

Теплопроводность NaCl, находящегося в хаотически расположенных каналах пористого стекла

© Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, А.В. Фокин, Х. Мисиорек*, 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

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

(Поступила в Редакцию 26 октября 2004 г.)

Полученные нами ранее в интервале температур 25–300 К экспериментальные данные по теплопроводности пористого стекла и композита „пористое стекло + NaCl“ проанализированы с несколько иных позиций. Показано, что теплопроводность хлористого натрия в хаотически расположенных наноканалах пористого стекла ведет себя так же, как сильно разупорядоченная кристаллическая система, которую можно описать в рамках модели Эйнштейна для теплопроводности твердых тел.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-17657) и Польского государственного комитета по научным исследованиям KBN (грант N 3 T08A 054 26).

В нашей работе [1] при исследовании в интервале температур 5–300 К теплопроводности композита „пористое боросиликатное стекло + NaCl“ (κ_{comp}) был получен интересный результат: в интервале 5–25 К теплопроводность композита и пористого стекла (κ_{pg}) оказались равны ($\kappa_{\text{comp}} = \kappa_{\text{pg}}$).

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что в этой области температур теплопроводность NaCl, находящегося в наноканалах пористого стекла (κ_{NaCl}), намного меньше теплопроводности матрицы ($\kappa_{\text{NaCl}} \ll \kappa_{\text{pg}}$) и поэтому вносит незначительный вклад в κ_{comp} . Выяснению физических причин, приводящих к малым значениям κ_{NaCl} при 5–25 К, и была в основном посвящена работа [1].

В интервале 25–300 К κ_{comp} оказалась больше κ_{pg} , как это и должно быть в обычных композиционных материалах. Поэтому в [1] анализу поведения $\kappa_{\text{comp}}(T)$ для этого интервала температур не было уделено достаточного внимания.

В [2] при 5–300 К мы исследовали особенности поведения теплопроводности NaCl в нанокompозите „опал + NaCl“ при 100% заполнении хлористым натрием пустот первого порядка опала ($\kappa_{\text{NaCl}}^{\text{op}}$), которые образуют плотноупакованную гранцентрированную кубическую решетку.

Представляло интерес сравнить в том же температурном интервале характер поведения теплопроводности NaCl, занимающего регулярные пустоты опала и находящегося в виде кластеров в хаотически расположенных наноканалах пористого стекла. Для этого в настоящей работе мы более подробно проанализировали полученные в [1] экспериментальные данные для теплопроводности пористого стекла и композита „пористое стекло + NaCl“, относящиеся к интервалу температур 25–300 К.

Методика приготовления образцов пористого стекла и композита „пористое стекло + NaCl“ описана в [1].

На рис. 1 приведены температурные зависимости их теплопроводностей, полученные в [1]. Из работы [1] были заимствованы также сведения о структурных особенностях и значения некоторых физических параметров композита, которые оказались необходимыми для анализа экспериментальных данных по его теплопроводности.

Натрий-боросиликатные стекла состоят из SiO_2 , B_2O_3 и Na_2O_3 , причем на долю SiO_2 приходится от 80 до 96% объема образца. При химическом вытравливании происходит удаление из исходного стекла окислов натрия и бора с образованием пористого стекла, которое можно

