

Тепловые и электрические свойства биоуглеродной матрицы белого эвкалипта для экокерамики SiC/Si

© Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek*, А. Jezowski*, J. Mucha*, A.R. de Arellano-Lopez**, J. Martinez-Fernandez**, F.M. Varela-Feria**

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

* 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

(Поступила в Редакцию 16 июня 2005 г.)

В интервале температур 5–300 К измерены теплопроводность κ и удельное электросопротивление ρ канальной биоуглеродной матрицы белого эвкалипта, используемой для приготовления биоморфной керамики на основе карбида кремния (SiC/Si). Углеродная матрица получена с помощью пиролиза (обугливания) при 1000°C в атмосфере аргона дерева (белого эвкалипта). Зависимости $\kappa(T)$ и $\rho(T)$ измерены на образцах, вырезанных вдоль направления роста дерева. Проведен анализ полученных экспериментальных результатов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-03-33183), программы Президиума РАН (П-28), гранта Польского государственного комитета по научным исследованиям (KBN) N 3 T08A 05426 и проекта Министерства науки и технологии Испании (MAT 2003-05202-C02-01).

PACS: 72.80.Tm, 65.60.+a

В последние годы нестандартные биоморфные композиты SiC/Si (которые называют также экокерамикой — *esoceramics: environment conscious ceramics*) привлекли внимание физиков-экспериментаторов и особенно практиков в связи с оригинальностью методики их получения, а также вследствие наличия интересных физических свойств и перспектив их практического применения [1].¹ Экокерамика SiC/Si обладает большой механической прочностью, противостоит окислению и коррозии, имеет небольшой вес (ее плотность равна $\sim 2.3 \text{ g/cm}^3$). К ее преимуществам (по сравнению с другими типами керамики) относят также низкую себестоимость при достаточно большой скорости получения изделия при не очень высокой температуре.

Настоящая работа посвящена исследованию тепловых и электрических свойств биоуглеродной матрицы белого эвкалипта — „заготовки“ для приготовления биоморфного композита SiC/Si — и является продолжением проводимого нами цикла исследований физических свойств SiC/Si и соответствующих им биоуглеродных матриц различных деревьев. Ранее были проведены измерения модуля Юнга [2–4], теплопроводности [5], удельного электросопротивления [6,7], коэффициента линейного расширения [8].

¹ Обзор [1] содержит подробную библиографию работ по получению, исследованию физических свойств (в основном физико-химических, структурных и механических) и практическим приложениям, выполненных в различных научных центрах до 2005 г.

1. Приготовление образцов, их идентификация и методики измерений

Получение образцов биоуглеродной матрицы белого эвкалипта осуществлялось в рамках ставшей уже стандартной методики приготовления экокерамики SiC/Si [1], которая состоит из нескольких стадий. Одной из них является получение биоуглеродной матрицы — важнейшего промежуточного „продукта“ в технологическом процессе приготовления экокерамики.

Вырезанная пластина дерева белого эвкалипта, содержащая „питательные“ каналы, вытянутые преимущественно вдоль направления роста дерева [1,9] (при наличии небольшой доли радиальных каналов [10]), была подвергнута пиролизу (обугливанию) при 1000°C в токе аргона. Индивидуальная биологическая сложная слоистая ячеистая структура дерева белого эвкалипта сохраняется и в биоуглеродной матрице. В ней наблюдаются два вида пустых каналов [9]: большого диаметра со средним размером $62 \mu\text{m}$ (около 29.1 vol.%) и небольшого диаметра со средним размером $\sim 4 \mu\text{m}$ (около 14.2 vol.%).

Необходимо еще раз отметить, что выбранная нами для исследования пористая биоуглеродная матрица в отличие от других углеродных материалов, рассматриваемых в литературе, имеет характерную, присущую только ей (и дереву — белому эвкалипту) „канальную“ структуру пор.

