

Низкотемпературная теплоемкость и теплопроводность монокристаллов синтетического опала

© В.Н. Богомолов, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, Х. Мисёрек*, А. Ежовский*,
А.И. Кривчиков**, Б.И. Веркин**

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

* Institute of Low Temperature and Structure Research Polish Academy of Science,
50-950 Wrocław 2, Poland

** Institute for Low Temperature Physics and Engineering National Academy of Science of Ukraine,
310164 Kharkov, Ukraine

E-mail: Igor.Smirnov@shuvpop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 26 мая 2000 г.)

Измерены теплоемкость при постоянном давлении (в интервале 3–50 К) и теплопроводность кристаллической решетки (в интервале 5–75 К) монокристалла синтетического опала. Показано, что теплоемкость опала при этих температурах ведет себя аналогично пористым аморфным материалам. Из данных по теплопроводности следует, что монокристаллический опал можно отнести к классу полукристаллических материалов (частично закристаллизованных аморфных материалов). Однако вследствие специфики кристаллической структуры опалы образуют нестандартный тип полукристаллических материалов, которому мы дали название полуморфные материалы.

Работа выполнена в рамках соглашения между Российской и Польской академиями наук при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-02-16883).

Исследованию теплопроводности (κ) опалов и нанокompозитов на их основе посвящено достаточно большое число работ [1–6]. Измерялась κ опалов, обладающих различной степенью совершенства [1,2]. Теплоемкость (C) опалов до сих пор не исследовалась.

Опалы являются очень интересными объектами для проведения на них различных физических экспериментов. Они обладают уникальной кристаллической структурой фрактального типа [1,7,8]. Опалы состоят из плотноупакованных сфер аморфного SiO_2 диаметром $\sim 2000\text{--}2500 \text{ \AA}$ (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 частиц порядка $\sim 100 \text{ \AA}$ (сферы третьего порядка). В решетке плотноупакованных сфер имеются пустоты октаэдрического и тетраэдрического типов. При этом в зависимости от порядкового номера сфер пустоты также подразделяются на пустоты первого, второго и третьего порядков.

Октаэдрические и тетраэдрические пустоты первого, второго и третьего порядков имеют соответственно размеры 800, 140, 30 \AA и 400, 70, 15 \AA и вносят вклад в общую пористость опала в 26, 19 и 14%. Таким образом, суммарная пористость опала будет $\sim 59\%$. Однако реальная суммарная пористость даже достаточно совершенных образцов опала, согласно [2,9], составляет лишь 46–50%. Это происходит из-за возможного спекания шаров SiO_2 второго и третьего порядков. Пористость структуры шаров первого порядка остается равной теоретической и составляет, как отмечалось выше, 26% [1–6].

Пустоты в опале соединены друг с другом посредством каналов. Аморфные шары SiO_2 первого порядка образуют регулярную гранецентрированную решетку с периодом $\sim 3000\text{--}4000 \text{ \AA}$. Таким образом, опал можно рассматривать как аморфную среду (аморфные сферы SiO_2 первого порядка) с пространственной модуляцией свойств (регулярное расположение аморфных сфер SiO_2 , выстроенных в кубическую решетку).

В настоящей работе проведено измерение в интервале температур 3–50 К теплоемкости при постоянном давлении (C_p) и в интервале 5–75 К теплопроводности совершенных синтетических монокристаллов опалов.

Методика получения образцов кратко описана в [1]. Согласно рентгеновским данным, опалы являются чисто аморфными материалами [2,3,5]. Никаких следов кристаллической фазы SiO_2 в исследованных нами образцах не обнаружено. Для определения параметра кубической решетки, образованной аморфными шарами SiO_2 первого порядка, был использован оптический структурный анализ [2,10]. Размеры шаров SiO_2 сопоставимы с длиной волны видимого света, который выступал в данном случае аналогом рентгеновских лучей при рентгеноструктурном анализе. Размер аморфных шаров SiO_2 в исследованном образце оказался равным $\sim 2350 \text{ \AA}$, а постоянная кристаллической решетки $\sim 3300 \text{ \AA}$.

Теплоемкость определялась с помощью адиабатического метода, для измерения теплопроводности была использована методика, аналогичная [11].

