

## Термоэдс био-SiC и экокерамики SiC/Si, приготовленных на основе дерева сапели

© И.А. Смирнов<sup>1</sup>, Б.И. Смирнов<sup>1</sup>, Т.С. Орлова<sup>1</sup>, Cz. Sulkowski<sup>2</sup>, H. Misiorek<sup>2</sup>,  
J. Mucha<sup>2</sup>, A. Jezowski<sup>2</sup>, J. Ramirez-Rico<sup>3</sup>, J. Martinez-Fernandez<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,  
Wroclaw, Poland

<sup>3</sup> Dpto Fisica de la Materia Condensada — ICMS Universidad de Sevilla—CSIC,  
Sevilla, Spain

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

(Поступила в Редакцию 28 мая 2012 г.)

В интервале температур 5–300 К измерены коэффициенты термоэдс био-SiC и экокерамики SiC/Si, приготовленных на основе дерева сапели. Измерения проведены вдоль и поперек пустых (био-SiC), а также пустых и частично заполненных кремнием (SiC/Si) каналов в образцах. В био-SiC в области температур 5–200 (250) К обнаружен вклад в термоэдс, связанный с эффектом увлечения электронов фононами. В SiC/Si такой эффект отсутствует. Сделано предположение, что это связано с наличием в данном материале сильнолегированного кремния, расположенного в каналах SiC, и его преимущественной ролью в поведении термоэдс керамики. Полученные для термоэдс результаты, сравниваются с имеющимися в литературе данными для био-SiC, приготовленного на основе дерева белого эвкалипта, и сильнолегированного висмута.

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

### 1. Введение

Новые физические объекты — био-углерод (био-C), а также био-SiC и экокерамика (металлокерамика) SiC/Si, получение которых основано на превращении дерева в сильнолегированные высокопористые карбиды кремния (со специфическим видом микро- и наноканальных пор) [1,2], — продолжают интересовать физиков-экспериментаторов и инженеров-практиков вследствие их нестандартных физических свойств и возможных новых сфер для практических приложений.

За последние годы в литературе появилось большое число работ, посвященных этим материалам, выполненных в ведущих лабораториях Европы, США, Японии, Китая. В [3–7] содержатся литературные ссылки на некоторые наиболее важные работы по обсуждаемой тематике.

Получение био-C, био-SiC и SiC/Si подробно описано в литературе [3,4,8–11]. Био-C образуется при пиролизе (обугливания) в токе аргона при температурах от 400 до ~ 2500°C выбранного для эксперимента типа дерева с присущей ему сеткой „питательных“ каналов микро- и наноразмеров, ориентированных преимущественно вдоль направления его роста.

Экокерамику SiC/Si получают при инфильтрации в вакууме расплава Si в пустые каналы био-C с последующей химической реакцией его с углеродом и образованием  $\beta$ -SiC. Карбид кремния + избыточный Si и небольшое количество C, не вступившего в реакцию с Si, формиру-

ют экокерамику SiC/Si. Био-SiC образуется в результате удаления из SiC/Si химическим путем избыточного Si.

Настоящая работа продолжает цикл исследований физических свойств био-SiC и SiC/Si, приготовленных на основе дерева сапели (био-SiC(SA) и SiC/Si(SA)). Ранее у этих материалов в интервале температур 5–300 К мы измерили теплопроводность  $\kappa$  и удельное электросопротивление  $\rho$  [6,7]. Цель данной работы — исследовать в том же интервале температур их коэффициенты термоэдс  $S$ .

В литературе имеется всего одна работа, в которой в интервале 5–300 К была измерена термоэдс био-SiC, приготовленного на основе дерева белого эвкалипта (био-SiC(WE)) [12]. В этом материале в области низких температур был обнаружен вклад в термоэдс, связанный с эффектом увлечения электронов фононами (УЭФ).