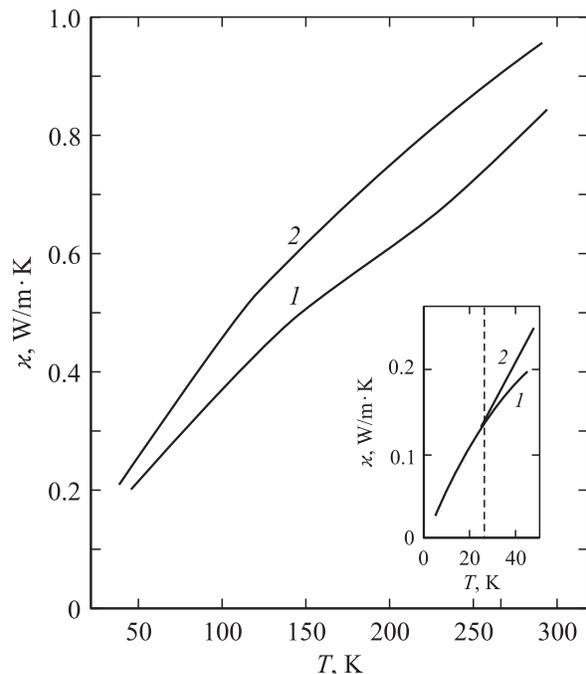


Рис. 1. Температурные зависимости теплопроводности [1] боросиликатного пористого стекла (1) и композита „пористое стекло + NaCl“ (2).

представить в виде совокупности тесно примыкающих друг к другу шаров аморфного SiO_2 с различными диаметрами. Пространство между этими шарами (пористость) может составлять в стеклах $\sim 20\text{--}30\%$ от объема образца, а диаметры хаотически расположенных пор (каналов) могут колебаться в пределах от 30 до 150 Å. Для исследованных в [1] образцов пористого стекла диаметр каналов составлял ~ 70 Å.

Композит „пористое стекло + NaCl“ в [1] был получен путем погружения образца пористого стекла в водный раствор NaCl. При этом NaCl занимал в нем 1/4 от объема пор.

Кристаллическая структура опала также конструируется из аморфных сфер SiO_2 [2,3]. Однако можно выделить два существенных отличия от случая пористых стекол.

1) Аморфные сферы SiO_2 , образующие опал, имеют сложный характер. Кристаллическая структура опала представляет собой плотноупакованные аморфные сферы SiO_2 одного диаметра (чаще всего $\sim 2000\text{--}2500$ Å), которые принято называть сферами первого порядка. Они содержат набор плотноупакованных аморфных сфер меньшего размера $\sim 300\text{--}400$ Å (сферы второго порядка), которые формируются также из плотноупакованных аморфных частиц размером ~ 100 Å (сферы третьего порядка).

2) Аморфные сферы SiO_2 первого порядка образуют гранецентрированные кубические решетки с гигантскими параметрами ($\sim 3000\text{--}4000$ Å).

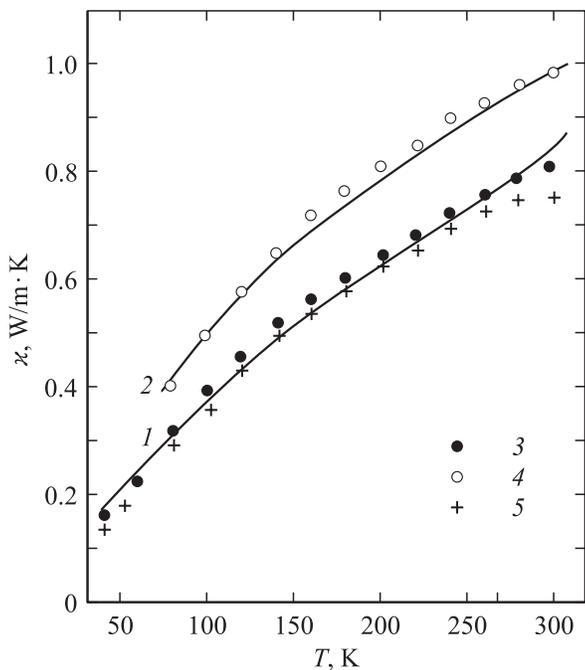


Рис. 2. Температурная зависимость теплопроводности боросиликатного пористого стекла. Сплошные линии 1 и 2 — данные [1] и [9] соответственно; 3, 4 — расчет теплопроводностей пористых стекол по формуле (2) [7] соответственно для значений пористости 30 и 20%; 5 — расчет по формуле (3) [11,12] для пористости 30%.

