

19  
**Электросопротивление и теплопроводность экокерамики SiC/Si, приготовленной на основе биоуглерода дерева сапели**

© Л.С. Парфеньева<sup>1</sup>, Т.С. Орлова<sup>1</sup>, Б.И. Смирнов<sup>1</sup>, И.А. Смирнов<sup>1</sup>, Н. Misiorek<sup>2</sup>, J. Mucha<sup>2</sup>, A. Jezowski<sup>2</sup>, A. Gutierrez-Pardo<sup>3</sup>, J. Ramirez-Rico<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Wrocław, Poland

<sup>3</sup> Dpto Fisica de la Materia Condensada-ICMSE Universidad de Sevilla, Sevilla, Spain

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

(Поступила в Редакцию 14 марта 2012 г.)

В результате проведения ряда последовательных процедур (карбонизации дерева сапели, получения высокопористого биоуглерода с канальным типом пор, инфильтрации в эти каналы расплавленного Si, образования  $\beta$ -SiC, сохранения в его каналах остаточного кремния) получены образцы экокерамики  $\beta$ -SiC/Si с концентрацией Si  $\sim 21$  vol.%. На них в интервале температур 5–300 К проведены измерения удельного электросопротивления  $\rho$  и теплопроводности  $\kappa$ . Определены величины  $\rho_{\text{Si}}^{\text{chan}}(T)$  и  $\kappa_{\text{Si}}^{\text{chan}}(T)$  для Si<sup>chan</sup>, находящегося в каналах SiC полученной экокерамики  $\beta$ -SiC/Si. На основании проведенного анализа результатов оценена величина концентрации носителей тока (дырок)  $p$  в Si<sup>chan</sup>. Она оказалась равной  $\sim 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>. Обсуждаются причины появления такой большой величины  $p$ . Рассматриваются перспективы практического применения экокерамики  $\beta$ -SiC/Si.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ президиума РАН (П-20), проекта P09-TEP-5152 (Университет Севильи, Испания), проекта Министерства науки и высшего образования Польши N202259939 и в рамках двустороннего соглашения между Польской и Российской академиями наук.

## 1. Введение

Экокерамика (ecoceramics–environment conscious ceramics) относится к новому классу материалов, получение которых основано на превращении дерева в карбиды [1,2]. Получение и изучение таких материалов в настоящее время привело к появлению самостоятельного научно-технического направления исследований в современном материаловедении. Наибольший интерес у исследователей вызывает экокерамика SiC/Si (или биоморфный композит). Ее получают в результате двух последовательных операций [3–8]. Первая — пиролиз (обугливание) в токе аргона при температурах карбонизации от  $\sim 400$  до  $\sim 2500^\circ\text{C}$  выбранного типа дерева с присущей ему сеткой „питательных“ каналов микронных размеров, ориентированных преимущественно вдоль (и частично поперек) направления его роста. В результате такой процедуры образуется высокопористый биоуглерод (био-С). При второй операции осуществляется инфильтрация в вакууме расплавленного Si под действием капиллярных сил в пустые каналы полученного биоуглерода. В результате химической реакции Si с биоуглеродом происходит образование пористой экокерамики SiC/Si, состоящей из канально-пористого кубического карбида кремния ( $\beta$ -SiC), избыточного Si, частично занимающего пустые каналы в  $\beta$ -SiC, и небольшого количества углерода, не вступившего в реакцию с Si. В дальнейшем, как принято в большинстве опубликованных работ, будем представлять  $\beta$ -SiC/Si в виде SiSiC.

Экокерамика SiSiC — экологически чистый продукт, обладает набором разнообразных полезных и порой уникальных свойств, которые делают ее весьма перспективным материалом для практического применения и интересным объектом фундаментальных исследований [7]. Она характеризуется большой механической прочностью, химической стойкостью, способна противостоять окислению и коррозии, имеет малый вес. К ее преимуществам можно отнести высокую скорость получения керамики при не очень большой температуре, легкость создания на ее основе изделий сложного профиля путем предварительной обработки достаточно „мягкого“ биоуглерода при сохранении полученной им формы в процессе образования уже трудно поддающегося механической обработке керамического карбида кремния и, наконец, низкую себестоимость производства.

Экокерамика SiSiC может найти (и частично уже нашла) применение в качестве материала в авиационной, космической, автомобильной промышленности, кораблестроении, в изготовлении несущих конструкций, работающих в условиях вечной мерзлоты, электротехнике и медицине, особенно в ортопедии, поскольку оказалось, что этот материал имеет хорошую биосовместимость с человеческим организмом [9].

В последние годы к изучению химических и физических свойств различных составов экокерамики SiSiC подключились ученые и инженеры-практики ведущих лабораторий Испании, США, Германии, Китая, Японии, Индии, Польши, России. В литературе появилось

несколько сотен работ по этой тематике. Большинство из них посвящено изучению микроструктуры (размеров и формы канальных пор, расположения их по сечению образца, размеров кристаллитов в SiC и наличия остаточного углерода) и механических свойств (преимущественно для области высоких температур) экокерамик, полученных на основе различных пород дерева, начиная с широко известных (дуб, сосна, бук, тополь и др.) и кончая экзотическими породами из Африки, Австралии и Южной Америки [4,6,10–15].

На основании работ по исследованию микроструктур экокерамик SiSiC можно сделать ряд общих выводов, которые в дальнейшем будут полезны при анализе полученных в настоящей работе данных:

1) экокерамика SiSiC конструируется из трех компонентов:  $\beta$ -SiC с канальной пористостью, достаточно хорошо сформированного Si (иногда монокристаллического), расположенного в каналах  $\beta$ -SiC, и остаточного аморфного углерода, не вступившего в реакцию с Si при инфильтрации его в био-C;

2) поликристаллический  $\beta$ -SiC формируется в основном из кристаллитов с размерами порядка  $15\ \mu\text{m}$  ( $\mu\text{m}$ -SiC) и небольшой доли материала, состоящего из наночастиц размерами  $\sim 10\text{--}100\ \text{nm}$  (nm-SiC);

3) nm-SiC располагается на границах между  $\mu\text{m}$ -SiC и аморфным C.

Электрические, тепловые, термоэлектрические и гальваномагнитные свойства экокерамик SiSiC (особенно при температурах ниже 300 K) широко не исследовались. Основные публикации по этой тематике выполнены при участии авторов настоящей работы. Большинство исследований было посвящено изучению физических свойств экокерамики, полученной на основе дерева белого эвкалипта (WE-SiSiC) [16–22]. Отдельные измерения проведены на экокерамиках, приготовленных на основе дерева бука (BE-SiSiC) [23] и сапели (SA-SiSiC) [24]. Были измерены удельное электросопротивление  $\rho$  [16,17,19,20,23,24], теплопроводность  $\chi$  [16,19,20], теплоемкость [22], коэффициент линейного расширения [18], скорость звука [22], постоянная Холла [17,21,23], вольт-фарадные характеристики [21]. К рассмотрению некоторых из этих результатов мы еще вернемся в разделе 3 при анализе данных, полученных в настоящей работе.

