

Теплопроводность опала, заполненного ионным проводником LiIO_3

© А.Э. Алиев*, Н.Х. Ахмеджанова, В.Ф. Криворотов, И.Н. Холманов, А.А. Фридман

*Институт технологий LG-Elite корпорации LG-electronics,
137724 Сеул, Корея
Отдел теплофизики Академии наук Узбекистана,
700135 Ташкент, Узбекистан
E-mail: AliAliev@hotmail.com

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 28 апреля 2002 г.)

Импульсным зондовым методом в интервале температур 290–420 К измерены температурные зависимости теплопроводности синтетического опала и нанокompозита на основе опала и суперионного проводника LiIO_3 , введенного в поры матрицы опала из водного раствора и расплава. Показано, что теплопроводность чистого опала увеличивается с ростом диаметра SiO_2 -сфер, образующих ГЦК-решетку опала, и определяется суммарным тепловым сопротивлением границ раздела сфер. Заполнение пор опала ионным проводником приводит к росту теплопроводности. Поведение теплопроводности и ее абсолютная величина в нанокompозитах на основе опала в значительной степени определяются методом заполнения пор матрицы.

Авторы благодарят Научно-технологический центр (Украина) за финансовую поддержку работы (грант Uzb-05).

Исследование композитов с характерным размером частиц порядка нескольких десятков нанометров, в том числе заполненных пористых материалов, привлекает внимание многих исследователей ввиду перспективы создания новых материалов с необычными свойствами. В связи с появившейся возможностью изучения размерных эффектов, поверхностных явлений, а также влияния геометрии пор на физико-химические свойства материалов, внедренных в пористые матрицы, особенно интересно исследовать наноструктуры с фундаментальной точки зрения.

Среди наиболее широко исследуемых наноструктур пористые матрицы с регулярной системой взаимосвязанных пор типа цеолитов, фуллеренов, опалов и пористых стекол привлекают особое внимание, так как являются удобными модельными объектами [1]. В заполненных пористых стеклах исследованы процессы плавления и кристаллизации, фазовые переходы в сверхтекучее и в сверхпроводящее состояние, расслоение в бинарных жидкостях, сегнетоэлектрический фазовый переход, структурные превращения в твердых телах, переход в стеклообразное состояние и т.д. В частности, в пористом стекле, заполненном различными инертными газами, обнаружено значительное понижение температуры плавления и затвердевания по сравнению с объемными материалами [2]; в пористом стекле, заполненном галлием, выявлены размерные эффекты [3], изменение симметрии решетки галлия [4]. Методами акустической спектроскопии обнаружены гистерезисные явления, свидетельствующие в пользу гетерогенной кристаллизации галлия в порах стекла [5] и опала [6].

Благодаря строго периодической трехмерной решетке SiO_2 -сфер, взаимодействующих механически, опалы представляют особый интерес как конструкционные материалы для фотонных кристаллов [7–9] и термо-

электрических приборов [1]. Учитывая тот факт, что электропроводность и теплопроводность нанокompозита на основе опала, заполненного висмутом, уменьшается непропорционально (при сравнении с объемным висмутом), авторы работы [10] получили увеличение эффективности термоэлектрического преобразования (критерий Иоффе), $ZT = \alpha^2 \sigma T / (\chi_l + \chi_c)$, в 2 раза. Здесь α — коэффициент Зеебека, σ — электропроводность, χ_l и χ_c — фононная и электронная части теплопроводности, T — температура.

Интерес к поведению теплопроводности в подобных структурах и более принципиальный вопрос о поведении фононного спектра в системе механически взаимосвязанных наночастиц и композитах на их основе привели к серии работ по исследованию теплопроводности нанокompозитов на основе опала и пористых стекол [11–14]. Пропитывание опала насыщенным водным раствором NaCl не изменяет теплофизических характеристик нанокompозита. Такой эффект в [11] объясняют тем, что NaCl располагается в порах матрицы в виде не соприкасающихся между собой игл и, таким образом, тепловой поток по нему отсутствует. Более совершенное заполнение удается получить при погружении матрицы опала в расплав NaCl при $T = 900^\circ\text{C}$ [13]. Оригинальным результатом этой работы является обнаружение необычно низкотемпературного пика теплопроводности (35 К), возникающего из-за размерного эффекта, ограничивающего длину свободного пробега фононов. Для объяснения полученных результатов было сделано предположение, что наряду со стандартным механизмом передачи тепла, который имеет место в обычном композите, состоящем из матрицы и наполнителя в нанокompозите „опал + NaCl “ присутствует дополнительный механизм, характерный для объемных кристаллических тел. Наполнитель, введенный в кубическую решетку пор опала,

образует матричную квазирешетку из микрокристаллитов, что приводит к появлению когерентных эффектов и свойств, характерных для массивных кристаллов.

Практически совершенная кристаллическая система пор в опале стимулирует интерес к исследованию поведения квазижидкой ионной подсистемы в наноконфигурациях на основе опала и суперионных проводников (твердых электролитов). Во-первых, большая площадь поверхности соприкосновения внедренного твердого электролита с внутренней поверхностью пор может значительно повысить ионную проводимость за счет понижения энергии активации миграции ионов вдоль границы раздела двух сред [15]. Во-вторых, размерные эффекты в ограниченном пространстве пор могут привести к понижению внутренней энергии самого внедренного материала, а следовательно, и к понижению энергии активации ионов. В частности, в [2] в рамках геометрической модели показано, что рост значения отношения поверхности к объему $S/V = (4\pi r^2)/(\frac{4}{3}\pi r^3)$ при сокращении размеров пор до десятков нанометров может привести к заметному смещению температуры плавления внедренного материала

$$\Delta T = 3k\vartheta_{\text{mol}}T_m/Lr, \quad (1)$$

где k — коэффициент поверхностного натяжения, ϑ_{mol} — молярный объем внедренного вещества, T_m — температура плавления исходного объемного материала, внедренного в поры, L — внутренняя теплота плавления или затвердевания, r — средний радиус пор.