Цель настоящей работы: 1) исследовать влияние на теплоемкость и теплопроводность опала наблюдающейся в нем пространственной модуляции свойств (регулярность расположения аморфных сфер SiO_2 первого порядка) и обусловленной этим "кристаллической" объекта

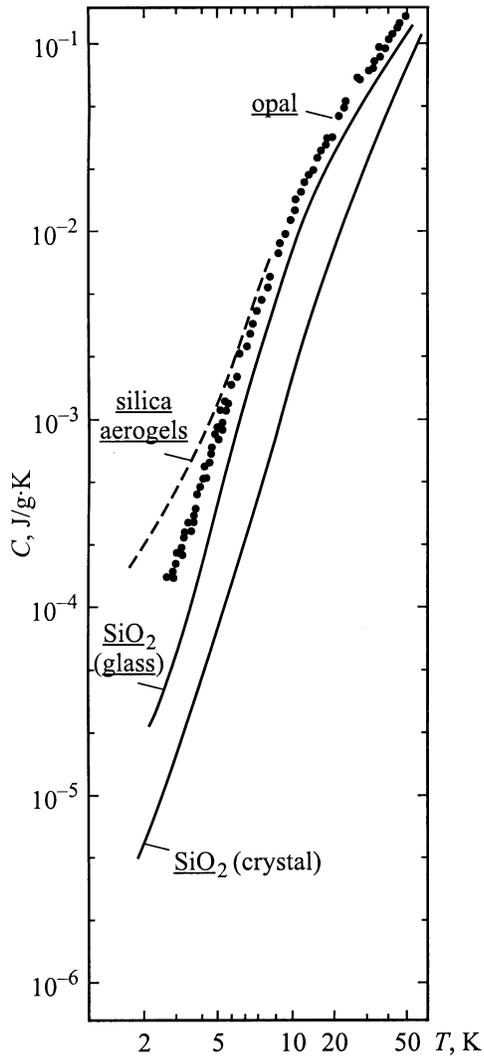


Рис. 1. Зависимость теплоемкости от температуры для ряда аморфных и кристаллических материалов. Точки — результаты настоящего эксперимента для C_p опала (плотность $\sim 1.1\text{--}1.3\text{ г/см}^3$). Данные для C_v кристаллического и аморфного SiO_2 [12], а для C_p двух образцов SiO_2 -аэрогеля с плотностью 0.275 и 0.145 г/см^3 — из [13].

исследования; 2) определить влияние на $C(T)$ большой степени пористости опала.

На рис. 1 приведены полученные нами значения для $C_p(T)$ опала. Там же для сравнения представлены литературные данные для $C_v(T)$ кристаллического и аморфного SiO_2 [12] и $C_p(T)$ для SiO_2 -аэрогели [13].

На рис. 2 и 3 в координатах $C/T^3 = f(T)$ приведены наши данные для опала и для сравнения данные для аморфного и кристаллического SiO_2 [12].

Как видно из рис. 1–3, $C_p(T)$ опала ведет себя, подобно классическим аморфным материалам.

1) Величина теплоемкости опала существенно превышает теплоемкость кристаллического и незначительно аморфного SiO_2 , а, начиная с $T > 6\text{ К}$, практически со-

впадает с теплоемкостью сильно пористой SiO_2 -аэрогели (рис. 1).

2) Величина C_p/T^3 возрастает с понижением температуры, проходит через колоколообразный максимум и достаточно резкий минимум и затем вновь возрастает при последующем понижении температуры (рис. 2, 3).

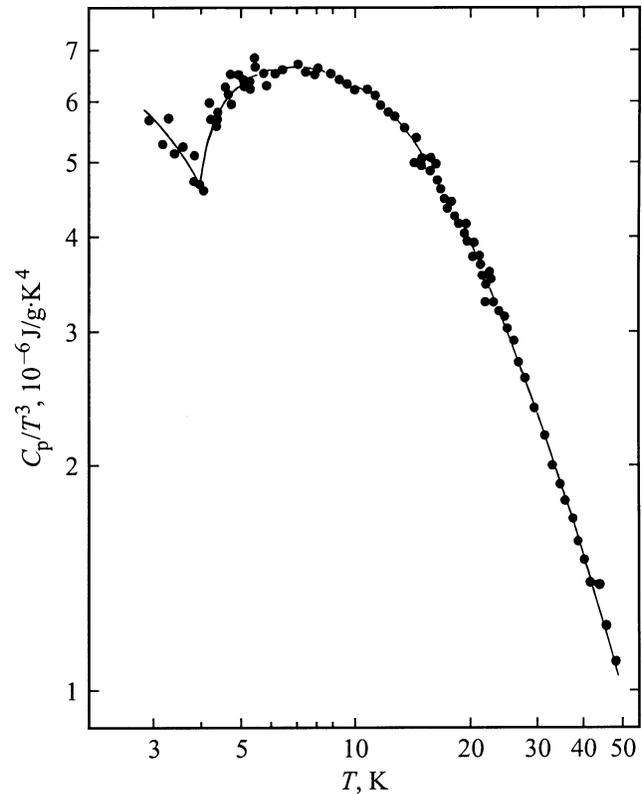


Рис. 2. Зависимость C_p/T^3 от T для исследованного образца опала.

