

Особенности теплопроводности NaCl, помещенного в регулярно расположенные нанопустоты монокристаллического синтетического опала

© В.Н. Богомолов, Н.Ф. Картенко, Д.А. Курдюков, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, Н.В. Шаренкова, 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 4 февраля 2004 г.)

Приготовлены образцы нанокompозитов опал + NaCl с 100 и 80% заполнением пустот первого порядка опала хлористым натрием. В интервале температур 5–300 К измерены их эффективные теплопроводности ($\kappa_{\text{эф}}$). С помощью расчетных формул из $\kappa_{\text{эф}}(T)$ выделена решеточная теплопроводность NaCl, находящегося в пустотах опала ($\kappa_{\text{ph}}^{\text{op}}$). Во всем исследованном интервале температур величина $\kappa_{\text{ph}}^{\text{op}}$ оказалась значительно меньше, чем теплопроводность кристаллической решетки объемного NaCl. При $T > 20$ К такое поведение $\kappa_{\text{ph}}^{\text{op}}(T)$ объясняется наличием специфических дефектов, возникающих в NaCl, расположенном в пустотах опала.

При $T < 20$ К $\kappa_{\text{ph}}^{\text{op}}(T)$ определяется граничным рассеянием фононов на узких местах („шейках“) рупорообразных каналов, соединяющих заполненные хлористым натрием октаэдрические и тетраэдрические пустоты первого порядка опала. Обнаружено, что величина $\kappa_{\text{ph}}^{\text{op}}(T)$ в этой области температур существенно зависит от размеров имеющихся в образцах „шеек“, толщины которых связаны с количеством кристобалита, образующегося в приповерхностном слое в аморфных сферах SiO₂ опала во время технологического процесса получения нанокompозита опал + NaCl.

Работа выполнена в рамках двустороннего соглашения между Российской и Польской академиями наук и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-17657) и Польского государственного комитета по научным исследованиям (KBN) (грант N 3 T08A 054 26).

1. Постановка задачи

Настоящая работа продолжает цикл исследований теплопроводности κ монокристаллов синтетических опалов и нанокompозитов на их основе (опал + PbSe, опал + HgSe, опал + эпоксидная смола) в интервале температур 5–300 К, начатый авторами в 1995 г.¹

В последнее время в литературе появились новые данные: экспериментальная работа, в которой была измерена теплопроводность опалов и нанокompозита опал + LiIO₃ в интервале температур 290–410 К [2], а также несколько теоретических работ по теплопроводности опалов [3,4].

Опалы являются уникальными объектами для проведения различных физических исследований. Они обладают необычной кристаллической структурой [1,5,6]: состоят из плотноупакованных сфер аморфного SiO₂ с различными диаметрами. В наших экспериментах мы использовали опалы с диаметрами сфер 2000–2500 Å (сферы первого порядка). Эти сферы содержат набор плотноупакованных сфер меньшего размера: ~ 300–400 Å (сферы второго порядка), которые в свою очередь формируются из плотноупакованных сферических частиц размером ~ 100 Å (сферы третьего порядка).

В решетке плотноупакованных сфер имеются пустоты октаэдрического и тетраэдрического типов, связанные между собой посредством каналов в форме рупоров. В зависимости от порядкового номера сфер аморфного SiO₂ эти пустоты также подразделяются на пустоты первого, второго и третьего порядков.

Для наглядности октаэдрические и тетраэдрические пустоты принято аппроксимировать сферами, связанными между собой посредством цилиндрических каналов [2]. Диаметры октаэдрических, тетраэдрических пустот и средние значения для цилиндрических каналов² пустот первого порядка исследуемого нами опала были равны соответственно 800, 400 и 300 Å [6].

Суммарная теоретическая пористость опала, которая включает пустоты первого, второго и третьего порядков, равна 59%. Пустоты первого порядка, которые изучаются в настоящей работе, составляют 26%. Следует отметить, что реальная суммарная пористость выращенных нами синтетических монокристаллов опалов из-за частичного спекания сфер аморфного SiO₂ второго и

² Следует еще раз напомнить, что реально в опале пустоты связываются между собой не цилиндрическими, а рупорообразными каналами (с минимальными поперечными сечениями („шейками“) ~ 100 Å) [7], что, как показано далее, имеет очень важное значение для интерпретации полученных в настоящей работе экспериментальных данных по теплопроводности нанокompозитов опал + NaCl.

¹ Ссылки на эти исследования можно найти в [1].

третьего порядков составляла не 59%, а $\sim 46\text{--}50\%$ [8], но объем пустот первого порядка всегда оставался равным $\sim 26\%$.

Аморфные сферы SiO_2 и пустоты первого порядка опала образуют плотноупакованные гранцентрированные кубические решетки. Параметры этих решеток (a) для исследуемых нами опалов составляли $\sim 3000\text{--}4000 \text{ \AA}$.

Пустоты первого порядка опала с помощью различных методов (химических, введения вещества из расплава под давлением или путем простой пропитки образца материалом наполнителя) можно заполнять металлами, полупроводниками, изоляторами и таким образом конструировать на его основе (при 100% заполнении этих пустот) регулярные трехмерные композиты с кубической решеткой из наполнителей с $a \sim 3000\text{--}4000 \text{ \AA}$.

Таким образом, нанокompозит на основе опала со 100% заполнением пустот первого порядка наполнителем можно рассматривать как систему, состоящую из двух „вставленных“ друг в друга уникальных правильных решеток (решетки опала и решетки наполнителя) с гигантскими параметрами и гигантскими „атомными“ массами. Индивидуальные свойства этих необычных решеток могут проявляться в поведении теплопроводности кристаллической решетки κ_{ph} лишь в области сверхнизких температур (mK).

