

Структурные и тепловые свойства нанокompозита опал–эпоксидная смола

© В.Н. Богомолов, Л.С. Парфеньева, Л.М. Сорокин, И.А. Смирнов,
Х. Мисиорек*, А. Ежовский*, Дж. Хатчисон**

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

*W. Trzebiatowski Institute of Low-Temperature and Structural Research, Polish Academy of Sciences,
50-950 Wroclaw, Poland

**Department of Materials, University of Oxford,
Oxford OX1 3PH, U.K.

E-mail: lev.sorokin@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 21 августа 2001 г.)

В интервале температур 4.2–250 К измерена теплопроводность, а при 300 К проведено электронно-микроскопическое исследование нанокompозита опал+эпоксидная смола. Из анализа данных электронно-микроскопических исследований делается заключение о характере заполнения пустот опала эпоксидной смолой. Показано, что теплопроводность нанокompозита в области температур 40–160 К достаточно хорошо можно описать с помощью стандартных формул для теплопроводности композитов. При $T < 40$ К и $T > 160$ К наблюдается существенное отклонение экспериментальных величин теплопроводности нанокompозита от расчетных значений.

Исследования проводились при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-02-16883), Польского комитета научных исследований (грант № 2 РОЗВ 127-19 KBN) и гранта Королевского общества (Лондон).

Синтетические опалы являются чрезвычайно интересными объектами для проведения на них различных физических экспериментов. Они обладают уникальной кристаллической структурой фрактального типа [1–3]. Опалы состоят из плотноупакованных сфер аморфного SiO_2 , чаще всего с диаметрами 200–250 nm (сферы первого порядка). Эти сферы содержат в себе набор плотноупакованных аморфных сфер меньшего размера с диаметрами 30–40 nm (сферы второго порядка), которые формируются также из плотноупакованных частиц аморфного SiO_2 , но уже диаметром ~ 10 nm (сферы третьего порядка).

В решетке плотноупакованных сфер имеются пустоты октаэдрического и тетраэдрического типов, которые связаны между собой посредством „каналов“ — перемычек. Пустоты (и сферы аморфного SiO_2) первого порядка образуют регулярную кубическую решетку с гигантским периодом $a = 300$ –400 nm. Диаметры октаэдрических, тетраэдрических пустот и каналов первого порядка соответственно равны 80, 40, 30 nm. Общая суммарная теоретическая пористость опала равна 59% (пустоты первого порядка составляют 26%). Однако реальная суммарная пористость выращенных нами монокристаллов опала составляет ~ 46 –50% [4,5]. Уменьшение реальной плотности по сравнению с теоретической происходит в основном из-за спекания сфер второго и третьего порядков и отступления в результате этого от точечного контакта сфер. Однако объем пустот первого порядка, как правило, остается близким к теоретическому (26%).

Пустоты первого порядка удаётся с помощью различных методов (химических методов, введения веще-

ства из расплава под давлением или путем простой пропитки образца материалом наполнителя) заполнять металлами, полупроводниками, изоляторами и таким образом конструировать на основе опала регулярный трехмерный композит с кубической кластерной решеткой из наполнителя с параметром $a = 300$ –400 nm. При этом в зависимости от используемой методики заполнения пустот опала различными наполнителями и качества монокристаллов опала возможны по крайней мере три варианта получения нанокompозита на его основе: а) происходит полное (100%) заполнение пустот опала; б) имеет место „островковое“ (не 100%) заполнение пустот опала: в кристалле опала образуются области с регулярным заполнением, разделенные матрицей опала без наполнителя; в) возможно хаотическое распределение наполнителя в пустотах опала также при условии не 100% их заполнения.

Поэтому для правильной интерпретации полученных экспериментальных результатов по теплопроводности нанокompозитов на основе опала очень важно знать реальную картину заполнения его пустот наполнителями. Ответ на этот вопрос могут дать результаты электронно-микроскопических исследований.

Теплопроводности опала и нанокompозитов на его основе с кристаллическими наполнителями из PbSe и NaCl посвящен ряд работ [3,5–7], а результаты электронно-микроскопических исследований рассматриваемого типа нанокompозитов с кристаллическими наполнителями из Te, GaAs и InSb представлены в [8,9].

