

# Коэффициент термоэдс биоуглеродных матриц сосны и композитов биоуглеродная матрица/медь

© А.Т. Бурков<sup>1</sup>, С.В. Новиков<sup>1</sup>, Б.И. Смирнов<sup>1</sup>, И.А. Смирнов<sup>1</sup>, Cz. Sulkowski<sup>2</sup>, A. Jezowski<sup>2</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

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

(Поступила в Редакцию 19 апреля 2010 г.)

При температурах 5–300 К измерены термоэдс  $S(T)$  композитов, приготовленных путем заполнения в вакууме пустых каналов высокопористых биоуглеродных матриц белой сосны расплавленной медью, и  $S(T)$  этих матриц. Биоуглеродные матрицы получались путем пиролиза дерева сосны в потоке аргона при двух температурах карбонизации: 1000 и 2400 °С. Анализ экспериментальных данных показал, что термоэдс композитов определяется в основном вкладом, связанным с медью в каналах биоуглеродной матрицы, и имеет характерную зависимость от температуры с глубоким минимумом вблизи 20 К. Это обстоятельство указывает на то, что медь в каналах матрицы представляет собой Кондо-сплав из-за примесей железа и марганца, попадающих туда из углеродной матрицы при инфильтрации в нее расплавленной меди.

Работа выполнена при поддержке программ Президиума РАН (П-03 и П-27) и гранта РФФИ № 09-02-01285-а.

## 1. Введение

Настоящая работа является завершающей в цикле проводимых нами исследований физических свойств композитов биоуглерода с медью (био-С/Cu), приготовленных на основе биоуглеродных матрицы сосны (С). Она посвящена изучению поведения абсолютной термоэдс  $S(T)$  композитов и биоуглеродных матриц сосны при температурах 5–300 К. Ранее в том же температурном интервале были измерены теплоемкость  $C_p$  [1], теплопроводность  $\kappa$  [2] и удельное электросопротивление  $\rho$  [3] этих композитов, а также  $\rho$  и  $\kappa$  биоуглеродных матриц сосны [4].

Для измерений  $S(T)$  использовались образцы композитов био-С/Cu, которые исследовались ранее в [1–3], и образцы биоуглеродных матриц сосны из [4]. Биоуглеродные каналные матрицы сосны готовились путем карбонизации дерева сосны в потоке аргона при 1000 или 2400 °С (образцы PI-C-1000 и PI-C-2400) [4]. Пористость этих образцов составляла около 75 vol.%. На основе этих матриц путем заполнения в вакууме пустых каналов расплавленной медью марки OFHC (Oxygen-Free High Conductivity) [5,6] были получены образцы композитов био-С/Cu: PI-C/Cu-1000 и PI-C/Cu-2400 [1–3], имеющие соответственно следующие параметры: процент заполнения пор матрицы медью 64.74 и 69.48 vol.%, остаточная пористость 10.26 и 5.52 vol.%, плотность 6.42 и 6.94 г/см<sup>3</sup>. Образцы биоуглеродных матриц и композитов имели форму параллелепипедов с типичными размерами  $\sim 12 \times 3 \times 3$  мм. Микроструктура композитов изучалась с помощью электронного микроскопа Hitachi S-3400 [2,3]. Как отмечалось в [2,3], при заполнении биоуглеродной матрицы медью часть меди остается на торцах образцов. Она с

них удалялась и из нее готовились образцы с размерами  $10 \times 3 \times 1.5$  мм, на которых также проводились измерения  $S(T)$ . В дальнейшем будем обозначать эту медь (как это было принято в [2,3]) Cu(1) в отличие от меди Cu(2), находящейся в каналах композитов био-С/Cu.

