

## Рассеяние фононов на границах малых кристаллов, помещенных в диэлектрическую матрицу 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 25 апреля 2002 г.  
В окончательной редакции 23 мая 2002 г.)

В интервале 5–300 К измерена теплопроводность пористого стекла с хаотически распределенными сообщающимися каналами размером  $\sim 70 \text{ \AA}$  (пористость стекла  $\sim 25\%$ ), а также теплопроводность композита пористое стекло + NaCl. В композите NaCl заполнял 1/4 пор, имеющихся в стекле. Полученные экспериментальные результаты для теплопроводности композита удалось объяснить лишь в предположении рассеяния фононов на границах нанокристаллов NaCl, введенных в каналы пористого стекла.

Работа выполнена в рамках соглашения между Российской и Польской академиями наук при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 02-02-17657 и 00-02-16883).

В последние годы в ведущих лабораториях мира интенсивно проводятся исследования физических свойств небольших частиц металлов и полупроводников, введенных в нанопустоты или наноканалы пористых диэлектрических матриц: цеолитов, опалов, асбестов и пористых стекол. Целью таких исследований является изучение фундаментальных свойств микро- и наночастиц для возможного использования их в современной технике и нанoeлектронике [1–5].

В настоящей работе нас будут интересовать нанокompозиты на основе пористых стекол.

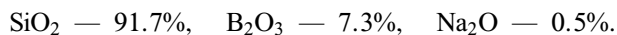
Пористое стекло — это продукт химической реакции кислот с исходным натрийборосиликатным стеклом, прошедшим специальную термообработку [6]. Состав натрийборосиликатных стекол колеблется в следующих пределах:  $\text{SiO}_2$  — 80–96%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  — 3–13%,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 0.5–1.5%. При реагировании с кислотами различной концентрации происходит вытравливание из исходного стекла окислов натрия и бора с образованием конечного продукта — пористого стекла. Размеры хаотически расположенных пор-каналов колеблются в пределах от 30 до 150  $\text{ \AA}$  [6]. Пористость (количество пор на единицу общего объема) и степень однородности пор по размерам определяются составом исходного стекла и режимами его термической обработки перед вытравливанием и в самом процессе вытравливания. Получающееся пористое стекло можно представить как совокупность тесно примыкающих друг к другу шаров  $\text{SiO}_2$  с различными диаметрами [7,8]; пространство между этими шарами (пористость) составляет в таких стеклах  $\sim 25 \div 27\%$  от объема образца.

В поры стекла можно ввести тот или иной наполнитель: металлы, полупроводники, изоляторы. Жидкости, смачивающие стекло, легко входят в его пустоты, так что введение в поры веществ, растворенных в таких жидкостях, не представляет большой сложности. Для

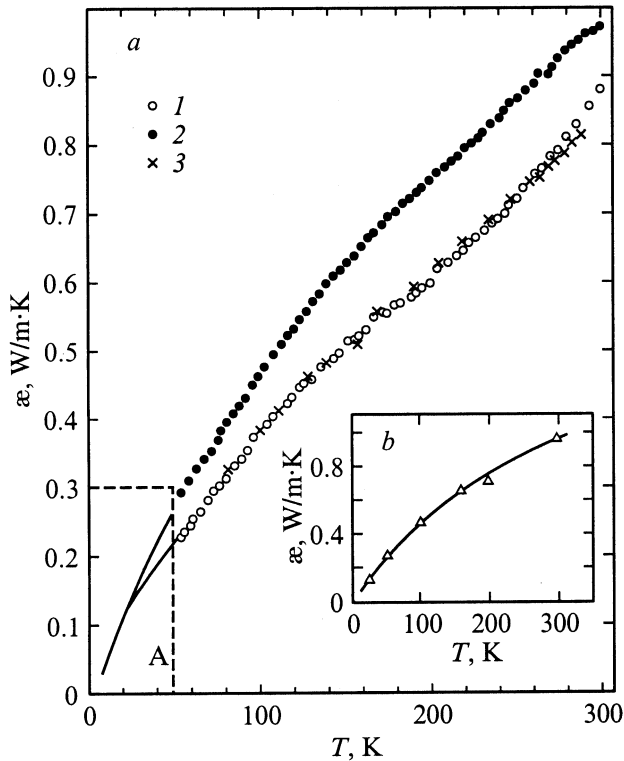
этого необходимо лишь погрузить пористое стекло в требуемый раствор и затем высушить пропитанное стекло. Для введения несмачивающих жидкостей в поры стекла используется техника высокого давления.

