

Теплопроводность биоморфного композита SiC/Si — новой экокерамики канального типа

© Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek*, А. Jezowski*, F.M. Varela-Feria**, J. Martinez-Fernandez**, A.R. de Arellano-Lopez**

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

* 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@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 2 сентября 2004 г.)

В интервале температур $T = 5\text{--}300\text{ К}$ измерены теплопроводность κ и удельное электросопротивление ρ экокерамики канального типа — биоморфного композита SiC/Si, приготовленного на основе канальной углеродной матрицы, полученной из дерева (белого эвкалипта) с помощью пиролиза в атмосфере аргона, с последующей инфильтрацией в каналы матрицы расплавленного Si. Зависимости $\kappa(T)$ и $\rho(T)$ измерялись на образце, вырезанном вдоль оси роста дерева. Проведен анализ полученных экспериментальных результатов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-03-33183), Польского государственного комитета по научным исследованиям, KBN (грант N 3 TO8A 05426) и Министерства науки и технологии Испании (проект MAT 2003-05202-C02-01).

Биоморфные композиты SiC/Si, которые в литературе называются также экокерамикой (esoceramics — environment conscious ceramics), в последние годы вызвали большой интерес у технологов, физиков и инженеров после обнаружения в них необычных физических свойств, а также в связи с весьма заманчивой перспективой практического применения.

Биоморфные композиты конструируются на основе „канальных“ углеродных матриц, получаемых путем пиролиза (обугливания) различных сортов дерева (сосны, эвкалипта, манго, дуба, бука, клена и др.), с последующей инфильтрацией в пустые сквозные каналы этих матриц (с диаметрами каналов от ~ 4 до $\sim 100\ \mu\text{м}$) расплавленного Si; после химической реакции Si с углеродной матрицей образуются композиты SiC/Si [1].¹

Композиты в зависимости от технологии их приготовления и сорта дерева образуют индивидуальные ячеистые (канальные) структуры. При этом основная масса образца композита (от 85 до 55%) может состоять из SiC, а вытянутые в направлении роста дерева каналы, заполненные Si, и каналы, оставшиеся пустыми, будут занимать соответственно от 15 до 35% и от 7 до 30% от его объема.

Экокерамики SiC/Si характеризуются набором разнообразных свойств, которые делают их перспективными и более рентабельными для практических приложений по сравнению с классическими керамиками. Они обладают большой механической прочностью [1–3], противостоят окислению и коррозии, имеют малый вес (их плотность

составляет $\sim 2.3\ \text{г/см}^3$). К их технологическим преимуществам относятся большая скорость получения керамики при не очень высокой температуре и достаточно низкая себестоимость производства.

Уникальной особенностью биоморфных композитов является возможность изготовления керамических изделий с заранее выбранной формой, которая первоначально задается путем несложной механической обработки дерева. После проведения пиролиза и инфильтрации Si в такие заготовки образуются высокопрочные, трудно поддающиеся механической обработке керамические изделия, которые сохраняют при этом первоначально заданную форму [1].

Биоморфная керамика SiC/Si может использоваться в качестве легких сверхпрочных материалов в аэрокосмической и автомобильной промышленности, в медицине (в ортопедии), а также для изготовления высокотемпературных нагревателей и термометров сопротивления и др.

Для физики твердого тела представляет фундаментальный интерес исследование физических свойств этого необычного класса материалов. К сожалению, до сих пор физические исследования биоморфных композитов были сконцентрированы главным образом на изучении их структурных и механических свойств [1–3]. Мы исследовали в интервале температур 10–300 К поведение удельного электросопротивления биоморфного композита SiC/Si, приготовленного на основе карбонизированного дерева Sapele (*African Entandrophragma Cylindricum*) [4].

Отметим, что исследование большего числа физических свойств биоморфных композитов помимо чисто научного интереса полезно (и необходимо) для поиска

¹ В работе [1] приводится обзор данных по получению, исследованию структурных, механических свойств и перспективам практического применения биоморфных композитов SiC/Si. В ней содержится 60 литературных ссылок, посвященных этим вопросам.