Было интересно провести одновременно электронно-микроскопические и теплофизические измерения на од-

них и тех же образцах нанокompозита на основе опала, в пустоты которого было введено аморфное вещество — эпоксидная смола, теплопроводность которой значительно меньше (особенно при $T > 40$ К) теплопроводности аморфного кварца.

1. Приготовление образцов, методика эксперимента

В работе использовался совершенный опал с точки зрения упорядочения его структурных элементов — силикатных сфер. Эпоксидная смола вводилась в поры матрицы опала по следующей методике. Образец опала в виде параллелепипеда (такая форма использовалась с целью измерения объема объекта для дальнейшего определения плотности и исследования теплопроводности) помещался в кварцевую ампулу, которая откачивалась до 10^{-2} mm Hg. Затем в ампулу вводилась эпоксидная смола достаточно жидкой консистенции, которая обволакивала образец по всей его поверхности. Потом в ампулу напускался воздух под атмосферным давлением. Время пребывания образца в среде эпоксидной смолы определяло степень заполнения пустот первого порядка опала. Далее образец вынимался из еще не затвердевшей эпоксидной смолы и после ее затвердевания с поверхности образца снимался слой смолы непосредственно до самого опала. Измерения плотности образца показали, что произошло заполнение свободного объема матрицы примерно на 60%. Точность определения процента заполнения опала эпоксидной смолой по изменению его плотности была недостаточно высокой, поскольку величины плотностей эпоксидной смолы и опала почти равны.

Мы провели также измерение теплопроводности использованной нами эпоксидной смолы. Для этого из нее был приготовлен образец в виде параллелепипеда.

Для электронно-микроскопических исследований образцы готовились стандартным методом [10]: шлифовка до толщины $150\ \mu\text{m}$, изготовление образца в форме квадрата с диагональю ~ 3 mm, утоньшение с помощью *dimpling machine* до толщины $\sim 50\text{--}60\ \mu\text{m}$, последующее утоньшение с помощью *ion milling machine* до образования дырки.

Использовались электронные микроскопы EM 4000EXII и JEM 2010FX с приставкой для элементного анализа кластеров.

Температурные зависимости теплопроводности образцов композита опал–эпоксидная смола и эпоксидной смолы в интервале температур $4.2\text{--}250$ К были измерены по методике, приведенной в [11].

Обнаружить эпоксидные кластеры оказалось непростой задачей. Структурные элементы матрицы опала — силикатные сферы — являются аморфными. Эпоксидные кластеры в структурном плане также аморфны. Поэтому по микроdifракционным исследованиям невозможно

было определить присутствие эпоксидной смолы в пустотах опала, так как на микроdifракционных картинах как смола, так и силикатные сферы дают диффузное гало около следа первичного пучка. На спектрах, полученных методом энергодисперсионного анализа рентгеновских лучей (EDX-спектрах), присутствуют помимо линий кремния и кислорода, отвечающих силикатным сферам, линии следующих элементов: C, N, K, S, Ca, Cl, причем первые три элемента преобладают над остальными. В спектре эпоксидной смолы имеются также следы Zn, Fe и Cu. Следует отметить, что во всех спектрах EDX в экспериментах по введению различных веществ в поры опала присутствует Cu. Контрольными исследованиями (при замене объектодержателя с медным посадочным „гнездом“ на держатель с берилловым основанием для образца) было однозначно установлено, что пик, связанный с Cu, обусловлен особенностями конструкции держателя, содержащего детали из меди в непосредственной близости к посадочному месту образца. Хорошая воспроизводимость спектров EDX для различных проб одного и того же образца с некоторой вариацией интенсивностей пиков для одних и тех же элементов позволяет заключить, что весь набор „лишних“ элементов, за исключением меди, обусловлен введенной в поры опала эпоксидной смолой. Как видно, большинство компонент, входящих в состав смолы, относится к легким элементам, близким по рассеивающей способности и поглощению к кремнию. По этой причине на электронно-микроскопических изображениях этого композита из-за отсутствия дифракционного контраста, который присущ только кристаллическим объектам, невозможно установить присутствие в порах опала эпоксидной смолы: разница в поглощении силикатными сферами и эпоксидными кластерами мала. Для образца исходного опала на EDX-спектрах присутствуют линии только кислорода и кремния.