### 2. Приготовление образцов и методика измерений

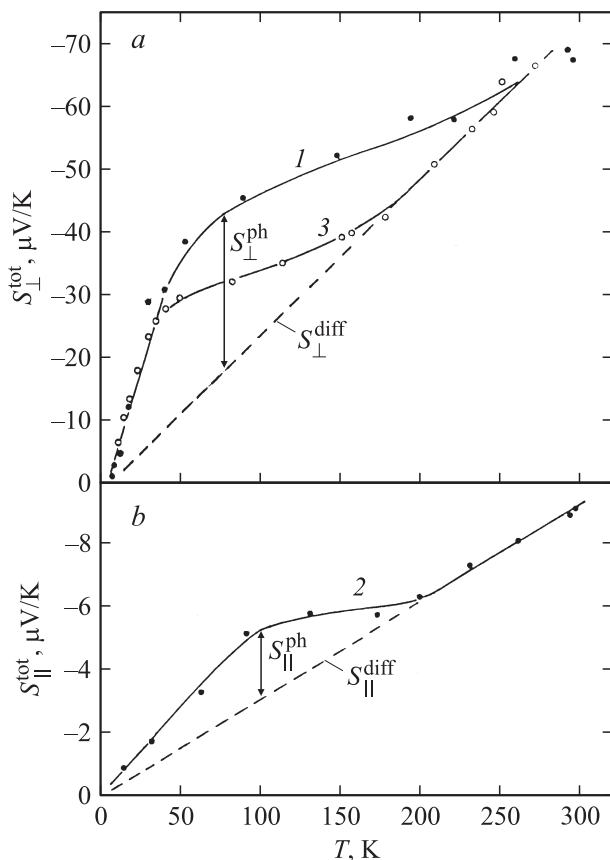
В качестве объектов исследования выбраны образцы био-SiC(SA) и SiC/Si(SA), у которых ранее нами были изучены  $\kappa(T)$  и  $\rho(T)$  [6,7]. Эти образцы получены по методике, описанной во Введении. Пиролиз и инфильтрация Si проводились соответственно при  $T = 1000$  и  $1500^\circ\text{C}$ . Образцы для измерений имели размеры  $3 \times 3 \times 15$  mm. Их длинные стороны были ориентированы вдоль направления роста дерева

(т. е. вдоль каналов в образцах). Пористость образца био-SiC(SA) составляла 52 vol.%, а эффективная пористость и концентрация Si в образце SiC/Si(SA) были равны 31 и 21 vol.% соответственно.

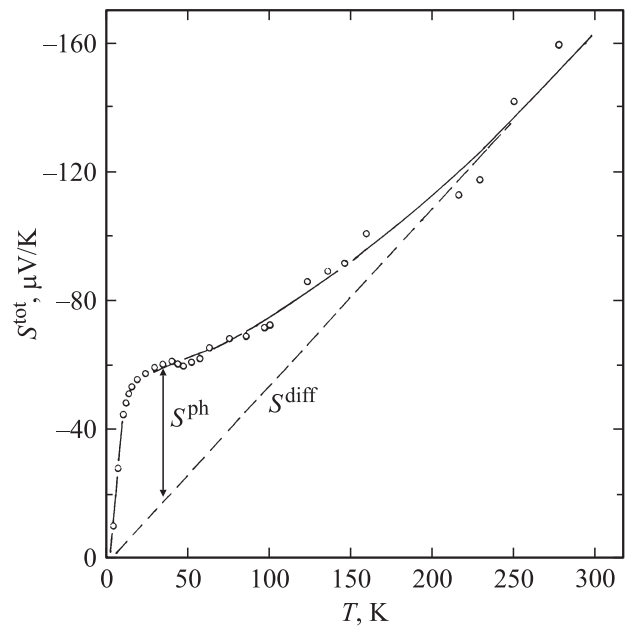
Измерения коэффициентов термоэдс проводились с помощью стандартной дифференциальной методики в вакууме вдоль ( $S_{\parallel}$ ) и поперек ( $S_{\perp}$ ) каналов в образцах. Результаты рентгеновских и микроскопических измерений образцов, а также данные о размерах имеющихся в них пор приведены в [6,7].