В интервале температур (5–300 K) теплопроводность монокристаллов синтетических опалов определяется в основном качеством контактов между аморфными сферами SiO_2 (т.е. обусловлена контактными тепловыми сопротивлениями между этими сферами). Чем более совершенна кристаллическая структура опала (когда контакты между всеми сферами строго одинаковы и приближаются к точечным), тем меньше становится его теплопроводность [9].

При измерении теплопроводности нанокompозита со 100% (или близким к нему) заполнением пустот первого порядка опала наполнителем тепловой поток в образце нанокompозита будет проходить по двум параллельным каналам: по сферам аморфного SiO_2 , образующим опал, и своеобразным „цепочкам“ из материала наполнителя — тетраэдрическая (октаэдрическая) заполненная пустота–заполненный рупорообразный канал–тетраэдрическая (октаэдрическая) заполненная пустота–заполненный рупорообразный канал и т.д. [6,7] (см. схему кристаллической решетки опала в [6]).

При этом возможно несколько вариантов поведения теплопроводности нанокompозита.

а) $\kappa_1 \gg \kappa_2$ (κ_1 — теплопроводность наполнителя, а κ_2 — матрицы (опала)). При этих условиях тепловой поток при измерении теплопроводности нанокompозита будет распространяться преимущественно по „цепочкам“ материала наполнителя. Как было показано нами для нанокompозита опал + 100% HgSe, который удовлетворяет приведенному выше условию, при низких температурах (5–10 K) теплопроводность HgSe, расположенного в

пустотах опала, определяется граничным рассеянием фононов на „шейках“ рупорообразных каналов, соединяющих заполненные октаэдрические (тетраэдрические) пустоты опала [7]. При этом во всем исследованном интервале температур (5–300 K) [7] материал наполнителя можно рассматривать как наночастицы вещества, регулярно (что очень важно) расположенные в регулярных пустотах матрицы.

б) $\kappa_1 \ll \kappa_2$. Тогда тепловой поток при измерении теплопроводности нанокompозита будет распространяться преимущественно по сферам матрицы (аморфным сферам SiO_2), при этом теплопроводность нанокompозита будет близка к теплопроводности опала и должна зависеть от качества контакта между аморфными сферами SiO_2 . Такую картину мы наблюдали при измерении теплопроводности нанокompозит опал + 100% эпоксидной смолы при $T > 100 \text{ K}$ [1].

в) $\kappa_1 \approx \kappa_2$. В этом случае при высоких температурах нанокompозит можно рассматривать как материал с

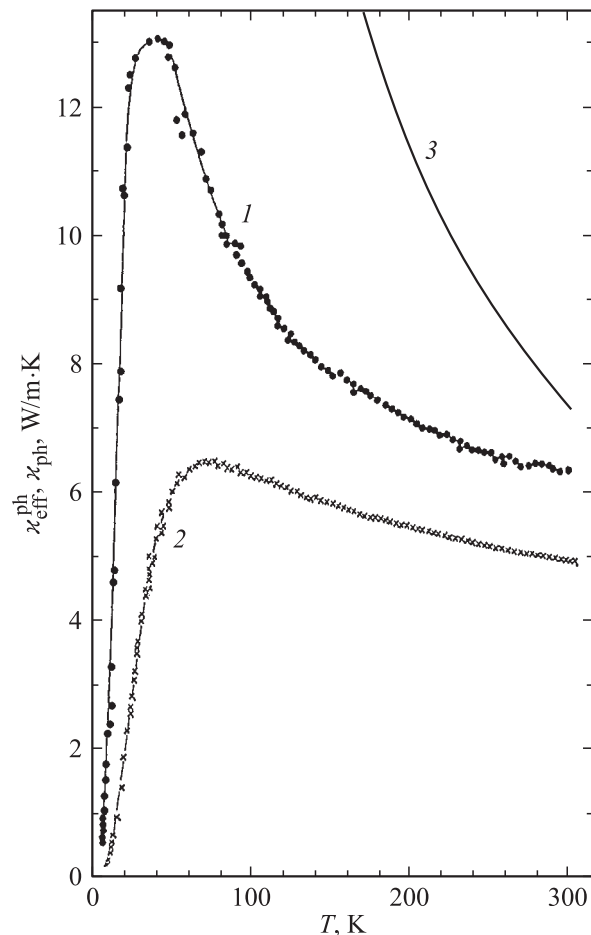


Рис. 1. Температурные зависимости экспериментальной эффективной теплопроводности $\kappa_{\text{eff}}^{\text{ph}}$ для образцов № 1 [11] (1) и № 2 (2) нанокompозитов опал + 100% NaCl (100% заполнение NaCl пустот первого порядка опала) и теплопроводности кристаллической решетки κ_{ph} монокристаллического NaCl [13] (3).

