

## КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ КАРБИДА БОРА С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ИЗОТОПА $^{10}\text{B}$

© Г.С.Карумидзе, Л.И.Кекелидзе, Л.А.Шенгелия

Институт стабильных изотопов им. И.Г.Гвердцители,  
380086 Тбилиси, Грузия

(Получена 23 октября 1995 г. Принята к печати 9 ноября 1995 г.)

На основе новых экспериментальных данных уточнена модель, объясняющая сильное влияние изотопной концентрации бора на коэффициент теплопроводности карбида бора. Наблюденный эффект связан с особенностями структуры карбида бора и объясняется увеличением упругих свойств элементарной ячейки материала, что диаметрально отличается от общепринятой классической модели влияния изотопов на коэффициент теплопроводности. Анализ экспериментальных результатов показывает, что возможно изменение структурно нечувствительных параметров веществ, имеющих квазимолекулярную структуру, методом изменения концентрации изотопов. Предлагается повысить эффективность термоэлектрического материала на основе карбида бора путем нарушения его стехиометрии в сторону увеличения содержания бора и легирования изотопом  $^{11}\text{B}$ .

### 1. Введение

Карбид бора является перспективным высокотемпературным полупроводниковым материалом для изготовления термоэлектрических элементов дырочной проводимости. Перспективность определяется его термической стабильностью, механической прочностью и хорошими транспортными свойствами; низким коэффициентом теплопроводности  $\kappa$ , достаточно высоким значением коэффициента термоэдс  $\alpha$  и электропроводности  $\sigma$  [1]. Проводятся интенсивные исследования по увеличению термоэлектрической эффективности  $Z$ , которая выражается соотношением

$$Z = \alpha^2 \sigma / \kappa. \quad (1)$$

В работах [1] повышение величины  $Z$  было достигнуто путем изменения стехиометрического состава  $\text{B}_4\text{C}$  в сторону увеличения содержания В, что приводит к уменьшению  $\kappa$ . В работе [2] было показано, что при изменении естественного содержания изотопов бора изменяется и коэффициент теплопроводности  $\kappa$ , в частности увеличение процентного содержания легкого изотопа  $^{10}\text{B}$  приводит к ее увеличению, а тяжелого изотопа  $^{11}\text{B}$  — к ее уменьшению. Полученный экспериментальный результат не укладывается в рамках классической модели

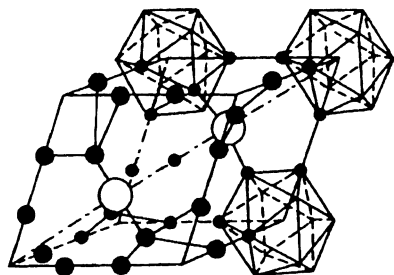


Рис. 1. Элементарная ячейка карбида бора. Светлые кружки — возможное положение атомов углерода.

влияния изотопов на коэффициент теплопроводности [3]. В классической модели изотопы рассматриваются как точечные дефекты кристаллической решетки, на которых происходит дополнительное рассеяние фононов, в связи с чем повышение концентрации как изотопа  $^{10}\text{B}$ , так и  $^{11}\text{B}$  приведет к росту  $\kappa$  [3].

Для объяснения полученного экспериментального результата в работе [2] предложена модель, в которой предполагается, что при повышении легкого изотопа увеличивается упругость (жесткость) элементарной ячейки  $\text{B}_4\text{C}$  из-за уменьшения веса молекулы, которая представляет собой икосаэдр, состоящий из 12 атомов бора, связанных между собой сильными ковалентными связями. Ковалентными связями связаны между собой и икосаэдры (рис. 1). Исходя из этой модели увеличение концентрации тяжелого изотопа должно привести к уменьшению упругости элементарной ячейки и, следовательно, к понижению  $\kappa$ , что и получено экспериментально. В этой связи появляется реальная возможность увеличения коэффициента эффективности  $Z$  карбида бора.

В целях уточнения предложенной модели и подтверждения экспериментальных данных, полученных ранее [2], были поставлены специальные эксперименты, результаты которых и их обсуждение приведены в настоящей работе.