Была сделана попытка выявить наличие эпоксидных кластеров за счет фазового френелевского (Fresnel) контраста, который в последнее время успешно использовался при определении профиля распределения кислорода в окисном слое на начальной стадии окисления кремния [12].

Основу метода Френеля составляет анализ как формы, так и контраста полос Френеля, видимых у границы раздела, расположенной перпендикулярно плоскости проекции, по серии электронно-микроскопических изображений с разной дефокусировкой при прохождении через точный фокус. Они являются аналогом полос, возникающих в оптических системах при рассмотрении с торца непрозрачных объектов для френелевских дифракционных условий.

В электронной микроскопии любая граница раздела внутри образца между материалами, которые различаются по рассеивающей способности, действует как источник френелевского контраста. Полосы имеют наилучшую видимость, если граница раздела плоская и почти параллельна пучку электронов, но даже в случае

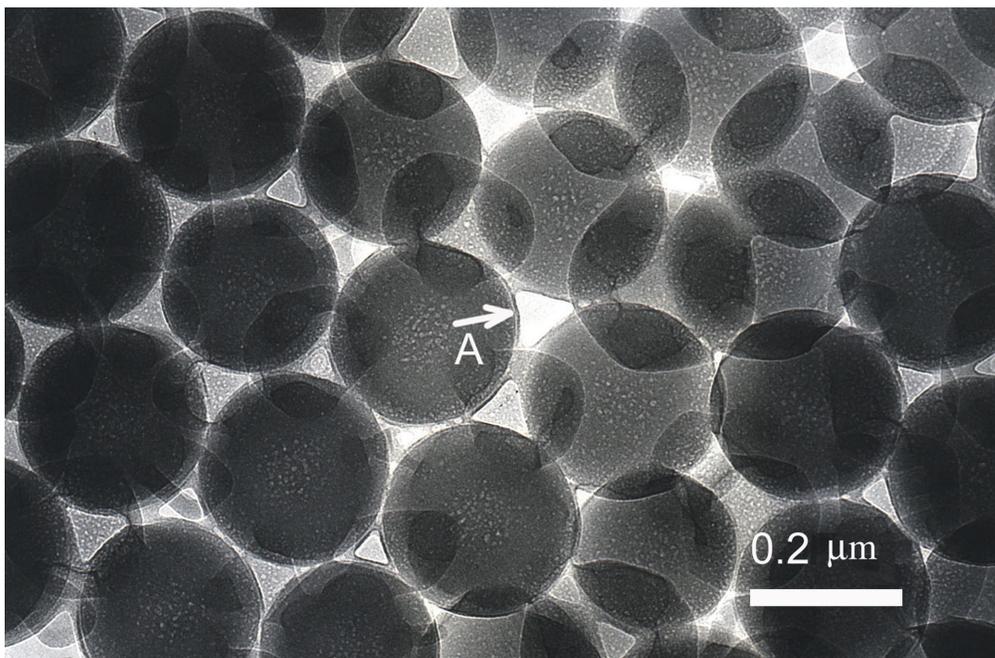


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение опала, на 60% заполненного эпоксидной смолой. Толщина образца порядка диаметра силикатной сферы. Центральные части пустот (А) не содержат наполнителя. На границе силикатная сфера–пустота наблюдается френелевский контраст.

наклонной и волнистой поверхности такие границы будут давать заметный контраст. Поскольку френелевские полосы образуются в результате интерференции между упругорассеянными электронами с различными фазовыми изменениями от областей в пределах образца с разными рассеивающими потенциалами, естественно ожидать, что полосы несут информацию о природе материала по обе стороны границы раздела. Однако применение этой методки на количественном уровне требует ее тщательной отработки и индивидуального подхода к каждому объекту. В настоящей работе мы использовали только качественную сторону метода Френеля.

