

Теплопроводность нового типа сред — наноконпозитов с правильной структурой: PbSe в порах опала

© Л.И. Арутюнян, В.Н. Богомолов, Н.Ф. Картенко, Д.А. Курдюков, В.В. Попов, А.В. Прокофьев, И.А. Смирнов, Н.В. Шаренкова

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 23 сентября 1996 г.)

Получены образцы наноконпозита на основе опала и PbSe, введенного химическим способом в пустоты опала. Измерены их теплопроводность (в интервале температур 16–100 К), термоэдс (16–100 К) и удельное электросопротивление (5–100 К). На основании данных по теплопроводности сделан вывод о том, что получен новый тип сред — наноконпозиты с правильными структурами, в которых каждая наноструктура является микрокристаллом. Введено понятие квазихимической связи, возникающей в решетках из наноструктур.

Одной из тенденций современной твердотельной электроники является стремление уменьшить размеры элементов и увеличить их количество в единице объема. Современная электронная технология позволяет существенно уменьшить размеры элементов. Однако она столкнулась с большими сложностями при попытке увеличить их объемную плотность. Авторами в последние годы разработаны методы сборки элементов субмикронных размеров с помощью матричного метода, который состоит в заполнении металлами, полупроводниками и диэлектриками правильной системы пор (размеры пор составляют от 10 до 800 Å [1]) и каналов в природных и искусственных материалах: цеолитах, асбестах, опалах (см., например, [1-6]). В таких диэлектрических матрицах с правильными решетками пор можно получить трехмерные решетки как из индивидуальных элементов, так и из наноструктур с достаточно большими объемными плотностями (от 10^{20} до 10^{14} см⁻³) [1]. Это та область размеров и плотностей элементов, к которой и стремится современная твердотельная электроника.

Трехмерные сборки элементов с субмикронными размерами и большой плотностью могут приобретать новые свойства, которые обычно присущи средам. В таких системах возможны коллективные колебания элементов под влиянием тепловых, звуковых и световых воздействий. Свойства самих элементов могут зависеть от проявления размерных эффектов. Исследование перехода от кластерных кристаллов к средам из наноструктур — новой области для электроники — представляет интерес как для фундаментальной науки, так и для практики.

Технология синтеза таких систем — наноконпозитов или сред с правильными структурами — занимает промежуточное положение между методами традиционной химии и методами электронной нанотехнологии и может быть названа "квазихимической инженерией".

В настоящее время мы начали реализовывать комплексную программу исследования структурных, электрических, гальваномагнитных, термоэлектриче-

ских и тепловых свойств указанных выше систем на основе синтетических опалов.

В настоящей работе представлены данные по теплопроводности κ PbSe, введенного в опал. Напомним читателям характерные особенности опалов. Структура опалов фрактального типа подробно описана в [1,7,8].

Опалы состоят из плотноупакованных сфер аморфного SiO₂ диаметром 2000–2500 Å, которые принято называть сферами первого порядка. Эти сферы содержат в себе набор плотноупакованных сфер меньшего диаметра (~ 300 –400 Å), которые формируются из плотноупакованных частиц уже порядка 100 Å. Последние две системы сфер принято называть соответственно сферами второго и третьего порядков.

В решетках плотноупакованных шаров образуются пустоты октаэдрического и тетраэдрического типов, которые принято аппроксимировать сферами, связанными между собой посредством цилиндрических "каналов" диаметром 300–400 Å [1] (для сфер первого порядка). Пустые сферы и шары SiO₂ первого порядка образуют регулярную кубическую решетку с периодом $a \sim 3000$ –4000 Å [1,8].

Октаэдрические и тетраэдрические пустоты первого, второго и третьего порядков имеют соответственно размеры 800, 140, 30 Å и 400, 70, 15 Å и дают вклад в общую пористость в 26, 19 и 14%. Таким образом, суммарная теоретическая пористость опала составляет 59%. Однако реальная суммарная пористость исследованных нами опалов, согласно [8], была 46–50%. При этом пористость структуры шаров первого порядка оставалась равной теоретической (26%) [8].