Нами было проведено исследование электрофизических и теплофизических свойств наноконфигурации на основе синтетического опала и литийпроводящего ионного проводника LiIO_3 . В настоящей работе представлены результаты лишь части этого исследования, а именно описано поведение коэффициента теплопроводности в чистых опалах с различным диаметром SiO_2 -шаров и в опалах, заполненных иодатом лития из насыщенного водного раствора и из расплава. Электрофизические свойства наноконфигурации „опал + LiIO_3 “ будут приведены в последующих работах.

1. Эксперимент

Иодат лития α -модификации, $\alpha\text{-LiIO}_3$ ($P6_3$), уже при комнатной температуре является хорошим ионным проводником с квазиодномерной ионной проводимостью вдоль оптической оси C ($\sigma_{33(300\text{K})} = 5.6 \cdot 10^{-4} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$) [16–19]. Гексагональные призмы $\alpha\text{-LiIO}_3$ высокого оптического качества выращиваются из водного раствора и высоко гигроскопичны. При температуре $\sim 247^\circ\text{C}$ $\alpha\text{-LiIO}_3$ переходит в низкопроводящую орторомбическую γ -фазу с гистерезисом в 46°C , а при 256°C претерпевает деструктивный фазовый переход с дальнейшим плавлением при 420°C [20]. Следовательно, $\alpha\text{-LiIO}_3$ является удобным модельным объектом и может быть введен в поры

опала как из водного насыщенного раствора, так и из расплава при относительно низких температурах. Выбор материала для заполнения пор с низкой температурой плавления преследовал две цели: 1) избежать реакции взаимодействия наполнителя с материалом матрицы; 2) предотвратить дальнейшее спекание плотноупакованных сфер аморфного SiO_2 при заполнении из расплава.

Синтетический опал, представляющий собой плотноупакованную гранцентрированную кубическую решетку шаров SiO_2 одинакового диаметра с периодом решетки 250–400 nm, был выращен методом осаждения водной коллоидной суспензии (Nissan Chemical Inc.). Суспензии с диаметром шаров 180 ± 4 , 220 ± 5 и 300 ± 6 nm, предварительно отстоянные в разделительных колоннах, были разлиты в чашки Петри. Рост опалов высокого качества с медленной кристаллизацией монодисперсного водного коллоидного раствора требует около 10 месяцев. В литературе представлено много модификаций процесса осаждения и кристаллизации опалов [21], но по сути все они схожи. Полученный осадок после сушки на воздухе по твердости близок к мелу (тальку). Для получения механически прочного опала полученный осадок отжигался вначале при 120°C в течение 10 h, а затем при 750°C в течение 4 h.

Измерение коэффициента теплопроводности проводилось импульсным зондовым методом в интервале температур 290–420°C в атмосфере инертного газа (N_2) либо в вакууме. Для лучшей десорбции водяных паров из матрицы опала при комнатных температурах предпочтение отдавалось измерениям в вакууме. При температурах выше 150°C различие в теплопроводности опала, измеренной в атмосфере азота и в вакууме, не обнаружено. Основные детали теплофизического эксперимента с применением импульсного зонда можно найти в [22,23]. Тонкий вольфрамовый провод диаметром $12 \mu\text{m}$ зажимался между двумя плоскопараллельными пластинками исследуемого опала размером $10 \times 10 \times 2$ mm. Прямоугольный импульс длительностью 0.5 s и амплитудой 0.4 V прикладывался к зонду, полностью утопленному между пластинками. В зависимости от интенсивности отвода тепла от зонда к образцу температура зонда, а следовательно, и его сопротивление возрастали как \sqrt{t} . Наклон кривой роста температуры (сопротивления) обратно пропорционален искомой теплопроводности в направлении, перпендикулярном расположению зонда. Для улучшения теплового контакта между зондом и пластинами образца последние прижимались друг к другу под давлением $\sim 2 \text{ kg/cm}^2$. Средняя температура образца измерялась термопарой хромель–копель. Инструментальная погрешность измерения коэффициента теплопроводности $\chi(T)$, определенная калибровочными измерениями на стандартных образцах Al_2O_3 , KCl и SiO_2 (эталон плавленного кварца, $\chi(300\text{K}) = 1.358 \text{ W/m} \cdot \text{K}$), не превышала 3% для интервала температур $100 < T < 300 \text{ K}$ и 5% для $300 < T < 450 \text{ K}$.

Структура поверхности и особенности заполнения внутренних областей опала были получены с помо-

шью сканирующего электронного микроскопа (SEM) — JSM-6300, JEOL Ltd., Tokyo, Japan. Рентгеноструктурный анализ проводился на установке ДРОН-2 (CuK_α -излучение).

2. Результаты экспериментов и обсуждение

Электронная фотография поверхности скола синтетического опала показана на рис.1, *a*. Наблюдаемая совершенная структура гексагональной упаковки SiO_2 -сфер соответствует плоскости (111) гранецентрированной кубической решетки. На поверхности сфер отчетливо проявляются следы спекания от сколотого слоя. Плотнупакованная решетка SiO_2 -сфер содержит октаэдрические (I) и тетраэдрические (II) пустоты, которые, следуя [1], можно представить в виде сфер, связанных цилиндрическими каналами (III) диаметром 30–40 нм (рис. 1, *b*). Внутренняя площадь поверхности пор в опале достигает $\sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$.