## 2. Исследуемые образцы и экспериментальные результаты

Образцы карбида бора имели форму цилиндров  $\varnothing 5 \div 8$  мм, высотой  $h = 10 \div 15$  мм и были изготовлены методом высокотемпературного вакуумного прессования порошка  $\text{B}_4\text{C}$ , полученного методом прямого синтеза аморфного бора и углерода (сажи). Температура прессования  $T_{br} = 2100^\circ\text{C}$ , давление —  $250 \text{ кг/см}^2$ , вакуум —  $10^{-2}$  мм рт.ст., время прессования — 80 мин. Синтез  $\text{B}_4\text{C}$  осуществляется в высокочастотной печи при температуре  $T = 1700^\circ\text{C}$ . Перед синтезом порошки аморфного бора (средний диаметр зерна  $d \approx 2$  мкм) и углерода (средний диаметр зерна  $d \approx 2$  мкм) тщательно перемешиваются для получения однородной смеси. Образцы  $\text{B}_4\text{C}$  были подвержены всестороннему исследованию, в частности методом рентгеноструктурного анализа устанавливался фазовый состав, химическим методом определялось содержание бора, углерода и свободного углерода, примесный состав определялся спектральным, а содержание изотопа  $^{10}\text{B}$  — масс-спектроскопическим методами. Полученные параметры представлены в табл. 1. В связи с сильной зависимостью коэффициента теплопроводности от удельного веса в материалах, изготовленных методами порошковой металлургии

Таблица 1. Основные характеристики порошков карбида бора

№ п.п.	Содержание бора в В <sub>4</sub> С, %	Содержание углерода в В <sub>4</sub> С, %	Содержание изотопа <sup>10</sup> В, %	Содержание свободного углерода	Содержание борного ангидрида В <sub>2</sub> О <sub>3</sub>	Содержание металлических примесей							
						Mn	Mg	Si	Cr	Fe	Ni	Al	Cu
1	75.0	23.4	79.7	0.5	Следы	0.03	0.04	0.013	0.15	0.05	0.12	0.03	0.02
2	76.22	22.3	92.6	0.5	Следы	0.003	0.03	0.003	0.03	0.04	0.05	0.05	0.001
3	76.3	22.3	18.2	0.3	Следы	0.002	0.03	0.004	0.02	0.04	0.06	0.05	0.002

Таблица 2. Основные параметры исследованных образцов

Содержание изотопа <sup>10</sup> В, %	Плотность ρ, г/см <sup>3</sup>	Коэффициент теплопроводности κ, Вт/(м · К)
18.2	2.0 ± 0.003	6.62 ± 0.20
18.2	2.1 ± 0.002	12.02 ± 0.49
18.2	2.2 ± 0.01	17.26 ± 0.28
79.7	2.002 ± 0.0001	14.18 ± 0.18
92.6	2.014 ± 0.003	17.40 ± 0.25

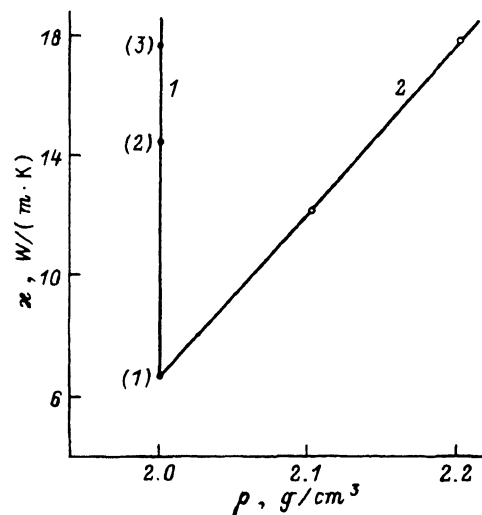


Рис. 2. Зависимость теплопроводности карбида бора  $\kappa$  от процентного содержания изотопа  $^{10}\text{B}$  и плотности  $\rho$ ; 1 — карбид бора с различным содержанием изотопа  $^{10}\text{B}$ : (1) — 18.8%, (2) — 77.9%, (3) — 92.5%; 2 — карбид бора с естественным содержанием изотопов бора.

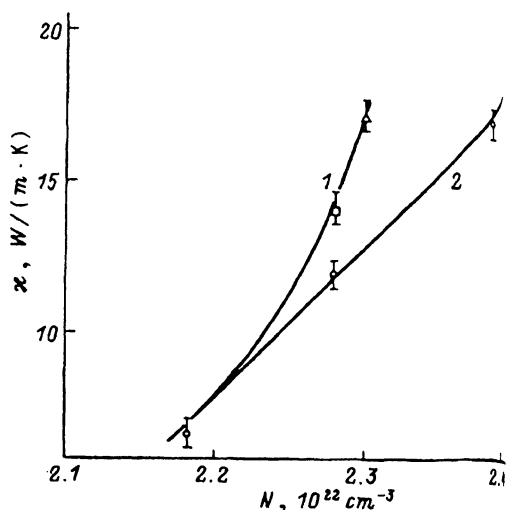


Рис. 3. Зависимость теплопроводности бора  $\kappa$  от количества молекул бора в единице объема  $N$ ; 1 — карбид бора с различным содержанием изотопа  $^{10}\text{B}$ , 2 — карбид бора с естественным содержанием изотопов бора.