и обнаружения дополнительных возможностей их практического применения.

Важным физическим параметром, с помощью которого можно получить сведения о процессах переноса и рассеяния тепла фазонами в композитах, является их теплопроводность. Ее учет необходим также при инженерных расчетах тепловых потерь и тепловых потоков в приборах и конструкциях, выполненных на основе этой необычной керамики.

Теплопроводность биоморфной керамики SiC/Si пока не исследовалась. Именно этому вопросу и посвящена настоящая работа.

1. Подготовка образцов и их идентификация

Образец биоморфного композита SiC/Si был создан путем инфильтрации в вакууме расплавленного Si в углеродную каналную матрицу дерева белого эвкалипта, полученную в результате его пиролиза в атмосфере аргона при 1000°C [1].

После инфильтрации из готового бруска биоморфного композита SiC/Si был вырезан образец в виде параллелепипеда размером $2.2 \times 1.5 \times 3.4$ mm. Длинная сторона образца направлена вдоль оси роста дерева. Для исследования был приготовлен также образец углеродной матрицы белого эвкалипта.

На этих образцах при 300 K были проведены микроструктурные, рентгеноструктурные исследования и измерена их плотность.

Микрофотографии, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа Philips XL30, аналогичны микрофотографиям, приведенным в работе [2]. На микрофотографии образца углеродной матрицы видна ярко выраженная ячеистая структура с каналами, вытянутыми в направлении роста дерева, а на торцевых поверхностях обоих образцов — отдельные поры с диаметрами различного размера.²

Дифрактометрические кривые интенсивности для образцов биоморфного композита SiC/Si и соответствующей ему углеродной матрицы белого эвкалипта, полученные на аппарате ДРОН-2 (CuK_α -излучение), представлены на рис. 1. Рентгенограмма биоморфного композита SiC/Si дает дифракционную картину смеси кубического 3C-SiC (параметр решетки $a = 4.358 \text{ \AA}$) и Si ($a = 5.430 \text{ \AA}$). Обе фазы хорошо сформированы. Содержание кремния в образце SiC/Si по рентгенометрической оценке на основании данных для образцов композита и кремния составляет $\sim 15 \text{ vol.}\%$. Дифрактограмма углеродной матрицы белого эвкалипта содержит только диффузные гало, характерные для аморфного вещества (см. вставку на рис. 1).

² На основании электронно-микроскопических измерений на большом числе образцов углеродной матрицы белого эвкалипта было установлено [1], что небольшие поры (отвечающие среднему диаметру каналов $\sim 4 \text{ \AA}$) и большие поры (отвечающие среднему диаметру каналов $\sim 62.5 \text{ \AA}$) занимают в ней соответственно ~ 29 и $\sim 14\%$ от общего объема образца.

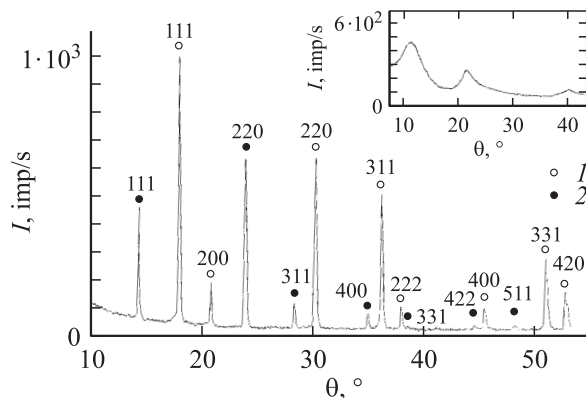


Рис. 1. Дифрактометрическая кривая интенсивности для исследованного образца биоморфного композита SiC/Si. 1 — 3C-SiC, 2 — Si. На вставке — дифрактограмма углеродной матрицы белого эвкалипта.