Основное внимание в опубликованных работах, посвященных экокерамикам SiSiC, уделялось исследованиям влияния на их механические и физико-химические свойства концентраций остаточных Si и C, величины пористости, размеров и расположения канальных пор, а также на соотношения концентраций  $\mu\text{m}$ - и nm-SiC.

Цели настоящего исследования лежат в русле общей задачи, стоящей перед исследователями, работающими над проблемой изучения нового класса материалов, полученных с помощью превращения дерева в карбиды, и конструирования на их основе новой металллокерамики. Они заключаются в следующем. Во-первых, поставлена цель провести в интервале 5–300 K измерения удельного электросопротивления  $\rho(T)$  и теплопроводности  $\chi(T)$

на приготовленных образцах SA-SiSiC — экокерамики с другой микроструктурой, чем в хорошо изученной экокерамике WE-SiSiC. Во-вторых, оценить величины удельного электросопротивления ( $\rho_{\text{Si}}^{\text{chan}}$ ), теплопроводности ( $\chi_{\text{Si}}^{\text{chan}}$ ) и концентрации носителей тока в  $\text{Si}^{\text{chan}}$ , находящемся в каналах  $\beta$ -SiC.

## 2. Приготовление образцов, их характеристика и методика измерений

В качестве объекта исследования в настоящей работе была выбрана, как уже отмечалось, экокерамика SA-SiSiC, приготовленная на основе дерева сапели (*Entandrophragma cylindricum*). Образцы были получены по методике, описанной во Введении. Получение биоуглерода (био-C(SA)) и инфильтрация в его каналы Si проводилась при температурах 1000 и 1500°C соответственно. Образцы для измерений имели размер  $3 \times 3 \times 15\ \text{mm}$ , их длинные стороны были ориентированы вдоль направления роста дерева, т.е. вдоль каналов пористого  $\beta$ -SiC, принимающего участие в формировании экокерамики SA-SiSiC. При измерении  $\rho(T)$  и  $\chi(T)$  электрический ток и тепловой поток направлялись вдоль каналов в образце. Поэтому  $\rho$  и  $\chi$  далее имеют соответствующий нижний индекс (||).

Отметим, что из полученной партии материала SA-SiSiC ранее нами с помощью химического удаления из него Si были приготовлены и затем исследованы образцы био-SiC(SA) [25]. Результатами для  $\rho(T)$  и  $\chi(T)$ , полученными для них в [25], мы воспользуемся в разделе 3 при анализе данных по  $\rho$  и  $\chi$  SA-SiSiC.

В [26] было показано, что в био-SiC(SA) после процессов инфильтрации Si в биоуглерод био-C(SA), получения SA-SiSiC и затем удаления из него химическим путем Si остаются поры двух типов с размерами  $\sim 4\text{--}4.5$  и  $40\text{--}45\ \mu\text{m}$ . По-видимому, такая же картина имеет место и в образцах SA-SiSiC. Следует отметить, что размеры канальных пор у  $\beta$ -SiC в экокерамике SA-SiSiC достаточно велики для того, чтобы при измерениях  $\chi_{\text{Si}}^{\text{chan}}(T)$  и  $\rho_{\text{Si}}^{\text{chan}}(T)$  в них мог бы проявиться размерный эффект, который наблюдается в материалах, находящихся в наноразмерных порах матриц (например, в пористых стеклах, хризотиловом асбесте и др.). Поэтому в настоящей работе можно проводить сравнение полученных результатов для удельного электросопротивления и теплопроводности  $\text{Si}^{\text{chan}}$  с соответствующими параметрами объемных образцов Si.

На образцах SA-SiSiC были проведены микроструктурные и рентгеноструктурные исследования. Микрофотографии, полученные с помощью электронного микроскопа Philips XL30, были аналогичны микрофотографиям для большинства исследованных экокерамик SiSiC [6,8,13,27,28]. Концентрация остаточного аморфного углерода в исследованных образцах составила  $\sim 4\ \text{vol.}\%$ .

Рентгенографические измерения, проведенные на аппарате ДРОН-2 (CuK $\alpha$ -излучение), дали дифракционную картину, соответствующую смеси кубического  $\beta$ -SiC (параметр решетки  $a = 4.358 \text{ \AA}$ ) и Si ( $a = 5.430 \text{ \AA}$ ). Обе фазы хорошо сформированы, содержание кремния ( $V_{\text{Si}}$ ) в образце, согласно рентгенографической оценке, составило  $\sim 21 \text{ vol.}\%$ .

Величина пористости био-SiC(SA)  $P_{\text{SiC}}$ , согласно [25], составляет  $\sim 52 \text{ vol.}\%$ , поэтому эффективная пористость исследованного образца SA-SiSiC  $P_0 = P_{\text{SiC}} - V_{\text{Si}}$  будет равна  $31 \text{ vol.}\%$ .

Измерение  $\rho_{\parallel}(T)$  и  $\chi_{\parallel}(T)$  проводилось при температурах 5–300 К в вакууме  $10^{-5} \text{ mm Hg}$  на установке, аналогичной использованной в [29]. До начала измерений для удаления влаги и газов, которые могли сохраниться в порах исследуемых образцов, они в течение суток находились в экспериментальной установке при постоянной откачке системы до  $10^{-5} \text{ mm Hg}$ .

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1–3 приведены полученные экспериментальные данные для  $\rho_{\parallel}^{\text{exp}}(T)$  и  $\chi_{\parallel}^{\text{exp}}(T)$  исследованных образцов SA-SiSiC. Рассмотрим сначала данные для удельного электросопротивления.

3.1. Удельное электросопротивление. На рис. 1 представлены температурные зависимости  $\rho_{\parallel}^{\text{exp}}(T)$  и  $\rho_{\parallel}^0(T)$  без учета и с учетом пористости образца соответственно. Учет пористости проводился с помощью простой формулы [30]

$$\rho_{\parallel}^0 = (1 - P_0)\rho_{\parallel}^{\text{exp}}. \quad (1)$$

Величина пористости  $P_0$  принималась равной 0.31. Как видно из рис. 1,  $\rho_{\parallel}$  исследованного образца SA-SiSiC возрастает с повышением температуры, что указывает на металлический характер его поведения. Также ведет себя  $\rho_{\parallel}(T)$  в случае исследованных нами ранее экокерамик WE-SiSiC [16,18,21], Be-SiSiC [23] и SA-SiSiC [24]. У образцов био-SiC, приготовленных на основе этих же пород дерева,  $\rho_{\parallel}(T)$  уменьшается с повышением температуры, что соответствует полупроводниковому характеру поведения [25]. Для примера здесь приведен рис. 4 для био-SiC(SA), заимствованный из нашей работы [25].

В работах [16,18,21,23,24] было показано, что металлический характер поведения  $\rho_{\parallel}(T)$  в экокерамиках SiSiC обусловлен наличием в них сильнолегированного (с концентрацией носителей тока  $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) Si<sup>chan</sup>, находящегося в каналах пористого  $\beta$ -SiC в SiSiC, по которым в основном и распространяется электрический ток в экокерамиках. По-видимому, это заключение можно отнести и к исследованной нами экокерамике SA-SiSiC.

