

УДК 536.21

©1995

ВЛИЯНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ КЛАСТЕРНОЙ СВЕРХСТРУКТУРЫ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА (ОПАЛОВ)

*В.Н.Богомолов, Л.С.Парфеньева, А.В.Прокофьев, И.А.Смирнов,
С.М.Самойлович, А.Ежовский,* Я.Муха,* Х.Мисерек**

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 25 апреля 1995 г.)

В интервале 4.2–300 К измерена теплопроводность правильной решетки кластеров аморфного кремнезема (опала), представляющего собой систему плотноупакованных сфер аморфного SiO_2 диаметром 2000–2500 Å. Исследованы опалы, в которых большие сферы имели субструктуру из сфер 300–400 Å. Последние в свою очередь состояли из мелких сфер диаметром ~ 70 Å. Между сферами всех трех уровней имелись пустоты соответствующих размеров двух типов: октаэдрические и тетраэдрические. Исследовались образцы, в которых все пустоты сообщались между собой посредством каналов (опал № 1), и образцы с частично закрытыми порами (опал № 2). В опале № 2 обнаружен сложный гистерезис в температурной зависимости теплопроводности кристаллической решетки κ_{ph} , который связывается с наличием в закрытых порах газов (азота, кислорода, углекислого газа), образующихся в процессе приготовления опалов. Обнаруженные в опале № 2 особенности в поведении $\kappa_{ph}(T)$ в районе первого плато связываются с наличием в нем сверхструктуры.

Изучение влияния дисперсности материала на его теплопроводность возможно двумя путями. Первый — раздробление вещества [1]. При этом получается разброс по дисперсности частиц. Однако несомненный интерес представляет собой изучение теплопроводности в системах высокодисперсных частиц строго одинакового размера, собранных в правильные решетки. Такие объекты позволяют изучать влияние изменяющегося фактора упорядоченности на фоне полного беспорядка (аморфности). Подходящим для таких целей объектом является опал — решетка кластеров аморфного SiO_2 одинакового размера.

Опал — система плотноупакованных сфер аморфного SiO_2 диаметром 2000–2500 Å. В плотноупакованной системе шаров существуют два типа пустот. Это тетраэдрические пустоты диаметром 400 Å и октаэдрические диаметром 800 Å. Все пустоты сообщаются между собой посредством каналов.

* Институт низких температур и структурных исследований, Вроцлав, Польша

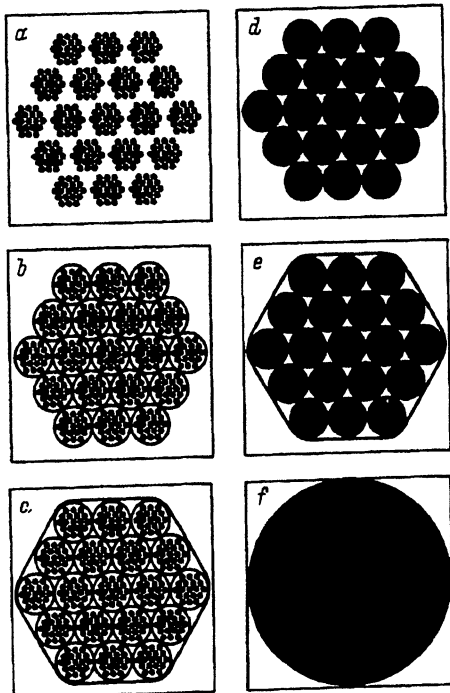


Рис. 1. Структуры опаловой глобулы в опалах, приготовленных различными способами.

a-c — опаловая глобула состоит из вторичных глобул, которые в свою очередь состоят из третичных глобул: *a* — все пустоты открыты, *b* — закрыты малые пустоты третьего порядка, *c* — закрыты средние и малые пустоты второго и третьего порядков; *d, e* — опаловая глобула состоит из сплошных глобул второго порядка: *d* — средние пустоты открыты, *e* — средние пустоты закрыты; *f* — опаловая глобула состоит из компактного SiO_2 с плотностью $\sim 2.2 \text{ г/см}^3$.

Согласно [2] и нашим данным по измерению плотности большого набора образцов опалов, приготовленных различными методами, сферы SiO_2 не сплошные, а состоят из нескольких плотноупакованных сфер меньшего размера, которые в свою очередь могут иметь подобную же субструктуру (рис. 1).

