

Теплоемкость и коэффициент термоэдс биоуглеродной матрицы дерева сапели

© Л.С. Парфеньева, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, D. Wlosewicz*, H. Misiorek*, Cz. Sulkowski*, A. Jezowski*, A.R. de Arellano-Lopez**, J. Martinez-Fernandez**

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

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

** Universidad de Sevilla, Sevilla, Spain

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

(Поступила в Редакцию 2 марта 2009 г.)

В интервале температур 80–300 К проведены измерения теплоемкости при постоянном давлении C_p , а при 5–300 К коэффициента термоэдс S биоуглеродной матрицы дерева сапели, полученной при температуре карбонизации 1000° С. По результатам измерения $C_p(T)$, наших предыдущих данных по фоновой теплопроводности и литературных сведений о скорости звука вычислена длина свободного пробега фононов $l(T)$ для этого материала. Показано, что в интервале температур 200–300 К $l \sim \text{const}$ и равна 11 Å, что совпадает с размерами нанокристаллитов („графитовых осколков“), принимающих участие в формировании углеродного каркаса биоуглеродной матрицы сапели. Установлено, что высокотемпературные участки $S(T)$ имеют линейный вид, характерный для диффузионной термоэдс для вырожденного состояния носителей заряда с одним типом носителей тока. Оценена величина анизотропии коэффициента термоэдс.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-03-91353 ННФ_а), программ Президиума РАН (П-03 и П-27) и Испанских проектов MAT 2007-30141-E и PET 2006-0658.

PACS: 65.60.+a, 65.90.+i

1. Введение

Настоящая работа является продолжением проводимого нами цикла исследований рентгеноструктурных, механических, электрических и тепловых (теплопроводность и теплоемкость) свойств биоуглерода [1–6].

Биоуглерод (в русскоязычной литературе его часто называют биоуглеродной матрицей, а в англоязычной — precursor, carbon template, carbon preform) является новым интересным физическим объектом и представляет собой аморфный высокопористый (до 75 vol.%) материал с канальным типом пор микронных размеров. Биоуглерод получают путем пиролиза (карбонизации) в токе аргона при определенной температуре T_{carb} различных типов дерева: тополя, сосны, бука, дуба, сапели и других неэкзотических и экзотических видов [7–10].

Исследования биоуглеродных матриц представляет интерес для практики [6,7] и фундаментальной физики твердого тела, поскольку многие их физические свойства не укладываются в рамки привычной картины, характерной для аморфных тел, и требуют для своего описания построения новой теории.

При исследовании рентгеноструктурных свойств биоуглеродных матриц белого эвкалипта [4], белой сосны [5] и сапели [6], полученных при $T_{\text{carb}} = 1000^\circ \text{C}$, было показано, что их углеродные каркасы формируются из аморфного углерода и наночастиц (нанокристаллитов), представляющих собой „графитовые осколки“ (с раз-

мерами $\sim 11\text{--}12 \text{ \AA}$) и беспорядочно ориентированные отдельные слои графита (с размерами $\sim 30\text{--}35 \text{ \AA}$). Причем первые являются основными кристаллическими образованиями в углеродных каркасах.

В [5] мы оценили размеры нанокристаллитов, формирующих углеродный каркас биоуглеродной матрицы белого эвкалипта, используя длину свободного пробега фононов, вычисленную с помощью экспериментальных значений для фоновой теплопроводности κ_{ph} , теплоемкости C и скорости звука v , с учетом плотности исследуемого материала

$$l = 3\kappa_{\text{ph}}/Cv. \quad (1)$$

Для биоуглеродной матрицы белого эвкалипта $l(T)$ оказалась постоянной в интервале температур 100–300 К и равной $\sim 13 \text{ \AA}$, что близко к величине 12 \AA для „графитовых осколков“ в этой биоуглеродной матрице. Провести подобные расчеты $l(T)$ для других биоуглеродных матриц не удалось из-за отсутствия данных для их теплоемкостей. Теплоемкость пока измерена лишь у биоуглеродной матрицы белого эвкалипта [4].

Для более глубокого понимания физической природы биоуглерода важны любые новые сведения о его электронной зонной структуре. Полезную информацию о параметрах электронной зонной структуры этого материала могут дать сведения о температурной зависимости его коэффициента термоэдс S . Пока что такие данные в

литературе отсутствуют. Перед настоящим исследованием, исходя из отмеченного выше, стояли две задачи.

