

19,06,11

Теплоемкость и теплопроводность нанокompозита хризотилвый асбест—KDP (KH_2PO_4)

© Ю.А. Кумзеров¹, Н.Ф. Картенко¹, Л.С. Парфеньева¹, И.А. Смирнов¹, А.В. Фокин¹,
D. Wlosewicz², H. Misiorek², A. Jezowski²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,
Wroclaw, Poland

E-mail: igor.smirnov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 27 октября 2010 г.)

Приготовлен нанокompозит хризотилвый асбест—KDP (KH_2PO_4). KDP вводился в пустые наноканалы хризотилового асбеста с диаметрами ~ 5 nm. В интервале температур 80–300 K проведено измерение теплопроводности κ , теплоемкости при постоянном давлении C_p образцов хризотилового асбеста и нанокompозита хризотилвый асбест—KDP. На основании анализа поведения температурных зависимостей $\kappa(T)$ и $C_p(T)$ композита определены значения температуры сегнетоэлектрического перехода T_F KDP, находящегося в наноразмерных каналах хризотилового асбеста. Она оказалась равной ~ 250 K при значениях T_F для массивных образцов KDP ~ 122 K.

1. Введение

При уменьшении размеров частиц твердых тел до микро- и наноразмеров наблюдается существенное изменение их структурных, механических, электрических, магнитных, гальваномагнитных, тепловых и других свойств, а также величин критических температур T_{cr} сверхпроводящих, магнитных, сегнетоэлектрических фазовых переходов и температур плавления по сравнению с образцами больших размеров [1–3]. Эти проблемы продолжают интересовать как физиков-экспериментаторов, занимающихся фундаментальными вопросами физики малых частиц, так и инженеров-практиков, работающих в области конструирования микро- и наноразмерных электронных и термоэлектрических устройств и приборов.

Малоразмерные твердотельные объекты получают в виде различных гелей, сверхтонких пленок путем распыления вещества, раздробления его в шаровых мельницах и др. В последние годы стали широко использоваться методики получения нанообъектов металлов полупроводников и изоляторов с помощью введения их в пустые наноразмерные каналы диэлектрических матриц: опалов, пористых стекол, асбестов, цеолитов [1,3–7]. Таким способом удалось получить малоразмерные объекты: тонкие нити материалов с размерами до нескольких nm в диаметрах, которые в зависимости от величин их смачиваемости с материалом матрицы могли находиться как в плотном, так и в не очень плотном контакте с ней [1].

Особое место в физике малых частиц занимает изучение изменения критических температур T_{cr} материалов с уменьшением размеров исследуемых объектов. Чаще всего значения T_{cr} с уменьшением размеров частиц уменьшаются [1,3]. Однако в [6] при исследовании температурной зависимости диэлектрической проницаемо-

сти ϵ' сегнетоэлектрика KDP (KH_2PO_4), помещенного в наноканальные поры опала (~ 20 – 100 nm) и пористого стекла (~ 7 nm), было обнаружено увеличение температуры его сегнетоэлектрического фазового перехода T_F по сравнению с объемным монокристаллом.

Согласно феноменологическому рассмотрению поведения T_F , в сегнетоэлектриках [6,8,9] она может либо уменьшаться, либо возрастать с уменьшением размеров частиц в зависимости от знака эмпирического члена δ , входящего в формулу, связывающую T_F с размерами исследуемых частиц. При положительном значении δ величина T_F уменьшается, а при отрицательном — возрастает с уменьшением размера частиц. Знак δ зависит от свойств поверхностей материалов наполнителей и матриц (например, от характера смачиваемости). В случае опала и пористого стекла из-за хорошей смачиваемости KDP и аморфного кварца, который в основном формирует материал обеих рассмотренных матриц, KDP находится в достаточно тесном контакте с матрицей.

Перед настоящим исследованием были поставлены две цели.

1) Исследовать, как будет вести себя T_F KDP, который введен в более узкие каналы матрицы по сравнению с опалом и пористым стеклом. В качестве такой матрицы предполагалось использовать хризотилвый асбест, диаметр пустых каналов в котором составляет ~ 5 nm.