Технология приготовления чистого опала описана в [7,8]. Для образования наноконпозита использовался опал-1,¹ который имел упорядоченную ГЦК-структуру шаров первого порядка ("монокри-

¹ Мы сохраняем нумерацию и терминологию, принятую нами в [7,8].

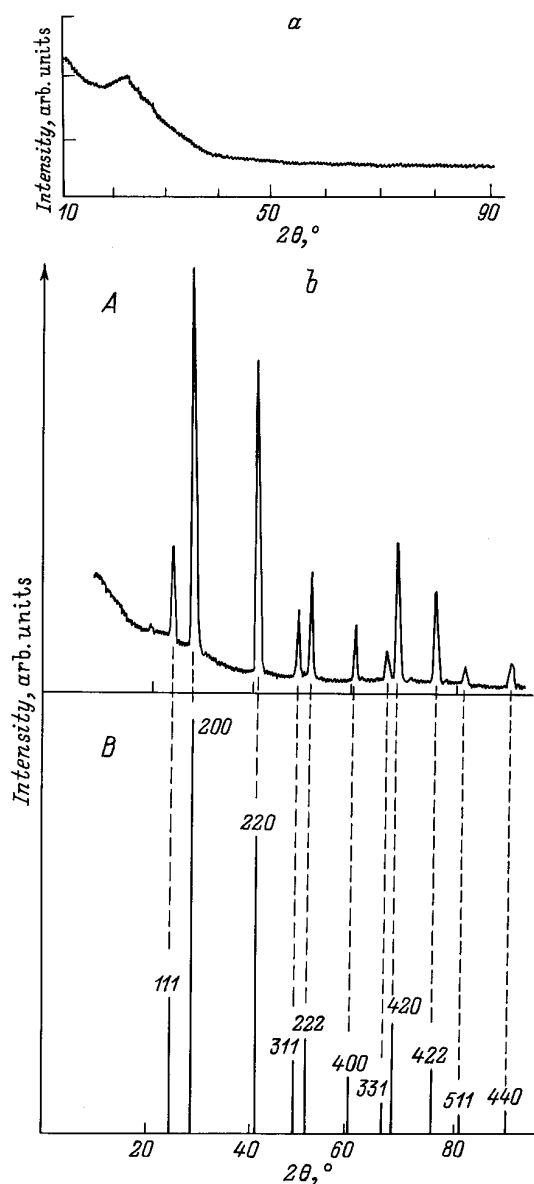


Рис. 1. Дифрактометрические кривые интенсивностей для опала-1 (а) и для PbSe (b). А — PbSe, введенный в поры "первого порядка" опала-1, В — объемный PbSe.

сталл" опала [8]).² Теплопроводность опала-1 изменяется с температурой подобно квазикристаллическим структурам [7–9]. PbSe вводился в поры первого порядка опала-1 химическим методом. Использовалось введение растворимых солей свинца и проведение синтеза PbSe непосредственно в порах опала. Селенидом свинца было заполнено ~ 16.4 vol.% из имеющихся 26% пор первого порядка, что эквивалентно 63% заполнению объема пустот первого порядка.³ Размер образца был $1 \times 2 \times 8$ mm.

² Опал-1 в целом является рентгеноаморфным веществом на атомарном уровне и "монокристаллическим" за счет упорядоченного расположения шаров первого порядка [8].

³ Величина 16.4% определена на основании измерений плотности чистого опала и опала с введенным в него PbSe.

Фазовый анализ и определение параметра элементарной ячейки PbSe в опале-1 были выполнены по дифрактограммам, полученным на $\text{CuK}\alpha$ -излучении (Ni-фильтр) на аппарате ДРОН-2 (часть А на рис. 1, b). Параметр элементарной ячейки PbSe получен экстраполяцией по Когену экспериментальных значений, рассчитанных по одиннадцати рефлексам в интервале $2\theta = 80\text{--}152^\circ$. Он оказался равным $6.125(3)$ Å, что полностью совпало с данными для объемных монокристаллических образцов PbSe [10]. На рис. 1 для сравнения приведены дифрактограммы аморфного опала-1 (рис. 1, a) и объемного PbSe (часть В на рис. 1, b). Из дифрактограмм А и В (рис. 1, b) видно, что в опале получилось хорошо сформированное кристаллическое вещество PbSe.

