

## Скорость звука в монокристаллах синтетических опалов

© В.Н. Богомолов, И.А. Смирнов, Н.В. Шаренкова, Г. Брулс\*

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

\* J.W. Goethe Universität,  
60054 Frankfurt a.M., Germany

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

(Поступила в Редакцию 31 мая 2000 г.)

В интервале температур 4.2–300 К на частоте 10 МГц в направлении [111] измерена продольная скорость звука ( $v_L$ ) в монокристаллическом синтетическом опале.  $v_L$  при 300 К равна  $2.1 \cdot 10^5$  см/с.  $dv_L/v_{300\text{K}}(T)$  (где  $dv_L = v_{T,K} - v_{300\text{K}}$ ) в интервале 4.2–200 и 200–300 К ведет себя соответственно подобно аморфным и кристаллическим телам.

Работа выполнена в рамках двустороннего соглашения между Российской академией наук и Немецким научным обществом по теме "Advanced Materials with Collective Electronic Properties" при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-02-16883).

В последние годы у экспериментаторов появился заметный интерес к исследованию свойств синтетических опалов. Опалы обладают весьма необычной кристаллической структурой [1,2], что способствовало появлению в них ряда уникальных физических эффектов. Опалы оказались единственными твердотельными материалами, обладающими фотонной запрещенной зоной для видимого света (фотонные кристаллы). Это вызвало большой интерес у экспериментаторов и соответственно привело к потоку работ, посвященных этому эффекту (см., например, первые работы [3–5].)

Опалы представляют собой пористое вещество с регулярным расположением пор, которые образуют правильную решетку [1,2]. Это позволило сконструировать на их основе термостойкий нанокомпозит с кубической решеткой из материала наполнителя ("матричные квазикристаллы") с огромной постоянной решетки  $\sim 3000\text{--}4000$  Å и "тяжелыми атомными массами" (см. [6] и ссылки в ней).

Нанокомпозиты на основе опала с введенными в его поры полупроводниками имеют реальную перспективу для создания сборок из электронных наноприборов большой плотности (см., например, [7,8]).

В чем же состоит необычность кристаллической структуры опалов? Опалы обладают структурой фрактального типа [9]. Они сформированы из плотноупакованных сфер аморфного  $\text{SiO}_2$  диаметром  $\sim 2000\text{--}2500$  Å (сферы первого порядка). Эти сферы содержат в себе набор сфер  $\text{SiO}_2$  меньшего размера  $\sim 300\text{--}400$  Å — сферы второго порядка, которые формируются из частиц  $\text{SiO}_2$  порядка 100 Å — сферы третьего порядка. В решетке плотноупакованных сфер имеются пустоты октаэдрического и тетраэдрического типов, которые также подразделяются на пустоты первого, второго и третьего порядков. При анализе данных по скорости звука нас будет интересовать структура аморфных шаров  $\text{SiO}_2$  первого порядка и общий процент пористости опала, который составляет 59% (процент пор первого порядка

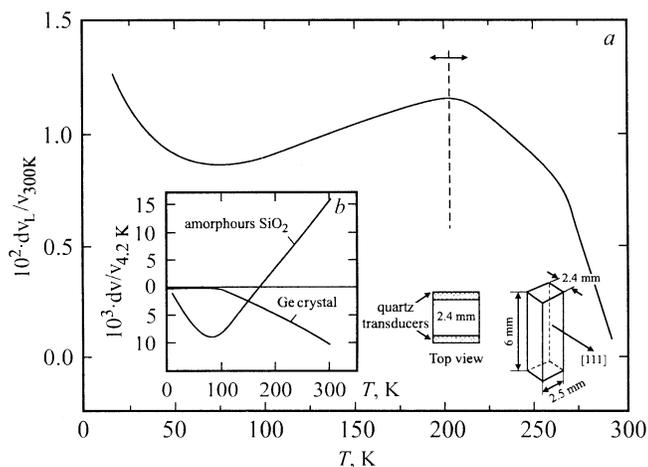
26%). Пустоты в опале соединены друг с другом посредством каналов. Аморфные шары  $\text{SiO}_2$  первого порядка (и пустоты первого порядка: октаэдрические  $\sim 800$  Å и тетраэдрические  $\sim 400$  Å)<sup>1</sup> образуют правильную гранецентрированную кубическую решетку с гигантским параметром  $\sim 3000\text{--}4000$  Å. Плотность опала составляет  $\sim 1.1\text{--}1.3$  г/см<sup>3</sup> [9].

