

## Теплопроводность нанокompозита опал+эпоксидная смола при низких температурах

© В.Н. Богомолов, Д.А. Курдюков, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, 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 30 июня 2004 г.)

В интервале 5–100 К измерена теплопроводность нанокompозита опал+эпоксидная смола при 100% заполнении пустот первого порядка опала эпоксидной смолой. При  $T < T_0$  ( $T_0$  — температура, при которой теплопроводность эпоксидной смолы становится равной теплопроводности аморфных сфер  $\text{SiO}_2$  опала с учетом их пористости за счет пустот второго и третьего порядков) обнаружено резкое уменьшение теплопроводности нанокompозита опал+эпоксидная смола, которое качественно объясняется возникновением теплового сопротивления Капицы на контакте аморфных сфер опала и эпоксидной смолы.

Работа выполнена в рамках двустороннего соглашения между Российской и Польской академиями наук, при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-17657) и Польского государственного комитета по научным исследованиям (KBN, грант N 3 T08A 054 26).

Настоящая работа является заключительной в цикле наших исследований теплопроводности нанокompозитов опал+эпоксидная смола [1,2].

Напомним основные особенности необычной кристаллической структуры опала [3,4], сведения о которых будут необходимы при анализе полученных результатов.

Кристаллическая структура опала конструируется из плотноупакованных сфер аморфного  $\text{SiO}_2$ . В нашем эксперименте использовались опалы с диаметрами сфер  $\sim 2000\text{--}2500 \text{ \AA}$  (сферы первого порядка). Эти сферы содержат в себе набор плотноупакованных сфер меньшего размера  $\sim 300\text{--}400 \text{ \AA}$  (сферы второго порядка), которые в свою очередь формируются из плотноупакованных сферических частиц с размерами  $\sim 100 \text{ \AA}$  (сферы третьего порядка).

В решетке плотноупакованных сфер имеются пустоты октаэдрического и тетраэдрического типов, связанные между собой посредством каналов в форме рупоров. В зависимости от порядкового номера сфер аморфного  $\text{SiO}_2$  эти пустоты также подразделяются на пустоты первого, второго и третьего порядков. Суммарная теоретическая пористость опала равна 59%.

Однако реально у выращенных нами монокристаллов опалов (из-за частичного спекания аморфных сфер второго и третьего порядков) она составляла  $\sim 46\%$  [5]. Объем пустот первого порядка был  $\sim 26\%$ . Аморфные сферы  $\text{SiO}_2$  и пустоты первого порядка опала образуют гранецентрированные кубические решетки, параметры которых у использованного в эксперименте опала были  $\sim 3000\text{--}4000 \text{ \AA}$ . Пустоты первого порядка опала с помощью различных методов (химических, введения вещества из расплава под давлением или путем простой пропитки образца материалом наполнителя) можно заполнять металлами, полупроводниками, изоляторами и таким образом конструировать на его основе (при 100%

заполнении пустот первого порядка) регулярные трехмерные нанокompозиты, которые можно рассматривать как систему, состоящую из двух „вставленных“ друг в друга уникальных правильных решеток (решетки опала и решетки наполнителя) с гигантскими параметрами и гигантскими „атомными“ массами.

В [6] показано, что в интервале температур 5–300 К теплопроводность  $\kappa$  монокристаллов синтетических опалов определяется в основном качеством контактов между аморфными сферами  $\text{SiO}_2$  (т.е. обусловлена контактными тепловыми сопротивлениями между этими сферами). Чем более совершенна кристаллическая структура опала (когда контакты между всеми сферами строго одинаковы и приближаются к точечным), тем меньше становится его теплопроводность.

Согласно приведенной выше схеме кристаллической решетки нанокompозита на основе опала, тепловой поток в нем будет распространяться по двум параллельным каналам, сферам аморфного  $\text{SiO}_2$ , образующим опал, и по „цепочкам“ из материала наполнителя: тетраэдрическая (октаэдрическая) заполненная пустота–заполненный рупорообразный канал–тетраэдрическая (октаэдрическая) заполненная пустота–заполненный рупорообразный канал и т.д.