2. Экспериментальные результаты

Только в очень толстом образце с большим клином около его края можно было наблюдать, что помимо силикатных сфер в исследуемом образце находится еще какой-то материал. Никакой другой информации из-за слабого и однородного контраста невозможно было извлечь из этих изображений. Дефокусировка еще больше приводила к размытию изображений.

Наиболее информативными оказались изображения, полученные с тонких образцов (толщиной в 1–2 слоя силикатных сфер) при дефокусировке в сотни нанометров.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что поры между силикатными сферами (октаэдрические и тетраэдрические), проектирующиеся в виде квадратов и треугольников с вогнутыми сторонами, кажутся в большинстве случаев заполненными частично, причем

наполнитель отсутствует в середине пор. Это хорошо устанавливается по наличию френелевских полос на границе край наполнителя–пустота (рис. 1).

Контраст силикатных сфер очень сложный и существенно отличается от контраста этих сфер в чистом опале. В большинстве случаев на изображение силикатной сферы проектируются три области неправильной формы. Они видны на фоне лепестков розетки, обусловленной наложением сфер суммарная толщина образца больше, чем толщина сферы, и поэтому контраст лепестка розетки из-за большего поглощения более темный по сравнению с областью толщиной в одну сферу. Области неправильной формы, которые привлекли наше внимание, кажутся еще более темными по контрасту. Это свидетельствует о дополнительной массе вещества в данных областях, что приводит к увеличению поглощения и, следовательно, к более темному контрасту (рис. 2). Области неправильной формы окаймлены очень темной тонкой резкой по контрасту линией, которая, по-видимому, представляет собой френелевскую полосу. Примерно в 50% случаев наблюдений эти области соединены между собой перемычками с шириной в интервале 2–20 nm в самом узком месте. Самые узкие перемычки изображаются одной резкой и темной полосой Френеля. В случае широких перемычек их края ограничены френелевскими полосами, причем контраст внутри перемычек такой же, как в основных (изучаемых) областях. Средний размер этих областей находится в интервале 0.2–0.25 диаметра силикатной сферы, т.е. 40–50 nm. Указанные области

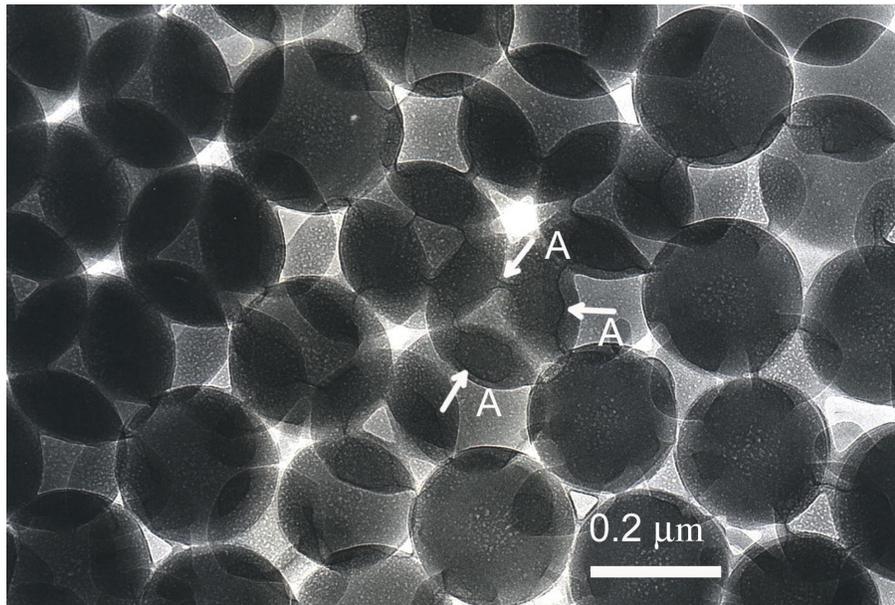


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение опала, на 60% заполненного эпоксидной смолой. Область наложения двух слоев силикатных сфер. А — граница между веществом наполнителя и областью (пустотой), не занятой им в пределах тетраэдрической (октаэдрической) структурной пустоты. Граница проявляется при дефокусировке за счет френелевского контраста.