Таким образом, опал можно рассматривать как аморфную среду (аморфные сферы  $\text{SiO}_2$  первого порядка) с пространственной модуляцией свойств (регулярное расположение аморфных сфер  $\text{SiO}_2$ , образующих кубическую решетку).

Ранее нами были измерены теплопроводность [1,13,14] и теплоемкость [14] монокристаллов синтетического опала. Было показано, что теплоемкость при постоянном давлении в интервале температур 3–50 К ведет себя аналогично пористым аморфным телам. Можно было ожидать, что при высоких температурах теплоемкость опала совпадет с теплоемкостью кристаллического  $\text{SiO}_2$ . (При  $T > 100$  К теплоемкости аморфных и кристаллических тел, как правило, совпадают [15].)

Теплопроводность кристаллической решетки монокристаллического опала ведет себя аналогично классическим полукристаллическим материалам, представляющим собой аморфное тело, в котором имеются закристаллизованные области. Однако в случае опала мы встретились с новым видом полукристаллического материала, в котором аморфная фаза (сферы аморфного  $\text{SiO}_2$  первого порядка) выступает в роли "атомных масс", которые конструируют кубическую гранецентрированную решетку. Такой "полукристаллический" материал в отличие от классического случая [16] мы назвали в [14] полуаморфным материалом.

<sup>1</sup> При образовании нанокомпозита на основе опала с помощью различных способов [6,10–12] в пустоты и каналы первого порядка вводятся металлы, полупроводники, изоляторы, которые и образуют, как отмечалось выше, "матричные квазикристаллы" с огромной постоянной решетки и "тяжелыми атомными массами" (пустоты  $\sim 800$  Å, заполненные различными материалами).



**Рис. 1.** *a* — температурная зависимость  $dv_L/v_{300\text{K}}$  для монокристалла синтетического опала. *b* —  $dv/v_{4,2\text{K}}$  для аморфного  $\text{SiO}_2$  и кристаллического Ge [18]. В правом нижнем углу рисунка приведены схема измерений и размеры исследованного образца.

Для более полного понимания процессов переноса тепла в опалах было интересно узнать, как поведет себя в нем скорость звука: будет ли влиять на нее пространственная модуляция свойств (регулярность расположения аморфных сфер первого порядка и обусловленная этим "кристаллическость" среды) и как проявится "аморфность" опала, связанная с наличием в нем аморфных сфер  $\text{SiO}_2$  первого порядка. К сожалению, исследований скорости звука в опалах пока еще не проводилось.

В настоящей работе в интервале 4–300 К мы измерили продольную скорость звука ( $v_L$ ) на монокристаллическом образце опала, использованном нами ранее в работе [14]. Исследованный образец состоял из аморфных сфер  $\text{SiO}_2$  первого порядка диаметром  $\sim 2350 \text{ \AA}$ , из которых была сконструирована кубическая гранецентрированная решетка с постоянной решетки  $a \sim 3300 \text{ \AA}$  [14].

Скорость звука  $v_L$  измерялась на частоте 10 МГц в направлении [111] монокристалла опала. Для измерений использовалась методика, развитая в [17].

