

## Теплопроводность био-SiC и Si, находящегося в каналах биоморфного композита SiC/Si

© Л.С. Парфеньева, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek\*, J. Mucha\*, A. Jezowski\*, A.R. de Arellano-Lopez\*\*, J. Martinez-Fernandez\*\*, R. Sepulveda\*\*

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

\* Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,  
50-950 Wroclaw, Poland

\*\* Universidad de Sevilla,  
41080 Sevilla, Spain

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

(Поступила в Редакцию 24 мая 2006 г.)

В интервале температур 5–300 К измерена теплопроводность био-SiC — сильно дефектного материала с особым видом канальных пор, полученного из биоморфного композита SiC/Si с помощью удаления из него химическим путем Si. Определена величина теплопроводности кремния, расположенного в каналах композита SiC/Si.

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.Fk, 81.05.Mh, 65.40.-b

Биоморфный композит SiC/Si, который называют также экокерамикой, благодаря интересным физическим свойствам, достаточно простому и не требующему больших финансовых затрат приготовлению, а также перспективам широкого практического применения (от авиакосмической промышленности до медицины) вызвал в последние годы большой интерес у экспериментаторов и практиков [1].

Особый интерес для физики твердого тела представляет новый физический объект — сильно пористый био-SiC с канальным типом пор, который является конечным продуктом в цикле приготовления биоморфного композита SiC/Si. Процесс получения био-SiC происходит через четыре стадии [1].

Первая стадия: выбор исходного дерева (эвкалипт, дуб, сосна и др.) с заданной сеткой „питательных“ каналов (как правило, диаметром от 4 до 100  $\mu\text{m}$ ), расположенных вдоль направления роста дерева.

Вторая стадия: проведение пиролиза (обугливания) образцов выбранного дерева в атмосфере аргона (чаще всего при 1300 К) и образование пористой канальной биоуглеродной матрицы, в которой в зависимости от сорта дерева более 40 vol.% пор приходится на пустые „питательные“ каналы исходного дерева [2].

Третья стадия: инфильтрация в пустые сквозные каналы расплавленного Si с последующей химической реакцией его с биоуглеродной матрицей и образованием кубического 3C-SiC, а затем конструирование биоморфного композита 3C-SiC/Si на основе образовавшегося 3C-SiC и избыточного Si, не вступившего с реакцией с углеродом матрицы. Избыточный Si располагается в каналах биоморфного композита.

Четвертая стадия: удаление из композита 3C-SiC/Si избыточного кремния с помощью различных методов и образование высокопористого материала 3C-SiC с системой пустых каналов, вытянутых вдоль направления роста дерева. Этот материал в отличие от синтетического недефектного 3C-SiC будем называть био-SiC (который также имеет кубическую структуру).

Широкого исследования физических свойств био-SiC пока не проводилось. Нами было измерено лишь удельное электросопротивление этого материала [3], а также проведены некоторые физико-химические и структурные исследования.

Настоящая работа посвящена изучению в широком интервале температур 5–300 К теплопроводности био-SiC. Такие измерения проводятся впервые.

### 1. Приготовление образцов

Биоморфный композит 3C-SiC/Si готовился по описанной выше методике. В качестве исходного дерева выбран белый эвкалипт, биоуглеродная матрица получена в результате пиролиза образцов этого дерева при 1000°C в атмосфере аргона [1]. После инфильтрации в биоуглеродную матрицу Si из готового композита вырезались образцы в виде параллелепипедов размером 3 × 3 × 15 mm. Длинные стороны образцов были направлены вдоль оси роста дерева.

На этих образцах при 300 К были проведены микроструктурные и рентгеноструктурные исследования. Микрофотографии, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа Philips XL30, были

аналогичны микрофотографиям, приведенным в работе [4], а дифрактометрические кривые интенсивности, измеренные на аппарате ДРОН-2 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение), — аналогичны представленным в работе [5].

Образцы био-SiC были получены путем удаления из биоморфного композита 3C-SiC/Si кремния с помощью химического травления [6].

Рентгенографические исследования, проведенные на образцах био-SiC, показали полное отсутствие в них кремния. Образцы имели кубическую решетку с параметрами 4.358 Å. Полученные образцы были достаточно прочными, несмотря на большой процент в них канального типа пористости, которая составляла ~ 43 vol.% [2]. Идеализированная схема строения био-SiC представлена на вставке к рис. 1.

## 2. Экспериментальные результаты

Теплопроводность  $\kappa_{\parallel}(T)$  и удельное электросопротивление  $\rho_{\parallel}(T)$  био-SiC, полученного из исходного образца дерева белого эвкалипта, были измерены в интервале температур 5–300 К на установке, аналогичной использованной в [7]. Результаты эксперимента представлены на рис. 1 и 2.

