

Электрические свойства био-SiC и Si, составляющих биоморфный композит SiC/Si

© Т.С. Орлова, Д.В. Ильин, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, R. Sepulveda*, J. Martinez-Fernandez*, A.R. de Arellano-Lopez*

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

* Universidad de Sevilla,
41080 Sevilla, Spain

E-mail: orlova.t@mail.ioffe.ru,
smir.bi@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 19 мая 2006 г.)

В интервале температур 5–100 К измерено удельное электросопротивление ρ био-SiC — высокопористого материала с канальным расположением пор, полученного из биоморфного композита SiC/Si на основе дерева белого эвкалипта путем химического удаления из него кремния. Обнаружена анизотропия электросопротивления био-SiC в направлениях вдоль и поперек канальных пор. Произведены оценки энергий активации переноса заряда в био-SiC. На основании измеренных значений ρ для композита SiC/Si и био-SiC определены величина ρ и концентрация носителей тока в кремнии, являющимся одной из составляющих композита.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-03-33183), программы Президиума РАН (П-03) и Министерства науки и технологии Испании (проект MAT 2003-05202-C02-01).

PACS: 61.82.Ms, 81.05. Mh

1. Введение

Биоморфные композиты SiC/Si представляют собой новый класс материалов, созданных на основе дерева путем инфильтрации расплавленного кремния в пористую углеродную матрицу, полученную в результате пиролиза дерева [1]. Расплавленный кремний заполняет канальные поры углеродной матрицы в соответствии с законами капиллярности. Условия инфильтрации подбираются таким образом, чтобы обеспечить образование SiC путем химической реакции [2–4].

Окончательная структура композита SiC/Si представляет собой основу из кубического 3C-SiC, повторяющую ячеистую структуру дерева. Сами же ячейки, вытянутые в направлении роста дерева канальные поры, полностью или частично заполняются непрореагировавшим кремнием, либо остаются пустыми. Отмечается также присутствие в некоторых изолированных местах небольшого количества оставшегося углерода. Обычно его содержание не превышает 4 wt.% [1]. При этом микроструктура самого полученного SiC неоднородна по объему: она может состоять из зерен микронных размеров, а также „колоний“ наноразмерных зерен на границах с оставшимся углеродом [1]. В зависимости от типа дерева и технологических условий методом инфильтрации расплавленного кремния можно получить разнообразные биоморфные композиты SiC/Si. Указанные композиты обладают рядом преимуществ, в частности низкой себестоимостью и быстротой получения [5]. Благодаря высокой механической прочности [1,6] и коррозионной стойкости они уже нашли ряд практических применений.

В последние годы большое внимание уделяется исследованию основных физических параметров этого нового класса материалов, одним из которых является удельное электросопротивление ρ . Так, в интервале 5–300 К было измерено ρ биоморфных композитов SiC/Si, полученных на основе дерева Sapele [7] и на основе дерева белого эвкалипта [8,9]. В [10] температурная область измерения $\rho(T)$ была расширена до 950 К для композита на основе дерева белого эвкалипта.

Проведенные исследования показали, что удельное сопротивление композита SiC/Si вдоль направления роста дерева ρ_{\parallel} составляет $10^{-3} - 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. Температурный ход зависимостей удельного сопротивления как вдоль $\rho_{\parallel}(T)$, так и поперек $\rho_{\perp}(T)$ направления роста дерева носит полуметаллический характер: сопротивление мало изменяется при низких температурах и возрастает начиная с ~ 100 К. Обнаружена также анизотропия удельного электросопротивления биоморфного композита SiC/Si для направлений вдоль и поперек роста дерева [7,9,10].

В то же время все еще остаются не до конца ясными вопросы, какой вклад вносит каждая из компонент, составляющих биоморфный композит SiC/Si, в его электросопротивление и какая составляющая является ответственной за „металлический“ характер зависимости $\rho(T)$.