Существенно различаются также размеры и расположение пустот, образующихся между сферами SiO_2 в опалах и пористых стеклах. В решетке опала имеются пустоты октаэдрического и тетраэдрического типов, связанные между собой посредством рупорообразных каналов, „шейки“ (узкие места) которых составляют ~ 100 Å. При этом по аналогии с порядковым номером аморфных сфер SiO_2 пустоты также подразделяются на пустоты первого, второго и третьего порядков. Средние диаметры октаэдрических, тетраэдрических пустот и каналов первого порядка соответственно равны 800, 400 и 300 Å. Причем пустоты первого порядка опала, так же как и аморфные сферы SiO_2 , образуют гранецентрированные кубические решетки с параметрами $\sim 3000\text{--}4000$ Å. Пустоты первого порядка опала с помощью различных методов [2,3] можно на 100% заполнить разными наполнителями и конструировать таким образом на основе опала трехмерные наноконкомпозиты „опал + наполнитель“, которые можно представить в виде двух вставленных друг в друга кубических решеток матрицы и наполнителя.

В настоящей работе нас будут интересовать данные о поведении теплопроводности NaCl, введенного в пустоты наноконкомпозита „опал + NaCl“ [2].

В работах, посвященных анализу экспериментальных данных по теплопроводности опалов [4], наноконкомпозитов на их основе и наполнителей, расположенных в пустотах первого порядка опалов (PbSe [5], HgSe [6], NaCl [1]), использовалась формула Литовского [7]

$$\kappa_{\text{comp}}/\kappa_{\text{mat}} = (1 - p)\sqrt{1 - p} + \sqrt[4]{p}\nu, \quad (1)$$

где $\nu = \kappa_{\text{por}}/\kappa_{\text{mat}}$; κ_{comp} и κ_{mat} — соответственно теплопроводности композита, материала наполнителя, расположенного в его порах, и матрицы, на основе которой создан композит, p — концентрация наполнителя в композите.

В [1] для оценки величины κ_{comp} в композите „пористое стекло + NaCl“ мы использовали довольно грубую формулу Оделевского [8], которая не очень чувствительна к структурным особенностям композита. Для того чтобы можно было провести сравнение теплопроводности NaCl, находящегося в регулярных пустотах первого порядка опала [2] и в хаотически распределенных наноканалах пористого стекла, мы должны оценить теплопроводность последнего также с использованием (1), как это делалось при анализе данных по теплопроводности NaCl в опале [2].

На рис. 2 приведены температурные зависимости экспериментально полученных и вычисленных с помощью формулы Литовского для пористых тел [7] значений теплопроводностей образцов пористых стекол из [1] и [9]¹

$$\kappa_{\text{pg}} = \kappa_0(1 - p')\sqrt{1 - p'}, \quad (2)$$

где p' — пористость стекла, κ_0 — теплопроводность аморфного SiO_2 [10]. Для этих образцов расчетные и

¹ Расчет теплопроводности пористого стекла из [9] приводится для иллюстрации (и проверки) возможности использовать (2) для описания поведения теплопроводности пористых тел.