не могут быть объяснены неточечным (расширенным) контактом сфер из-за их деформации вследствие спекания при отжиге опала — процедуре, необходимой для придания ему определенной прочности. Поскольку сферы имеют почти идеальную поверхность, расширенная область контакта сфер имела бы форму круга. Центры изучаемых областей находятся примерно на середине радиуса сферы. Чтобы понять их происхождение, рассмотрим схему из трех сфер в плоскости (111) и четвертой, помещенной сверху (рис. 3). Точки касания верхней сферы с тремя нижними обозначены А, В, С. Они расположены на середине радиуса сферы, по углам треугольника. Если на этом рисунке обозначить некие области размером в доли диаметра сфер и ограничить их контуром неправильной формы, то можно получить рисунок, близкий к электронно-микроскопическому изображению композита около точек касания сфер. Таким образом, можно предположить, что образование этих областей шло следующим образом. При заполнении эпоксидной смолой опала она затекает в пустоты через каналы, соединяющие их, растекается по поверхности сфер и задерживается вокруг точек контактов сфер, т.е. кластеры смолы в первую очередь формируются около мест контактов сфер. В случае недостатка смолы центральная часть пор может остаться незаполненной. Следует заметить, что только в первом приближении пустоты в опале можно аппроксимировать октаэдрами и тетраэдрами. Роль граней таких „форм“ играют поверхности сфер, которые вблизи точек их касания сходятся под очень малыми углами. Вблизи этих точек будут проявляться капиллярные свойства данных участков пустот. В эти точки в первую очередь будет

„затягиваться“ наполнитель. Вместе с тем необходимо напомнить, что подобная картина заполнения пустот эпоксидной смолой выявлена в одно-двухслойном опале, полученном ионным утоньшением.

Обсуждаемые области с эпоксидной смолой в образцах опала толщиной в один-два слоя силикатных сфер

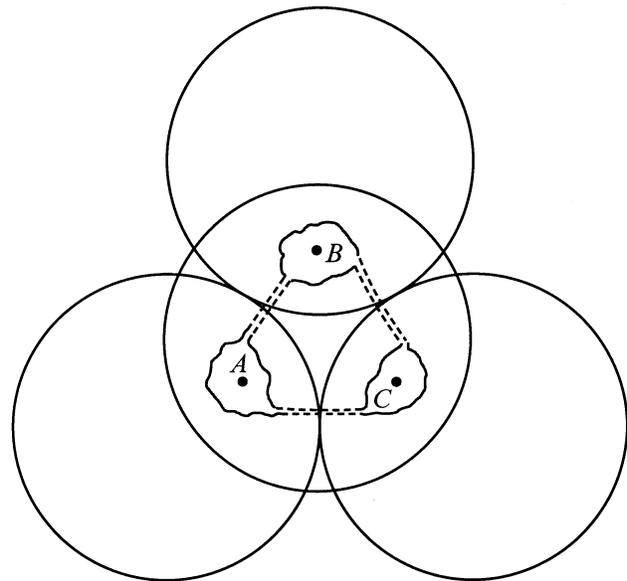


Рис. 3. Проекция плотноупакованных силикатных сфер в „решетке“ опала на плоскость (111). Схема, поясняющая появление эпоксидных кластеров. А, В, С — точки касания силикатных сфер, около которых формируются эпоксидные кластеры.