[4], особое внимание уделялось необходимости получения одинакового удельного веса исследуемых образцов, содержащих как одинаковую, так и различную концентрацию изотопа  $^{10}\text{B}$ . Удельный вес измерялся методом пикнометрии. Таким образом, для исследования были изготовлены образцы, которые отличались между собой только лишь содержанием изотопа  $^{10}\text{B}$ . Для исследования  $\kappa$  были взяты три концентрации изотопа  $^{10}\text{B}$  (см. табл. 1), и для каждой было изготовлено по 5 образцов в целях определения случайной погрешности как при измерении коэффициента теплопроводности, так и удельного веса.

Измерение коэффициента теплопроводности проводилось стационарным методом при температуре  $\sim 50^\circ\text{C}$  на установке, аналогичной описанной в работе [5]. Измерительная камера откачивалась до вакуума  $10^{-2}$  мм рт.ст., а затем заполнялась аргоном, создающим давление  $\sim 200$  мм рт.ст. Результаты измерений коэффициента теплопроводности  $\kappa$  при соответствующих удельных весах в зависимости от процентного содержания изотопа  $^{10}\text{B}$  представлены в табл. 2 и на рис. 2 и 3. На рисунках представлены также зависимости  $\kappa$  от удельного веса.

### 3. Обсуждение результатов и выводы

Из рис. 2 однозначно следует, что повышение концентрации изотопа  $^{10}\text{B}$  приводит к росту коэффициента теплопроводности. На рис. 3 для выделения влияния содержания изотопов на  $\kappa$  на оси абсцисс отложено количество молекул  $N$  карбида бора в единице объема, рассчитанное из соотношения

$$N = N_0\rho/M, \quad (2)$$

где  $N_0$  — число Авогадро,  $\rho$  — удельный вес,  $M$  — молекулярная масса  $B_4C$  с учетом содержания изотопа  $^{10}B$ . Из данного рисунка следует, что при равных количествах молекул  $B_4C$  в единице объема коэффициент теплопроводности выше у карбида бора, содержащего большее количество молекул  $^{10}B_4C$ .

Из рис. 2, 3 следует также, что одинаковые значения коэффициентов теплопроводности имеют карбид бора с содержанием изотопа  $^{10}B$ , равным 92.5%, и  $\rho = 2 \text{ г/см}^3$ , так же как карбид бора с естественным содержанием изотопов и  $\rho = 2 \text{ г/см}^3$ , имеющий большее количество молекул. Кроме того, темп роста  $\kappa$  в зависимости от процентного содержания изотопа  $^{10}B$  в рассматриваемом интервале удельных весов выше по сравнению с темпом роста  $\kappa$  в зависимости от удельного веса. Известно, что тепло в огнеупорных полупроводниковых материалах, к которым относится и  $B_4C$ , переносится только лишь фононами [3,4]. При этом в процессе теплопереноса принимают участие фононы двух типов — фононы типа  $I$ , генерация которых происходит при молекулярных колебаниях (колебания типа «иксоаэдр»), и фононы типа  $L$ , рождение которых происходит в результате колебаний решетки в целом. В квазимолекулярных структурах вклад молекулярных фононов (фононы с индексом  $I$ ) равен вкладу решеточных фононов (фононы с индексом  $L$ ) [6]. Исходя из вышеизложенного коэффициент теплопроводности  $\kappa$  в квазимолекулярных кристаллах может быть представлен выражением

$$\kappa = \frac{1}{3} \sum W_{I l I} C_{V I} \rho + \frac{1}{3} \sum W_{L l L} C_{V L} \rho, \quad (3)$$

где  $W$  — скорость распространения звука,  $l$  — длина свободного пробега фонона,  $C_V$  — теплоемкость при постоянном объеме.

