19

Теплоемкость био-SiC и экокерамики SiC/Si, приготовленных на основе дерева белого эвкалипта, бука и сапели

© И.А. Смирнов¹, Б.И. Смирнов¹, Т.С. Орлова¹, D. Wlosewicz², A. Hackemer², H. Misiorek², J. Mucha², A. Jezowski², J. Ramirez-Rico³, J. Martinez-Fernandez³

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 — ICMS Universidad de Sevilla-CSIC,

Sevilla, Spain

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

(Поступила в Редакцию 13 июня 2012 г.)

В интервале температур 5–300 К измерена теплоемкость при постоянном давлении C_p у биокарбида кремния, полученного на основе дерева бука (био-SiC(BE)), а при 80–300 К — у сапели (био-SiC(SA)) и экокерамик SiC/Si, приготовленных из бука, сапели и белого эвкалипта. Показано, что в био-SiC(BE) существенный вклад в измеренную теплоемкость вносит поверхностная теплоемкость, величина которой уменьшается с ростом температуры. В экокерамиках небольшой вклад в теплоемкость от поверхностной теплоемкости обнаружен лишь в SiC/Si(SA), имеющей достаточно большую величину пористости. Проводится обсуждение полученных экспериментальных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ президиума РАН (П-20), проекта Мари Кюри PIIF-GA-2008-908419, проекта университета Севильи (Испания) P09-TEP-5152, проекта Министерства науки и высшего образования Польши NN202259939 и в рамках двустороннего соглашения между Польской и Российской академиями наук.

1. Введение

Настоящая работа продолжает проводимое нами комплексное исследование физических свойств нового класса материалов — биокарбида кремния (био-SiC) и экокерамик (биокомпозитов) SiC/Si, которые получают в рамках активно развивающегося направления в материаловедении твердых тел — превращения различных типов дерева в карбид кремния [1,2].

Методика приготовления этих материалов подробно описана в литературе [3–8]. Здесь мы приведем лишь ее краткую схему.

Выбранное для эксперимента дерево (бук, сапель, белый эвкалипт, сосна, тополь и др.) подвергается пиролизу (обугливанию) в токе аргона при температурах от 400 до 2500°С. В результате этого процесса образуется высокопористый биоуглерод с пустыми каналами микронных размеров, соответствующими сетке "питательных" каналов дерева и ориентированными преимущественно вдоль направления его роста. Затем в полученный биоуглерод в вакууме проводится инфильтрация расплавленного кремния, в результате химической реакции которого с углеродом образуется высокопористый β -SiC. Избыточный Si, располагающийся в его каналах, плюс β -SiC формируют экокерамику SiC/Si. Высокопористый, сильнолегированный био-SiC получают путем удаления из SiC/Si химическим путем кремния.

Ранее нами в интервале температур 5–300 К и частично при T > 300 К были исследованы удельное электросопротивление (ρ), теплопроводность (\varkappa), термоэдс (S) образцов био-SiC и SiC/Si, приготовленных на основе дерева белого эвкалипта, бука и сапели (см. [9–11] и литературные ссылки в них на наши работы).

В [12,13] в области температур 3.5–65 К мы измерили также и теплоемкость био-SiC и SiC/Si, приготовленных на основе дерева белого эвкалипта (био-SiC(WE), SiC/Si(WE)), и обнаружили, что при этих температурах в измеренную на эксперименте теплоемкость $C_p^{\text{exp}}(T)$ заметный вклад вносит поверхностная теплоемкость $C_p^{\text{suff}}(T)$. Наиболее сильный эффект был обнаружен в высокопористом био-SiC(WE).

Представляло интерес выяснить 1) является ли существование при низких температурах (5–60 K) поверхностной теплоемкости характерной особенностью для всех представителей "семейства" высокопористых био-SiC, а также менее пористых экокерамик SiC/Si и 2) как будет вести себя $C_p^{\rm surf}$ в этих материалах при более высоких температурах (80–300 K). Получение ответов на эти вопросы и являлось целью настоящей работы. Предполагалось провести измерения теплоемкости у двух биокарбидов кремния, полученных на основе дерева бука (био-SiC(BE)) и сапели (био-SiC(SA)), а также у экокерамик SiC/Si на основе бука, сапели и белого эвкалипта.