В настоящей работе измерены температурные зависимости удельного электросопротивления биоморфного 3C-SiC (который далее будем называть био-SiC), полученного после удаления остаточного кремния из композита SiC/Si на основе дерева белого эвкалипта. Температурные зависимости $\rho(T)$ исследованы в широком интервале температур 5–300 К для ориентации тока

вдоль и поперек роста исходного дерева. Кроме того, из анализа наших экспериментальных данных [9] для $\rho(T)$ биоморфных композитов SiC/Si с концентрацией Si 18 и 30 vol.% на основе белого эвкалипта определена концентрация носителей тока в кремнии, находящемся в каналах композитов. Концентрация и тип носителей тока для Si в композите SiC/Si с содержанием кремния 30 vol.% определены также с помощью измерения вольт-фарадных характеристик.

2. Экспериментальная методика и характеристика образцов

Исследовались образцы биоморфного композита SiC/Si с концентрацией Si 30 vol.%, полученные на основе углеродной матрицы белого эвкалипта путем инфильтрации расплавленного кремния в условиях, аналогичных описанным в [1], а также образцы био-SiC, которые были получены путем химической экстракции остаточного кремния из канальных пор композита SiC/Si. Метод химического удаления непрореагировавшего кремния опубликован в [11].

Подробное электронно-микроскопическое исследование распределения и размера пор было проведено в [12], где было показано, что в углеродной матрице белого эвкалипта существует два типа пор: малые и большие со средними диаметрами соответственно 4 и 62.5 μm . При этом малые поры занимают ~ 29 vol.%, а большие ~ 14 vol.% образца. В [12] также отмечается, что после инфильтрации кремния распределение и размер пор (пустых и занятых кремнием) приблизительно сохраняются.

Содержание кремния в исследуемых образцах композита SiC/Si оценивалось на основании рентгенометрических данных для кремния и биоморфного композита SiC/Si.

Для измерения электрического сопротивления использовались образцы в виде параллелепипеда размером $3.5 \times 3.5 \times 20$ mm, при этом максимальный размер совпадал с направлением роста дерева. Электрическое сопротивление образцов измерялось стандартным четырехконтактным методом, при этом контакты наносились серебряной пастой на разные грани, чтобы обеспечить пропускание тока вдоль или поперек направления роста дерева. Температурные зависимости электрического сопротивления были измерены в широкой температурной области 5–300 K. Тип и количество носителей тока определялись путем измерения вольт-фарадных характеристик [13], а также методом Холла.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Исследование удельного электросопротивления био-SiC. На рис. 1 представлены температурные зависимости удельного сопротивления $\rho_{||}(T)$ вдоль направления роста дерева для био-SiC,

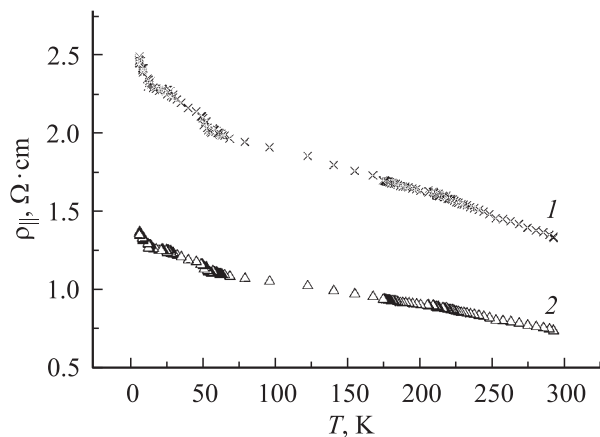


Рис. 1. Температурные зависимости удельного электросопротивления био-SiC, полученные для ориентации тока параллельно канальным порам. 1, 2 — без учета и с учетом пористости образца соответственно.

полученного из композита SiC/Si путем химической экстракции остаточного кремния из канальных пор. Кривая 1 соответствует значениям $\rho_{||}(T)$, рассчитанным по измеренным значениям сопротивления образца без учета его пористости, тогда как кривая 2 получена с учетом пористости в соответствии с уравнением (1) [14].

$$\rho^0 = \rho(1 - P), \quad (1)$$

где ρ и ρ^0 — соответственно удельные сопротивления без учета и с учетом пористости образца, P — величина пористости. Значение пористости было взято равным среднему значению пористости биоуглеродной матрицы белого эвкалипта, которое равняется приблизительно 43% [12], т. е. полагалось, что после химического извлечения кремния размер пор сохраняется таким же, каким он был до инфильтрации кремния.