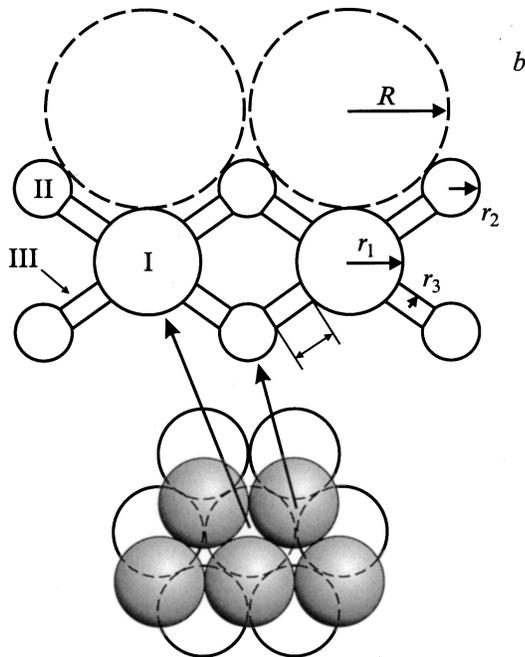
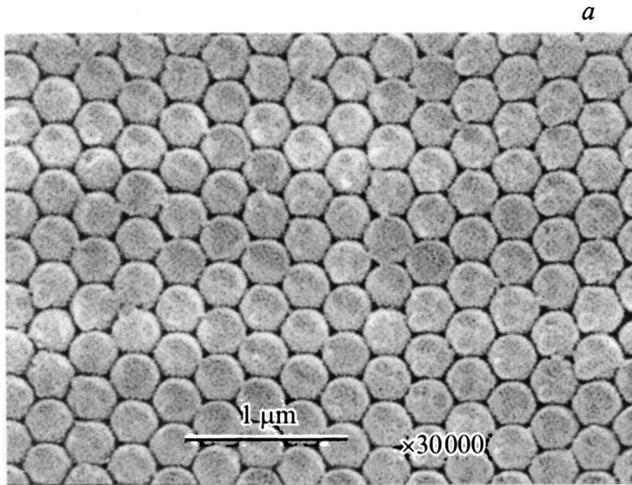


Рис. 1. Электронная фотография поверхности скола синтетического опала с диаметром SiO_2 -сфер 300 нм (*a*) и схематическая диаграмма структуры опала и решетка полостей, представленная в виде соединений сферических элементов [1] (*b*). $D = 160\text{--}300 \text{ nm}$, $r_1 = R(\sqrt{2} - 1)$, $r_2 = R(\sqrt{3/2} - 1)$, $r_3 = R(2\sqrt{3} - 1)$, $l = R(2 - \sqrt{2})$.

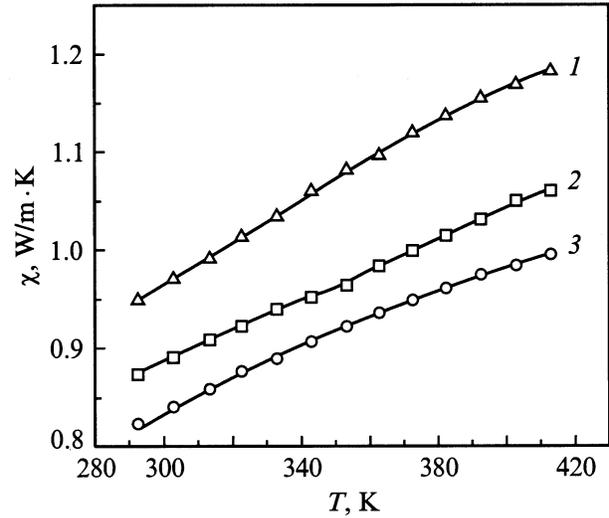


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности χ синтетических опалов с диаметром SiO_2 -сфер 300 (1), 220 (2) и 180 нм (3).

бической решетки. На поверхности сфер отчетливо проявляются следы спекания от сколотого слоя. Плотнупакованная решетка SiO_2 -сфер содержит октаэдрические (I) и тетраэдрические (II) пустоты, которые, следуя [1], можно представить в виде сфер, связанных цилиндрическими каналами (III) диаметром 30–40 нм (рис. 1, *b*). Внутренняя площадь поверхности пор в опале достигает $\sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$.

Температурная зависимость коэффициента теплопроводности χ_{12} синтетических опалов с диаметром SiO_2 -сфер 180, 220 и 300 нм, измеренная в направлении [111] (перпендикулярно плоскости (111), показанной на рис. 1, *a*), представлена на рис. 2. Рост теплопроводности с температурой характерен для аморфного состояния. Согласно кинетическому уравнению теплопроводности, рассматривающему фононы как идеальный газ квазичастиц, теплопроводность χ пропорциональна C_v — теплоемкости при постоянном объеме; V — скорости звука, усредненной по всем направлениям и модам, а также средней длине свободного пробега фононов l

$$\chi = \frac{1}{3} C_v \bar{V} l. \quad (2)$$

Относительный температурный прирост теплопроводности для всех трех образцов опала практически совпадает, что подтверждает единство природы переноса тепла в трех идентичных структурах,

$$\Delta\chi = \frac{\chi_{413\text{K}} - \chi_{293\text{K}}}{\chi_{293\text{K}}} = 0.22\text{--}0.23. \quad (3)$$

Однако абсолютные значения теплопроводности значительно отличаются. С увеличением диаметра SiO_2 -шаров наблюдается пропорциональный рост теплопроводности. Незначительное увеличение плотности опалов

Тепловые сопротивления спаев χ_2^{-1} и SiO_2 -шаров χ_1^{-1} четырех типов опалов с различным расстоянием между центрами SiO_2 -шаров, рассчитанные из экспериментально полученных значений теплопроводности χ (20°C)

d, nm	$\chi, \text{W/m} \cdot \text{K}$ (20°C)	$\chi^{-1}, \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ ($10 \times 10 \times 2 \text{ mm}$)	n	$\chi_2^{-1}, \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$	$\chi_1^{-1}, \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$	$\chi_0, \text{W/m} \cdot \text{K}$ (20°C)
170	0.82	24.39	14 410	8.29	16.10	1.24
210	0.87	22.81	11 664	6.7	16.11	1.24
240	0.91	21.98	10 206	5.87	16.11	1.24
280	0.95	21.14	8748	5.02	16.12	1.24

($\rho_{300\text{K}}/\rho_{160\text{K}} = 1.05$ [10]) с ростом диаметра шаров не может объяснить наблюдаемого повышения теплопроводности ($\chi_{300\text{K}}/\chi_{180\text{K}} = 1.16$).