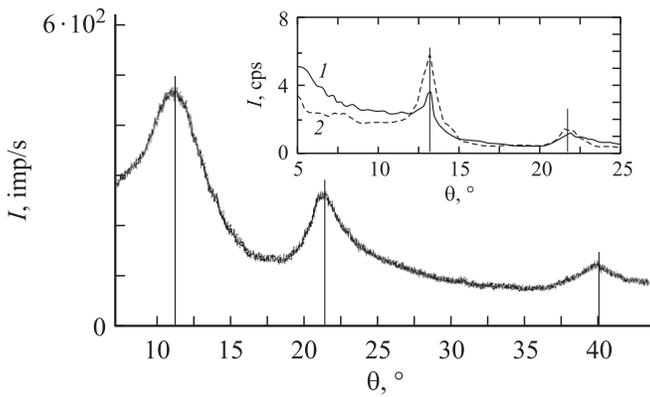


Рис. 1. Картина рентгеновской дифракции для биоуглеродной матрицы белого эвкалипта. На вставке — дифрактометрические кривые интенсивности для нанопористого углерода, полученного с помощью химических реакций из поликристаллического SiC (1) и монокристаллического 6H-SiC (2) [13].

Физико-химические процессы, происходящие при „обугливание“ дерева, подробно описаны в [11,12]. Рассматриваемая биоуглеродная матрица в англоязычной литературе получила несколько названий: precursor, carbon template, carbon preform. Из приготовленной биоуглеродной пластины были вырезаны образцы размером $4 \times 4 \times 10$ mm для измерения теплопроводности κ и удельного электросопротивления ρ . Длинные стороны образцов были ориентированы вдоль направления роста дерева.

На этих образцах при 300 K проводились микроструктурные, рентгеноструктурные исследования и измерялась их плотность.

Микрофотографии, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа Philips XL30, аналогичны микрофотографиям, приведенным в работе [2] (рис. 1, a, b). Рентгеновские дифрактометрические кривые интенсивности были получены на аппарате ДРОН-2 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) (рис. 1). Оказалось, что дифрактограмма биоуглеродной матрицы белого эвкалипта содержит только диффузные гало, характерные для аморфного (или рентгеноаморфного) вещества. К обсуждению экспериментальных данных, приведенных на рис. 1 (и на вставке к нему), мы еще вернемся в разделе 3.

Плотность исследованных образцов биоуглеродной матрицы белого эвкалипта оказалась равной 0.68 g/cm^3 , а объем „канальных“ пор, согласно [9], составил 43.3 vol.%.

Если считать, что плотность углеродной массы образца (~ 56.7 vol.%) [9] соответствует плотности графита $d \sim 2/3 \text{ g/cm}^3$ [14], общая пористость исследованного образца составит ~ 70 vol.% (43.3% будет приходиться на „канальные“ поры [9], а 26.7% на поры углеродной массы). Однако можно предположить, что углеродная масса имеет нулевую пористость и меньшую плотность по сравнению с плотностью графита. Тогда значению плотности образца 0.68 g/cm^3 (с учетом „канальной“

пористости в 43.3%) должна соответствовать плотность углеродной массы $\sim 1.6 \text{ g/cm}^3$, что укладывается в имеющийся набор плотностей для стеклоуглерода, сажи и других форм аморфного углерода [14].

Измерения теплопроводности и удельного электросопротивления проводились в интервале температур 5–300 K в вакууме $\sim 10^{-5}$ mm Hg на установке, аналогичной использованной в [15]. До начала измерений κ и ρ для удаления влаги и возможных газов, содержащихся в порах биоуглерода, исследуемые образцы в течение суток находились в экспериментальной установке при постоянной откачке системы до указанного выше уровня вакуума.