С помощью рассмотренных выше методик в пористые стекла вводились Ga, Hg, In, NaCl, сегнетоэлектрики и исследовались их физические свойства (изменение температур сверхпроводящего перехода, плавления и затвердевания; особенности поведения удельного электросопротивления, теплоемкости, теплопроводности, оптических характеристик, рассеяния нейтронов и т.д.) [2].

Значительный интерес для физики малых частиц представляют исследования поведения в них фононов, включая особенности рассеяния фононов на границах нанокристаллов [9], оценку роли поверхностных колебаний [10,11] и изменения фононного спектра [12,13]. К сожалению, имеется очень мало работ, посвященных исследованию теплопроводности нанокompозитов на основе пористых стекол. Мы попытались, по возможности, заполнить этот пробел и провели исследование теплопроводности нанокompозита пористое стекло + NaCl. Для измерения теплопроводности использовано пористое стекло с хаотически расположенными и достаточно однородными каналами диаметром  $\sim 70 \text{ \AA}$ , объем пор составлял  $\sim 25\%$  от объема образца. Исходное натрийборосиликатное стекло имело состав



Высушенный (после прогрева до 250°C) образец пористого стекла размером 5 × 5 × 12 mm погружался в водный раствор NaCl и находился там до полной пропитки. После пропитки образец извлекался из раствора, просушивался, макрокристаллы NaCl, образовавшиеся на его поверхности, удалялись механическим путем. Взвешивание образца до и после введения NaCl показало, что 1/4 часть объема пор образца занята NaCl.



**Рис. 1.** *a* — температурные зависимости теплопроводности пористого стекла (1), композита пористое стекло + NaCl (2) и образца композита, из которого NaCl удален путем растворения в воде (3). *b* — температурная зависимость теплопроводности композита пористое стекло + NaCl (сплошная кривая — данные (2) рис. 1, *a*) и расчет теплопроводности для этого композита по формуле (2) [15] (точки) в предположении, что  $\kappa$  нанокристаллов NaCl, расположенных в каналах пористого стекла, значительно меньше  $\kappa$  объемного монокристалла [16] из-за рассеяния фононов на границах нанокристаллов.

Измерение теплопроводности ( $\kappa$ ) проводилось в интервале температур 5–300 К на установке, аналогичной описанной в [14].

Полученные результаты для  $\kappa$  исходного пористого стекла и композита пористое стекло + NaCl представлены на рис. 1, *a* и 2. После проведения измерений  $\kappa$  композита образец был помещен в воду и введенный в него NaCl был полностью вымыт, что и показало взвешивание вымытого и просушенного образца. После тщательной просушки у него была вновь измерена  $\kappa(T)$  (от 80 до 300 К). Теплопроводности исходного и вымытого пористого стекла полностью совпали (рис. 1, *a*).

Исследовавшиеся пористое стекло и композит являются изоляторами, так что измеренная на эксперименте теплопроводность является теплопроводностью кристаллической решетки  $\kappa_{ph}$  ( $\kappa = \kappa_{ph}$ ).

Надо отметить две интересные особенности, обнаруженные нами в поведении  $\kappa(T)$  композита.

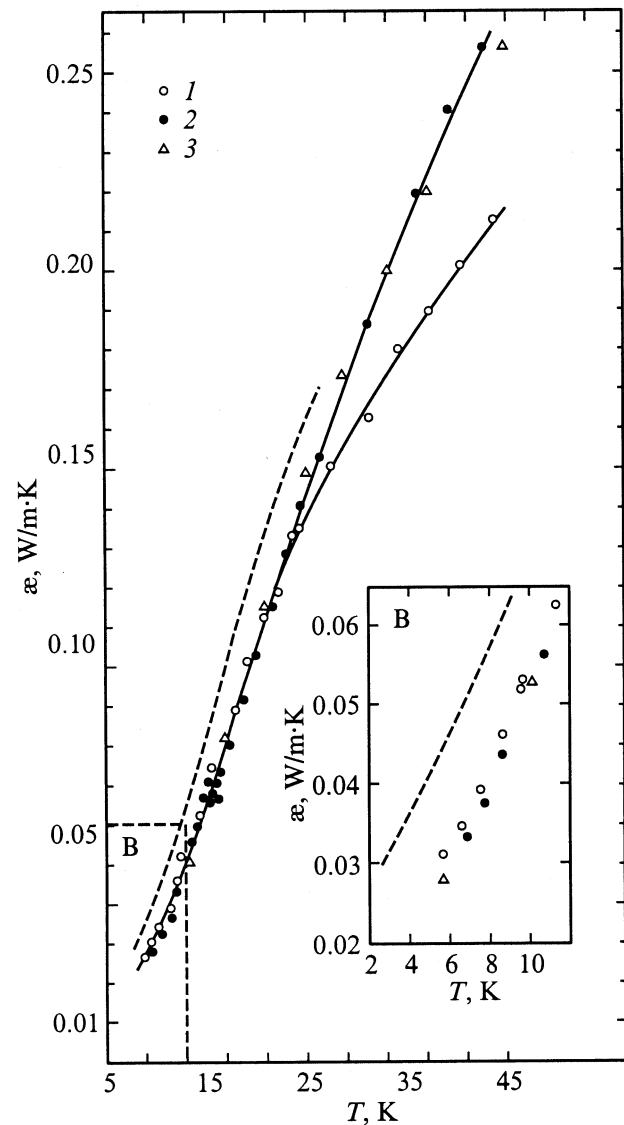
1) В интервале температур 25–300 К  $\kappa$  композита заметно превышает  $\kappa$  исходного пористого стекла,