2) Изучить поведение T_F KDP при его контакте с матрицей из хризотилового асбеста, имеющей иную природу и кристаллическую структуру по сравнению с опалом и пористым стеклом.

В качестве „рабочих инструментов“, с помощью которых предполагалось следить за поведением T_F KDP в нанокompозите хризотилвый асбест—KDP, были выбраны измерения температурных зависимостей теплопроводности κ и теплоемкости при постоянном давлении C_p .

2. Образцы для исследования, методики измерений

В настоящей работе в качестве диэлектрической матрицы, в наноканалы которой вводился KDP, был выбран хризотилловый асбест.

Хризотилловый асбест представляет собой волокнистый материал — водный силикат магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Процентный состав входящих в него компонентов — SiO_2 , MgO и H_2O (связанная вода) — может варьироваться от места нахождения минерала [3,10,11]. В качестве примеси в нем могут присутствовать Fe, Mn, Ca, Ni, K, Na [12]. Хризотилловый асбест расщепляется на тонкие эластичные прочные волокна. По прочности на разрыв при продольном растяжении его относят к нормальному, ломкому и полулломкому асбесту [12].

Хризотилловый асбест имеет интересную нестандартную кристаллическую структуру, состоящую из слоев, ограниченных с внутренней стороны кремнекислородной сеткой, а с внешней — сеткой гидроокиси магния [3,10,12].

Из-за того что размеры внутренней сетки меньше, чем у внешней, слои хризотилового асбеста стремятся свернуться в цилиндры (трубки) с кремнекислородным слоем на внутренней стороне. Такие трубки имеют внешние диаметры $d_1 \sim 30\text{--}50\text{ nm}$, а внутренние $d_2 \sim 2\text{--}15\text{ nm}$. Кристаллическая решетка слоев асбеста относится к моноклинной системе с параметрами a , b , c и углом β . Ось a направлена вдоль каналов трубок. Упаковка самих трубок близка к гексагональной [13]. Пористость хризотилового асбеста составляет $\sim 5\text{--}10\%$. В настоящей работе использовались образцы ломкого хризотилового асбеста Сарычанского месторождения (Узбекистан), вырезанные в направлении вдоль нитей, имеющие размеры трубок $d_1 \sim 30$, $d_2 \sim 5\text{ nm}$ и пористость $\sim 10\%$.

Образцы нанокомпозитов хризотилловый асбест—KDP были получены путем пропитки образца хризотилового асбеста (с размерами $3 \times 3 \times 12\text{ nm}$) в течение суток в насыщенном водном растворе KH_2PO_4 при 100°C . KDP заполнил 60% объема канальных пор хризотилового асбеста. Из-за хорошей смачиваемости KDP и материала матрицы KDP имел с ней достаточно плотный механический контакт.

На этих образцах были проведены рентгеноструктурные исследования. Рентгеновские дифрактометрические кривые образцов (рис. 1) получены при 300 К на аппарате ДРОН-3 ($CuK\alpha$, Ni-фильтр). Первичный пучок рентгеновских лучей был направлен вдоль волокон асбеста, формирующего композит. Запись дифрактограмм велась в режиме $\theta\text{--}2\theta$. Рефлексы, отмеченные на рис. 1 индексами hkl , принадлежат KDP. К сожалению, рефлекс 200 ($2\theta = 23.9^\circ$), самый сильный для этого вещества, полностью перекрывается рефлексом 004 хризотилового асбеста. Все рефлексы KDP острые, что указывает на хорошую сформированность материала. Соотношение интенсивностей рефлексов 112 и 220 не соответствует справочному значению ($I_{112} \approx 4I_{220}$). Возможно, в KDP образуется текстура по (220).

