

Когерентные эффекты в правильных трехмерных решетках нанокристаллов изоляторов в матрице опала

© В.Н. Богомолов, Н.Ф. Картенко, Д.А. Курдюков, Л.С. Парфеньева, А.А. Сысоева, Н.В. Шаренкова, И.А. Смирнов, Х. Мисерек*, Я. Муха*, А. Ежовский*

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

* Институт низких температур и структурных исследований Польской академии наук, 50–950 Вроцлав, Польша

(Поступила в Редакцию 23 июня 1998 г.)

Получены образцы нанокompозита: опал + NaCl с 100% заполнением пустот первого порядка опала хлоридом натрия. Теплопроводность нанокompозита измерена в интервале температур 4.2–300 К. Показано, что NaCl, введенный в опал, образует регулярную "матричную квазирешетку" из микрокристаллов, что приводит к появлению когерентных эффектов и, как следствие, свойств, характерных для массивных кристаллов.

Работа продолжает цикл исследований теплопроводности нанокompозитов с регулярной структурой (полупроводники, изоляторы, введенные в пустоты синтетических опалов), начатый авторами в 1995 г. [1–5].

Настоящая работа посвящена изучению теплопроводности нанокompозита: опал + NaCl.

Кристаллическая структура опалов фрактального типа подробно описана в [6,7] и в наших предыдущих работах [1–5]. Однако для удобства понимания полученных в настоящей работе экспериментальных данных напомним кратко основные особенности необычной кристаллической структуры опалов. Опалы образуются из плотноупакованных сфер аморфного SiO₂ диаметром ~ 2000–2500 Å (сферы первого порядка). Эти сферы состоят также из плотноупакованных сфер, но уже меньшего размера ~ 300–400 Å (сферы второго порядка), которые, в свою очередь, содержат в себе плотноупакованные сферы размером порядка 100 Å (сферы третьего порядка).

Из кристаллографии известно, что в решетках плотноупакованных шаров (сфер) образуются пустоты октаэдрического и тетраэдрического типов. В опале такие пустоты возникают между сферами всех трех порядков. Пустоты связываются между собой посредством "каналов" — тонких перемычек. Пустоты (а также сферы SiO₂) первого порядка образуют регулярную кубическую решетку с периодом $a \sim 3000\text{--}4000 \text{ \AA}$. Диаметры октаэдрических, тетраэдрических пустот и "каналов" в первом порядке опалов соответственно равны 800, 400 и 300 Å.¹ Суммарная теоретическая пористость опала равна 59% (26, 19 и 14% соответственно составляют пустоты первого, второго и третьего порядков). Реальная суммарная пористость выращенных нами опалов, как было показано ранее, составляет ~ 46–50% [2,8]. При этом объем пустот первого порядка (что очень важно) остается равным теоретическому ~ 26%.

¹ Для простоты и наглядности пустоты принято аппроксимировать сферами, связанными между собой посредством цилиндрических "каналов". Схема кубической решетки пустот первого порядка опала представлена ниже на рис. 5 (А) [6].

Отметим также, что теплопроводность синтетических опалов по величине и температурной зависимости соответствует теплопроводности аморфных или "полукристаллических" тел [1,2].

В предыдущих работах [3,5] было показано, что полупроводники и изоляторы, введенные в пустоты первого порядка опала, при определенных условиях образуют регулярную "матричную квазирешетку"² из микрокристаллов, что приводит к появлению когерентных эффектов и, как следствие, свойств, характерных для массивных кристаллов.

Цель настоящей работы — расширить набор нанокompозитов на основе опала, на которых можно было бы на основании исследования их теплопроводности подтвердить приведенные выше выводы. Представляло интерес ввести в опал материал-наполнитель с большой величиной теплопроводности.

В качестве объекта исследования выбран нанокompозит: опал + NaCl³. Пустоты первого порядка опала полностью заполнялись NaCl. Использовался NaCl марки ХЧ. Процесс заполнения проходил в два этапа. Сначала образец чистого опала (размером 1 × 2.2 × 8 mm) погружался в насыщенный раствор NaCl комнатной температуры. При этом пустоты первого порядка опала частично заполнялись NaCl [4]. Затем этот образец опускался в расплав NaCl при $T = 900 \pm 5^\circ\text{C}$. При контакте с расплавом NaCl на поверхности пустот (пор) опала происходила частичная кристаллизация аморфного SiO₂ в виде кристобаллита, что подтвердили рентгеновские исследования (рис. 1), которые проводились на аппарате ДРОН-2 (Cu K_α-излучение). Постоянная решетки a в опале оказалась равной 5.642(4) Å, наблюдается текстура по (110). У объемных кристаллов NaCl $a = 5.640 \text{ \AA}$.