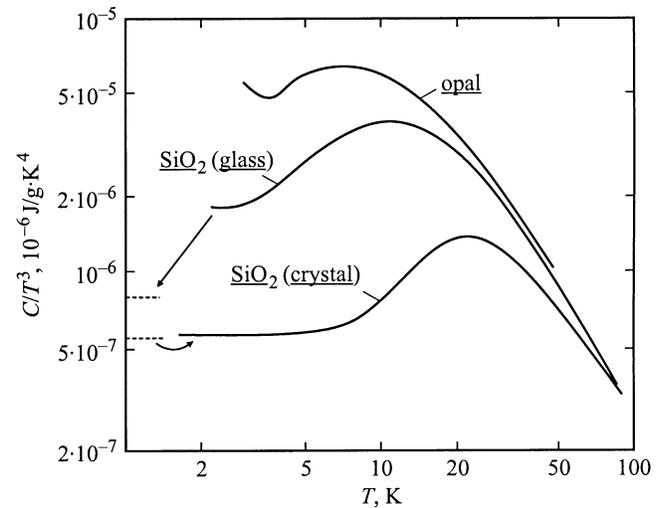


Рис. 3. Сравнение поведения $C/T^3 = f(T)$ для C_v кристаллического и аморфного SiO_2 [12] и C_p для исследованного образца опала. Штриховые линии — теплоемкость, вычисленная из данных по упругим константам в рамках дебаевской модели из [12].

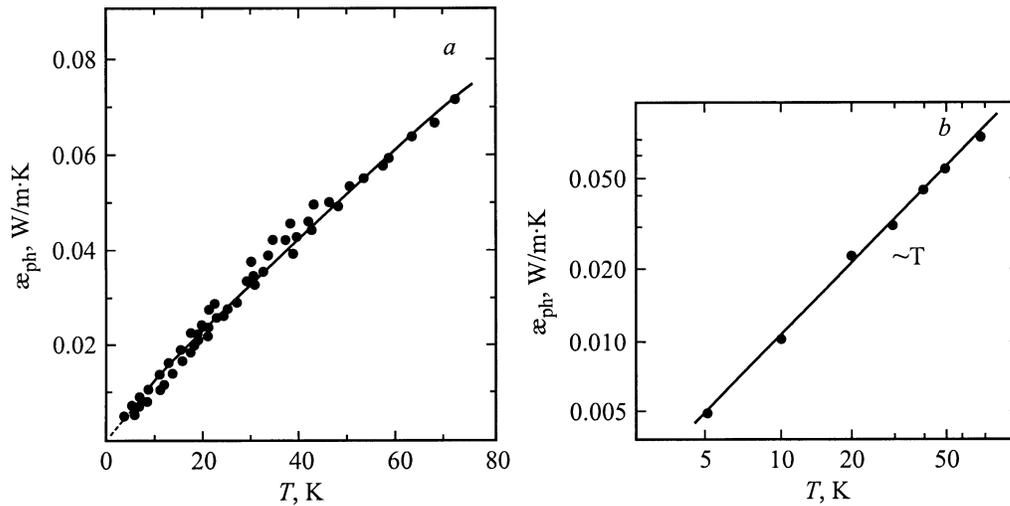


Рис. 4. Температурная зависимость κ_{ph} монокристалла синтетического опала (a — в координатах $\kappa_{ph} = f(T)$, b — в координатах $\lg \kappa_{ph} = f(\lg T)$). Точки на рис. 4, b — усредненные величины, взятые из рис. 4, a).

Из классической модели поведения $C(T)$ аморфных тел следует, что при низких температурах ($T < 1$ К) в стеклах $C \sim T$ (а не $C \sim T^3$, как это имеет место для кристаллических тел) и наблюдается избыток теплоемкости по сравнению с кристаллами и дебаевским вкладом в C , рассчитанным, например, из данных по скорости звука (рис. 3) [12].

