

Теплопроводность трехмерных регулярных структур кристаллического и аморфного селена, введенного в поры синтетического опала

© В.Н. Богомолов, Н.Ф. Картенко, Л.С. Парфеньева, А.В. Прокофьев,
И.А. Смирнов, Х. Мисерек*, 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

(Поступила в Редакцию 2 сентября 1997 г.)

Получены образцы нанокомпозитов на основе опала и селена, введенного из расплава под давлением в пустоты первого порядка опала. Исследованы два типа нанокомпозитов: кристаллический и аморфный селен в порах опала. Измерены их теплопроводности в интервале температур 4.2–200 К. На основании анализа этих данных сделан вывод о том, что получен новый тип физических сред — квазикристаллы с большой постоянной кристаллической решетки и тяжелыми "массами", образованные из пор первого порядка опала, соединенных "каналами" и заполненных кристаллическим или аморфным селеном.

Настоящая работа продолжает цикл изучения тепловых свойств нанокомпозитов с правильной кристаллической структурой [1–3]. В работе исследована теплопроводность трехмерных регулярных структур: кристаллического и аморфного селена, введенных в поры синтетического опала.

Структура опалов фрактального типа подробно описана нами в [1–5]. Напомним основные характерные особенности опалов, необходимые для понимания и обсуждения полученных в работе экспериментальных данных.

Опалы состоят из плотноупакованных сфер аморфного SiO_2 диаметром 2000–2500 Å, которые принято называть сферами первого порядка. Эти сферы содержат в себе набор плотноупакованных сфер меньшего размера (~ 300 –400 Å) (сферы второго порядка), которые в свою очередь формируются из плотноупакованных частиц порядка 100 Å (сферы третьего порядка).

В решетках плотноупакованных шаров опала образуются пустоты октаэдрического и тетраэдрического типов (которые получили названия пустот первого, второго и третьего порядков). Для простоты (и наглядности) эти пустоты принято аппроксимировать сферами, связанными между собой в каждом порядке посредством цилиндрических "каналов". Диаметры октаэдрических, тетраэдрических пустот и "каналов" первого порядка опалов соответственно равны 800, 400 и 300–400 Å [1–3].

Пустоты и шары SiO_2 первого порядка образуют регулярную кубическую решетку с периодом $a \sim 3000$ –4000 Å [2–4].

Суммарная теоретическая пористость опала составляет 59% (26, 19 и 14% соответственно составляют пустоты первого, второго и третьего порядков). Как было показано в [2,3], реальная суммарная пористость выращенных нами синтетических опалов была ~ 46 –50%. При этом пористость структуры шаров первого порядка оставалась равной теоретической (26%).

Теплопроводность синтетических опалов по величине и температурной зависимости соответствует теплопроводности стандартных аморфных тел [1,2].

В [3] при изучении теплопроводности нанокомпозита — кристаллический PbSe, введенный в поры первого порядка опала — было показано, что селенид свинца в опале образует регулярную кристаллическую квазирешетку из микрокристаллов, связанных через матрицу опала, что приводит к появлению когерентных эффектов и как следствие свойств, характерных для массивного кристалла.

Цели настоящей работы состояли в том, чтобы расширить набор нанокомпозитов: кристаллическое вещество, введенное в поры матрицы опала, и выяснить, образуется ли в композите квазирешетка, если в поры первого порядка опала ввести не кристаллическое, а аморфное тело.

С этой целью в поры первого порядка опала из расплава под давлением был введен селен. Из экспериментальных данных по измерению плотности полученных образцов можно было заключить, что селен полностью заполнил в опале поры первого порядка (26%). С помощью температурной обработки образцов удалось получить два типа нанокомпозитов (рис. 1): 1) гексагональный кристаллический селен ($a = 4.366$ Å, $c = 4.954$ Å) в порах опала (образец № 1); 2) аморфный селен в порах опала (образцы № 2 и 3).

Для образования нанокомпозитов использовался опал-2.¹ Размер образцов был порядка $1 \times 22 \times 8$ mm.

