

Теплопроводность кристаллического хризотилового асбеста

© Ю.А. Кумзеров, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, 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 9 апреля 2002 г.)

В интервале температур 5–300 К измерена теплопроводность кристаллического хризотилового асбеста, состоящего из полых трубчатых волокон $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Обсуждается возможность использования этого материала в качестве диэлектрической матрицы для исследования теплопроводности тонких нитей, образующихся при введении металлов или полупроводников в каналы „трубок“ кристаллического хризотилового асбеста.

Работа выполнена в рамках соглашения между Российской и Польской академиями наук при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-17657).

В последние годы с целью создания и изучения фундаментальных физических свойств новых материалов для современной техники и нанoeлектроники в ведущих лабораториях Европы, США и Японии начали широко проводиться исследования физических свойств небольших частиц металлов и полупроводников в виде кластеров, кластерных кристаллов, сверхтонких нитей и нанокмозитов [1,2].

Как правило, исследование физических свойств этих объектов в свободном состоянии не представляется возможным. Для этого их вводят в нанопоры или тонкие каналы различных диэлектрических пористых матриц: пористых стекол, цеолитов, опалов, асбестов.

В настоящей работе нас будет интересовать диэлектрическая матрица кристаллического хризотилового асбеста.

Хризотилловый асбест — волокнистый минерал группы серпентина, водный силикат магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, отвечающий следующему химическому составу, который может варьироваться в зависимости от того или иного месторождения: $SiO_2 \sim 37\text{--}44\%$, $MgO \sim 39\text{--}44\%$, H_2O (связанная вода) $\sim 12\text{--}15\%$. В качестве примесей в нем могут присутствовать Fe, Al, Ca, Ni, Mn, Na.

Хризотилловый асбест имеет очень интересную нестандартную кристаллическую структуру. Он состоит из структурных слоев, которые ограничены с внутренней стороны кремнекислородной сеткой, а с внешней — сеткой, отвечающей гидроокиси магния [2–5] (рис. 1, *a*). Поскольку размеры внутренней сетки меньше, чем внешней, слои хризотилового асбеста стремятся свернуться в цилиндры (трубки) с кремнекислородным слоем на внутренней стороне. Такие трубки имеют внешние диаметры $d_1 \sim 300\text{--}500 \text{ \AA}$ и внутренние диаметры $d_2 \sim 20\text{--}150 \text{ \AA}$ [2,4] (рис. 1, *b, c*). Пространство между трубками (обозначенное цифрой 1 на рис. 1, *b*) обычно бывает заполнено аморфной массой материала трубок. В целом кристаллическая решетка слоев асбеста относится к моноклинной системе [4,6–14] и имеет сле-

дующие параметры: $a = 5.30 \text{ \AA}$, $b = 9.10 \text{ \AA}$, $c = 7.32 \text{ \AA}$, $\beta = 93^\circ$ [14]. Ось a направлена вдоль каналов трубок (рис. 1, *d*). Упаковка самих трубок близка к гексагональной [2].

Пористость хризотилового асбеста (отношение объема пустот каналов к общему объему образца) составляет $\sim 5\text{--}6\%$ [2]. Прямое наблюдение пористой структуры хризотилового асбеста с помощью электронной микроскопии было проведено в [14].

Внутренние каналы трубок хризотилового асбеста могут заполняться под давлением расплавами Hg, Sn, Bi, In, Pb, Se, Te [2,15] и образовывать регулярные системы ультратонких параллельных нитей, которые из-за большого расстояния между ними не взаимодействуют друг с другом. В первом приближении их можно считать аналогами квантовых проволок.

За последние годы было проведено большое число исследований физических свойств таких тонких нитей металлов и полупроводников, расположенных в каналах трубок хризотилового асбеста. Исследовалось влияние размеров каналов на температуру сверхпроводящего перехода, температуры плавления и затвердевания, вольт-амперные характеристики, электросопротивление, теплоемкость и другие свойства материалов, введенных в хризотилловый асбест (см., например, [16–24]).

Физика металлических и полупроводниковых систем, близких к одномерным, вызвала большой интерес у исследователей прежде всего потому, что такие объекты обладают свойствами, принципиально отличающимися от свойств массивных материалов [1,2].