В заключение этого раздела отметим, что полученная биоуглеродная матрица белого эвкалипта используется для приготовления экокерамики SiC/Si [1]. Для этого при температуре $\sim 1500^\circ\text{C}$ в вакууме проводится инфильтрация (без приложения внешнего давления) в пустые сквозные каналы биоуглеродной матрицы расплавленного Si. При этом в результате химической реакции твердое тело (углерод)–расплав (Si) образуется 3C-SiC. Окончательно биокомпозит SiC/Si конструируется из 3C-SiC, избыточного Si, расположенного в каналах бывшей матрицы, и небольшого количества углерода, не вступившего в реакцию с Si [1].

Уникальной особенностью биоморфных композитов является возможность изготовления керамических изделий с заранее выбранной формой, которая задается путем простой механической обработки „мягкой“ био-

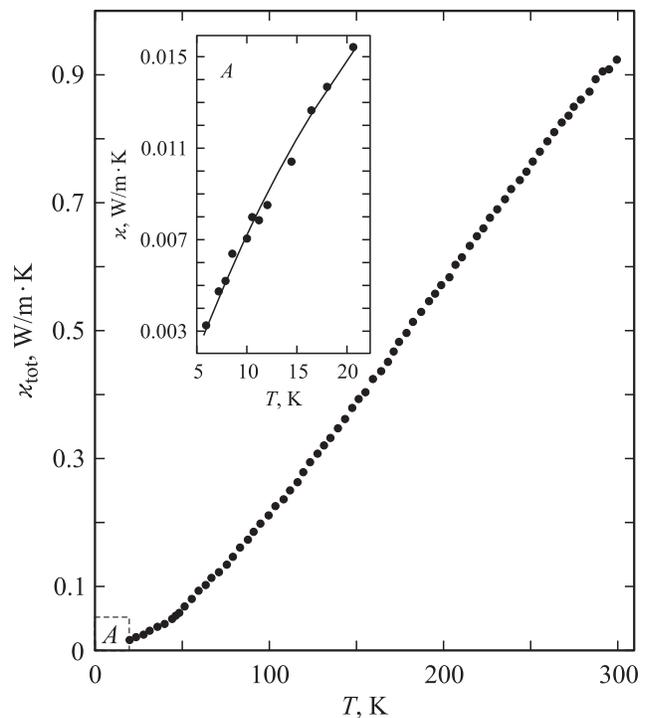


Рис. 2. Температурная зависимость теплопроводности κ_{tot} биоуглеродной матрицы белого эвкалипта (без учета пористости образца).

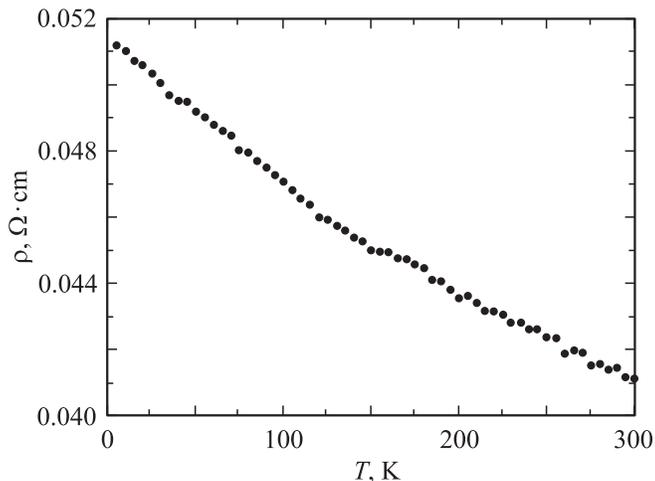


Рис. 3. Температурная зависимость удельного электросопротивления биоуглеродной матрицы белого эвкалипта (без учета пористости образца).

углеродной массы. После инфильтрации в полученные заготовки Si они образуют высокопрочные и уже трудно обрабатываемые изделия, которые полностью сохраняют первоначально заданную форму.