### 3. Экспериментальные результаты

3.1. Био-SiC(SA). На рис. 1 представлены экспериментальные данные для коэффициентов термоэдс  $S_{\perp}^{\text{tot}}(T)$  и  $S_{\parallel}^{\text{tot}}(T)$  био-SiC(SA) (с пористостью 52 vol.%). Для сравнения на этом рисунке и на рис. 2 приведены также соответственно величины  $S_{\perp}^{\text{tot}}(T)$  био-SiC(WE) (с пористостью  $\sim 38$  vol.% [6]) и  $S^{\text{tot}}(T)$  монокристаллического образца  $\beta$ -SiC, заимствованные из нашей работы [12], для термоэдс которых, как отмечалось во Введении, был обнаружен эффект УЭФ.



**Рис. 1.** Температурные зависимости термоэдс  $S_{\perp}^{\text{tot}}$  (a) и  $S_{\parallel}^{\text{tot}}$  (b) для образцов био-SiC(SA) (1, 2) и био-SiC(WE) [12] (3). Штриховые линии — диффузионные составляющие термоэдс:  $S_{\perp}^{\text{diff}}$  (a) и  $S_{\parallel}^{\text{diff}}$  (b). Объяснение обозначений  $S_{\perp}^{\text{ph}}$  (a) и  $S_{\parallel}^{\text{ph}}$  (b) см. в тексте.



**Рис. 2.** Температурная зависимость термоэдс  $S^{\text{tot}}$  монокристаллического образца  $\beta$ -SiC из работы [12] с концентрацией носителей тока  $n \sim (1-2) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Штриховая линия — термоэдс  $S^{\text{diff}}$ . Объяснение обозначения  $S^{\text{ph}}$  см. в тексте.

Из проведенного сравнения можно заключить, что  $S_{\perp}^{\text{tot}}(T)$  био-SiC(SA) ведет себя подобно  $S_{\perp}^{\text{tot}}(T)$  био-SiC(WE) и  $S^{\text{tot}}(T)$   $\beta$ -SiC. Это обстоятельство может указывать на то, что у био-SiC(SA) в области низких температур, по-видимому, также наблюдается вклад в термоэдс, связанный с эффектом УЭФ.

Обсудим этот вывод подробнее. Для получения более общей картины характера поведения  $S(T)$  рассматриваемых материалов будем использовать как данные, полученные в настоящей работе для био-SiC(SA), так и результаты измерений  $S(T)$  био-SiC(WE) и  $\beta$ -SiC из работы [12]. Для обоих образцов био-SiC при обсуждении воспользуемся данными по  $S_{\perp}^{\text{tot}}(T)$ , для которой эффект УЭФ проявился более ярко, чем для  $S_{\parallel}^{\text{tot}}$ .

Основополагающий вклад в объяснение поведения эффекта УЭФ в термоэдс твердых тел для металлов впервые был сделан Гуревичем [13], а для полупроводников — Херрингом [14], Фредериксом [15], Джеболлом и Халлом [16]. К настоящему времени в литературе опубликовано большое число теоретических и экспериментальных работ, в которых рассматривается этот эффект.

Для термоэдс, у которой обнаруживается эффект УЭФ, измеряемую в эксперименте величину  $S^{\text{tot}}$  можно записать в виде суммы двух составляющих [17,18]

$$S^{\text{tot}} = S^{\text{diff}} + S^{\text{ph}}, \quad (1)$$

где  $S^{\text{diff}}$  — диффузионная, а  $S^{\text{ph}}$  — фонная составляющая термоэдс.

В [6] на основании прямых измерений (эффект Холла) и косвенных оценок по данным для  $\chi(T)$  и  $\rho(T)$  был сделан вывод, что концентрация носителей тока в материалах био-SiC достаточно велика и составляет  $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . В образце  $\beta$ -SiC, исследованном в [12], она была равна  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Это позволяет использовать при анализе полученных экспериментальных результатов формулу для  $S^{\text{diff}}$ , справедливую для вырожденного электронного газа с одним типом носителей тока [12,18,19],

$$S^{\text{diff}} = \frac{k^2 \pi^2 T}{3eE_F}, \quad (2)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $e$  — заряд электрона,  $E_F$  — энергия Ферми.