Фазовый анализ исследованных нанокомпозитов и определение параметра элементарной ячейки кристаллического селена в опале-2 были выполнены по дифрактограммам, полученным на $\text{CuK}\alpha$ -излучении (Ni-фильтр) на аппарате ДРОН-2. Из дифрактограммы (рис. 1) видно, что в опале получились хорошо сформированный кристаллический и аморфный селен.

¹ Мы сохраняем терминологию, принятую нами в [1,2].

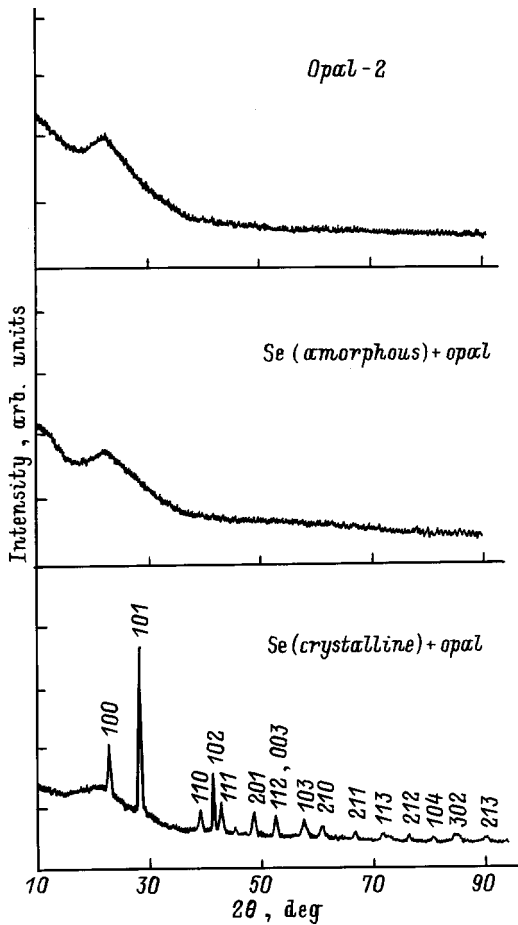


Рис. 1. Дифрактометрические кривые интенсивностей для опала-2 и нанокompозитов: кристаллический селен + опал и аморфный селен + опал. Селен введен в поры "первого порядка" опала-2.

Как отмечалось в [2], рентгеноструктурные исследования определяют лишь структуру вещества, введенного в поры опала на атомарном или молекулярном уровнях, а не параметры кубической решетки с $a \sim 3000\text{--}4000 \text{ \AA}$, образованной пустотами первого порядка, связанными между собой "каналами". Для характеристики этой решетки необходимо использовать излучение с гораздо более длинными волнами (например, видимый свет).

Измерения теплопроводности (κ) полученных нанокompозитов проводилось в вакууме 10^{-5} mm Hg на установке, подобной описанной в [6].

Экспериментальные данные для κ исследованных нанокompозитов представлены на рис. 2. Измерения теплопроводности проводилось от низких температур (4.2 К) к высоким (200 К).²

² При цикле измерений от высоких температур к низким и наоборот в $\kappa(T)$ нанокompозитов наблюдался гистерезис, подобный обнаруженному нами ранее в опале-2. [1,2]. Как было показано в [2], за возникновение температурного гистерезиса ответственна переохлажденная вода, находящаяся в закрытых порах опала-2 второго (или третьего) порядков и не вносящая вклада в κ при измерении теплопроводности в цикле от низких температур к высоким [2].

Характерной особенностью поведения $\kappa(T)$ является наличие максимумов теплопроводности в районе 30 К в обоих типах нанокompозитов: кристаллический Se + опал и аморфный Se + опал, что присуще лишь кристаллическим телам.

Для обсуждения экспериментальных результатов для $\kappa(T)$ исследованных нанокompозитов воспользуемся иным подходом, чем был использован нами в [3].

