian-lin, Z.W. Pan, S.S. Xie. *Phys. Rev. B* **59**, R9015 (1999).
- [26] K.V. Zakharchenko, M.I. Katsnelson, A. Fasolino. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 046 808 (2009).
- [27] В.С. Оскотский, И.А. Смирнов. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Наука, Л. (1972). 157 с.
- [28] Р. Берман. Теплопроводность твердых тел. Мир, М. (1979). 286 с.