Необходимо отметить, что оценка величины и характера поведения с температурой C_p^{surf} представляет фундаментальный интерес для физики твердого тела, а знание величины C_p^{exp} рассмотренных выше материалов может иметь и прикладное значение при тепловых рас-

четах приборов, которые могут быть сконструированы на их основе.

Приготовление образцов, методика измерений

Как было отмечено во Введении, в качестве объектов для исследования теплоемкости были выбраны образцы био-SiC(BE) и (SA), а также SiC/Si(BE), (SA) и (WE). Все образцы были приготовлены по методике, описанной во Введении. Пиролиз и инфильтрация Si проводились соответственно при температурах 1000 и 1500°С. Образцы био-SiC(SA) и SiC/Si(SA) использовались нами ранее при измерениях на них $\rho(T)$, $\varkappa(T)$ и S(T)[9-11], а SiC/Si(WE) — при исследовании теплоемкости при низких температурах (3–65 K) [12]. Таким образом, в настоящей работе были приготовлены только лишь образцы био-SiC(BE) и SiC/Si(BE).

Пористость биокарбидов кремния P_{SiC} (с учетом поправок на ее величину [9,14]) составляла соответственно у био-SiC(SA) 52 [9], у био-SiC(BE) [15]] 41 vol.%.

Рентгенографические исследования, проведенные на аппарате ДРОН-2 (Си K_{α} -излучение), дали для образцов био-SiC(SA) [9] и био-SiC(WE) дифракционные картины, соответствующие кубическому β -SiC с параметром решетки ~ 4.358 Å. Его фаза была хорошо сформирована. В исследованных образцах полностью отсутствовал свободный Si.

Согласно рентгенографическим исследованиям, для образцов SiC/Si(SA) [10], SiC/Si(WE) [13] и SiC/Si(BE) были получены дифракционные картины, соответствующие смеси β -SiC (a = 4.358 Å) и Si (a = 5.430 Å). Обе фазы хорошо сформированы. Содержание кремния по рентгенометрической оценке (V_{SiC}) в образцах SiC/Si(SA), (WE) и (BE) составило соответственно 21 [10], 30 [13] и 30 vol.%, а эффективная пористость ($P_0 = P_{SiC} - V_{SiC}$) у них оказалась равной соответственно 31.8 и 11 vol.%. При оценке P_0 SiC/Si(WE) значение P_{SiC} для био-SiC(WE) [15] с учетом поправок [9,14] принималось равным 38 vol.%. Таким образом, согласно приведенным выше расчетам, к материалам с достаточно высокой величиной пористости можно отнести только лишь SiC/Si(SA).

Полезные сведения о микроструктуре, размерах пор и их конфигурации в биокарбидах и экокерамиках, подобных исследованным в настоящей работе, можно найти в литературе (см., например, [3,4,8,9,10,14,16,17]).

Измерение теплоемкости при 80–300 К проводилось на автоматическом адиабатическом калориметре [18], а для ее определения при 5–70 К использовался импульсный квазиадиабатический метод [19].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Био-SiC(BE), био-SiC(SA). На рис. 1–3 представлены экспериментальные температурные зависимо-



Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости C_p^{exp} образцов био-SiC(BE) (1) и β -SiC [20] (2) (низкотемпературный участок).

сти $C_p^{exp}(T)$ решеточных¹ теплоемкостей био-SiC(BE) и био-SiC(SA). Там же для сравнения приведены литературные данные для теплоемкости массивных образцов β -SiC ($C_p^m(T)$) [20]. Теплоемкость β -SiC исследовалась в ряде работ [20–24], однако, как нам кажется, наиболее надежные данные для нее были получены в [20].