Согласно (2),  $S^{\text{diff}} \sim T$ . Такое поведение  $S^{\text{diff}}(T)$  для  $S_{\perp}(T)$  био-SiC(SA), био-SiC(WE) и  $S(T)$   $\beta$ -SiC наблюдается экспериментально при  $T > 200(250) \text{ K}$  (рис. 1 и 2). В области температур  $T < 200(250) \text{ K}$   $S^{\text{diff}}$  для рассматриваемых материалов определяется с помощью линейной экстраполяции термоэдс из области высоких ( $T > 200(250) \text{ K}$ ) в область низких ( $T < 200(250) \text{ K}$ ) температур (см. штриховые прямые на рис. 1 и 2).

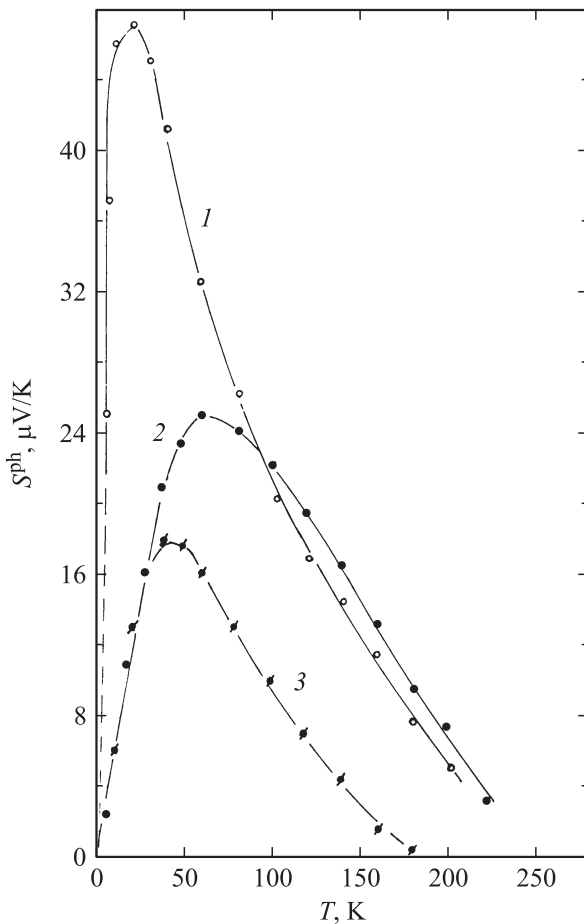


Рис. 3. Фононные составляющие термоэдс  $S^{\text{ph}}$ . 1 —  $\beta$ -SiC [12], 2 — био-SiC(SA), 3 — био-SiC(WE) [12].