На рис. 1 изображены варианты структуры опаловой глобулы в зависимости от условий изготовления опала. Опал, собранный из компактных глобул (рис. 1, *f*), встречается редко. Наиболее вероятные структуры опаловых глобул изображены на рис. 1, *a-c*. Эти структуры отличаются друг от друга тем, что поры второго и третьего порядка могут быть открытыми в общую систему сообщающихся пустот и каналов, а могут быть закрытыми.

Таким образом, реальная подрешетка пустот опала состоит из набора тетраэдрических и октаэдрических пустот различного размера: 800 и 400 Å (большие пустоты первого порядка), 140 и 70 Å (средние пустоты второго порядка) и 20–40 Å (малые пустоты третьего порядка).¹

Синтетические опалы получают из золя искусственно выращенных монодисперсных сферических частиц SiO_2 . Золь получают гидролизом органического эфира ортокремниевой кислоты в спирте (метод Штебера) [3]. После осаждения частиц полученная регулярная структура непрочна механически, так как связи между глобулами SiO_2 слабы. Для упрочнения опала его отжигают на воздухе или проводят гидротермальную обработку в автоклаве с последующим отжигом. В

¹ Пустоты с размерами 800, 140, ~ 40 Å — октаэдрического типа, с размерами 400, 70, ~ 20 Å — тетраэдрического типа.

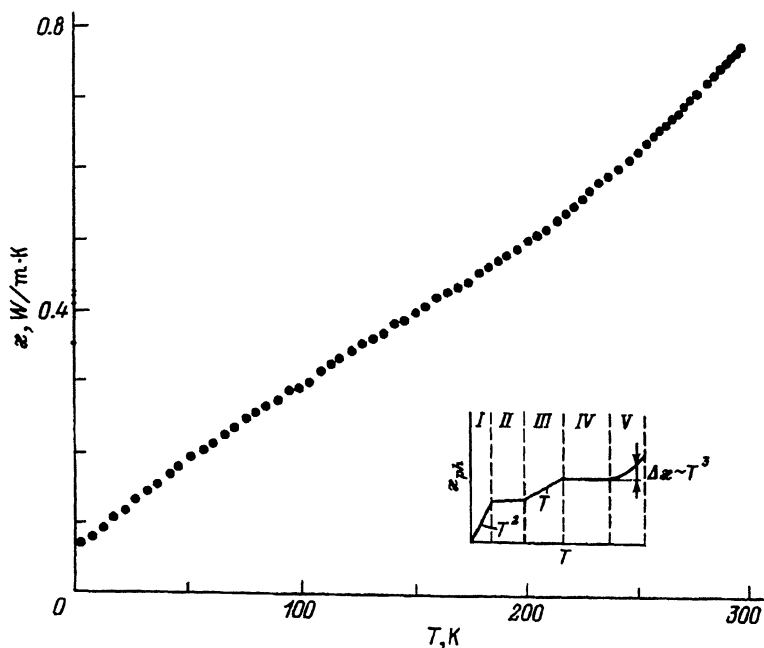


Рис. 2. Зависимость κ_{ph} от температуры для образца опала № 1. На вставке — схематическое изображение температурной зависимости κ_{ph} классических аморфных материалов.

последнем случае точечные контакты между глобулами переходят в контакты граней. При этом наиболее узкие элементы подрешетки пустот — каналы — могут полностью исчезать, и в результате образуются изолированные полости, не имеющие выхода на поверхность образца. При последующем отжиге таких опалов в этих полостях могут оказаться инкапсулированными молекулы кислорода, азота (из воздуха), воды, углекислого газа, получающиеся при разложении органической среды, в которой происходит рост опала («реликтовые» газы).

Адсорбция и десорбция этих молекул на поверхности SiO_2 могут происходить при разных температурах в соответствии с многообразием размерного фактора (шестью размерами пустот двух разных типов) и природой «реликтовых» газов.

Пока что мы еще не можем точно определять, какую субструктуру имеет тот или иной образец опала, подвергнутый той или иной термической обработке. Однако на основании анализа экспериментальных данных по теплопроводности опалов, полученных в настоящей работе, можно предположить, что нами были исследованы два различных типа опалов: опал № 1 со структурой, соответствующей рис. 1, б, и опал № 2, соответствующий рис. 1, с. Основное различие образцов № 1 и № 2 состоит в том, что в опале № 1 все поры открыты, а в опале № 2, прошедшем дополнительную стадию упрочнения в автоклаве, наряду с открытыми порами имеются закрытые поры (вероятно, это средние и малые поры). Размер исследованных образцов составил $3 \times 1 \times 8$ мм.

