

Теплоемкость и скорость звука биоморфного композита SiC/Si

© И.А. Смирнов, Б.И. Смирнов, Н. Misiorek*, А. Jezowski*, А.Р. de Arellano-Lopez**,
J. Martinez-Fernandez**, F.M. Varela-Feria**, А.І. Krivchikov***, G.A. Zviagina***, K.R. Zhekov***

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

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

** Universidad de Sevilla,
41080 Sevilla, Spain

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

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

(Поступила в Редакцию 15 марта 2007 г.)

В интервале 3.5–65 К и при 77 К были измерены соответственно удельная теплоемкость при постоянном давлении и скорость звука биоморфного композита SiC/Si, полученного на основе дерева белого эвкалипта. С помощью трех предложенных моделей проведен расчет теплоемкости измеренного образца SiC/Si по правилу аддитивности Коппа–Неймана.

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

1. Введение

Биоморфный композит SiC/Si, который называют также экокерамикой, из-за интересных физических свойств, достаточно простого и не требующего больших финансовых затрат приготовления, а также перспектив для широкого практического применения (от авиакосмической промышленности до медицины) вызывает в последние годы большой интерес исследователей [1].¹

Биоморфные композиты конструируются на основе „канальных“ углеродных матриц, получаемых путем пиролиза (обугливания) различных сортов дерева (сосны, эвкалипта, манго, дуба, бука, клена и др.), с последующей инфильтрацией в пустые сквозные каналы этих матриц (с диаметрами каналов от ~ 4 до $\sim 100 \mu\text{m}$) расплавленного Si. После химической реакции Si с углеродной матрицей образуется композит SiC/Si, в котором могут остаться также небольшие островки не вступившего в реакцию с Si углерода. Композиты в зависимости от технологии их приготовления и сорта дерева образуют индивидуальные ячеистые (канальные) структуры. При этом основная масса композита состоит из SiC, а вытянутые в направлении роста дерева каналы остаются пустыми или полностью заполненными Si [1].

На начальном этапе исследования биоморфных композитов SiC/Si усилия экспериментаторов ведущих лабораторий США, Испании, Германии и России были сконцентрированы главным образом на получении и изучении их структурных и механических свойств, све-

дения о которых были необходимы для практических приложений [1–4]. К сожалению, основные физические параметры SiC/Si на этом этапе практически не исследовались. К их изучению в рамках комплексной программы мы приступили в 2005 г. У композитов, приготовленных главным образом на основе дерева белого эвкалипта и частично дерева сапели, были измерены теплопроводность [5–7], удельное электросопротивление [5–9], коэффициент линейного расширения [10], коэффициент термоэдс и эффект Холла [11].

Настоящая работа посвящена исследованию теплоемкости при постоянном давлении (C_p) и скорости звука (v) композита SiC/Si на основе дерева белого эвкалипта.

2. Приготовление образцов и их идентификация

Образцы биоморфного композита SiC/Si были приготовлены путем инфильтрации в вакууме расплавленного Si в биоуглеродную канальную матрицу дерева белого эвкалипта, полученную в результате его пиролиза в атмосфере аргона при 1000°C [1]. После химической реакции Si с биоуглеродной матрицей образовался кубический 3C-SiC, который с избыточным Si, не вступившим в реакцию с углеродом матрицы, составляет биоморфный композит 3C-SiC/Si. В композите присутствовало также небольшое количество углерода.

После инфильтрации из готового бруска биоморфного композита 3C-SiC/Si вырезались образцы в виде параллелепипедов с размерами, необходимыми для проведения измерений теплоемкости и скорости звука. На этих

¹ В обзорной статье [1] имеется большое число ссылок на работы, выполненные на SiC/Si в различных европейских и американских научных лабораториях.

образцах при 300 К были проведены также микроструктурные и рентгеноструктурные исследования и измерена их плотность.

Микрофотографии, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа Philips XL30, были подобны микрофотографиям, приведенным в работе [2], а дифрактометрические кривые интенсивности, измеренные на аппарате ДРОН-2 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение), аналогичны полученным в работе [5].

Рентгенограмма биоморфного композита SiC/Si дает дифракционную картину смеси кубического 3C-SiC (параметр решетки $a = 4.358 \text{ \AA}$) и Si ($a = 5.430 \text{ \AA}$). Обе фазы хорошо сформированы. Содержание кремния в образце 3C-SiC/Si по рентгенометрической оценке составляет $\sim 30 \text{ vol.}\%$.