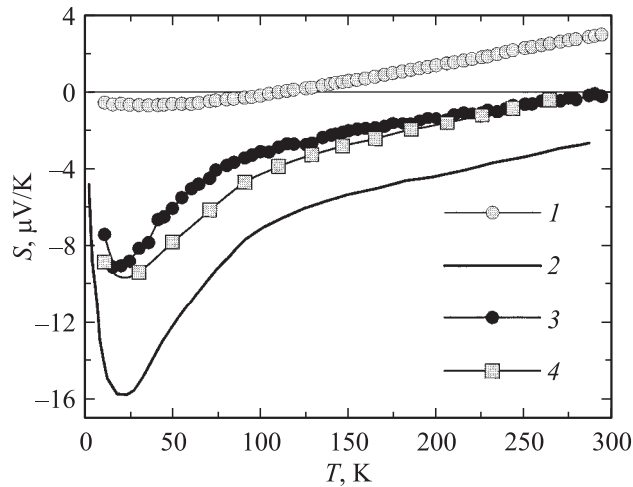
Абсолютные значения  $S(T)$  биоуглеродных матриц сосны, композитов био-С/Cu и меди Cu(1) измерялись в интервале 5–300 К с помощью стандартной дифференциальной методики. Измерения термоэдс композитов и биоуглеродных матриц выполнены при двух ориентациях градиента температуры относительно преимущественного направления каналов матрицы: вдоль этого направления ( $S_{\parallel}$ ) и поперек ( $S_{\perp}$ ).

## 2. Экспериментальные результаты

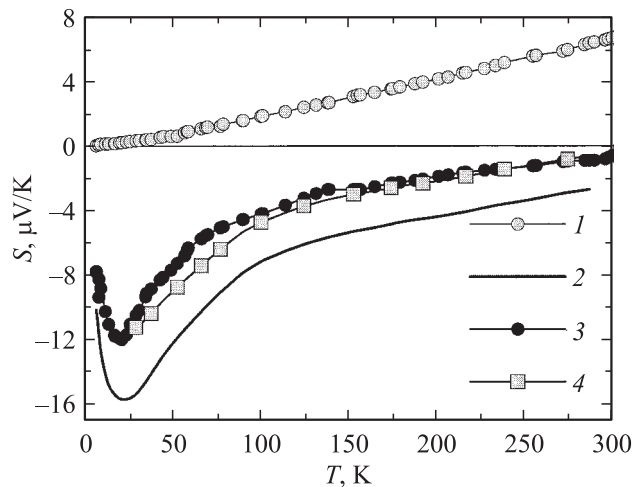
Результаты измерения температурных зависимостей  $S_{\parallel}(T)$  образцов PI-C-1000, PI-C-2400, PI-C/Cu-1000, PI-C/Cu-2400 и литературные данные для  $S(T)$  Кондо-сплавов Cu + 0.075 at% Fe приведены на рис. 1 и 2.

Величины и температурные зависимости  $S_{\perp}$  для образцов исследованных матриц и композитов отличаются незначительно от  $S_{\parallel}(T)$ .

Температурным зависимостям  $S(T)$  композитов присущи две характерные особенности: хорошо выраженный минимум в районе 20 К и почти линейная зависимость при высоких температурах со сменой знака в районе комнатной температуры. Термоэдс композита PI-C/Cu-2400, удельное электросопротивление которого примерно в 5 раз меньше, чем у композита PI-C/Cu-1000 [3], несколько больше по абсолютной величине по сравнению с  $S(T)$  PI-C/Cu-1000.



**Рис. 1.** Термоэдс биоуглеродной матрицы PI-C-1000 (1), Кондо-сплава  $\text{Cu} + 0.075 \text{ at.\% Fe}$  [7] (2), композита PI-C/Cu-1000 (3) и термоэдс композита, рассчитанная в рамках модели параллельной проводимости (4) (см. текст).



**Рис. 2.** Термоэдс биоуглеродной матрицы PI-C-2400 (1), Кондо-сплава  $\text{Cu} + 0.075 \text{ at.\% Fe}$  [7] (2), композита PI-C/Cu-2400 (3) и термоэдс композита, рассчитанная в рамках модели параллельной проводимости (4) (см. текст).