В последние годы появился интерес (в первую очередь у теоретиков) и к изучению поведения теплопроводности (κ) сверхтонких нитей (квантовых проволок). Однако экспериментальные данные о величине κ металлов и полупроводников, введенных в каналы асбестов, в литературе отсутствуют. Нет сведений и о теплопроводности (для широкой области температур) кристаллического хризотилового асбеста. Поэтому цель настоящей

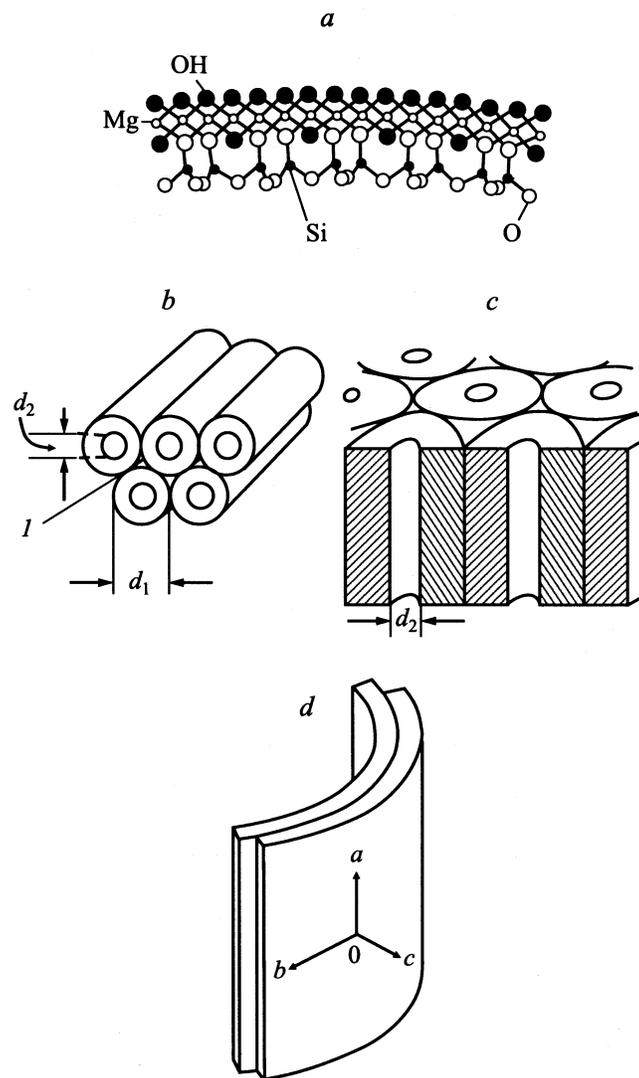


Рис. 1. *a*) Кристаллические слои, образующие структуру волокон хризотилового асбеста [5]. *b*) Система плотно упакованных трубчатых волокон хризотилового асбеста [2]: *I* — пространство между трубками асбеста. *c*) Схематическое изображение разреза трубчатых волокон хризотилового асбеста [2]. *d*) Диаграмма, иллюстрирующая характер расположения осей элементарной ячейки хризотилового асбеста по отношению к изогнутым слоям структуры [4].

работы состояла в определении величины теплопроводности кристаллического хризотилового асбеста в интервале температур 5–300 К и оценке возможности использования его в качестве диэлектрической матрицы — контейнера для исследования κ тонких нитей металлов и полупроводников, расположенных в наноканалах его трубок.

Для измерения теплопроводности был использован образец натурального „ломкого“ хризотилового асбеста из узбекистанского месторождения. Размер образца составлял $5.5 \times 6.5 \times 12$ мм. Внутренние и внешние диаметры трубок в нем были равны $d_2 \sim 50 \text{ \AA}$ и $d_1 = 300 \text{ \AA}$.

Перед измерением κ для удаления возможной воды из каналов трубок образец отжигался на воздухе при температуре $\sim 150^\circ\text{C}$. При этой температуре потеря „связанной воды“ в образце не происходило [25]. После отжига на торцы образца наносился тонкий слой лака, который препятствовал проникновению атмосферной влаги в каналы трубок асбеста при монтаже образца в измерительной установке. Измерение теплопроводности асбеста проводилось в интервале температур 5–300 К на установке, аналогичной использованной в [26].