На основании электронно-микроскопических измерений на большом числе образцов углеродной матрицы белого эвкалипта было установлено [12], что небольшие поры (отвечающие среднему диаметру каналов $\sim 4 \mu\text{m}$) и большие поры (отвечающие среднему диаметру каналов $\sim 62.5 \mu\text{m}$) занимают в ней соответственно ~ 29 и $\sim 14\%$ от общего объема образца. Таким образом, общая пористость биоуглеродной матрицы белого эвкалипта составляет $\sim 43 \text{ vol.}\%$. Согласно [12], после инфильтрации в нее Si распределение и размер пор (пустых и занятых избыточным кремнием) практически не изменяются по сравнению с исходной углеродной матрицей. Как отмечалось выше, в каналах 3C-SiC/Si находится $\sim 30 \text{ vol.}\%$ Si, так что пористость исследованных нами образцов композита составляла $\sim 13 \text{ vol.}\%$.

3. Экспериментальные результаты

Измерение теплоемкости при постоянном давлении (C_p) биоморфного композита 3C-SiC/Si проводилось в интервале 3.5–60 К в высоком вакууме с помощью импульсного квазиadiaбатического метода [13].

На рис. 1 и 2 представлены полученные экспериментальные данные для теплоемкости при постоянном давлении для исследованных образцов 3C-SiC/Si. Видно, что при низких температурах $C_p \sim T^3$ (дебаевский вклад в решеточную теплоемкость), а при $T > 10 \text{ K}$ $C_p \sim T^{2.3}$.

Для ультразвуковых измерений использовалась установка, представляющая собой компенсационную схему, работающую в импульсном режиме, что позволяло надежно разделить различные звуковые моды [14]. Измерения проводились на образце с длиной акустического пути $L = 0.69 \text{ mm}$.

Образцы композита 3C-SiC/Si вырезались в направлении вдоль роста дерева. Торцевые грани образцов притирались с помощью алмазной пасты. Плоскопараллельность рабочих граней контролировалась оптиметром и составляла $\sim 1 \mu\text{m}$. Для дополнительного разделения звуковых мод использовались линии задержки из молибдена, между которыми размещался образец. Для обеспечения акустического контакта между образцом,

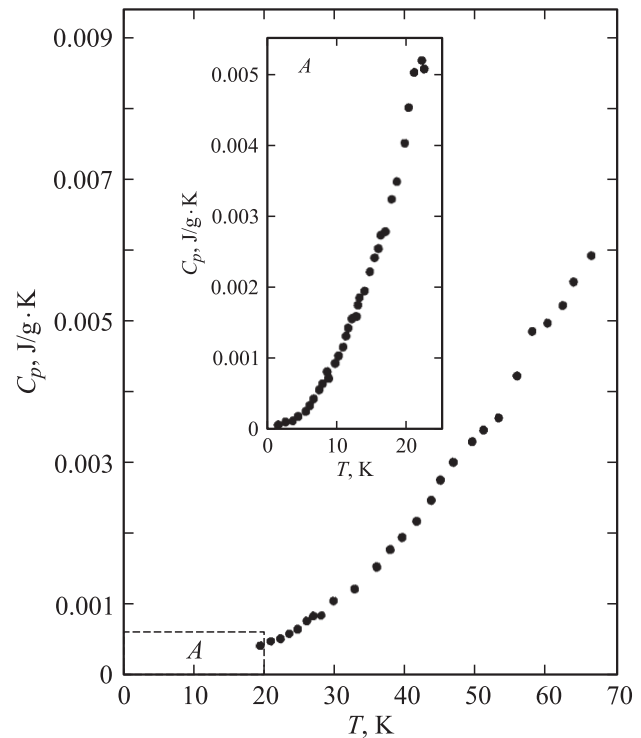


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости $C_p(T)$ исследованного образца биоморфного композита 3C-SiC/Si. На вставке представлен низкотемпературный участок A зависимости $C_p(T)$.