1) Измерить в интервале температур 80–300 К теплоемкость еще одной биоуглеродной матрицы — матрицы сапели — и определить с помощью формулы (1) величину $l(T)$ в ней. Необходимые при расчете $l(T)$ данные для $\kappa_{\text{ph}}(T)$ и v имеются в литературе [6,8].

2) В интервале 5–300 К провести измерения $S(T)$ у биоуглеродной матрицы сапели. Это первое исследование $S(T)$ у биоуглерода.

2. Приготовление образцов, методики измерений

Теплоемкость при постоянном давлении и коэффициент термоэдс измерялись на образцах биоуглеродной матрицы сапели, исследованных в работе [6]. Измерения проводились на образцах SA-C-1000 (1) и SA-C-1000 (2), приготовленных при $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$ и ориентированных соответственно вдоль и поперек пустых „питательных“ каналов дерева сапели.

Приготовление образцов и их идентификация подробно описаны в работе [6]. Напомним основные „параметры“ этих образцов. У биоуглеродной матрицы сапели, полученной при $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$, наблюдаются два вида пустых каналов [11]: больших с диаметрами $\sim 108\ \mu\text{m}$ (около 11.5%) и небольших с диаметрами $\sim 9.5\ \mu\text{m}$ (около 54.6%). Пористость образцов составляет $\sim 63\ \text{vol.}\%$ [6], а плотность углеродного каркаса $\sim 1.6\ \text{g/cm}^3$, что укладывается в набор плотностей для аморфных форм углерода (стеклоуглерода, сажи и др. [12]) и биоуглеродных матриц тополя [2], сосны [6] и белого эвкалипта [8], полученных при $T_{\text{carb}} = 1000^\circ\text{C}$. Отметим еще раз, что исследованные образцы биоуглеродной матрицы сапели являются аморфными (рентгеноаморфными) материалами.

Измерение теплоемкости при постоянном давлении в интервале 80–300 К проводилось с помощью импульсного квазиабатического метода [13], а коэффициента термоэдс при 5–300 К — с помощью стандартной дифференциальной методики.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Теплоемкость. На рис. 1 приведены полученные экспериментальные значения для $C_p(T)$ образца SA-C-1000 (1) для области 80–300 К. Для расчета по формуле (1) длины свободного пробега фононов $l(T)$ в биоуглеродной матрице сапели кроме данных для теплоемкости необходимо иметь еще сведения о фоновой теплопроводности и скорости звука ее углеродного каркаса.

Данные о теплоемкости углеродного каркаса биоуглеродной матрицы сапели $\kappa_{\text{ph}}(T)$ мы заимствовали из нашей работы [6] (рис. 2). Теплопроводность $\kappa_{\text{ph}}(T)$

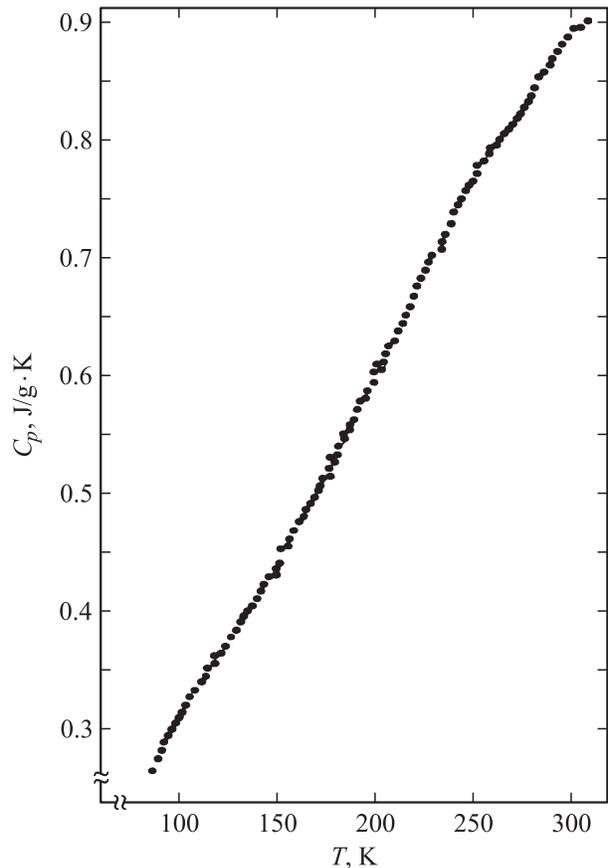


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости биоуглеродной матрицы сапели образца SA-C-1000 (1).

