

Теплопроводность нанокompозита опал + эпоксидная смола

© В.Н. Богомолов, Н.Ф. Картенко, Д.А. Курдюков, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов,
Н.В. Шаренкова, Х. Мисиорек*, 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 23 сентября 2002 г.)

В интервале 100–300 К измерена эффективная теплопроводность $\kappa_{\text{эф}}$ семи образцов нанокompозита опал + эпоксидная смола при 100% заполнении пустот первого порядка эпоксидной смолой. Для исследованного нанокompозита выполняется условие: теплопроводность матрицы (аморфные сферы SiO_2) больше теплопроводности наполнителя (эпоксидная смола). Показано, что поведение $\kappa_{\text{эф}}(T)$ нанокompозита опал + эпоксидная смола в области средних температур (100–300 К) аналогично поведению теплопроводности чистого опала. Приводится объяснение обнаруженного эффекта.

Работа выполнена в рамках двустороннего соглашения между Российской и Польской академиями наук и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-0216883).

Настоящая работа посвящена исследованию теплопроводности нанокompозита опал + эпоксидная смола. Она продолжает цикл работ, начатый в 1995 г. и посвященный изучению теплопроводности монокристаллов синтетических опалов и нанокompозитов на их основе.¹

Опалы обладают весьма необычной кристаллической структурой [2,3]. Она состоит из плотноупакованных аморфных сфер SiO_2 чаще всего с диаметрами $\sim 2000\text{--}2500 \text{ \AA}$ (сферы первого порядка), которые состоят из аморфных сфер меньшего размера $\sim 300\text{--}400 \text{ \AA}$ (сферы второго порядка), которые в свою очередь формируются из аморфных частиц с диаметрами порядка 100 \AA (сферы третьего порядка).

В решетке плотноупакованных сфер имеются пустоты октаэдрического и тетраэдрического типов, связанные между собой посредством каналов, имеющих форму рупоров. В зависимости от порядкового номера аморфных сфер пустоты также подразделяются на пустоты первого, второго и третьего порядков. Для наглядности октаэдрические и тетраэдрические пустоты принято аппроксимировать сферами, связанными между собой посредством цилиндрических (а не рупорообразных) каналов [2]. В такой модели диаметры октаэдрических, тетраэдрических пустот и каналов первого порядка опалов (при диаметре аморфных сфер $\text{SiO}_2 \sim 2000 \text{ \AA}$) будут соответственно равны 800, 400 и 300 \AA .

Суммарная теоретическая пористость опала составляет 59%. Однако реально у выращенных нами монокристаллов опалов (из-за частичного спекания аморфных сфер второго и третьего порядков) она была $\sim 46\text{--}50\%$ [4]. При этом объем пустот первого порядка оставался равным $\sim 26\%$.

Аморфные сферы SiO_2 и пустоты первого порядка образуют правильные гранецентрированные кубические решетки с параметрами $a \sim 3000\text{--}4000 \text{ \AA}$.

Пустоты первого порядка опала можно с помощью различных методов (химических, введение вещества из расплава под давлением или путем простой пропитки образца материалом наполнителя) заполнять металлами, полупроводниками, изоляторами. При этом можно получить три типа нанокompозитов.

В первом типе происходит полное, 100% заполнение всех пустот опала, в результате чего в опале образуется регулярная кубическая решетка из наполнителя с параметром $a \sim 3000\text{--}4000 \text{ \AA}$, так что получившийся нанокompозит можно рассматривать как систему с разделяющимися подрешетками (решетка матрицы и решетка наполнителя).

Во втором типе имеет место „островковое“, не 100%, но достаточно большое заполнение пустот опала, при котором в нем образуются области с регулярным заполнением пустот, разделенные матрицей опала без наполнителя.

В третьем типе возможно образование на поверхности аморфных сфер отдельных „пузырьков“ из материала наполнителя, что соответствует небольшой концентрации наполнителя в опале.

Таким образом, для правильной интерпретации экспериментальных данных, полученных для нанокompозитов на основе опалов, важно знать реальную картину заполнения пустот опала наполнителем.

При 100% заполнении пустот опала наполнителем в нанокompозите возможны три варианта.

Первый вариант: теплопроводность матрицы κ_{mat} (решетка аморфных шаров SiO_2 опала) намного меньше теплопроводности наполнителя κ_{fill} ($\kappa_{\text{mat}} \ll \kappa_{\text{fill}}$).

Второй вариант: теплопроводность матрицы намного больше теплопроводности наполнителя ($\kappa_{\text{mat}} \gg \kappa_{\text{fill}}$).