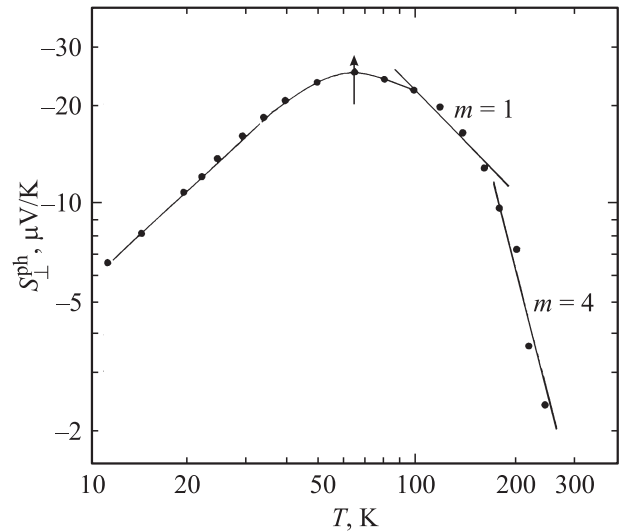


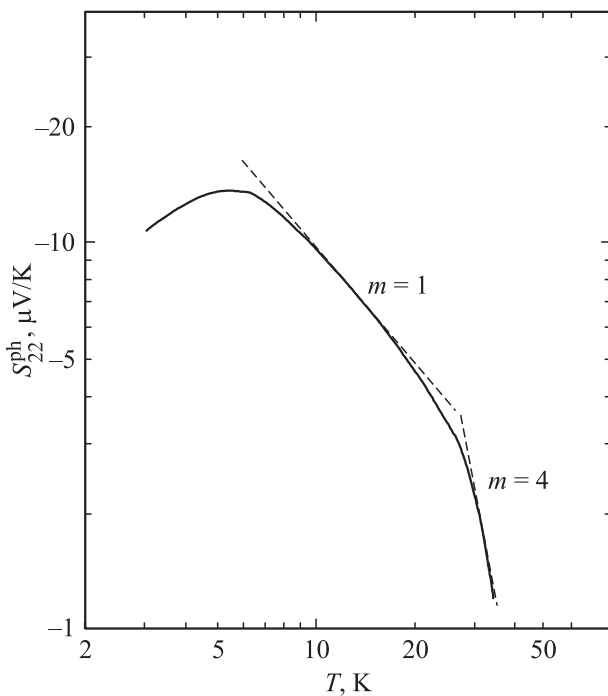
Рис. 4. Фононная составляющая термоэдс  $S_{\perp}^{\text{ph}}$  для образца био-SiC(SA).

Величину фононной составляющей термоэдс, связанной с наличием в материале эффекта УЭФ, можно определить экспериментально с помощью (1) как разность между  $S^{\text{tot}}$  и  $S^{\text{diff}}$  (рис. 1 и 2). Результаты такой операции для рассматриваемых материалов представлены на рис. 3.

Согласно теории [20], для эффекта УЭФ в термоэдс только колебания решетки с большой длиной волны, а именно с волновыми векторами, сравнимыми с волновыми векторами носителей тока, эффективно взаимодействуют с такими носителями. Это имеет место, как правило, в области не очень низких и средних температур. При более высоких температурах фонон-фононное рассеяние, а при достаточно низких температурах граничное рассеяние фононов приводит к снижению величины УЭФ. При этом  $S^{\text{ph}}(T)$  образует колоколообразную кривую с максимумом и стремлением к нулю при высоких и очень низких температурах. Такую зависимость  $S^{\text{ph}}(T)$  мы и получили для всех трех рассматриваемых материалов: био-SiC(SA), био-SiC(WE) и  $\beta$ -SiC (рис. 3). Необходимо отметить, что с увеличением концентрации носителей тока в исследованных материалах величины их  $S^{\text{ph}}$  уменьшаются, а температуры максимумов сдвигаются в сторону более высоких температур (рис. 3).

На рис. 4 в логарифмическом масштабе представлена температурная зависимость  $S_{\perp}^{\text{ph}}(T)$  для исследованного образца био-SiC(SA). Ее мы сравнили с данными для  $S^{\text{ph}}$  образца Вi, легированного теллуром [17] (рис. 5), который имел концентрацию носителей тока  $1.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , близкую к таковой для исследованного образца био-SiC(SA) ( $n \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ).

В [17] было показано, что для сильнолегированного образца Вi значения  $S_{22}^{\text{ph}}$ , расположенные справа по температурной шкале от максимума  $S_{22}^{\text{ph}}(T)$ , подчиняются зависимости  $S_{22}^{\text{ph}} \sim T^m$ . При этом вблизи максимума  $S_{22}^{\text{ph}}$



**Рис. 5.** Температурная зависимость фоновой составляющей термоэдс  $S_{22}^{ph}$  образца В1, легированного Те ( $n = 1.49 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) [17]. Градиент температуры в нем направлен параллельно кристаллографической оси  $C_1$ .

$m = 1$ , а при более высоких температурах  $m = 4$  (рис. 5). Измерения  $S_{22}^{ph}(T)$  в [17] проводились при низких температурах (2–50 К). К нашему удивлению, оказалось, что такие же значения  $m$  наблюдаются и у  $S_{\perp}^{ph}$  исследованного образца био-SiC(SA), но вся картина (включая и положение максимума  $S_{\perp}^{ph}$ ) для него оказалась смещенной в область более высоких температур — 70–250 К. Объяснения такого поведения  $S_{\perp}^{ph}(T)$  для био-SiC(SA) мы пока не нашли.