Такое поведение $C(T)$ аморфных тел объясняется в настоящее время в рамках феноменологической модели для двухуровневых систем ("two-level-systems tunneling model") [14,15]. С повышением температуры выше 1 К эта модель постепенно перестает оказывать влияние. Теплоемкость уже не возрастает $\sim T$, но превышение теплоемкости аморфных тел по сравнению с кристаллическими продолжает иметь место примерно до ~ 100 К [12]. Исчерпывающего и общепринятого объяснения последнего эффекта, к сожалению, пока что не существует. При $T > 100$ К величины теплоемкости для аморфных и кристаллических тел чаще всего совпадают [12].

Таким образом, на основании анализа наших экспериментальных результатов для теплоемкости опала и сравнения их с литературными данными для теплоемкости аморфных тел можно сделать заключение, что никаких специфических особенностей в поведении $C(T)$ у опалов, связанных с наличием в них регулярного расположения аморфных сфер SiO_2 первого порядка (т.е. наличия "кристалличности"), не обнаружено. Теплоемкость опала ведет себя аналогично обычным пористым аморфным материалам.

Интересные новые соображения появились у нас при анализе данных по теплопроводности исследованного монокристалла опала.

Опал — изолятор, поэтому измеренная на эксперименте теплопроводность является теплопроводностью кристаллической решетки κ_{ph} .

В [1,2] мы исследовали теплопроводность синтетических опалов, обладающих различной степенью совершенства. Согласно этим измерениям, для $\kappa_{ph}(T)$ недостаточно совершенных образцов опалов (немонокристаллов) наблюдалась зависимость, характерная для классических аморфных тел [1,2]. Для области низких температур 4–25 К $\kappa_{ph} \sim T^2$ в интервале 25–60 К она выходила на плато и затем при $T > 60$ К возрастала $\sim T$. Для более совершенных образцов опала (близких к монокристаллам) κ_{ph} вела себя подобно "полукристаллическим" материалам [16,17]. Для них $\kappa_{ph} \sim T$ во всем исследованном интервале температур (4–300 К). Что представляет собой классический "полукристаллический" материал? Это аморфное тело, в котором имеются закристаллизованные области (т.е. кристаллическая фаза находится в "аморфном море") [16,17]. У таких материалов отсутствует плато на $\kappa_{ph}(T)$, а теплопроводность в области низких температур в зависимости от количества закристаллизованной фазы может возрастать с температурой по закону от $\kappa_{ph} \sim T$ до $\kappa_{ph} \sim T^3$. Изменение величины κ_{ph} (уменьшение κ_{ph} в области самых низких температур в полукристаллических материалах по сравнению с κ_{ph} аморфной матрицы) и ее температурной зависимости объясняется появлением в полукристаллических материалах теплового сопротивления на границах аморфное тело–кристалл [16,17].

Полученные в настоящей работе экспериментальные результаты $\kappa_{ph}(T)$ для совершенного монокристаллического образца опала представлены на рис. 4 a . Как видно из этого рисунка, на $\kappa_{ph}(T)$ отсутствует плато и во всей измеренной области температур $\kappa_{ph} \sim T$ (рис. 4, b), т.е. и в этом эксперименте у $\kappa_{ph}(T)$ проявляются свойства, характерные для полукристаллических тел [1,2,16,17].¹

¹ Предлагаемая для монокристаллического опала модель полукристалла не противоречит нашим данным для теплоемкости опала, поскольку C аморфных и частично закристаллизованных аморфных материалов всегда превышает при низких температурах теплоемкость, рассчитанную по дебаевской модели [17].

Попытаемся найти объяснение полученным результатам. Рассмотрим несколько возможных вариантов.

1) Зависимость $\kappa_{\text{ph}} \sim T$ может соответствовать в нашем случае области температур выше плато, характерного для аморфных тел, а реального плато и температурной зависимости $\kappa_{\text{ph}} \sim T^2$ надо ожидать при более низких температурах ($T < 4$ К). Однако такому предположению противоречат: а) наши предыдущие исследования κ_{ph} опала [1,2], согласно которым плато у аморфного опала наблюдается в области 25–60 К, а зависимость $\kappa_{\text{ph}} \sim T^2$ имеет место при 4–25 К и б) данные для $C_p(T)$, полученные в настоящей работе. У аморфных тел плато на $\kappa_{\text{ph}}(T)$ и "колоколообразная выпуклость" на зависимости $C/T^3 = f(T)$ приблизительно совпадают по температуре (см., например, [12,18]). У исследованного нами опала "выпуклость" на кривой $C/T^3 = f(T)$ находится в районе 10 К (а не при температурах ниже 4 К).