Измерение теплопроводности проводилось в интервале температур 4.2–300 К на установке, подобной описанной в [4]. Измерения проводились в вакууме 10^{-5} мм. Время измерения отдельной точки (до

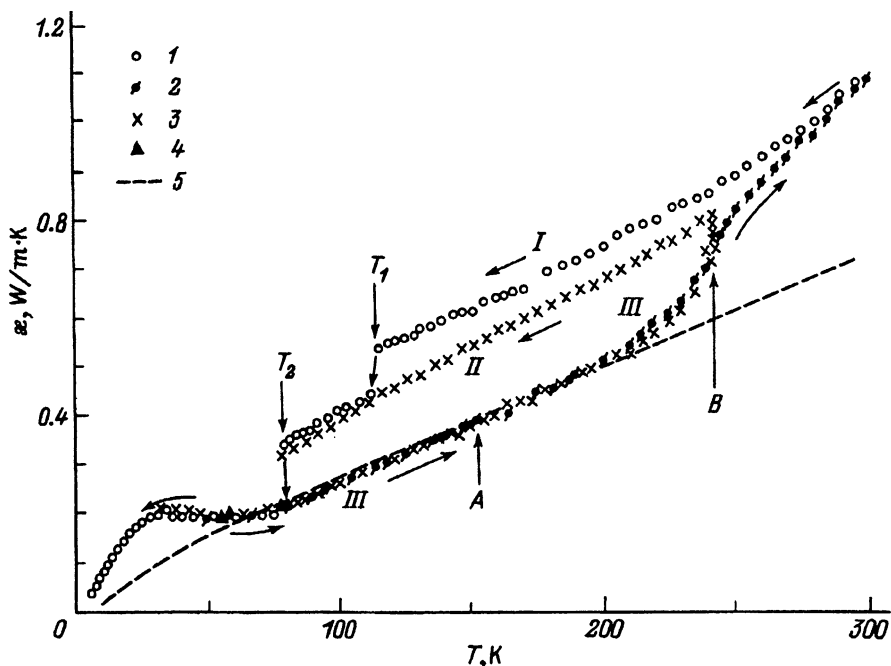


Рис. 3. Зависимость κ_{ph} от температуры для опала № 2.

1 — измерение κ_{ph} при понижении температуры от 300 до 4.2 К (первый цикл измерений), 2 — измерение κ_{ph} при повышении температуры от 50 до 300 К после первого цикла измерений (обратный ход), 3 — измерение κ_{ph} при повышении температуры от 30 до 244 К и понижении температуры от 244 до 80 К (второй цикл измерений), 4 — измерение κ_{ph} при втором цикле измерений при понижении температуры от 80 до 50 К. Выдержка в точке А ($T = 154$ К) и в точке В ($T = 244$ К) составляла соответственно 10 и 40 h. 5 — значение κ_{ph} для опала № 1 (см. рис. 1).

установления температурного равновесия) составляло 10–60 min. Поскольку исследуемые аморфные опалы являются изоляторами, то измеряемая на эксперименте теплопроводность κ представляет собой теплопроводность кристаллической решетки (κ_{ph}). Полученные нами экспериментальные результаты представлены на рис. 2, 3. Классический аморфный материал имеет сложную «лестничную» температурную зависимость (см. вставку к рис. 2). Согласно [5], для нее характерны следующие закономерности: 1) при низких температурах (область I) κ_{ph} обусловлена тепловыми фононами, резонансным образом рассеивающимися на двухуровневых системах (ДУС); 2) первое плато (область II) обязано резонансному рассеянию тепловых фононов на ангармонических осцилляторах, в плотности состояний которых имеются сингулярности ван Хофа; 3) за рост κ_{ph} (область III) ответственны «дотепловые» фононы: резонансно рассеивающиеся на ДУС; 4) второе плато (область IV) обусловлено «геометрическим» эффектом, когда длина свободного пробега фононов ограничивается структурными неоднородностями аморфного материала; 5) в области V можно ожидать появление дополнительной составляющей теплопроводности за счет переноса тепла фотонами $\Delta\kappa \sim T^3$.