соответствует измеренной в эксперименте теплопроводности образца с учетом его пористости. Такой учет был проведен в [6] по формуле (2) из [14]

$$\kappa^{\text{exp}} = \kappa^0(1-p)\sqrt{1-p}, \quad (2)$$

где p — величина пористости (для биоуглеродной матрицы сапели $p = 0.63$), κ^{exp} и κ^0 — соответственно теплопроводности без и с учетом пористости образца. Как отмечалось выше, $\kappa^0 = \kappa_{\text{ph}}$.

На рис. 2 приведены данные κ_{ph} , полученные при измерении теплопроводности вдоль и поперек пустых „питательных“ каналов дерева сапели. Таким образом, при расчете длины свободного пробега фононов по формуле (1) мы можем получить значения для $l(T)$ как вдоль (l_{\parallel}), так и поперек (l_{\perp}) каналов в образцах. Однако для таких расчетов нам необходимо иметь еще и данные для скорости звука, полученные также вдоль (v_{\parallel}) и поперек (v_{\perp}) каналов в образце. Здесь мы столкнулись с некоторыми трудностями. К сожалению, сведения о v биоуглеродной матрицы сапели в литературе отсутствуют, и нам пришлось воспользоваться данными для v_{\parallel} и v_{\perp} , имеющимися в литературе для биоуглеродной матрицы тополя: $v_{\parallel} = 4.75 \cdot 10^5$, а $v_{\perp} = 3.3 \cdot 10^5\ \text{cm/s}$ [8]. Остается надеяться, что при этом мы не внесли существенной ошибки при определении величин l_{\parallel} и l_{\perp} .

у биоуглеродной матрицы сапели, результаты расчета которых по формуле (1) приведены на рис. 3.

Из данных рис. 3 видно следующее.

1) Во всем исследованном интервале температур 80–300 К величины l_{\parallel} и l_{\perp} близки между собой. $C_p(T)$ по своей природе изотропна. Однако, как было показано в [6], теплопроводность биоуглеродной матрицы анизотропна. Причем величина анизотропии $\beta = \chi_{\parallel}^0 / \chi_{\perp}^0$ в интервале 50–300 К изменяется от 1.3 до 1.6 (рис. 4). Исходя из отмеченного выше можно заключить, что анизотропия в поведении теплопроводности может быть обусловлена только лишь анизотропией в скорости звука. В расчетах $l(T)$ мы воспользовались литературными данными для скорости звука биоуглеродной матрицы тополя [8], величина анизотропии v у которой при 300 К $v_{\parallel} / v_{\perp}$ составляла ~ 1.53 , что очень хорошо объясняет анизотропию теплопроводности, обнаруженную у биоуглеродной матрицы сапели ($\chi_{\parallel} / \chi_{\perp}$ при 300 К равна 1.6) (рис. 4).

2) Средние значения для $l(T)$ в интервале ~ 200 –300 К равны $\sim 11 \text{ \AA}$, что совпадает с размерами нанокристаллитов („графитовых осколков“), принимающих участие в формировании углеродного каркаса