Как уже отмечалось в [8], рентгеноструктурные исследования говорят лишь о структуре вещества, введенного в поры опала на атомарном или молекулярном уровнях, а не о параметрах кубической решетки ($a \sim 3000\text{--}4000$ Å), образованной пустотами первого порядка, связанными между собой "каналами". Для характеристики этой решетки необходимо использовать излучение с гораздо более длинными волнами (например, видимый свет).

Измерения эффективных значений теплопроводности (κ_{eff}), удельного электросопротивления (ρ_{eff}) и термоэдс (α_{eff}) PbSe, введенного в опал-1, проводились в вакууме $\sim 10^{-5}$ mm Hg на установке, подобной описанной в [11], в следующих интервалах температур: $\kappa_{\text{eff}} - 16\text{--}100$ K, $\rho_{\text{eff}} - 4.8\text{--}100$ K, $\alpha_{\text{eff}} -$

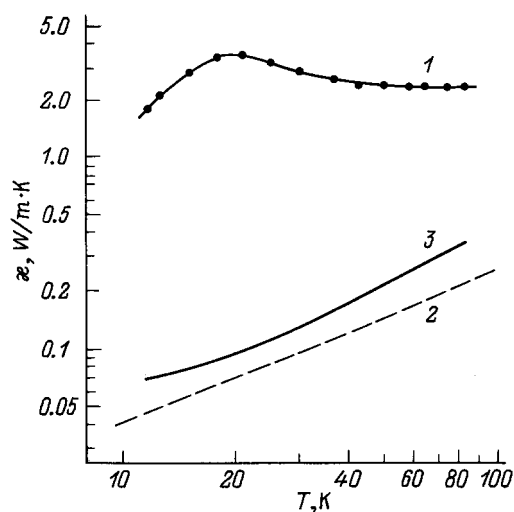


Рис. 2. Температурные зависимости теплопроводности PbSe, введенного в опал-1 (PbSe занимает $\sim 16.4\%$ из имеющихся 26% пор "первого порядка" опала) (1), теплопроводности чистого опала-1 [7,8] (2), совпадающей с расчетным значением теплопроводности плавленого SiO_2 с пористостью $\sim 46\%$ (расчет по формуле (2)), и расчетного значения κ_{mat} — теплопроводности плавленого SiO_2 с пористостью $\sim 29.6\%$ (расчет по формуле (2)) (3).

16–100 К. Согласно измерениям $\alpha(T)$, PbSe в опале имеет p -тип проводимости.

На рис. 2 приведены экспериментальные результаты (кривая 1) для температурной зависимости κ_{eff} PbSe, введенного в опал-1, и чистого опала-1 [8], имеющего, согласно измерениям плотности, пористость P , равную $\sim 46\%$ (кривая 2).

Для выделения теплопроводности PbSe, введенного в опал, мы воспользовались формулой (1) из работы [12], полученной для обсчета пористых тел и композиционных материалов. Эта формула дала хорошие результаты при расчете теплопроводности пористых стекол и опалов [8]. Формулу (1) можно представить в виде

$$\frac{\kappa_{\text{eff}}}{\kappa_{\text{mat}}} = (1 - P)\sqrt{1 - P} + P^{\frac{1}{4}}\nu. \quad (1)$$

Здесь κ_{eff} — эффективная теплопроводность композита или пористого материала, κ_{mat} — теплопроводность матрицы, $\nu = \kappa_{\text{por}}/\kappa_{\text{mat}}$, P — пористость материала.