В аморфных системах наблюдается и неклассическое поведение κ_{ph} , когда она возрастает с увеличением температуры без заметных плато на своей температурной зависимости. Из рис. 2, 3 видно, что κ_{ph} опала № 1 (рис. 2) и опала № 2 (рис. 3) ведут себя соответственно как неклассические и классические аморфные системы. Однако $\kappa_{ph}(T)$ опала № 2 имеет еще и свои специфические особенности.

Первая особенность. В температурной зависимости κ_{ph} опала № 2 обнаружен сложный гистерезис.² На рис. 3 приведены два цикла измерений. В первом цикле при измерении κ_{ph} при понижении температуры от 300 К (зависимость I, точки 1) при $T_1 \sim 115$ К наблюдаются скачкообразное уменьшение κ_{ph} , переход на другую кривую $\kappa_{ph}(T)$ (зависимость II, точки 1) и затем второе скачкообразное уменьшение κ_{ph} (зависимость III, точки 1) при $T_2 \sim 80$ К. При низких температурах ($T < 80$ К) κ_{ph} выходит на плато и при дальнейшем уменьшении температуры стремится к нулю по закону, близкому к $\kappa_{ph} \sim T^2$. При обратном ходе (при повышении температуры от 4.2 К, точки 2) до $T = T_2$ κ_{ph} повторяет прямой ход, а затем возрастает с увеличением температуры по зависимости III ($\kappa_{ph} \sim T$). Другими словами, $\kappa_{ph}(T)$ ведет себя так же, как в случае классических аморфных материалов. При $T > 200$ К наблюдается более сильный рост κ_{ph} и при 300 К κ_{ph} достигает первоначального значения. Таким образом, в поведении κ_{ph} обнаружен необычный сложный гистерезис.

Был проведен второй цикл измерений. κ_{ph} измерялась при повышении температуры от 50 до 244 К (точки 3 на рис. 3), при этом проводились длительные выдержки при различных температурах: в точке А ($T = 154$ К) в течение 10 ч и в точке В ($T = 244$ К) в течение 40 ч. Никаких изменений в κ_{ph} при длительной выдержке в точке А обнаружено не было. В точке В наблюдалось постепенное медленное увеличение κ_{ph} со временем, которое прекратилось после выдержки 40 ч. При понижении температуры после выдержки в течение 40 ч $\kappa_{ph}(T)$ повторила зависимость II до T_2 . При T_2 вновь наблюдался скачок κ_{ph} , и затем (при $T < 80$ К) κ_{ph} снова стала идентичной зависимости III. κ_{ph} опала № 1 (штриховая кривая 5 на рис. 3) в интервале температур 80–200 К совпадала с κ_{ph} опала № 2.

Причиной появления сложного гистерезиса в опале № 2, по нашему мнению, могут быть газы (азот, кислород, CO_2), образующиеся, как отмечалось выше, в процессе приготовления опалов и располагающиеся в порах различного вида и диаметров. При этом в опале № 1, имеющем открытые или сообщающиеся поры, газы откачиваются из них в процессе подготовки проведения эксперимента (вакуум в экспериментальной установке составляет 10^{-5} Торг). κ_{ph} таких пористых дефектных образцов мала (см. рис. 2 и штриховую кривую 5 на рис. 3). Иная картина наблюдается в опале № 2. В нем часть малых и средних пустот является закрытой, и имеющиеся в них газы откачать не удастся. В зависимости от размера пустот количество молекул газов в них может доходить до 50. Таким образом, картина поведения $\kappa_{ph}(T)$ опала № 2 может быть представлена в следующем виде. При первом цикле измерений $\kappa_{ph}(T)$ в интервале температур 300–115 К в

² Гистерезиса $\kappa_{ph}(T)$ в образце опала № 1 не было обнаружено.

закрытых порах малого и среднего диаметра имеются газы (газы из больших открытых и сообщающихся с поверхностью пустот откачаны в процессе проведения эксперимента), которые за счет конвективного теплообмена частично компенсируют уменьшение κ_{ph} из-за рассеяния фононов на протяженных дефектах — порах малого и среднего диаметров. При температурах T_1 и T_2 происходит адсорбция молекул газов на поверхности пор соответственно меньшего (20–40 Å) и большего (70–140 Å) диаметров. Конвективный теплообмен перестает оказывать влияние, при этом κ_{ph} уменьшается из-за рассеяния фононов на «пустых» порах. При повышении температуры (обратный ход, первый цикл измерений) при $T > 200$ К происходит десорбция молекул «замороженных» газов, вновь включается механизм конвективного переноса тепла и κ_{ph} опала № 2 возвращается при 300 К к первоначальному значению.