Плотности исследуемых образцов углеродной матрицы и композита SiC/Si составляли соответственно 0.68 и 2.37 g/cm^3 . С учетом подобных значений и величины плотности исходного дерева белого эвкалипта (0.84 g/cm^3) в работе [2] было сделано заключение, что в образце SiC/Si содержится $\sim 6 \text{ vol.}\%$ избыточного кремния и 15–20% пустых каналов. Обращает на себя внимание заметное различие содержания избыточного Si, оцененного на основании рентгеновских данных и измерений плотности.

2. Экспериментальные результаты

Теплопроводность κ_{comp} и удельное электросопротивление ρ_{comp} образца биоморфного композита SiC/Si были измерены в интервале температур 5–300 K на установке, аналогичной использованной в [5], и представлены соответственно на рис. 2 и 3. Из-за достаточно большой величины ρ_{comp} полученная в эксперименте κ_{comp} является теплопроводностью кристаллической решетки (κ_{ph}).

На рис. 2 приведены также имеющиеся в литературе экспериментальные данные для теплопроводности поликристаллического 3C-SiC. К сожалению, нам не удалось найти в литературе данных о теплопроводности 3C-SiC для интервала температур 40–300 K. Поэтому на рис. 2 штриховой линией (кривая II) представлена гипотетическая кривая, соединяющая низкотемпературные и высокотемпературные участки теплопроводности 3C-SiC.

На рис. 3 (см. также вставки к нему) показана полученная для исследуемого образца зависимость $\rho_{\text{comp}}(T)$ без учета его пористости. Видно, что в области низких температур (5–20 K) $\rho_{\text{comp}}(T) = \text{const}$, но при $T > 20$ K удельное сопротивление возрастает с повышением температуры и при $T > 150$ K выходит на зависимость $\rho_{\text{comp}} \sim T^{0.3}$.

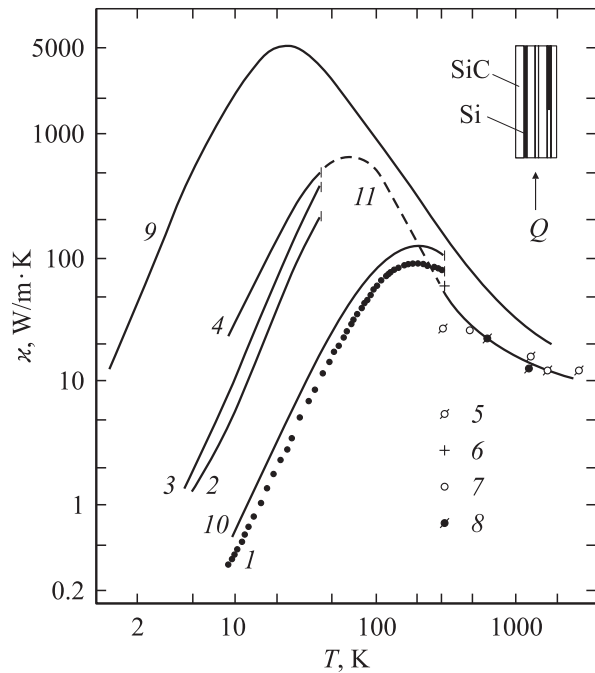


Рис. 2. Температурные зависимости теплопроводности кристаллической решетки исследованного образца биоморфного композита SiC/Si (1), измеренной в направлении роста дерева, поликристаллических образцов 3C-SiC (2–8) (2 — [6], 3 — [7], 4, 6 — [8], 5, 8 — [9], 7 — [10]) и кремния высокой чистоты [11] (9). 10 — теплопроводность κ_{comp}^0 образца биоморфного композита SiC/Si, 11 — гипотетическая кривая, связывающая имеющиеся в литературе низко- и высокотемпературные данные для теплопроводности 3C-SiC. На вставке — схематическое изображение образца биоморфного композита SiC/Si.