Полученные экспериментальные результаты для κ кристаллического хризотилового асбеста представлены на рис. 2. Хризотил является изолятором, поэтому измеренная в эксперименте κ является теплопроводностью кристаллической решетки κ_{ph} ($\kappa = \kappa_{\text{ph}}$).

Необходимо отметить две особенности, обнаруженные на зависимости $\kappa(T)$ хризотилового асбеста: 1) наличие максимума теплопроводности при достаточно высокой температуре (~ 150 К), 2) относительно небольшую величину κ при низких температурах ($T \lesssim 20\text{--}30$ К).

На рис. 3 для сравнения с полученными нами значениями κ кристаллического хризотилового асбеста (кривая 1) приведены литературные данные для κ_{ph} монокристаллов MgO [27] (кривая 2) и SiO₂ [28] (кривая 3) (основных „составляющих“ хризотилового асбеста Mg₃Si₂O₅(OH)₄), а также данные для теплопроводности волокнистого асбеста (асбестовой ваты) [29]

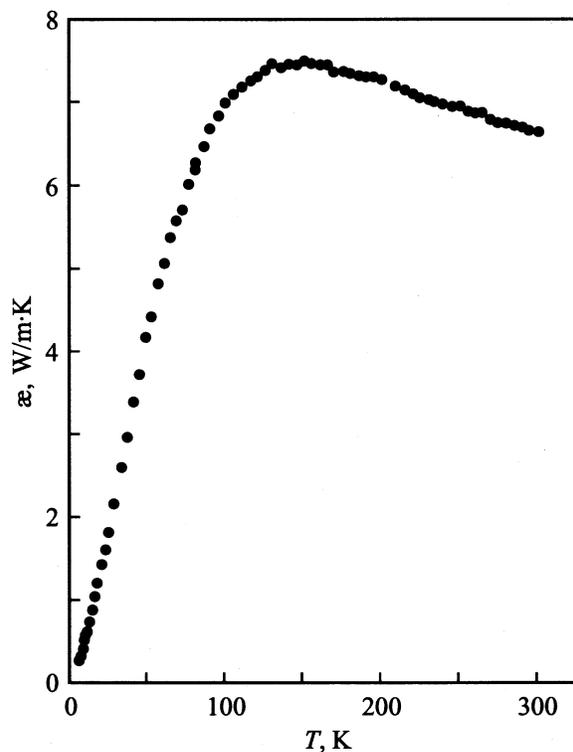


Рис. 2. Зависимость теплопроводности кристаллического хризотилового асбеста от температуры. Тепловой поток направлялся вдоль трубок асбеста (вдоль направления *a*).

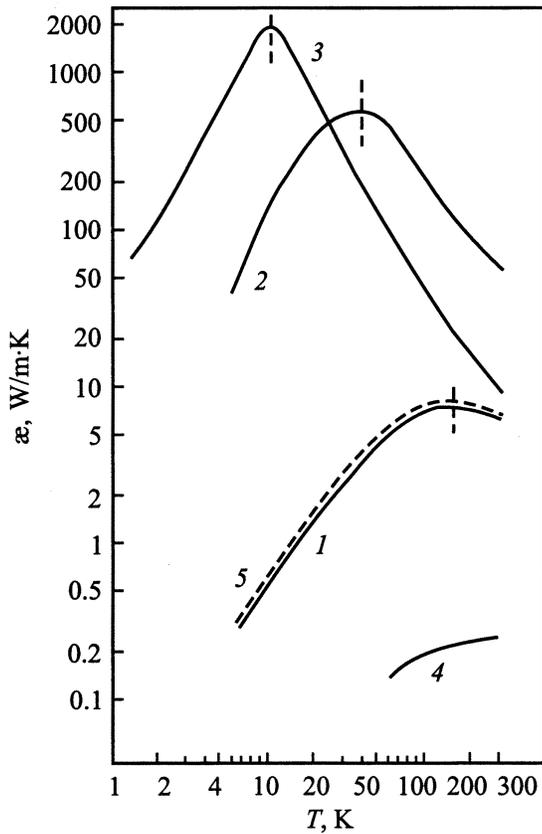


Рис. 3. Зависимость теплопроводности от температуры кристаллического хризотилового асбеста (1), монокристаллов MgO [27] (2), SiO₂ (в направлении оси *c*) [28] (3) и волокнистого асбеста (асбестовой ваты) [29] (4). 5 — теплопроводность кристаллического хризотилового асбеста с учетом пористости образца. Вертикальными штриховыми линиями на кривых отмечена температура максимума соответствующих материалов.