² Этот термин введен нами. Будем надеяться, что он приживется в литературе для описания рассматриваемых новых структур, поскольку частично их свойства похожи на свойства классических квазикристаллов.

³ В качестве матрицы использовался "монокристаллический" опал-1 [2]. Здесь сохраняется терминология, принятая в [1,2].

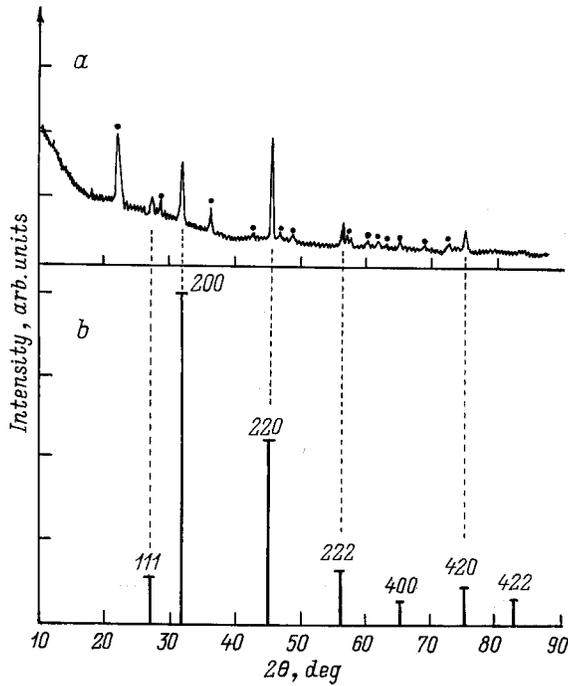


Рис. 1. Дифрактометрические кривые интенсивностей для нанокompозита: опал + NaCl (a) и объемного кристалла NaCl (b). Черными кружками на рис. 1, a отмечены рефлексы, характерные для кристобаллита.

Согласно данным по измерению плотности полученного нанокompозита, можно считать, что все пустоты (и каналы между ними) первого порядка опала (~ 26% от объема образца) были полностью заполнены NaCl.

Измерение теплопроводности в интервале 4.2–300 К проводилось в вакууме ~ 10⁻⁵ мм рт.ст. на установке, подобной [9]. Так как опал и NaCl являются изоляторами, то измеренная на эксперименте теплопроводность нанокompозита ($\kappa_{\text{eff}}^{\text{exp}}$) является теплопроводностью кристаллической решетки.

Полученные экспериментальные результаты для $\kappa_{\text{eff}}^{\text{exp}}(T)$ нанокompозита опал + NaCl представлены на рис. 2. Там же приведены данные для $\kappa_m^0(T)$ матрицы опала-1 [1,2]. Поскольку в процессе заполнения пустот опала хлористым натрием на их поверхности происходила кристаллизация аморфного SiO₂ с образованием кристобаллита, было необходимо определить теплопроводность $\kappa'_m(T)$ такой измененной матрицы. Для этого нанокompозит опал + NaCl опускался в воду и выдерживался там до полного растворения NaCl, что было подтверждено рентгеновскими данными. Теплопроводность частично кристаллизованной матрицы оказалась, как и ожидалось, выше, чем у опала-1. Данные для $\kappa'_m(T)$ представлены кривой 3 на рис. 2.

Оказалось, что теплопроводность матрицы κ'_m , примерно на порядок меньше $\kappa_{\text{eff}}^{\text{exp}}$ нанокompозита (кривая 1, рис. 2). Это очень важно иметь в виду при дальнейшем обсуждении полученных результатов.

На рис. 3 $\kappa_{\text{eff}}^{\text{exp}}(T)$ нанокompозита опал + NaCl и матрицы $\kappa_m^0(T)$ и $\kappa'_m(T)$ опала сравниваются с величиной $\kappa(T)$ чистого объемного монокристалла NaCl [10]. При низких температурах $\kappa_{\text{eff}}^{\text{exp}}$ нанокompозита < κ_{NaCl} , а κ'_m при всех температурах $\ll \kappa$ массивного NaCl.

Для описания поведения теплопроводности композитов в литературе имеется большой набор формул, расчет по которым для определенных моделей дает достаточно хорошее совпадение с экспериментом [11–13].

Расчеты $\kappa_{\text{eff}}^{\text{calc}}(T)$ для некоторых моделей композитов вместе с экспериментальными данными для $\kappa_{\text{eff}}^{\text{exp}}(T)$ нанокompозита опал + NaCl представлены на рис. 4.