2. Экспериментальные результаты

На рис. 2 и 3 представлены полученные экспериментальные данные соответственно для полной теплопроводности $\kappa_{\text{tot}}(T)$ и удельного электросопротивления биоуглеродной матрицы белого эвкалипта. Значения $\kappa_{\text{tot}}(T)$ и $\rho(T)$ приведены без учета степени пористости образцов.

Экспериментально нами измерялась $\kappa_{\text{tot}}(T)$

$$\kappa_{\text{tot}} = \kappa_e + \kappa_{\text{ph}}, \quad (1)$$

где κ_e и κ_{ph} — соответственно электронная и решеточная составляющие теплопроводности. Оценки κ_e по закону Видемана–Франца

$$\kappa_e = LT/\rho \quad (2)$$

(L — число Лоренца) показали, что во всем интервале температур (даже при $L = 2.45 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega/\text{K}^2$) $\kappa_e \ll \kappa_{\text{ph}}$, и поэтому $\kappa_{\text{tot}}(T)$ можно считать равной $\kappa_{\text{ph}}(T)$.

3. Обсуждение результатов

Углерод распространен в природе в виде ряда аллотропных форм: алмаза, графита, карбина, фуллеренов [16]. К простым формам углерода причисляют также и аморфный углерод (мягкий углерод — soft carbon, черный углерод (сажа) — lampblack graphite, шунгиты, углеродные волокна — graphite fibers, стеклоуглерод —

glassy carbon, black glass, аэрозоли, тонкие графитовые пленки), который относят к так называемым переходным формам углерода, структура которых в разной степени приближается к структуре графита [16]. В последние годы большое внимание стало также уделяться исследованию различных модификаций углерода, образующих структуры с размерами порядка нанометров (углеродные нанотрубки, нанокластеры, нанопористый углерод и т.д.).

При рассмотрении материалов, которые относят к аморфным формам углерода, следует отличать истинно аморфные материалы, у которых отсутствует дальний порядок, от квазиаморфных систем, состоящих из мелких кристаллитов с размерами в несколько десятков Å (так называемые рентгеноаморфные материалы) или сильно разупорядоченных систем.

На рис. 4 и 5 проведено сравнение полученных нами экспериментальных величин $\rho(T)$ и $\kappa_{\text{ph}}(T)$ для биоуглеродной матрицы белого эвкалипта с данными, имеющимися в литературе для углеродных материалов, которые, согласно приведенной выше классификации, можно отнести к аморфной форме углерода. У всех углеродных матриц, представленных на рис. 4, ρ уменьшается с ростом температуры, что указывает на полупроводниковый характер поведения $\rho(T)$ этих материалов.