Для описания величины и температурной зависимости κ композитов в литературе имеется большой набор формул, расчет по которым дает хорошее совпадение теории и эксперимента. Для обсчета полученных нами данных мы воспользовались формулами, приведенными в [7]. В [7] в области температур 2–300 К исследовалась теплопроводность композитов: порошки или шарики различных материалов (стекло, кристаллический кварц, корунд, алмаз), помещенные в аморфную матрицу — эпоксидную смолу. Согласно [7], использованные ее авторами формулы дали хорошее совпадение для эксперимента и теории.

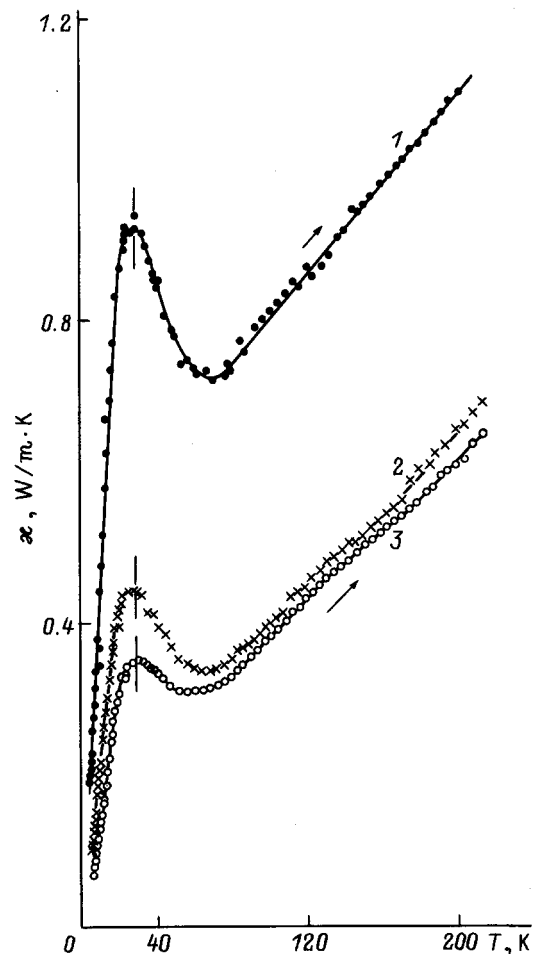


Рис. 2. Температурные зависимости теплопроводности нанокompозитов: кристаллический селен + опал-2 (1) и двух образцов аморфного селена + опал-2 (2, 3). Измерения проводились от низких температур (4.2 К) к высоким (200 К). Цифры у кривых соответствуют номерам образцов.

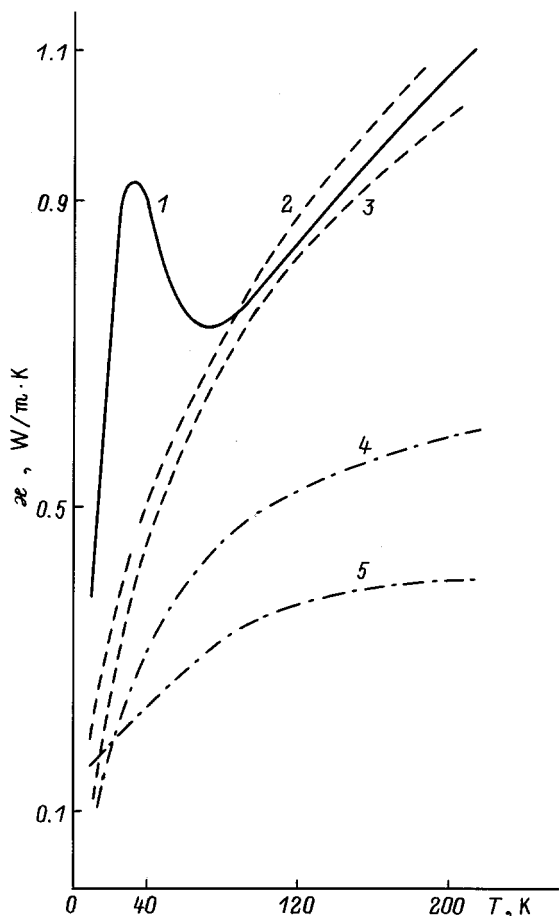


Рис. 3. $\kappa(T)$ нанокompозита: кристаллический селен + опал-2 (образец № 1) (1). 2 и 3 — расчет κ по формуле (1) соответственно с максимальными и минимальными значениями $\kappa_f(T)$, заимствованными из работы [11], 4, 5 — данные [7]: 4 — κ композита: 21.3% корунда (диаметр частиц $1.8 \mu\text{m}$) + эпоксидная смола, 5 — κ композита: 21.4% кварца (диаметр частиц $11 \mu\text{m}$) + эпоксидная смола.