Из-за больших величин  $\rho_{\parallel}(T)$  и малости вследствие этого электронной составляющей теплопроводности измеренная  $\kappa_{\parallel}(T)$  фактически является фоновой теплопроводностью.

Данные для  $\kappa_{\parallel}(T)$  и  $\rho_{\parallel}(T)$  приведены на рис. 1 и 2 без учета (кривые 1) и с учетом (кривые 2) пористости исследованного образца.

Учет пористости для  $\kappa_{\parallel}(T)$  и  $\rho_{\parallel}(T)$  проводился соответственно по формулам (1) [8] и (2) [9,10]

$$\kappa = \kappa_0(1 - p)\sqrt{1 - p}, \tag{1}$$

$$\rho_0 = (1 - p)\rho, \tag{2}$$

где  $\kappa_0$  и  $\rho_0$  — теплопроводность и удельное электросопротивление безпористого материала, а  $\kappa$  и  $\rho$  — значения, полученные на эксперименте ( $\kappa_{\parallel}$  и  $\rho_{\parallel}$ ) без учета пористости исследованных образцов;  $p$  — величина пористости. Как отмечалось выше, для исследованных нами образцов био-SiC она была равна ~ 0.43.

В работе [6] мы провели измерение теплопроводности биоморфного композита 3C-SiC/Si с концентрацией Si ~ 18 vol.%, полученного на основе биоуглеродной матрицы белого эвкалипта. Для расчета теплопроводности системы, состоящей из чередующихся параллельных слоев материалов (в нашем случае 3C-SiC и Si), когда тепловой поток направлялся вдоль этих слоев, мы использовали формулу Дюльнева-Заричняка (3) [11]

$$\kappa_{\text{comp}} = \kappa_1(1 - m) + \kappa_2(m), \tag{3}$$

где  $\kappa_{\text{comp}}$ ,  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$  — соответственно теплопроводности композита, 3C-SiC и Si, а  $m$  — процент, приходящийся на объем Si в образце.

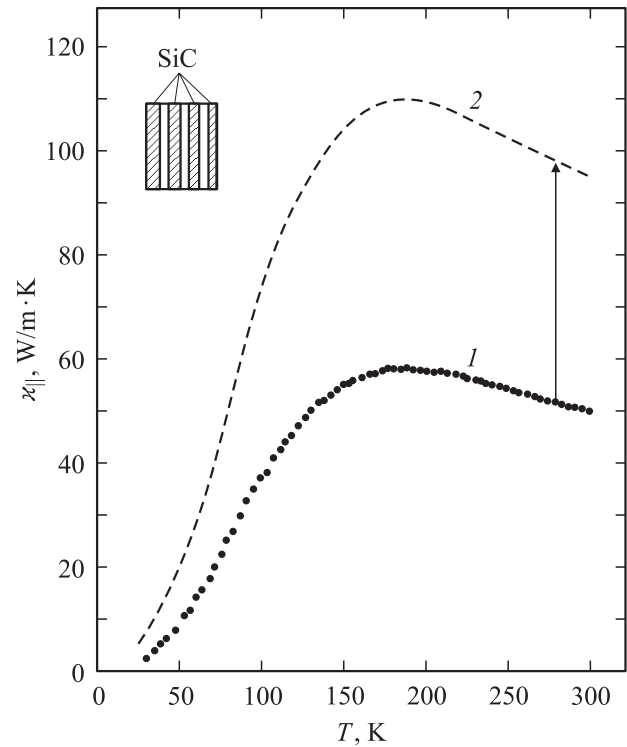


Рис. 1. Температурная зависимость фоновой теплопроводности исследованного образца био-SiC. 1 и 2 соответственно без учета и с учетом пористости образца. На вставке идеализированная схема строения био-SiC.

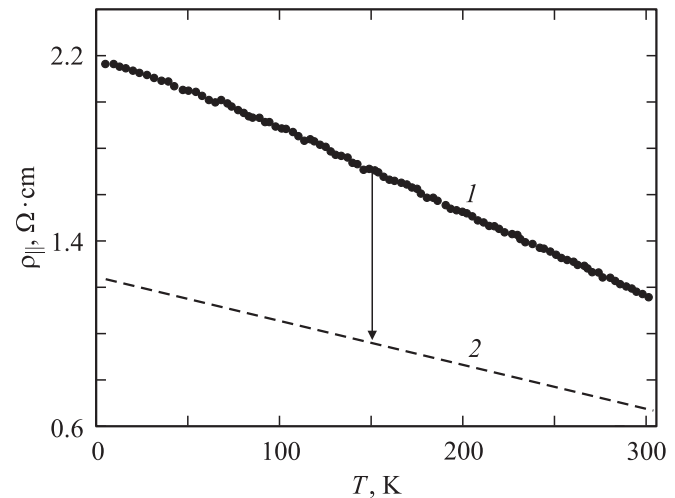


Рис. 2. Температурная зависимость удельного электросопротивления исследованного образца био-SiC. 1 и 2 соответственно без учета и с учетом пористости образца.