Для случая свободных пор (или пор, заполненных газом с небольшой величиной κ) часто полагают, что $\kappa_{\text{por}} = 0$. Тогда (1) принимает вид

$$\kappa_{\text{eff}} = \kappa_{\text{mat}} [(1 - P)\sqrt{1 - P}]. \quad (2)$$

Теплопроводность κ PbSe была определена в результате "двухступенчатого" расчета. Сначала с помощью формулы (2) определили κ_{mat} (пористость P матрицы 29.6%, а не 46%, поскольку 16.4% пор в опале занято PbSe) (кривая 3 на рис. 2), а затем по формуле (1) вычислили $\kappa(\text{PbSe}) = \kappa_{\text{por}}$. Результаты такого расчета приведены на рис. 3.

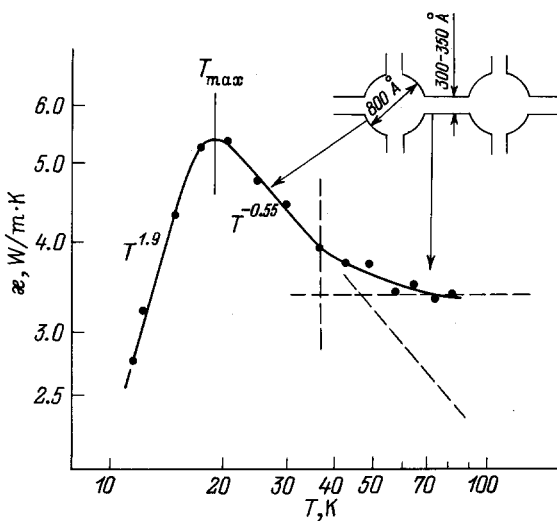


Рис. 3. Температурная зависимость теплопроводности PbSe в опале-1 (обсчет экспериментальных данных по формуле (1)). В верхнем правом углу схематическое изображение октаэдрической пустоты и "канала" в "первом порядке".

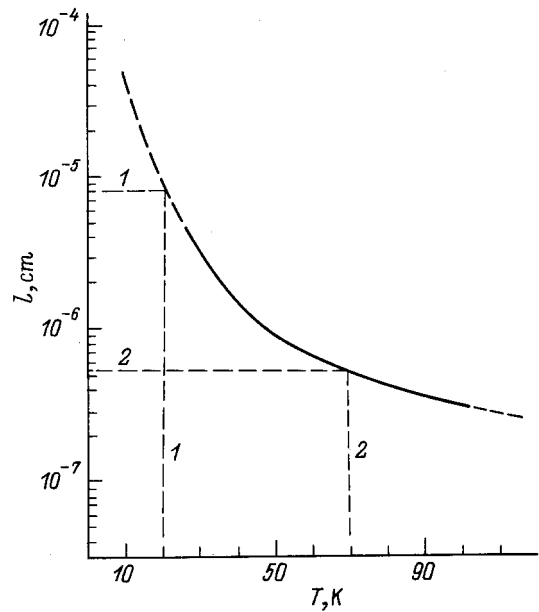


Рис. 4. Температурная зависимость длины свободного пробега фононов в объемных кристаллах PbSe.

Величина ρ_{eff} композита PbSe + опал-1 в интервале температур 5–100 К изменяется в диапазоне $1360\text{--}900 \Omega \cdot \text{cm}$. Учет по формулам работы [13] влияния геометрического фактора (объема непроводящей матрицы опала) может уменьшить это значение примерно на три порядка. Таким образом, реальная величина ρ PbSe, введенного в поры опала-1, может быть $\sim 1 \Omega \cdot \text{cm}$.

Измеренная в эксперименте $\kappa(\text{PbSe}) = \kappa_e + \kappa_{\text{ph}}$ (κ_e и κ_{ph} — соответственно электронная и решеточная составляющие теплопроводности). Оценки показывают, что при $\rho \sim 1 \Omega \cdot \text{cm}$ $\kappa_e \ll \kappa_{\text{ph}}$. Таким образом, $\kappa(\text{PbSe}) = \kappa_{\text{ph}}$.⁴

$\kappa_{\text{ph}}(T)$ для PbSe в опале имеет вид, характерный для массивных кристаллических тел, но с нестандартной зависимостью κ_{ph} от температуры: при $T < T_{\text{max}}$ $\kappa_{\text{ph}} \propto T^{1.9}$, при $T > T_{\text{max}}$ $\kappa_{\text{ph}} \propto T^{-0.55}$ (рис. 3). Такая температурная зависимость κ_{ph} может наблюдаться в твердых телах при сильном рассеянии фононов на различного типа дефектах.