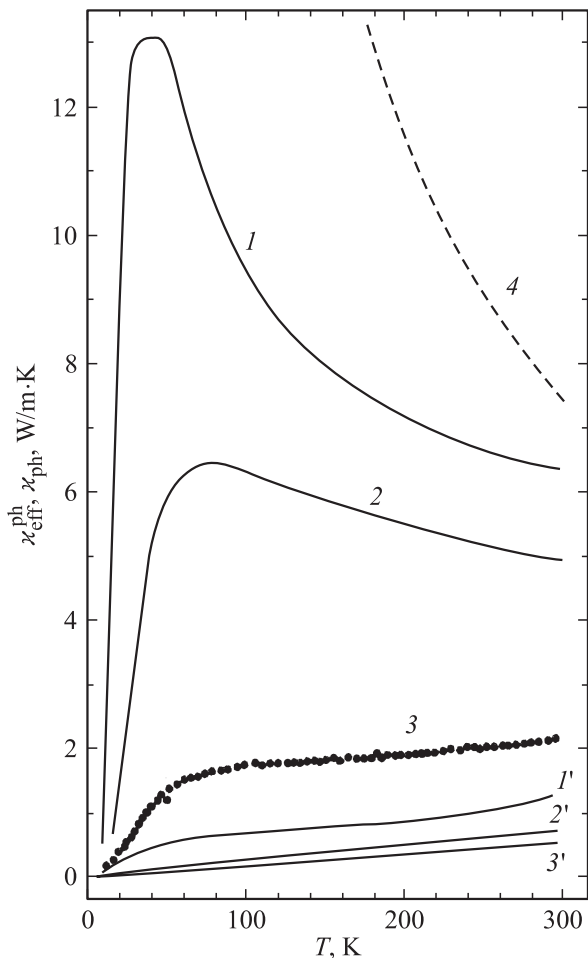


Рис. 2. Температурные зависимости теплопроводности $\kappa_{\text{eff}}^{\text{ph}}$ нанокompозитов опал + x NaCl (x — процент заполнения пустот первого порядка опала). 1, 2 — $x = 100\%$ (1 — образец № 1 [11], 2 — образец № 2), 3 — $x = 80\%$ (образец № 3). 1'–3' — теплопроводность матриц опала, полученных соответственно из нанокompозитов образцов № 1 [11], № 2 и 3 после вымывания из них NaCl. Для сравнения на рисунке приведены данные для теплопроводности κ_{ph} монокристаллического NaCl [13] (4).

единой теплопроводностью,³ а при низких температурах возможно появление теплового сопротивления Капицы [10], возникающего на границе материала наполнителя и аморфных сфер SiO₂ опала.

Настоящая работа посвящена исследованию в интервале температур 5–300 К теплопроводности нанокompозита опал + x % NaCl (для $x = 100\%$ и составов, близких к этому значению), для которого выполняется первое из указанных выше условий: $\kappa_1 \gg \kappa_2$.

Цель работы состояла в следующем: 1) подтвердить (или опровергнуть) сделанные в [7] выводы относительно поведения в области низких температур теплопроводности нанокompозитов на основе опалов; 2) критически

³ Однако в таком нанокompозите возможно появление дефектов на границе матрица–наполнитель, которые могут оказать влияние на измеряемую теплопроводность при высоких температурах.

пересмотреть результаты, полученные нами ранее в работе [11] при изучении теплопроводности нанокompозита опал + 100% NaCl.

Интерпретация результатов, полученных в [11] для нанокompозита опал + 100% NaCl, осложнялась тем, что при выбранной в [11] методике заполнения пустот первого порядка опала хлористым натрием в приповерхностных слоях аморфных сфер SiO₂ опала образовывалась тонкая пленка кристобалита. В настоящей работе мы несколько видоизменили методику введения NaCl в опал (подробности см. в разделе 2), при которой процент кристобалитной пленки в процессе заполнения удалось свести к минимуму. Были приготовлены нанокompозиты опал + 100% NaCl (образец № 2) и опал + 80% NaCl (образец № 3). Измерения теплопроводности этих образцов и образца опал + 100% NaCl (образец № 1) из работы [11] проводились на экспериментальной установке, аналогичной использованной в [12]. Нанокompозиты опал + NaCl — изоляторы, поэтому их эффективная теплопроводность κ_{eff} , измеренная в эксперименте, является теплопроводностью кристаллической решетки ($\kappa_{\text{eff}}^{\text{ph}}$).

На рис. 1 представлены результаты исследования $\kappa_{\text{eff}}^{\text{ph}}(T)$ нанокompозитов опал + 100% NaCl для образца № 1 из [11] и образца № 2, полученного в настоящей работе. Как видно из рисунка, значения $\kappa_{\text{eff}}^{\text{ph}}(T)$ этих образцов существенно различаются (особенно в области низких температур — $T < 60$ К).

На рис. 2 приведены данные для $\kappa_{\text{eff}}^{\text{ph}}(T)$ образцов № 1 [11], № 2 и 3.

Оказалось, что $\kappa_{\text{eff}}^{\text{ph}}(T)$ образца № 3 еще меньше, чем $\kappa_{\text{eff}}^{\text{ph}}(T)$ образца № 2.

В чем же причина такого странного поведения теплопроводности этих образцов? Возникает вопрос: не связана ли она с особенностями их приготовления?

2. Приготовление образцов и их идентификация

Для приготовления нанокompозитов опал + NaCl (образцы № 1–3) использовалась методика, описанная в [11], которая состояла в насыщении хлористым натрием монокристаллических образцов опала, помещенных в расплав NaCl (при $T \sim 900^\circ\text{C}$). Различие в методике получения образцов состояло лишь во времени нахождения („насыщения“) исходного опала в расплаве NaCl. Время „насыщения“ уменьшалось от образца № 1 к образцу № 3. Процент заполнения пустот первого порядка опала NaCl определялся с помощью измерений плотности полученных образцов.

На рис. 3 и 4 представлены дифрактометрические кривые интенсивностей для исследованных образцов нанокompозитов. Измерения проводились на аппарате ДРОН-2 (CuK α -излучение). На основании данных, представленных на рис. 3, можно заключить, что: 1) для всех трех исследованных образцов нанокompозитов