Рассматривая сквозной перенос тепла по SiO_2 -сферам, можно предположить, что отличительным параметром для трех изучаемых типов опалов является длина свободного пробега фононов. Усредненная скорость звука и теплоемкость в (2) для SiO_2 -шаров разного диаметра должны быть одинаковыми. Размер шаров может ограничивать длину свободного пробега фононов и соответственно теплопроводность всего образца при низких температурах. Расчеты длины свободного пробега фононов, сделанные для „красного“ опала ($D = 300 \text{ nm}$, отраженные от поверхности лучи света имеют красный оттенок), показали, что уже при комнатной температуре $l \leq 3 \text{ nm}$, т. е. на два порядка меньше размера шаров.

При заданных условиях спекания отношение диаметра сферы D к минимальному расстоянию между центрами сфер d лежит в пределах 1.05–1.055 [24]. Тогда диаметр шейки контакта между сферами для случая „красного“ опала $a = (D^2 - d^2)^{1/2} = 90\text{--}95 \text{ nm}$. Таким образом, и шейка контакта сфер также не может ограничивать длину свободного пробега фононов.

С другой стороны, диаметр шейки контакта между сферами увеличивается с ростом диаметра сфер и мог бы влиять на сквозной перенос тепла. Однако с ростом диаметра сфер пропорционально возрастает и площадь сечения пор так, что удельная поверхность передачи тепла остается постоянной. В то же время число контактных шеек на единицу длины в направлении распространения тепловой волны зависит от размера шаров. Используя модель последовательных слоев Винера [25], можно показать, что теплопроводность композита, состоящего из упорядоченных слоев частиц одинакового размера, определяется главным образом суммарным тепловым сопротивлением контактных областей, приходящихся на единицу толщины образца. Рассмотрим распространение тепловой волны в направлении [111] для опалов с различными диаметрами SiO_2 -сфер: 180, 220, 250¹ и 300 nm. Полное тепловое сопротивление образца будет состоять из суммы тепловых сопротивлений всех n_1 слоев шаров и тепловых сопротивлений n_2 слоев

спаев между шарами

$$\frac{1}{\chi} = \frac{n_1}{\chi_1} + \frac{n_2}{\chi_2}, \quad (4)$$

где $1/\chi_1$ и $1/\chi_2$ — тепловые сопротивления одного слоя SiO_2 -шаров и одного слоя спаев соответственно. Очевидно, что число слоев шаров n_1 и число слоев спаев n_2 в направлении теплового потока φ_{12} на толщине образца можно считать практически одинаковыми ($n_2 = n_1 - 1$) и равными $n_{1,2} = h/(d(2/3)^{1/2})$, где h — толщина образца, d — расстояние между центрами шаров.

Первый образец ($D = 180 \text{ nm}$) толщиной 2 mm и площадью поверхности 100 mm^2 имеет тепловое сопротивление $24.39 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$. При расстоянии между центрами шаров $d = D/1.055 = 170 \text{ nm}$ он содержит 14410 слоев SiO_2 -шаров в направлении потока φ_{12} . Второй образец такого же размера имеет тепловое сопротивление $22.81 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$ и при диаметре шаров 220 nm ($d = 210 \text{ nm}$) содержит 11 664 слоев SiO_2 -шаров. Дополнительные 2746 слоев спаев в образце с меньшим диаметром шаров увеличивают тепловое сопротивление на $1.58 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$. Таким образом, тепловое сопротивление одного контактного слоя независимо от диаметра сая и числа контактов, приходящихся на один шар, равно $0.575 \cdot 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$. Аналогичный результат получается при сравнительном анализе других опалов. В таблице представлены результаты расчета теплового сопротивления спаев χ_2^{-1} и SiO_2 -шаров χ_1^{-1} для всех исследуемых здесь образцов опалов. Оценка удельной теплопроводности отдельного SiO_2 -шара χ_0 по четырем образцам приводит к величине $\sim 1.24 \text{ W/m} \cdot \text{K}$. Это значение близко к теплопроводности плавленого кварца ($1.36 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ при $T = 293 \text{ K}$), но превышает теплопроводность SiO_2 -керамики ($0.76 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ при $T = 293 \text{ K}$) [26]. По-видимому, SiO_2 -шары частично оплавившись после проведенной термической обработки. Об этом свидетельствует и низкая пористость ($P = 0.27\text{--}0.30$), измеренная для этих образцов в работе [10]. Температурная зависимость теплопроводности рассмотренных выше опалов в целом близка к температурному поведению плавленого кварца и керамики.

Зависимость теплопроводности от размера шаров, показанная на рис. 3, имеет практически линейный характер, как и предсказывает приведенная выше модель. Для узкого диапазона изменений размеров частиц аналогичное поведение обнаружено в керамике SnO_2 [27].

¹ Теплопроводность образца опала с $D = 250 \text{ nm}$ измерена только при $T = 20^\circ\text{C}$.