Согласно нашим данным по термоэдс, электротранспорт во всех изученных к настоящему времени био-SiC и экокерамиках SiSiC (включая исследованную в работе

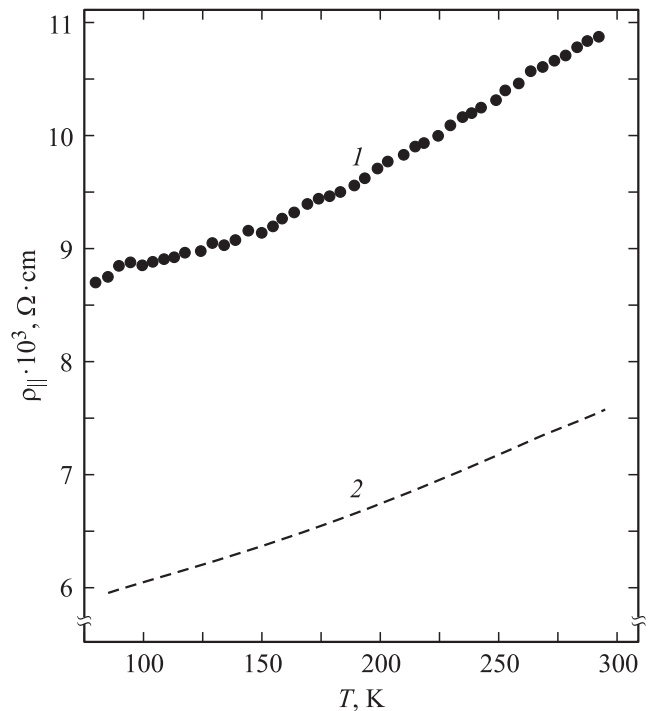


Рис. 1. Температурные зависимости удельного электросопротивления  $\rho_{\parallel}$  образца экокерамики SA-SiSiC. 1 и 2 — значения, полученные без учета ( $\rho_{\parallel}^{\text{exp}}$ ) и с учетом ( $\rho_{\parallel}^0$ ) пористости образца соответственно.

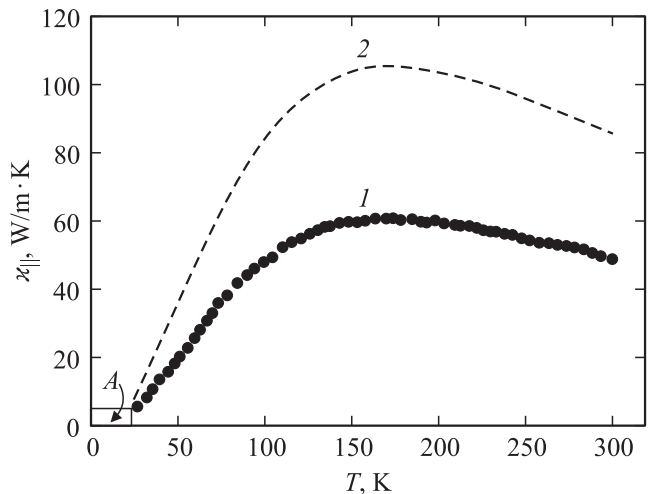


Рис. 2. Температурные зависимости теплопроводности образца экокерамики SA-SiSiC. 1, 2 — без учета ( $\chi_{\parallel}^{\text{exp}}$ ) и с учетом ( $\chi_{\parallel}^0$ ) пористости образца соответственно.

экокерамику SA-SiSiC) осуществляется соответственно носителями  $n$ - и  $p$ -типа.

Удельное электросопротивление в экокерамике SA-SiSiC складывается из сопротивления слоев пористого  $\beta$ -SiC, включая остаточный C,  $\rho_{\text{SiC}}$  и  $\rho_{\text{Si}}$ . Если считать, что в SA-SiSiC электрический ток распространяется преимущественно по слоям Si, а в био-SiC(SA) — по слоям  $\beta$ -SiC, то, согласно данным

рис. 1 и 4, во всем исследованном интервале температур  $\rho_{SiC} \gg \rho_{Si}$ , и поэтому протекание тока по слоям  $\beta$ -SiC по сравнению со слоями Si будет незначительным.

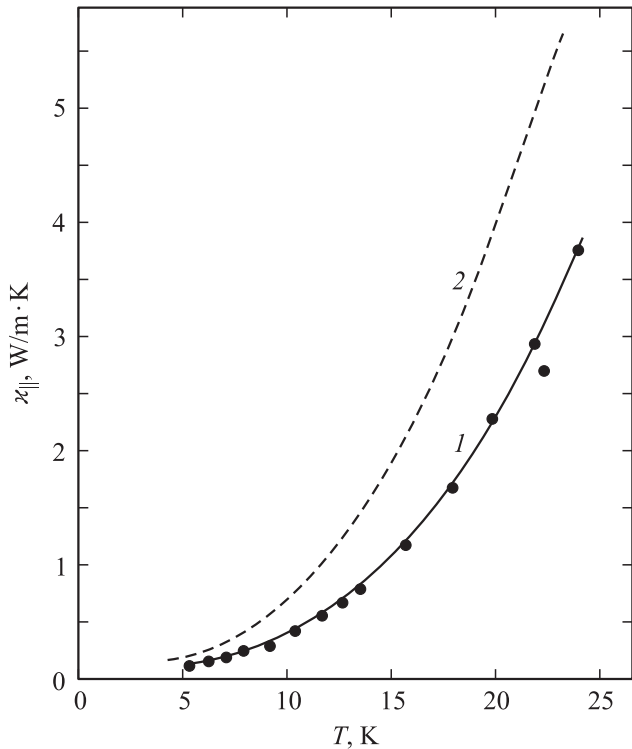


Рис. 3. Низкотемпературные участки кривых ( $\chi_{||}^{exp}$ ) (1) и ( $\chi_{||}^0$ ) (2), представленных на рис. 2 (область А).

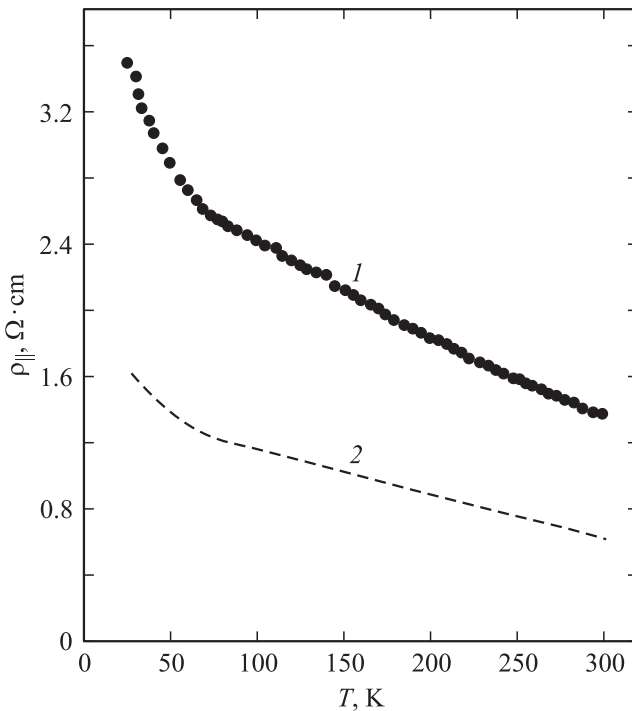


Рис. 4. Температурные зависимости удельного электросопротивления  $\rho_{||}$  образца био-SiC(SA) [25]. 1, 2 — то же, что на рис. 1.