Следует отметить также важный для характеристики материала био-SiC факт. В литературе принято по знаку экспериментально измеренной термоэдс судить о том, какие носители тока (электроны или дырки) принимают участие в процессе проводимости исследуемого материала. В случае с био-SiC(SA) знак  $S_{\perp}^{ph}$  (рис. 1) соответствует минусу. Таким образом, в этом материале имеет место электронный ( $n$ -тип) проводимости.

**3.2. Экокерамика SiC/Si(SA).** На рис. 6 приведены температурные зависимости экспериментально измеренной термоэдс  $S^{exp}$  экокерамики SiC/Si(SA) с концентрацией Si и эффективной пористостью 21 и 31 vol.% соответственно. Измерение  $S^{exp}$  проводилось вдоль ( $S_{\parallel}^{exp}$ ) и поперек ( $S_{\perp}^{exp}$ ) пустых и частично заполненных кремнием канальных пор в образце. Из данных, представленных на этом рисунке, видно следующее.

1. Величины термоэдс SiC/Si(SA), измеренные вдоль и поперек различных каналов в образце, равны в интервале температур 5–50 К, но при 50–300 К  $S_{\perp}^{exp} > S_{\parallel}^{exp}$ .

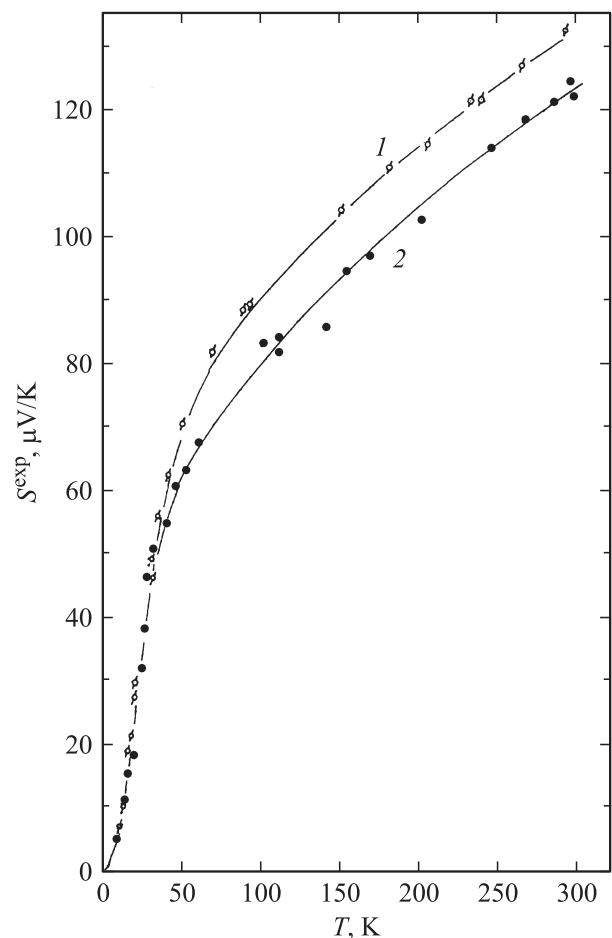
2. Во всем исследованном интервале температур термоэдс SiC/Si(SA) по величине больше, чем термоэдс био-SiC(SA) (ср. рис. 1 и 6).

3. При всех температурах знак термоэдс у экокерамики SiC/Si(SA) положительный, что указывает на дырочный характер ( $p$ -тип) проводимости, которая обусловлена (как будет более подробно рассмотрено далее), по-видимому, присутствием в каналах SiC/Si(SA) кремния [7].

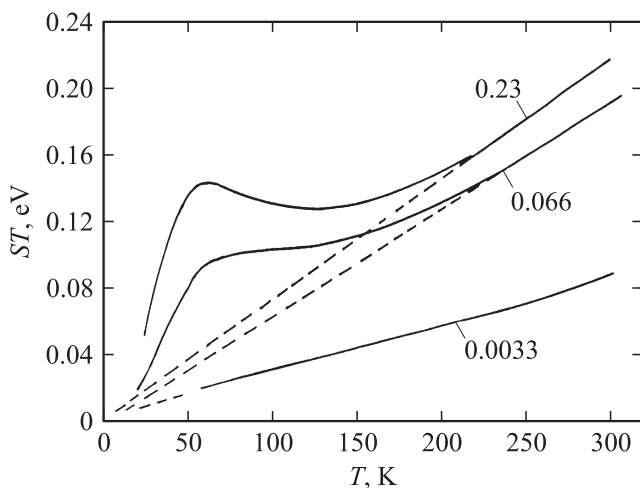
4. И наконец, что является самым важным, из температурной зависимости  $S^{exp}(T)$  SiC/Si(SA) следует, что у термоэдс этого материала эффект УЭФ отсутствует.