При $T < T_{\text{max}}$, как и в стандартных объемных кристаллах, в PbSe, введенном в опал, вероятно, начинает проявляться эффект граничного рассеяния. Оценим длину свободного пробега фононов l для массивного PbSe, отвечающую температуре ~ 20 К (которая соответствует T_{max} для κ_{ph} PbSe, введенного в опал).

⁴ Даже в объемном монокристалле PbSe в области температур 15–100 К $\kappa_e < \kappa_{\text{ph}}$ [14]; теплопроводность опала также представляет собой теплопроводность кристаллической решетки, поскольку опал является изолятором и для него $\kappa_e = 0$.

Величину l определим из зависимости (3) для κ_{ph}

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

Здесь \bar{v} — средняя скорость распространения фононов (скорость звука в веществе), c — теплоемкость.

Вычисленные значения $l(T)$ по формуле (3) для массивного кристалла PbSe приведены на рис. 4. Данные для $c(T)$ были взяты из [15], а для \bar{v} — из [10].

Из рис. 4 видно, что l при $T = 20$ К равна 800 \AA (пунктирные линии 1 на рис. 4).

Диаметры октаэдрических пустот первого порядка, образующих гранецентрированную кубическую решетку в опале [1], также составляют $\sim 800 \text{ \AA}$. Таким образом, можно заключить, что при $T < T_{\text{max}}$ в PbSe, введенном в опал, начинает проявляться рассеяние фононов на границах октаэдрических пустот.

При $T \geq 60\text{--}70$ К κ_{ph} PbSe, введенного в опал, стремится к постоянной величине (рис. 3). Температуре ~ 70 К соответствует значение $l \sim 300\text{--}350 \text{ \AA}$ (пунктирные линии 2 на рис. 4). Таким образом, можно предположить, что при $T \sim 70$ К в PbSe, введенном в опал, начинает проявляться граничное

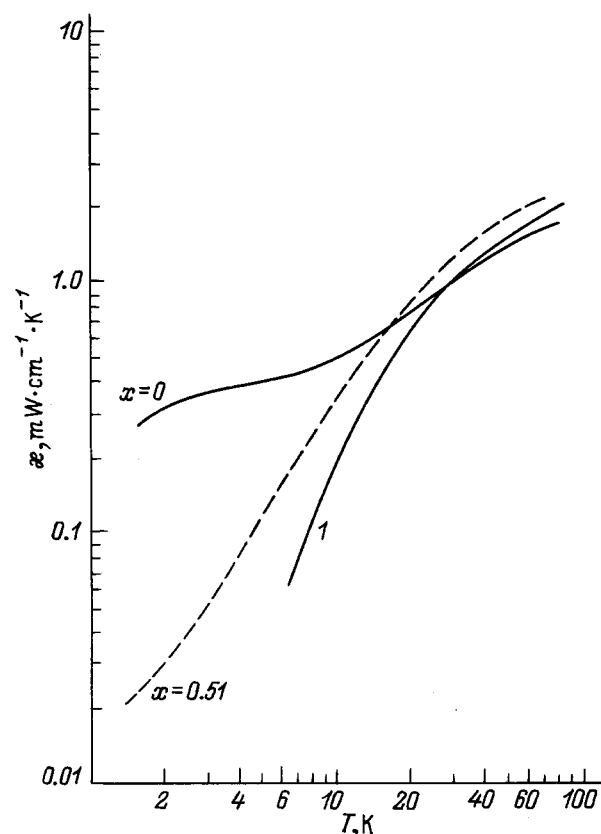


Рис. 5. Температурная зависимость теплопроводности полиэтилентерефталата [9]. x — степень кристалличности, $x = (\rho - \rho_a)/(\rho_c - \rho_a)$, где ρ_a , ρ_c , ρ — соответственно плотности аморфной и кристаллической фаз и экспериментальная плотность. 1 — расчет по формуле (1) теплопроводности закристаллизованной фазы ($x = 0.51$).