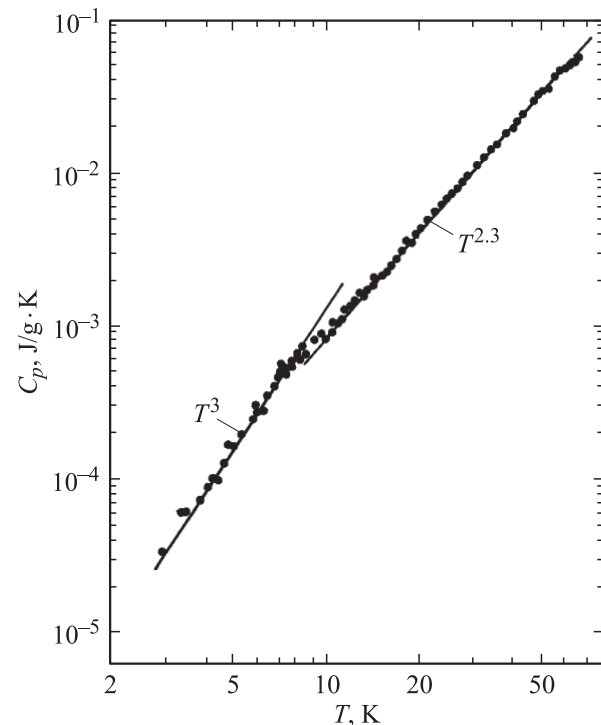


Рис. 2. Температурная зависимость $C_p(T)$ исследованного образца биоморфного композита 3C-SiC/Si, представленная в логарифмическом масштабе.

линиями задержки и пьезопреобразователями из ниобата лития использовалось силиконовое масло ГКЖ-94.

Абсолютные значения скоростей звука измерены при температуре 77 К. Методика обеспечивала достаточно высокую точность измерений ($\sim 1\%$) в образцах с большим рассеянием. В фиксированном частотном интервале измерялась фазо-частотная характеристика (ФЧХ) акустического тракта, составленного из двух линий задержки. Далее при той же температуре измерялась ФЧХ сэндвича, составленного из тех же линий задержки с образцом между ними. Разность двух ФЧХ, т.е. ФЧХ образца, представляла собой прямую линию, по наклону которой определялась фазовая скорость звука: $v = (360L)/S_0$, где v — скорость звука в см/с, L — толщина образца в см, S_0 — наклон разностной ФЧХ.

Были получены интересные, нестандартные результаты. В исследованном образце композита 3C-SiC/Si были зарегистрированы три различные продольные (v_l) и соответствующие им поперечные (v_t) скорости звука (табл. 1). Это, по-видимому, указывает на наличие в образце трех различных твердотельных фаз. Оказалось, что средние скорости звука $\bar{v} = (v_l + 2v_t)/3$ для трех обнаруженных в композите скоростей звука приблизительно равны значениям \bar{v} для Si [15,16], 3C-SiC [17–19] и остаточного углерода [20] — материалов, которые образуют композит 3C-SiC/Si (табл. 2). Значение \bar{v} для остаточного углерода мы заимствовали из работы [20], в которой оно было получено для углеродной матрицы дерева тополя при пиролизе его при 1000°C. Данных для углеродной матрицы дерева белого эвкалипта нам найти в литературе не удалось.

Таблица 1. Величины скоростей звука v_l и v_t , обнаруженных в исследованном образце 3C-SiC/Si

| Номера обнаруженных скоростей звука | $v_l, 10^5$ cm/s | $v_t, 10^5$ cm/s |
|-------------------------------------|------------------|------------------|
| 1 | 9.5 ± 0.1 | 5.00 ± 0.15 |
| 2 | 13.1 ± 0.7 | 8.0 ± 0.5 |
| 3 | 5.45 ± 0.10 | 3.0 ± 0.1 |

Таблица 2. Значения средней скорости звука $\bar{v} = (v_l + v_t)/3$ для исследованного образца композита 3C-SiC/Si и материалов, составляющих этот композит

| Материал | $\bar{v}, 10^5$ cm/s |
|---------------------------------------|-----------------------------|
| Si [15,16] | 6.9–6.15 |
| 3C-SiC [17–19] | 8.85–9.2 |
| Углеродная матрица дерева тополя [20] | 3.75 |
| Исследованный образец 3C-SiC/Si | 1) 6.5 2) 9.7 3) 3.81 |

Примечание. Цифры 1–3 для образца 3C-SiC/Si соответствуют трем скоростям звука (см. табл. 1).