Возможной причиной, ответственной за такое поведение  $S^{exp}(T)$  в SiC/Si(SA), также могло быть наличие в каналах SiC кремния. Известно [7], что Si, находящийся в этом материале, имеет концентрацию дырок и величину  $\rho$  при 300 К  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  и  $0.002 \Omega \cdot \text{cm}$  соответственно.

Очень грубая оценка для термоэдс композита ( $S_c$ ), состоящего из системы параллельно включенных однородных проводников (при условии равномерного распределения температуры вдоль них), проведенная с



**Рис. 6.** Температурные зависимости экспериментальных величин термоэдс  $S^{exp}$  образцов SiC/Si(SA) с концентрацией Si  $\sim 21 \text{ vol.}\%$ . 1 —  $S_{\perp}^{exp}$ , 2 —  $S_{\parallel}^{exp}$ .



**Рис. 7.** Температурные зависимости произведения  $ST$  для  $p$ -Ge [16]. Числа около кривых — значения  $\rho$  (в  $\Omega \cdot \text{см}$ ) при 300 К.

помощью формулы [21]

$$S_c = S_1 + \frac{S_2 - S_1}{R_1 + R_2} R_1 \quad (3)$$

(где  $S_1$ ,  $S_2$  и  $R_1$ ,  $R_2$  — соответственно коэффициенты термоэдс и электросопротивления компонент композита), показала, что главный вклад в термоэдс композита будет вносить расположенный в нем кремний. Такой же вывод о роли Si в композите был получен в [21] при анализе данных для термоэдс композита биоуглеродная матрица сосны/медь.

К сожалению, нам не удалось найти в литературе данных о поведении термоэдс Si с различной концентрацией носителей тока при низких температурах. Мы нашли лишь данные о термоэдс кремния, полученные при температурах выше 300 К [22]. Величина  $S$  для пленки Si с концентрацией носителей тока  $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$  при 300 К, согласно этой работе, составила  $\sim 100 \mu\text{V/K}$ , что близко к термоэдс исследованной нами экокерамики SiC/Si(SA).

В литературе имеются данные о  $S(T)$  Ge [16] (родственного кремнию материала), полученные для области низких температур и широкого набора концентраций носителей тока у измеренных образцов. Некоторые кривые для термоэдс Ge, представленной в виде  $ST$ , из работы [16] приведены на рис. 7. Видно, что для образца Ge с большой концентрацией носителей тока с  $\rho_{300\text{K}} \sim 0.0033 \Omega \cdot \text{см}$  (что близко к величине  $\rho_{300\text{K}} \sim 0.0002 \Omega \cdot \text{см}$  для Si, располагающегося в каналах исследованной нами экокерамики SiC/Si(SA)) вклад в термоэдс от эффекта УЭФ отсутствует. По-видимому, это имеет место и в Si, находящемся в каналах SiC экокерамики SiC/Si(SA), что и приводит к отсутствию эффекта УЭФ в SiC/Si(SA).

## 4. Заключение

На основе результатов, полученных в настоящей работе, можно сделать следующие выводы.

1. Впервые в интервале температур 5–300 К измерены термоэдс вдоль и поперек канальных пор в образцах био-SiC(SA) и SiC/Si(SA), приготовленных на основе дерева сапели.

2. В био-SiC(SA) в интервале температур 5–200 (250) К обнаружен вклад в термоэдс от эффекта увлечения электронов фононами. Показано, что измеренная в эксперименте  $S_{\perp}^{\text{tot}}(T)$  этого материала состоит из суммы фоновой термоэдс ( $S_{\perp}^{\text{ph}}$ ), ответственной за обнаруженный эффект, и диффузионной термоэдс ( $S_{\perp}^{\text{diff}}$ ), описывающей поведение вырожденного электронного газа с одним типом носителей тока.