### 3. Обсуждение экспериментальных результатов

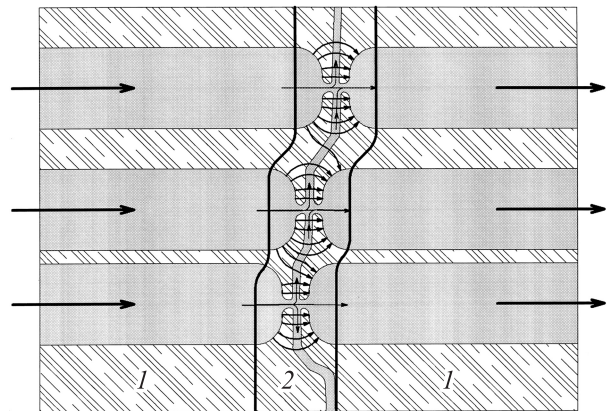
Для интерпретации экспериментальных данных  $S(T)$  композитов био-C/Cu воспользуемся простой моделью параллельной проводимости, которая использовалась нами ранее для объяснения результатов измерения электросопротивления этих композитов и отражает их наиболее важные для транспорта структурные особенности [3]. В соответствии с результатами электронно-микроскопических исследований [2,3] композиты био-C/Cu представляют собой систему заполненных медью параллельных каналов в углеродной матрице, средний диаметр которых составляет  $\sim 50 \mu\text{m}$ . Поскольку типичные

размеры структурных компонентов композита (углеродной матрицы и заполненных медью пор) превосходят длину свободного пробега носителей заряда, композиты следует рассматривать как макроскопические смеси двух проводящих компонентов. При этом свойства меди в каналах композитов могут отличаться от исходных из-за возможной диффузии в нее примесей из углеродной матрицы в процессе заполнения каналов расплавленной медью.

Электронно-микроскопическое изображение продольных срезов композита био-C/Cu (рис. 1 в работе [2], рис. 5 в [3] и схематическая модель этого композита на рис. 3) показывает, что сечение заполненных медью каналов неоднородно по длине. Длина отрезка канала с однородным сечением (область 1 на рис. 3) составляет 2–3 мм [2,3], он заканчивается системой узких капилляров (область 2 на рис. 3), которые соединяют каналы как в продольном, так и в радиальном направлении. За этой системой капилляров следует очередной отрезок с однородным сечением каналов. Сужения каналов имеют очень маленькие эффективные сечения и дают большой вклад в полное электрическое и тепловое сопротивление композита. Таким образом, композит представляет собой систему параллельных проводников. Термоэдс композита  $S_c$ , состоящего из системы параллельно включенных однородных проводников, которые характеризуются коэффициентами термоэдс  $S_1$  и  $S_2$  и полными электросопротивлениями  $R_1$  и  $R_2$ , при условии равномерного распределения температуры вдоль проводников равна

$$S_c = S_1 + \frac{S_2 - S_1}{R_1 + R_2} R_1. \quad (1)$$

В отличие от электросопротивления термоэдс композита не только определяется распределением электрического потенциала и токов, но и существенно зависит от распределения градиента температуры. Распределение температуры в композитах био-C/Cu с большим различием теплопроводностей компонентов определяется их структурными особенностями. В том случае, когда



**Рис. 3.** Схематическая модель композита биоуглерод/медь. Серым цветом показаны каналы, заполненные медью. Стрелки показывают линии теплового потока.

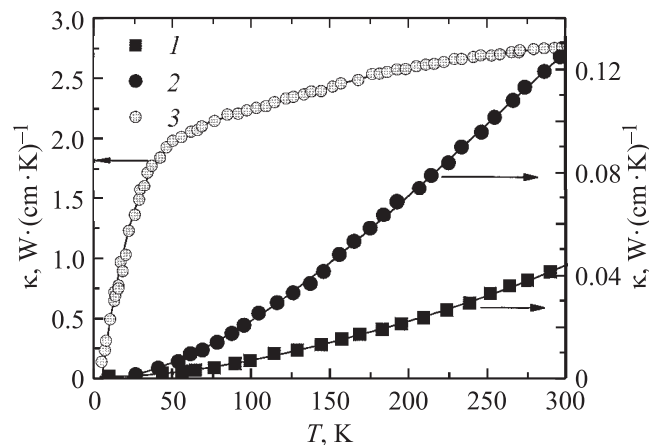


Рис. 4. Температурные зависимости удельной теплопроводности биоуглеродных матриц PI-C-1000 (1) и PI-C-2400 (2) из работы [4] и меди Cu(1) из работы [2] (3).