хотя NaCl занимает в стекле всего лишь  $\sim 6\%$  от имеющих в нем пор.

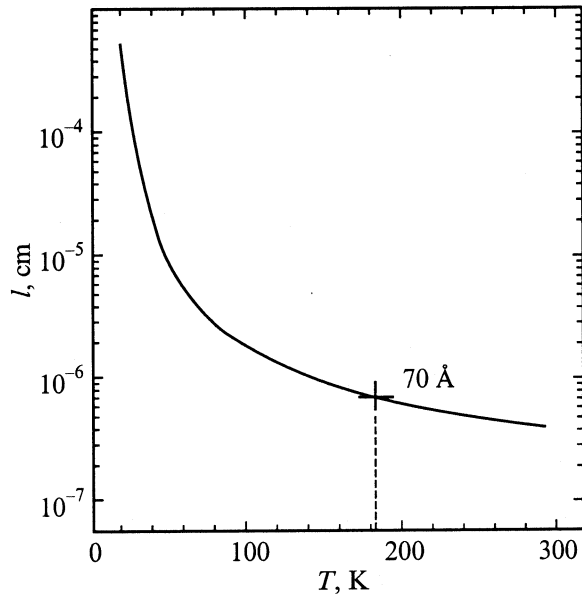
2) В интервале 5–25 К  $\kappa$  композита равна  $\kappa$  исходного пористого стекла.

Первая особенность не вызывает вопросов, хотя, конечно, интересно, что небольшое заполнение пор хлористым натрием приводит к достаточно заметному эффекту в  $\kappa$  композита.

Несколько необычно выглядит вторая особенность. Отсутствие вклада в  $\kappa$  композита от введенного в него NaCl можно было бы ожидать лишь тогда, когда



**Рис. 2.** Температурные зависимости теплопроводности пористого стекла (1) и нанокompозита пористое стекло + NaCl (2). 3 — расчет  $\kappa_{eff}$  нанокompозита по формуле (2) [15] с учетом рассеяния фононов на границах нанокристаллов, расположенных в каналах стекла. Вставка В — низкотемпературный участок. Штриховая кривая на рисунке и вставке В — расчет  $\kappa_{eff}$  по формуле (2) [15] в предположении, что теплопроводность наполнителя (NaCl) равна теплопроводности объемного монокристалла [16].



**Рис. 3.** Температурная зависимость длины свободного пробега фононов в объемных кристаллах NaCl [17].

в композите  $\kappa$  наполнителя (в нашем случае NaCl) будет  $\sim \kappa$  матрицы (пористого стекла) или намного меньше ее ( $\kappa$  наполнителя  $\lesssim \kappa$  матрицы). Объяснить обнаруженный на эксперименте эффект не удастся, если считать, что величина  $\kappa$  NaCl в стекле — такая же, как и в объемном материале. Так, например, при 5 К  $\kappa$  объемного NaCl, согласно [15], равна  $\sim 600 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ , а теплопроводность композита и матрицы, по нашим данным (рис. 1 и 2), составляет лишь  $\sim 0.03 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ .

Теплопроводность NaCl в каналах пористого стекла может быть порядка (или меньше) теплопроводности матрицы при низких температурах только при условии, что в нанокристаллах NaCl, расположенных в каналах пористого стекла, будет иметь место размерный эффект, т. е. длина свободного пробега фононов ( $l$ ) будет ограничиваться размерами нанокристаллов NaCl.