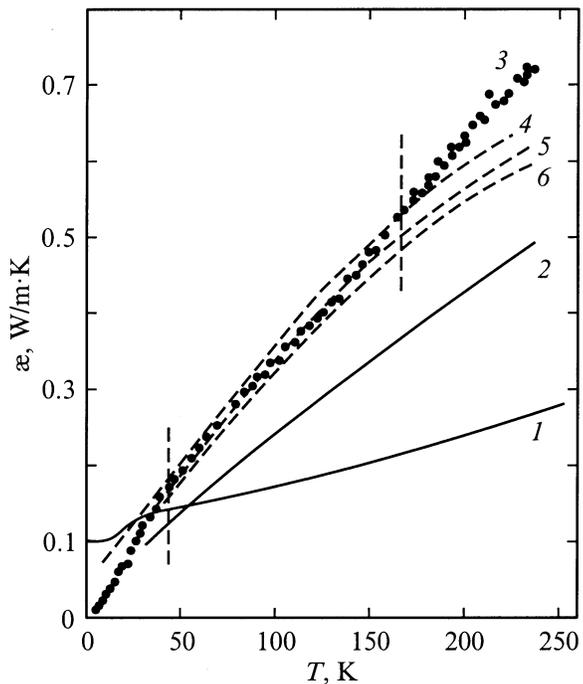


Рис. 4. Температурные зависимости теплопроводности эпоксидной смолы (1), синтетического опала [5] (2), композита опал-60% эпоксидной смолы (3) и расчетных значений κ_{eff} для случая заполнения пустот первого порядка опала эпоксидной смолой на 90 (4), 60 (5) и 50% (6).

локализованы между поверхностями сфер вблизи точек касания, поэтому они недоступны для EDX-анализа. Выше отмечалось, что в очень толстых образцах вблизи перфорации по всему ее периметру видна однородная бахрома. По-видимому, это часть того вещества, которым „пропитывался“ исходный опал. В более толстых участках из-за наложения нескольких слоев силикатных сфер и слабого различия поглощения электронов ими и эпоксидной смолой невозможно достаточно четко различить ни отдельные сферы, ни кластеры из наполнителя. Анализируя электронно-микроскопический контраст изображений и в толстых, и в тонких образцах опала с наполнителем, можно сделать вывод, что отсутствие наполнителя в центрах пустот для случая тонких образцов, по-видимому, связано как не со 100% заполнением пор опала, так и с воздействием ионного пучка в ходе утоньшения. Возможно, что эпоксидная смола распыляется ионным пучком с большей скоростью, чем силикатные сферы.

Экспериментальные результаты для нанокompозита опал-эпоксидная смола, эпоксидной смолы¹ и заимствованные из [5] данные для опала, в который вводилась эпоксидная смола, представлены на рис. 4.

¹ Полученные нами значения для κ эпоксидной смолы достаточно хорошо совпадают с многочисленными данными, имеющимися в литературе (см., например, [13]).

Композит опал-эпоксидная смола и эпоксидная смола являются изоляторами. Поэтому измеренная в эксперименте теплопроводность является теплопроводностью кристаллической решетки. На рис. 4 штриховыми кривыми представлены расчетные значения для теплопроводности κ_{eff} композита опал-эпоксидная смола для случая заполнения в опале пустот первого порядка эпоксидной смолой на 60% (кривая 5), 50% (кривая 6) и 90% (кривая 4). κ_{eff} рассчитывалась по известной простой формуле В.И. Оделевского [14] для стандартного композита

$$\kappa_{\text{eff}}/\kappa_{\text{mat}} = 1 - \{m/[1/1 - \nu - (1 - m)/3]\}, \quad (1)$$

где $\nu = \kappa_{\text{fill}}/\kappa_{\text{mat}}$, m — объем, занятый материалом-наполнителем, κ_{mat} и κ_{fill} — соответственно теплопроводность основной матрицы и наполнителя (эпоксидная смола). Как отмечалось выше, объем пустот первого порядка составляет 26%. 60% этих пустот занято эпоксидной смолой. Таким образом, для нашего случая $m = 15.6\%$. Величина κ_{mat} вычислялась по формуле (2) [15]

$$\kappa_{\text{mat}} = \kappa_{\text{SiO}_2(\text{amorph})}[(1 - P)\sqrt{1 - P}], \quad (2)$$

где P — пористость матрицы опала с введенной в нее эпоксидной смолой. Для композита опал-60% эпоксидной смолы $P = 0.324$. При расчетах по формуле (2) для $\kappa_{\text{SiO}_2(\text{amorph})}$ были использованы литературные данные из [16,17].²