При этом возможны три варианта:

- 1)  $\kappa(\text{наполнителя}) \gg \kappa(\text{матрицы опала})$ ;
- 2)  $\kappa(\text{наполнителя}) \ll \kappa(\text{матрицы опала})$ ;
- 3)  $\kappa(\text{наполнителя}) \approx \kappa(\text{матрицы опала})$ .

Первый вариант характерен для нанокompозитов опал + HgSe [6] и опал + NaCl [7], в которых тепловой поток распространяется преимущественно по „цепочкам“ из материала наполнителя. При низких температурах (5–20 К) теплопроводности HgSe и NaCl, находящиеся в пустотах первого порядка опалов, определяются граничным рассеянием фононов на узких местах („шей-

ках“) рупорообразных каналов ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ), соединяющих заполненные октаэдрические (тетраэдрические) пустоты опала. В этом случае длины свободного пробега фононов ( $l$ ) намного больше размеров „шеек“.

При высоких температурах (до 300 К)  $l$  становится меньше размеров рупорообразных каналов, и более низкие значения теплопроводности материалов наполнителей по сравнению с объемными кристаллами объясняются наличием в них специфических дефектов (вакансии-разрывы в решетке наполнителя, поверхностные дефекты, дефекты, обусловленные напряжениями в матрице наполнителя, и т.д.), которые отсутствуют в объемных материалах.

Второй вариант реализуется для нанокompозита опал + эпоксидная смола для  $T > 100 \text{ К}$  [2]. В этом варианте тепловой поток при измерении теплопроводности нанокompозита распространяется преимущественно по матрице (аморфным сферам  $\text{SiO}_2$ ) и теплопроводность нанокompозита близка к теплопроводности матрицы опала.

Третий вариант предполагалось осуществить при измерении теплопроводности нанокompозита опал + эпоксидная смола для  $T < 100 \text{ К}$ . Этому вопросу и будет посвящена настоящая работа.

Для приготовления нанокompозита опал + эпоксидная смола на основе монокристаллического опала мы воспользовались методикой, описанной в [1,2]. Был получен нанокompозит со 100% заполнением пустот первого порядка опала эпоксидной смолой (опал + 100% эпоксидной смолы).

Измерение теплопроводности нанокompозита проводилось в интервале температур 5–300 К на установке, аналогичной [8]. Измеренная на эксперименте теплопроводность является теплопроводностью кристаллической решетки.

Из данных работы [2] можно заключить, что теплопроводность эпоксидной смолы будет близка к теплопроводности плавленого кварца при температурах ниже 100 К.