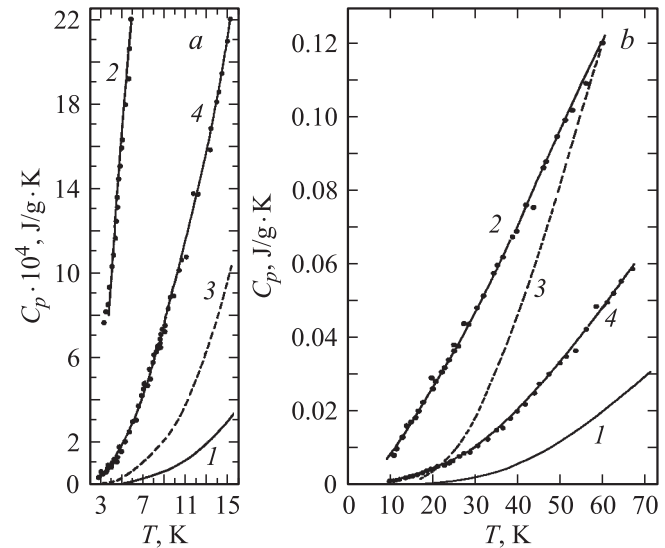


Рис. 3. Экспериментальные зависимости $C_p(T)$ для массивного образца 3C-SiC/Si [15,21] (1), био-SiC [22] (2), Si [15,23] (3) и 3C-SiC/Si (наш эксперимент) (4). *a* и *b* — соответственно низко- и высокотемпературные значения $C_p(T)$.

4. Обсуждение экспериментальных результатов

Представляло интерес выяснить, будут ли полученные значения $C_p(T)$ для композита 3C-SiC/Si (C_{comp}) удовлетворять правилу аддитивности Коппа–Неймана [15]. Согласно этому правилу, для композита

$$C_{comp} = \sum Z_i C_i, \quad (1)$$

где Z_i и C_i — соответственно доля и удельная теплоемкость i -го компонента композита. Это правило хорошо выполняется для разреженных газов (хуже для плотных газов), заметные отклонения от (1) наблюдаются в растворах электролитов и ряде интерметаллических соединений [15].

Для расчетов суммарной теплоемкости биоморфного композита по (1) необходимо иметь сведения о $C_p(T)$ для двух материалов, на основе которых сформирован этот композит: 3C-SiC и Si.² Литературные данные для $C_p(T)$ 3C-SiC и Si представлены на рис. 3.

При выборе значений $C_p(T)$ для 3C-SiC мы столкнулись с нестандартной ситуацией. Теплоемкость массивных образцов кубического карбида кремния (C_p^m) [15,21] оказалась намного меньше теплоемкости био-SiC (C_p^b) [22] — высокопористого (~ 43 vol.%) материала с особым видом канальных пор. Как известно, био-SiC и Si образуют биоморфный композит 3C-SiC/Si (см. раздел 2). В результате при расчете возник вопрос, какую величину для теплоемкости карбида кремния (C_p^{SiC})

² В проведенных расчетах не учитывался вклад в суммарную теплоемкость от незначительного количества углерода, находящегося в композите.

необходимо поставлять в формулу (1) для определения суммарной теплоемкости композита 3C-SiC/Si?

С двумя другими сложностями пришлось столкнуться и при выборе значений для теплоемкости Si.

Во-первых, согласно данным по эффекту Холла [11], теплопроводности [7] и удельному электросопротивлению [10], концентрация носителей тока (дырок) в Si, расположенном в каналах биоморфного композита 3C-SiC/Si, полученного на основе дерева белого эвкалипта, составляет $\sim (2-7) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Поэтому в решеточную теплоемкость нелегированного (представленного на рис. 3 кривой 3) Si [15,23] необходимо добавить член, учитывающий вклад от электронной составляющей теплоемкости:

$$C_e = \gamma T. \quad (2)$$

Величина коэффициента γ для p -SiC с концентрацией носителей тока $\sim 4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, согласно [18], составляет $5.2 \cdot 10^{-5} \text{ J/mol} \cdot \text{K}^2$. Вклад от C_e в общую теплоемкость становится заметным при низких температурах ($T < 10 \text{ K}$). При 5 K он составляет $\sim 30\%$, а при 10 K $\sim 6.7\%$.