Длину свободного пробега фононов для объемного монокристалла NaCl можно оценить по (1) [17]

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

Здесь  $C_v$  — теплоемкость при постоянном объеме [18–20],  $\bar{v}$  — средняя скорость звука [21]. Результаты расчета  $l$  по (1) для монокристалла NaCl представлены на рис. 3.

Будем считать, что поперечные размеры нанокристаллов NaCl, расположенных в каналах пористого стекла, равны размерам этих каналов ( $70 \text{ \AA}$ ).<sup>1</sup> Тогда для нанокристаллов NaCl в стекле  $l$  будет равна  $70 \text{ \AA}$ , а температура максимума  $\kappa(T)$  для них придется на  $\sim 180 \text{ K}$  (рис. 3).

<sup>1</sup> Поперечные размеры нанокристаллов NaCl могут быть и меньше, чем  $70 \text{ \AA}$  [11].

По формуле (1)  $l = \text{const} = 70 \text{ \AA}$ ,  $C_v(T)$  и  $\bar{v} = \text{const}$  для области температур 180–5 К [18–21] можно рассчитать  $\kappa_{\text{ph}}(T)$  (кривая 2 на рис. 4) для нанокристаллов NaCl, находящихся в каналах пористого стекла. Если теперь воспользоваться этими значениями  $\kappa_{\text{ph}}$  для NaCl в пористом стекле, то, как видно из рис. 1, 2, 4 и таблицы, для области температур 5–35 К получим, что  $\kappa$  NaCl в каналах пористого стекла  $\lesssim \kappa$  матрицы (пористого стекла).

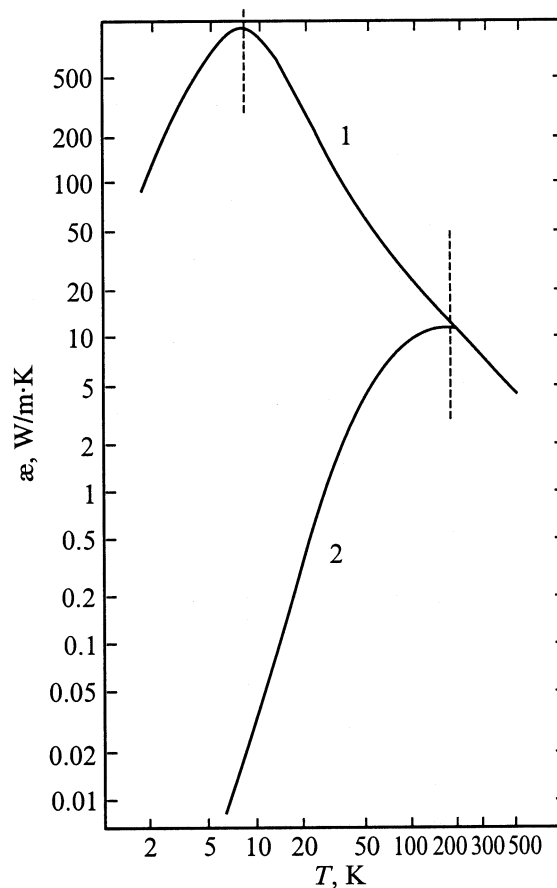
Таким образом, становится понятно, почему в интервале температур 5–35 К  $\kappa$  композита  $\approx \kappa$  матрицы.

Указанное выше качественно подтверждается и расчетами, проведенными нами для оценки величины теплопроводности композита  $\kappa_{\text{eff}}$  рассчитывалась по известной формуле (2) В.И. Оделевского [15] для стандартного композита

$$\frac{\kappa_{\text{eff}}}{\kappa_{\text{mat}}} = 1 - \frac{m}{\left(\frac{1}{1-\nu} - \frac{1-m}{3}\right)}, \quad (2)$$

где  $\nu = \frac{\kappa_{\text{fill}}}{\kappa_{\text{mat}}}$ ,  $m$  — объем, занятый материалом-наполнителем,  $\kappa_{\text{fill}}$  и  $\kappa_{\text{mat}}$  — соответственно теплопроводности наполнителя (NaCl) и матрицы (пористое стекло).

В качестве  $\kappa_{\text{fill}}$  использовались данные для объемного монокристаллического NaCl [16] и полученные нами



**Рис. 4.** Температурная зависимость теплопроводности монокристалла NaCl ( $\kappa$ ) [15] и NaCl при условии, что  $\bar{v} \approx \text{const}$ , а  $l = \text{const} = 70 \text{ \AA}$  (2).