Как видно, ни одна из рассмотренных моделей не смогла описать $\kappa_{\text{eff}}^{\text{exp}}$ для исследованного нами нанокompозита.

Рассмотрим результаты расчета более подробно. Кривая 2 на рис. 4 получена путем расчета $\kappa_{\text{eff}}^{\text{calc}}(T)$ по формуле О.В. Одолевского [11]⁴ в предположении, что

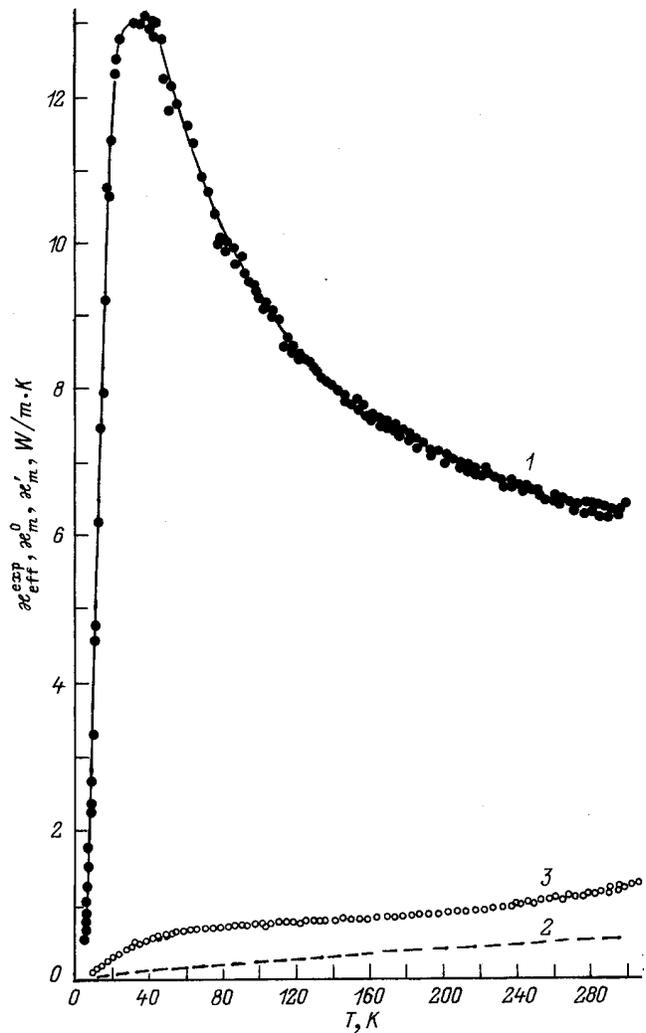


Рис. 2. Температурные зависимости теплопроводности: 1 — $\kappa_{\text{eff}}^{\text{exp}}$ нанокompозита: опал + NaCl (100% заполнение пустот первого порядка опала); 2 — κ_m^0 опала-1 [1,2]; 3 — κ'_m образца опала, полученного из нанокompозита 1 после растворения в воде.

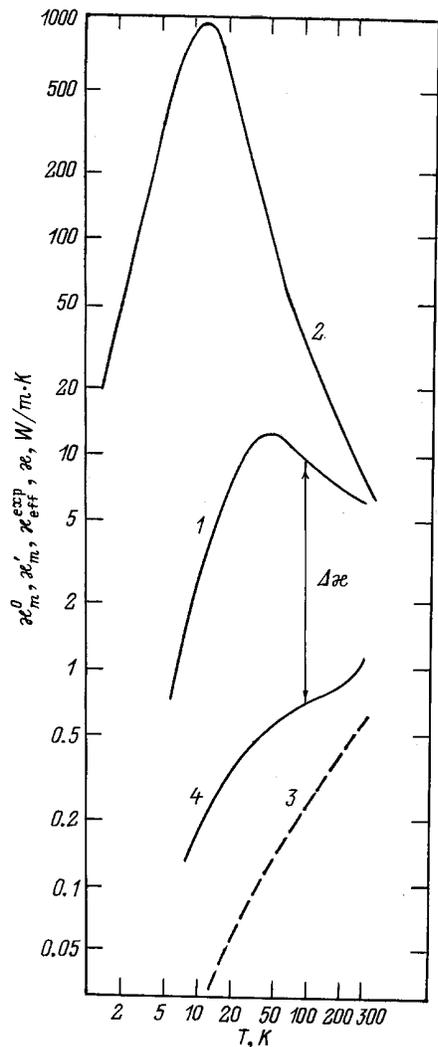


Рис. 3. Температурные зависимости теплопроводности: 1 — $\kappa_{\text{eff}}^{\text{exp}}$ исследованного нанокompозита: опал + NaCl; 2 — κ кристаллического объемного NaCl [10]; 3 — κ_m^0 опала-1 [1,2]; 4 — κ'_m опала, полученного из нанокompозита (1) путем растворения NaCl в воде. Объяснение значений $\Delta\kappa$ см. в тексте и подписи к рис. 7.