Полученная величина удельного электросопротивления био-SiC, равная $\sim 0.75 \Omega \text{ cm}$ при комнатной температуре (кривая 2 на рис. 1), находится в хорошем соответствии с литературными данными ($\sim 1 \Omega \text{ cm}$) для кубического SiC [15].

На рис. 2 проведено сравнение температурных зависимостей удельного электросопротивления био-SiC, измеренных вдоль $\rho_{||}$ и поперек ρ_{\perp} направления роста дерева. Обе зависимости приведены без учета пористости образца. Видно, что для всего исследованного интервала температур характерна анизотропия в поведении $\rho(T)$. Коэффициент анизотропии $\beta = \rho_{\perp}/\rho_{||}$ как функция температуры представлен на вставке к рис. 2. Отмечается некоторое уменьшение β с температурой начиная с $T \sim 140$ K.

Во всем исследованном интервале температур полученные зависимости $\rho_{||}(T)$ и $\rho_{\perp}(T)$ для био-SiC носят полупроводниковый характер. Они могут быть представлены в координатах $(\ln \rho - 1/T)$, позволяющих в грубом приближении оценить энергии активации E переноса

заряда в образце в соответствии с соотношением

$$\rho \sim Ae^{E/kT}. \quad (2)$$

На рис. 3 показан пример такой зависимости для $\rho_{\parallel}^0(T)$ био-SiC (с учетом пористости образца) в логарифмических координатах. Видно, что экспериментальные значения разбиваются на характерные области температур, соответствующие различным энергиям активации. В исследованном интервале 5–300 К это низкотемпературная область с $T < 30$ К и область высоких температур $T > T_2 \approx 140$ К. В промежутке, по-видимому, находится

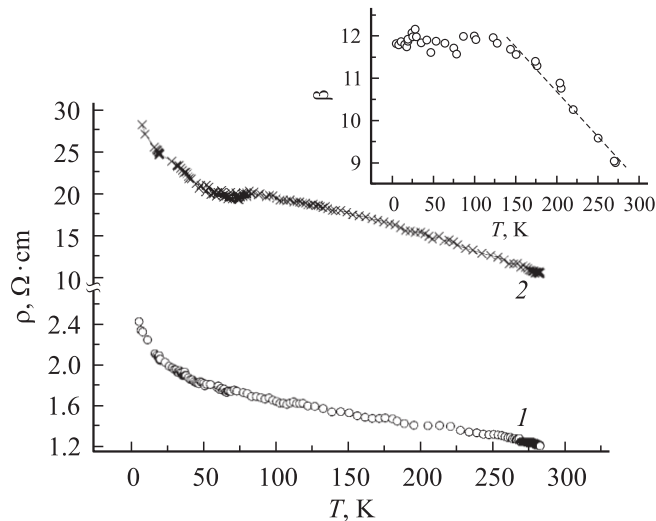


Рис. 2. Температурные зависимости удельного электросопротивления био-SiC, измеренные вдоль (1) и поперек (2) направления роста дерева. Зависимости приведены без учета пористости образца. На вставке — температурная зависимость коэффициента анизотропии удельного электросопротивления $\beta = \rho_{\perp}(T)/\rho_{\parallel}(T)$ био-SiC.