Размеры исследованного образца составляли  $2.4 \times 2.5 \times 6 \text{ mm}$  (рис. 1). Звук направлялся по грани с размерами 2.4 mm, которая совпадала с кристаллографическим направлением [111]. Схема измерения  $v_L$  представлена на рис. 1. Кварцевые датчики крепились с помощью клея Thiokol 32. Предпринимались меры предосторожности, препятствующие проникновению клея в объем образца (клей проникал в него на расстояние не более чем несколько десятых миллиметра, что не вносило большой ошибки в измерения  $v_L$ ). Измерения проводились в вакууме.<sup>2</sup> Величина  $v_L$  при 300 К

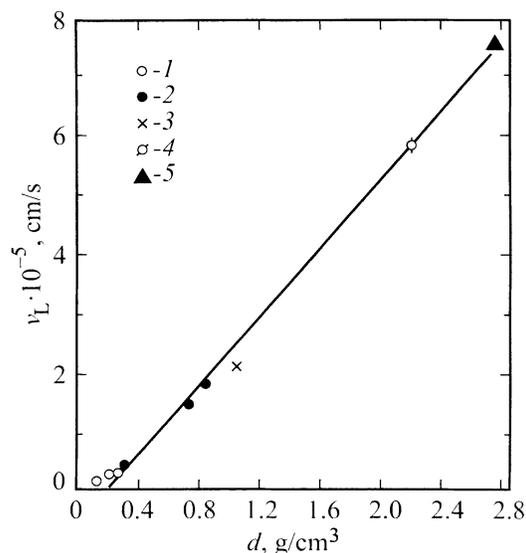
<sup>2</sup> Для более быстрого установления теплового равновесия в камеру вводился под давлением в несколько mbar  $^4\text{He}$ . Считаем, что это не должно сказаться на измеряемой величине  $v_L$ .

оказалась равной  $2.1 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$  (точность ее определения составляла  $\sim 10\%$ ). Экспериментальные результаты для  $dv_L/v_{300\text{K}} = f(T)$  ( $dv_L = v_{T,\text{K}} - v_{300\text{K}}$ ) представлены на рис. 1*a*. Величина  $dv_L/v_{300\text{K}}$  имеет нестандартную температурную зависимость. В интервале 300–200 К она возрастает с понижением температуры, как это и должно быть у кристаллических тел, а в интервале 200–4 К имеет температурную зависимость, характерную для аморфных материалов (сравни с рис. 1*b*) [18–20]. Полученные результаты для  $dv_L/v_{300\text{K}}(T)$  хорошо коррелируют с экспериментальными данными для теплоемкости и теплопроводности кристаллической решетки монокристаллов опалов [14].

Здесь, так же как и в случае теплоемкости и теплопроводности, проявляется двойственный характер природы опала, заключающийся в том, что он одновременно является кристаллом и аморфным телом.

При низких температурах, как и в случае для теплоемкости, полученные результаты для  $dv_L/v_{300\text{K}}(T)$  можно интерпретировать в рамках двухуровневой системы для аморфных тел ("two-level" systems tunneling model). С повышением температуры эта модель постепенно перестает работать и при высоких температурах характер поведения  $dv_L/v_{300\text{K}}$  уже полностью обусловлен "кристаллической" природой материала.

На основании данных настоящего эксперимента и наших результатов по исследованию теплоемкости и теплопроводности монокристаллов опала [14] в таблице представлено поведение  $v_L$ ,  $\chi_L$  и  $C$  в различных интервалах температур.



**Рис. 2.** Зависимость  $v_L$  от плотности для некоторых материалов на основе аморфного  $\text{SiO}_2$  при 300 К. 1 — silica gels [21], 2 — silica gels [22], 3 — наши данные для монокристалла синтетического опала, 4 — аморфный  $\text{SiO}_2$  [23,24], 5 — аморфный  $\text{SiO}_2$  после одноосного сжатия до 16 GPa при 300 К [25,26]

Особенности поведения различных физических эффектов в монокристаллическом опале при низких и высоких температурах

Исследуемый параметр	Особенности поведения	
	Низкие температуры	Высокие температуры
Скорость звука	Аналогичны аморфному материалу. $T = 4-200$ К	Аналогичны кристаллическому материалу. $T = 200-300$ К
Теплоемкость	Аналогичны аморфному материалу. $T < 50$ К	Аналогичны кристаллическому материалу. $T > 100$ К
Теплопроводность кристаллической решетки	Особенности, характерные для полукристаллических (полуаморфных) тел. $T = 4-300$ К	

Интересная зависимость  $v_L$  от плотности  $d$  для ряда материалов на основе аморфного кварца (аморфный кварц, упрочненный аморфный кварц; аморфный  $\text{SiO}_2$ , подвергнутый одноосному давлению, silica gels и опал) была обнаружена нами. Она представлена на рис. 2. Наблюдается линейная зависимость  $v_L$  от  $d$ .