(кривая 4). Кривая 5 получена на основании данных для кристаллического хризотилового асбеста, рассчитанных по формуле из работы [30], учитывающей пористость исследованного нами образца, которая была равна ~ 5%.

Появление максимума на зависимости $\kappa(T)$ кристаллического хризотилового асбеста при достаточно высоких температурах по сравнению, например, с монокристаллами MgO и SiO₂ (рис. 3) можно качественно объяснить за счет размерного эффекта, когда длина свободного пробега фононов становится сравнимой с толщиной стенки трубки асбеста. Для исследованного нами образца эта толщина равна ~ 100–125 Å. К сожалению, нам не удалось найти в литературе данных для скорости звука \bar{v} и теплоемкости $C_v(T)$ для кристаллического хризотилового асбеста, поэтому мы не смогли рассчитать длину свободного пробега l для этого материала по известной формуле

$$l = \frac{3\kappa_{ph}}{C_v\bar{v}}. \quad (1)$$

На рис. 4 мы провели качественное сравнение поведения κ_{ph} для хризотилового асбеста (кривая 1) и монокристалла NaCl при наличии у последнего размерного эффекта, когда $l = \text{const} = 100 \text{ \AA}$ [31] (см. кривые 3 и 4). Там же представлены данные для κ_{ph} монокристалла SiO₂ [28] (кривая 2). Однако окончательно вывод об определяющей роли в зависимости $\kappa(T)$ размерного эффекта в кристаллическом хризотиловом асбесте можно будет сделать после того, как для него будут получены экспериментальные данные по $C_v(T)$ и \bar{v} .

На основании сравнения полученных нами данных для зависимости $\kappa(T)$ кристаллического хризотилового асбеста с имеющимися в литературе данными для теплопроводности чистых металлов и некоторых полупроводников [28] мы предположили, что кристаллический хризотилловый асбест можно использовать в достаточно широкой области температур (там, где величина κ асбеста на несколько порядков меньше κ материалов-наполнителей) в качестве диэлектрической матрицы для исследования теплопроводности тонких нитей металлов и полупроводников, введенных в каналы его трубок. Подтвердится ли это предположение, покажут дальнейшие эксперименты, которые начаты в наших лабораториях.

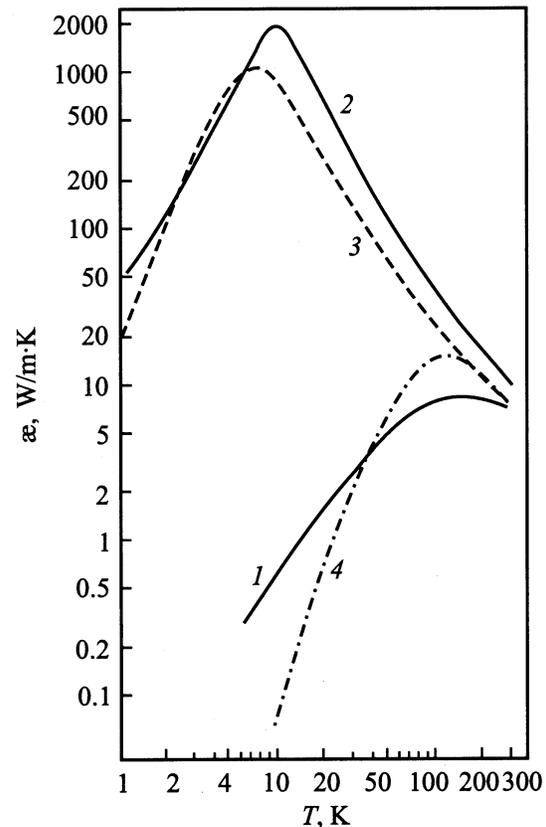


Рис. 4. Зависимости теплопроводности от температуры кристаллического хризотилового асбеста (1), монокристаллов SiO₂ [28] (2) и NaCl [28] (3), а также кристаллического NaCl при $l = \text{const} = 100 \text{ \AA}$ [31] (4).