Из рис. 1-3 следует, что

1) величина $C_p^{\exp}(T)$ у био-SiC(BE) в области низких температур (5–70 K) существенно больше значений для $C_p^m(T)$ (рис. 1);

2) в интервале 70–300 К $C_p^{\exp}(T)$ био-SiC(BE) до температуры $T_0 \sim 120$ К продолжает незначительно превышать значения $C_p^m(T)$, а затем при $T > T_0$ сравнивается с ней (рис. 2);

3) подобная картина наблюдается и для величины $C_p^{\exp}(T)$ био-SiC(SA) для температур 80–300 K с той лишь разницей, что совпадение ее со значением $C_p^m(T)$ сдвигается в область более высоких температур $(T_0 \sim 260 \text{ K})$ (рис. 3).

Рассмотренное выше поведение теплоемкости в обоих высокопористых биокарбидах кремния может быть связано с появлением в зависимостях $C_p^{\exp}(T)$ дополнительного вклада за счет поверхностной теплоемкости C_p^{surf} , как это имело место при исследовании теплоемкости био-SiC(WE) [12], в $C_p^{\exp}(T)$ которой существенный

¹ Электронные теплоемкости у исследованных в работе био-SiC и SiC/Si при 5–300 К пренебрежимо малы.



Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости C_p^{\exp} образцов био-SiC(BE) (1) и β -SiC [20] (2) (высокотемпературный участок). Объяснение T_0 см. в тексте статьи.



Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости C_p^{exp} образцов био-SiC(SA) (1) и β -SiC [20] (2). Объяснение T_0 см. в тексте статьи.



Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкостей образцов био-SiC(BE) (1 и 2) и био-SiC(WE) (3) [12]. $1 - C_p^{exp}$, $2 - \Delta C = C_p^{exp} - C_p^m$ (объяснение см. в тексте статьи). 3 -данные для C_p^{exp} и ΔC из [12].

вклад при низких температурах (3–60 K) вносили низкочастотные поверхностные фононные моды. В этом случае решеточную теплоемкость твердых тел для области низких температур, согласно [25–29], можно записать в виде

$$C_p^{\exp}(T) = ADT^3 + BGT^2, \tag{1}$$

где A и B — константы, D — объем кристалла, а G — удельная площадь внутренней свободной поверхности пористого образца. Первый член в (1) представляет дебаевский вклад в теплоемкость, а второй — вклад в нее от поверхностной теплоемкости $C_p^{\text{surf}}(T)$. Таким образом, величина C_p^{surf} при низких температурах должна изменяться как T^2 . Согласно [21], для теплоемкости массивного образца β -SiC в области низких температур выполняется зависимость $C_p^m \sim T^3$, а вклад в измеренную теплоемкость от $C_p^{\text{surf}}(T)$ отсутствует (или пренебрежимо мал).

На рис. 4 в логарифмическом масштабе для био-SiC(BE) приведены зависимости $C_p^{\exp}(T)$ и $\Delta C_p = C_p^{\exp} - C_p^m$, где величину C_p^m можно в первом приближении рассматривать как дебаевский вклад в общую теплоемкость, а ΔC_p как C_p^{surf} . Значения $C_p^{\exp}(T)$ и $\Delta C_p(T)$ из-за малой величины C_p^m при низких температурах не значительно отличаются друг от друга. Небольшое различие в них появляется лишь при увеличении температуры, где C_p^m немного возрастает.

Из рис. 4 видно, что при низких температурах, хотя и в достаточно узком интервале температур (~ 8–18 K), $C_p^{\text{surf}} \sim T^2$, как того требует теория [25–29] для температурной зависимости поверхностной теплоемкости (см. (1)). Подобный результат, но для более широкого интервала в области низких температур (3.5–20 K), был получен нами в [12] для теплоемкости био-SiC(WE). У этого материала величина C_p^{surf} также была пропорциональна T^2 и также объяснялась наличием вклада в C_p^{exp} от поверхностной теплоемкости.

Появление заметного вклада в $C_p^{\exp}(T)$ от $C_p^{surf}(T)$ типично для пористых материалов. Этот эффект при низких температурах был обнаружен в опалах [30], SiO₂-аэрогелях [31], пористых стеклах и малых кристаллах [29,32–34].

Обратим внимание еще на две интересные особенности в поведении теплоемкости исследованных био-SiC, которые можно увидеть из сравнения рис. 2 и 3.

1) Величина C_p^{surf} у био-SiC(SA) существенно выше, чем у био-SiC(BE).