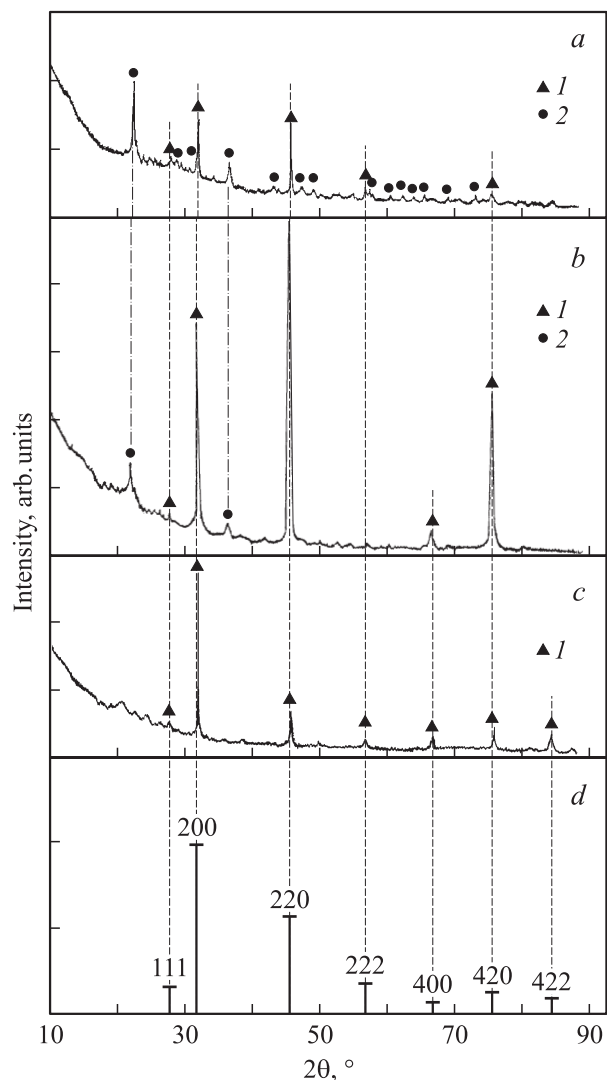


Рис. 3. Дифрактометрические кривые интенсивности для нанокompозитов опал + x NaCl с $x = 100\%$ для образцов № 1 [11] (а) и № 2 (б), с $x = 80\%$ для образца № 3 (с) и для объемного кристалла NaCl (д). 1 — рефлексы, характерные для NaCl, 2 — рефлексы, характерные для кристобалита. Для образца № 1 рефлексы с межплоскостными расстояниями 4.04 и 2.48 Å соответствуют рефлексам 101 и 200 α -кристобалита (тетрагональная сингония: $a = 4.9732(4)$ Å, $c = 6.9236(8)$ Å).

опал + NaCl хлористый натрий, расположенный в пустотах опала, имеет достаточно хорошо сформированную решетку с текстурой по (110) и $a = 5.640\text{--}5.643$ Å (для объемных кристаллов NaCl $a = 5.640$ Å); 2) в образцах № 1 [11] и № 2 при контакте опала с расплавом NaCl происходит частичная кристаллизация сфер аморфного SiO₂ опала с образованием тонкой пленки кристобалита на их приповерхностном слое.⁴ Отметим, что в данном случае эта пленка образуется в „теле“ самих сфер SiO₂,

⁴ Расплав NaCl „провоцирует“ образование кристобалита в местах его контакта с аморфным SiO₂. В чистом опале при этих температурах кристобалит, как правило, не образуется.

а не на их поверхности, как это имело место, например, в опале при молекулярном наслаивании в нем TiO₂ [14] и образовании композита опал-эрбий [15].

После измерения теплопроводности образцов № 1–3 нанокompозитов опал + NaCl (рис. 2) из них был вымыт NaCl, вновь измерена теплопроводность (кривые 1'–3' на рис. 2) и проведены рентгеноструктурные исследования (рис. 4). Далее образцы № 1–3, из которых вымыт NaCl, обозначаются как № 1'–3'.

На рис. 4 для примера приведены дифрактометрические кривые интенсивности для двух граничных случаев: образцов опалов № 1' и 3'. Из анализа этих данных можно получить интересные сведения о „вымытых“ образцах нанокompозитов.

1) После вымывания NaCl из образца № 1 мы получили рентгенограмму для образца № 1', полностью соответствующую α -кристобалиту с усиленным рефлексом 200, что может быть связано со слабой текстурой.

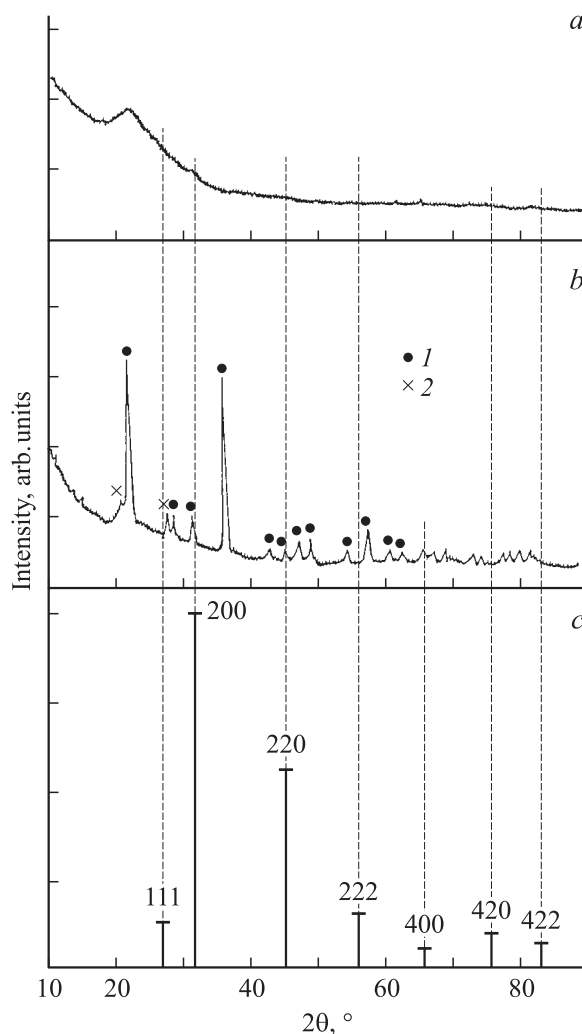


Рис. 4. Дифрактометрические кривые интенсивностей для образцов № 3' (а) и 1' (б), полученных после вымывания NaCl из образцов нанокompозитов № 3 и 1, и для объемного кристалла NaCl (с). 1, 2 — рефлексы, характерные для кристобалита и тримита соответственно.