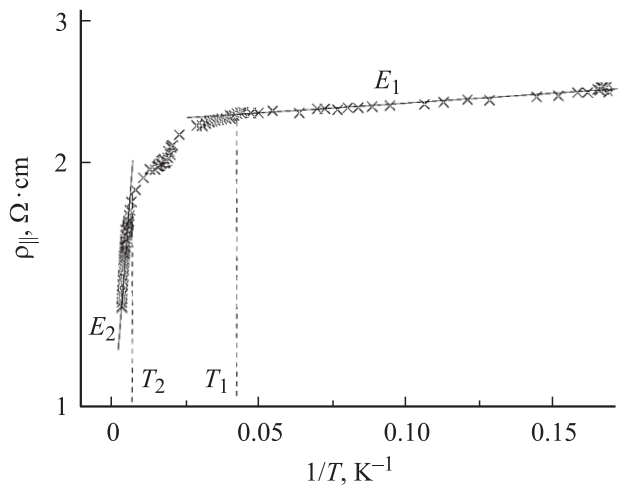


Рис. 3. Температурная зависимость удельного электросопротивления ρ_{\parallel} био-SiC, представленная в координатах $(\ln \rho - 1/T)$ для оценки характерных энергий активации E_1 и E_2 .

Оценки энергий активации процесса переноса заряда в био-SiC, полученные из анализа температурных зависимостей удельного электросопротивления, измеренного для ориентаций тока вдоль и поперек канальных пор

Энергия активации	Для случая $\rho_{\parallel}(T)$	Для случая $\rho_{\perp}(T)$
E_1, meV для области $T = 5-30$ К	0.05–0.1	0.1–0.15
E_2, meV для области $T = 140-300$ К	11–13	15–18

некоторая переходная область. Проведенный нами анализ экспериментальных зависимостей, полученных при измерении $\rho(T)$ в режимах нагрева и охлаждения, дал значения характерных интервалов температур и соответствующих им значений энергий активации, которые представлены в таблице.

Несмотря на разницу на порядок в значениях ρ_{\parallel} и ρ_{\perp} , характерные интервалы температур и энергий активации приблизительно совпадают для обоих направлений пропускания тока, что, по-видимому, свидетельствует об одинаковых механизмах переноса заряда в этих направлениях. Такое предположение поддерживается еще и тем, что био-SiC имеет кубическую кристаллическую решетку. Даже наличие некоторой текстуры в ориентации зерен в био-SiC-керамике не должно было бы приводить к большой анизотропии свойств. Вероятно, наблюдаемая анизотропия связана со структурной неоднородностью образцов био-SiC (протяженные канальные поры, возможные межфазные границы между остаточным углеродом и SiC, границы между колониями наноразмерного SiC и SiC с микронным размером зерна), которая может проявляться главным образом при перпендикулярной ориентации тока.

Сравнение полученных значений энергий активации (см. таблицу) с литературными данными показывает, что значения $E_2 \approx 12-18$ meV для $T > 140$ К находятся ближе всего к значениям энергии ионизации примесей азота в кубическом 3C-SiC. Согласно [16], значения этой энергии, полученные для обычного политипа 3C-SiC методом Холла, могут располагаться в интервале 18–37 meV, при этом отмечается обратно пропорциональная зависимость этой энергии от концентрации примеси азота. Таким образом, полученные оценки энергии E_2 неплохо согласуются с литературными данными. К сожалению, в настоящее время нам не удалось измерить концентрацию и тип носителей в био-SiC методом Холла из-за проблемы контактов на высокопористом образце. В дальнейшем планируется проведение подобных исследований.

Полученные значения E_1 пренебрежимо малы, что, по-видимому, свидетельствует о нетермоактивируемом переносе заряда в области низких температур $T < 30$ К. Можно предположить, что в запрещенной зоне суще-