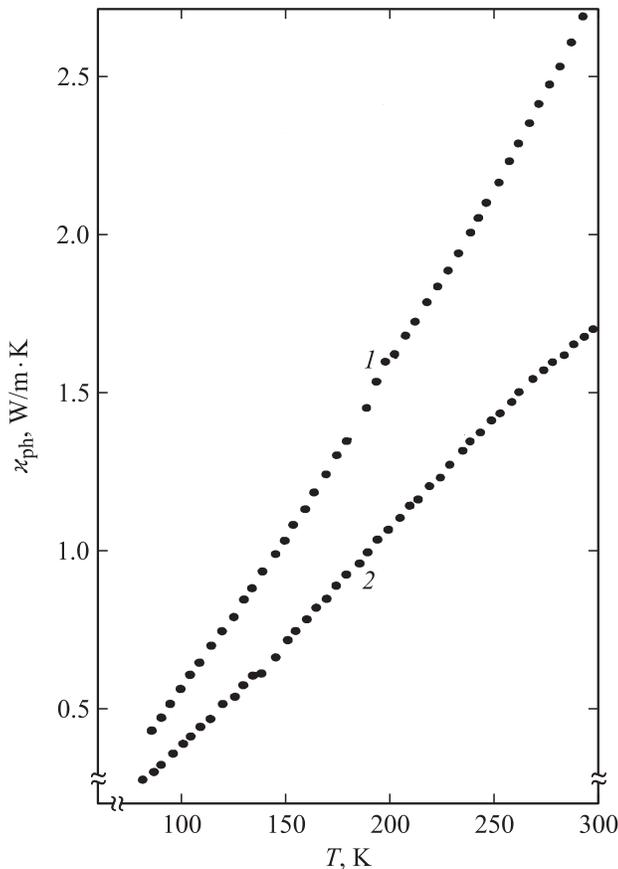


Рис. 2. Температурные зависимости фоновой теплопроводности углеродного каркаса биоуглеродной матрицы сапели. 1 — для образца SA-C-1000 (1) (χ_{\parallel}^0); 2 — для образца SA-C-1000 (2) (χ_{\perp}^0) [6].

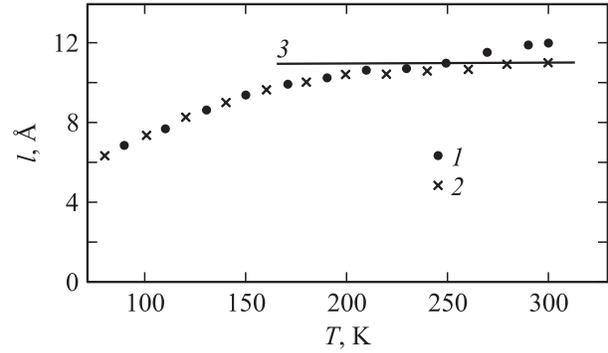


Рис. 3. Температурная зависимость длин свободного пробега фононов биоуглеродной матрицы сапели. 1 — $l_{\parallel}(T)$ для образца SA-C-1000 (1), 2 — $l_{\perp}(T)$ для образца SA-C-1000 (2), 3 — среднее значение $l(T)$ для интервала 200–300 К.

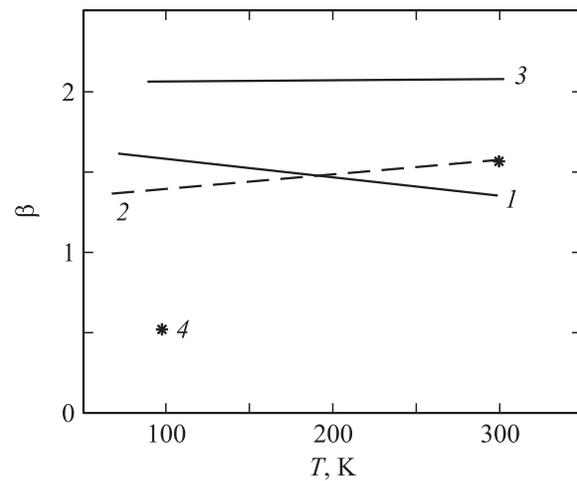


Рис. 4. Величина анизотропии β коэффициента термоэдс $S_{\perp} / S_{\parallel}$ (1), фоновой теплопроводности $\chi_{\parallel}^0 / \chi_{\perp}^0$ [6] (2) и электропроводности $\sigma_{\parallel}^0 / \sigma_{\perp}^0$ [6] (3) углеродного каркаса биоуглеродной матрицы сапели. 4 — анизотропия скорости звука $v_{\parallel} / v_{\perp}$ биоуглеродной матрицы тополя [8].

биоуглеродной матрицы сапели [6]. Здесь наблюдается „размерный эффект“, когда длина свободного пробега фононов ограничивается размерами частиц, на которых они рассеиваются. Подобный эффект был обнаружен нами и в биоуглеродной матрице белого эвкалипта [5].