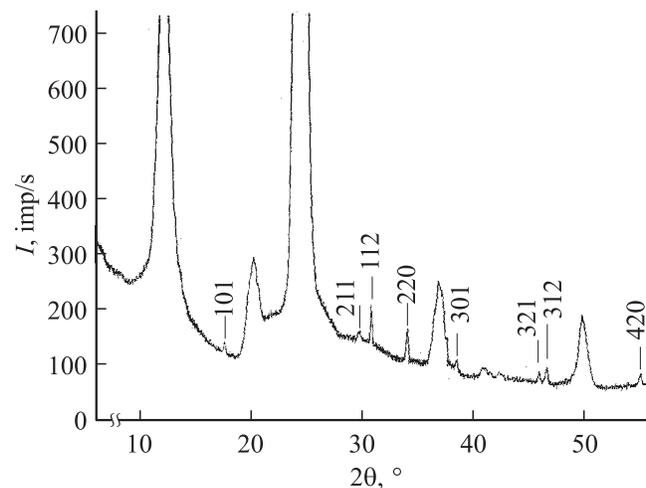


Рис. 1. Картина рентгеновской дифракции нанокompозита хризотилловый асбест—KDP. Пояснения даны в тексте.

Теплопроводность и теплоемкость хризотилового асбеста и композитов исследовались в интервале температур $80\text{--}300\text{ K}$. Измерение теплоемкости проводилось при постоянном давлении с помощью автоматического адиабатического калориметра [14], а теплопроводности — в вакууме 10^{-5} mm Hg на установке, подобной [15]. Процедура измерения теплопроводности была аналогична использованной в [10,11]. Хризотилловый асбест и KDP — изоляторы, поэтому их κ , измеренные в эксперименте, являются теплопроводностями кристаллической решетки.

3. Полученные экспериментальные результаты и их интерпретация

На рис. 2 и 3 приведены полученные в работе температурные зависимости $C_p(T)$ и $\kappa(T)$ для хризотилового асбеста и нанокompозитов хризотилловый асбест—KDP.

Значения T_F , относящиеся к KDP, располагающемуся в каналах хризотилового асбеста, будем фиксировать по появлению особенностей (минимумов, максимумов, изломов) на температурных зависимостях $C_p(T)$ и $\kappa(T)$ нанокompозита хризотилловый асбест—KDP.

Теплоемкость хризотилового асбеста при низких температурах исследовалась в [11], а объемного KDP (в основном в области фазового перехода) — в [16,18,19]. Из измерений $C_p(T)$ объемного KDP оценена величина его T_F , которая составила $\sim 122.5\text{ K}$ (вставка к рис. 2).

При измерениях $C_p(T)$ нанокompозита хризотилловый асбест—KDP в районе $\sim 250\text{ K}$ было обнаружено отступление теплоемкости от плавной зависимости $C_p(T)$ (штриховая кривая 1а на рис. 2). Появление „минимума“ на кривой 1а можно связать с величиной T_F нанопроволок KDP, находящегося в каналах хризотилового асбеста. На зависимости $C_p(T)$ чистого хризотилового асбеста (кривая 2 на рис. 2) никаких особенностей в

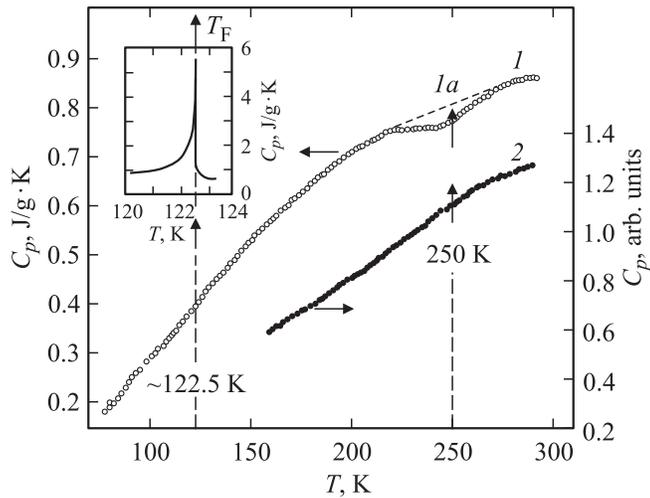


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкостей композита хризотилловый асбест–KDP (1) и чистого хризотилового асбеста (2). На вставке — температурная зависимость теплоемкости объемного KDP [16]. Пояснения для кривой 1а см. в тексте.