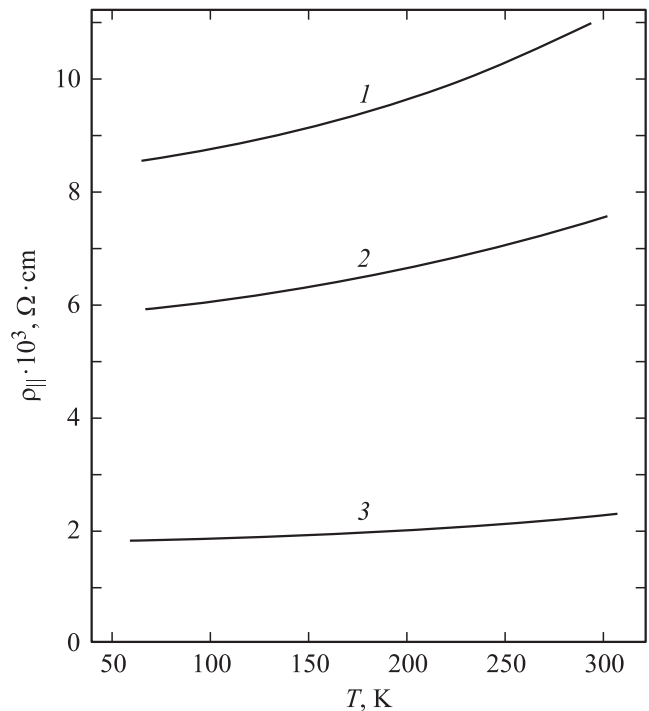
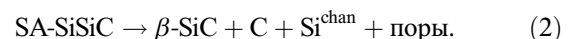


Рис. 5. Температурные зависимости  $\rho_{||}$  для образца SA-SiSiC. 1 —  $\rho_{||}^{exp}(T)$ ; 2 — значения  $\rho_{||}^0(T)$ , рассчитанные по формуле (1) с  $P_0 = 0.31$ ; 3 — значения  $\rho_{Si}^{chan}(T)$ , определенные по формуле (3) с  $P_{eff} = 0.79$ .

Одной из целей настоящей работы является оценка величины  $\rho_{Si}^{chan}$  и концентрации носителей тока  $Si^{chan}$  в экокерамике SA-SiSiC. Начнем с определения величины  $\rho_{Si}^{chan}$ . Обратимся к схематическому представлению экокерамики SA-SiSiC



Здесь  $\beta$ -SiC содержит кристаллиты с микро- и наноразмерами, C — остаточный аморфный углерод,  $Si^{chan}$  — сильнолегированный кремний в каналах  $\beta$ -SiC, поры — пустые, незаполненные кремнием каналы в  $\beta$ -SiC.

Для определения величины  $\rho_{Si}^{chan}(T)$  мы воспользовались так называемым методом „эффективной пористости“, предложенным нами в [21] для оценки величины  $\rho_{Si}^{chan}$  в экокерамике WE-SiSiC. Этот метод основан на предположении, что электрический ток в образце экокерамики протекает преимущественно по слоям  $Si^{chan}$ . Тогда объем образца в исследуемой нами керамике SA-SiSiC (с концентрацией Si  $\sim 21$  vol.%), приходящийся на  $\beta$ -SiC + C + поры, по которым ток почти не протекает, составит 79 vol.%. Его и следует считать „эффективной пористостью“ образца:  $P_{eff} = 0.79$ . Теперь по формуле

$$\rho_{Si}^{chan} = (1 - P_{eff})\rho_{||}^{exp} \quad (3)$$

можно определить  $\rho_{Si}^{chan}(T)$  для образца SA-SiSiC. Результаты такого расчета приведены на рис. 5, на котором кривая 1 соответствует  $\rho_{||}^{exp}(T)$ , кривая 2 —  $\rho_{||}^0(T)$ , а

кривая 3 —  $\rho_{Si}^{chan}(T)$ . Значения удельных электросопротивлений, представленных кривыми 2 и 3, получены соответственно по формулам (1) и (3) при величине пористости  $P_0 = 0.31$  и  $P_{eff} = 0.79$ . При 300 К величина  $\rho_{Si}^{chan}$  составила  $\sim 2.2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot cm$ , что отвечает, согласно [31], концентрации носителей тока (дырок) в Si:  $\rho_{Si}^{chan} \sim 10^{19} cm^{-3}$ .

На рис. 6 в логарифмическом масштабе представлены данные при 300 К для  $\rho_{||}^0$  и  $\rho_{Si}^{chan}$  экокерамик WE-SiSiC [21] и SA-SiSiC (по результатам эксперимента, проведенного в настоящей работе), в зависимости от концентрации в них Si. Данные для  $\rho_{Si}^{chan}$ , согласно условиям, заложенным в методику их определения, соответствуют содержанию Si<sup>chan</sup>, равному 100 vol.%. Отметим три особенности, связанные с поведением  $\rho_{||}^0$  и  $\rho_{Si}^{chan}$  в этих экокерамиках.

1) Величина  $\rho_{||}^0$  уменьшается с увеличением в них концентрации Si.

2) Данные для  $\rho_{||}^0$  и  $\rho_{Si}^{chan}$  ложатся на одну прямую для обеих экокерамик (WE-SiSiC и SA-SiSiC).

3) Оказалось, что величины  $\rho_{Si}^{chan}$  для обеих экокерамик, определенные с помощью метода „эффективной пористости“, совпали со значениями для удельного электросопротивления, полученного при экстраполяции прямой  $\rho_{||}^0(Si)$  на значение концентрации Si, равное 100 vol.%. Это косвенно указывает на правомочность использованного нами способа определения величин  $\rho_{Si}^{chan}$  в экокерамиках.