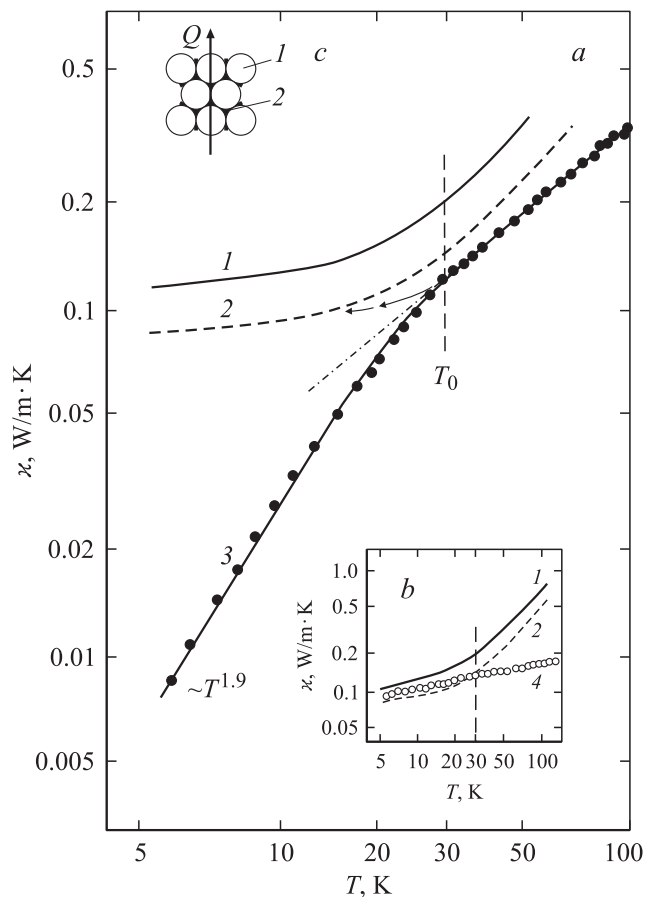
Эпоксидная смола, введенная в пустоты первого порядка опала, контактирует в нем с аморфными сферами  $\text{SiO}_2$ , имеющими в нашем случае пористость  $\sim 20\%$ , которая возникает за счет пустот второго и третьего порядков опала.

На части рисунка *a* приведены значения теплопроводности аморфного кварца [9] и аморфных сфер  $\text{SiO}_2$  опала ( $\kappa_0$ ) с учетом отмеченной выше пористости. Расчет проводился по формуле Литовского (1) [10]

$$\kappa_0 = \kappa_{\text{SiO}_2}(1 - p)\sqrt{1 - p}, \quad (1)$$

$p$  — пористость, которая была равна 0.2.

На том же рисунке представлены полученные экспериментальные результаты для теплопроводности нанокompозита опал + 100% эпоксидной смолы ( $\kappa_{\text{comp}}$ ), а на части *b* вместе с нашими данными для теплопроводности эпоксидной смолы ( $\kappa_{\text{epox}}$ ) из [2] для сравнения



*a*) теплопроводность плавленого кварца (1) [9], аморфных сфер  $\text{SiO}_2$  опала с учетом их пористости за счет пустот второго и третьего порядков (2) и нанокompозита опал + 100% эпоксидной смолы (3). *b*) — теплопроводность эпоксидной смолы (4) [2], плавленого кварца (1) и аморфных сфер  $\text{SiO}_2$  опала (2) с  $\kappa_0$ . *c*) — схематическое изображение нанокompозита опал + эпоксидная смола. 1 — аморфные сферы  $\text{SiO}_2$  опала с  $\kappa_0$ , 2 — эпоксидная смола.  $Q$  — направление распространения теплового потока в нанокompозите.

приведены результаты для теплопроводности плавленого кварца и аморфных сфер  $\text{SiO}_2$  опала.

Как видно из части *b*, при  $T < 30 \text{ К}$  теплопроводность эпоксидной смолы становится близкой к теплопроводности аморфных сфер  $\text{SiO}_2$  опала ( $\kappa_0$ ).

При такой ситуации можно было бы ожидать, что при  $T < 30 \text{ К}$   $\kappa_{\text{comp}}$  будет возрастать с понижением температуры, стремиться к значению теплопроводности аморфных сфер  $\text{SiO}_2$  опала и затем сравнивается с ним.

Однако на эксперименте все обстоит иначе. При  $T \approx T_0$  наблюдается не рост, а достаточно резкое уменьшение величины теплопроводности нанокompозита (часть *a*)<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Никаких изломов на зависимости теплопроводности от температуры (включая и район температур вблизи 30 К) у монокристалла опала, который был использован в качестве матрицы для нанокompозита опал + эпоксидная смола, не наблюдалось.

Какой же механизм рассеяния фононов в композите ответственен за такое поведение  $\kappa_{\text{comp}}(T)$ ?