Формула для расчета $\kappa(T)$ композита, заимствованная из [7],³ выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \kappa = \kappa_m (A - 2V_f + 0.409BV_f^{7/3} - 2.133CV_f^{10/3}) / (A + V_f + 0.409BV_f^{7/3} - 0.906CV_f^{10/3}) \dots, \end{aligned} \quad (1)$$

где κ — теплопроводность композита, V_f — объемная фракция наполнителя, $A = (2 + \kappa_d)/(1 - \kappa_d)$, $C = (3 - 3\kappa_d)/(4 + 3\kappa_d)$, $B = (6 + 3\kappa_d)/(4 + 3\kappa_d)$, $\kappa_d = \kappa_f/\kappa_m$, κ_m , κ_f — соответственно теплопроводность матрицы и наполнителя. Для определения κ_m мы воспользовались формулами работы [9] и процедурой, предложенной в [3]. Значения для κ_f аморфного и кристаллического селена были взяты соответственно из справочника [10] и работы [11].

³ Формула (1), использованная в [7] для расчетов κ , была заимствована авторами [7] из [8].

Результаты обсчета κ нанокompозитов: кристаллический Se + опал и аморфный Se + опал приведены соответственно на рис. 3 и 4. Там же для сравнения представлены данные для некоторых композитов из работы [7].

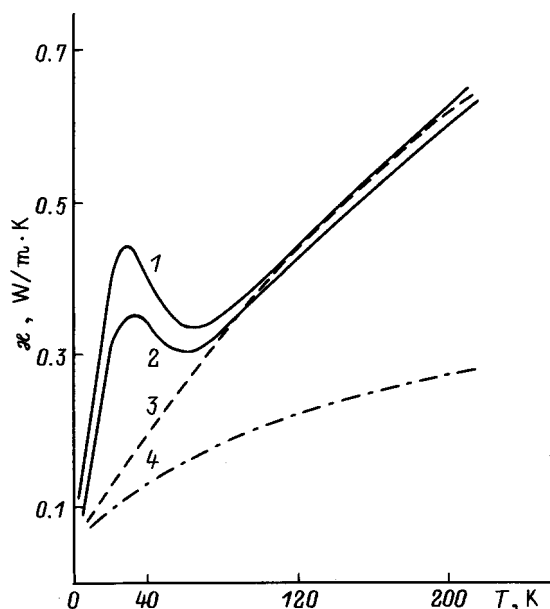


Рис. 4. $\kappa(T)$ нанокompозита: аморфный селен + опал-2: образцы № 2 (1) и № 3 (2). 3 — расчет κ по формуле (1), 4 — κ композита: стеклянные шарики (диаметр $132 \mu\text{m}$) + эпоксидная смола.