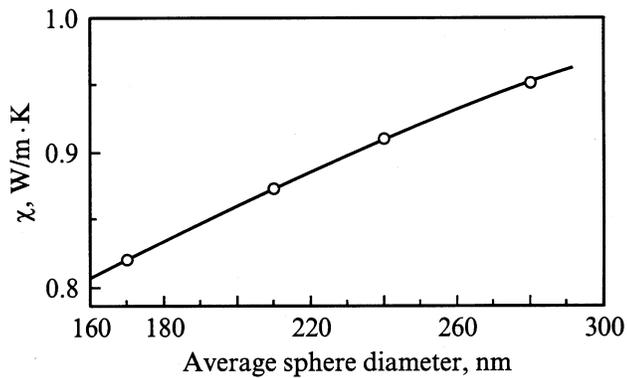


Рис. 3. Зависимость коэффициента теплопроводности от размера SiO_2 -сфер, образующих ГЦК-структуру синтетического опала. $T = 20^\circ\text{C}$.

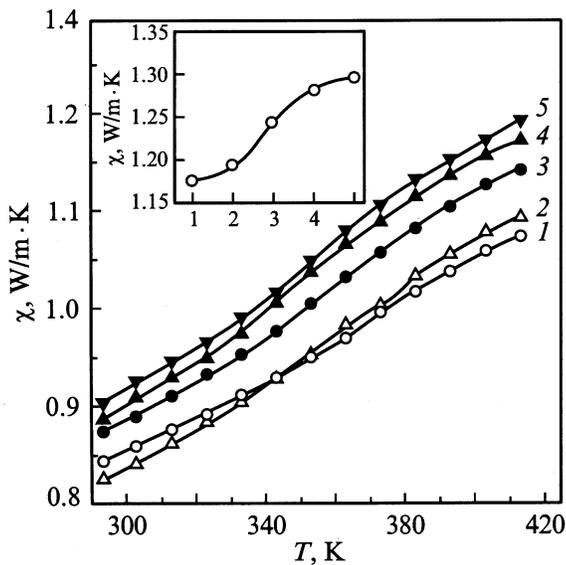


Рис. 4. Температурные зависимости теплопроводности „красного“ опала ($D = 300 \text{ nm}$), измеренные после серии дополнительных отжигов по 1 h при 750°C . 1 — исходный образец. На вставке представлена зависимость теплопроводности от числа дополнительных циклов отжига при 413 K .

Очевидно, такое поведение не может сохраняться при значительном увеличении либо уменьшении размеров шаров. По-видимому, существуют другие механизмы, ограничивающие рост теплопроводности. В частности, для $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -керамики в [28] экспериментально получена зависимость $\chi = C_1 \ln A + C_2$, где C_1 и C_2 — константы, A — средний размер частиц.

Дополнительный отжиг керамики приводит к сокращению толщины контактной области между зернами кристаллитов и существенному росту теплопроводности [27]. Для сферических структурных единиц опала дополнительный отжиг может не только понизить толщину контактной шейки, но и увеличить ее площадь. Это не всегда желательно, так как излишний отжиг понижает пористость опала. Температурные зависимо-

сти теплопроводности „красного“ опала ($D = 300 \text{ nm}$), измеренные после серии дополнительных отжигов по 1 h при 750°C , представлены на рис. 4. Исходный образец 1, отожженный первоначально в течение 4 h при 750°C , хранился в течение одного месяца в эксикаторе. Первый дополнительный отжиг приводит к изменению наклона кривой теплопроводности. Очевидно, это связано с гидротермической обработкой внутренних полостей пористой матрицы. Уже при $T > 360 \text{ K}$ теплопроводность превышает первоначальное значение на 1.5%. Следующий дополнительный отжиг увеличивает теплопроводность опала еще на 4.2%. Однако дальнейший рост абсолютного значения теплопроводности замедляется. Температурное поведение теплопроводности после каждого отжига практически не изменяется. Рост теплопроводности в зависимости от числа последовательных отжигов при $T = 413 \text{ K}$ показан на вставке к рис. 4. Полное изменение теплопроводности (от исходного образца до образца после четвертого отжига включительно) составляет более 10%. Если это изменение полностью отнести к росту диаметра шейки контакта между сферами (пренебречь сокращением толщины контактного слоя), то это приведет к критическому сужению каналов, связывающих октаэдрические и тетраэдрические полости.

Радиус канала можно оценить из соотношения $r_{\min} = (3)^{-1/2}d - (D/2)$. Как было отмечено выше, при первоначальных условиях спекания (750°C , 4 h) отношение диаметра сферы к минимальному расстоянию между центрами сфер (D/d) лежит в пределах 1.05–1.055. При $D/d = 1.155$ каналы схлопываются [10]. Таким образом, дополнительный отжиг, возможный при заполнении пор опала высокотемпературным жидким расплавом, является нежелательным.

На рис. 5 приведены температурные зависимости теплопроводности „голубого“ и „красного“ опалов до и после заполнения ионным проводником LiIO_3 . Для

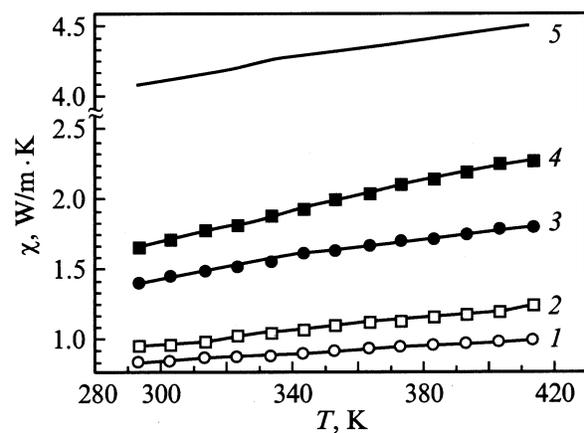


Рис. 5. Температурные зависимости теплопроводности „голубого“ ($D = 180 \text{ nm}$) (1, 3) и „красного“ ($D = 300 \text{ nm}$) (2, 4) опалов. 1, 2 — исходные незаполненные образцы, 3, 4 — опалы, заполненные LiIO_3 из водного раствора (60°C), 5 — теплопроводность $\alpha\text{-LiIO}_3$, измеренного вдоль направления [001].