изолированные друг от друга матрицей шарики наполнителя хаотически или регулярно расположены в матрице

$$\frac{\kappa_{\text{eff}}^{\text{calc}}}{\kappa_m} = 1 - \frac{m_2}{1/(1-\nu) - (1-m_2)/3}, \quad (1)$$

где $\nu = \frac{\kappa_f}{\kappa_m}$, κ_f и κ_m соответственно теплопроводности наполнителя и матрицы (в нашем случае NaCl и κ'_m)⁵,

⁴ Аналогичные результаты получаются и при использовании формулы Р.Е. Мередиса и С.В. Тобиса [13,14].

⁵ При всех расчетах для определения истинного значения κ'_m (с учетом того, что часть пустот опала занята NaCl) мы пользовались формулой работы [12] и процедурой, предложенной в [3]. При расчетах $\kappa_{\text{eff}}^{\text{calc}}$ по формуле (1) и дальнейших вычислениях по формулам (2), (3), (4) мы использовали данные для κ чистого NaCl [10] (см. кривую 2 рис. 3)

m_2 — объем, занятый наполнителем (в нашем случае $m_2 = 0.26$).

Расчетные значения $\kappa_{\text{eff}}^{\text{calc}}$ оказались намного меньше, полученных на эксперименте.

В [11] рассматривается модель достаточно близкая к исследованному нанокompозиту: незамкнутые взаимопроницающие поры с шейками между ними, заполненные наполнителем с κ_f . Для такой модели в [11] предлагается следующая формула для расчета $\kappa_{\text{eff}}^{\text{calc}}(T)$:

$$\kappa_{\text{eff}}^{\text{calc}} = \kappa_m \left[A^2 \nu + (0.75 - A) + \frac{(0.5 - 2A^2)\nu}{\nu + 1} + \frac{A}{\left[\frac{A}{\nu}(\nu - 1) \right]} \right], \quad (2)$$

ν и m_2 означают то же, что и в (1).

A^2 — площадь поперечного сечения шейки контакта вкраплений. Формула (2) справедлива для областей

$$0.125 \leq m_2 \leq 0.5,$$

$$0 \leq A \leq 0.5.$$

Эти условия выполняются в нашем эксперименте.

Кривая 3 на рис. 4 соответствует расчету $\kappa_{\text{eff}}^{\text{calc}}(T)$ по (2). И опять $\kappa_{\text{eff}}^{\text{calc}}(T)$ не смогла описать $\kappa_{\text{eff}}^{\text{exp}}(T)$.

Реальную решетку пустот в опале (вставка А, рис. 4), заполненную NaCl, можно представить также в виде набора "нитей" пронизывающих матрицу опала [6,7]. Тогда можно предположить, что в нанокompозите возможен сквозной перенос тепла от горячего конца образца к холодному по "нитям" NaCl.

Попробуем оценить вклад в $\kappa_{\text{eff}}^{\text{exp}}$ от такого механизма переноса тепла.

Мы оценили длину свободного пробега фононов (l) для объемного NaCl по формуле (3)

$$l = \frac{3\kappa}{C_v \bar{v}}, \quad (3)$$

C_v — теплопроводность при постоянном объеме; \bar{v} — средняя скорость звука $\bar{v} = \frac{2v_{\perp} + v_{\parallel}}{3}$, v_{\perp} , v_{\parallel} — соответственно поперечная и продольная скорости звука; κ — теплопроводность объемного NaCl. Значения для $\varphi(T)$ были взяты из [10] (кривая 2, рис. 3). для C_v — из [15–17] и для \bar{v} — из [18,19]. Результаты расчета представлены на рис. 5.

Для идеальной решетки пустот, заполненных NaCl, диаметр "нити", ограничивающий длину свободного пробега фононов при сквозном переносе тепла в образце, соответствовал бы наименьшему диаметру канала, соединяющего большие октаэдрические пустоты первого порядка опала (рис. 4 и [6]). Согласно [6] этот диаметр (\varnothing) составляет $\sim 300 \text{ \AA}$. Однако из-за возможного спекания матрицы опала диаметр канала может быть и меньшего размера. При канале с $\varnothing \sim 300 \text{ \AA}$ мы должны были бы наблюдать максимум $\kappa_{\text{eff}}^{\text{exp}}$ нанокompозита опал + NaCl,