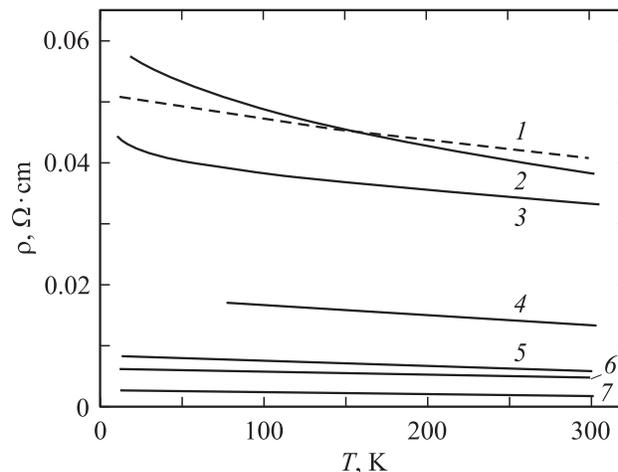


Рис. 4. Температурная зависимость удельного электросопротивления аморфного и квазиаморфного углерода различного вида (без учета возможной пористости исследованных образцов). 1 — биоуглеродная матрица белого эвкалипта (настоящий эксперимент), пористость образца ~ 70 или ~ 43 vol.% (см. текст); 2, 3 — нанопористый углерод [17], полученный путем удаления с помощью химических реакций Si из SiC (соответственно для образцов поликристаллического и монокристаллического SiC; см. кривые 2 и 9 на рис. 1 работы [17]); 4 — шунгит, образец Sh-98T [18] (данные о пористости и плотности образца в [18] не приводятся); 5 — сажа (lampblack graphite), $d = 1.65 \text{ g/cm}^3$ [19]; 6 — стеклоуглерод (glassy carbon, black glass), пиролиз при 1000°C [20], пористость ~ 36 vol.%; 7 — графитовые волокна (graphite fibers), поток тепла направлен вдоль волокон [21].

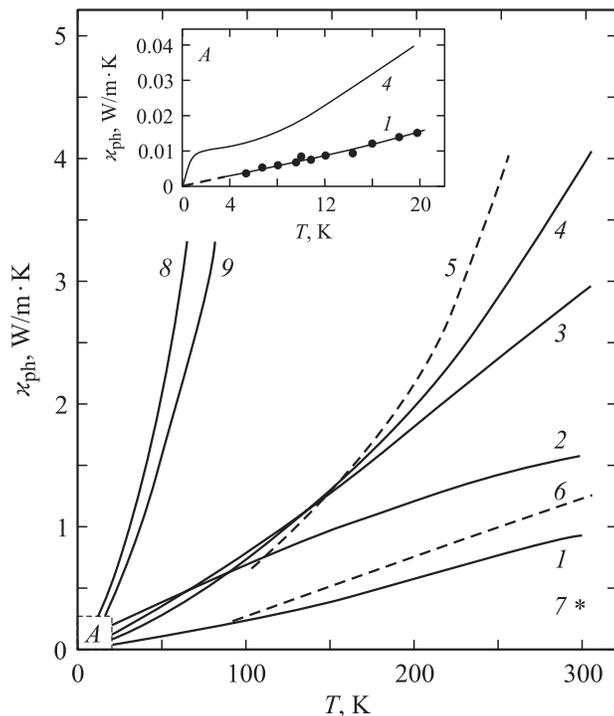


Рис. 5. Температурная зависимость теплопроводности кристаллической решетки аморфного и квазиаморфного углерода различного вида (без учета возможной пористости исследованных образцов). 1 — биоуглеродная матрица белого эвкалипта (настоящий эксперимент), пористость образца ~ 70 или ~ 43 vol.% (см. текст); 2 — аморфный углерод [14] (пористость и плотность образца не указаны); 3 — шунгит Sh-98T [18] (данные о пористости и плотности образца в [18] не приводятся); 4 — стеклоуглерод, пиролиз при 1000°C , пористость ~ 36 vol.% [20]; 5, 6 — нанопористый углерод, полученный из монокристаллического SiC путем удаления с помощью химической реакции Si из SiC [22] (разница в величинах κ_{ph} у образцов, представленных кривыми 5 и 6, связана с различием в их микроструктуре, возникающим при их приготовлении); 7 — графитовый аэрозоль, размер кристаллитов $\sim 25\text{--}30$ Å, $d \sim 0.625$ g/cm³ [23]; 8 — сажа, $d = 1.65$ g/cm³ [20]; 9 — графитовые волокна, поток тепла направлен вдоль волокон [24].

Как видно из рис. 5, теплопроводность биоуглеродной матрицы белого эвкалипта значительно меньше κ_{ph} других углеродных материалов, которые относятся к группе аморфного углерода. Отчасти это может быть связано с большей величиной пористости биоуглерода.