С помощью формулы (3) и ряда дополнительных предположений в [5] были построены гипотетические кривые для теплопроводностей 3C-SiC и Si для образца биоморфного композита 3C-SiC/Si, исследованного в этой работе. При этом отмечалось, что истинное значение теплопроводности 3C-SiC (который в настоящей

работе фигурирует как био-SiC) и Si, находящегося в каналах композита 3C-SiC/Si, можно получить лишь после измерения теплопроводности образца 3C-SiC/Si, из которого удален Si, и расчета по формуле (3) значений теплопроводности Si.

Осуществить и провести эту процедуру и было главной задачей настоящего эксперимента.

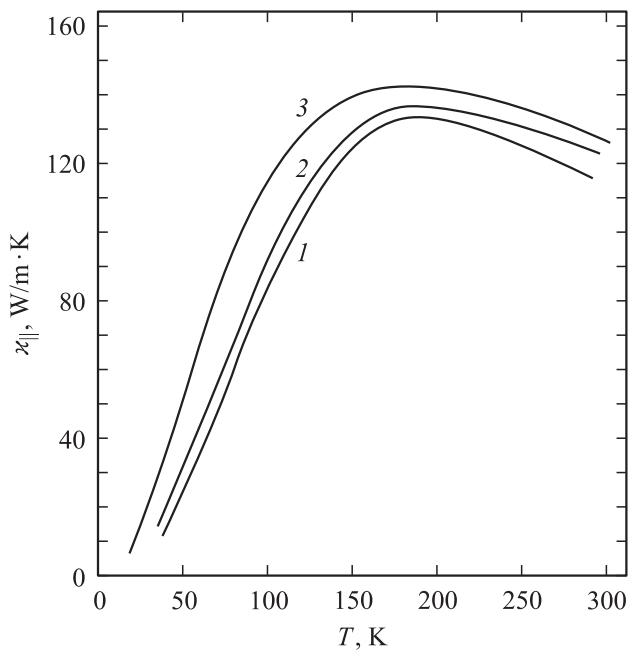
### 3. Обсуждение результатов

На рис. 3 приведены значения теплопроводностей  $\kappa_{\parallel}(T)$  для образцов био-SiC (данные настоящего эксперимента) и биоморфного композита 3C-SiC/Si с концентрациями Si 18 и 30 vol.%, полученные нами ранее [12]. Все значения для  $\kappa_{\parallel}(T)$  приведены с учетом соответствующих процентов пористости исследованных образцов. Расчет проводился по формуле (1). Видно, что  $\kappa_{\parallel}(T)$  для био-SiC во всем исследованном интервале температур меньше величин  $\kappa_{\parallel}(T)$ , представленных на рис. 3 биоморфных композитов.

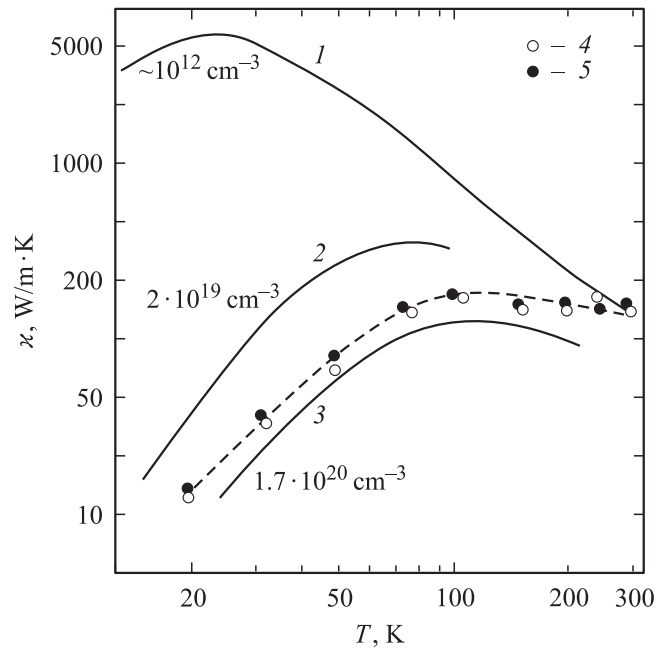
Теперь, зная теплопроводность био-SiC, с помощью формулы (3) можно, как уже отмечалось выше, оценить значения теплопроводности Si, находящегося в каналах композита 3C-SiC/Si. Результаты такого расчета приведены на рис. 4.