При условии, когда  $\kappa_0 \approx \kappa_{\text{epox}}$  тепловой поток  $Q$  будет равномерно распределяться по образцу нанокompозита (часть  $c$ ) и „пересекать“ границы между эпоксидной смолой и аморфными сферами  $\text{SiO}_2$  опала. При этом в области низких температур может начать оказывать существенное влияние на поведение теплопроводности композита тепловое сопротивление Капицы ( $r_K$ ) [11–13], которое возникает на границе двух сред в нанокompозите из-за акустического несовершенства (acoustic-mismatch).

Согласно теории [11–13],  $r_K \sim T^{-3}$  и пропорционально отношению акустических импедансов этих сред:  $\bar{v} \cdot \rho$  (где  $\bar{v}$  — средняя скорость звука,  $\rho$  — плотность материала).

Чем больше величина отношения импедансов матрицы и наполнителя, тем выше значение  $r_K$ .

Отношение импедансов для аморфного кварца/эпоксидная смола составляет 4.28 [14–16]. Эта величина достаточно большая. Например, для отношения импедансов аморфный кварц/NaCl она составляет лишь 1.449 [15–17].

На эксперименте мы не получили зависимости  $r_K \sim T^{-3}$ . Она оказалась значительно меньше ( $r \sim T^{-1.9}$ ). Такая же зависимость для  $r(T)$  была получена и в [13] при анализе данных для композита эпоксидная смола + медь, который проводился в рамках модели теплового сопротивления Капицы.

Таким образом, и в нашем случае можно говорить лишь о наличии качественного совпадения полученных результатов для нанокompозита опал + эпоксидная смола с моделью теплового сопротивления Капицы.

## Список литературы

- [1] В.Н. Богомолов, Л.С. Парфеньева, Л.М. Сорокин, И.А. Смирнов, Х. Мисиорек, А. Ежовский, Дж. Хатчисон. ФТТ **44**, 6, 1017 (2002).
- [2] В.Н. Богомолов, Н.Ф. Картенко, Д.А. Курдюков, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, Н.В. Шаренкова, Х. Мисиорек, А. Ежовский. ФТТ **45**, 5, 910 (2003).
- [3] В.Г. Балакирев, В.Н. Петрановский, С.Г. Романов, Л.А. Самойлович. Кристаллография **33**, 3, 111 (1993).
- [4] В.Н. Богомолов, Т.М. Павлова. ФТП **29**, 5/6, 826 (1995).
- [5] В.В. Ратников. ФТТ **39**, 5, 956 (1997).
- [6] 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).
- [7] В.Н. Богомолов, Н.Ф. Картенко, Д.А. Курдюков, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, Н.В. Шаренкова, Х. Мисиорек, Я. Муха, А. Ежовский. ФТТ **46**, 10, 1893 (2004).
- [8] A. Jezowski, J. Mucha, G. Pompe. J. Phys. D.: Appl. Phys. **20**, 1500 (1987).
- [9] Теплопроводность твердых тел. Справочник / Под ред. А.С. Охотина. Энергоиздат, М. (1984). 320 с.
- [10] Е.Я. Литовский. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **16**, 3, 559 (1980).
- [11] W.A. Little. Canad. J. Phys. **37**, 334 (1959).
- [12] J.A. Katerberg, C.L. Reynolds, A.C. Anderson. Phys. Rev. B **16**, 2, 673 (1977).
- [13] C. Schmidt. Cryogenics **15**, 17 (1975).
- [14] K.W. Garret, H.M. Rosenberg. J. Phys. D.: Appl. Phys. **7**, 1247 (1974).
- [15] H.J. Mc Skimin. J. Appl. Phys. **24**, 8, 988 (1953).
- [16] J.J. Freeman, A.C. Anderson. Phys. Rev. B **34**, 8, 5684 (1986).
- [17] Акустические кристаллы / Под ред. М.П. Шаскольской. Наука, М. (1982). 632 с.