3. Показано, что при  $T > 200(250)$  К  $S_{\perp}^{\text{diff}} \sim T$ .

4. В интервале 5–200 (250) К  $S_{\perp}^{\text{ph}}(T)$  можно представить в виде колоколообразной кривой с максимумом при  $T_{\text{max}} \sim 70$  К.

5. Показано, что при  $T > T_{\text{max}}$   $S_{\perp}^{\text{ph}} \sim T^{-m}$ . Вблизи температуры, отвечающей  $T_{\text{max}}$ ,  $m = 1$ , а при  $T > 200$  К  $m = 4$ .

6. В SiC/Si(SA) вклада в термоэдс от эффекта увлечения электронов фононами не обнаружено. Сделано предположение, что в этой экокерамике за поведение  $S^{\text{exp}}(T)$  несет ответственность сильнолегированный ( $p \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) кремний, располагающийся в каналах SiC, у которого эффект увлечения электронов фононами отсутствует.

7. Термоэдс био-SiC(SA) и SiC/Si(SA) во всем исследованном интервале температур имеет соответственно знаки минус и плюс. Это указывает на то, что проводимость в первом материале осуществляется за счет электронов, а во втором реализуется за счет дырок и обусловлена наличием кремния.

## 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] A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, P. Gonzalez, C. Dominguez, V. Fernandez-Quero, M. Singh. *Int. J. Appl. Ceram. Tech.* **1**, 56 (2004).
- [4] C. Zollifrank, H. Sieber. *J. Europ. Ceram. Soc.* **24**, 495 (2004).
- [5] T.E. Wilkes, S.P. Stock, F. De Carlo, X. Xiao, K.T. Faber. *Phil. Mag.* **89**, 1373 (2009).
- [6] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, J. Mucha, A. Jezowski, R. Cabezas-Rodriguez, J. Ramirez-Rico. *ФТТ* **54**, 1623 (2012).
- [7] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, H. Misiorek, J. Mucha, A. Jezowski, A. Gutierrez-Pardo, J. Ramirez-Rico. *ФТТ* **54**, 2003 (2012).
- [8] C.E. Byrne, D.C. Nagle. *Pat. US 605 1096* (1996); *Pat. US 612 4028* (1998).
- [9] P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl. *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**, 1961; 1975 (1998).

- [10] M. Singh. *Ceram. Sci. Eng. Proc.* **21**, 39 (2000).
- [11] C. Zollifrank, H. Sieber. *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 51 (2005).
- [12] И.А. Смирнов, Б.И. Смирнов, Е.Н. Мохов, Cz. Sulkowski, H. Misioerek, A. Jezowski, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez. *ФТТ* **50**, 1355 (2008).
- [13] L. Gurevich. *J. Phys. (USSR)* **9**, 477 (1945); **10**, 67 (1946).
- [14] C. Herring. *Phys. Rev.* **96**, 1163 (1954).
- [15] H.P. Frederikse. *Phys. Rev.* **92**, 248 (1953).
- [16] T.H. Geballe, G.H. Hull. *Phys. Rev.* **94**, 1134 (1954).
- [17] В.Д. Каган, Н.А. Редько, Н.А. Радионов, В.Н. Польшин, О.В. Зотова. *ФТТ* **46**, 1372 (2004).
- [18] Л.Л. Вовченко, И.В. Дворкина, Л.Ю. Мацуй. *ФНТ* **20**, 463 (1994).
- [19] В.В. Попов, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. *ФТТ* **44**, 758 (2002).
- [20] Г.И. Фэн. *Фэн.* **64**, 733 (1958).
- [21] А.Т. Бурков, С.В. Новиков, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Cz. Sulkowski, A. Jezowski. *ФТТ* **52**, 2191 (2010).
- [22] W. Shin, M. Ishikawa, M. Nishibori, N. Izu, T. Itoh, I. Matsubara. *Mater. Trans.* **50**, 1596 (2009).