Список литературы

- [1] В.Н. Богомолов, Ю.А. Кумзеров. Препринт ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР № 971. Л. (1985). 59 с.
- [2] Yu.A. Kumzerov. Nanostructured Films and Coatings / Ed. Gan-Moog Chow, I.A. Ovid'ko, T. Tsakalakos. Nato Science Series 3. High Technology. Kluwer Academic Publ., Dordrecht–Boston–London (2000). V. 78. P. 63.
- [3] В.В. Бехтерев, В.И. Соломонов. Неорган. материалы **31**, 4, 567 (1995).
- [4] У.Л. Брэгг, Г.Ф. Кларингбулл. Кристаллическая структура минералов. Мир, М. (1967). 389 с.
- [5] В.Н. Богомолов. УФН **124**, 1, 171 (1978).
- [6] В.Е. Warren, W.L. Bragg. Z. Kristallogr. **76**, 201 (1930).
- [7] В.Е. Warren, K.W. Herring. Phys. Rev. **59**, 925 (1941).
- [8] E. Aruya. Mineral. Mag. **27**, 188 (1945).
- [9] N.N. Padurow. Acta Cryst. **3**, 200 (1950).
- [10] E.J.W. Whittaker. Acta Cryst. **9**, 855 (1956).
- [11] G.W. Brindley. X-ray identification of crystal structures of clay minerals. Mineralogical Society, London (1952). Ch. 2.
- [12] H. Jagodzinski, G. Kunze. Die Rollschichtenstruktur des chrysolite, Neues Jahrbuch für Mineralogie (1954). P. 134.
- [13] J.E.W. Whittaker, J. Zussmann. Mineral. Mag. **31**, 107 (1956).
- [14] K. Yada. Acta Cryst. **23**, 704 (1967).
- [15] В.Н. Богомолов. ФТТ **13**, 3, 815 (1971).
- [16] В.Н. Богомолов, В.К. Кривошеев, Ю.А. Кумзеров. ФТТ **13**, 5, 3720 (1971).
- [17] В.Н. Богомолов, В.К. Кривошеев. ФТТ **14**, 4, 1238 (1972).
- [18] В.Н. Богомолов, Ю.А. Кумзеров. Письма в ЖЭТФ **21**, 7, 434 (1975).
- [19] V.N. Bogomolov, E.V. Kolla, Yu.A. Kumzerov, N.M. Okuneva, V.N. Prigodin. Solid State Commun. **35**, 4, 363 (1980).
- [20] В.Н. Богомолов, Б.Е. Квятковский, Е.В. Колла, С.А. Кти-торов, Ю.А. Кумзеров, Н.М. Окунева. ФТТ **23**, 7, 2173 (1981).
- [21] В.Н. Богомолов, Ю.А. Кумзеров, В.А. Пименов. ФТТ **23**, 8, 2506 (1981).
- [22] V.N. Bogomolov, E.V. Kolla, Yu.A. Kumzerov. Solid State Commun. **46**, 2, 159 (1983).
- [23] V.N. Bogomolov, E.V. Kolla, Yu.A. Kumzerov. Solid State Commun. **46**, 5, 383 (1983).
- [24] В.Н. Богомолов, К.В. Колла, Ю.А. Кумзеров. Письма в ЖЭТФ **41**, 1, 28 (1985).
- [25] Л.А. Дробышев, Я.Я. Говорова. Кристаллография **16**, 3, 544 (1971).
- [26] A. Jezowski, J. Mucha, G. Pompe. J. Phys. D: Appl. Phys. **7**, 1247 (1974).
- [27] I.P. Morton, M.F. Lewis. Phys. Rev. B **3**, 2, 552 (1971).
- [28] Теплопроводность твердых тел. Справочник / Под ред. Ф.С. Охотина. Энергоатомиздат, М. (1984). 320 с.
- [29] Теплофизические свойства материалов при низких температурах. Справочник. Машиностроение, М. (1982). 216 с.
- [30] Е.Я. Литовский. Изв. АН СССР. Неорг. материалы **16**, 3, 559 (1980).
- [31] 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).