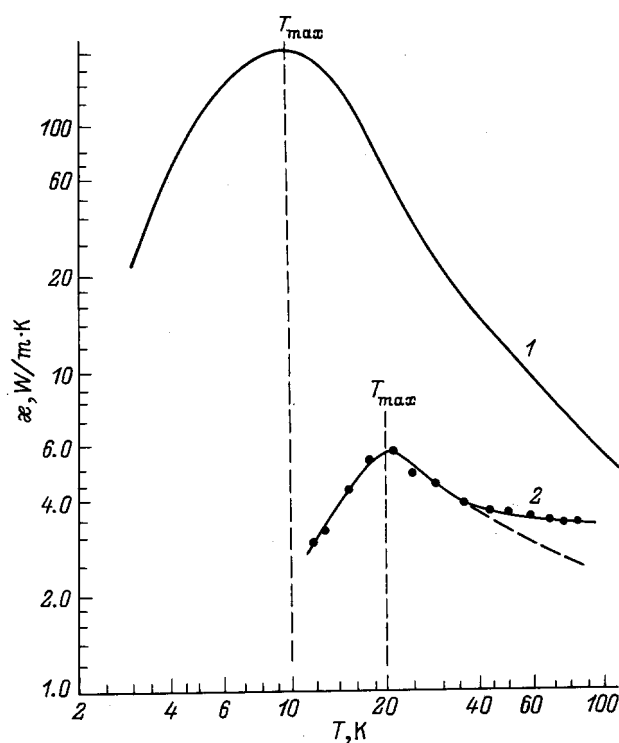


Рис. 6. Температурные зависимости теплопроводности объемного монокристаллического p -PbSe [14] ($p = 3.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) (1) и PbSe в опале-1 (2).

рассеяние фононов на стенках "каналов", соединяющих в гранецентрированной кубической решетке октаэдрические пустоты.

Таким образом, в PbSe, введенном в опал, мы имеем дело с регулярной трехмерной решеткой из микрокристаллов, связанных через матрицу опала, что приводит к появлению когерентных эффектов и как следствие свойств, характерных для массивного кристалла. Значит, можно говорить о новом типе сред — нанокомпозитах с правильными структурами, когда каждая наноструктура является микрокристаллом. Надо отметить, что решетки из наноструктур — это системы с очень слабой связью между элементами структуры. Их можно назвать системами со связями квазихимического типа. Таким образом, к хорошо изученным ионным, ковалентным, ван-дер-ваальсовским связям теперь можно добавить квазихимические связи, возникающие в решетках из наноструктур.

Рассмотренный выше эффект изменения $\kappa_{\text{ph}}(T)$ в PbSe, введенном в опал, отсутствует в аморфных матрицах с частичной кристаллизацией вещества (своеобразных композитах аморфное тело–кристалл), где кристаллики расположены в аморфной матрице хаотически [9] (рис. 5).⁵

⁵ В таких композитах наблюдается лишь сильное уменьшение κ_{ph} при низких температурах, возникающее из-за каплицевского рассеяния фононов на границах кристалл–твердое тело [10].

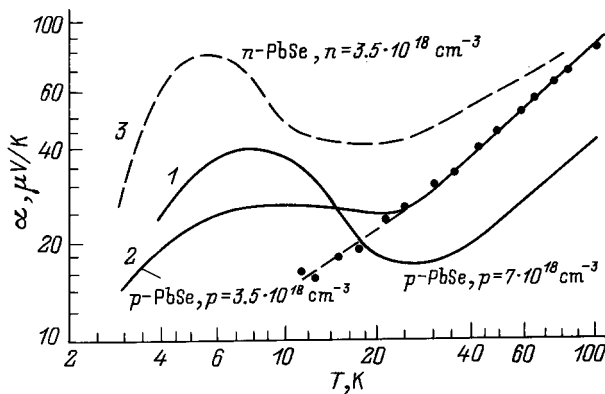


Рис. 7. Температурная зависимость термоэдс объемных монокристаллов PbSe (1–3) [14]. Точки — термоэдс PbSe в опале-1.