Третий вариант: теплопроводность матрицы сравнима с теплопроводностью наполнителя ($\kappa_{\text{mat}} \simeq \kappa_{\text{fill}}$).

¹ Ссылки на работы, посвященные этому вопросу, можно найти в [1].

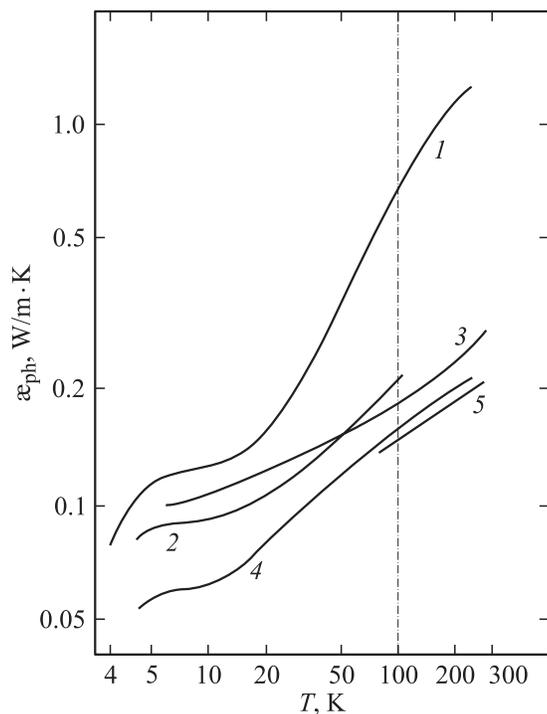


Рис. 1. Теплопроводность плавленого кварца (1) и эпоксидной смолы (2-5): 1 — [6], 2 и 5 — наши данные, 4 — [7], 3 — [8].

При исследовании теплопроводности монокристаллов синтетических опалов [5] нами было показано, что в широком интервале температур (5–300 К) она определяется в основном качеством контактов между аморфными сферами SiO_2 (т.е. обусловлена контактным тепловым сопротивлением между этими сферами).

Большинство наших исследований теплопроводности нанокompозитов на основе опалов проведено на образцах со 100% заполнением наполнителем пустот первого порядка опала, у которых κ_{mat} намного меньше теплопроводности наполнителя κ_{fill} (см. [1] и ссылки в ней на наши предыдущие работы). В этом случае решеточная составляющая теплопроводности материала наполнителя, введенного в опал κ_{ph}^0 , вела себя различно при низких и высоких температурах [1]. При низких температурах ($T \lesssim 20-30 K$) она определялась граничным рассеянием фононов на „узких“ местах рупорообразных каналов, соединяющих заполненные наполнителем октаэдрические (и тетраэдрические) пустоты опала. При высоких температурах ($T \gtrsim 20-30 K$) наблюдалось сильное уменьшение κ_{ph}^0 по сравнению с теплопроводностью кристаллической решетки объемного материала наполнителя, которое объяснялось рассеянием фононов на специфических дефектах, возникающих в материале наполнителя, находящегося в пустотах опала (вакансии и разрыв цепочек в решетке наполнителя в опале, поверхностные дефекты, дефекты, связанные с напряжениями в материале наполнителя, и т.д. [1]).

Цель настоящей работы — провести измерения теплопроводности нанокompозита также при 100% заполнении пустот опала первого порядка наполнителем, у которого бы величина κ_{fill} была значительно меньше κ_{mat} , что отвечает рассмотренному выше второму варианту. В качестве наполнителя, удовлетворяющего этому условию, выбрана эпоксидная смола.

На рис. 1 приведены данные для теплопроводности плавленого кварца из [6] и эпоксидной смолы, полученные нами и заимствованные из [7,8]. Как видно из рисунка, значения теплопроводности эпоксидной смолы κ_{epox} , полученные разными авторами, не сильно отличаются. Величина κ_{epox} зависит в основном от количества введенного в эпоксидную смолу отвердителя. Для интересующей нас в дальнейшем области температур 100–300 К κ_{epox} примерно в 5 раз меньше теплопроводности плавленого кварца, что вполне отвечает условию $\kappa_{mat} \gg \kappa_{fill}$.²

1. Приготовление образцов, методика измерений

Образцы опалов, которые использовались в качестве матриц при приготовлении нанокompозитов опал + эпоксидная смола, вырезались из выращенных нами пластин монокристаллического опала, ориентированных по плоскости (111). Все образцы имели произвольную кристаллографическую ориентацию. Методика выращивания монокристаллов опала была одинаковой, однако небольшие различия в структурном совершенстве отдельных образцов, вырезанных из пластин, могли иметь место из-за наличия незначительных неоднородностей, возникших в пластинах опала в процессе роста и температурного отжига. Процент пористости у различных образцов опала отличался незначительно.