Во-вторых, как было показано в [24], теплоемкость ряда металлов, находящихся в небольших по размерам порах матрицы пористого стекла, оказалась выше, чем у объемных металлов. Увеличение теплоемкости в них было связано с тем, что в таких порах формируются кристаллы с небольшими размерами, у которых наблюдается заметный вклад в общую теплоемкость от поверхностных колебаний (появляется поверхностная теплоемкость C_{surf}) [25–28]

$$C_{\text{surf}} \sim BST^2, \quad (3)$$

где B — константа, а S — удельная площадь свободной поверхности кристалла. Вклад C_{surf} в теплоемкость наиболее существен при низких температурах.

С учетом изложенного выше можно было бы ожидать увеличения теплоемкости Si, находящегося в канальных порах исследуемого композита по сравнению со стандартными значениями его $C_p(T)$ для объемных кристаллов.

Однако подобный эффект в 3C-SiC/Si, вероятно, отсутствует, поскольку, как отмечалось выше, он проявляется лишь в небольших по размерам кристаллах, которые образуются при введении металлов в поры с размерами до десятков нм. В исследованном биоморфном композите канальные поры велики по размерам (от 4 до $\sim 62 \mu\text{m}$), и в них формируются достаточно большие кристаллиты, близкие к монокристаллическому виду [1,5].

Согласно сведениям, приведенным в разделе 2, исследованный нами образец биоморфного композита 3C-SiC/Si содержал (в объемных процентах) 57% карбида кремния, 30% кремния, а 13% в нем приходилось на пустые каналы. Исходя из этих данных и был проведен расчет суммарной теплоемкости ($\sum Z_i C_i = C_p^{\text{sum}}$) исследованного образца 3C-SiC/Si по формуле (1). Расчет

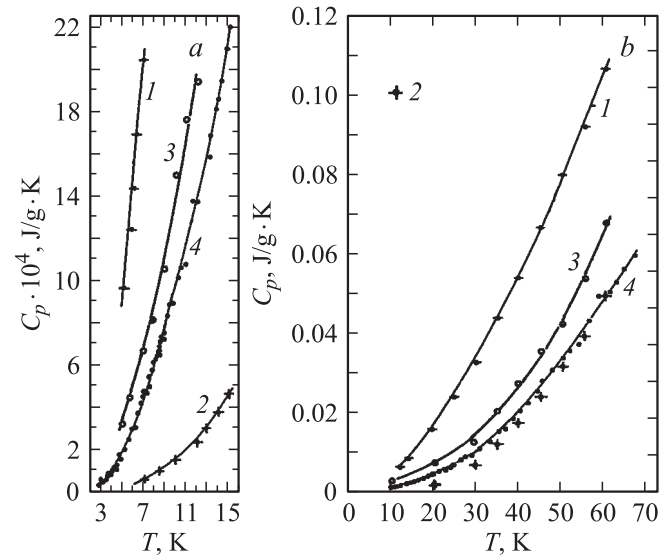


Рис. 4. Экспериментальные и расчетные зависимости $C_p(T)$. 1–3 — расчет по первой, второй и третьей моделям (см. текст), 4 — данные для 3C-SiC/Si (наш эксперимент). а и б — соответственно низко- и высокотемпературные значения $C_p(T)$.

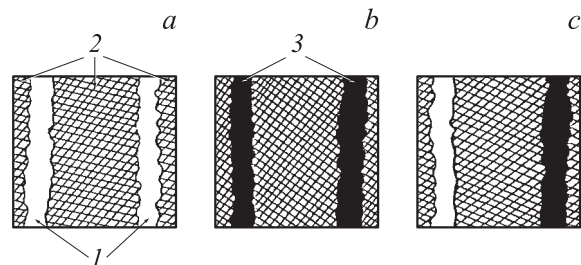


Рис. 5. Схематическое изображение участков образцов био-SiC (а), 3C-SiC/Si с каналами, полностью заполненными Si (б), и реально исследованного 3C-SiC/Si (с). 1 — пустые каналы, 2 — SiC, 3 — Si.

проводился по трем моделям. При этом в расчетах по всем трем моделям теплоемкость Si полагалась равной сумме теплоемкостей кристаллической решетки [15,23] (кривая 3 на рис. 3) и электронной составляющей, определенной по формуле (2) [29]. В то же время величина теплоемкости карбида кремния C_p^{SiC} для каждой из рассматриваемых моделей принималась различной. Так, при расчетах C_p^{sum} по первой и второй моделям считалось соответственно, что $C_p^{\text{SiC}} = C_p^b$ (кривая 1 на рис. 4) и $C_p^{\text{SiC}} = C_p^m$ (кривая и точки 2 на рис. 4). Как видно из рис. 4, расчетные значения $C_p^{\text{sum}}(T)$, полученные по первой модели, значительно отличаются от экспериментальной величины теплоемкости исследованного образца композита 3C-SiC/Si.