У всех материалов, представленных на рис. 5, наблюдается рост κ_{ph} с повышением температуры. У нанопористого углерода (кривая 5), сажи (кривая 8) и графитового волокна (кривая 9) (для которых на рис. 5 приведены данные лишь для ограниченного интервала температур) κ_{ph} продолжает возрастать до комнатной температуры и выше, достигая при 300 K соответственно значений 5, ~ 23 и ~ 100 W/m·K. Эти величины (и приведенные на рис. 5 значения для других углеродных материалов) намного меньше теплопроводности пиролитического графита, у которого κ_{ph} при 300 K

и в максимуме теплопроводности при 150 K достигает соответственно значений 2000 и 4500 W/m·K [14]. Учет пористости у углеродных материалов не сможет так сильно увеличить их κ_{ph} .

Наличие небольшой величины κ_{ph} у этих материалов может быть связано с сильным рассеянием фононов в них, возникающим вследствие большого кристаллического разупорядочения, нанокристаллическости материала или появления существенного граничного рассеяния фононов на элементах структуры. Материалы с такой температурной зависимостью κ_{ph} получили название квазиаморфных или аморфоподобных. У классических аморфных тел κ_{ph} возрастает от низких температур по закону $k_{\text{ph}} \sim T^2$, выходит на плато ($\kappa_{\text{ph}} \sim \text{const}$), с повышением температуры вновь начинает возрастать, но уже по закону $\kappa_{\text{ph}} \sim T$, затем снова выходит на плато ($\kappa_{\text{ph}} \sim \text{const}$), после чего κ_{ph} возрастает уже за счет вклада от фотонной составляющей теплопроводности [25].

Поведение $\kappa_{\text{ph}}(T)$, характерное для классических аморфных тел, в нашем случае наблюдается лишь у стеклоуглерода (кривая 4 на рис. 5 и вставка A к нему [2]). Остальные углеродные материалы, представленные на рис. 5, следует отнести к аморфоподобным.

Из сравнения наших экспериментальных данных для $\rho(T)$ и $\kappa_{\text{ph}}(T)$ биоуглеродной матрицы белого эвкалипта с имеющимися в литературе для аморфных и аморфоподобных углеродных соединений (рис. 4 и 5) видно, что лучше всего наши данные согласуются с результатами, полученными для нанопористого углерода.

Для понимания многих физических явлений, наблюдаемых в нестандартных углеродных материалах, важно иметь достоверные сведения о его кристаллической структуре. Особенно это касается высокопористых биоуглеродных материалов с нестандартной канальной системой пор. К сожалению, кристаллическая структура этих материалов мало изучена, однако для наноглерода она исследована достаточно подробно [13,26–31].

Поскольку зависимости $\kappa_{\text{ph}}(T)$ и $\rho(T)$ для наноглерода и биоуглерода похожи, возникло предположение, что их кристаллические структуры также близки (или, по крайней мере, частично подобны). Приведем краткий обзор имеющихся в литературе экспериментальных данных, относящихся к структурным исследованиям наноглерода [13,28–31].

Нанопористый углерод получают из поликристаллов или нанокристаллов карбидов различных материалов (SiC, TiC, Mo₂C и др.) путем химического удаления из них карбидообразующих неуглеродных атомов [26,27]. В результате образуется нанопористая система с общей пористостью $\sim 65\text{--}70$ vol.% (что близко по величине к первому варианту нашего расчета пористости биоуглеродной матрицы белого эвкалипта). Нанопористость углеродного скелета составляет 35–45 vol.%, размеры нанопор и наночастиц в нем лежат соответственно в пределах 8–25 и 10–30 Å. Наночастицы представляют

собой квазиаморфные образования с частичным отсутствием дальнего порядка [29–31]. Кроме наночастиц в биоуглероде имеются и более крупные графитоподобные кристаллиты с размерами от 40 до 100 Å. Их объемная доля в образцах биоуглерода колеблется от 5 до 12% [30].

Здесь вновь прослеживается некоторая аналогия между биоуглеродом и биоуглеродом. Кристаллиты с большими размерами в биоуглероде определялись из рентгенодифракционных данных по полуширине размытых пиков, полученных на дифрактограммах [13,29,30] (см. для примера вставку на рис. 1), с помощью формулы [32]

$$D = \lambda B \cos \theta, \quad (3)$$

где D — диаметр кристаллита, B — полуширина пика, λ — длина волны излучения ($\text{CuK}\alpha$).