Нанокompозиты опал + эпоксидная смола готовились по методике, описанной в [9]. Образец монокристаллического опала помещался в ампулу, которая откачивалась до $10^{-2} mm Hg$. При этом происходило удаление воды, адсорбированной в пустотах опала. Затем в ампулу вводилась эпоксидная смола достаточно жидкой консистенции, которая обволакивала образец по всей поверхности. Образец вынимался из еще не затвердевшей эпоксидной смолы и после ее затвердевания с его поверхности снимался слой смолы до „тела“ опала. Процент заполнения образца опала эпоксидной смолой оценивался по изменению плотности образца до и после его заполнения. Оказалось, что полученные нами образцы нанокompозита заполнены эпоксидной смолой на 90–100%. Всего было приготовлено и исследовано семь образцов нанокompозитов.

² Теплопроводность κ_{eff} одного образца нанокompозита опал + эпоксидная смола была измерена нами в работе [9]. Однако подробного анализа полученных в ней результатов для κ_{eff} не проводилось.

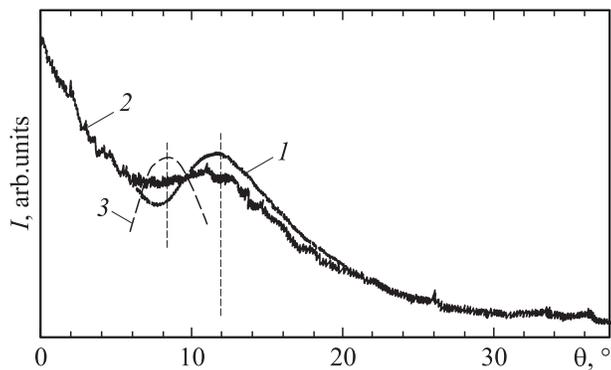


Рис. 2. Дифрактограммы опала (1) и нанокompозита опал + эпоксидная смола (2). 3 — положение дифракционного максимума эпоксидной смолы в стеклообразном состоянии.

Образцы для измерения величины $\kappa_{сроч}$ вырезались из затвердевшей эпоксидной смолы, которая использовалась для введения в пустоты опала.

Рентгеноструктурный анализ образцов эпоксидной смолы и нанокompозита опал + эпоксидная смола проводился на аппарате ДРОН-2 ($CuK\alpha$ излучение, Ni-фильтр). На рис. 2 приведена дифрактограмма одного из полученных образцов нанокompозита опал + эпоксидная смола. Как видно из рисунка, дифракционная картина эпоксидной смолы в опале харак-

теризуется слабым диффузионным максимумом, который, по-видимому, является суперпозицией двух рефлексов: от чистого опала и от эпоксидной смолы.

Измерение теплопроводности эпоксидной смолы проводилось в интервале 4.2–300 К, а величина $\kappa_{эфф}$ нанокompозитов опал + эпоксидная смола измерялась в интервале 100–300 К на установке, аналогичной [10].

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Опалы, эпоксидная смола и нанокompозит опал + эпоксидная смола являются изоляторами, поэтому их теплопроводность является теплопроводностью кристаллической решетки ($\kappa_{эфф}(T) = \kappa_{ph}(T)$).

На рис. 3, а приведены полученные результаты для теплопроводности семи образцов нанокompозитов опал + эпоксидная смола с заполнением пустот опала эпоксидной смолой от 90 до 100%. Там же для сравнения представлены литературные данные для теплопроводности плавленого кварца из [6].

На рис. 3, б приведены данные для $\kappa_{ph}(T)$ монокристаллов синтетического опала из нашей работы [5]. Как видно из рис. 3, зависимость $\kappa_{эфф}(T)$ для образцов нанокompозитов опал + эпоксидная смола ведет себя аналогично $\kappa_{ph}(T)$ образцов чистых опалов.