Как было показано в [22], большая величина теплоемкости био-SiC обусловлена определяющим вкладом в C_p^b от „поверхностной теплоемкости“, которая появляется в этом материале из-за наличия в нем большой

по площади свободной поверхности, приходящейся на пустые каналы SiC. Концентрация этих каналов составляет $\sim 43 \text{ vol.}\%$ (см. схему на рис. 5, *a*). В исследованном образце биоморфного композита 3C-SiC/Si примерно 30 vol.% занято кремнием и примерно на этот процент уменьшается размер „свободной поверхности“ карбида кремния в образце, что должно привести к уменьшению его эффективной теплоемкости. Подобный эффект уменьшения теплоемкости наблюдался в [24] при введении металла в поры матрицы из пористого стекла.

Таким образом, можно констатировать, что расчет по первой модели не отражает действительного поведения теплоемкости композита 3C-SiC/Si.

Расчет по второй модели предполагает полное заполнение всех каналов ($\sim 43 \text{ vol.}\%$) кремнием (см. схему на рис. 5, *b*). Тогда „поверхностная теплоемкость“ SiC исчезает и теплоемкость карбида кремния становится равной C_p^m . Хотя такая картина не отвечает реальному положению для исследованного образца 3C-SiC/Si, но, согласно проведенным расчетам, значения $C_p^{\text{sum}}(T)$ достаточно хорошо совпали с экспериментальными величинами $C_p(T)$ 3C-SiC/Si для области температур 30–65 К. Причина такого хорошего совпадения пока остается для нас неясной и требует дальнейшего анализа. Сильное расхождение теории и эксперимента наблюдается в этой модели лишь в области низких температур при $T < 20 \text{ К}$.

Расчет C_p^{sum} по схеме, более близкой к реальной для образца композита 3C-SiC/Si, был проведен по третьей модели. Исследованный образец композита имеет $\sim 13 \text{ vol.}\%$ пустых каналов (см. схему на рис. 5, *c*), в которых имеется свободная поверхность SiC и возможно появление „поверхностной теплоемкости“. Таким образом, общая теплоемкость C_p^{SiC} композита будет больше C_p^m (из-за наличия свободной поверхности в пустых каналах) и меньше C_p^b (из-за наличия 3 vol.% Si в заполненных каналах, приводящих к уменьшению свободной поверхности SiC). Теплопроводность карбида кремния в этом случае можно представить с учетом соответствующей пропорции (x и y), отвечающей приведенному выше составу композита, в следующем виде:

$$C_p^{\text{SiC}} = xC_p^b + yC_p^m. \quad (4)$$

Расчетная величина $C_p^{\text{sum}}(T)$, полученная по третьей модели представлена на рис. 4 кривой 3. При этом во всем исследованном интервале температур расчетные значения теплоемкости композита 3C-SiC/Si превышают экспериментальные примерно на 30%.

5. Заключение

Сформулируем основные выводы, которые можно сделать на основании полученных экспериментальных результатов.

Впервые в области низких температур (3.5–65 К) измерена теплоемкость биоморфного композита 3C-SiC/Si, полученного на основе углеродной матрицы белого эвкалипта, и проведен расчет его теплоемкости по правилу аддитивности Коппа–Неймана. Оказалось, что во всем исследованном интервале температур расчетные значения теплоемкости композита превышают экспериментальные примерно на 30%.

Из сравнения расчетных и экспериментальных значений теплоемкости этого композита сделано заключение, полезное для физики композиционных материалов: величина теплоемкости для высокопористого био-SiC, которая в основном осуществляется за счет „поверхностной теплоемкости“, существенно уменьшается при частичном заполнении его канальных пор кремнием.

У биоморфного композита 3C-SiC/Si впервые при 77 К измерена скорость звука. В нем зарегистрированы три различные продольные и соответствующие им поперечные скорости звука. Оказалось, что средние скорости звука $\bar{v} = (v_l + v_t)/3$ для трех обнаруженных в композите скоростей звука приблизительно равны значениям \bar{v} для Si, 3C-SiC и остаточного углерода — материалов, которые образуют композит 3C-SiC/Si.