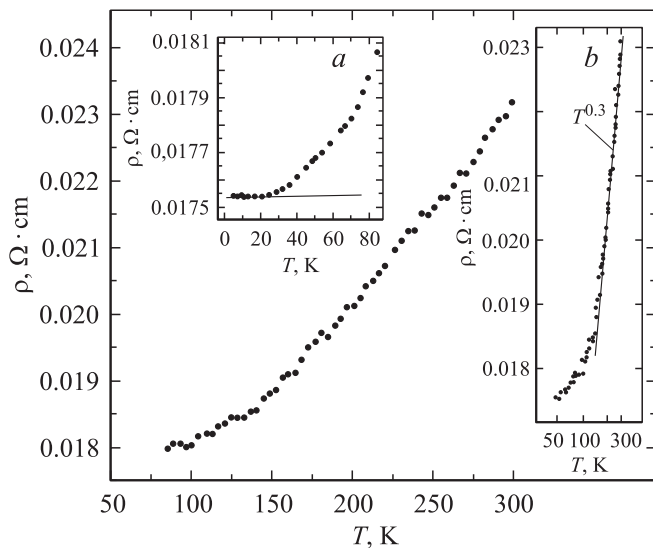


Рис. 3. Температурная зависимость удельного электросопротивления ρ_{comp} исследованного биоморфного композита SiC/Si без учета его пористости, измеренная на образце, вырезанном вдоль оси роста дерева белого эвкалипта, для интервала 100–300 К. На вставках — зависимости $\rho_{\text{comp}}(T)$ для низкотемпературного участка кривой (5–80 К) (а) и в логарифмическом масштабе для интервала 50–300 К (б).

3. Обсуждение результатов

Образец исследованного биоморфного композита состоит из поликристаллической основы 3C-SiC, кремния, расположенного в каналах, и пустых каналов (определяющих пористость образца). С помощью формулы Литовского [12]

$$\kappa_{\text{comp}} = \kappa_{\text{comp}}^0 (1 - P) \sqrt{1 - P} \quad (1)$$

был проведен учет пористости P и выделена из измеренной в эксперименте κ_{comp} теплопроводность κ_{comp}^0 , относящаяся лишь к 3C-SiC и Si (кривая 10 на рис. 2). При этом в расчетах величина P принималась равной 0.2.

Согласно данным по микроструктуре углеродной матрицы дерева белого эвкалипта и биоморфного композита SiC/Si, полученного на его основе, исследованный образец имеет ячеистую структуру, представляющую собой вытянутые вдоль его большего размера (вдоль оси роста дерева) пустые и заполненные кремнием каналы различного диаметра. Для анализа экспериментальных данных по теплопроводности будем считать, что эти каналы расположены параллельно направлению в глубь образца тепловому потоку (см. вставку на рис. 2). Для расчета теплопроводности системы, состоящей из чередующихся параллельных слоев материалов, можно воспользоваться формулой Дульнева–Заричняка [13]

$$\kappa_{\text{comp}}^{\text{calc}} = \kappa_1 (1 - m) + \kappa_2 m, \quad (2)$$

где κ_1 и κ_2 — соответственно теплопроводности 3C-SiC и Si, m — процент, приходящийся на долю Si в образце.

На рис. 4 представлены результаты расчета $\kappa_{\text{comp}}^{\text{calc}}$ (кривая 4), проведенные с помощью формулы (2), и литературные данные для теплопроводностей 3C-SiC (κ_1 , кривая 2) и Si (κ_2 , кривая 3). Оказалось, что расчетные значения $\kappa_{\text{comp}}^{\text{calc}}(T)$, полученные для низких температур (кривая 4), намного больше экспериментальных значений $\kappa_{\text{comp}}^0(T)$ (кривая 1).

Исходя из характера поведения $\kappa_{\text{comp}}^0(T)$, полученного экспериментально для области средних температур (200–300 К), лучшего согласия расчетных и экспериментальных данных при выбранных выше значениях теплопроводностей 3C-SiC и Si можно было ожидать при высоких температурах, как это и видно из рис. 4.³

В чем же состоит причина значительного расхождения расчетных и экспериментальных данных для области низких температур и возможно, не столь критического расхождения в области высоких температур?