сравнения сплошной кривой 5 показана теплопроводность χ_{33} объемного монокристалла $\alpha\text{-LiIO}_3$, измеренного вдоль направления [001] [29]. Заполнение проводилось методом многократного погружения в насыщенный водный раствор иодата лития при температуре 60°C . После каждого погружения образец сушился на воздухе (1 h), затем в вакуумной печи (1 h) при 120°C , взвешивался и опять погружался на 10 min в раствор. Просачивание раствора сквозь поры опала контролировалось визуально: по мере проникновения жидкости в поры опал изменял прозрачность. После пятого погружения каналы, связывающие поры опала, заполнялись и препятствовали дальнейшему внедрению LiIO_3 . Это хорошо видно из электронной фотографии (рис. 6, *b*), на которой представлено изображение центральной области скола образца размером $10 \times 10 \times 2$ mm, заполненного при комнатной температуре. Иодат лития скапливается в основном в области „узкого горла“ каналов, препятствуя дальнейшему заполнению пор. Степень заполнения по-

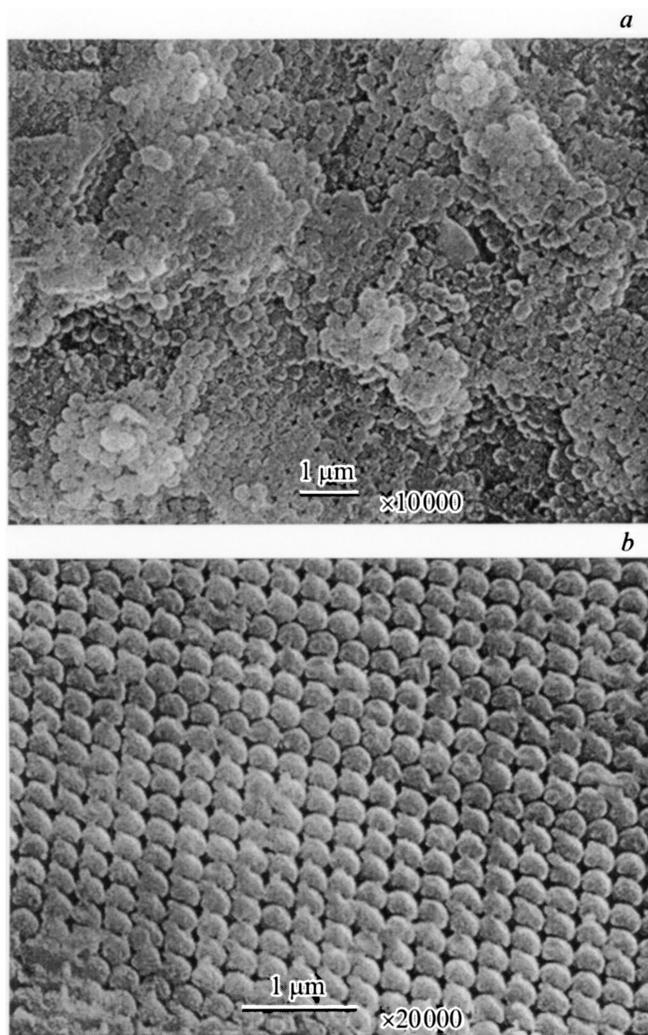


Рис. 6. Электронная фотография поверхности (*a*) и скола внутренней области (*b*) „зеленого“ опала ($D = 220$ nm), заполненного LiIO_3 из насыщенного водного раствора при комнатной температуре.

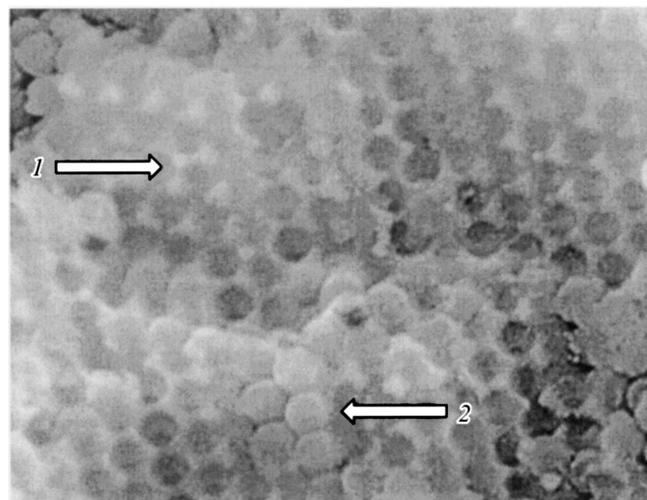


Рис. 7. Электронная фотография скола „зеленого“ опала ($D = 220$ nm), заполненного LiIO_3 из расплава под давлением 5 kbar. Стрелками показаны: 1 — наполнитель, 2 — SiO_2 -шары.

верхности образца (рис. 6, *a*) значительно выше, чем для внутренних областей. Из экспериментальных данных по измерению плотности полученных композитов можно заключить, что наибольшая степень заполнения пор, которую удастся получить методом погружения в водный раствор при комнатных температурах, не превышает 15% от объема пор.