Значение теплопроводности объемного монокристалла NaCl, нанокристаллов NaCl, расположенных в каналах пористого стекла, пористого стекла и нанокompозита пористое стекло + NaCl для области низких температур

$T$ , К	$\kappa$ композита NaCl + пористое стекло	$\kappa$ пористого стекла	$\kappa$ монокристалла NaCl [16]	$\kappa$ нанокристаллов NaCl в пористом стекле
5	0.03	0.03	600	0.004
10	0.05	0.05	900	0.032

Примечание.  $\kappa$  в единицах W/m · K.

данные для нанокристаллов NaCl, расположенных в каналах пористого стекла (кривая 2 на рис. 4).

Как видно из рис. 2, расчет при  $\kappa_{\text{fill}} = \kappa$  объемного NaCl (штриховая кривая) для области низких температур  $T < 35$  К, где, согласно эксперименту,  $\kappa$  композита равна  $\kappa$  матрицы, неудовлетворительно описывает результаты эксперимента. Напротив, достаточно хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных для всего исследованного интервала температур 5–300 К мы получили, когда в качестве  $\kappa_{\text{fill}}$  в формуле (2) использовали данные для теплопроводности нанокристаллов, расположенных в каналах пористого стекла (кривая 2 на рис. 4).

Необходимо отметить, что мы провели только качественный анализ полученных результатов. Реальная картина поведения  $\kappa$  нанокompозита на основе пористого стекла и материала, введенного в его каналы, намного сложнее. Мы рассматривали рассеяние фононов границами образца в предположении, что нанокристаллы NaCl свободны. Реально необходимо учитывать, что они не свободны, а находятся в матрице, которая сама может оказывать существенное влияние на характер поведения теплопроводности наполнителя. Кроме того, в нашем анализе мы не учитывали возможного влияния на  $\kappa$  малых кристаллов поверхностных колебаний<sup>2</sup> [10,11] и изменения фононного спектра [12,13].

Однако все же можно сделать заключение, что, вероятно, процесс рассеяния фононов на границах нанокристаллов, расположенных в каналах матрицы, является доминирующим в поведении  $\kappa(T)$  для небольших объектов.

В заключение необходимо обратить внимание на еще одну возможность интерпретации полученных нами результатов для  $\kappa$  нанокompозита пористое стекло + NaCl.

В экспериментальных и теоретических работах [22–25] и ряде других исследований рассматривалась возможность появления при низких температурах  $T < 20$ –10 К дополнительного рассеяния фононов в композитах, у которых в матрицу (эпоксидная смола, полимеры и др.) вводились частицы достаточно больших размеров (от 1 до 100  $\mu\text{m}$ ) кристаллического кварца, алмаза, корунда [22], меди [24], закристаллизованных

<sup>2</sup> Влияние поверхностных мод на  $\kappa$  малых частиц, вероятно, можно почувствовать при температурах выше комнатной, поскольку поверхностные моды в малых кристаллах NaCl, согласно [11], появляются в щели между предельными частотами продольных и поперечных оптических колебаний.

частиц матрицы (полукристаллические материалы) [23] и др. и аморфного стекла. Будем называть эти композиты микрокомпозитами (в отличие от нанокompозитов).

Дополнительное рассеяние фононов, приводящее к уменьшению теплопроводности в этих композитах при низких температурах, возникало из-за наличия в них контактного теплового сопротивления  $r_{\text{в}}$  между кристаллами (или аморфными частицами) наполнителя и аморфной матрицы.<sup>3</sup> Согласно [23–25],  $r_{\text{в}} \sim T^{-3}$  и зависит от соотношения акустических параметров, плотности наполнителя и матрицы.

Однако в нашем случае имеется ряд фактов, которые не укладываются в рамки модели, рассмотренной в [23–25]. По данным [22–24], при понижении температуры  $\kappa_{\text{eff}}$  пересекает  $\kappa_{\text{mat}}$  в одной точке и при дальнейшем понижении температуры быстро уменьшается по закону, близкому в  $\kappa_{\text{eff}} \sim T^{-3}$ , так что  $\kappa_{\text{eff}}$  становится намного меньше  $\kappa_{\text{mat}}$ . В нашем же случае подобного поведения для исследованного нанокompозита не обнаружено. У него отсутствует отмеченная выше „точка пересечения“, а вместо этого в интервале температур 4–35 К  $\kappa_{\text{eff}} = \kappa_{\text{mat}}$  и не наблюдается никакого уменьшения  $\kappa_{\text{eff}}$  при понижении температуры (при  $T < 30$ –35 К).