Вероятнее всего, это связано с тем, что теплопроводности 3C-SiC, образующего биоморфный композит SiC/Si, и Si, расположенного в каналах этого композита, заметно отличаются (в сторону уменьшения) от литературных значений теплопроводностей 3C-SiC и Si (высокой чистоты). Сильное отличие теплопроводностей

³ К сожалению, в настоящей ситуации можно ограничиться лишь формулировкой „можно было ожидать“, так как экспериментальные данные для $\kappa_{\text{comp}}^0(T)$ в области температур $T > 300$ К отсутствуют.

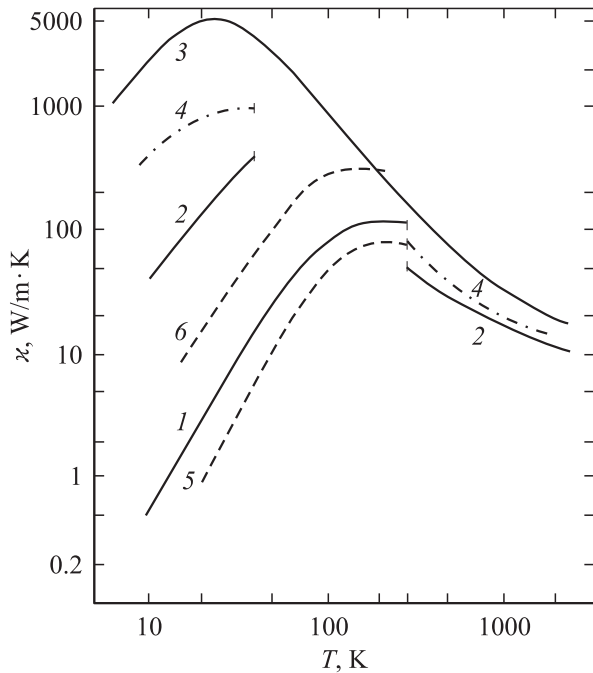


Рис. 4. Температурные зависимости теплопроводности кристаллической решетки. 1 — для исследованного образца биоморфного композита SiC/Si (κ_{comp}^0), 2 — для 3C-SiC на низкотемпературном (4 на рис. 2) и высокотемпературном (5–8 на рис. 2) участках, 3 — для Si высокой чистоты [11], 4 — расчет $\kappa_{\text{comp}}^{\text{calc}}$ по формуле (2), 5, 6 — гипотетические значения теплопроводностей соответственно 3C-SiC и Si, образующих биоморфный композит SiC/Si.

этих материалов от литературных данных должно иметь место при низких температурах, в то время как при высоких температурах их теплопроводности могут приближаться к значениям, приведенным в литературе.

На рис. 4 для иллюстрации выдвинутого предположения представлены гипотетические кривые для теплопроводностей 3C-SiC (кривая 5) и Si (кривая 6), составляющих биокомпозит SiC/Si, которые отвечают условию

$$\kappa_{\text{comp}}^{\text{calc}} = \kappa_{\text{comp}}^0. \quad (3)$$

Расчет проводился с помощью формулы (2) при значении $m = 0.15$. Условие (3) может быть выполнено и при несколько ином соотношении величин теплопроводностей для 3C-SiC и Si (по сравнению с приведенным на рис. 4), что, однако, не изменит качественную картину. Истинное значение теплопроводности 3C-SiC, образующего экокерамику, можно будет получить (и сравнить с гипотетической кривой) лишь после измерения теплопроводности образца биоморфного композита SiC/Si, из которого с помощью химической реакции полностью удален Si.