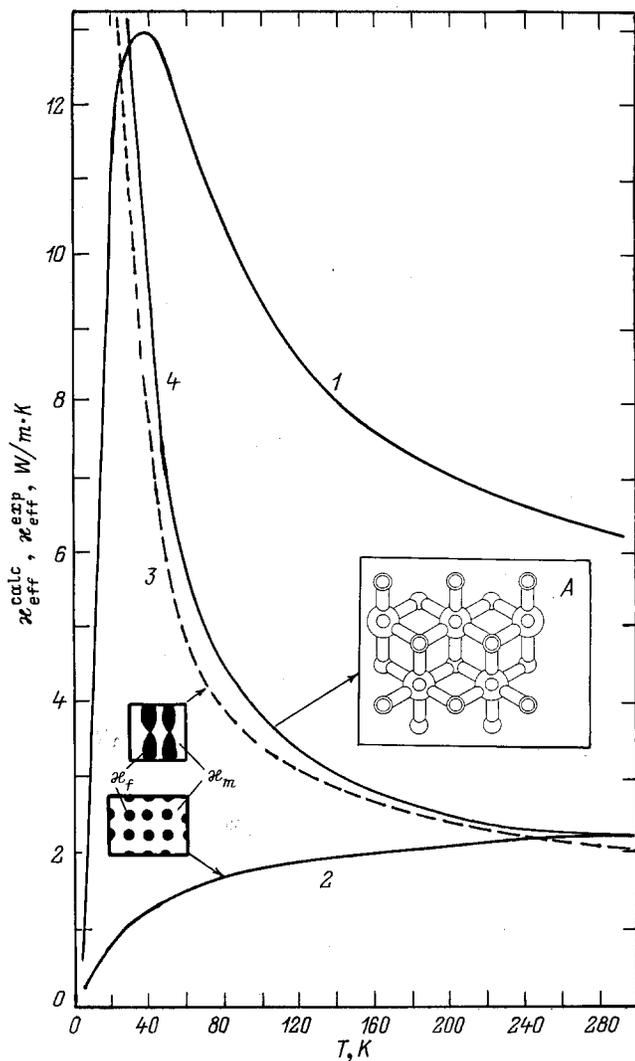


Рис. 4. Расчетные (κ_{eff}^{calc}) и экспериментальные (κ_{eff}^{exp}) температурные зависимости теплопроводности для нанокompозита: опал + NaCl (100% заполнение пустот первого порядка): 1 — экспериментальные значения κ_{eff}^{exp} для нанокompозита: опал + NaCl (100% заполнение пустот первого порядка опала); 2 — κ_{eff}^{calc} — расчет по (1) [11]; 3 — κ_{eff}^{calc} — расчет по (2) [11]; 4 — κ_{eff}^{calc} — расчет по (4), полученной на основании геометрических расчетов реальной решетки (вставка А) пустот опала. На вставке А — решетка пустот первого порядка опала [6].

возникающий из-за размерного эффекта, ограничивающего длину свободного пробега фононов, где-то в области 80 К (или выше) (рис. 5). Однако на эксперименте максимум $\kappa_{eff}^{exp}(T)$ исследованного нанокompозита находится примерно при 35 К⁶. Это может служить в первом приближении указанием на то, что эффект сквозного переноса тепла по "нитям" NaCl в нанокompозите либо отсутствует, либо является небольшим по величине.

⁶ Природа появления максимума на $\kappa_{eff}^{exp}(T)$ у нанокompозита опал + NaCl остается пока не вполне ясной.

Нами была выведена эмпирическая зависимость для $\kappa_{eff}^{calc}(T)$ для нанокompозита опал + NaCl, полученная на основании геометрических параметров реальной решетки пустот первого порядка опала, занятой наполнителем (решетка на вставке А рис. 4), в которой учитывался сквозной поток тепла по "нитям" NaCl.

Расчетная формула имеет следующий вид:

$$\kappa_{eff}^{calc} = \kappa_{NaCl} \cdot 0.148 + \kappa'_m \cdot 0.852. \quad (4)$$

Второй член в (4) учитывает поток тепла по матрице. Коэффициент при κ_{NaCl} оказался близким к коэффициенту, полученному при модельных экспериментах по измерению электропроводности раствора NaCl, введенного в пустоты первого порядка опала.

Расчет $\kappa_{eff}^{calc}(T)$ по (4) (кривая 4, рис. 4) привел к результату, близкому к результату расчета по формуле (2), но и в этом случае он не смог объяснить эксперимент.

Таким образом, формулы для теплопроводности композитов не смогли описать $\kappa_{eff}^{exp}(T)$ исследованного нами нанокompозита.