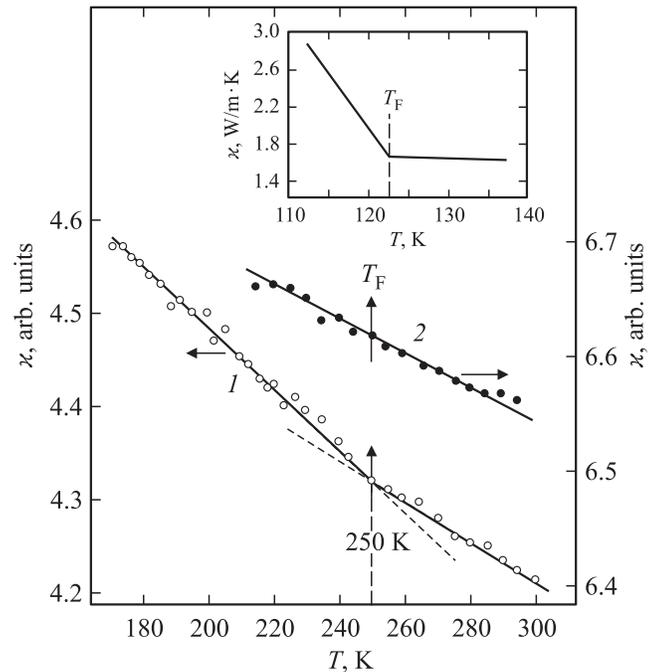


Рис. 3. Температурные зависимости теплопроводностей композита хризотилловый асбест–KDP (1) и чистого хризотилового асбеста (2). На вставке — температурная зависимость теплопроводности объемного KDP [17].

этом интервале температур нет. Резкий пик C_p при $T_F = 122.5$ K (вставка к рис. 2) наблюдается у массивного KDP [16]. Он отсутствует в этом температурном интервале у $C_p(T)$ композита хризотилловый асбест–KDP (кривая 1 на рис. 2).

Как отмечалось выше, острого пика на зависимости $C_p(T)$ у композита хризотилловый асбест–KDP в районе „особенности“ поведения его теплоемкости

при 250 K не наблюдается. Подобная картина имела место и при исследовании температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ [6] KDP, помещенного в каналы пористого стекла с диаметрами ~ 7 nm. В объемных образцах KDP и у KDP, расположенного в относительно больших по размеру (~ 20 – 100 nm) каналах опала композита опал–KDP, на зависимостях $\epsilon'(T)$ в [6] были обнаружены достаточно острые пики, соответствующие значениям T_F KDP. С уменьшением размеров каналов в пористых стеклах до ~ 7 nm максимумы $\epsilon'(T)$ для KDP в композите пористое стекло–KDP превратились в „ступеньку“ (рис. 4), подобную полученной нами для $C_p(T)$ KDP, находящегося в наноканалах хризотилового асбеста с размерами ~ 5 nm.

Теплопроводность объемного KDP исследовалась в [17,20–22] в достаточно широком интервале температур, включая область фазового перехода. При $T_F \sim 122.5$ K на температурной зависимости $\kappa(T)$ KDP наблюдался излом, связанный с сегнетоэлектрическим фазовым переходом (вставка на рис. 3). Теплопроводность хризотилового асбеста измерялась в интервале 5–300 K в [7,10,11].

Излом на температурной зависимости $\kappa(T)$, характерный для фазового перехода в KDP, был обнаружен нами при ~ 250 K в нанокompозите хризотилловый асбест–KDP (кривая 1 на рис. 3). В хризотилового асбесте при этой температуре никаких особенностей в поведении $\kappa(T)$ не наблюдается. Таким образом, можно полагать, что излом в температурной зависимости $\kappa(T)$, обнаруженный в композите хризотилловый асбест–KDP, будет соответствовать температуре фазового пере-