Уменьшение теплопроводности Si, введенного путем инфильтрации при высокой температуре в каналы углеродной матрицы белого эвкалипта, вполне реально, поскольку, согласно результатам химического анализа такой матрицы, в ней обнаружены примеси Al, Cu, Fe, S,

Tl и больше всего Ca и P, которые (особенно последний) могут выступить в качестве легирующих примесей, приводящих к уменьшению κ и ρ кремния. На уменьшение κ кремния в композите могут оказывать влияние также и специфические структурные дефекты, возникающие в нем в процессе инфильтрации в каналы углеродной матрицы. Гипотетическая кривая 6 для $\kappa(T)$ Si (рис. 4) хорошо вписывается в семейство кривых, соответствующих теплопроводностям Si различной чистоты [11] (рис. 5).

Указанные выше примеси могут также вызвать уменьшение теплопроводности 3C-SiC по сравнению с литературными данными. К уменьшению κ 3C-SiC могло привести также и присутствие в биоморфном композите части 3C-SiC в нанокристаллическом состоянии [1].

Биоморфный композит SiC/Si относится к группе неоксидных керамик, имеющих достаточно большую величину теплопроводности при $T \geq 300$ K [14]. В таблице приведены данные для теплопроводности при 300 K керамик, полученных на основе политипа 6H-SiC, которые имеют промышленное значение [14]. Теплопроводность исследованного в настоящей работе образца экокерамики SiC/Si составляет при 300 K ~ 80 W/m·K, так что и по этому параметру рассматриваемая экокерамика может представлять интерес для практического использования.

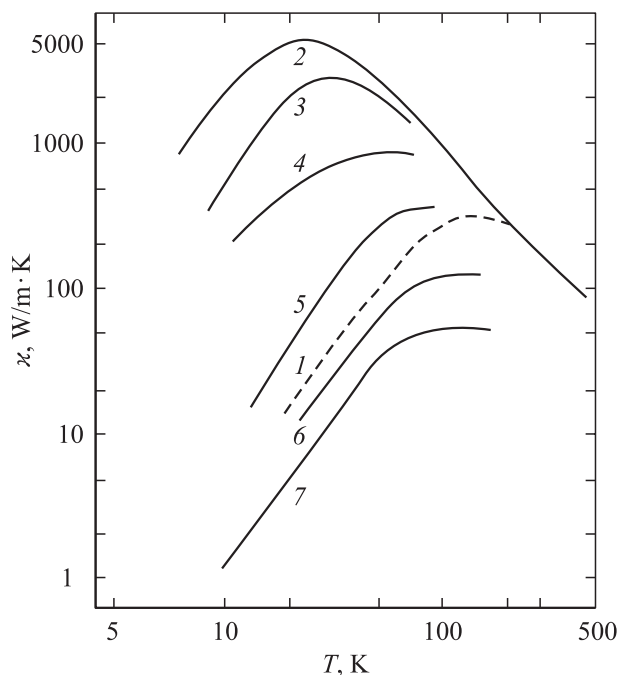


Рис. 5. Температурные зависимости теплопроводности кристаллической решетки Si. 1 — гипотетическое значение $\kappa_{\text{ph}}(T)$ для Si, находящегося в каналах исследованного образца биоморфного композита (см. кривую 6 на рис. 4), 2–7 — значения $\kappa_{\text{ph}}(T)$ образцов Si с различной концентрацией носителей тока (cm^{-3}) [11]: 2 — $p \sim 10^{12}$, 3 — $p = 2.2 \cdot 10^{16}$, 4 — $p = 2.2 \cdot 10^{17}$, 5 — $n = 3 \cdot 10^{19}$, 6 — $n = 1.7 \cdot 10^{20}$, 7 — $p = 3 \cdot 10^{20}$ (n и p указывают на тип проводимости материала).