2) В аморфном опале имеются области закристаллизованного SiO_2 , что и приводит к поведению $\kappa_{\text{ph}}(T)$, характерному для полукристаллических материалов. Это предположение также надо отбросить, поскольку, как уже отмечалось выше, согласно рентгеноструктурным исследованиям, никаких следов наличия в исследованном нами образце кристаллической фазы SiO_2 не обнаружено.

3) Как отмечалось ранее, опал обладает уникальной кристаллической структурой, согласно которой он одновременно является аморфным телом и кристаллом. За "аморфность" отвечают сферы второго и третьего порядков, которые не образуют регулярной субструктуры по всему кристаллу опала. За "кристаллическость" ответственна правильная кубическая решетка, образованная аморфными сферами SiO_2 первого порядка. Таким образом, в случае опала мы встречались с новым видом полукристаллического материала, когда аморфная фаза (сферы аморфного SiO_2 первого порядка) выступает в роли "атомных масс", участвующих в конструировании кубической решетки с гигантской постоянной решетки. Такой полукристалл в отличие от стандартного классического случая [16,17] (будем называть его "полукристаллом 1-го вида") можно назвать "полукристаллом 2-го вида". Можно также ввести новый термин и назвать "полукристалл 2-го вида" полуаморфным материалом.

Аналізу природы полукристаллическости (полуаморфности), проявляющейся в поведении $\kappa_{\text{ph}}(T)$ у монокристаллов опала, будет посвящена отдельная статья.

Таким образом, на основании проведенного исследования можно сделать следующие основные выводы.

1) Теплоемкость опала в области низких температур 3–50 К ведет себя аналогично пористым аморфным материалам.

2) На основании анализа экспериментальных данных по теплопроводности кристаллической решетки монокристаллов опала их можно отнести к новому необычному классу полукристаллических (полуаморфных) тел.

Авторы выражают благодарность Н.Ф. Картенко и Н.В. Шаренковой за проведение рентгеноструктурного, а А.В. Прокофьеву за проведение оптического структурного анализа исследованных образцов опала.

Список литературы

- [1] В.Н. Богомолов, Л.С. Парфеньева, А.В. Прокофьев, И.А. Смирнов, С.М. Самойлович, А. Ежовский, Я. Муха, Х. Мисёрек. 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. Мисёрек. 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] 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. Мисёрек. ФТТ **40**, 2, 379 (1998).
- [5] В.Н. Богомолов, Н.Ф. Картенко, Л.С. Парфеньева, А.В. Прокофьев, И.А. Смирнов, Х. Мисёрек, Я. Муха, А. Ежовский. ФТТ **40**, 3, 573 (1998).
- [6] В.Н. Богомолов, Н.Ф. Картенко, Д.А. Курдюков, Л.С. Парфеньева, А.А. Сысоева, Н.В. Шаренкова, И.А. Смирнов, Х. Мисёрек, Я. Муха, А. Ежовский. ФТТ **41**, 2, 348 (1999).
- [7] В.Н. Богомолов, Т.М. Павлова. ФТП **29**, 5–6, 826 (1995).
- [8] 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).
- [9] В.В. Ратников. ФТТ **39**, 5, 956 (1998).
- [10] В.Н. Богомолов, А.В. Прокофьев, А.И. Шелых. ФТТ **40**, 4, 648 (1998).
- [11] A. Jezowski, J. Mucha, G. Pompe. J. Phys. D: Appl. Phys. **20**, 1500 (1987).
- [12] R.C. Zeller, R.O. Pohl. Phys. Rev. **B4**, 6, 2029 (1971).
- [13] T. Sleator, A. Bernasconi, D. Posselt, J.K. Kjems, H.R. Ott. Phys. Rev. Lett. **66**, 8, 1070 (1991).
- [14] P.W. Anderson, B.I. Halperin, C.M. Varma. Philos. Mag. **25**, 1 (1972).
- [15] W.A. Phillips. J. Low. Temp. Phys. **7**, 351 (1972).
- [16] C.L. Choy, D. Greig. J. Phys. C: Solid Stat. Phys. **8**, 3131 (1975).
- [17] A. Assfalg. J. Phys. Chem. Sol. **36**, 1389 (1975).
- [18] D.A. Ackerman, D. Moy, R.C. Potter, A.C. Anderson, W.N. Lawless. Phys. Rev. **B23**, 3886 (1981).