На этой дифрактограмме выявилась небольшая примесь α -тридимита.

При сравнении интенсивностей рефлексов α -кристобалита в образце № 1' и искусственной смеси аморфного опала и α -кристобалита было оценено содержание кристобалита в образце № 1'. Оно оказалось равным $\sim 5\%$.

2) В образце опала № 3' следов кристобалита не обнаружено. Рентгенограмма образца № 3' соответствовала рентгенограмме чистого опала [16,17].

3) В образцах № 1' и 3' не обнаружено также следов NaCl. Данный факт указывает на то, что в образцах нанокompозитов № 1 и 3 пустоты, заполненные NaCl, связаны между собой с помощью открытых (но также заполненных NaCl) каналов, а закрытых пор, заполненных NaCl, которые могли бы образоваться в нанокompозитах при высокотемпературном технологическом процессе, в этих образцах нет.

Таким образом, на основании представленных выше данных рентгеноструктурного анализа образцов № 1–3 нанокompозитов опал + NaCl можно сделать заключение, что обнаруженное нами различие в величинах теплопроводности этих образцов (особенно сильное в области низких температур) коррелирует с наличием в них кристобалитной пленки в приповерхностном слое аморфных сфер SiO₂ опала. Чем больше в образцах кристобалитной фазы, тем выше их теплопроводность.

Однако пока остается неясным, какие же конкретные физические процессы, связанные с наличием в нанокompозитах кристобалитной пленки, ответственны за обнаруженный эффект.

На этот вопрос мы попытаемся ответить в следующем разделе после проведения анализа полученных экспериментальных данных.

3. Обсуждение экспериментальных результатов

Экспериментальные данные для эффективной теплопроводности $\kappa_{\text{eff}}^{\text{ph}}$ нанокompозитов опал + NaCl (образцы № 1–3) и теплопроводности соответствующих им матриц опалов κ_{ph} (образцы № 1'–3') представлены на рис. 1 и 2. Теплопроводности образцов № 1' и 2' из-за наличия в них кристобалита ($\sim 5\%$ в образце № 1' и меньшего количества в образце № 2') больше теплопроводности чистого опала [16,17]. Теплопроводность образца № 3', в котором отсутствует примесь кристобалита, близка к величине, полученной для чистого опала.

Как уже отмечалось, теплопроводность опала в основном определяется качеством тепловых контактов между сферами аморфного SiO₂ [9]. В чистом опале контакты близки к точечным и его теплопроводность имеет небольшую величину (как и в случае образца № 3'). Из-за появления пленки кристобалита в образцах № 1' и 2' происходит увеличение площади контакта и теп-

лопроводность этих образцов может возрасти, что и наблюдается в эксперименте (рис. 2).

Однако необходимо отметить, что и при повышенных значениях теплопроводности опалов (образцы № 1' и 2') для нанокompозитов (образцы № 1 и 2) сохраняется условие а, рассмотренное в разделе 1: теплопроводность наполнителя значительно больше теплопроводности матрицы (опала).

Для анализа поведения теплопроводности NaCl, помещенного в регулярно расположенные пустоты монокристаллического опала ($\kappa_{\text{ph}}^{\text{op}}$), необходимо выделить $\kappa_{\text{ph}}^{\text{op}}$ из измеренной теплопроводности $\kappa_{\text{eff}}^{\text{ph}}(T)$ нанокompозита. Для этого нужно выбрать подходящую теоретическую формулу, описывающую поведение теплопроводности композитов. В литературе приводится достаточно много таких формул [4,18–22]. Чаще всего они дают хорошее качественное описание поведения $\kappa_{\text{eff}}(T)$ композитов, но выполненные с их помощью количественные расчеты не всегда совпадают между собой.

Учитывая необходимость сравнения поведения теплопроводности различных наполнителей в нанокompозитах на основе опалов, мы остановили свой выбор на формуле Литовского [22], которая дает достаточно хорошие результаты для большого числа стандартных композитов. Ранее формулу Литовского мы использовали для обчета данных по теплопроводности чистого опала [16] (для учета его пористости) и нанокompозитов опал + PbSe [17] и опал + HgSe [7].

Согласно [22],

$$\kappa_{\text{eff}}/\kappa_{\text{mat}} = (1 - P)(1 - P)^{1/2} + P^{1/4}v, \quad (1)$$

где κ_{eff} и κ_{mat} — соответственно теплопроводности композита и матрицы, P — пористость материала,

$$v = \kappa_{\text{por}}/\kappa_{\text{mat}}. \quad (2)$$

В нашем случае через κ_{por} и P обозначены соответственно теплопроводность NaCl, расположенного в пустотах первого порядка матрицы опала, и его количество в матрице. $P = 0.26$ для образцов № 1 и 2 и 0.208 для образца № 3. В качестве матриц в исследованных нанокompозитах опал + $x\%$ NaCl выступают аморфные сферы с пленкой кристобалита (образцы № 1' и 2', рис. 2) и без нее (образец № 3', рис. 2) с учетом того, что пустоты первого порядка образцов опалов заполнены полностью (образцы № 1 и 2) и частично (образец № 3) хлористым натрием [22].

Данные для $\kappa_{\text{por}} = \kappa_{\text{ph}}^{\text{op}}$ NaCl, находящегося в пустотах опала, полученные с помощью формул (1), (2), представлены на рис. 5. Из этого рисунка видно, что значения $\kappa_{\text{ph}}^{\text{op}}(T)$, соответствующие образцам № 1–3, по-прежнему сильно различаются (как это наблюдалось и для $\kappa_{\text{eff}}^{\text{ph}}(T)$ этих же образцов).