На рис. 7 для интервала 80–300 К проведено сравнение полученных с помощью метода „эффективной

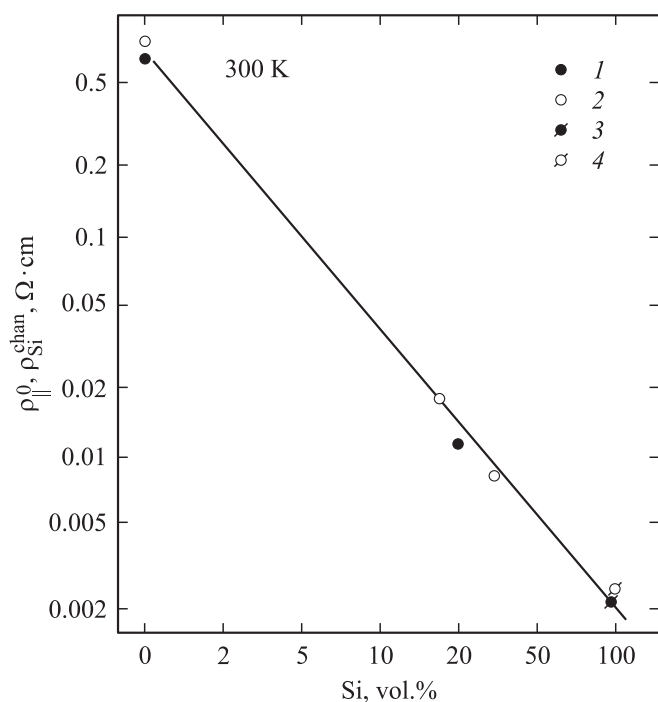


Рис. 6. Зависимости  $\rho_{||}^0$  (1, 2) и  $\rho_{Si}^{chan}$  (3, 4) при 300 К от концентрации Si в образцах SA-SiSiC (1, 3) и WE-SiSiC (2, 4).

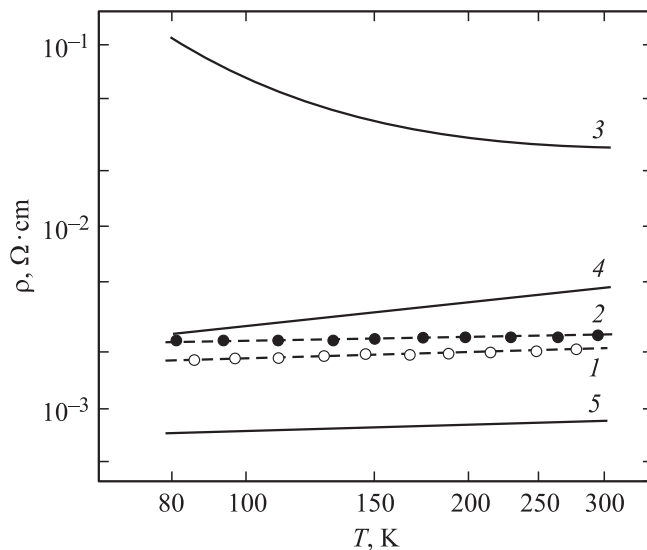


Рис. 7. Температурные зависимости  $\rho_{||}^{chan}(T)$  для образцов SA-SiSiC (1) и WE-SiSiC (с концентрацией Si  $\sim 30$  vol.%) (2) [21] и образцов объемного Si с концентрацией носителей тока  $2.7 \cdot 10^{18}$  (3),  $4.7 \cdot 10^{19}$  (4) и  $4.7 \cdot 10^{20} cm^{-3}$  (5) [32].

пористости“ экспериментальных величин  $\rho_{Si}^{chan}(T)$  с литературными данными по  $\rho(T)$  для объемных поликристаллических образцов Si с различными концентрациями носителей тока [32]. Из рисунка видно, что экспериментальные значения  $\rho_{Si}^{chan}(T)$  расположились вблизи кривой  $\rho(T)$  для Si с концентрацией носителей тока  $\sim 4.7 \cdot 10^{19} cm^{-3}$ . На этом же рисунке для сравнения приведены уточненные данные для  $\rho_{Si}^{chan}(T)$ , полученные нами ранее [21] для WA-SiSiC (с концентрацией Si  $\sim 30$  vol.%). Как и в случае SA-SiSiC, значения  $\rho_{Si}^{chan}(T)$  для этой экокерамики расположились вблизи кривой  $\rho(T)$  для Si с концентрацией носителей тока  $\sim 4.7 \cdot 10^{19} cm^{-3}$ .

К анализу литературных данных, посвященных исследованию поведения  $\rho_{Si}^{chan}$  в различных экокерамиках SiSiC и причин, приводящих к легированию Si<sup>chan</sup>, мы еще вернемся в подразделе 3.2 после обсуждения полученных результатов для теплопроводности SA-SiSiC.

3.2. Теплопроводность. На рис. 2 и 3 для исследованных образцов SA-SiSiC приведены экспериментальные зависимости  $\chi_{||}^{exp}(T)$  и  $\chi_{||}^0(T)$  без учета и с учетом их пористости соответственно. Учет пористости проводился по формуле [33]

$$\chi^{exp} = \chi^0(1 - P_0)\sqrt{1 - P_0}. \tag{4}$$

Величина пористости  $P_0$ , как отмечалось выше, принималась равной 0.31. В эксперименте измерялась общая теплопроводность  $\chi_{tot} = \chi^{exp}$ , где

$$\chi_{tot} = \chi_e + \chi_{ph}, \tag{5}$$

а  $\chi_e$  и  $\chi_{ph}$  соответственно электронная и фононная составляющие теплопроводности. Оценка величины  $\chi_e$

Концентрация носителей в Si<sup>chan</sup> в различных экокерамиках SiSiC (в см<sup>-3</sup>)

Исходное дерево	Количество Si в SiSiC, vol.%	Метод определения концентрации носителей тока в Si <sup>chan</sup>			Лит. ссылка	
		$\rho(T)$ рис. 7	$\kappa(T)$ рис. 10	Измерения постоянной Холла $R_H$		Вольт-фарадные характеристики
Белый эвкалипт	18	—	$2 \cdot 10^{19} - 7 \cdot 10^{20}$	—	—	[20]
» »	3	$\sim 4.7 \cdot 10^{19}$	—	—	—	[21] + уточнение в наст. работе
» »	30	$\sim 4.7 \cdot 10^{19}$	—	—	—	[21]
» »	30	—	—	$7.2 \cdot 10^{19}$ (300 K)	—	[18]
» »	30	—	—	—	$(3.5-7) \cdot 10^{19}$ (300 K)	[21]
Бук	20	—	—	$4.6 \cdot 10^{19}$ (4.2 K)	—	[23]
Сапель	21	$\sim 4.7 \cdot 10^{19}$	$2 \cdot 10^{19} - 1.7 \cdot 10^{20}$	—	—	Наст. раб. (эксперимент)

по закону Видемана–Франца

$$\kappa_e = LT/\rho \tag{6}$$

( $L$  — число Лоренца) показала, что при 5–300 K даже при наибольшем из возможных значений  $L = L_0 = 2.45 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega/\text{K}^2$   $\kappa_e \ll \kappa_{ph}$ , поэтому  $\kappa^{exp}$  (и  $\kappa_{||}^0$ ) для экокерамики SA-SiSiC в исследованном интервале температур будут соответствовать  $\kappa_{ph}$ .

Как отмечалось во Введении и подразделе 3.1, экокерамика SA-SiSiC (так же как любая другая экокерамика SiSiC) состоит из четырех составляющих.