Авторы выражают благодарность А.В. Прокофьеву за проведение кристаллографической ориентации измеренного образца опала.

## 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, Д.А. Курдюков, А.В. Прокофьев, С.М. Самойлович. Письма в ЖЭТФ **63**, 56 (1996).
- [4] В.Н. Богомолов, А.В. Прокофьев, С.М. Самойлович. ФТТ **38**, 9, 2722 (1996).
- [5] V.N. Bogomolov, S.V. Gaponenko, I.N. Germanenko, A.M. Kapitonov, E.P. Petrov, N.V. Gaponenko, A.V. Prokofiev, A.N. Ponyavina, N.I. Silvanovich, S.M. Samoiloich. Phys. Rev. **E55**, 6, 7619 (1997).
- [6] В.Н. Богомолов, Н.Ф. Картенко, Д.А. Курдюков, Л.С. Парфеньева, А.А. Сысоева, Н.В. Шаренкова, И.А. Смирнов, Х. Мисерек, Я. Муха, А. Ежовский. ФТТ **41**, 2, 348 (1999).
- [7] К.Х. Бабамуратов, В.В. Журавлев, Ю.А. Кумзеров, С.Г. Романов, С.А. Хачатуров. ФТТ **35**, 6, 1577 (1993).
- [8] V.N. Bogomolov, Yu.A. Kumzerov, S.G. Romanov, V.V. Zhuravlev. Physica **C208**, 371 (1993).
- [9] 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).
- [10] Л.И. Арутюнян, В.Н. Богомолов, Н.Ф. Картенко, Д.А. Курдюков, В.А. Попов, А.В. Прокофьев, И.А. Смирнов, Н.В. Шаренкова. ФТТ **39**, 3, 586 (1997).
- [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. ФТТ **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. ФТТ **40**, 3, 573 (1998).
- [13] 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).
- [14] В.Н. Богомолов, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, Х. Мисерек, А. Ежовский, А.И. Кривчиков, Б.И. Веркин. ФТТ **43**, 1, 180 (2001).
- [15] R.C. Zeller, R.O. Pohl. Phys. Rev. **B4**, 6, 2029 (1971).
- [16] C.L. Choy, D. Greig, J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **8**, 3131 (1975).
- [17] B. Lüthi, G. Bruls, P. Thalmeier, B. Wolf, D. Finsterbusch, I. Kouroudis, J. Low. Temp. Phys. **95**, 1/2, 257 (1994).
- [18] A. Jagannathan, R. Orbach. Phys. Rev. **B41**, 5, 3153 (1990).
- [19] H.J. Mc Skimin. J. Appl. Phys. **24**, 8, 988 (1953).
- [20] J.T. Krause, C.R. Kurkjian. J. Amer. Ceram. Soc. **51**, 4, 226 (1968).
- [21] T. Sleator, A. Bernasconi, D. Posselt, J.K. Kjems, H.R. Ott. Phys. Rev. Lett. **66**, 8, 1070 (1991).
- [22] R. Calemczuk, A.M. de Goer, B. Salce, R. Maynard. Phonon Scattering in Condensed Matter. V Proc. Fifth. Int. Conf. Urbana, Illinois / Ed. by A.C. Anderson, J.P. Wolfe. Springer-Verlag, Berlin (1986). P. 126.
- [23] W.F. Love. Phys. Rev. Lett. **31**, 13, 822 (1973).
- [24] J.M. Grace, A.C. Grace, A.C. Anderson. Phys. Rev. **B33**, 10, 7186 (1986).
- [25] Da-Ming Zhu. Phys. Rev. **B50**, 9, 6053 (1994).
- [26] A. Polian, M. Grimsditch. Phys. Rev. **B47**, 21, 13 979 (1993).