Для объяснения полученных результатов приходится предположить, что наряду со стандартным механизмом передачи тепла, который имеет место в обычном композите, состоящем из матрицы и наполнителя, в нанокompозите опал + NaCl присутствует еще какой-то дополнительный механизм, присущий обычным кристаллическим телам. Для этого надо предположить, что

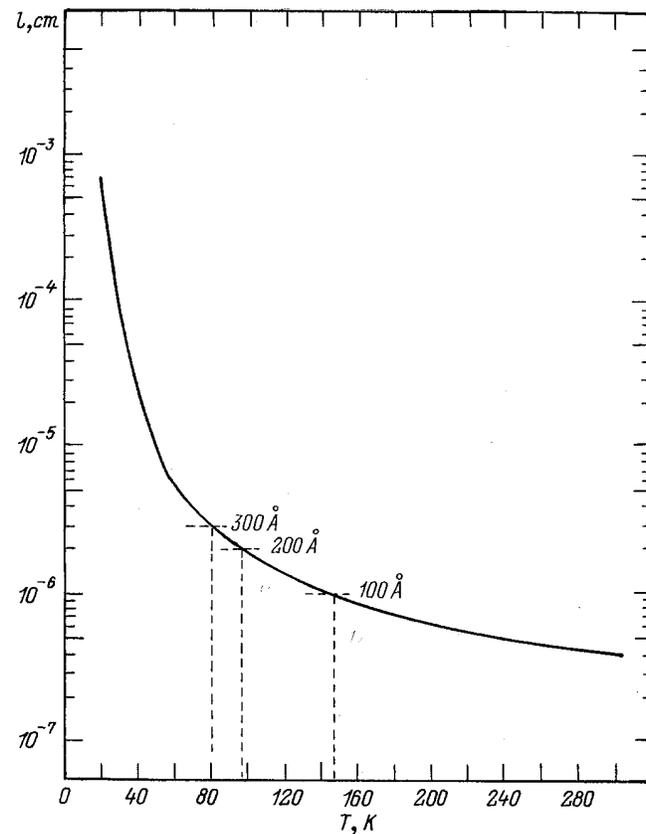


Рис. 5. Температурная зависимость длины свободного пробега фононов в объемных кристаллах NaCl.

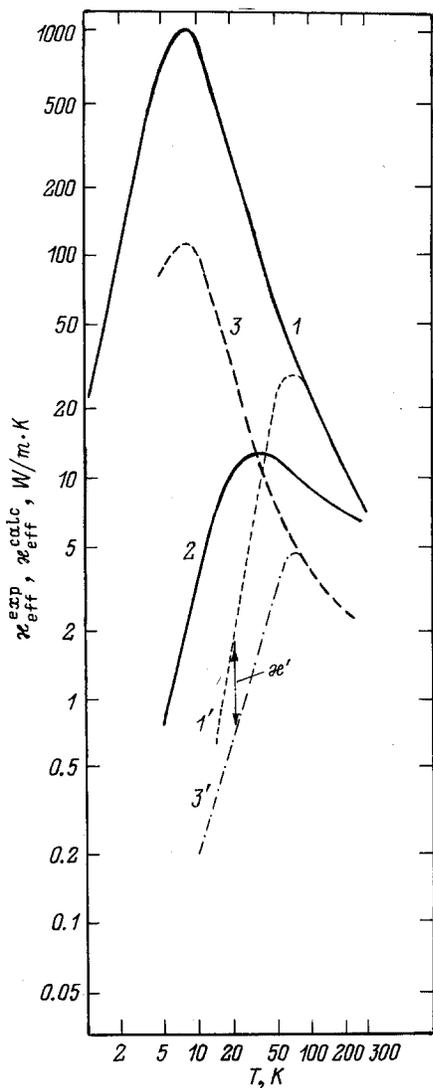


Рис. 6. Экспериментальные и расчетные температурные зависимости теплопроводности: 1 — κ NaCl; 2 — $\kappa_{eff}^{calc}(T)$ нанокompозита: опал + NaCl (100% заполнение пустот первого порядка опала); 3 — κ_{eff}^{calc} (расчет по (4)). Объяснение кривых 1' и 3' — смотри в тексте статьи.

NaCl, введенный в кубическую решетку пустот первого порядка опала, образует матричную квазирешетку из микрокристаллов, что приводит к появлению когерентных эффектов и свойств, характерных для массивных кристаллов.

Таким образом, нанокompозит на основе опалов с регулярной структурой пустот (в которых наполнители заполняют 100% пустот первого порядка опала) представляет собой уникальный физический объект, теплопроводность которого зависит от теплопроводностей двух подсистем.