тепловой поток направлен вдоль преимущественного направления каналов, композит можно разделить на две области: 1 — область с однородным сечением заполненных медью каналов; 2 — область узких капилляров (рис. 3). В области 1 сечение заполненных медью каналов и сечение углеродной матрицы одного порядка величины. Поскольку удельная теплопроводность меди в каналах на 1–3 порядка больше удельной теплопроводности углеродной матрицы [4] (рис. 4), при анализе термоэдс будем использовать экспериментальные данные о теплопроводности меди Cu(1). Теплопроводность Cu(2) должна быть немного меньше, однако это принципиально не меняет результаты анализа: тепловой поток проходит преимущественно по меди и распределение температуры в этой области определяется теплопроводностью медных каналов. В области 2 сечение заполненных медью капилляров на 2–4 порядка меньше сечения матрицы, поэтому тепловой поток в композите будет проходить как по меди Cu(2), так и по матрице (m). Распределение температуры в этой области зависит от соотношения сечений матрицы  $A_m$  и меди  $A_{Cu}$  и их теплопроводностей  $\kappa_m$  и  $\kappa_{Cu}$ . Термоэдс такой системы можно представить в виде

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{\Delta V_1 + \Delta V_2}{\Delta T_1 + \Delta T_2}, \quad (2)$$

где

$$\Delta V_i = S_i \Delta T_i, \quad (3)$$

$$\Delta T_i = Q W_i = \frac{Q}{\kappa_{Cu} \frac{A_{Cu}^{(i)}}{l_{Cu}^{(i)}} + \kappa_m \frac{A_m^{(i)}}{l_m^{(i)}}},$$

$$S_i = S_{Cu} + \frac{S_m - S_{Cu}}{1 + \frac{\rho_m}{\rho_{Cu}} \frac{l_m A_{Cu}}{l_{Cu} A_m}},$$

$Q$  — полный тепловой поток через образец,  $W_i$  — тепловое сопротивление,  $A_{Cu}^{(i)}$ ,  $l_{Cu}^{(i)}$ ,  $A_m^{(i)}$ ,  $l_m^{(i)}$  — сечения и средние длины токовых линий для меди и для матрицы соответственно в области  $i$ .

В области 1  $\frac{A_{Cu}}{l_{Cu}} \approx \frac{A_m}{l_m}$ . Поскольку  $\kappa_{Cu} \gg \kappa_m$ , отсюда следует  $\Delta T_1 \approx \frac{Q}{\kappa_{Cu}} \frac{l_{Cu}^{(1)}}{A_{Cu}^{(1)}}$ . Далее, из условий  $\frac{A_{Cu}}{l_{Cu}} \approx \frac{A_m}{l_m}$  и  $\rho_m \gg \rho_{Cu}$  (рис. 5) видно, что  $S_1 \approx S_{Cu}$ .

В области 2  $\frac{A_{Cu}}{l_{Cu}} \ll \frac{A_m}{l_m}$ , поэтому для  $\Delta T_2$  и  $S_2$  следует использовать полные выражения:  $\Delta T_2 = \frac{Q l_{Cu}^{(2)} l_m^{(2)}}{\kappa_{Cu} A_{Cu}^{(2)} l_{Cu}^{(2)} + \kappa_m A_m^{(2)} l_{Cu}^{(2)}}$  и  $S_2 = S_{Cu} + \frac{S_m - S_{Cu}}{\rho_{Cu} A_m^{(2)} l_{Cu}^{(2)} + \rho_m A_{Cu}^{(2)} l_m^{(2)}} \times \rho_{Cu} A_m^{(2)} l_{Cu}^{(2)}$ . Для полной термоэдс композита согласно формуле (2) получаем

$$S = S_{Cu} + \frac{S_m - S_{Cu}}{\left(1 + \frac{\rho_m}{\rho_{Cu}} B\right) (C + 1)}, \quad (4)$$

где

$$B = \frac{A_{Cu}^{(2)} l_m^{(2)}}{A_m^{(2)} l_{Cu}^{(2)}},$$

$$C = \left(1 + \frac{\kappa_m}{\kappa_{Cu}} B^{-1}\right) \frac{A_{Cu}^{(2)} l_{Cu}^{(1)}}{A_{Cu}^{(1)} l_{Cu}^{(2)}}. \quad (5)$$