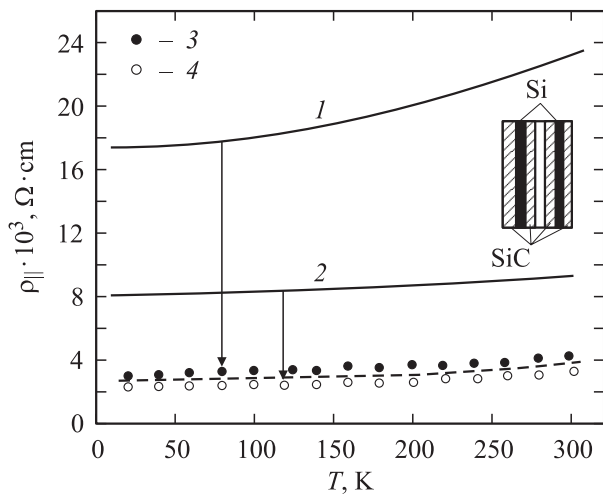


Рис. 4. Температурные зависимости ρ_{\parallel} для образцов биоморфного композита 3C-SiC/Si на основе белого эвкалипта с концентрацией Si соответственно 18 (1) и 30 (2) vol.% [9]. 1, 2 — данные без учета пористости образцов; 3, 4 — расчетные значения ρ_{\parallel} с учетом „сложной“ пористости образцов (см. текст статьи). Кривые 3 и 4 соответствуют значениям $\rho(T)$ для Si, находящегося в каналах исследованных композитов. На вставке — идеализированная схема строения исследованных образцов композита SiC/Si.

ствует энергетическая зона, созданная примесями, и перенос заряда осуществляется непосредственно в ней. При достижении более высоких температур начинается ионизация носителей тока с примесных уровней, т.е. имеет место термоактивационный процесс с энергией E_2 .

3.2. Оценка концентрации носителей тока в кремнии, находящемся в каналах биоморфного композита 3C-SiC/Si. Измеренное сопротивление $R(T)$ в направлении роста дерева в биоморфном композите 3C-SiC/Si фактически складывается из сопротивлений слоев карбида кремния (R_{SiC}), образующего основу матрицу, и сопротивления каналов из кремния (R_{Si}), расположенного в порах, причем эти два типа слоев соединены параллельно, т.е.

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_{SiC}} + \frac{1}{R_{Si}}. \quad (3)$$

На рис. 4 приведены полученные нами ранее данные [9] для $\rho_{\parallel}(T)$ биоморфных композитов 3C-SiC/Si на основе белого эвкалипта с концентрациями Si 18 и 30 vol.%. Значения $\rho_{\parallel}(T)$ для этих образцов (кривые 1 и 2) приведены без учета их пористости.

В настоящей работе учет пористости образцов проводился по формуле (1) нестандартно, а именно учитывалось наличие как реальной пористости образцов (с учетом пустых незаполненных кремнием каналов), так и „дополнительной пористости“, в качестве которой выступал объем образца, занятый био-SiC. При этом предполагалось, что электрический ток в биоморфном композите будет протекать в основном по каналам,

заполненным сильнолегированным кремнием, имеющим небольшую величину ρ (примерно несколько единиц на $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ [9,17]), в то время как по объему из био-SiC с $\rho \sim 0.75-1.3 \Omega \cdot \text{cm}$ (рис. 1) протекание тока будет незначительным. Таким образом, в данной модели „эффективная пористость“ образца будет представлять собой сумму из реальной пористости и объема, занятого в образце био-SiC.

Данные расчета $\rho_{\parallel}(T)$ с учетом такой „эффективной пористости“, проведенного по формуле (1) для образцов биоморфного композита 3C-SiC/Si с различным содержанием Si, представлены на рис. 4 (точки 3 и 4). Кривые, соответствующие этим точкам, при выбранном нами методе расчета экспериментальных данных для удельного электросопротивления фактически описывают поведение $\rho(T)$ Si, находящегося в каналах биоморфного композита 3C-SiC/Si. На опыте оказалось, что полученные значения $\rho(T)$ для Si не сильно отличаются друг от друга для образцов биоморфного композита с концентрациями 18 и 30 vol.%. Значения $\rho(T)$ для Si, расположенного в каналах биоморфного композита, взятые с усредненной штриховой кривой рис. 4, хорошо ложатся на кривую $\rho(T)$ для кристаллического Si с концентрацией дырок $p = 4.7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [15] (рис. 5). Эти значения для p оказались близкими к величинам концентраций дырок у Si, находящегося в каналах композита 3C-SiC/Si, определенных из данных по теплопроводности (p лежит в интервале $2 \cdot 10^{19}-1.7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) [18] и полученных из измерений эффекта Холла у этого композита ($p \sim 7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) [10], в котором, как было показано