3) Не совсем „классическое“ поведение наблюдается в температурных зависимостях $l_{\parallel}(T)$ и $l_{\perp}(T)$. Длины свободного пробега фононов не возрастают с понижением температуры после „плато“ в районе 200–300 К, как это имеет место у большинства твердых аморфных тел [15,16], а, наоборот, уменьшаются по величине.

3.2. Коэффициент термоэдс. На рис. 5, а, б приведены данные для температурной зависимости коэффициента термоэдс образцов SA-C-1000 (1) (S_{\parallel}) и SA-C-1000 (2) (S_{\perp}) биоуглеродной матрицы сапели. В интервале температур 35–300 К (для об-

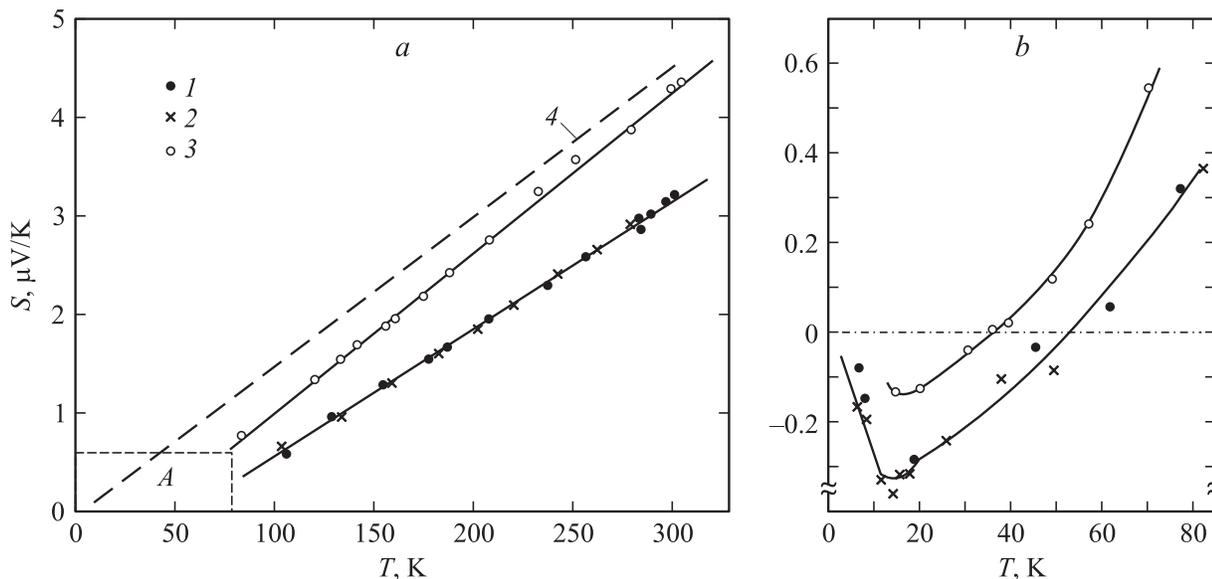


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициентов термоэдса биоуглеродной матрицы сапели для различных образцов. 1, 2 — SA-C-1000 (1) ($S_{||}$, два измерения на разных образцах из партии SA-C-1000 (1)), 3 — SA-C-1000 (2) (S_{\perp}). 4 — термоэдс нанопористого углерода для образцов, полученных из поликристаллических карбидов SiC и TiC путем химического удаления из них Si и Ti [17,18]. *a* и *b* — соответственно высоко- и низкотемпературные (область *A* на части *a*) данные для $S_{||}(T)$ и $S_{\perp}(T)$ биоуглеродной матрицы сапели.

разца SA-C-1000 (2)) и 50–300 К (для образцов SA-C-1000 (1)) термоэдс имеет знак „плюс“ (дырочная проводимость). При понижении температуры (меньше указанного нижнего предела для обоих образцов) знак термоэдса изменялся на „минус“ (электронная проводимость). На высокотемпературных участках $S_{||}(T)$ и $S_{\perp}(T)$ имеет линейный вид, характерный для диффузионной термоэдса для вырожденного состояния носителей заряда с одним типом носителей тока [17].