Таким образом, термоэдс композита зависит от величины  $S(T)$ ,  $\rho(T)$  и  $\kappa(T)$  биоуглеродной матрицы и меди Cu(2). Значения этих параметров были определены экспериментально только для биоуглеродных матриц [4]. Для меди Cu(2) экспериментально их определить не удалось. Как было показано в [2,3], медь Cu(2) отличается от исходной меди из-за растворения в ней в процессе инфильтрации химических элементов, присутствующих в матрице. Анализ экспериментальных данных для  $\rho(T)$  [3] и  $\kappa(T)$  [2] показал, что в Cu(2) растворено до 0.1% железа и марганца и небольшие количества кальция, калия и углерода. При этом наиболее важными в смысле их влияния на электронный транспорт являются примеси железа и марганца [3]. Эти элементы

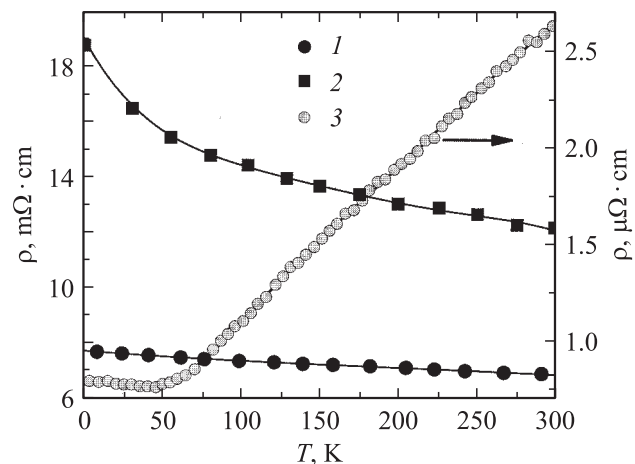


Рис. 5. Температурные зависимости удельного электросопротивления биоуглеродных матриц PI-C-1000 (1), PI-C-2400 (2) из работы [4] и меди Cu(1) из работы [3] (3).

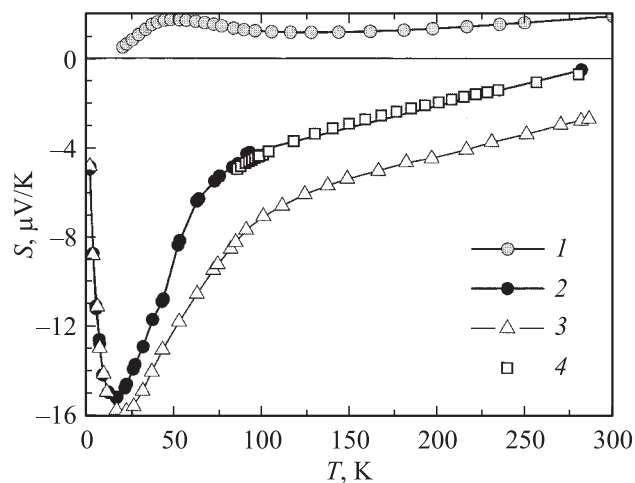


Рис. 6. Термоэдс чистой меди [7] (1), Кондо-сплавов Cu + 0.03 at.% Fe (2), Cu + 0.075 at.% Fe (3) [8] и меди Cu(1) (4).

являются Кондо-примесями в меди. Термоэдс сильно зависит от присутствия таких примесей в меди. В то время как в электросопротивлении наличие Кондо-примесей проявляется в виде относительно слабого минимума в  $\rho(T)$ , поведение  $S(T)$  в присутствии таких примесей изменяется кардинально (рис. 6). В чистой меди термоэдс положительна, линейно меняется с температурой выше 100 K, при более низких температурах имеется пик фононного увлечения с амплитудой около  $1.6 \mu\text{V/K}$  [7]. В меди с Кондо-примесями термоэдс ниже 300 K отрицательна и достигает гигантских для металлов величин до  $-16 \mu\text{V/K}$  (рис. 6). Термоэдс меди Cu(1), измеренная нами в интервале 80–300 K, практически совпала с  $S(T)$  Кондо-сплава Cu + 0.03 at.% Fe (рис. 6). Согласно данным по  $\rho(T)$ , содержание Кондо-примесей в Cu(1) составляет  $\sim 0.05$  at.%, а в Cu(2) — на 0.01 at.% больше [3]. По результатам анализа экспериментальных данных для  $\kappa(T)$  [2],  $\rho(T)$  [3] и  $S(T)$  можно считать, что содержание Кондо-примесей в Cu(2) составляет от 0.04 до 0.08 at.%. Для расчета  $S(T)$  по формулам (4) и (5) мы использовали  $S(T)$  Кондо-сплава Cu + 0.075 at.% Fe.