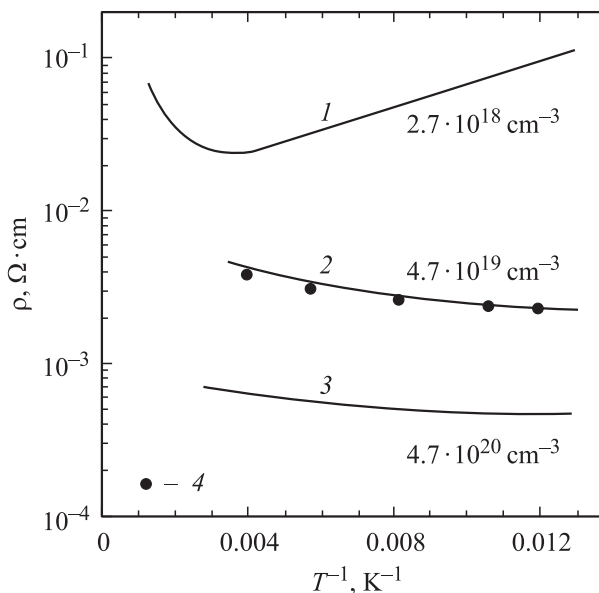


Рис. 5. Температурные зависимости удельного электросопротивления для различных образцов (1–3) дырочного Si [18]. 4 — средние значения $\rho(T)$ для Si, находящегося в каналах композитов 3C-SiC/Si (точки взяты со штриховой кривой рис. 4).

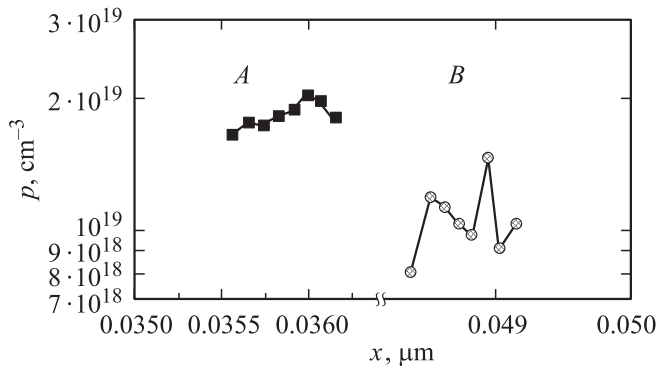


Рис. 6. Изменение концентрации носителей тока с расстоянием вглубь образца биоморфного композита SiC/Si в направлении, перпендикулярном канальным порам. A и B — разные положения на одной и той же грани образца.

выше и в [9], основную роль в явлениях переноса играют носители тока кремния.

Нами также были определены концентрации и тип носителей тока у биоморфного композита SiC/Si с содержанием Si ~ 30 vol.% с использованием метода измерения вольт-фарадных характеристик [12]. Оказалось, что проводимость в SiC/Si осуществляется дырками с концентрацией $p = 1\text{--}2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, при этом, как видно из сравнения позиций A и B на рис. 6, значения p могли различаться вдвое в различных местах образца. Полученные значения $p = 1\text{--}2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ сравнимы со значениями $5\text{--}8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для кремния, обсуждаемыми выше. Наблюдаемое расхождение, по-видимому, может быть связано с тем, что для оценки концентрации носителей в вольт-фарадных характеристиках была взята вся площадь образца, выступающая в роли обкладки конденсатора, тогда как кремний занимает в ней только $\sim 30\%$. Если отнести концентрацию носителей только к кремнию, то получаем оценку для $p = 3.5\text{--}7.0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Полученные данные для концентрации носителей тока в Si еще раз подтверждают его определяющую роль в электросопротивлении композита SiC/Si в ориентации, параллельной направлению роста дерева.

Примечательно, что кремний, находящийся в биоморфном композите SiC/Si, отличается от кремния, используемого для инфильтрации при изготовлении композита.