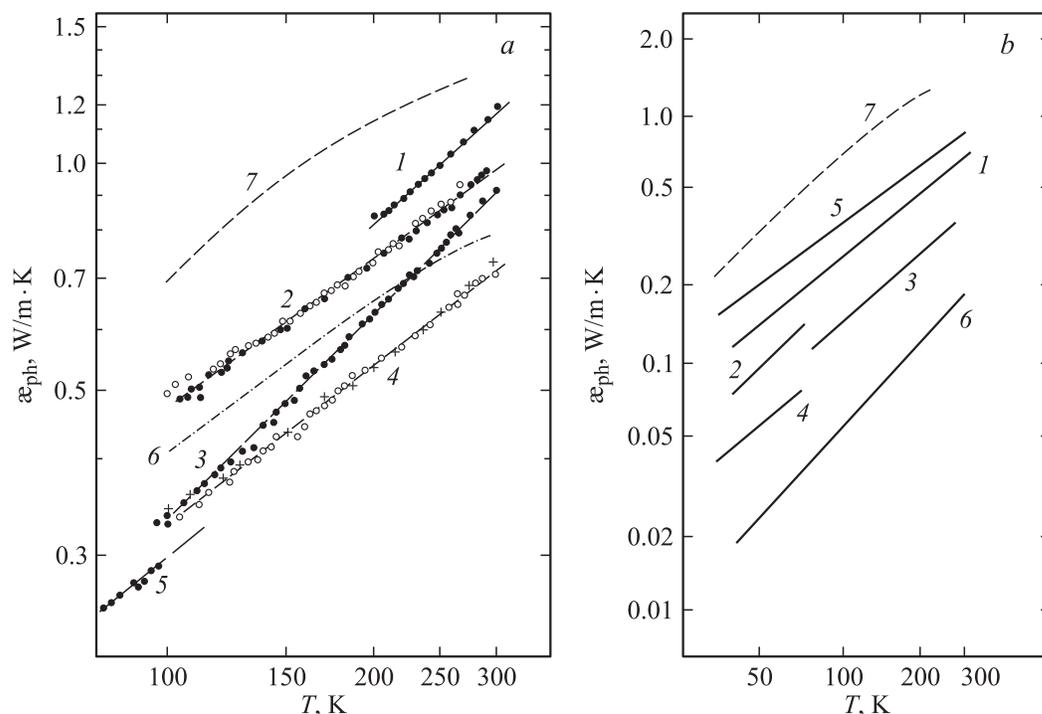


Рис. 3. а — температурные зависимости κ_{ph} нанокompозитов опал + эпоксидная смола (1–5) с различными процентами заполнения пустот опала эпоксидной смолой и аморфного кварца (7) [6] x , %: 1, 3 — 90, 2 — 95, 4, 5 — 100. В 2 и 4 измерено по два различных образца. б — расчет $\kappa_{эфф} = \kappa_{ph}$ по формулам для стандартных композитов из [11] для опала + 100% эпоксидной смолы. б — температурные зависимости κ_{ph} монокристаллов синтетических опалов (1–6) и аморфного кварца (7) [6]: 1–4 из работы [5], 5, 6 — наши новые данные.

Попытаемся дать объяснение обнаруженному эффекту. Нанокompозит на основе опала со 100% заполнением его пустот наполнителем можно рассматривать как сложную систему, состоящую из двух „вставленных“ друг в друга уникальных правильных решеток с гигантскими параметрами и „атомными“ массами (решетка опала и решетка наполнителя). Индивидуальные свойства этих необычных решеток могут проявиться в поведении $\kappa_{ph}(T)$ лишь в области сверхнизких температур. При достаточно высоких температурах ($T > 100$ К), при которых проводились измерения κ_{ph} обсуждаемого нанокompозита, в первом приближении можно считать, что обе решетки будут вести себя независимо и не оказывать влияния друг на друга (при этих температурах, например, не возникает тепловое сопротивление Капицы и т.д.). Тогда при измерении теплопроводности нанокompозита на основе опалов тепловой поток будет распространяться по двум параллельным каналам: сферам аморфного SiO_2 , образующим опал, и по решетке наполнителя по своеобразным цепочкам из материала-наполнителя: тетраэдрическая (октаэдрическая) заполненная пустота — заполненный рупорообразный канал — тетраэдрическая (октаэдрическая) заполненная пустота — заполненный рупорообразный канал и т.д. (см. [1] и схему кристаллической структуры опала в [2]). При условии, что $\kappa_{fill} \gg \kappa_{mat}$, основной поток тепла будет распространяться по „цепочкам“ из материала наполнителя, а когда $\kappa_{fill} \ll \kappa_{mat}$ — по аморфным сферам SiO_2 опала.

Попытаемся теперь, исходя из сказанного выше, объяснить обнаруженный нами эффект в поведении $\kappa_{ph}(T)$ нанокompозитов опал + эпоксидная смола.

У этих нанокompозитов, как уже отмечалось выше, в интервале температур 100–300 К $\kappa_{mat} \gg \kappa_{fill}$, поэтому основной поток тепла у них будет распространяться преимущественно по сферам аморфного SiO_2 . Тепловой поток по цепочкам наполнителя из эпоксидной смолы будет незначителен, и вклад от него в $\kappa_{eff}(T) = \kappa_{ph}(T)$ нанокompозита будет мал.