Расположение размытых пиков (первого и второго) на дифрактограммах для биоуглерода [13,29,30], биоуглеродных матриц белого эвкалипта (наши данные, рис. 1) и дерева тополя [11] приходится на углы $\sim 11.5\text{--}13^\circ$ (первый пик) и $\sim 21\text{--}22.5^\circ$ (второй пик). Для биоуглеродной матрицы белого эвкалипта обнаружен и третий пик в районе $\sim 40^\circ$ (рис. 1). Анализ углового положения пиков, проведенных для биоуглерода, показал [30], что первый из них близок к рефлексу (0002) от базисных плоскостей графита (от базисных плоскостей искаженных графитоподобных кристаллических фрагментов в биоуглероде), а второй может быть обусловлен двумерной дифракцией ($10\bar{1}$) от осколков графеновых плоскостей в остальной массе образца. Возможно, что такая же картина может иметь место и в биоуглеродных матрицах. Рефлекс в области первого пика для биоуглерода и биоуглеродных матриц сдвинут в область меньших углов по сравнению с рефлексом (0002) графита, что может быть связано с искажением графитовых плоскостей [29,30].

С помощью формулы (3) по полуширинам пиков (рис. 1) были оценены диаметры возможных графитоподобных кристаллитов в исследованном образце биоуглеродной матрицы белого эвкалипта. По данным для первого, второго и третьего пиков на дифрактограмме (рис. 1) они оказались соответственно равны 12, 19 и 22 Å, что существенно меньше значений, полученных для размеров кристаллитов, обнаруженных в биоуглероде [30]. На основании проведенного анализа — сравнения данных для биоуглерода и биоуглерода — можно сделать достаточно смелое, но до конца не обоснованное предположение, что и углеродная масса в биоуглеродной матрице белого эвкалипта также может состоять из биоуглерода. Однако для подтверждения этой гипотезы необходимо провести комплексное изучение физических свойств биоуглерода, аналогичное выполненному для биоуглерода [13,28–31] (исследование рентгеновского малоуглового рассеяния, рентгеновской фотоэлектронной микроскопии, рамановских спектров). Проведение таких исследований нами планируется.

Таким образом, в результате проведенного цикла измерений $\rho(T)$ и $\kappa_{\text{ph}}(T)$ биоуглеродной матрицы белого эвкалипта можно сделать следующие основные выводы.

1) Получены образцы биоуглеродной матрицы белого эвкалипта с высокой степенью пористости, которая обеспечивается в основном канальными порами, присущими дереву (эвкалипту), и, возможно, нанопорами углеродной массы.

2) В интервале температур 5–300 К впервые измерены теплопроводность и удельное электросопротивление полученных образцов.

3) Проведены анализ экспериментальных данных и сравнение их с результатами экспериментов, выполненных для биоуглеродных материалов, полученных из карбидов путем химического удаления из них карбидообразующих неуглеродных атомов.

4) На основании рентгенодифракционных данных оценены размеры графитоподобных кристаллитов, имеющих в биоуглеродной матрице белого эвкалипта.

Авторы благодарят В.В. Попова за возможность использования данных, представленных кривой b на рис. 5, до их опубликования.