Отметим две особенности обнаруженного поведения  $\kappa$  Si в композите.

1) Значения  $\kappa$  Si в композите оказались одинаковыми для образцов 3C-SiC/Si с разной концентрацией кремния. Это указывает на реальность и достаточную



**Рис. 3.** Температурные зависимости фоновой теплопроводности. 1 — для исследованного образца био-SiC, 2, 3 — для образцов биоморфного композита 3C-SiC/Si из работы [12] с концентрациями Si соответственно 18 и 30 vol.%.



**Рис. 4.** Температурные зависимости фоновой теплопроводности кремния. 1–3 из [13], 4 и 5 — данные настоящего эксперимента, рассчитанные с помощью формулы (3) для Si, находящегося в каналах биоморфного композита 3C-SiC/Si с концентрациями Si 30 и 18 vol.%.

надежность полученных экспериментальных данных по теплопроводности как для био-SiC, так и для образцов биоморфного композита 3C-SiC/Si.

2) Значения  $\kappa(T)$  Si в композите располагаются вблизи кривых для теплопроводностей кристаллических образцов Si с концентрациями носителей тока  $2 \cdot 10^{19} - 1.7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [13]. Ранее нами было показано, что концентрация носителей тока в биоморфном композите 3C-SiC/Si с Si  $\sim 30 \text{ vol.}\%$ , приготовленном на основе биоуглеродной матрицы белого эквкалипта, составляет порядка  $7.2 \cdot 10^{19}$  [14] и  $3.7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [3] и определяется в основном наличием в этом композите кремния [12]. Эта величина находится в хорошем соответствии с данными, полученными в настоящем эксперименте при анализе результатов по теплопроводности кремния, расположенного в каналах биоморфного композита 3C-SiC/Si. Представляло интерес выяснить, будут ли соответствовать значения для концентрации носителей тока в Si, полученные из данных по теплопроводности (рис. 4), величинам, которые можно получить из анализа результатов для  $\rho_{\parallel}(T)$  этого же композита.

В заключение можно сделать следующие выводы.

Впервые в интервале температур 5–300 K измерена теплопроводность био-SiC — сильно дефектного материала с особым видом канальных пор, полученного из биоморфного композита 3C-SiC/Si с помощью удаления из него химическим путем Si.

В области температур 5–300 К определена величина теплопроводности кремния, расположенного в каналах биокompозита 3C-SiC/Si, которая соответствует теплопроводности кристаллических образцов Si с концентрацией носителей тока  $2 \cdot 10^{19} - 1.7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

Авторы выражают благодарность Н.Ф. Картенко и Н.В. Шаренковой за проведение рентгеноструктурных исследований образцов.

## Список литературы

- [1] A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, P. Gonzalez, C. Dominguez, V. Fernando-Quero, M. Singh. *Int. J. Appl. Cer. Technol.* **1**, 1 (2004).
- [2] F.M. Varela-Feria, Ph.D. Thesis. Universidad de Sevilla (2004).
- [3] Т.С. Орлова, Д.В. Ильин, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, R. Sepulveda, J. Martinez-Fernandez, A.R. de Arellano-Lopez. *ФТТ* **49**, 2198 (2007).
- [4] 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).
- [5] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, A. Jezowski, F.M. Varela-Feria, J. Martinez-Fernandez, A.R. de Arellano-Lopez. *ФТТ* **47**, 1175 (2005).
- [6] Y. Robbins, B. Schwartz. *Electrochem Soc.* **106**, 505 (1959).
- [7] A. Jezowski, J. Mucha, G. Pompe. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **20**, 1500 (1987).
- [8] Е.Я. Литовский. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **16**, 559 (1980).
- [9] Э.А. Бельская, А.С. Тарабанов. В сб.: *Теплофизические свойства твердых тел.* Наук. думка, Киев (1971). С. 111.
- [10] A.L. Love. *J. Appl. Phys.* **22**, 252 (1951).
- [11] Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. *Теплопроводность смесей и композиционных материалов.* Энергия, Л. (1974). 264 с.
- [12] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, J. Mucha, A. Jezowski, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. *ФТТ* **48**, 12 2157 (2006).
- [13] *Теплопроводность твердых тел. Справочник / Под ред. А.С. Охотина.* Энергоиздат, М. (1984). 320 с.
- [14] А.И. Шельх, 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).