Рассмотрим более подробно вклады от отдельных компонентов, составляющих эту экокерамику. Пористость образца мы уже учли с помощью формулы (4) и получили для суммарной теплопроводности экокерамики SA-SiSiC  $\kappa_{||}^0(T)$  (рис. 2 и 3). Теплопроводность  $\beta$ -SiC+C равна теплопроводности био-SiC(SA), значение которой мы получили в [25] (см. рис. 3 указанной работы). Как уже отмечалось в разделе 2, исследованный в [25] образец био-SiC(SA) был получен путем удаления из образца SA-SiSiC химическим путем Si. Поэтому более правильно было бы записывать био-SiC(SA) в виде био-(SiC+C)SA. Однако следует отметить, что наличие в экокерамике остаточного аморфного углерода практически не будет влиять на величину ее теплопроводности, поскольку  $\kappa$  для этого углерода при 300 и 4 K составляет соответственно  $\sim 1.6$  и  $\sim 0.016 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  [31], в то время как, например, теплопроводность SA-SiSiC для этих же температур равна соответственно 85 и  $0.1 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  (рис. 2 и 3). Поэтому для биокарбидов кремния вполне законно можно пользоваться названием био-SiC.

В задачу настоящей работы кроме определения величины  $\rho_{Si}^{chan}(T)$  входила также и оценка значений  $\kappa_{Si}^{chan}(T)$  в экокерамике SA-SiSiC. Как было показано в подразделе 3.1, процедура определения  $\rho_{Si}^{chan}(T)$  в этой экокерамике упрощалась из-за того, что электрический

ток в ней в основном распространялся по кремнию, у которого было небольшое электросопротивление, а его прохождением по SiC с достаточно большой величиной электросопротивления можно было пренебречь.

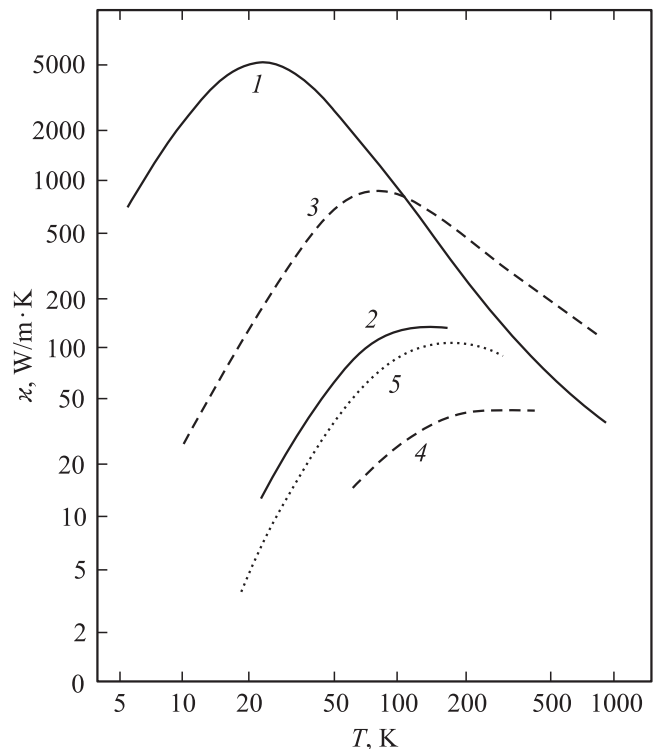


Рис. 8. Температурные зависимости фоновой теплопроводности  $\kappa$  объемных образцов Si [34] (1, 2) и  $\beta$ -SiC [25,35] (3, 4) с различными концентрациями носителей тока. 1, 2 — кремний высокой чистоты и кремний с концентрацией носителей  $1.7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (p-тип) соответственно, 3, 4 —  $10^{17}$  и  $4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (n-тип); 5 —  $\kappa_{||}^0(T)$  для SA-SiC (наш эксперимент).

Такой благоприятной ситуации при анализе поведения  $\kappa$  в SA-SiSiC нет. Здесь величины  $\kappa$  у SiC и Si соизмеримы (рис. 8), и поэтому необходимо учитывать вклад в общую теплопроводность экокерамики SA-SiSiC уже от обоих образующих ее материалов. В этой ситуации для анализа поведения  $\kappa$  экокерамики необходимо воспользоваться правилом смеси теплопроводностей или, что равнозначно, формулой для суммирования теплопроводностей, когда поток тепла в образце распространяется вдоль чередующихся в нем параллельных слоев различных материалов (в нашем случае SiC + C и Si) [36],

$$\kappa^{\text{mix}} = \kappa_1(1 - m) + \kappa_2(m), \quad (7)$$

где  $\kappa^{\text{mix}}$  равна полученной экспериментально теплопроводности  $\kappa_{\parallel}^0$  экокерамики SA-SiSiC, а  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$  относятся соответственно к теплопроводностям SiC + C и Si, которые, как отмечалось ранее, равны  $\kappa$  био-SiC(SA) [25] и  $\kappa$  Si<sup>chan</sup> в образце. С помощью (7) мы вычислили величину теплопроводности  $\kappa_{\text{Si}}^{\text{chan}}$  для Si<sup>chan</sup>. Результаты такого расчета представлены на рис. 9.

На рис. 10 проведено сравнение полученных величин теплопроводности  $\kappa_{\text{Si}}^{\text{chan}}(T)$  экокерамики SA-SiSiC с литературными данными для  $\kappa(T)$  образцов объемного Si с различными концентрациями носителей тока [34]. Как видно из этого рисунка, значения  $\kappa_{\text{Si}}^{\text{chan}}(T)$  расположились вблизи кривых для теплопроводностей объемных образцов Si с концентрациями носителей тока  $\sim 2 \cdot 10^{19} - 1.7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . На рис. 10 для сравнения

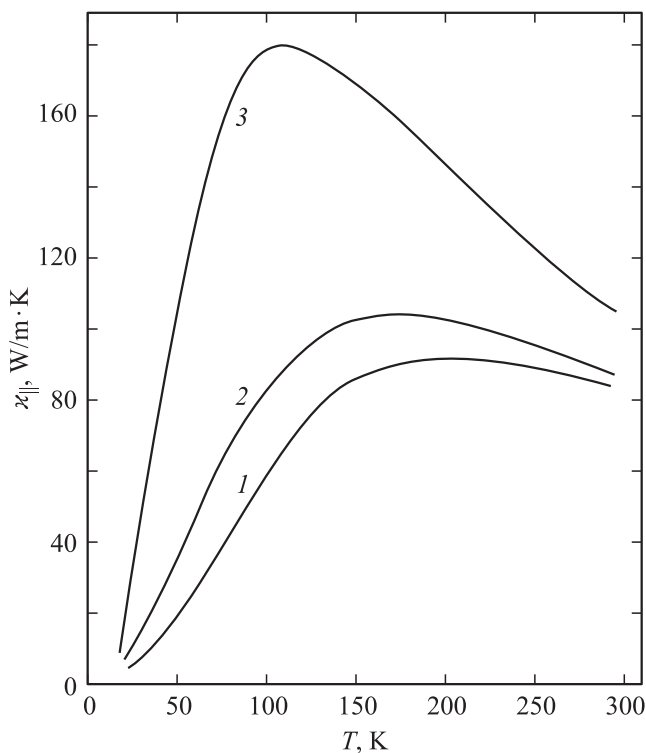


Рис. 9. Температурные зависимости теплопроводности. 1, 2 —  $\kappa_{\parallel}^0$  для образцов SA-SiSiC и био-SiC [25] соответственно, 3 —  $\kappa_{\text{Si}}^{\text{chan}}$ , расчет по формуле (7) для SA-SiSiC.

