

## Теплопроводность HgSe, введенного в решетку пустот монокристалла синтетического опала

© 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\*\*

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

\*\* Отделение материалов Оксфордского университета,  
OXI 3P Н Оксфорд, Великобритания

E-mail: igor.smirnov@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 18 июня 2002 г.)

Приготовлены образцы нанокompозита „опал+HgSe“ с 100% заполнением пустот первого порядка опала селенидом ртути. В интервале температур  $T = 5\text{--}200\text{ K}$  измерены эффективные теплопроводность ( $\kappa_{\text{eff}}$ ) и удельное электросопротивление ( $\rho_{\text{eff}}$ ), а в интервале 80–300 K — коэффициент термоэдс ( $\alpha$ ). Показано, что величина  $\alpha$  HgSe в опале остается такой же, как и в объемных образцах селенида ртути с близкими значениями концентраций носителей тока. При этом у HgSe в опале не изменяется и механизм рассеяния носителей тока. Из  $\kappa_{\text{eff}}$  и  $\rho_{\text{eff}}$  выделены полная теплопроводность ( $\kappa_{\text{tot}}^0$ ), удельное электросопротивление ( $\rho^0$ ) и определены электронная ( $\kappa_e^0$ ) и решеточная ( $\kappa_{\text{ph}}^0$ ) составляющие теплопроводности для HgSe в опале. Во всем исследованном интервале температур (5–200 K) величина  $\kappa_{\text{ph}}^0$  оказалась значительно меньше, чем  $\kappa_{\text{ph}}$  для объемного HgSe с той же концентрацией носителей тока. При  $T > 20\text{ K}$  такое поведение  $\kappa_{\text{ph}}^0(T)$  объясняется наличием специфических примесей и дефектов, возникающих в HgSe, а при  $T < 20\text{ K}$  — появлением граничного рассеяния фононов на узких местах „рупорообразных“ каналов, соединяющих заполненные селенидом ртути октаэдрические и тетраэдрические пустоты первого порядка опала.

Работа выполнялась в рамках двустороннего соглашения между Российской и Польской академиями наук и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 00-02-16883 и 02-02-17657).

Настоящая работа продолжает цикл исследований теплопроводности монокристаллов синтетических опалов и нанокompозитов на их основе, начатый авторами в 1995 г. [1–7], и посвящена изучению теплопроводности нанокompозита „опал + HgSe“.

Кристаллическая структура опалов подробно описана в [1–9]. Для удобства понимания полученных в настоящей работе экспериментальных данных напомним основные особенности своеобразной кристаллической структуры опалов.

Кристаллическая структура опала состоит из плотноупакованных сфер аморфного SiO<sub>2</sub> чаще всего с диаметрами  $\sim 2000\text{--}2500\text{ \AA}$  (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  $100\text{ \AA}$  (сферы третьего порядка).

В решетке плотноупакованных сфер имеются пустоты октаэдрического и тетраэдрического типов, связанные между собой посредством каналов в форме рупора. При этом в зависимости от порядкового номера сфер пустоты также подразделяются на пустоты первого, второго и третьего порядков. Диаметры октаэдрических,

тетраэдрических пустот и каналов первого порядка опалов соответственно равны 800, 400 и  $300\text{ \AA}$ .<sup>1</sup>

Суммарная теоретическая пористость опала равна 59% (26, 19 и 14% соответственно составляют пустоты первого, второго и третьего порядков). Однако реальная суммарная пористость выращенных нами монокристаллов опалов из-за частичного спекания сфер аморфного SiO<sub>2</sub> второго и третьего порядков была  $\sim 46\text{--}50\%$  [10]. При этом объем пустот первого порядка оставался равным  $\sim 26\%$ .

Аморфные сферы SiO<sub>2</sub> и пустоты первого порядка образуют плотноупакованные гранцентрированные кубические решетки с параметрами  $a \sim 3000\text{--}4000\text{ \AA}$ .

Теплопроводность монокристаллов синтетических опалов существенно зависит от способа их приготовления и структурного совершенства [6].

Пустоты первого порядка опала можно с помощью различных методов (химических, введения вещества из расплава под давлением или путем простой пропитки образца материалом наполнителя) заполнять металлами, полупроводниками, изоляторами и таким образом

<sup>1</sup> Для наглядности октаэдрические и тетраэдрические пустоты принято аппроксимировать сферами, связанными между собой посредством цилиндрических каналов [8].

конструировать на его основе регулярные трехмерные композиты с кубической решеткой из наполнителей с параметрами  $a \sim 3000\text{--}4000 \text{ \AA}$  [8]. При этом в зависимости от используемой методики заполнения пустот опала наполнителями и качествами монокристаллов опалов, в которые они вводятся, можно получить по крайней мере два типа нанокompозитов [7], в которых 1) происходит полное 100% заполнение пустот опала; 2) имеет место „островковое“ (не 100%) заполнение пустот опала, при котором в кристалле опала образуются области с регулярным заполнением, разделенные матрицей опала без наполнителя.

Таким образом, для правильной интерпретации полученных для нанокompозитов экспериментальных данных очень важно знать реальную картину заполнения пустот опала наполнителями.

Целью настоящей работы было измерить эффективную теплопроводность  $\chi_{\text{eff}}(T)$  нанокompозита „опал + HgSe“ и (что было наиболее важно) исследовать особенности поведения общей теплопроводности  $\chi_{\text{tot}}^0(T)$  и теплопроводности кристаллической решетки  $\chi_{\text{ph}}^0$  HgSe, находящегося в пустотах опала.