2) Вклад поверхностной теплоемкости в $C_p^{\rm exp}$ заметен до достаточно высоких температур. Величина T_0 , как отмечалось ранее, составляет для био-SiC(SA) ~ 260 K, а для био-SiC(BE) ~ 120 K.

3.2. Экокерамика SiC/Si. На рис. 5 и 6 представлены температурные зависимости теплоемкостей экокерамик SiC/Si(SA), (BE) и (WE), полученные для интервала температур 80–300 К. Для сравнения на рис. 6 приведены низкотемпературные (3–60 K) данные для теплоемкости SiC/Si(WE) из [13]².

На основании анализа данных, представленных на рис. 5 и 6, можно сделать ряд выводов.

1) Теплоемкости экокерамик за счет наличия в них Si заметно превышают теплоемкости соответствующих био-SiC.

2) Теплоемкости образцов SiC/Si(WE) и (BE) близки между собой во всем исследованном интервале температур, но заметно ниже величины теплоемкости SiC/Si(SA). Возможно это связано с величинами их пористости. У SiC/Si(WE) и (BE) они близки между собой и равны соответственно 8 и 11 vol.%, а у SiC/Si(SA) пористость составляет ~ 31 vol.%, и поэтому в этой экокерамике может появиться дополнительный вклад в $C_p^{exp}(T)$ от поверхностной теплоемкости. Качественно это предположение подтверждается при проведении расчета теплоемкости по формуле (2), полученной для композитов [35],

$$C_{\rm comp}^{\rm calc} = \frac{1}{d_{\rm comp}} \left(V_{\rm Si} d_{\rm Si} C_p^{\rm Si} + V_{\rm SiC} d_{\rm SiC} C_p^{\rm SiC} \right).$$
(2)

Здесь $C_{\text{comp}}^{\text{calc}}$, d_{comp} — расчетные величины теплоемкости и плотности композита (в нашем случае SiC/Si(SA)),



Рис. 5. Температурные зависимости теплоемкостей образцов SiC/Si(SA) (1), био-SiC(SA) (2) и β -SiC (3) [20].



Рис. 6. Температурные зависимости теплоемкостей образцов SiC/Si(SA) (1), SiC/Si(BE) (2 и 3) (2 — данные настоящего эксперимента, 3 — из [13]) и SiC/Si(WE) (4).

² В [13] при подготовке рис. 1 нами была допущена ошибка. Данные для $C_p(T)$ SiC/Si(WE) следует увеличить на порядок. На других рисунках этой работы приведены правильные данные.

Мы приносим извинение читателям журнала ФТТ за эту ошибку.

Теплоемкость	кремния	[39]	l
--------------	---------	------	---

Т,К	$C_p^{ m Si}, \ { m J/g} \cdot { m K}$
300	0.259
200	0.556
100	0.714

 C_p^{Si} — теплоемкость кремния, $C_p^{\text{SiC}} = C_p^m$ — теплоемкость β -SiC, а d_{Si} , d_{SiC} , V_{Si} , V_{SiC} соответственно плотности и процентные вклады в общую теплоемкость от входящих в состав композита Si и SiC.

При расчете $C_{\text{comp}}^{\text{calc}}(T)$ (с учетом V_p — процентного вклада от пористости образца SiC/Si(SA), равного 31 vol.%) использовались следующие значения для величин, входящих в формулу (2): $d_{\text{comp}} \sim 2 \text{ g/cm}^3$ [36]; $d_{\text{SiC}} = 3.2$, а $d_{\text{Si}} = 2.33 \text{ g/cm}^3$ [37]; V_{Si} , V_{SiC} для SiC/Si(SA) составляли 21 и 48 vol.%; значения $C_p^{\text{SiC}} = C_p^m$ и C_p^{Si} использовались соответственно из работ [20] и [38] (см. также таблицу).