В первом приближении будем считать, что тепловой поток в нанокompозите опал + эпоксидная смола распространяется только по сферам SiO_2 опала. Тогда для нанокompозита будет иметь место картина, характерная для образцов монокристаллического опала (рис. 2 в [5]), и становится понятным, почему зависимость $\kappa_{fill}(T) = \kappa_{ph}(T)$ для нанокompозитов (рис. 3, *a*) ведет себя так же, как $\kappa_{ph}(T)$ для монокристаллов чистого опала (рис. 3, *b*). Наличие набора данных (прямые 1–5 на рис. 3, *a*) для $\kappa_{ph}(T)$ нанокompозитов (так же, как это было и для $\kappa_{ph}(T)$ чистого опала [5], рис. 3, *b*) связано главным образом с природой образцов опала, использованных в качестве матриц для приготовления нанокompозитов. Образцы опалов, согласно [5], могут иметь различную величину κ_{ph} из-за незначительного изменения радиуса контакта (r) между аморфными сферами SiO_2 в области малых значений r (в пределе при $r \rightarrow 0$ теплопроводность должна стремиться к 0).

На рис. 3, *a* (кривая *b*) приведены расчетные данные для $\kappa_{eff}(T) = \kappa_{ph}(T)$ нанокompозита опал + 100% эпоксидной смолы. Анализ проводился по формулам работы [11], которые часто используются для расчета данных для $\kappa_{eff}(T)$ стандартных композитов.³ Оказалось, что такой расчет для исследованных нами нанокompозитов не имеет смысла, поскольку $\kappa_{eff}(T) = \kappa_{ph}(T)$ в них, как уже неоднократно отмечалось выше, определяется контактными сопротивлениями, возникающими между аморфными сферами SiO_2 опала.

Таким образом, можно сделать основной вывод, который следует из результатов настоящего эксперимента. Теплопроводность $\kappa_{ph}(T)$ нанокompозитов на основе опалов при 100% заполнении наполнителем пустот первого порядка опалов, у которых $\kappa_{mat} \gg \kappa_{fill}$ в области средних температур, ведет себя аналогично $\kappa_{ph}(T)$ для образцов чистого опала, поскольку основной тепловой поток в нанокompозите при отмеченных выше условиях протекает преимущественно по аморфным сферам SiO_2 .

Необходимо отметить наметившуюся при исследовании теплопроводности опалов и нанокompозитов на их основе некоторую закономерность, когда по мере накопления нового экспериментального материала нам в ряде случаев приходится пересматривать, а порой даже отказываться от выдвинутых ранее заключений и схем и давать в свете новых представлений несколько иную интерпретацию, что вполне естественно при проведении исследований на новых нестандартных и достаточно сложных объектах. Однако мы надеемся, что постепенно мы приблизимся к более правильному, близкому к истинному, пониманию поведения теплопроводности в этом уникальном материале.

Список литературы

- [1] 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).
- [2] В.Н. Богомолов, Т.М. Павлова. ФТП **29**, 5/6, 826 (1995).
- [3] В.Г. Балакирев, В.Н. Петрановский, С.Г. Романов, Л.А. Самойлович. Кристаллография **33**, 3, 111 (1993).
- [4] В.В. Ратников. ФТТ **39**, 5, 956 (1997).
- [5] В.Н. Богомолов, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, Х. Мисиорек, А. Ежовский. ФТТ **44**, 1, 170 (2002).
- [6] Теплопроводность твердых тел. Справочник / Под ред. А.С. Охотина. Энергоиздат, М. (1984). 320 с.
- [7] K.W. Garret, H.M. Rosenberg. J. Phys. D: Appl. Phys. **7**, 1247 (1974).
- [8] W. Scheibner, M. Jäckel. Phys. Stat. Sol. (a) **87**, 543 (1985).
- [9] В.Н. Богомолов, Л.С. Парфеньева, Л.М. Сорокин, И.А. Смирнов, Х. Мисиорек, А. Ежовский, Дж. Хатчисон. ФТТ **44**, 6, 1017 (2002).
- [10] A. Jezowski, J. Mucha, G. Pompe. J. Phys. D: Appl. Phys. **20**, 1500 (1987).
- [11] Е.Я. Литовский. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **16**, 3, 559 (1980).

³ Методика определения значений $\kappa_{mat}(T)$ опалов с учетом их пористости и расчета $\kappa_{eff}(T)$ нанокompозитов по формулам работы [11] подробно описана в [1].