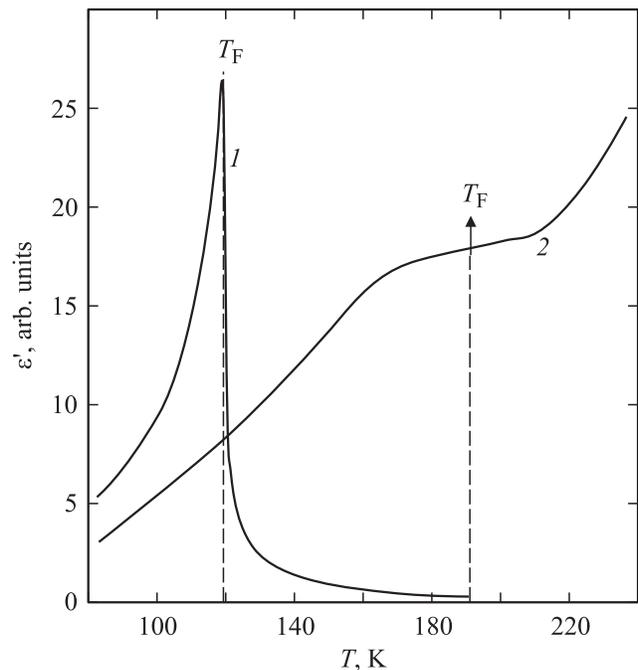


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ поликристаллического KDP (1) и композита пористое стекло–KDP (2) [6].

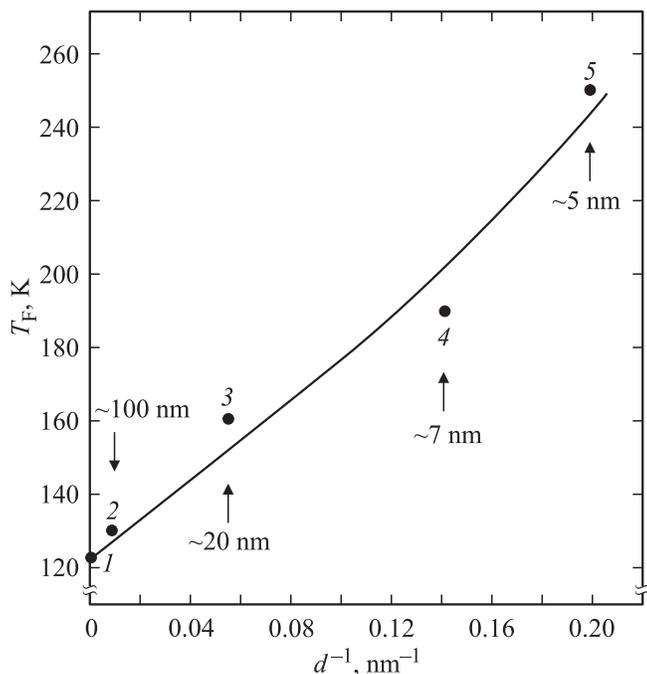


Рис. 5. Температуры сегнетоэлектрического фазового перехода T_F для KDP в различных нанокompозитах в зависимости от размеров его частиц d . Значения T_F получены из данных по температурным зависимостям диэлектрической проницаемости [6] (1–4), χ и C_p (5). 1 — объемный образец KDP, 2 и 3 — KDP в каналах опала, 4 — KDP в каналах пористого стекла, 5 — KDP в каналах хризотилового асбеста.

да T_F KDP, находящегося в наноканалах хризотилового асбеста.

На рис. 5 приведены значения T_F для малых частиц KDP, заимствованные из работы [6], полученные из измерений температурной зависимости диэлектрической проницаемости KDP, помещенного в наноканалы матриц опалов, пористых стекол, и определенные в настоящей работе из анализа данных для $\chi(T)$ и $C_p(T)$ KDP, находящегося в наноканалах хризотилового асбеста. В результате проведенного исследования можно заключить, что поставленные в нем цели выполнены.

Показано, что величина T_F KDP, введенного в наноканалы хризотилового асбеста с диаметром ~ 5 nm, существенно возрастает с уменьшением размеров частиц KDP (от ~ 122 K для объемного образца KDP до ~ 250 K для частиц KDP с размерами ~ 5 nm). При этом рост T_F KDP с уменьшением размеров его частиц происходит при кристаллической структуре матрицы в нанокompозите, отличной от опала и пористого стекла [6].