## 1. Приготовление образцов, их аттестация и методики эксперимента

Заполнение пустот опала в нанокompозите „опал + HgSe“ проводилось с помощью сублимации HgSe в условиях большого градиента температуры. Использованный для этой цели HgSe предварительно синтезировался из простых веществ с помощью реакции в газовой фазе в двухзонной печи. Использовалась ртуть марки ЧДА и селен ОСЧ 16-5. Для получения стехиометрического состава HgSe образец „опал + HgSe“ отжигался в изотермических условиях в парах ртути при  $T \sim 280^\circ\text{C}$  в откачанной запаянной кварцевой ампуле. С помощью описанного выше метода удалось заполнить пустоты первого порядка опала селенидом ртути почти до 100%. О степени заполнения пустот опала HgSe можно судить на основании измерения плотности образца. При 100% заполнении пустот первого порядка опала селенидом ртути плотность образца „опал + HgSe“ должна составлять  $3.14 \text{ g/cm}^3$ . Плотность полученного нами нанокompозита „опал + HgSe“ оказалась равной  $3.0 \text{ g/cm}^3$ .

Размер исследованного образца нанокompозита „опал + HgSe“ был  $1.5 \times 0.72 \times 7 \text{ mm}$ .

Фазовый анализ полученного нанокompозита и определение параметра элементарной ячейки HgSe в опале были выполнены по дифрактограммам, полученным на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении (Ni-фильтр) на аппарате ДРОН-2 (рис. 1).

Из дифрактограммы, показанной на рис. 1, *a*, следует, что исходный опал является аморфным материалом, а из дифрактограммы, приведенной на рис. 1, *b*, можно

заключить, что в опале получился хорошо сформированный однофазный кристаллический HgSe. Параметр кристаллической решетки объемного HgSe (сфалерита) составляет  $6.087 \text{ \AA}$  [11], а для HgSe, введенного в опал, он оказался равным  $6.09(1) \text{ \AA}$ .

Полученный нанокompозит „опал + HgSe“ исследовался также и на электронном микроскопе JEOL 4000 EX II. Для проведения этих исследований образец нанокompозита сначала шлифовался на мелкой шлифовальной бумаге ( $1200$  зерен на  $\text{mm}^2$ ) до толщины  $\sim 50\text{--}60 \mu\text{m}$ , затем утоньшался ионным пучком ( $\text{Ar}^+$ ) до толщины, прозрачной для электронов.

На электронно-микроскопическом изображении опала хорошо видна упорядоченная структура монодисперсных силикатных сфер. Поры опала (как октаэдрические, так и тетраэдрические) оказались заполненными полностью, т.е. кластер занимал весь объем поры. Таким образом возникла структура из кластеров. На изображении они имеют темный контраст, что свидетельствует о том, что они состоят из вещества, сильно поглощающего электроны. Микродифракционные картины с достаточ-

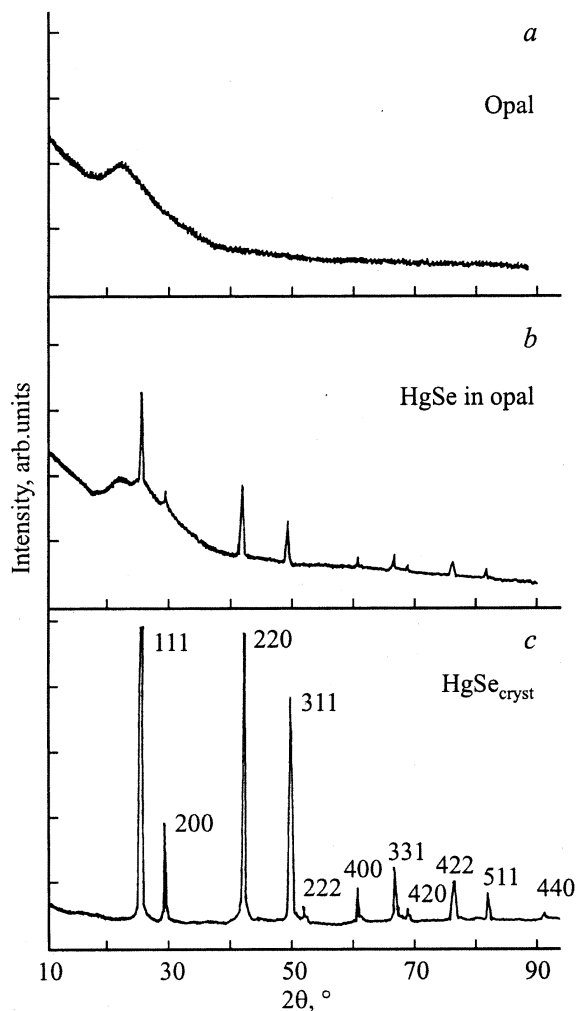
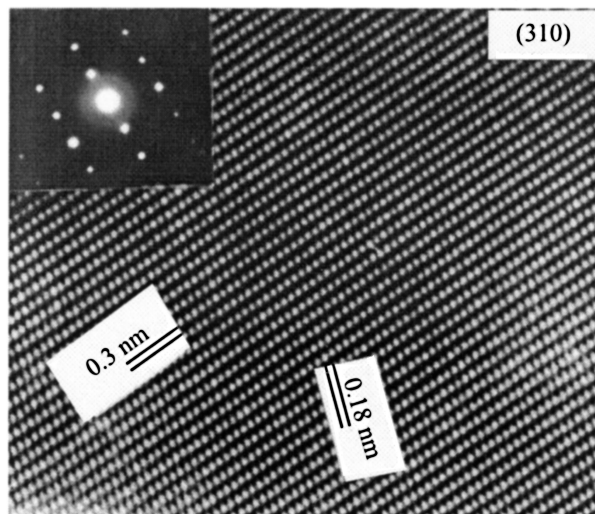
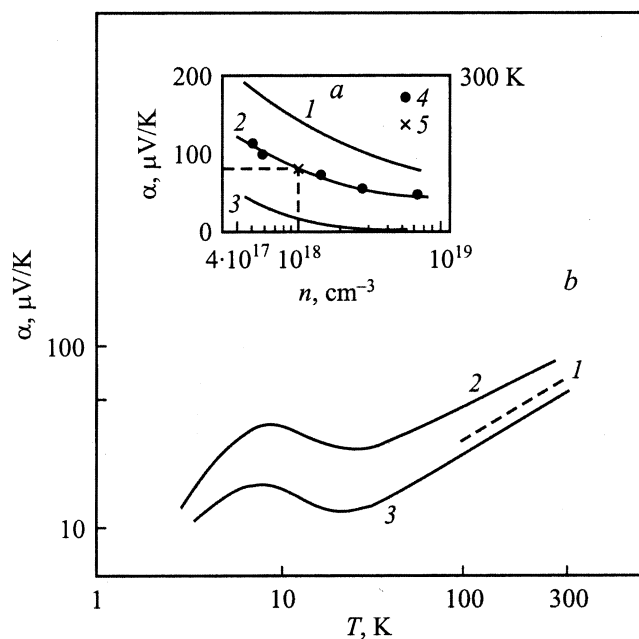