Отсутствие в нашем эксперименте эффекта, обнаруженного в [22–24], возможно, объясняется тем, что акустические параметры и плотности материалов, из которых образован нанокompозит (аморфный кварц и кристаллический NaCl), не очень сильно различаются между собой [21–25]. Таким образом,  $r_{\text{в}}$  становится незначительным по сравнению с вкладом в  $\kappa$  от рассеяния фононов на границах нанокристаллов NaCl, введенных в каналы матрицы из пористого стекла, либо для нанокompозитов имеет место иная зависимость для  $r_{\text{в}}$  по сравнению с микрокомпозитами.

Авторы благодарят Ю.А. Кумзерова за плодотворную дискуссию.

## Список литературы

- [1] В.Н. Богомолов, Т.М. Павлова. ФТП **29**, 826 (1995).
- [2] Yu.A. Kumzerov. Nanostructured Films and Coatings / Ed. by Gan-Moog Chow, Ilya A. Ovid'ko. Thomas Tsakalacos Kluwer Academic Publishers, Dordrecht–Boston–London, Nato Science Series, 3 High Technology, **78**, 63 (2000).

<sup>3</sup> Это тепловое сопротивление для области низких температур в литературе иногда называют сопротивлением Капицы (Kapitza resistance) [24].

- [3] В.Н. Богомолов. УФН **124**, 1, 171 (1978).
- [4] И.Д. Морохов, В.И. Петин, Л.И. Трусов, В.Ф. Петрунин. УФН **133**, 4, 653 (1981).
- [5] Э.Л. Нагаев. УФН **162**, 9, 50 (1992).
- [6] И.П. Гребенщиков, Т.А. Фаворская. Труды ГОИ **7**, 72 (1931).
- [7] J.H.P. Watson. J. Appl. Phys. **37**, 516 (1966).
- [8] P. Levitz, G. Ehret, S.K. Sinha, J.M. Drake. J. Chem. Phys. **95**, 6151 (1991).
- [9] Th.F. Nonnenmacher, R. Wunderle. Phys. Stat. Sol. (b) **82**, 257 (1977).
- [10] В.В. Брыксин, Ю.М. Гербштгейн, Д.Н. Мирлин. ФТТ **13**, 6, 1603 (1971).
- [11] М.И. Абаев, В.Н. Богомолов, В.В. Брыксин, Н.А. Клушин. ФТТ **13**, 6, 1578 (1971).
- [12] В.Н. Богомолов, Н.А. Клушин, Н.М. Окунева, Э.Л. Плачевна, В.И. Погребной, Ф.А. Чудновский. ФТТ **13**, 5, 1491 (1971).
- [13] A. Balandin. Phys. Low-Dim. Struct. **1/2**, 1 (2000).
- [14] A. Jezowski, J. Mucha, G. Pompe. J. Phys. D: Appl. Phys. **20**, 5, 739 (1987).
- [15] Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Энергия, Л. (1974). 264 с.
- [16] Теплопроводность твердых тел. Справочник / Под ред. А.С. Охотина. Энергоатомиздат, М. (1984). 320 с.
- [17] В.Н. Богомолов, Н.Ф. Картенко, Д.А. Курдюков, Л.С. Парфеньева, А.А. Сысоева, Н.В. Шаренкова, И.А. Смирнов, Х. Мисёрек, Я. Муха, А. Ежовский. ФТТ **41**, 2, 348 (1999).
- [18] K. Clusius, J. Goldmann. Z. Naturforsch. **4a**, 424 (1949).
- [19] J.H. Barkman, R.L. Anderson, T.E. Brackett. J. Chem. Phys. **42**, 3, 1112 (1965).
- [20] T.H. Kwon, J.H. Henkel. Canad. J. Phys. **49**, 20 (1970).
- [21] Акустические кристаллы / Под ред. М.П. Шаскольской. Наука, М. (1982). 632 с.
- [22] K.W. Carret, H.M. Rosengerg. J. Phys. D: Appl. Phys. **7**, 1247 (1974).
- [23] C.L. Choy, D. Greig. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **8**, 3121 (1975).
- [24] C. Schmidt. Cryogenics **15**, 17 (1975).
- [25] W.A. Little. Canad. J. Phys. **37**, 334 (1959).