Таким образом, можно констатировать, что при расчетах $\kappa_{\text{ph}}^{\text{op}}(T)$ по формулам (1), (2) наличие кристобалита в образцах матрицы не приводит к существенному

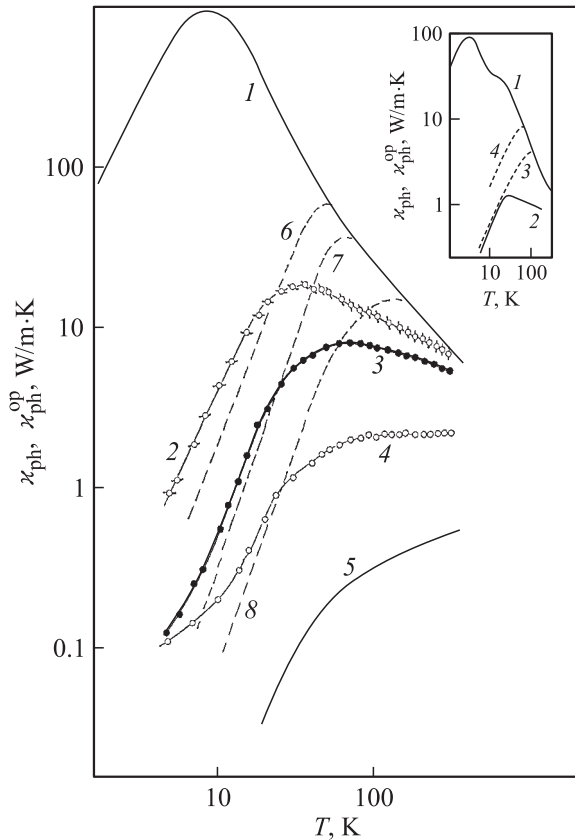


Рис. 5. Температурные зависимости теплопроводности. 1 — κ_{ph} монокристаллического NaCl [13], 2–4 — $\kappa_{\text{ph}}^{\text{op}}$ соответственно для образцов № 1–3, 5 — „минимальная“ теплопроводность для объемного кристаллического NaCl [23], 6–8 — теплопроводности для объемного NaCl при условии, что средняя скорость звука $\bar{v} \sim \text{const}$, а длины свободного пробега фононов l соответственно равны 800, 400 и 100 Å (схему расчета для кривых 6–8 см. в тексте). На вставке — данные работы [7] для нанокompозита опал + HgSe. 1 — температурная зависимость теплопроводности объемного образца HgSe, 2 — $\kappa_{\text{ph}}^{\text{op}}$ HgSe, введенного в решетку пустот первого порядка опала. Штриховые кривые — расчет теплопроводности объемного HgSe при $\bar{v} \sim \text{const}$ и значениях l , равных 100 (3) и 300 Å (4).

изменению ее величины и температурной зависимости (ср. $\kappa_{\text{eff}}^{\text{ph}}(T)$ на рис. 2 с $\kappa_{\text{ph}}^{\text{op}}(T)$ на рис. 5 для образцов № 1–3). Это, по-видимому, происходит вследствие того, что тепловой поток в рассматриваемых нанокompозитах распространяется преимущественно по материалу наполнителя (NaCl), а вклад в $\kappa_{\text{eff}}(T)$ от теплопроводности матрицы незначителен.

Если все же продолжать считать, что различие в величинах $\kappa_{\text{ph}}^{\text{op}}(T)$ (и $\kappa_{\text{eff}}^{\text{ph}}(T)$) образцов № 1–3 связано с наличием кристобалитной пленки в приповерхностных слоях аморфных сфер SiO₂ матрицы опала, необходимо предложить какой-то другой физический механизм, который мог бы объяснить полученные экспериментальные результаты.

Рассмотрим более подробно поведение $\kappa_{\text{ph}}^{\text{op}}(T)$ исследованных образцов (рис. 5).

Представленные на рис. 5, кривые $\kappa_{\text{ph}}^{\text{op}}(T)$ для образцов № 1–3 можно разбить на три температурные области: область низких температур (5–20 К); область высоких температур (~ 50–300 К) и переходная область (~ 20–50 К).

Мы будем анализировать зависимости $\kappa(T)$ в первых двух областях. Рассмотрим сначала область низких температур (5–20 К).

Как уже отмечалось выше, в нанокompозите опал + HgSe [7] при 100% заполнения пустот первого порядка опала селенидом ртути теплопроводность HgSe в опале ($\kappa_{\text{ph}}^{\text{op}}(T)$) при низких температурах ($T < 20$ К) определялась граничным рассеянием фононов на „шейках“ (~ 100 Å) рупорообразных каналов, соединяющих заполненные HgSe октаэдрические и тетраэдрические пустоты опала (кривая 2 на вставке к рис. 5). При этом длина свободного пробега фононов l при $T < 20$ К была больше толщины „шейки“ рупорообразного канала.

По аналогии с нанокompозитом опал + HgSe такое же поведение $\kappa_{\text{ph}}^{\text{op}}(T)$ при низких температурах можно, по-видимому, ожидать и в нанокompозите опал + NaCl.

Исходя из этого различие в величинах $\kappa_{\text{ph}}^{\text{op}}(T)$ образцов № 1–3 нанокompозитов опал + NaCl при $T < 20$ К можно попытаться связать с наличием в них разных по толщине каналов (и „шеек“ в них), которые могут образоваться из-за появления в приповерхностных слоях аморфных сфер SiO₂ опала различных по толщине (d_1) пленок кристобалита. Тогда размеры новых „шеек“ (d) в образцах № 1–3 в зависимости от концентрации в них кристобалита будут составлять $d = d_1 + d_2$, где d_2 — размер „шейки“ в канале опала, заполненном NaCl. По аналогии с [7] будем считать, что величина $d_2 \approx 100$ Å и одинакова в образцах № 1–3. Значение d_1 для образца № 1 будет больше, чем для образца № 2, а в образце № 3 оно равно нулю (рис. 3).