В этом расчете величины  $B = \frac{A_{\text{Cu}}^{(2)} j_m^{(2)}}{A_m^{(2)} I_{\text{Cu}}^{(2)}}$  и  $\frac{A_{\text{Cu}}^{(2)} j_{\text{Cu}}^{(1)}}{A_{\text{Cu}}^{(1)} I_{\text{Cu}}^{(2)}}$  рассматривались как подгоночные параметры. Результаты расчета показаны на рис. 1 и 2. Учитывая схематичность использованной теоретической модели, согласие между теоретической  $S(T)$  и экспериментальными зависимостями можно считать вполне удовлетворительным. Кк видно, основной вклад в термоэдс композита дает медь. Влияние биоуглеродной матрицы на поведение  $S(T)$  в био-C/Cu значительно меньше, чем в случае  $\rho(T)$  [3] и  $\kappa(T)$  [2]. С этим связана также и незначительная анизотропия термоэдс композита. Хотя глобальная структура биоуглеродной матрицы сильно анизотропна, система тонких капилляров (рис. 3), проводимость по которой в основном определяет термоэдс композита, почти изотропна. Еще одним следствием доминирующего вклада меди в полную термоэдс композита является очень

сильная зависимость параметров  $B$  и  $\frac{A_{\text{Cu}}^{(2)} j_{\text{Cu}}^{(1)}}{A_{\text{Cu}}^{(1)} I_{\text{Cu}}^{(2)}}$  от сравнительно небольших изменений в экспериментальных зависимостях его  $S(T)$ ,  $\rho(T)$  и  $\kappa(T)$ .

#### 4. Заключение

В интервале температур 5–300 K измерены абсолютные значения термоэдс композитов био-C/Cu, приготовленных путем инфильтрации в вакууме расплавленной меди в пустые каналы биоуглеродных матриц белой сосны, полученных в токе аргона при температурах карбонизации 1000 и 2400°C, а также термоэдс этих матриц. Анализ экспериментальных данных проведен в рамках простой модели параллельной проводимости по меди и угольной матрице. Показано, что термоэдс композитов био-C/Cu определяется в основном вкладом меди, которая представляет собой Кондо-сплав из-за наличия в ней примесей железа и марганца с суммарной концентрацией  $\sim 0.05$ – $0.1$  at.%, которые попали в нее из биоуглеродных матриц в процессе инфильтрации в них меди. Относительный вклад меди и матрицы в  $S(T)$  композита определяется микроструктурой матрицы: сочетанием заполненных медью параллельных каналов со средним диаметром около  $\sim 50 \mu\text{m}$ , прерываемых системой тонких капилляров. Малое сечение заполненных медью капилляров приводит к тому, что эти области дают основной вклад в полное электро-и теплосопротивление композитов.

Авторы благодарят К.Т. Faber (Northwestern University, USA) за предоставление исследуемых образцов биоуглеродных матриц белой сосны и композитов био-C/Cu.

#### Список литературы

- [1] И.А. Смирнов, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, D.W. Wlosewicz, H. Misiorek, A. Jezowski, T.E. Wilkes, K.T. Faber. ФТТ **51**, 2135 (2009).
- [2] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, A. Jezowski, K.T. Faber. ФТТ **52**, 1262 (2010).
- [3] А.Т. Бурков, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, A. Jezowski. ФТТ **52**, 2185 (2010).
- [4] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, A. Jezowski, T.E. Wilkes, K.T. Faber. ФТТ **50**, 2150 (2008).
- [5] Г.К. Уайт. Экспериментальная техника в физике низких температур. Справочное руководство / Под ред. А.Н. Шальникова. ГИФМЛ, М. (1961). С. 338.
- [6] R.A. Matula. J. Phys. Chem. Ref. Data **8**, 1147 (1979).
- [7] C.L. Foiles. In: Landolt-Börnstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New series Group III. V. 15b. Metals: electronic transport phenomena. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-N.Y. (1982). P. 68.
- [8] K.H. Fischer. In: Landolt-Börnstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New series. Group III. V. 15a. Metals: electronic transport phenomena. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-N.Y. (1982). P. 325.