Мы провели расчет $C_{\rm comp}^{\rm calc}$ для кристаллической решетки SiC/Si(SA) при трех температурах: 100, 200 и 300 К (рис. 7) и обнаружили очень интересную особенность в поведении расчетных значений теплоемкости, полученных при этих температурах. Оказалось, что очень важно, какую величину теплоемкости карбида кремния C_p^{SiC} мы подставим в (2) — равную C_p^m для β -SiC из [20] или полученную экспериментально для био-SiC(SA) (рис. 3). Это особенно сильно повлияло на величину $C_{\rm comp}^{\rm calc}$, рассчитанную при низких температурах $(T \sim 100 \, \text{K})$ (рис. 7). Как видно из этого рисунка, наименьшее расхождение теории и эксперимента наблюдается при использовании для определения C_{comp} величины теплоемкости SiC, определенной из данных для био-SiC(SA), которая, как было показано в разделе 3.1, состоит из двух частей: $C_p^{exp} = C_p^{surf} + C_p^m$. Таким образом, можно



Рис. 7. Температурные зависимости $C_{\text{comp}}^{\text{exp}}/C_{\text{comp}}^{\text{calc}}$ для SiC/Si(SA). *1* и *2* соответственно — расчет $C_{\text{comp}}^{\text{calc}}(T)$ по формуле (2) с использованием данных для $C_p(T)$ β -SiC из [20] и экспериментальных значений для био-SiC(SA) из рис. 3.

сделать вывод, что в теплоемкость SiC/Si(SA) при низких температурах определенный вклад дает поверхностная теплоемкость.

4. Заключение

Приведем основные выводы, которые можно сделать на основании результатов, полученных в настоящей работе.

1) В интервале температур 5–300 К измерена теплоемкость при постоянном давлении у высокопористого биокарбида кремния, полученного на основе дерева бука (био-SiC(BE)), а при 80–300 К — у высокопористого биокарбида кремния сапели (био-SiC(SA)) и экокерамик SiC/Si, приготовленных из бука, сапели и белого эвкалипта.

2) Показано, что в измеренную теплоемкость био-SiC(BE) в области низких температур 5–60 К существенный вклад вносит поверхностная теплоемкость C_p^{surf} , связанная с низкочастотными поверхностными фононными модами исследуемого пористого материала.

3) Величина C_p^{surf} уменьшается с ростом температуры и стремится к нулю у био-SiC(BE) и био-SiC(SA) соответственно при $T_0 \sim 120$ и ~ 260 K.

4) У отмеченных выше в пункте 3 сильнолегированных, высокопористых био-SiC при $T > T_0$ измеренная на эксперименте теплоемкость оказалась равной теплоемкости объемного несильнолегированного β -SiC.

5) Исследованные образцы SiC/Si, полученные из бука, белого эвкалипта и сапели, содержали соответственно 30, 30 и 21 vol.% Si и имели сответственно величины пористости 11,8 и 31 vol.%.

6) В области низких температур (~ 100 K) небольшой вклад в теплоемкость от C_p^{surf} был обнаружен только лишь в SiC/Si(SA), имеющей достаточно большую величину пористости.

7) Величина C_p^{surf} в био-SiC и экокерамиках зависит от их пористости. Она выше у образцов с бо́льшим значением пористости.

Авторы благодарят Н.Ф. Картенко за проведение рентгенографических исследований образцов, использованных в работе.

Список литературы

- H. Sieber, C. Hoffman, A. Kaindl, P. Greil. Adv. Eng. Mater. 2, 105 (2000).
- [2] H. Sieber. Mater. Sci. Eng. A 412, 43 (2005).
- [3] A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, P. Gonzales, C. Dominguez, V. Fernandez-Quero, M. Singh. Int. J. Appl. Ceram. Tech. 1, 56 (2004).
- [4] C. Zollifrank, H. Siber. J. Europ. Ceram. Soc. 24, 495 (2004).
- [5] C.E. Byrne, D.C. Nagle. Pat. US 605 1096 (1996); Pat. US 612 4028 (1998).
- [6] P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl. J. Eur. Ceram. Soc. 18, 1961 (1998); 18, 1975 (1998).