Рис. 1. Дифрактометрические кривые интенсивностей опала (*a*), HgSe, введенного в опал (*b*), и объемного HgSe (*c*).



**Рис. 2.** Электронно-микроскопическое изображение монокристаллического кластера HgSe в опале. На вставке представлена точечная электронограмма для кластера.



**Рис. 3.** *a*) Теоретические кривые (1–3) для концентрационной зависимости термоэдс при различных механизмах рассеяния носителей тока:  $r = 1.5$  (1),  $0.5$  (2) и  $-0.5$  (3); 4 — экспериментальные значения термоэдс для объемных образцов HgSe из [14] при 300 К, 5 — значения термоэдс при 300 К для нанокompозита „опал + HgSe“. *b*) Температурные зависимости термоэдс нанокompозита „опал + HgSe“ ( $n$  HgSe в опале  $\sim 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) (1) и объемных образцов HgSe из [14] с концентрацией электронов  $n = 3.7 \cdot 10^{17}$  (2) и  $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (3).

но тонких участков кластеров были расшифрованы на основе кубической решетки селенида ртути. Просмотр достаточно больших участков образца ( $10 \times 10 \mu\text{m}$ ) позволил заключить, что степень заполнения пор была близка к 100% от общего объема.

Следует отметить, что в ряде пор селенид ртути кристаллизовался в виде монокристаллического кластера. На рис. 2 приведено изображение такого кластера, полученное в режиме высокого разрешения. Микродифракционная картина (вставка на рис. 2) представляет собой точечную электронограмму, характерную для монокристалла. Расшифровка электронограммы показывает, что в порах опала действительно кристаллизуется селенид ртути с кубической решеткой и параметром элементарной ячейки  $\sim 6.09 \text{ \AA}$ .

Измерение эффективной теплопроводности и эффективного электросопротивления  $\rho_{\text{eff}}$  нанокompозита „опал + HgSe“ проводилось в интервале температур 5–200 К в вакууме  $10^{-5} \text{ mmHg}$  на установке, подобной описанной в [12], а измерение коэффициента термоэдс  $\alpha$  выполнялось в интервале 100–300 К на установке, аналогичной использованной в работе [13].

## 2. Полученные экспериментальные результаты

Результаты, полученные для  $\alpha(T)$ , представлены кривой 1 на рис. 3, *b* и точкой 5 на рис. 3, *a*. Оказалось, что наличие матрицы опала не влияет на величину  $\alpha$  HgSe, находящегося в пустотах опала, как это уже было замечено нами при измерении  $\alpha$  нанокompозита „опал + PbSe“ [3]. Термоэдс оказалась такой же, как и в объемных кристаллах HgSe [14] с близкими значениями концентрации носителей тока. Сохранился для HgSe в опале и характер механизма рассеяния носителей тока, соответствующий значению  $r = 0.5$ .<sup>2</sup> В теории  $r = 0.5$  характеризует два механизма рассеяния носителей тока [14,15]: рассеяние на оптических при  $T > \Theta$  ( $\Theta$  — температура Дебая) и пьезоакустических колебаниях кристаллической решетки (рис. 3, *a*).