Авторы выражают благодарность Н.Ф. Картенко и Н.В. Шаренковой за проведение рентгеноструктурного анализа исследованных образцов 3C-SiC/Si.

Список литературы

- [1] A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, P. Gonzalez, C. Domínguez, V. Fernando-Quero, M. Singh. *Int. J. Appl. Cer. Technol.* **1**, 1 (2004).
- [2] Б.И. Смирнов, Ю.А. Буренков, Б.К. Кардашев, F.M. Varela-Feria, J. Martinez-Fernandez, A.R. de Arellano-Lopez. *ФТТ* **45**, 456 (2003).
- [3] Б.К. Кардашев, Ю.А. Буренков, Б.И. Смирнов, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, R. Sepulveda. *ФТТ* **46**, 1811 (2004).
- [4] Б.К. Кардашев, А.С. Нефагин, Б.И. Смирнов, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, R. Sepulveda. *ФТТ* **48**, 1617 (2006).
- [5] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Y. Misiorek, A. Jezowski, F.M. Varela-Feria, J. Martinez-Fernandez, A.R. de Arellano-Lopez. *ФТТ* **47**, 1175 (2005).
- [6] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Мисiorek, Н. Mucha, A. Jezowski, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. *ФТТ* **48**, 2157 (2006).
- [7] Л.С. Парфеньева, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Мисiorek, A. Jezowski, Н. Mucha, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, R. Sepulveda. *ФТТ* **49**, 204 (2007).
- [8] T.S. Orlova, B.I. Smirnov, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, R. Sepúlveda. *ФТТ* **47**, 229 (2005).
- [9] Т.С. Орлова, Д.В. Ильин, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, R. Sepulveda, J. Martinez-Fernandez, A.R. de Arellano-Lopez. *ФТТ* **49**, 198 (2007).

- [10] А.И. Шелых, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. ФТТ **48**, 202 (2006).
- [11] А.И. Шелых, Б.И. Смирнов, Т.С. Орлова, И.А. Смирнов, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. ФТТ **48**, 214 (2006).
- [12] F.M. Varela-Feria. Ph. D. Thesis. Universidad de Sevilla (2004).
- [13] A.I. Krivchikov, B.Ya. Gordilov, A. Czopnik. In: Proc. Int. Seminar on low temperature thermometry and dynamic temperature measurement. Wroclaw, Poland (1997). P. V–7.
- [14] Е.А. Масалитин, В.Д. Филь, К.Р. Жеков, А.Н. Желобко, Т.В. Игнатова. ФНТ **29**, 93 (2003).
- [15] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоиздат, М. (1991). 1232 с.
- [16] H.J. Mc Skimin. J. Appl. Phys. **24**, 988 (1953).
- [17] M. Hofmann, A. Zywietz, K. Karch, F. Bechstedt. Phys. Rev. B **50**, 1301 (1994).
- [18] D.W. Feldman, J.H. Parker, jr., W.J. Choyke, L. Patrick. Phys. Rev. **173**, 787 (1968).
- [19] E. Schreiber, N. Soda. J. Am. Ceram. Soc. **49**, 342 (1966).
- [20] C.E. Byrne, D.C. Nagle. Carbon **35**, 267 (1997).
- [21] A. Zywietz, K. Karch, F. Bechstedt. Phys. Rev. B **54**, 1791 (1996).
- [22] Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, A.I. Krivchikov, H. Misiorek, A. Jezowski, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, R. Sepulveda. ФТТ **49**, 1750 (2007).
- [23] Теплофизические свойства материалов при низких температурах. Справочник / Под ред. И.Г. Кожевникова, Л.Д. Новицкого. Машиностроение, М. (1982). С. 160.
- [24] V. Novotny, P.P.M. Meincke. Phys. Rev. B **8**, 4186 (1973).
- [25] И.Д. Морохов, В.И. Петин, Л.И. Трусов, В.Ф. Петрунин. УФН **133**, 653 (1981).
- [26] R. Stratton. Phil. Mag. **44**, 519 (1953).
- [27] M. Dupuis, R. Mazo, L. Onsager. J. Chem. Phys. **33**, 1452 (1960).
- [28] A.A. Maradudin, R.F. Wallis. Phys. Rev. **148**, 945 (1966).
- [29] P.H. Keesom, G. Seidal. Phys. Rev. **113**, 33 (1959).