Для сравнения на рис. 5 приведены данные для коэффициента термоэдса нанопористого углерода [17], для образцов, полученных из поликристаллических карбидов SiC и TiC путем химического удаления из них Si и Ti [18]. Видно, что характер поведения $S(T)$ у аморфного биоуглерода и аморфного нанопористого углерода идентичен, как это наблюдалось ранее при исследовании их рентгеноструктурных свойств, электропроводности и теплопроводности [3,5,6].

Как видно из рис. 5, у биоуглеродной матрицы сапели во всем исследованном интервале температур $S_{\perp} > S_{||}$. Мы оценили величину анизотропии термоэдса $S_{\perp}/S_{||}$. В интервале температур 100–300 К она изменяется в пределах 1.65–1.3, что близко к величине анизотропии теплопроводности в этом материале [6] (рис. 4).

4. Заключение

По результатам проведенных исследований теплоемкости (при 80–300 К) и коэффициента термоэдса (при 5–300 К) образцов биоуглеродной матрицы сапели, при-

готовленных при $T_{\text{carb}} = 1000^{\circ}\text{C}$, можно сделать следующие выводы.

1) С помощью полученных данных по теплоемкости, наших предыдущих результатов по теплопроводности [6] и заимствованных из литературы сведений о скорости звука [8] для биоуглеродной матрицы сапели вычислены длины свободного пробега фононов $l_{||}(T)$ и $l_{\perp}(T)$ для случаев, когда тепловой поток (при измерении $\chi(T)$) и звук (при определении ν) направлены соответственно вдоль и поперек пустых „питательных“ каналов дерева сапели.

2) Показано, что в интервале температур 80–250 К $l_{||}(T) = l_{\perp}(T)$ и при 200–300 К равны 11 Å, что совпадает с размерами нанокристаллитов („графитовых осколков“), принимающих участие в формировании углеродного каркаса биоуглеродной матрицы сапели. Размеры нанокристаллитов были оценены нами ранее [6] на основании рентгеноструктурных исследований.

3) Коэффициенты термоэдса измерены на образцах, ориентированных вдоль $S_{||}$ и поперек S_{\perp} каналов дерева сапели. Установлено, что высокотемпературные участки $S_{||}(T)$ и $S_{\perp}(T)$ имеют линейный вид, характерный для диффузионной термоэдса в случае вырожденного состояния носителей заряда с одним типом носителей тока.

4) На температурных зависимостях $S_{||}(T)$ и $S_{\perp}(T)$ при понижении температуры с 300 до 35–50 К обнаружена смена знака с „плюса“ на „минус“. Оценена величина анизотропии коэффициента термоэдса β ($\beta = S_{\perp}/S_{||}$). В интервале температур 100–300 К она составляет 1.66–1.3, что близко к значениям для анизотропии теплопроводности в этом материале.

Список литературы

- [1] Б.К. Кардашев, Ю.А. Буренков, Б.И. Смирнов, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. *ФТТ* **47**, 860 (2005).
- [2] B.K. Kardashev, B.I. Smirnov, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. *Mater. Sci. Eng. A* **442**, 444 (2006).
- [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, F.M. Varela-Feria. *ФТТ* **48**, 415 (2006).
- [4] 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).
- [5] 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).
- [6] 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).
- [7] 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).
- [8] C.E. Byrne, D.C. Nagle. *Carbon* **35**, 259; 267 (1997).
- [9] P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl. *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**, 1961 (1998).
- [10] A.K. Kercher. D.C. Nagle. *Carbon* **40**, 1321 (2002).
- [11] F.M. Varela-Feria. Ph. D. Thesis. Universidad de Sevilla (2004).
- [12] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоиздат, М. (1991). 1232 с.
- [13] D. Wlosewicz, T. Plackowski, K. Rogalski. *Criogenics* **32**, 265 (1992).
- [14] Е.Я. Литовский. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **16**, 559 (1980).
- [15] В.С. Оскотский, И.А. Смирнов. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Наука, Л. (1972). 157 с.
- [16] Р. Берман. Теплопроводность твердых тел. Мир, М. (1979). 286 с.
- [17] В.В. Попов, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. *ФТТ* **44**, 758 (2002).
- [18] С.К. Гордеев, А.В. Варганова. *ЖПХ* **66**, 1080; 1375 (1994).