Из данных по  $\alpha$  удалось оценить концентрацию носителей тока для HgSe в опале. Она оказалась равной  $\sim 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

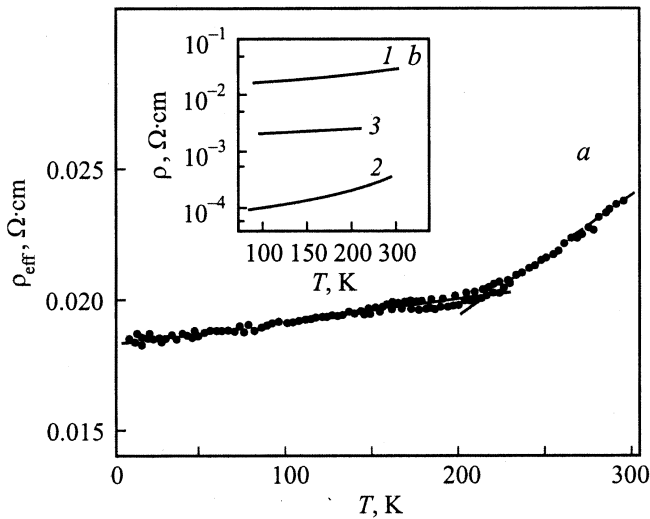
На рис. 4, *a*, 4, *b* (кривая 2) и рис. 5 (кривая 1) приведены экспериментальные данные для  $\rho_{\text{eff}}(T)$  и  $\kappa_{\text{eff}}(T)$  нанокompозита „опал + HgSe“. На рис. 4, *b* (кривая 1) для сравнения представлены также значения  $\rho$  для объемного HgSe с  $n \sim 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  из [16], а на рис. 5 (кривая 2) — данные для  $\kappa_{\text{ph}}$  монокристалла синтетического опала, в пустоты которого вводился HgSe.<sup>3</sup>

<sup>2</sup> Параметр  $r$  соответствует значению степени в зависимости времени релаксации носителей тока от энергии:  $\tau \sim \tau_0 e^r$ ;  $r = -0.5$  и  $1.5$  указывают соответственно на рассеяние носителей тока на акустических колебаниях кристаллической решетки и на ионах примеси (рис. 3, *a*).

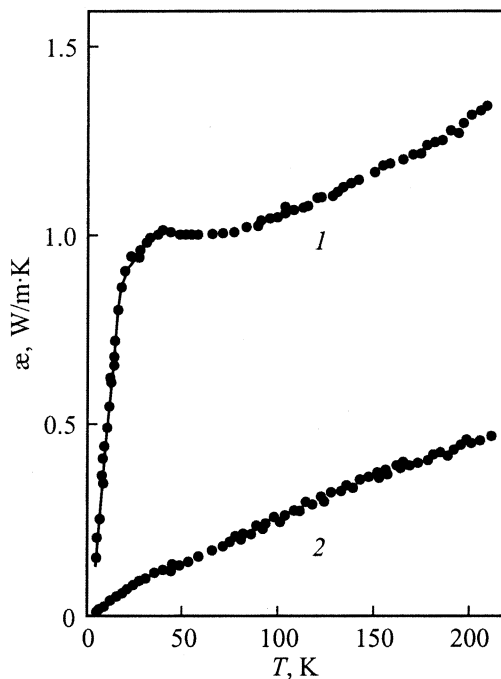
<sup>3</sup> Как было показано нами в [6], величина  $\kappa_{\text{ph}}$  монокристаллов синтетических опалов существенно зависит как от способа приготовления кристаллов, так и от степени их совершенства. Поэтому при анализе результатов по теплопроводности нанокompозита важно знать теплопроводность конкретного опала, в пустоты которого вводился наполнитель в данном эксперименте.

### 3. Обсуждение результатов

Как отмечалось выше, основной целью настоящей работы было исследование особенностей поведения теплопроводности кристаллической решетки HgSe, введен-



**Рис. 4.** *a)* Температурная зависимость эффективного удельного электросопротивления  $\rho_{\text{eff}}$  нанокompозита „опал + HgSe“. *b)* Температурные зависимости удельного электросопротивления объемного HgSe ( $n = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) [16] (1),  $\rho_{\text{eff}}$  нанокompозита „опал + HgSe“ (2) и удельного электросопротивления  $\rho^0$  HgSe, находящегося в пустотах первого порядка опала (3).



**Рис. 5.** Температурные зависимости  $\kappa_{\text{eff}}$  композита „опал + HgSe“ (1) и  $\kappa_{\text{ph}}$  синтетического монокристалла опала, в пустоты первого порядка которого вводился HgSe (2).

ного в пустоты опала.<sup>4</sup> Для этого в первую очередь было необходимо выделить из экспериментальных значений  $\kappa_{\text{eff}}$  нанокompозита „опал + HgSe“ общую теплопроводность  $\kappa_{\text{tot}}^0$  HgSe, находящегося в пустотах опала.

Для описания поведения теплопроводности композиционных материалов в литературе имеется большой набор формул [5,20–24]. Мы решили остановить свой выбор на формулах работы [24], с помощью которых, согласно литературным данным, было получено удовлетворительное совпадение теории и эксперимента для достаточно большого числа композитов. Согласно [24],

$$\kappa_{\text{comp}}/\kappa_{\text{mat}} = (1 - p)\sqrt{1 - p} + \sqrt[4]{pv}, \quad (1)$$

где  $\kappa_{\text{comp}}$  и  $\kappa_{\text{mat}}$  — соответственно теплопроводности композита и матрицы,  $P$  — пористость материала,

$$v = \kappa_{\text{por}}/\kappa_{\text{mat}}, \quad (2)$$

$\kappa_{\text{por}}$  — теплопроводность материала наполнителя, расположенного в пустотах матрицы.