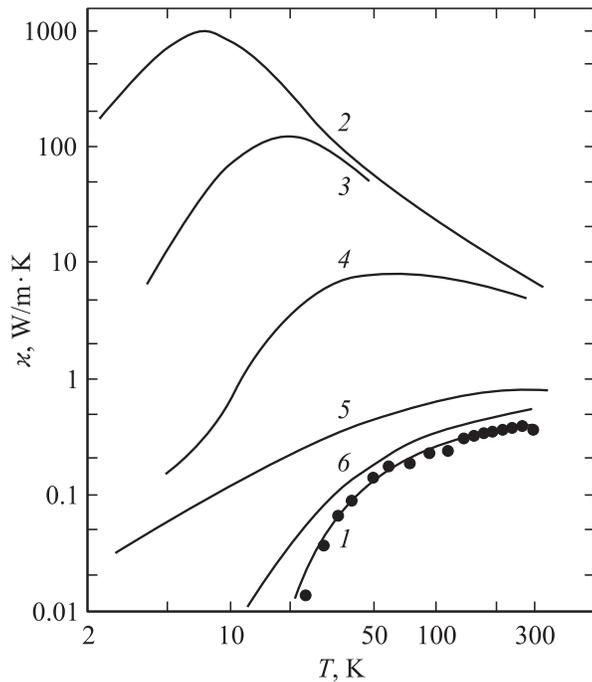


Рис. 3. Температурные зависимости теплопроводности. 1 — для NaCl, находящегося в наноканалах пористого стекла (κ_{NaCl}); 2,3 — соответственно для чистого монокристалла NaCl и с примесью $3 \cdot 10^{-4}$ at.% Ag [10]; 4 — для NaCl, находящегося в пустотах первого порядка опала (при 100% заполнения этих пустот NaCl) (κ_{NaCl}^p) [2]; 5 — для кристалла $(\text{NaCl})_{0.14}(\text{NaCN})_{0.76}$ [13]; 6 — расчетная „минимальная“ теплопроводность для объемного кристаллического NaCl (κ_{min}) [13].

экспериментальные значения теплопроводностей совпали, а пористости стекол по данным [1] и [9] оказались соответственно равными 30 и 20%. Тот факт, что пористость образца, исследованного в настоящей работе, составляет 30%, подтверждается также и расчетами его теплопроводности по достаточно широко используемой в литературе формуле Максвелла [11,12] (рис. 2)

$$\kappa_{\text{pg}} = \frac{(1 - p')\kappa_0}{1 + p'/(d - 1)}. \quad (3)$$

Расчет по формуле (3) проводился при значении $d = 2$, отвечающем случаю цилиндрических пор.

На рис. 3 приведены данные для теплопроводности кластеров NaCl (κ_{NaCl}), находящихся в хаотически расположенных наноканалах пористого стекла. Расчет проводился по формуле (1) в предположении, что $\kappa_{\text{mat}} = \kappa_0$, а $\kappa_{\text{por}} = \kappa_{\text{NaCl}}$. В $\kappa_{\text{comp}}(T)$ учитывалась пористость, оставшаяся после частичного заполнения пустых каналов в стекле хлористым натрием.

На этом же рисунке для сравнения приведены данные для теплопроводностей монокристаллов NaCl: чистого, с примесью Ag [10], сильно разупорядоченной системы

$(\text{NaCl})_{0.14}(\text{NaCN})_{0.76}$ [13] и NaCl, уходящегося в пустотах первого порядка опала (при 100% их заполнении) [2].²

Для κ_{NaCl} в каналах пористого стекла был получен неожиданный и очень интересный результат. Его теплопроводность в интервале температур 25–300 К оказалась близкой к величине $\kappa_{\text{min}}(T)$ для NaCl, полученной в [13] с помощью модифицированной формулы Эйнштейна для теплопроводности твердых тел [14] (см. формулу (17) в работе [13]).³

В модифицированной модели Эйнштейна для теплопроводности твердых тел образец делится на области, в которых наблюдается когерентность между атомными эйнштейновскими осцилляторами, но отсутствует когерентность между этими хаотическими распределенными областями. Модель Эйнштейна достаточно хорошо описывала температурную зависимость теплоемкости [15], но не подходила для описания температурной зависимости теплопроводности кристаллических твердых тел. Этой модели удовлетворяют аморфные (рис. 4,5) и сильно разупорядоченные кристаллические материалы (рис. 3⁴ и 5) [13,16]. В настоящее время еще не совсем ясно, почему эйнштейновская модель теплопроводности хорошо описывает поведение теплопроводности NaCl, находящегося в хаотически распределенных каналах пористого стекла. Согласно рентгеновским данным, NaCl в исследованном образце пористого стекла является хорошо сформированным кристаллическим телом с постоянной решетки $a = 5.641(1) \text{ \AA}$ (табличное значение a для хлористого натрия составляет 5.6402 \AA). Сведений о его сильной дефектности в каналах пористого стекла в литературе нет.