Рассмотренный выше механизм теплопроводности в опале № 2 повторяется и во втором цикле измерений. Различие в поведении по сравнению с первым циклом измерений проявляется лишь после выдержки исследуемого образца в течение 40 h при $T = 244$ К (позиция В на рис. 3). Вероятно, при длительной выдержке при 244 К происходит десорбция газов в порах диаметром 140–70 Å, при этом в них включается механизм конвективного теплообмена и значения κ_{ph} располагаются на зависимости II (рис. 3), сохраняющейся вплоть до температуры очередного перехода T_2 . При дальнейшем понижении температуры повторяются закономерности, присущие первому циклу измерений.

На основании сказанного выше можно сделать следующие заключения о поведении $\kappa_{ph}(T)$ опала № 2 (рис. 3).

1) Температурный интервал I. В закрытых малых и средних порах происходит конвективный перенос тепла за счет имеющихся в них газов.

2) Температурный интервал II. Газы, имеющиеся в малых порах, «вымораживаются».

3) Температурный интервал III. Дополнительно «вымораживаются» газы в средних порах.

Таким образом, можно получить зависимость III $\kappa_{ph}(T)$ (рис. 3) двумя способами: 1) либо откачать газы из открытых и сообщающихся пор (опал № 1), включая малые и средние поры; 2) либо откачать газы из больших открытых пор и дополнительно «выморозить» оставшиеся газы в закрытых средних и малых порах (опал № 2).

Возможно и другое объяснение ступенчатого хода $\kappa_{ph}(T)$. Скачки теплопроводности при температурах T_1 и T_2 могут быть связаны не с размерами пустот, а с составом заключенных в поры газов. Сначала при T_1 «вымораживается» один газ, затем при T_2 другой.

Большой температурный гистерезис при адсорбции и десорбции газов, вероятно, обусловлен особенностями поведения газов в тонких каналах матриц [6] (в нашем случае аморфной матрицы SiO_2). Влияние растворенных газов и паров воды на κ_{ph} было обнаружено нами ранее в аморфном шунгите [7].

В т о р а я о с о б е н н о с т ь. Опал № 2 имеет большой процент пористости. Его плотность (d) составляет 1.1 g/cm^3 (плотность аморфного $\alpha\text{-SiO}_2$ равна 2.22 g/cm^3). Поэтому следовало бы ожидать замет-