Возможность образования новых „расширенных“ каналов в образцах № 1 и 2 нанокompозита опал + NaCl подтверждается наличием близких значений теплопроводности объемных образцов NaCl, кристобалита и кристаллического кварца⁵ (рис. 6).

Суммарная теплопроводность нового канала (NaCl + кристобалит) в образцах № 1 и 2 и теплопроводность NaCl в канале образца № 3 больше, чем теплопроводность матриц (кривые 1'–3' на рис. 2); таким образом, тепловой поток в образцах № 1–3 будет распространяться преимущественно по этим каналам, а не по материалу матрицы.

⁵ К сожалению, нам не удалось обнаружить в литературе сведений о теплопроводности кристобалита для широкой области температур. Его теплопроводность при комнатной температуре [24] не сильно отличается от теплопроводности кристаллического кварца (рис. 6). Поэтому можно надеяться, что большого расхождения для величин теплопроводности кристаллического кварца и кристобалита не будет наблюдаться и в широкой области температур.

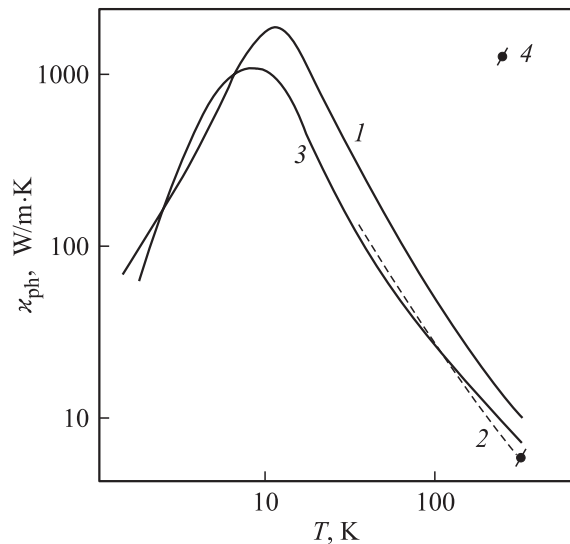


Рис. 6. Температурные зависимости теплопроводности кристаллической решетки монокристалла кварца вдоль (1) и поперек оси *c* (2) [13], монокристалла NaCl [13] (3). 4 — теплопроводность поликристаллического кристобалита [24].

Попытаемся хотя бы приблизительно оценить размеры „шеек“ в образцах № 1–3. Для этого воспользуемся стандартной формулой для теплопроводности твердых тел

$$l = 3\kappa/C_V\bar{v}, \quad (3)$$

C_V — теплоемкость при постоянном объеме, \bar{v} — средняя скорость звука, $\bar{v} = (2v_{\perp} + v_{\parallel})/3$, v_{\perp} , v_{\parallel} — соответственно поперечная и продольная скорости звука, κ — теплопроводность.

Для расчета мы воспользовались данными для $l(T)$, которые были получены для NaCl в [11] (см. рис. 5 работы [11]).

При определенных температурах величина l может оказаться сравнимой с размерами „шеек“ d в образцах № 1–3. При дальнейшем понижении температуры ее можно считать постоянной ($l = d$), а поскольку \bar{v} слабо зависит от температуры, κ в (3) (в нашем случае $\kappa = \kappa_{ph}^{op}$) будет уменьшаться с понижением температуры так же, как $C_V(T)$.

На рис. 5 штриховыми кривыми представлены полученные по описанной выше схеме зависимости $\kappa_{ph}^{op}(T)$ для случаев $l = \text{const} = 800$ (6), 400 (7) и 100 Å (8). Лучшее всего с этими кривыми совпадают полученные экспериментально зависимости $\kappa_{ph}^{op}(T)$ для образцов № 1–3 соответственно. Таким образом, подтверждается отмеченная раньше тенденция роста величины $\kappa_{ph}^{op}(T)$ с увеличением толщины „шеек“ в образцах.

Судить о точных размерах „шеек“ на основании приведенных на рис. 5 данных не вполне корректно, поскольку расчетные значения теплопроводности $\kappa_{ph} = \kappa_{ph}^{op}$ для низких температур получены с помощью упрощен-

ной формулы. Можно говорить лишь о качественном совпадении эксперимента и расчета.

Возникает вопрос: не связано ли различие в величине $\kappa_{ph}^{op}(T)$ (и $\kappa_{eff}^{ph}(T)$) исследованных нами образцов № 1–3 с простым вкладом в нее в случае образцов № 1 и 2 теплопроводности второй фазы (кристобалита). Оценки, проведенные по формулам (1)–(3), показали, что этот вклад незначителен. Так, если предположить, что наполнитель (NaCl + пленка кристобалита с близкими значениями теплопроводности) занимает в опале 31% (5% кристобалита — наибольшая концентрация в образце № 1), то κ_{ph}^{op} при 10 К в образце № 1 будет равна 4.07 W/m·K (при 26% заполнения пустот опала NaCl в этом образце κ_{ph}^{op} при 10 К равна 4.21 W/m·K). Это обстоятельство еще раз указывает на то, что различие в теплопроводности $\kappa_{ph}^{op}(T)$ образцов № 1–3 в основном связано с граничным рассеянием фононов на „шейках“ рупорообразных каналов с разными размерами, которые образуются в этих образцах в процессе их получения.

Теперь рассмотрим поведение $\kappa_{ph}^{op}(T)$ для образцов № 1–3 нанокомпозитов опал + NaCl в области высоких температур (~ 50 – 300 К).