- [7] M. Singh. Ceram. Sci. Eng. Proc. 21, 39 (2000).
- [8] C. Zollifrank, H. Sieber. J. Am. Ceram. Soc. 88, 51 (2005).
- [9] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, J. Mucha, A. Jezowski, R. Cabezas-Rodriguez, J. Ramirez-Rico. ФТТ 54, 1623 (2012).
- [10] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, J. Mucha, A. Jezowski, A. Gutierrez-Pardo, J. Ramirez-Rico. ФТТ 54, 2003 (2012).
- [11] И.А. Смирнов, Б.И. Смирнов, Т.С. Орлова, Сz. Sulkovski, H. Misiorek, J. Mucha, A. Jezowski, J. Ramires-Rico, J. Martinez-Fernandez. ФТТ 55, 44 (2013).
- [12] И.А. Смирнов, Б.И. Смирнов, А.I. Krivchikov, H. Misiorek, A. Jezowski, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, R. Sepulveda. ФТТ 49, 1750 (2007).
- [13] И.А. Смирнов, Б.И. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria, A.I. Krivchikov, G.A. Zviagina, K.R. Zhekov. ФТТ 49, 1754 (2007).
- [14] K.E. Pappacena, S.P. Gentry, T.E. Wilkes, M.T. Johnson, S. Xie, A. David, K.T. Faber. J. Europ. Ceram. Soc. 29, 3069 (2009).
- [15] F.M. Varela-Feria. Ph.D. Thesis. Universidad de Sevilla (2004).
- [16] V.S. Kaul, K.T. Faber, R. Sepulveda, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez. Mater. Sci. Eng. A 428, 225 (2006).
- [17] K.E. Pappacena, K.T. Faber, H. Wang, W.D. Porter. J. Am. Ceram. Soc. 90, 2855 (2007).
- [18] D. Wlosewicz, T. Plackowski, K. Rogalski. Cryogenics 32, 265 (1992).
- [19] A.I. Krivchikov, B.Ya. Gorodilov, A. Czopnik. In.: Proc. Int. Seminar on low temperature thermometry and dynamic temperature measurement. Wroclaw, Poland (1997). P. V7.
- [20] В.И. Кощенко, А.Ф. Демиденко, Н.К. Прокофьева, В.Е. Ячменов, А.Ф. Радченко. Неорг. мат. 15, 1208 (1974).
- [21] A. Zywietz, K. Karch, F. Bechstedt. Phys. Rev. B 54, 1791 (1996).
- [22] R. Rössler. Phys. Status Solidi B 245, 1133 (2008).
- [23] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоиздат. М. (1991). С. 197.
- [24] Карбид кремния / Под ред. Г. Хениша, Р. Роя. Мир, М. (1972). 224 с.
- [25] R. Syratton. Phil. Mag. 44, 519 (1953).
- [26] M. Dupuis, R. Mazo, L. Onsager. J. Chem. Phys. 33, 1452 (1960).
- [27] A.A. Maradudin, R.F. Wallis. Phys. Rev. 148, 945 (1966).
- [28] J.J. Burton. J. Chem. Phys. 52, 345 (1970).
- [29] V. Navotny, P.P.M. Meineke. Phys. Rev. B 8, 4186 (1973).
- [30] В.Н. Богомолов, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, X. Мисиорек, А. Ежовский, А.И. Кривчиков, Б.И. Веркин. ФТТ 43, 182 (2001).
- [31] T. Sleator, A. Bernasconi, D. Possalt, J.K. Kjems, H.R. Ott. Phys. Rev. Lett. 66, 1070 (1991).
- [32] И.Л. Морохов, В.И. Петинов, Л.И. Трусов, В.Ф. Петрунин. УФН 133, 653 (1981).
- [33] J.H. Barkman, R.L. Anderson, T.E. Bracket. J. Chem. Phys. 42, 1112 (1965).
- [34] G.H. Comsa, D. Heitkamp, H. Rade. Solidi State Commun. 24, 547 (1977).
- [35] J. Kovacik, S. Emmer, J. Bielek. Kovove Mater. 42, 365 (2004).

- [36] M. Presas, J.Y. Pastor, J. Llorca, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, R. Sepulveda. Scripta Mater. 53, 1175 (2005).
- [37] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Наука, М. (1979). 339 с.
- [38] Л.А. Новицкий, И.Г. Кожевников. Теплофизические свойства материалов при низких температурах. Справочник. Машиностроение, М. (1975) 216 с.