Первой — наполнителя (в нашем случае NaCl) и матрицы со своими индивидуальными свойствами вещества в системе стандартного композита и второй — нового "матричного квазикристалла", сконструирован-

ного из микрокристаллов NaCl с "тяжелой атомной массой" (в качестве "атомной массы" здесь выступает тетраэдрическая пустота $\sim 800 \text{ \AA}$, заполненная наполнителем) и огромной постоянной кристаллической решетки $a \sim 3000\text{--}4000 \text{ \AA}$.

В заключение постараемся выделить из κ_{eff}^{exp} исследованного нами композита опал + NaCl теплопроводность, присущую матричному квазикристаллу. Рассмотрим снова $\kappa_{eff}^{calc}(T)$, полученную с помощью (4). Для интервала температур 25–300 К и для 4.2–300 К она представлена кривой 4 на рис. 4 и кривой 3 на рис. 6. При $T \lesssim 30 \text{ К}$ κ_{eff}^{calc} начинает превышать значения, полученные на эксперименте для исследованного нанокompозита (рис. 4, 6). С чем это может быть связано? Как отмечалось выше, (4) учитывает сквозной поток тепла по "ниткам" решетки пустот первого порядка опала, заполненного NaCl. В расчетах мы использовали данные для теплопроводности объемного NaCl. При этом мы не учитывали того, что в "нитках" будет происходить ограничение длины свободного пробега фононов у NaCl за счет размерного эффекта. Если считать, что минимальный диаметр каналов (и следовательно "ниток"), связывающих в опале тетраэдрические пустоты, составляет $\sim 300 \text{ \AA}$, то $\kappa(T)$ для NaCl (рассчитанная по (3) с учетом данных рис. 5 в

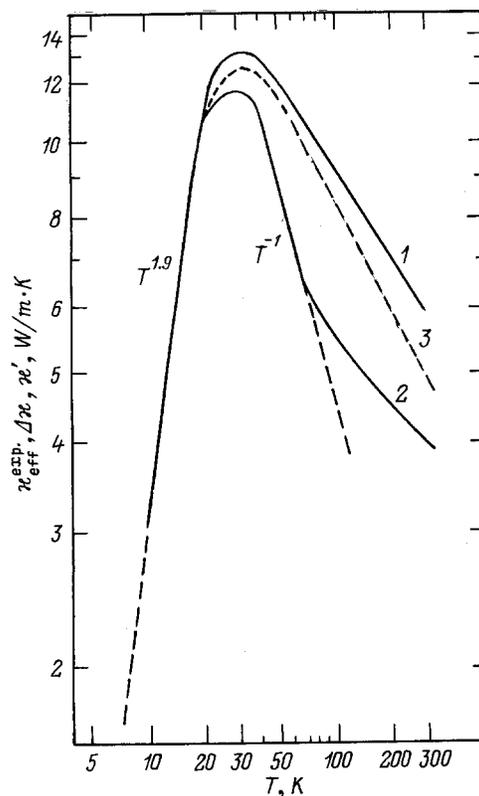


Рис. 7. Температурные зависимости теплопроводности: 1 — κ_{eff}^{exp} нанокompозита: опал + NaCl (100% заполнение пустот первого порядка опала); 2, 3 — κ_{cryst} матричного квазикристалла NaCl. 2 — $\kappa_{cryst} = \kappa' = \kappa_{eff}^{exp}$ (опал + NaCl) — κ_{eff}^{calc} (кривые 3, 3' рис. 6). 3 — $\Delta\kappa = \kappa_{cryst} = \kappa_{eff}^{exp}$ (опал + NaCl) — κ'_m (см. рис. 3).

предположении, что для $T < 80 \text{ K}$ ($l \sim \text{const}$) примет вид, представленный на рис. 6 зависимостью l' с максимумом в области 80 К.

Расчет $\kappa_{\text{eff}}^{\text{calc}}(T)$ по формуле (4) с учетом значений $\kappa(T)$ NaCl, соответствующих кривой l' рис. 6, приводит к эффективной теплопроводности композита $\kappa_{\text{eff}}^{\text{calc}}(T)$, представленной на кривой $3'$ рис. 6.