В качестве матрицы в нанокompозите „опал + HgSe“ выступают аморфные сферы SiO<sub>2</sub> опала. Как уже отмечалось выше, их пористость  $P'$  (пористость второго и третьего порядков) для наших образцов монокристаллического опала составляет ~20%. Расчет теплопроводности матрицы опала проводился по формуле работы [24]

$$\kappa_{\text{mat}} = \kappa_{\text{am.SiO}_2} [(1 - P')\sqrt{1 - P'}]. \quad (3)$$

Расчетные значения  $\kappa_{\text{por}} = \kappa_{\text{tot}}^0$  для HgSe, находящегося в пустотах опала, полученные с помощью (1)–(3), представлены на рис. 6 (кривая 1).

HgSe является полупроводником. У объемных образцов селенида ртути полная теплопроводность представляет собой сумму решеточной и электронной составляющих [13,16,25–29]. Такое же условие выполняется и для HgSe, помещенного в пустоты опала

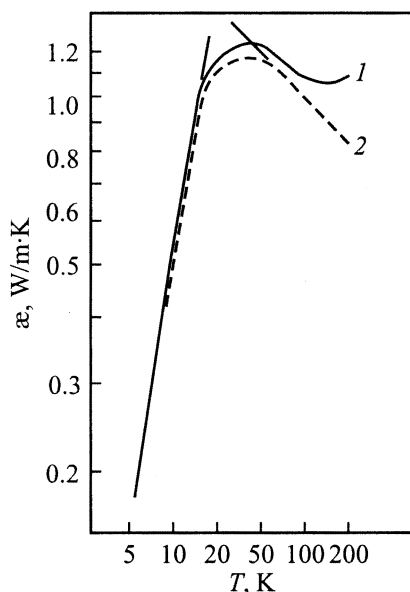
$$\kappa_{\text{tot}}^0 = \kappa_{\text{ph}}^0 + \kappa_{\text{e}}^0, \quad (4)$$

где  $\kappa_{\text{ph}}^0$  и  $\kappa_{\text{e}}^0$  — соответственно решеточная и электронная составляющие теплопроводности HgSe в пустотах опала,  $\kappa_{\text{e}}^0$  определяется из соотношения Видемана–Франца

$$\kappa_{\text{e}}^0 = LT/\rho^0, \quad (5)$$

где  $L$  — число Лоренца, а  $\rho^0$  — удельное электросопротивление для HgSe, расположенного в пустотах опала. Для оценки величины  $\kappa_{\text{e}}^0$  необходимо выделить из полученных экспериментальных значений  $\rho_{\text{eff}}$  (рис. 4, *a*) величину  $\rho^0$ . Для этого мы воспользовались расчетными графиками для выделения удельного электросопротивления наполнителя, введенного в пористые объекты,

<sup>4</sup> Ранее в ряде докладов на конференциях [17–19] мы упоминали о предварительных данных, полученных для  $\kappa_{\text{eff}}$  нанокompозитов „опал + HgSe“. Однако никакого анализа экспериментальных результатов в этих работах мы не проводили.



**Рис. 6.** Температурная зависимость общей теплопроводности (1) и решеточной составляющей теплопроводности (2) HgSe, находящегося в порах первого порядка опала.

представленными в [21]. Результаты такого расчета приведены на рис. 4, *b* (кривая 3).

$\rho^0$  HgSe, находящегося в пустотах опала, изменяется в интервале 10–200 К от  $1.85 \cdot 10^{-3}$  до  $1.97 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{см}$ . В объемном HgSe ( $n \sim 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ )  $\rho_{77\text{K}} \sim 1 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{см}$  [26], что примерно в 18 раз меньше по сравнению с  $\rho^0$  HgSe, введенного в пустоты первого порядка опала.

Расчет, проведенный нами с помощью [21] для  $\rho^0$  в опале, подтверждается данными [8] и неопубликованными результатами авторов по измерению постоянной Холла,  $\rho_{\text{eff}}$  и его изменения в магнитном поле для нанокompозита „опал + HgSe“. Были получены интересные, нестандартные результаты. При 77 К  $\rho_{\text{eff}}$  исследованного нанокompозита, как и в нашем случае, составило  $\sim 1.9 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{см}$ . На основании анализа экспериментальных данных для трех указанных выше эффектов, проведенного с учетом реальных параметров кристаллической решетки пустот первого порядка опала [8], удалось получить весьма необычные результаты.

Оказалось, что при 77 К концентрации носителей тока для HgSe в октаэдрических пустотах и каналах опала различны. В первых концентрация составляет  $\sim 1.75 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , во вторых  $\sim 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (различны и значения  $\rho^0$ ). Получается, что „капли“ селенида ртути, находящиеся в пустотах, как бы связываются друг с другом „проволочками“ с более высокой проводимостью из HgSe, располагающегося в каналах. Среднее значение  $\rho^0$  HgSe в опале составило  $\sim 1.96 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{см}$ . Расчетные значения подвижностей  $\mu_{77\text{K}}$  носителей тока ( $R/\rho^0$ ) для HgSe, расположенного в пустотах и каналах опала, оказались близки и составили  $\sim 690 \text{ см}^2/\text{V} \cdot \text{с}$

(для объемного образца HgSe с  $n \sim 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  равна  $36800 \text{ см}^2/\text{V} \cdot \text{с}$  [13]).