Список литературы

- [1] A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, P. Gonzalez, C. Dominguez, V. Fernandez-Quero, M. Singh. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **1**, 1, 1 (2004).
- [2] Б.И. Смирнов, Ю.А. Буренков, Ю.К. Кардашев, F.M. Varela-Feria, J. Martinez-Fernandez, A.R. de Arellano-Lopez. *ФТТ* **45**, 3, 456 (2003).
- [3] Б.К. Кардашев, Ю.А. Буренков, Б.И. Смирнов, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. *ФТТ* **46**, 10, 1811 (2004).
- [4] Б.К. Кардашев, Ю.А. Буренков, Б.И. Смирнов, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. *ФТТ* **47**, 5, 860 (2005).
- [5] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Карпенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, A. Jezowski, F.M. Varela-Feria, J. Martinez-Fernandez, A.R. de Arellano-Lopez. *ФТТ* **47**, 7, 1175 (2005).
- [6] T.S. Orlova, B.I. Smirnov, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, R. Sepulveda. *ФТТ* **47**, 2, 229 (2005).
- [7] 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**, 2, 214 (2006).
- [8] А.И. Шелых, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. *ФТТ* **48**, 2, 202 (2006).
- [9] F.M. Varela-Feria. Ph. D. Thesis. Universidad de Sevilla (2004).
- [10] J. Martinez-Fernandez, A. Munoz, A.R. de Arellano-Lopez, F.M. Varela-Feria, A. Dominguez-Rodriguez, M. Singh. *Acta Mater.* **51**, 3259 (2003).
- [11] C.E. Byrne, D.C. Nagle. *Carbon* **35**, 2, 267 (1997).
- [12] P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl. *J. Europ. Cer. Soc.* **18**, 1961 (1998).
- [13] Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. *ФТТ* **41**, 5, 891 (1999).

- [14] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова, Энергоиздат, М. (1991). 1232 с.
- [15] A. Jezowski, J. Mucha, G. Pompe. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **20**, 1500 (1987).
- [16] Ю.П. Кудрявцев, С.Е. Евсюков, М.Б. Гусева, В.Г. Бабаев, В.В. Хвостов. *Изв. РАН. Сер. хим.* **3**, 450 (1993).
- [17] В.В. Попов, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. *ФТТ* **44**, *4*, 758 (2002).
- [18] Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, Н.Н. Рожкова, А.З. Зайденберг, А. Ежовский, Я. Муха, Х. Мисерек. *ФТТ* **37**, *6*, 1729 (1995).
- [19] W.W. Tyler, A.C. Wilson, jr. *Phys. Rev.* **89**, *4*, 870 (1953).
- [20] J.A. Katerberg, A.C. Anderson. *J. Low. Temp. Phys.* **30**, *5/6*, 739 (1978).
- [21] J. Heremans, I. Rahim, M.S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B* **32**, *10*, 6742 (1985).
- [22] В.В. Попов, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. Тез. докл. Всерос. конф. „Физика полупроводников и полуметаллов“. Изд-во РГПУ им А.И. Герцена. СПб (2002). С. 122.
- [23] Xianping Lu, O. Nilsson, J. Fricke, R.W. Pekala, *J. Appl. Phys.* **73**, *2*, 581 (1993).
- [24] D.J. Radcliffe, H.M. Rosenberg. *Cryogenics* **22**, 245 (1979).
- [25] В.С. Оскотский, И.А. Смирнов. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Наука, Л. (1972). 160 с.
- [26] Н.Ф. Федоров, Г.К. Ивахнюк, Д.Н. Гаврилов. *ЖПХ* **55**, *1*, 272 (1982).
- [27] С.К. Гордеев, А.В. Вартанова. *ЖПХ* **67**, *7*, 1080 (1994).
- [28] Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. *ФТТ* **41**, *8*, 1484 (1999).
- [29] Э.А. Сморгонская, Р.Н. Кютт, А.В. Щукарев, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская. *ФТП* **35**, *6*, 690 (2001).
- [30] Р.Н. Кютт, А.М. Данишевский, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев. *ФТП* **37**, *7*, 811 (2003).
- [31] А.М. Данишевский, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская. *ФТТ* **43**, *1*, 132 (2001).
- [32] С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. Рентгенографический и электронно-спектроскопический анализ. *Металлургия*, М. (1970). 147 с.