Теплопроводность при 300 К керамик на основе 6H-SiC [14]

κ , W/m · K	Добавки к керамике, способствующие ее спеканию
60	Al
75–90	Al ₂ O ₃ –Y ₂ O ₃
120–185	Al ₂ O ₃
170	B
270	BeO

В заключение вернемся к обсуждению полученных экспериментальных данных для удельного электросопротивления исследованного образца биоморфного композита SiC/Si. Особенностью этого композита является рост ρ_{comp} с увеличением температуры.⁴ Вероятнее всего, это связано с появлением металлического хода $\rho(T)$ для Si и, возможно, для SiC, образующих биоморфный композит SiC/Si, за счет их легирования указанными выше примесями, находящимися в углеродной матрице белого эвкалипта.

Металлический ход $\rho(T)$ наблюдается в кристаллическом углероде [15], но такого углерода, согласно рентгеновским данным (рис. 1), в исследованном образце нет. Возможное наличие в образце биоморфного композита следов аморфного углерода [1] должно было бы приводить к обратному эффекту, поскольку ρ аморфного углерода возрастает с понижением температуры [16]; возрастает с понижением температуры и ρ нанопористого углерода [16]. Поэтому остается лишь одна высказанная выше версия о том, что наблюдаемый характер поведения $\rho_{\text{comp}}(T)$ для биоморфного композита SiC/Si обусловлен легированием Si (и SiC) примесями, находящимися в углеродной матрице.

Таким образом, в настоящей работе показано, что рассчитанная величина теплопроводности кристаллической решетки 3C-SiC, находящегося в биоморфном композите SiC/Si, при температурах 5–100 К намного меньше теплопроводности стандартного поликристаллического образца 3C-SiC, что, по-видимому, связано с наличием примесей и специфических дефектов в карбиде кремния, входящем в состав биоморфного композита.

Однако следует отметить, что неоксидная экокерамика SiC/Si при комнатной температуре имеет все же достаточно большую величину теплопроводности, что делает ее перспективной для ряда практических приложений.

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, 1 (2004).
- [2] Б.И. Смирнов, Ю.А. Буренков, Б.К. Кардашев, F.M. Varela-Feria, J. Martinez-Fernandez, A.R. de Arellano-Lopez. *ФТТ* **45**, 3, 456 (2003).

⁴ Такое же поведение $\rho_{\text{comp}}(T)$ было обнаружено и на образцах биоморфного композита SiC/Si, приготовленных на основе углеродной матрицы дерева Sapele [4].

- [3] Б.К. Кардашев, Ю.А. Буренков, Б.И. Смирнов, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. *ФТТ* **46**, 10, 1811 (2004).
- [4] T.S. Orlova, B.I. Smirnov, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, R. Sepulveda. *ФТТ* **47**, 2, 220 (2005).
- [5] A. Jezowski, J. Mucha, G. Pompe. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **20**, 1500 (1987).
- [6] G. Busch. *Phillips Res. Rep.* **16**, 455 (1961).
- [7] Л.А. Новицкий, И.Г. Кожевников. *Теплофизические свойства материалов при низких температурах. Справочник, Машиностроение, М.* (1975). 216 с.
- [8] *Properties of SiC / Ed. G.L. Harris. N 13 MSPEC Publ. 1, 3. Thermal Conductivity of SiC (1995).* P. 5.
- [9] Карбид кремния / Под ред. Г. Хениша, Р. Роя. Мир, М. (1972). 385 с.
- [10] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Наука, М. (1978). 339 с.
- [11] Теплопроводность твердых тел. Справочник / Под ред. А.С. Охотина. Энергоиздат, М. (1984). 320 с.
- [12] Е.Я. Литовский. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **16**, 3, 559 (1980).
- [13] Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. *Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Энергия, Л.* (1974). 264 с.
- [14] K. Watari. *J. Cer. Soc. (Jap.)* **109**, 1, S7 (2001).
- [15] N.B. Brandt, S.M. Chudinov, Ya.G. Ponomarev. *Semimetals Graphite and its Compounds. Problems in Condensed Matter Sciences. N. Holland (1988).* V. 20. P. 1.
- [16] В.В. Попов, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. *ФТТ* **44**, 4, 758 (2002).