На первый взгляд кажется, что модель Эйнштейна подходит для описания поведения теплопроводности NaCl, находящегося в каналах пористого стекла. Нанокластеры NaCl с регулярной решеткой хаотически распределены по каналам матрицы. Тепловые контакты между кластерами осуществляются через стекольную матрицу. Однако более обоснованный вывод о причинах, приводящих к необычному поведению $\kappa_{\text{NaCl}}(T)$, можно, по-видимому, сделать лишь после проведения исследований тонкой кристаллической структуры кластеров NaCl, расположенных в каналах пористого стекла (определения их размеров и геометрии расположения в каналах пористого стекла).

На рис. 4 проведено сравнение полученных экспериментальных значений для теплопроводности NaCl в каналах пористого стекла с данными для теплопроводности аморфных Se и SiO₂ [13]. Характер поведения теплопроводностей этих трех материалов по отношению к соответствующим им значениям $\kappa_{\text{min}}(T)$ приблизительно одинаков. Необходимо отметить все же некоторое

² К более подробному обсуждению данных, представленных на рис. 3, мы вернемся позже.

³ В [13] концептивно изложена теоретическая работа Эйнштейна, опубликованная в 1911 г. [14].

⁴ Например, теплопроводность сильно разупорядоченной системы $(\text{NaCl})_{0.14}(\text{NaCN})_{0.76}$ (кривая 5 на рис. 3) при $T > 100 \text{ K}$ приближается к величине $\kappa_{\text{min}}(T)$ для NaCl [13].

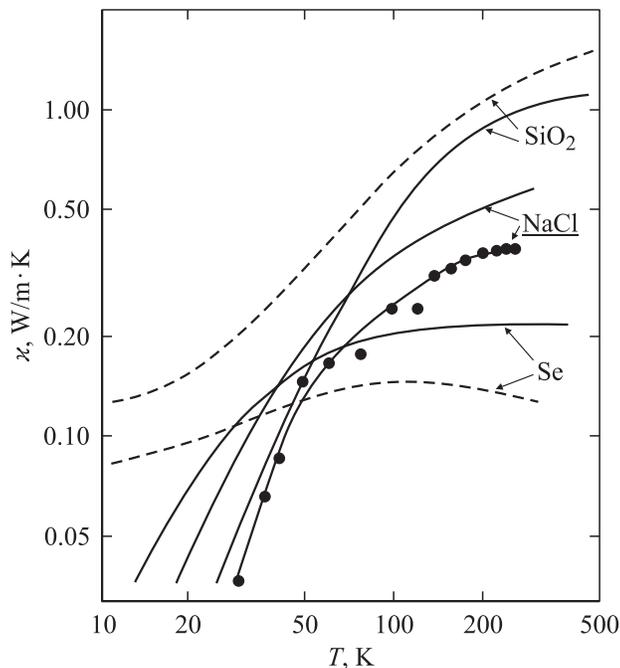


Рис. 4. Сравнение экспериментальных значений теплопроводности для аморфных Se и SiO₂ [13] (штриховые линии) и кристаллического NaCl, находящегося в виде кластеров в хаотически расположенных наноканалах пористого стекла (точки), с расчетными значениями κ_{\min} [13] для соответствующих кристаллических тел (сплошные кривые).

отличие в поведении теплопроводностей Se и SiO₂ от $\kappa_{\text{NaCl}}(T)$. При понижении температуры ($T \leq 50$ K) теплопроводности Se и SiO₂ отклоняются от значений, соответствующих им $\kappa_{\min}(T)$. Это, как указывается в [13,16], связано с ростом длины свободного пробега фононов l в этих материалах с понижением температуры. Напротив, $\kappa_{\text{NaCl}}(T)$ в каналах пористого стекла остается близкой к $\kappa_{\min}(T)$ для NaCl до самых низких температур. Такое поведение $\kappa_{\text{NaCl}}(T)$, вероятно, можно объяснить тем, что l для NaCl, находящегося в каналах пористого стекла, не растет с понижением температуры из-за рассеяния фононов на границах каналов, заполненных хлористым натрием (или на границах нанокластеров из NaCl).