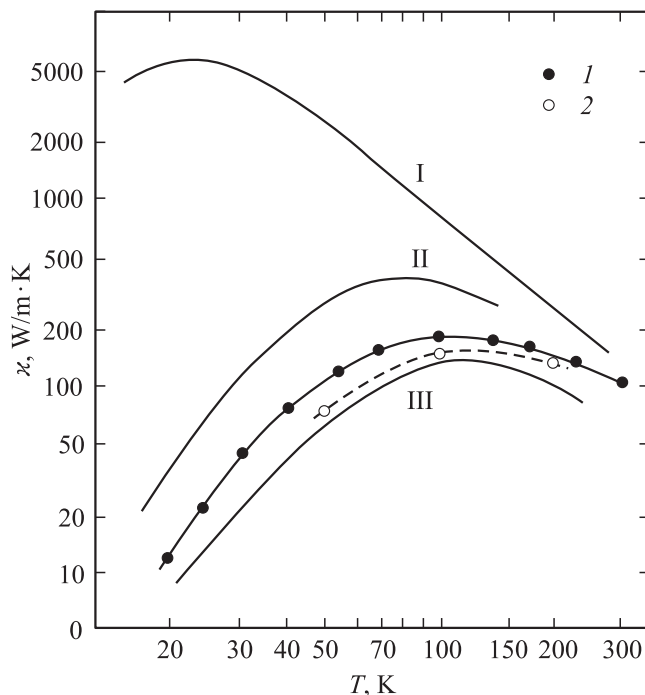


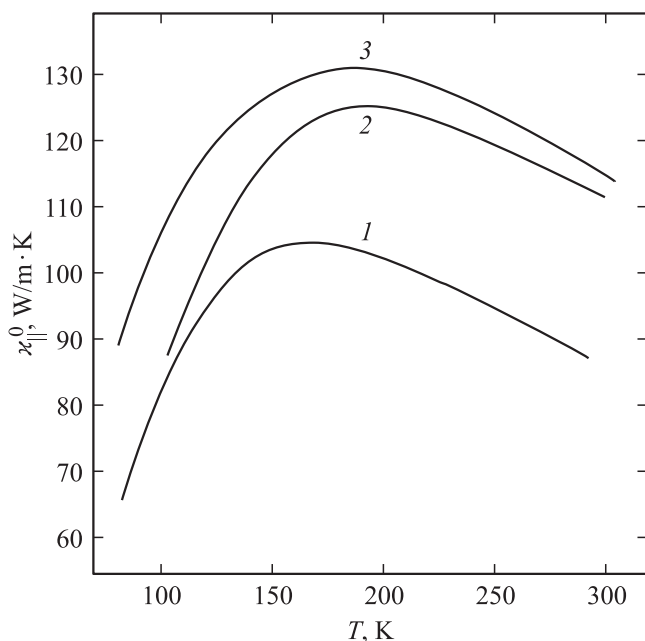
Рис. 10. Температурные зависимости фоновой теплопроводности Si (данные [34]) для объемных образцов Si с концентрацией носителей тока  $\sim 10^{18}$  (I),  $2 \cdot 10^{19}$  (II) и  $1.7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (III). Точки 1, 2 — значения  $\kappa_{\text{Si}}^{\text{chan}}$ , рассчитанные по формуле (7) для образцов SA-SiSiC и WE-SiSiC (с концентрацией Si  $\sim 18 \text{ vol.}\%$ ) [20] соответственно.

приведена также зависимость  $\kappa_{\text{Si}}^{\text{chan}}(T)$  для экокерамики WE-SiSiC из нашей работы [20]. Оказалось, что величина  $\kappa_{\text{Si}}^{\text{chan}}(T)$  и расположение ее относительно кривых  $\kappa(T)$  для Si близки к таковым для экокерамики SA-SiSiC.

В таблице суммированы имеющиеся литературные данные о концентрации носителей тока в Si<sup>chan</sup>, полученные для разных экокерамик с помощью различных методов. Видно, что концентрация носителей тока (как отмечалось ранее, *p*-типа) в Si<sup>chan</sup> у исследованных экокерамик преимущественно лежит в области нескольких единиц на  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

В [21] было показано, что концентрация носителей тока у исходного Si, который использовался при инфильтрации в био-C для приготовления WE-SiSiC, BE-SiSiC и SA-SiSiC, по измерениям постоянной Холла при 77–300 К составляла соответственно  $\sim 0.5 \cdot 10^{16}$  и  $3.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Легирование Si<sup>chan</sup> в этом случае происходило, по-видимому, в процессе инфильтрации кремния за счет примесей, находящихся в исходном дереве [37]. Подобный эффект легирования медью, введенной в био-C белой сосны, мы наблюдали ранее в [38].

В заключение этого подраздела сравним полученные в настоящей работе результаты для  $\kappa_{\parallel}^0(T)$  SA-SiSiC с единственными имеющимися в литературе данными для теплопроводности экокерамик —  $\kappa_{\parallel}^0(T)$  WE-SiSiC [19] (рис. 11). Оказалось, что изменение теплопроводностей с температурой в обеих экокерамиках идентично. Однако у SA-SiSiC величина  $\kappa$  несколько ниже, чем для



**Рис. 11.** Температурная зависимость  $\chi_{||}^0$  образцов SA-SiSiC (с концентрацией Si  $\sim 21$  vol.%) (наш эксперимент) (1) и WE-SiSiC [19] с содержанием Si  $\sim 18$  (2) и 30 vol.% (3).

WE-SiSiC, и наблюдается сдвиг максимума теплопроводности в сторону более низких температур. Эти различия, по-видимому, связаны с индивидуальными особенностями микроструктур этих материалов.

#### 4. Заключение

На основе дерева сапели после проведения ряда последовательных процедур (карбонизации его в атмосфере аргона при  $1000^\circ\text{C}$ , получения высокопористого био-С с канальным типом пор, инфильтрации в эти каналы в вакууме при  $1500^\circ\text{C}$  расплава Si, проведения химической реакции углерода кремнием с образованием  $\beta$ -SiC и сохранением в части его каналов остаточного Si) были приготовлены образцы экокерамики SA-SiSiC с концентрацией Si  $\sim 21$  vol.%.