Методом Холла была измерена концентрация носителей в последнем. Оказалось, что она составляет только $0.5\text{--}3.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ в температурной области 77–300 К. По-видимому, в процессе изготовления композита SiC/Si расплавленный кремний обогащается примесями из биоуглеродной матрицы.

На основании проведенных в работе исследований можно сделать следующие выводы.

Впервые в интервале температур 5–300 К измерено электросопротивление высокопористого биоморфного 3C-SiC (био-SiC), полученного из биоморфного композита SiC/Si путем удаления Si химическим путем. При

этом обнаружена выраженная анизотропия электросопротивления био-SiC в двух взаимно перпендикулярных направлениях, вдоль и поперек канальных пор, которая примерно постоянна при низких температурах, а начиная с $T \approx 140$ К уменьшается с повышением температуры.

Проведена оценка энергий активации переноса заряда в исследованном интервале температур. Показано, что для обеих исследованных ориентаций тока существует две характерные области температур: $5 < T < 30$ К с нетермоактивированным переносом заряда и $140 < T < 300$ К с энергией активации 12–18 meV. Последняя наиболее вероятно связана с энергией ионизации примеси азота.

На основании полученных зависимостей для удельного электросопротивления биоморфного композита SiC/Si и био-SiC в этом композите определены значения удельного электросопротивления второй составляющей композита — Si. Произведена оценка концентрации носителей тока в кремнии, входящем в композит SiC/Si, которая составила $3\text{--}7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Показано, что в результате процесса инфильтрации кремния в углеродную матрицу пиролитически обработанного дерева с последующей реакцией образования SiC/Si оставшийся в композите SiC/Si кремний имеет концентрацию носителей тока почти на четыре порядка выше по сравнению с исходной концентрацией до его инфильтрации.

Авторы выражают благодарность Е.В. Богдановой за измерение вольт-фарадных характеристик композита SiC/Si и В.В. Попову за измерения концентрации носителей заряда в исходном кремнии методом Холла.

Список литературы

- [1] A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, P. Gonzalez, C. Dominguez, V. Fernandez-Quero, M. Singh. *Int. J. Appl. Cer. Technol.* **1**, 1 (2004).
- [2] J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria, M. Singh. *Scripta Mater.* **43**, 813 (2000).
- [3] M. Singh, D.R. Rehrndt. *J. Mater. Res.* **9**, 1701 (1994).
- [4] M. Singh, D.R. Rehrndt. *Mater. Sci. Eng. A* **194**, 193 (1995).
- [5] J. Martinez-Fernandez, A. Munoz, A.R. de Arellano-Lopez, F.M. Varela-Feria, A. Dominguez-Rodriguez, M. Singh. *Acta Mater.* **51**, 3259 (2003).
- [6] 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).
- [7] Т.С. Орлова, В.И. Смирнов, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, R. Sepulveda. *ФТТ* **47**, 229 (2005).
- [8] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Карпенко, 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).
- [9] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, J. Mucha, A. Jezowski, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. *ФТТ* **48**, 2163 (2006).

- [10] 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).
- [11] H. Robbins, B. Schwartz, J. Electrochemical Society **106**, 505 (1959).
- [12] F.M. Varela-Feria. Ph. D. Thesis. Universidad de Seville (2004).
- [13] А.А. Лебедева, А.А. Лебедев, Д.В. Давыдов. ФТП **34**, 113 (2000).
- [14] Э.А. Бельская, А.С. Тарабанов. В сб.: Теплофизические свойства твердых тел. Наук. думка, Киев (1971). С. 111.
- [15] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник / Под ред. А.В. Новоселовой, В.Б. Лазарева. Наука, М. (1978). 339 с.
- [16] G. Pensil, W.J. Choyke. Physica B **185**, 264 (1993).
- [17] С.С. Шальг. Электропроводность полупроводников. В. 1–2. ЛДНТП, ИПАН АН СССР, Л. (1956). 96 с.
- [18] Л.С. Парфеньева, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, J. Mucha, A. Jezowski, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, R. Sepulveda. ФТТ **49**, 204 (2007).