Теперь, используя полученные значения для  $\rho^0$ , можно рассчитать  $\kappa_{\text{e}}^0$  по формуле (5). Однако в (5) входит еще и число Лоренца  $L$ . Согласно [13,16,25–28], для объемных образцов HgSe  $L$  в области средних температур (80–400 К) из-за неупругого характера рассеяния носителей тока становится меньше зоммерфельдовского значения  $L_0$  ( $L_0 = 2.45 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega/\text{K}^2$ ), типичного для вырожденных полупроводников (а также полуметаллов и металлов). В объемных образцах с концентрацией носителей тока  $\sim 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при  $T > 80 \text{ К}$  вносит заметный вклад в общую теплопроводность ( $\sim 9$ –17% для  $T = 90$ –200 К [13]), который резко падает с уменьшением температуры ( $\sim 1\%$  при  $T \lesssim 10 \text{ К}$  [26]).

В наших расчетах для простоты (и из-за отсутствия данных о поведении  $L(T)$  для HgSe в опале) будем полагать, что  $L = L_0$  во всем исследованном интервале температур. Оказалось, что и при этих значениях числа Лоренца  $\kappa_{\text{e}}^0 \ll \kappa_{\text{ph}}^0$  и существенно не может повлиять на общие выводы о характере поведения  $\kappa_{\text{ph}}^0(T)$  HgSe, расположенного в пустотах опала.

Зависимость  $\kappa_{\text{ph}}^0(T)$  представлена на рис. 6 (кривая 2). Необходимо отметить, что для области температур  $T > 50 \text{ К}$   $\kappa_{\text{ph}}^0 \sim T^{-0.3}$ , что характерно для сильно дефектных материалов.

Перейдем теперь к анализу полученных данных для  $\kappa_{\text{ph}}^0$ . На рис. 7 вместе с данными для  $\kappa_{\text{ph}}^0$  приведены значения  $\kappa_{\text{ph}}$  для объемных образцов HgSe из [13,16,25–27,29]. Отметим две особенности в поведении  $\kappa_{\text{ph}}^0(T)$ .

1) Величина  $\kappa_{\text{ph}}^0$  во всей исследованной области температур намного меньше, чем  $\kappa_{\text{ph}}$  объемных образцов.

2) При  $T < 20 \text{ К}$  наблюдается резкое уменьшение  $\kappa_{\text{ph}}^0$ . Так, например, отношение  $\kappa_{\text{ph}}/\kappa_{\text{ph}}^0$  (где  $\kappa_{\text{ph}}$  соответствует значениям для объемных образцов HgSe [26]; кривая 2 на рис. 7) изменяется от 3, 37, 92, 500 соответственно при 200, 20, 10, 5 К.

Уменьшение  $\kappa_{\text{ph}}^0$  по сравнению с  $\kappa_{\text{ph}}$  объемных образцов при  $T > 20 \text{ К}$  можно объяснить наличием в HgSe, расположенном в пустотах опала, специфических дефектов: вакансий и разрывов в решетке наполнителя, поверхностных дефектов, дислокаций, дефектов, обусловленных напряжениями в материале-наполнителе, и т.д. На наличие дефектов, сильно рассеивающих фононы в материале-наполнителе, как уже отмечалось выше, указывает и экспериментально полученная температурная зависимость  $\kappa_{\text{ph}}^0$  при  $T > 50 \text{ К}$  ( $\kappa_{\text{ph}}^0 \sim T^{-0.3}$ ).

Резкое уменьшение  $\kappa_{\text{ph}}^0$  при  $T < 20 \text{ К}$  может быть обусловлено появлением граничного рассеяния фононов на узких местах „рупорообразных“ каналов, соединяющих заполненные селенидом ртути октаэдрические и тетраэдрические пустоты первого порядка опала. Попробуем более детально рассмотреть этот случай.

Отметим интересную особенность, связанную с переносом тепла в нанокompозитах на основе опалов при 100% заполнении наполнителем пустот первого порядка. Тепловой поток в нанокompозите будет проходить по

двум параллельным каналам — сферам аморфного  $\text{SiO}_2$ , образующим опал, и по своеобразным цепочкам из материала-наполнителя [8]: тетраэдрическая (октаэдрическая) заполненная пустота—заполненный рупорообразный канал—тетраэдрическая (октаэдрическая) заполненная пустота—заполненный рупорообразный канал и т.д.

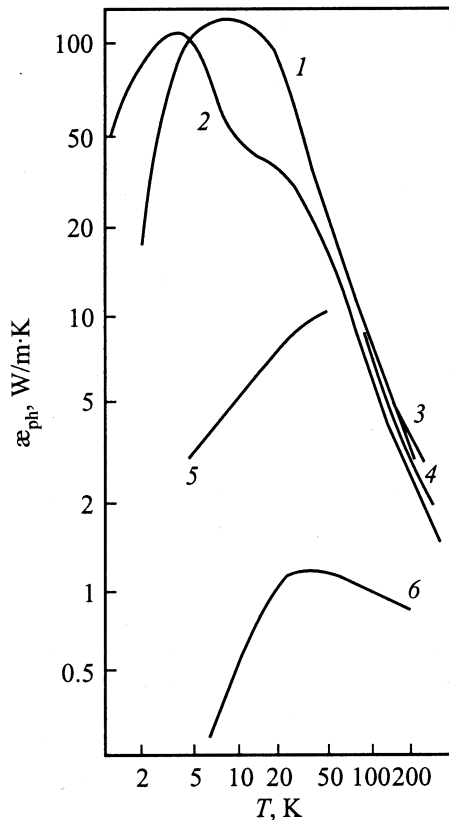
В этом случае важно знать соотношение величин теплопроводностей матрицы и наполнителя. Возможны следующие варианты: 1)  $\kappa$  матрицы  $<$   $\kappa$  наполнителя, поток тепла пойдет преимущественно по цепочкам материала-наполнителя; 2)  $\kappa$  матрицы  $>$   $\kappa$  наполнителя, поток тепла пойдет преимущественно по матрице.