Увеличивая температуру раствора, можно повысить его насыщенность и значительно улучшить среднюю плотность заполнения пор. При температуре раствора 60°C средняя степень заполнения достигает 25% объема пор. Но даже при этом внутренние области образца остаются труднодоступными. Анализируя данные по теплопроводности нанокомпозитов, заполненных при комнатной температуре и при 60°C , даже при такой низкой плотности внедренного вещества мы обнаружили пропорциональный рост теплопроводности от исходного опала к полностью импрегнированному нанокомпозиту. Для узкого диапазона размеров шаров, исследованных в данной работе, в грубом приближении можно записать эмпирическую зависимость эффективной теплопроводности от диаметра шаров D (в nm) и плотности заполнения пор P

$$\chi_{\text{eff}} = DC_1 + C_2 + PC_3/D, \quad (5)$$

где $C_1 = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ W/m} \cdot \text{K}$, $C_2 = 0.6 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, $C_3 = 750 \text{ W/m} \cdot \text{K}$.

Дальнейшего повышения плотности заполнения пор можно добиться методом погружения в расплав. Электронная фотография скола „зеленого“ опала ($D = 220$ nm), заполненного из расплава иодата лития при 450°C , показала, что до 60% объема пор в среднем по всей глубине образца заполнено иодатом лития. При этом степень заполнения приповерхностных и центральных областей образца одинакова.

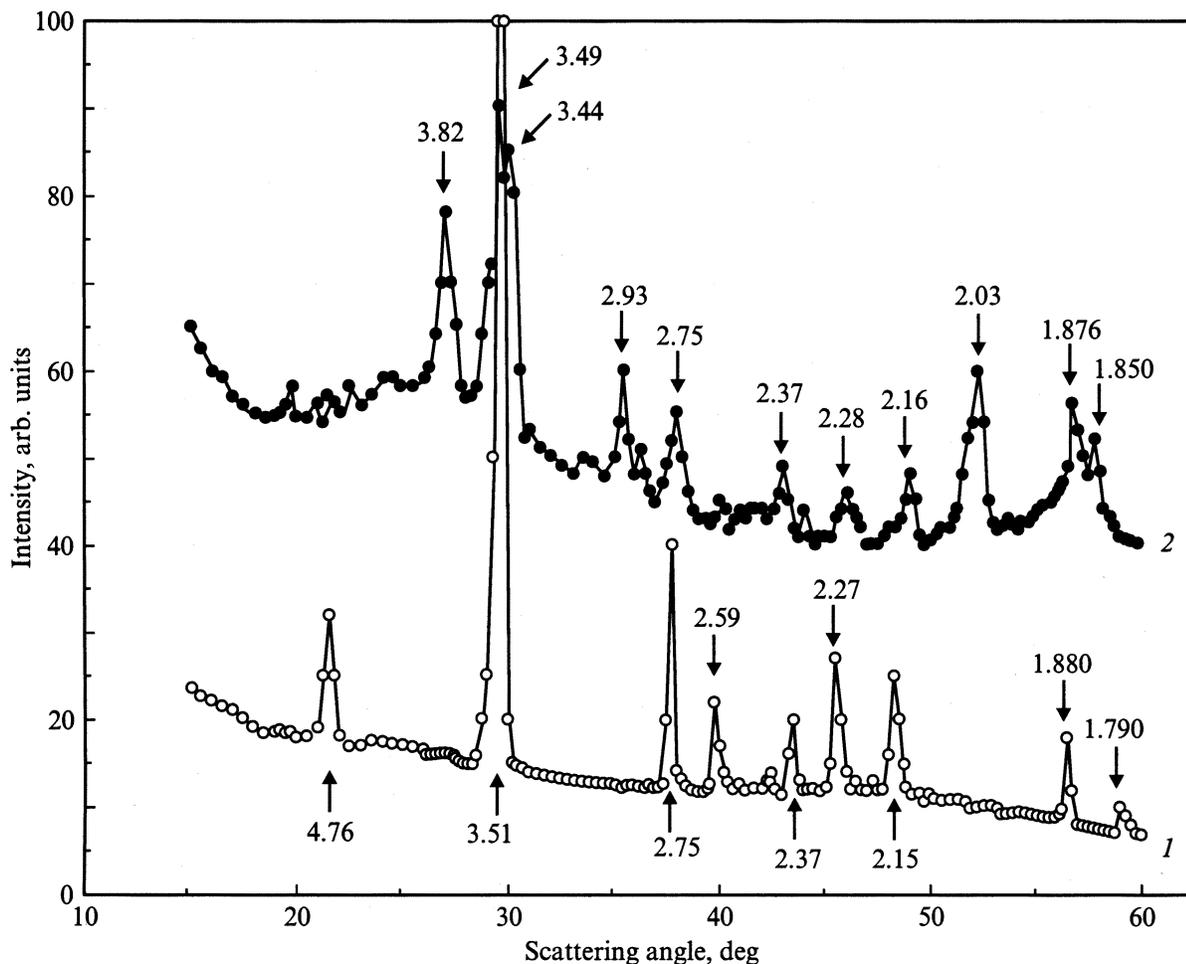


Рис. 8. Дифрактометрические кривые интенсивностей для монокристалла α -LiIO₃ (1) и нанокompозита опала, заполненного LiIO₃ из расплава (2). Интенсивные пики 1.85, 2.03, 2.93, 3.82° соответствуют β -фазе иодата лития.

И наконец, практически полного заполнения пор можно добиться при заполнении расплава под давлением. При давлении 5 kbar и температуре расплава 450°C нам удалось достичь 90% заполнения объема пор. На рис. 7 показана центральная часть скола „зеленого“ опала ($D = 220$ nm), заполненного из расплава под давлением. Скол представляет собой реплику опала с практически полным заполнением пор. Однако теплопроводность такого композита не вписывается в представленную выше эмпирическую зависимость от плотности заполнения.