В работе [7] исследовалась зависимость скорости распространения звука  $W$  в карбиде бора от содержания изотопа  $^{10}B$  и было показано, что рост концентрации легкого изотопа приводит к росту  $W$ , которая выражается соотношением

$$W = \sqrt{E/\rho}, \quad (4)$$

где  $E$  — модуль Юнга,  $\rho$  — плотность вещества. Сопоставляя соотношения (3) и (4), а также результаты экспериментов настоящей работы и работы [7], следует заключить, что повышение  $\kappa$  при росте концентрации легкого изотопа должно быть связано с повышением упругих свойств материала, что в свою очередь приводит к увеличению генерации фононов обоих типов и скорости их распространения. Что касается длины свободного пробега фононов, то она не должна изменяться с ростом концентрации  $^{10}B$ , так как исследуемые образцы были изготовлены по одной технологии и отличались друг от друга только лишь содержанием изотопа: Энергия, которая передается  $B_4C$ , по-видимому, должна расходоваться в основном на увеличение интенсивности колебания атомов, так как в  $B_4C$  отсутствуют свободные электроны, а увеличение вращательной энергии молекулы, учитываемая структуру  $B_4C$ , будет сильно затруднено (рис. 1). В этой связи следует ожидать, что при повышении концентрации легкого изотопа будет увеличиваться и теплоемкость карбида бора. Известно, что у

карбида бора достаточно высокая температура Дебая ( $T_D \approx 1800^\circ\text{C}$ ), а измерения проводились при температуре  $T_{\text{exp}} \approx 50^\circ\text{C}$  и  $T_{\text{exp}} \ll T_D$ , т. е. в области температур, где основную роль в процессе теплопереноса играют квантовые эффекты. Несмотря на то что уровни энергии при температурах измерения далеко разнесены друг от друга, при замене тяжелого изотопа на более легкий, приводящий к облегчению молекулы  $\text{B}_4\text{C}$ , появляется большая вероятность занятия более высокого энергетического уровня, что, по-видимому, невозможно при естественном содержании изотопов бора в карбиде бора. Что касается замены легкого изотопа на более тяжелый, то она должна привести к диаметрально противоположному эффекту, т. е. к понижению  $\kappa$ , скорости звука и т. д. Такой эффект наблюдался в работе [7].

Полученные экспериментальные результаты и их анализ позволяют сделать следующие выводы.

1. Наблюден эффект влияния изотопной концентрации на коэффициент теплопроводности  $\kappa$  карбида бора, отличный от классического; он связан с особенностями структуры  $\text{B}_4\text{C}$  и объясняется изменением упругих свойств элементарной ячейки карбида бора.

2. Аналогичные эффекты следует ожидать в материалах, имеющих квазимолекулярную структуру. Появляется возможность путем изменения природного изотопного состава материала изменения других структурно-нечувствительных параметров по сравнению с аналогичными материалами, но с природным изотопным составом.

3. Повышением концентрации изотопа  $^{11}\text{B}$  ( $\geq 99\%$ ) в карбиде бора с нарушенной стехиометрией в сторону увеличения содержания бора ( $\text{B}_x\text{C}$ ,  $x \leq 6$ ) следует ожидать существенного роста эффективности  $Z$ .

Авторы благодарят сотрудников Института стабильных изотопов И.А. Байрамшвили, К.Е. Эсакия, Н.Д. Чкусели, Д.Е. Хулелидзе, В.Л. Покрышенко за содействие при проведении экспериментов.

#### Список литературы

- [1] Ch. Wood. *Proc. 1st Int. Symp. on Boron, Borides and Related Compounds* (Duisberg, 1987) p. 213.
- [2] G.S. Karumidze, L.A. Shengelia. *Diamond and Related Mater.*, **3**, 14 (1983).
- [3] Р. Берман. *Теплопроводность твердых тел* (М., Мир, 1977).
- [4] А. Миснар. *Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций* (М., Мир, 1968).
- [5] А.В. Петров. *Термоэлектрические свойства полупроводников*. Сб. АН СССР (М., 1963).
- [6] Glen A. Slack. *Phys. Rev. 2A*, **139**, 507 (1965).
- [7] Г.С. Карумидзе, Ш.Ш. Шавелашвили, В.В. Чхиквишвили. *ФТП*, **12**, 1192 (1994).

Редактор Т.А. Полянская

**Thermal conductivity of boron carbide as a function of isotope  $^{10}\text{B}$  content**

*G.S. Karumidze, L.I. Kekelidze, L.A. Shengelia*

Institute of Stable Isotopes, 380086 Tbilisi, Georgia.