Наноккомпозит „опал + HgSe“ следует отнести к первому рассмотренному выше варианту.

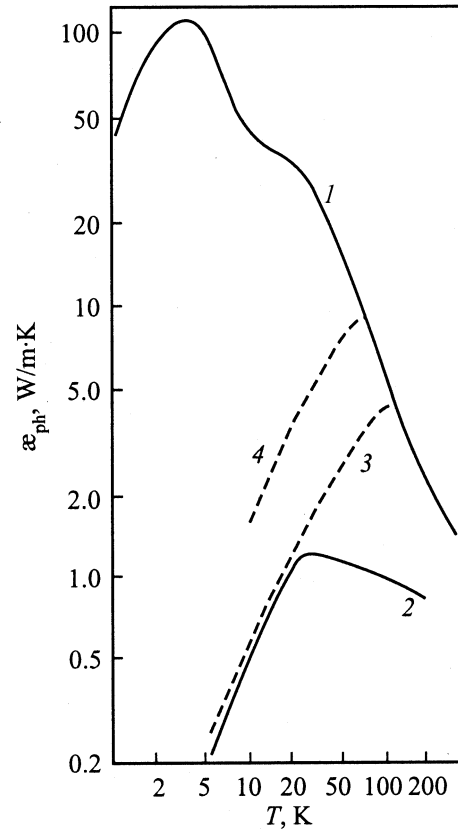
Попытаемся теперь понять поведение  $\kappa_{\text{ph}}^0(T)$  при  $T < 20$  К для HgSe, расположенного в пустотах опала (кривая 6 на рис. 7), исходя из предложенной схемы переноса тепла в этом наноккомпозите и стандартной формулы для теплопроводности твердых тел

$$\kappa_{\text{ph}} = (1/3)C_V l \bar{v}, \quad (6)$$

где  $l$  — длина свободного пробега фононов,  $C_V$  — теплоемкость при постоянном объеме,  $\bar{v} = (2v_{\perp} + v_{\parallel})/3$  —



**Рис. 7.** Температурные зависимости  $\kappa_{\text{ph}}$  для объемных образцов HgSe с различной концентрацией носителей тока (1–5) и HgSe, введенного в пустоты первого порядка опала ( $n \sim 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) (6).  $n, \text{ cm}^{-3}$ : 1 —  $\sim 0.5 \cdot 10^{18}$  [13], 2 —  $\sim 3 \cdot 10^{18}$  [25,26], 3 —  $\sim 3 \cdot 10^{19}$  [27], 4 —  $\sim 1 \cdot 10^{18}$  [16], 5 —  $\sim 4 \cdot 10^{20}$  (примесь Fe) [29].



**Рис. 8.** Температурная зависимость  $\kappa_{\text{ph}}$  объемного образца HgSe ( $n = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [25,26]) (1) и HgSe, введенного в решетку пустот первого порядка опала ( $n = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) (2). Штриховые кривые — расчет  $\kappa_{\text{ph}}$  по (6) для значений  $l = 100$  (3) и  $300 \text{ \AA}$  (4).

средняя скорость звука,  $v_{\perp}$  и  $v_{\parallel}$  — соответственно поперечная и продольная скорости звука.

Тепловой поток в наноккомпозите „опал + HgSe“, как отмечалось выше, преимущественно распространяется по цепочкам из HgSe. При определенных температурах длина свободного пробега фононов может оказаться сравнимой с размерами „перемычек“ — узких мест рупорообразных каналов, соединяющих заполненные селенидом ртути октаэдрические (и тетраэдрические) пустоты опала.

При дальнейшем понижении температуры  $l$  при этих условиях становится постоянной, а поскольку  $\bar{v}$  слабо зависит от температуры,  $\kappa_{\text{ph}}^0$ , согласно (6), начнет уменьшаться с температурой как  $C_V(T)$  ( $\kappa_{\text{ph}}^0(T) \sim C_V(T)$ ).

Чтобы проверить это предположение, мы рассчитали по формуле (6) для интервала температур 10–300 К длину свободного пробега фононов для объемного кристалла HgSe. При расчетах использовались данные для  $\kappa_{\text{ph}}$  HgSe ( $n \sim 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) [25,26],  $C_V$  [30–32],  $\bar{v}$  [11,25,33] и плотности кристалла [25,26,33,34].

Из зависимости  $l(T)$  мы определили температуры, при которых  $l$  становится сравнимой с размером перемычки

(для двух возможных вариантов  $l = 100$  и  $300 \text{ \AA}$ ), и затем вычислили по (6) значения  $\kappa_{\text{ph}}(T)$ , соответствующие этим условиям (кривые 3, 4 на рис. 8). Оказалось, что при  $T < 20 \text{ K}$   $\kappa_{\text{ph}}^0(T)$  практически совпала с  $\kappa_{\text{ph}}$ , рассчитанной по (6) в предположении, что  $l = \text{const} = 100 \text{ \AA}$ .