4. Заключение

В интервале температур 80–300 K измерены теплопроводность, теплоемкость при постоянном давлении ломкого хризотилового асбеста Сарычанского месторождения (Узбекистан) и приготовленного на его основе нанокомпозита хризотил-асбест–KDP. KDP вво-

дился в пустые каналы хризотилового асбеста с диаметрами ~ 5 nm. Из анализа поведения $\chi(T)$ и $C_p(T)$ композита определена температура сегнетоэлектрического фазового перехода T_F в нанонитях KDP, расположенных в каналах хризотилового асбеста. Она оказалась равной ~ 250 K при величине T_F для массивного образца ~ 122 K.

Таким образом, на основании проведенного эксперимента при дальнейшем уменьшении размеров образцов KDP до ~ 5 nm обнаружен сдвиг величины T_F KDP в сторону еще более высоких температур по сравнению со значениями T_F , полученными ранее [6] для KDP, введенного в матрицы опалов и пористых стекол со средними диаметрами наноканалов соответственно 20–100 и 7 nm.

Список литературы

- [1] Yu. Kumzerov, S. Vakhrushev. In: Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology / Ed. H.S. Nalwa. American Scientific Publ. (2004). V. 7. 811 p.
- [2] И.Д. Морохов, В.П. Петин, Л.Н. Трусов, В.Ф. Петрунин. УФН **133**, 653 (1981).
- [3] Yu. Kumzerov. Nanostructured films and coatings / Eds Gan-Moog Chow, L.A. Ovidko, T. Tsakalakos. Nato Science Ser. 3. High Technology. Kluwer Academic Publ., Dordrecht–Boston–London (2000). V. 78. P. 63.
- [4] В.Н. Богомолов, Н.Ф. Картенко, Д.А. Курдюков, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, Н.В. Шаренкова, Х. Мисиорек, А. Ежовский. ФТТ **45**, 911 (2003).
- [5] Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, А.В. Фокин, Х. Мисиорек, Я. Муха, А. Ежовский. ФТТ **45**, 359 (2003).
- [6] E.V. Colla, A.F. Fokin, Yu. Kumzerov. Solid State Commun. **103**, 127 (1997).
- [7] Ю.А. Кумзеров, И.А. Смирнов, Ю.А. Фирсов, Л.С. Парфеньева, Н. Мисиорек, J. Mucha, A. Jezowski. ФТТ **48**, 1498 (2006).
- [8] Y.G. Wang, P.L. Zhang, W.L. Zhong. Solid State Commun. **92**, 519 (1994).
- [9] W.L. Zhong, Y.G. Wang, P.L. Zhang, B.D. Qu. Phys. Rev. B **50**, 698 (1994).
- [10] Ю.А. Кумзеров, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, Х. Мисиорек, Я. Муха, А. Ежовский. ФТТ **45**, 56 (2003).
- [11] Ю.А. Кумзеров, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, А.И. Кривчиков, Г.А. Звягина, В.Д. Филь, Х. Мисиорек, Я. Муха, А. Ежовский. ФТТ **47**, 202 (2005).
- [12] В.В. Бахтерев, В.И. Соломонов. Неорган. материалы **31**, 567 (1995).
- [13] K. Yada. Acta. Cryst. **23**, 704 (1967).
- [14] D. Wloosewicz, T. Plackowski, K. Rogalcki. Cryogenics **32**, 265 (1992).
- [15] A. Jezowski, J. Mucha, G. Pompe. J. Phys. D **20**, 1500 (1987).
- [16] J.K. Krüger, K.P. Bohn, A. le Coutre, P. Mesquida. Meas. Sci. Technol. **9**, 1866 (1998).
- [17] Fengqi-Lin, Da-Ming Zhu. Phys. Rev. B **49**, 16 025 (1994).
- [18] W. Reese, L.F. May. Phys. Rev. **162**, 510 (1967).
- [19] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоиздат, М. (1991). 211 с.
- [20] Y. Suemune. J. Phys. Soc. Jpn. **22**, 735 (1967).
- [21] J.J. De Yoreo, R.O. Rohl, G. Burns. Phys. Rev. B **32**, 5780 (1985).
- [22] J.J. Freeman, A.C. Anderson. Phys. Rev. B **34**, 5684 (1986).