На рис. 5 проведено сравнение экспериментальных значений теплопроводностей, измеренных при 300 K для некоторых аморфных и сильно разупорядоченных кристаллических твердых тел [13,16], с величинами κ_{\min} , рассчитанными для той же температуры по формуле Эйнштейна. Значения, полученные для теплопроводности NaCl, находящегося в наноканалах пористого стекла, располагаются в общей группе для указанных выше классов материалов.

Бликие к величинам $\kappa_{\min}(T)$, рассчитанным по модели Эйнштейна [13,16], значения были получены Слэком [17] ($\kappa_{\min}^{\text{Sl}}(T)$) исходя из иной теоретической модели. $\kappa_{\min}^{\text{Sl}}(T)$ достигается тогда, когда средняя длина свободного пробега фононов становится сравнимой с длиной

волны фононов, т.е. имеет место критерий Иоффе–Регеля [18,19]. Согласно расчетам Слэка [17], теплопроводность чистых щелочно-галогидных кристаллов приближается к соответствующим значениям κ_{\min} лишь при температурах, близких к температурам плавления этих материалов.

Одной из задач настоящей работы было сравнение поведения теплопроводности NaCl, находящегося в регулярных пустотах опала ($\kappa_{\text{NaCl}}^{\text{op}}$) и в хаотически расположенных наноканалах пористого стекла (κ_{NaCl}).

Вернемся к рассмотрению результатов для теплопроводностей материалов, представленных на рис. 3. Кривые 1 и 4 на этом рисунке соответствуют $\kappa_{\text{NaCl}}(T)$ и $\kappa_{\text{NaCl}}^{\text{op}}(T)$. Видно, что теплопроводности NaCl в опале и пористом стекле сильно различаются как по величине, так и по температурной зависимости. Еще более существенно, что их поведение в этих двух пористых средах описывается разными физическими моделями.

Так, $\kappa_{\text{NaCl}}^{\text{op}}(T)$ при низких температурах ($T < 20$ K) определяется граничным рассеянием фононов на „шейках“ (~ 100 Å) регулярно расположенных рупорообразных каналов, соединяющих заполненные хлористым натрием октаэдрические и тетраэдрические пустоты первого порядка опала, а при высоких температурах (50–300 K) — наличием специфических дефектов, возникающих в хлористом натрии и связанных с нахождением его в пустотах опала [2].

Хлористый натрий в хаотически расположенных наноканалах пористых стекол ведет себя, по-видимому,

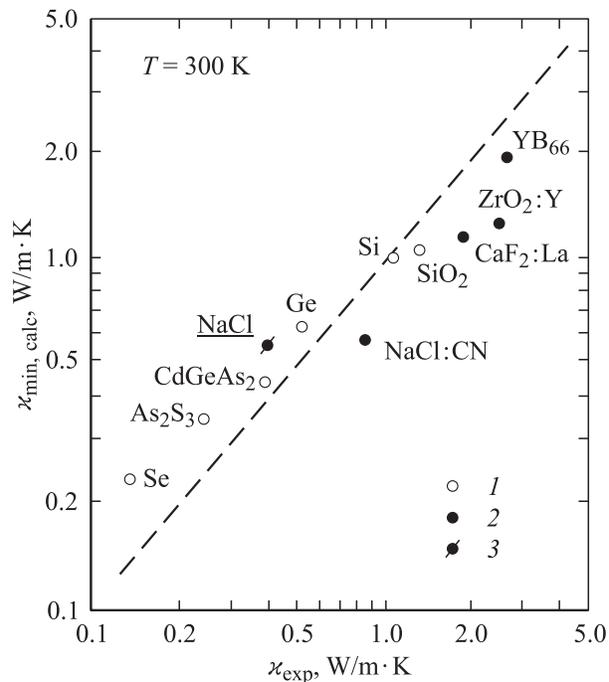


Рис. 5. Сравнение экспериментальных и теоретических (κ_{\min}) значений теплопроводностей при 300 K для некоторых аморфных (1) и сильно разупорядоченных кристаллических (2) твердых тел. Данные, кроме относящихся к NaCl (κ_{NaCl}) (3), заимствованы из [13,16].