На этих образцах в интервале 5–300 К проведено измерение удельного электросопротивления  $\rho_{||}^{\text{exp}}(T)$  и теплопроводности  $\chi_{||}^{\text{exp}}(T)$  вдоль пустых и частично заполненных кремнием каналов в SA-SiSiC. Введена поправка на пористость исследованных образцов ( $\rho_{||}^0(T)$  и  $\chi_{||}^0(T)$ ).

С помощью предложенного нами ранее метода учета „эффективной пористости“ для удельной электропроводности и правила смесей теплопроводностей были определены величины  $\rho_{\text{Si}}^{\text{chan}}(T)$  и  $\chi_{\text{Si}}^{\text{chan}}(T)$  для  $\text{Si}^{\text{chan}}$ , расположенного в каналах  $\beta$ -SiC исследованной экокерамики SA-SiSiC.

Путем сравнения полученных данных для  $\rho_{\text{Si}}^{\text{chan}}(T)$  и  $\chi_{\text{Si}}^{\text{chan}}(T)$  с экспериментальными результатами, опубликованными для объемного Si с различными величинами

концентраций носителей тока, была оценена величина концентрации носителей тока (дырок) в  $\text{Si}^{\text{chan}}$ . Она оказалась равной  $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Вероятнее всего, такая большая величина концентрации носителей тока в экокерамике SA-SiSiC возникает вследствие легирования ее в процессе приготовления при повышенных температурах примесями, находящимися в дереве (например, бором).

На основании результатов, полученных в настоящей работе, и данных по исследованию ряда физических параметров био-С + Cu [38] можно сделать более общее заключение о том, что металлы и полупроводники, введенные в каналы био-С, био-SiC, SiSiC всегда будут иметь достаточно высокую концентрацию носителей тока за счет „захвата“ легко растворимых в этих материалах примесей, которые могут находиться в перечисленных выше матрицах. В любом исходном дереве всегда имеется большой набор разнообразных примесей [37,38]. Они проникают в него из почвы, воздуха, осадков. Их специфический набор может зависеть также от местоположения дерева (например, далеко или близко оно росло от того или иного „вредного“ промышленного объекта).

Авторы выражают благодарность Н.Ф. Картенко за проведение рентгеноструктурных исследований образцов SA-SiSiC.

#### Список литературы

- [1] H. Sieber, C. Hoffman, A. Kaindl, P. Greil. Adv. Eng. Mater. **2**, 105 (2000).
- [2] H. Siber. Mater. Sci. Eng. A **412**, 43 (2005).
- [3] C.E. Byrne, D.C. Nagle. Pat. US 605 1096 (1996); Pat. US 612 4028 (1998).
- [4] P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl. J. Eur. Ceram. Soc. **18**, 1961 (1998); **18**, 1975 (1998).
- [5] M. Singh. Ceram. Sci. Eng. Proc. **21**, 39 (2000).
- [6] C. Zollifrank, H. Sieber. J. Eur. Ceram. Soc. **24**, 495 (2004).
- [7] A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, P. Gonzalez, D. Dominguez, V. Fernandez-Quero, M. Singh. Int. J. Appl. Ceram. Tech. **1**, 56 (2004).
- [8] C. Zollifrank, H. Sieber. J. Am. Ceram. Soc. **88**, 51 (2005).
- [9] P. Gonzalez, J.P. Borrajo, J. Serra, S. Liste, S. Chiussl, B. Leon, K. Semmelmann, A. de Carlos, F.M. Varela-Feria, J. Martinez-Fernandez, A.R. de Arellano-Lopez. Key. Eng. Mater. **254–256**, 1029 (2004).
- [10] A. Muñoz, J. Martinez-Fernandez, A. Dominguez Rodriguez, M. Singh. J. Eur. Ceram. Soc. **18**, 65 (1998).
- [11] F.M. Varela-Feria, S. Lopez Rombero, J. Martinez-Fernandez, A. Ramirez, A.R. de Arellano-Lopez, M. Singh. Ceram. Eng. Sci. Proc. **22**, 135 (2001).
- [12] M. Singh, A. Salem. J. Eur. Ceram. Soc. **22**, 2709 (2002).
- [13] Б.И. Смирнов, Ю.А. Буренков, Б.К. Кардашев, F.M. Varela-Feria, J. Martinez-Fernandez, A.R. de Arellano-Lopez. ФТТ **45**, 450 (2003).
- [14] В.К. Kardashev, B.I. Smirnov, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. Mater. Sci. Eng. A **442**, 444 (2006).
- [15] T.E. Wilkes, S.P. Stock, F. De Carlo, X. Xiao, K.T. Faber. Phil. Mag. **89**, 1373 (2009).



- [16] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, F. Varela-Feria, J. Martinez-Fernandez, A.R. de Arellano-Lopez. ФТТ **47**, 1175 (2005).
- [17] А.И. Шелых, Б.И. Смирнова, Т.С. Орлова, И.А. Смирнов, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. ФТТ **48**, 214 (2006).
- [18] 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).
- [19] 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**, 2157 (2006).
- [20] Л.С. Парфеньева, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, J. Mucha, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, R. Sepulveda. ФТТ **49**, 204 (2007).
- [21] 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).
- [22] И.А. Смирнов, Б.И. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, J. Mucha, 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).
- [23] В.В. Попов, Т.С. Орлова, J. Ramirez-Rico, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez. ФТТ **50**, 1748 (2008).
- [24] T.S. Orlova, B.I. Smirnov, A.R. Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, R. Sepulveda. ФТТ **47**, 220 (2005).
- [25] 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**, 8, 1623 (2012).
- [26] T.E. Wilkes, J.Y. Pastor, J. Llorca, K.T. Faber. J. Mater. Res. **23**, 1732 (2008).
- [27] M. Presas, J.Y. Pastor, J. Llorca, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, R. Sepulveda. Scripta Mater. **53**, 1175 (2005).
- [28] J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria, M. Singh. Scripta Mater. **43**, 813 (2000).
- [29] A. Jezowski, J. Mucha, G. Pompe. J. Phys. D **20**, 1500 (1987).
- [30] Э.А. Бельская, А.С. Тарабанов. В сб.: Теплофизические свойства твердых тел. Наук. думка, Киев (1971). С. 111.
- [31] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.С. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [32] С.С. Шалыт. Электропроводность полупроводников. ЛДНТП, ИПАН АН СССР, Л. (1956). В. 1–2. 96 с.
- [33] Е.Я. Литовский. Изв. АН СССР. Неорг. материалы **16**, 559 (1980).
- [34] Теплопроводность твердых тел. Справочник / Под ред. А.С. Охотина. Энергоатомиздат, М. (1984). 320 с.
- [35] Л.М. Иванова, Р.А. Александров, К.Д. Демаков. Неорг. материалы **42**, 1320 (2006).
- [36] Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Энергия, Л. (1974). 264 с.
- [37] R.C. Pettersen. In: The chemistry of solid wood / Ed. R.M. Rowell. Adv. Chem. Ser. 207. Am. Chem. Soc., Washington, DC (1984). Ch. 2. P. 119.
- [38] А.Т. Бурков, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski. ФТТ **52**, 2185 (2010).