Как видно из рис. 4 расчетная зависимость $\kappa_{\text{eff}}(T)$ для исследованного композита опал-60% эпоксидной смолы достаточно хорошо описывает экспериментальную кривую $\kappa_{\text{exp}}(T)$ в интервале температур 40–160 К. При $T < 40$ К и $T > 160$ К наблюдается заметное отступление экспериментальных данных от расчетных. Причины, приводящие к такому различию, остаются пока для нас неясными, однако мы попытаемся разобраться в них в дальнейшем. Кривая $\kappa_{\text{exp}}(T)$ для нанокompозита опал-эпоксидная смола похожа на температурную зависимость теплопроводности в аморфных материалах. Никаких особенностей, связанных с возникновением когерентных эффектов, которые можно было бы ожидать из-за регулярного расположения аморфного наполнителя в пустотах опала, не наблюдается.

В заключение можно отметить, что полученная картина преимущественного расположения эпоксидной смолы в опале на границах контактов аморфных сфер SiO_2 позволит провести в дальнейшем более совершенный анализ поведения $\kappa(T)$ исследованного нанокompозита с использованием уже не простых формул для теплопроводности композитных материалов [14,15], которыми мы воспользовались в настоящей работе, а более совершенных представлений и методик расчета

² Расчеты κ_{eff} , представленные на рис. 4 для случаев 50 и 90% заполнения опала эпоксидной смолой, проводились по схеме, аналогичной использованной для 60% заполнения опала, но с учетом значений m и P , соответствующих этим составам.

теплопроводности опалов и нанокompозитов на их основе, которые развиваются в настоящее время в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН [18]. Этому вопросу будет посвящена отдельная публикация.

Авторы благодарят Л.И. Арутюнян и А.В. Прокофьева за приготовление нанокompозита опал–эпоксидная смола.

Список литературы

- [1] В.Н. Богомолов, Т.М. Павлова. ФТП **29**, 5–6, 826 (1995).
- [2] В.Г. Балакирев, В.Н. Богомолов, В.В. Журавлев, Ю.А. Кумзеров, В.П. Петрановский, С.Г. Романов, Л.А. Самойлович. Кристаллография **38**, 3, 111 (1993).
- [3] 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).
- [4] В.В. Ратников. ФТТ **39**, 5, 956 (1997).
- [5] 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).
- [6] 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).
- [7] В.Н. Богомолов, Н.Ф. Картенко, Д.А. Курдюков, Л.С. Парфеньева, А.А. Сысоева, Н.Ф. Шаренкова, И.А. Смирнов, Х. Мисерек, Я. Муха, А. Ежовский. ФТТ **41**, 2, 348 (1999).
- [8] V.N. Bogomolov, D.A. Kurdyukov, L.M. Sorokin, J.L. Hutchison, J. Sloan, G. Wakefield. Inst. Phys. Conf. Ser. N 160. IOP Publ. Ltd. (1997). P. 95.
- [9] V.N. Bogomolov, J.L. Hutchison, S.M. Samoilovich, D.A. Kurdyukov, J. Sloan, L.M. Sorokin, G. Wakefield. Inst. Phys. Conf. Ser. N 157. IOP Publ. Ltd. (1997). P. 35.
- [10] В.Н. Богомолов, Л.М. Сорокин, В.А. Курдюков, Т.М. Павлова, Дж. Хатчисон. ФТТ **39**, 11, 2090 (1997).
- [11] A. Jezowski, J. Mucha, G. Pompe. J. Phys. D: Appl. Phys. **20**, 1500 (1987).
- [12] F.M. Ross, W.M. Stobbs. Phil. Mag. **A63**, 1 (1991).
- [13] K.W. Garrett, H.M. Rosenberg. J. Phys. D: Appl. Phys. **7**, 1247 (1974).
- [14] Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. Теплопроводность смесей и композитных материалов. Энергия, Л. (1974). 264 с.
- [15] Е.Я. Литовский. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **16**, 3, 559 (1980).
- [16] R.C. Zeller, R.O. Pohl. Phys. Rev. **B4**, 6, 2029 (1971).
- [17] R.B. Stephens. Phys. Rev. **B8**, 6, 2896 (1973).
- [18] В.Н. Богомолов, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, Х. Мисиорек, А. Ежовский. ФТТ **44**, 1, 175 (2002).