На рис. 6 проведено сравнение $\kappa_{ph}(T)$ объемных монокристаллов PbSe [14] и PbSe, введенного в опал. Можно отметить две особенности: 1) значительный сдвиг в сторону высоких температур максимума κ_{ph} для PbSe, введенного в опал, и 2) сильное уменьшение κ_{ph} для PbSe, введенного в опал, по сравнению с образцами объемного PbSe во всем интервале температур.

В первом приближении можно предположить, что обе особенности обусловлены сильным рассеянием фононов на дефектах, имеющих в PbSe, введенном в опал.

На рис. 7 приведены данные для термоэдс (α_{eff}) измеренного образца PbSe в опале-1.

Оказалось, что наличие матрицы опала не влияет на величину α PbSe. Она оказалась такой же, как и в объемных монокристаллах. Это позволило установить, что измеренный в настоящей работе PbSe в опале имеет концентрацию дырок $\sim 3.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Наличие в PbSe, введенном в опал, граничного рассеяния фононов приводит к отсутствию при низких температурах в исследованном образце эффекта увлечения электронов фононами [16].

Исследование, описанное в данной работе, было выполнено благодаря грантам № 96-03-32458a и 96-03-32460a Российского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] В.Н. Богомолов, Т.М. Павлова. ФТП **29**, 5, 826 (1995).
- [2] V.N. Bogomolov, Y.A. Kumzerov, S.G. Romanov, V.V. Zhuravlev. Physica **C 208**, 371 (1993).
- [3] V.N. Bogomolov, D.A. Kurdyukov, A.V. Prokofiev, Yu.I. Ravich, L.A. Samoilovich, S.M. Samoilovich. Phys. Low. Dim. Struct. **11/12**, 63 (1994).
- [4] Y. Kumzerov, V. Bogomolov, E. Colla, S. Romanov. Phys. Low. Dim. Struct. **11/12**, 129 (1994).
- [5] В.Н. Богомолов, С.А. Ктиторов, Д.А. Курдюков, А.В. Прокофьев, Д.В. Смирнов. Письма в ЖЭТФ **61**, 9, 739 (1995).
- [6] V.N. Bogomolov, L.S. Parfeneva, A.V. Prokofiev, I.A. Smirnov, S.M. Samoilovich, A. Jezowski, H. Misiorek, J. Mucha. Abstracts of 14th Int. Conf. on Thermoelectrics. St. Petersburg (1995). P. 83.
- [7] В.Н. Богомолов, Л.С. Парфеньева, А.В. Прокофьев, И.А. Смирнов, С.М. Самойлович, А. Ежовский, Я. Муха, Х. Мисерек. ФТТ **37**, 11, 3411 (1995).
- [8] В.Н. Богомолов, Д.А. Курдюков, Л.С. Парфеньева, А.В. Прокофьев, С.М. Самойлович, И.А. Смирнов, А. Ежовский, Я. Муха, Х. Мисерек. ФТТ **39**, 2, 0000 (1997).
- [9] C.L. Chou, D.J. Greig. J. Phys. C.: Sol. Stat. Phys. **8**, 3121 (1975).
- [10] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. Наука, М. (1968). 383 с.
- [11] В.В. Попов, И.А. Смирнов, А.В. Голубков, А.Г. Касимова. ФТТ **37**, 11, 3308 (1995).
- [12] Е.Я. Литовский. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **16**, 3, 559 (1980).
- [13] Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Энергия, Л. (1974). 264 с.
- [14] С.С. Шалыт, В.М. Муждаба, А.Д. Галецкая. ФТТ **10**, 5, 1277 (1968).
- [15] D.N. Parkinson, J.E. Quarrington. Proc. Phys. Soc. **A67**, 7, 569 (1954).
- [16] C. Herring. Phys. Rev. **96**, 5, 1163 (1954).