Теперь можно попытаться выделить из экспериментально полученных величин $\kappa_{\text{eff}}^{\text{exp}}(T)$ нанокompозита теплопроводность, присущую матричному квазикристаллу (κ_{cryst}) (рис. 6)

$$\begin{aligned} \kappa' &= \kappa_{\text{cryst}} = \kappa_{\text{eff}}^{\text{exp}}(T) \text{ (curve 2)} \\ &- \kappa_{\text{eff}}^{\text{calc}}(T) \text{ (curves 3, 3')}. \end{aligned} \quad (5)$$

Величина κ_{cryst} , полученная из (5), приведена на кривой 2, рис. 7. Определенная с помощью описанной выше процедуры теплопроводность матричного квазикристалла ведет себя подобно стандартному кристаллу с обычной атомной массой и обычной постоянной решетки: при низких температурах $\kappa_{\text{cryst}} \sim T^{1.9}$, при $T > T_{\text{max}} \kappa_{\text{cryst}} \sim T^{-1}$.

Как уже отмечалось выше, для исследованного нанокompозита $\kappa'_m \ll \kappa_{\text{eff}}^{\text{exp}}$. Поэтому можно было попытаться оценить теплопроводность матричного квазикристалла путем простого вычитания из измеренного на эксперименте значения $\kappa_{\text{eff}}^{\text{exp}}(T)$ величины κ'_m (полученной с учетом замечаний, приведенных в сноске 5) (рис. 3)

$$\Delta \kappa = \kappa_{\text{cryst}} = \kappa_{\text{eff}}^{\text{exp}}(\text{opal} + \text{NaCl}) - \kappa'_m. \quad (6)$$

Результаты расчета по (6) приведены на кривой 3 рис. 7. Как видно, принципиальной разницы в поведении $\kappa_{\text{cryst}}(T)$, полученной в результате расчетов по (5) и (6) не наблюдается.

Исследование, представленное в данной работе, было выполнено благодаря гранту № 96-03-32458а Российского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] В.Н. Богомолов, Л.С. Парфеньева, А.В. Прокофьев, И.А. Смирнов, С.М. Самойлович, А. Ежовский, Я. Муха, Х. Мисерек. ФТТ **37**, 11, 3411 (1995).
- [2] В.Н. Богомолов, Д.А. Курдюков, Л.С. Парфеньева, А.В. Прокофьев, С.М. Самойлович, И.А. Смирнов, А. Ежовский, Я. Муха, Х. Мисерек. ФТТ **39**, 2, 392 (1997).
- [3] Л.И. Арутюнян, В.Н. Богомолов, Н.Ф. Картенко, Д.А. Курдюков, В.В. Попов, А.В. Прокофьев, И.А. Смирнов, Н.В. Шаренкова. ФТТ **39**, 3, 586 (1997).
- [4] Л.И. Арутюнян, В.Н. Богомолов, Н.Ф. Картенко, Д.А. Курдюков, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, Н.В. Шаренкова, А. Ежовский, Я. Муха, Х. Мисерек. ФТТ **40**, 2, 379 (1998).
- [5] В.Н. Богомолов, Н.Ф. Картенко, Л.С. Парфеньева, А.В. Прокофьев, И.А. Смирнов, Х. Мисерек, Я. Муха, А. Ежовский. ФТТ **40**, 3, 573 (1998).
- [6] В.Н. Богомолов, Т.М. Павлова. ФТП **29**, 5–6, 826 (1995).
- [7] В.Г. Балакирев, В.Н. Богомолов, В.В. Журавлев, Ю.А. Кумзеров, В.П. Петрановский, С.Г. Романов, Л.А. Самойлович. Кристаллография **38**, 3, 111 (1993).
- [8] В.В. Ратников. ФТТ **39**, 5, 956 (1997).
- [9] A. Jezowski, J. Mucha, G. Pompe. J. Phys. D: Appl. Phys. **20**, 1500 (1987).
- [10] Теплопроводность твердых тел. Справочник / Под ред. А.С. Охотина. Энергоатомиздат, М. (1984). 320 с.
- [11] Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Энергия, Л. (1974). 264 с.
- [12] Е.Я. Литовский. Изв. АН СССР. Неорган. матер. **16**, 3, 559 (1980).
- [13] K.W. Garrett, H.M. Rosenberg. J. Phys. D: Appl. Phys. **7**, 1247 (1974).
- [14] R.E. Meredith, C.W. Tobias. J. Appl. Phys. **31**, 1270 (1960).
- [15] K. Clusius, J. Goldmann, A. Perlick. Z. Naturforsch. **4a**, 424 (1949).
- [16] J.H. Barkman, R.L. Anderson, T.E. Brackett. J. Chem. Phys. **42**, 3, 1112 (1965).
- [17] T.H. Kwon, J.H. Henkel. Canad. J. Phys. **49**, 20 (1970).
- [18] R.Q. Fugate, D.E. Schuele, J. Phys. Chem. Sol. **27**, 493 (1966).
- [19] Акустические кристаллы / Под ред. М.П. Шаскольской. Наука, М. (1982). 632 с.