Таким образом, можно считать, что в области низких температур ( $T < 20 \text{ K}$ ) теплопроводность наполнителя, расположенного в пустотах опала, определяется граничным рассеянием фононов на узких местах рупорообразных каналов, соединяющих октаэдрические (и тетраэдрические) заполненные пустоты первого порядка опала. Важную роль в этом процессе играет факт регулярного расположения таких перемычек в решетке наполнителя в опале.

Итак, на основании результатов, полученных в работе [6], и настоящего эксперимента можно сделать обобщающий вывод о поведении теплопроводности опалов и наноккомпозитов на их основе.

Теплопроводность опалов в широком интервале температур определяется в основном качеством контактов между аморфными сферами  $\text{SiO}_2$ , а теплопроводность наполнителя при низких температурах (при условии 100% заполнения пустот опала, когда  $\kappa$  матрицы  $< \kappa$  наполнителя) — граничным рассеянием фононов на „узких“ местах рупорообразных каналов, соединяющих заполненные октаэдрические (и тетраэдрические) пустоты опала.

## Список литературы

- [1] 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).
- [2] 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).
- [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. Мисерек. ФТТ **40**, 2, 379 (1998).
- [5] 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).
- [6] В.Н. Богомолов, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, Х. Мисерек, А. Ежовский. ФТТ **44**, 1, 170 (2002).
- [7] В.Н. Богомолов, Л.С. Парфеньева, Л.М. Сорокин, И.А. Смирнов, Х. Мисерек, А. Ежовский, Дж. Хатчисон. ФТТ **44**, 6, 1017 (2002).
- [8] В.Н. Богомолов, Т.М. Павлова. ФТП **29**, 5–6, 826 (1995).
- [9] 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).
- [10] В.В. Ратников. ФТТ **39**, 5, 956 (1997).
- [11] T. Dietl, W. Szymanska. J. Phys. Chem. Sol. **39**, 1041 (1978).
- [12] A. Jezowski, J. Mucha, G. Pompe. J. Phys. D: Appl. Phys. **20**, 1500 (1987).
- [13] С.А. Алиев, Л.Л. Коренблит, С.С. Шалыт. ФТТ **8**, 3, 705 (1966).
- [14] С.А. Алиев, Л.Л. Коренблит, С.С. Шалыт. ФТТ **7**, 6, 1673 (1965).
- [15] С.С. Шалыт, С.А. Алиев. ФТТ **6**, 7, 1979 (1964).
- [16] И.А. Смирнов, С.А. Алиев. ФТТ **10**, 9, 2643 (1968).
- [17] V.N. Bogomolov, L.S. Parfeneva, A.V. Prokofiev, I.A. Smirnov, S.M. Samoilovich, A. Jezowski, H. Misiorek, J. Mucha. Abstr. 14th Int. conf. on Thermoelectrics. Russian Academy of Sciences, St. Petersburg (1995). P. 83.
- [18] V.N. Bogomolov, D.A. Kurdyukov, L.S. Parfeneva, A.V. Prokofiev, I.A. Smirnov, A. Jezowski, H. Misiorek, J. Mucha. Abstr. Int. Symp. „Nanostructures: Physics and Technology-96“. Russian Academy of Sciences, St. Petersburg (1996). P. 298–299.
- [19] V.N. Bogomolov, L.S. Parfeneva, A.V. Prokofiev, I.A. Smirnov, S.M. Samoilovich, H. Misiorek, J. Mucha, A. Jezowski. Abstr. 3rd Bilateral Symp. on „Physics of Novel Materials“. Cologne, Germany (1997). P. 18–19.
- [20] Г.Н. Дульнев. ИФЖ **9**, 3, 399 (1965).
- [21] Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Энергия, Л. (1974). 264 с.
- [22] R.E. Meredith, C.W. Tobias. J. Appl. Phys. **31**, 1270 (1960).
- [23] K.W. Garrett, H.M. Rosenberg. J. Phys. D: Appl. Phys. **7**, 1247 (1974).
- [24] Е.Я. Литовский. Изв. АН СССР. Неорган. Материалы **16**, 3, 559 (1980).
- [25] D.A. Nelson, J.G. Broerman, E.C. Poxia, C.R. Whitsett. Phys. Rev. Lett. **22**, 17, 884 (1969).
- [26] C.R. Whitsett, D.A. Nelson, J.G. Broerman, E.C. Paxhia. Phys. Rev. B **7**, 10, 4625 (1973).
- [27] С.А. Алиев, Д.Г. Араслы. ФТП **7**, 10, 2000 (1973).
- [28] S.M. Wasim, B. Fernandez, R. Aldana. Phys. Stat. Sol. (a) **76**, 743 (1983).
- [29] И.Г. Кулиев, А.Т. Лончаков, И.Ю. Арапова. ФТП **34**, 4, 402 (2000).
- [30] П.В. Гульятеев, А.В. Петров. ФТТ **1**, 3, 368 (1959).
- [31] В.И. Богданов, Ю.Х. Векилов, А.Е. Кадышевич, А.Д. Левин. ФТТ **12**, 10, 3001 (1970).
- [32] Н.Н. Сирота, Н.П. Гавалешко, В.В. Новикова, А.В. Новиков, С.Ю. Паранчич. ФТТ **30**, 4, 1237 (1988).
- [33] A. Lehoczky, D.A. Nelson, C.R. Witsett. Phys. Rev. **188**, 3, 1069 (1969).
- [34] О.М. Красильников, Ю.Х. Векилов, В.М. Безбородова, А.В. Юшин. ФТП **11**, 2122 (1970).