как сильно разупорядоченная кристаллическая система, теплопроводность которой описывается в рамках модели Эйнштейна.

В заключение отметим, что полученные в настоящей работе расчетные значения для $\kappa_{\text{NaCl}}(T)$ не противоречат экспериментальным результатам для области температур 5–25 К и выводам, сделанным в [1], о том, что равенство κ_{pg} и κ_{comp} для этой области температур связано с тем, что в композите $\kappa_{\text{NaCl}} \ll \kappa_{\text{pg}}$. Согласно результатам настоящей работы, действительно получается, что $\kappa_{\text{NaCl}} \ll \kappa_{\text{pg}}$ (рис. 2 и 3).

Авторы выражают благодарность Н.Ф. Картенко за проведение рентгеноструктурных исследований композита „пористое стекло + NaCl“.

Список литературы

- [1] Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, А.В. Фокин, Х. Мисиорек, Я. Муха, А. Ежовский. ФТТ **45**, 2, 359 (2003).
- [2] В.Н. Богомолов, Н.Ф. Картенко, Д.А. Курдюков, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, Н.В. Шаренкова, Х. Мисиорек, Я. Муха, А. Ежовский. ФТТ **46**, 10, 1893 (2004).
- [3] В.Н. Богомолов, Т.М. Павлова. ФТП **29**, 5–6, 826 (1995).
- [4] В.Н. Богомолов, Д.А. Курдюков, А.В. Прокофьев, Л.С. Парфеньева, С.М. Самойлович, И.А. Смирнов, А. Ежовский, Я. Муха, Х. Мисиорек. ФТТ **39**, 2, 392 (1997).
- [5] 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).
- [6] В.Н. Богомолов, Н.Ф. Картенко, Д.А. Курдюков, Л.С. Парфеньева, В.В. Попов, Л.М. Сорокин, И.А. Смирнов, Х. Мисиорек, А. Ежовский, Дж. Хатчисон. ФТТ **45**, 3, 535 (2003).
- [7] Е.Я. Литовский. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **16**, 3, 559 (1980).
- [8] Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Энергия, Л. (1974). 264 с.
- [9] В.Н. Богомолов, Н.А. Клушин, М.В. Романова, И.А. Смирнов, В.В. Тихонов. ФТТ **14**, 9, 2699 (1972).
- [10] Теплопроводность твердых тел. Справочник / Под ред. А.С. Охотина. Энергоатомиздат, М. (1984). 320 с.
- [11] J.C. Maxwell. A Treatise on Electricity and Magnetism. Dover, N.Y. (1954). P. 435.
- [12] J.D. Albrecht, P.A. Knipp, T.L. Reinecke. Phys. Rev. B **63**, 134 303 (2001).
- [13] D.G. Cahil, S.K. Watson, R.O. Pohl. Phys. Rev. B **46**, 10, 6131 ((1992).
- [14] A. Einstein. Ann. Phys. **35**, 679 (1911).
- [15] A. Einstein. Ann. Phys. **35**, 185 (1911).
- [16] D.G. Cahil, R.O. Pohl. Solid State Commun. **70**, 10, 927 (1989).
- [17] G.A. Slack. In: Solid State Physics / Ed. F. Seitz, D. Turnbull. Academic Press, N.Y. (1979). V. 34. P. 57.
- [18] A.F. Ioffe, A.R. Regel. Prog. Semicond. **4**, 237 (1960).
- [19] S.N. Taraskin, S.R. Elliot. Phys. Rev. B **61**, 18, 12 031 (2000).