Рентгеноструктурный анализ, проведенный на установке ДРОН-2 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение), показал, что кристаллизация иодата лития в порах опала зависит от метода заполнения. При заполнении из насыщенного водного раствора доминирует гексагональная α -фаза с высокой ионной проводимостью. Но при этом не удается получить высокую плотность заполнения пор. При заполнении из расплава при 450°C в порах опала преимущественно происходит кристаллизация низкопроводящих β -фазы (тетраэдрическая структура) и γ -фазы (орторомбическая структура) с более низкой теплопроводностью исходного объемного материала. Интеграль-

ная плотность пиков интенсивностей, соответствующих β - и γ -фазам иодата лития (рис. 8), при этом составляет не менее 75%.

Для получения нанокompозита с высокой ионной проводимостью нужны дальнейшие исследования по стабилизации гексагональной α -фазы иодата лития в порах опала, заполненного из расплава.

Список литературы

- [1] В.Н. Богомолов, Т.М. Павлова. ФТП **29**, 5, 826 (1995).
- [2] E. Molz, A.P. Wong, M.H.W. Chan. J.R. Beamish. Phys. Rev. B **48**, 5741 (1993).
- [3] В.Н. Богомолов, Р.Ш. Малкович, И.А. Смирнов, В.В. Тихонов, Ф.А. Чудновский. ФТТ **12**, 1204 (1970).
- [4] И.Г. Сорина, С. Тен, Е.В. Чарная, Ю.А. Кумзеров, Л.А. Смирнов. ФТТ **40**, 8, 1552 (1998).
- [5] V.F. Borisov, E.V. Charnaya, Yu.A. Kumzerov, A.K. Radzhabov, A.V. Shelyapin. Solid State Commun. **92**, 6, 531 (1994).
- [6] J.M. Dereppe, Б.Ф. Борисов, Е.В. Чарная, А.В. Шеляпин, М.М. Насар, Ю.А. Кумзеров. ФТТ **42**, 184 (2000).
- [7] E. Yablonoitch. Phys. Rev. Lett. **58**, 2059 (1987).

- [8] S. John. Phys. Rev. Lett. **58**, 2486 (1987).
- [9] S. John, T. Quang. Phys. Rev. Lett. **74**, 3419 (1995).
- [10] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, I.I. Khayrullin, I.A. Udod, C. Cui, G.U. Sumanasekera, L. Grigorian, P.C. Eklund, V. Browning, A. Ehrlich. In: Proc. XVII Int. Conf. on Thermoelectrics (ICT'98). Nagoya, Japan (1998).
- [11] Л.И. Арутюнян, В.Н. Богомолов, Н.Ф. Картенко, Д.А. Курдюков, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, Н.В. Шаренкова, А. Ежовский, Я. Муха, Х. Мисерек. ФТГ **40**, 2, 379 (1998).
- [12] В.Н. Богомолов, Н.Ф. Картенко, Л.С. Парфеньева, А.В. Прокофьев, И.А. Смирнов, Х. Мисерек, Я. Муха, А. Ежовский. ФТГ **40**, 3, 573 (1998).
- [13] В.Н. Богомолов, Н.Ф. Картенко, Л.С. Парфеньева, А.А. Сысоева, Н.В. Шаренкова, И.А. Смирнов, Х. Мисерек, Я. Муха, А. Ежовский. ФТГ **41**, 2, 348 (1999).
- [14] A.E. Aliev, N.Kh. Akhmedjanova. Узб. физ. журн. **1**, 373 (1999).
- [15] J. Maier. J. Phys. Chem. Sol. **46**, 309 (1985).
- [16] А.Э. Алиев, А.Ш. Акрамов. Изв. АН УзССР **1**, 76 (1987).
- [17] А.А. Абрамович, А.Ш. Акрамов, А.Э. Алиев, Л.Н. Ферштат. ФТГ **29**, 8, 2479 (1987).
- [18] A.E. Aliev, A.Sh. Akramov, L.N. Fershtat, P.K. Khabibullaev. Phys. Stat. Sol. (a) **108**, 189 (1988).
- [19] А.Э. Алиев, А.Ш. Акрамов, Р.Р. Валетов. ФТГ **31**, 12, 178 (1989).
- [20] К.И. Авдиенко, С.В. Богданов, С.М. Архиров, Б.И. Кидяров, В.В. Лебедев, Ю.Е. Невский, В.И. Трунов, Д.В. Шелопут, Р.М. Шкловская. Иодат лития: выращивание кристаллов, их свойства и применения. Наука, Новосибирск (1980). 144 с.
- [21] A.P. Philipse. J. Mater. Sci. Lett. **8**, 1371 (1989).
- [22] Н.Р. Абдулхаликова, А.Е. Алиев. Узб. физ. журн. **4**, 50 (1991).
- [23] N.R. Abdulchalikova, A.E. Aliev. Synth. Met. **71**, 1929 (1995).
- [24] A.A. Zakhidov, R.H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S.O. Dantas, J. Marti, V.G. Ralchenko. Science **282**, 5390, 897 (1998).
- [25] O. Wiener. Phys. Z. **5**, 332 (1904).
- [26] Акустические кристаллы / Под ред. М.П. Шаскольской. Наука, М. (1982). 632 с.
- [27] S. Fayette, D.S. Smith, A. Smith, C. Martin. J. Europ. Ceram. Soc. **20**, 297 (2000).
- [28] M. Kitayama, K. Hirao, M. Toriyama, Sh. Kanzaki. J. Am. Ceram. Soc. **82**, 11, 3105 (1999).
- [29] N.R. Abdulchalikova, A.E. Aliev, V.F. Krivorotov, P.K. Khabibullaev. Solid State Ion. **107**, 59 (1998).