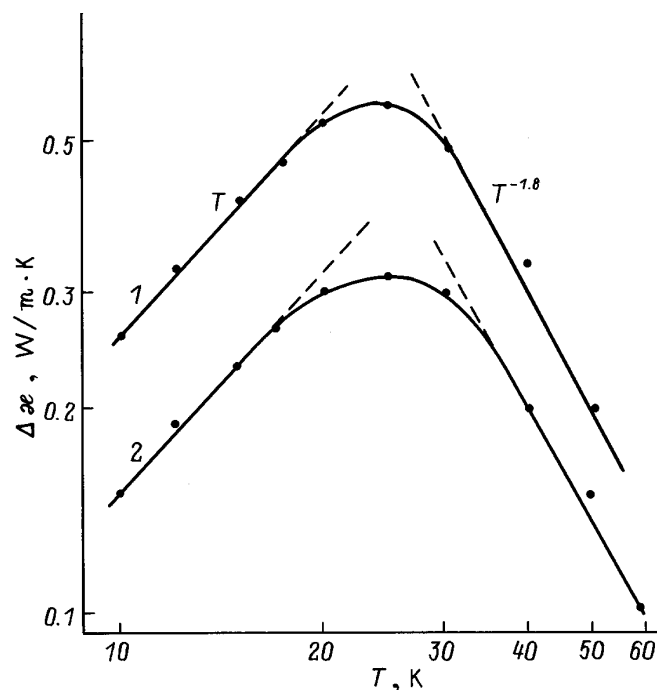


Рис. 5. Температурная зависимость $\Delta\kappa = \kappa - \kappa_0$ (расчет по формуле (1)) для нанокompозитов: кристаллический селен + опал-2 и аморфный селен + опал-2. Цифры у кривых соответствуют номерам образцов.

Как видно из рис. 3, 4, κ смеси в композите описывается плавной кривой, возрастающей от низких температур к высоким. Отличие нашего нанокомпозита от исследованных ранее, в том числе и приведенных в [7], состоит в том, что частицы наполнителя в нем расположены не хаотически, а выстроены в матрице опала в виде правильной решетки. Следствием этого и является "кристаллоподобное поведение" $\kappa(T)$, выраженное в наличии максимума теплопроводности в районе 30 К.⁴

На рис. 5 приведены значения $\Delta\kappa = \kappa - \kappa_0$ (расчет по формуле (1)) для обоих типов исследованных нами нанокомпозитов. Оказалось, что при $T < T_{\max}$ $\Delta\kappa \sim T$, а при $T > T_{\max}$ $\Delta\kappa \sim T^{-1.8}$. Обнаруженная температурная зависимость $\Delta\kappa$ нуждается в дальнейшем теоретическом осмыслении.

Таким образом, на основании полученных нами экспериментальных данных по теплопроводности нанокомпозитов: кристаллический Se + опал и аморфный Se + опал можно сделать заключение, что селен в опале образует регулярную квазирешетку из микрочастиц. При этом "кристаллическое" поведение теплопроводности не зависит от состояния наполнителя, т. е. не важно, из каких микрочастиц состоит наполнитель: из аморфных или кристаллических.

По-видимому, можно считать, что нам удалось с помощью "квазихимической инженерии" сконструировать новый тип квазикристаллов с "тяжелыми" массами и большой постоянной кристаллической решетки.

Исследование, представленное в данной работе, было выполнено благодаря гранту № 96-03-32458а Российского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] 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).
- [2] 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, 392 (1997).
- [3] Л.И. Арутюнян, В.Н. Богомолов, Н.Ф. Картенко, Д.А. Курдюков, В.В. Попов, А.В. Прокофьев, И.А. Смирнов, Н.В. Шаренкова. ФТТ **39**, 3, 586 (1997).
- [4] В.Н. Богомолов, Т.М. Павлова. ФТП **29**, 826 (1995).
- [5] V.N. Bogomolov, Y.A. Kumzerov, S.G. Romanov, V.V. Zhuravlev. Physica **C208**, 371 (1993).
- [6] A. Jezowski, J. Mucha, G. Pome. J. Phys. D: Appl. Phys. **20**, 5, 739 (1987).
- [7] K.W. Garrett, H.M. Rosenberg. J. Phys. D: Appl. Phys. **7**, 1247 (1974).
- [8] R.E. Meredith, C.W. Tobias. J. Appl. Phys. **31**, 1270 (1960).
- [9] Е.Я. Литовский. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **16**, 3, 559 (1980).
- [10] Теплопроводность твердых тел. Справочник / Под ред. А.С. Охотина. Энергоатомиздат. М. (1984). 320 с.
- [11] G.K. White, S.B. Woods, M.T. Elford. Phys. Rev **112**, 1, 111 (1958).

⁴ Интересно отметить, что композит, состоящий из двух аморфных компонентов (аморфный Se и аморфный опал), ведет себя, как кристаллическое тело.