Для этой области температур l значительно меньше размеров „шеек“ рупорообразных каналов, заполненных NaCl, в образце № 3 и новых комбинированных „шеек“ в образцах № 1 и 2, а $\kappa_{ph}^{op}(T)$ для всех трех образцов меньше теплопроводности объемного NaCl. Такую же картину мы наблюдали в [7] для HgSe, находящегося в пустотах опала.

При $T > 50$ К теплопроводность NaCl в опале для образцов № 1 и 2 ведет себя почти так же, как и в объемном NaCl с дефектами. В образце № 3 (и частично в образцах № 1 и 2) могут появиться и специфические дефекты, отсутствующие в объемных образцах: вакансии — разрывы в решетке наполнителя; поверхностные дефекты; дефекты, обусловленные напряжениями в матрице наполнителя и т. д.

В заключение на основании проведенного исследования можно сделать следующие основные выводы об особенностях поведения теплопроводности NaCl, помещенного в регулярно расположенные нанопустоты первого порядка монокристаллического опала (нанокомпозит опал + 80–100% NaCl).

1) Решеточная теплопроводность NaCl (κ_{ph}^{op}), находящегося в пустотах опала, во всем исследованном интервале температур (5–300 К) оказалась значительно меньше теплопроводности кристаллической решетки объемного NaCl.

2) При $T > 50$ К такое поведение $\kappa_{ph}^{op}(T)$ объясняется наличием стандартных и специфических дефектов, возникающих в NaCl, расположенном в пустотах опала.

3) При $T < 20$ К $\kappa_{ph}^{op}(T)$ определяется граничным рассеянием фононов на „шейках“ рупорообразных каналов, соединяющих заполненные NaCl октаэдрические и тетраэдрические пустоты первого порядка опала. Величина κ_{ph}^{op} в этой области температур существенно зависит

от размеров имеющихся в образцах „шеек“, толщины которых связаны с количеством кристобалита, образующегося в приповерхностных слоях аморфных сфер SiO_2 опала во время технологического процесса получения нанокompозита опал + NaCl. Такое поведение $\chi_{\text{ph}}^{\text{op}}(T)$ возможно лишь при наличии регулярного расположения „шеек“ в объеме образца, что имеет место в решетке наполнителя в нанокompозите на основе монокристаллического опала.

Необходимо отметить, что объяснение результатов, полученных при изучении теплопроводности нанокompозита опал + NaCl в настоящей работе, несколько отличается от интерпретации результатов, полученных нами для этого нанокompозита в [11]. Как уже отмечалось ранее [1], при исследовании теплопроводности опалов и нанокompозитов на их основе по мере накопления нового экспериментального материала иногда приходится отказываться от выдвинутых ранее заключений и схем и давать иную интерпретацию экспериментальных данных, что вполне оправдано при проведении исследований на новых нестандартных и достаточно сложных объектах.

Список литературы

- [1] В.Н. Богомолов, Н.Ф. Картенко, Д.А. Курдюков, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, Н.В. Шаренкова, Х. Мисиорек, А. Ежовский. ФТТ **45**, 5, 910 (2003).
- [2] А.Э. Алиев, Н.Х. Ахмеджанова, В.Ф. Криворотов, И.Н. Холманов, А.А. Фридман. ФТТ **45**, 1, 60 (2003).
- [3] J.O. Sofo, G.D. Mahan. Phys. Rev. B **62**, 4, 2780 (2000).
- [4] J.D. Albrecht, P.A. Knipp, T.L. Reinecke. Phys. Rev. B **63**, 134 303 (2001).
- [5] 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).
- [6] В.Н. Богомолов, Т.М. Павлова. ФТП **29**, 5–6, 826 (1995).
- [7] 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).
- [8] В.В. Ратников. ФТТ **39**, 5, 956 (1997).
- [9] В.Н. Богомолов, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, Х. Мисиорек, А. Ежовский. ФТТ **44**, 1, 175 (2002).
- [10] C. Schmidt. Cryogenics **15**, 17 (1975).
- [11] 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. ФТТ **41**, 2, 348 (1999).
- [12] A. Jezowski, J. Mucha, G. Pompe. J. Phys. D: Appl. Phys. **20**, 1500 (1987).
- [13] Теплопроводность твердых тел. Справочник / Под ред. А.С. Охотина. Энергоатомиздат, М. (1984). 320 с.
- [14] С.Г. Романов, А.В. Фокин, К.Х. Бамамуратов. Письма в ЖЭТФ **58**, 11, 883 (1993).
- [15] Г.Н. Алиев, В.Г. Голубев, А.А. Дукин, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, Л.М. Сорокин, Дж. Хатчисон. ФТТ **44**, 12, 2125 (2002).
- [16] В.Н. Богомолов, Д.А. Курдюков, Л.С. Парфеньева, А.В. Прокофьев, С.М. Самойлович, И.М. Смирнов, Я. Муха, Х. Мисерек. ФТТ **39**, 2, 392 (1997).

- [17] 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).
- [18] Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Энергия, Л. (1974). 264 с.
- [19] K.W. Garrett, H.M. Rosenberg. J. Phys. D: Appl. Phys. **7**, 1247 (1974).
- [20] R.E. Meredith, C.W. Tobias. J. Appl. Phys. **31**, 1270 (1960).
- [21] J.C. Maxwell. A Treatise on Electricity and Magnetism. Dover, N.Y. (1954). P. 435.
- [22] Е.Я. Литовский. Изв. АН СССР. Неорган. Материалы **16**, 3, 559 (1980).
- [23] D.G. Cahill, S.K. Watson, R.O. Pohl. Phys. Rev. B **46**, 10, 6131 (1992).
- [24] M. Kunugi, N. Soda, H. Sawa, A. Konishi. J. Am. Cer. Soc. **55**, 11, 580 (1972).