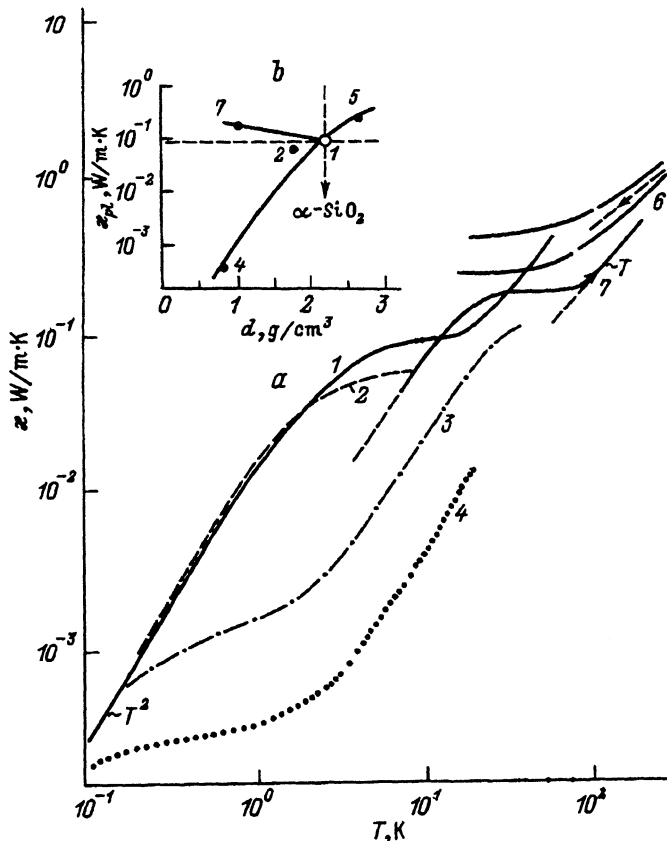


Рис. 4. Зависимости κ_{ph} стекол на основе SiO_2 от температуры [1] (a) и от (b). 1 — $\alpha-SiO_2$ ($d = 2.22 \text{ g/cm}^3$), 2 — sol-gel ($d = 1.79 \text{ g/cm}^3$), 3 — Vycor ($d = 1.77 \text{ g/cm}^3$), 4 — aerogel ($d = 0.87 \text{ g/cm}^3$), 5 — $\alpha-SiO_2$, подвергнутые одноосному сжатию при 16 GPa при 300 K ($d = 2.67 \text{ g/cm}^3$) [1], 6, 7 — наши данные для образца опала № 2 ($d = 1.1 \text{ g/cm}^3$): 6 — результаты для первого цикла измерений при понижении температуры от 300 до 80 K (точки 1 на рис. 3), 7 — результаты, полученные при нагревании образца от 50 до 200 K после первого цикла измерений (точки 2 на рис. 3).

ного уменьшения κ_{ph} опала № 2 по сравнению с κ_{ph} аморфного $\alpha-SiO_2$. Такой эффект наблюдался в [1] для набора стекол на основе SiO_2 с плотностью, меньшей, чем плотность аморфного кварца (рис. 4, a).

Однако для опала № 2 была обнаружена иная зависимость. Его κ_{ph} (в области первого плато) оказалась не ниже, а несколько выше теплопроводности аморфного $\alpha-SiO_2$, что может объясняться наличием в опале сверхструктуры.

Третья особенность. В работе [1] было показано, что положение первого плато в зависимости $\kappa_{ph}(T)$ по шкале температур (т. е. значение температуры, при которой оно появляется) в семействе стекол на основе SiO_2 зависит от величины плотности материала. Чем меньше плотность, тем при меньшей температуре появляется плато. В аморфном $\alpha-SiO_2$, подвергнутом одноосному сжатию при 300 K до давлений 16 GPa, удалось достичь плотности, превышающей на 20%

плотность стандартного аморфного α -SiO₂ [1]. При этой температуре появление первого плато в зависимости $\kappa_{ph}(T)$ сместилось в сторону высоких температур относительно несжатого аморфного α -SiO₂ (рис. 4,а).

Как уже отмечалось выше, плотность опала № 2 намного ниже плотности аморфного α -SiO₂. Поэтому, согласно данным [1], температура появления у него первого плато на зависимости $\kappa_{ph}(T)$ должна быть намного ниже, чем у аморфного α -SiO₂. Однако на эксперименте это не подтвердилось. Температура появления первого плато в зависимости $\kappa_{ph}(T)$ у опала № 2 сместилась в сторону высоких температур и оказалась близкой по величине к температуре, полученной в [1] для деформированного аморфного α -SiO₂ (рис. 4,а). Необычно ведет себя в опале № 2 и зависимость κ_{pl} от плотности d (κ_{pl} — значение теплопроводности, соответствующее «плато» на зависимости $\kappa_{ph}(T)$). Для стекол на основе SiO₂ [1] κ_{pl} плавно возрастает с увеличением d (точки 4, 2, 1, 5 на рис. 4,б). Значение κ_{pl} опала № 2 (точка 7 на рис. 4,б) выпадает из этой зависимости. Это еще раз указывает на существенное влияние сверхструктуры на $\kappa_{ph}(T)$ опала № 2.

Все три отмеченные выше особенности поведения опала № 2 указывают на нестандартный характер тепловых процессов, протекающих в этом новом классе материалов.

Исследование, описанное в данной публикации, было выполнено благодаря гранту N R1X000 Международного научного фонда.

Список литературы

- [1] Da-Ming Zhu. Phys. Rev. **B50**, 9, 6053 (1994).
- [2] Jones J.B., Segnit E.R. Miner. Mag. **37**, 11, 568 (1969).
- [3] Stober W., Fink A., Bohn E. J. Colloid and Interface Sci. **28**, 1, 62 (1968).
- [4] Jerzowski A., Mucha J., Pome G. J. Phys. D: Appl. Phys. **20**, 5, 739 (1987).
- [5] Карпов В.Г., Паршин Д.А. Письма в ЖЭТФ **38**, 11, 536 (1983); ЖЭТФ **88**, 6, 2212 (1985).
- [6] Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М. (1976). 781 с.
- [7] Парфеньева Л.С., Смирнов И.А., Рожкова Н.Н., Зайденберг А.З., Ежовский А., Муха Я., Мисерек Х. ФТТ **37**, 6, 1729 (1995).