

# Универсальная температурная зависимость теплопроводности клатратных соединений, молекулярных кристаллов и стекол при низких температурах

О.А. Королюк, А.И. Кривчиков, О.О. Романцова

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: korolyuk@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 9 октября 2019 г., опубликована онлайн 27 декабря 2019 г.

В рамках нового подхода проведен анализ экспериментальных данных зависимости низкотемпературной теплопроводности от температуры  $\kappa(T)$  некоторых представителей разупорядоченных сложных кристаллов: клатратных гидратов (тетрагидрофурана, метана, ксенона), клатратных соединений  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$   $p$ -типа и  $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ , керамики  $\text{YSZ}$ , а также молекулярных структурных стекол 1-пропанола, глицерина и  $D$ -этанола, показывающих стеклоподобное поведение  $\kappa(T)$ , и некоторых представителей регулярных сложных кристаллов: клатратного гидрата тетрагидрофурана, клатратного соединения  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$   $n$ -типа, слоистого кристалла  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ , 1-пропанола и  $D$ -этанола. Предложен универсальный подход к нормированию низкотемпературной теплопроводности, следующий из теоретической модели гибридизированных возбуждений Клингера–Косевича. Показано, что низкотемпературное универсальное поведение теплопроводности как кристаллических, так и аморфных твердых тел является результатом одного и того же явления — гибридизации акустических и низколежащих оптических ветвей.

Ключевые слова: универсальное поведение теплопроводности, сложные кристаллы, клатратные гидраты, разупорядоченные твердые тела, гибридизация.

## Введение

Зависимость теплопроводности от температуры  $\kappa(T)$  диэлектрических ориентационно упорядоченных молекулярных кристаллов имеет вид колокола (так называемое кристаллоподобное поведение  $\kappa(T)$ ) и по величине может очень сильно изменяться от температуры. Существенное влияние на термодинамические и кинетические свойства молекулярных кристаллов оказывают дополнительные степени свободы молекулы. Было установлено, что при высоких температурах при понижении температуры наблюдается рост теплопроводности, который можно описать зависимостью  $\kappa(T) = A/T + B$  [1–7], где  $A/T$  является вкладом распространяющихся фононов (закон Эйкена), а  $B$  — вкладом локализованных или диффузных коротковолновых колебательных возбуждений. В общем случае зависимость теплопроводности  $\kappa(T)$  сложного молекулярного кристалла обусловлена корпускулярно-волновым дуализмом коллективных возбуждений [8,9]. В обобщен-

ной теории теплопроводности сложных кристаллов и разупорядоченных твердых тел [8] вклад  $B$  объяснен в рамках квазиволновых процессов туннелирования взаимодействующих друг с другом возбуждений. В случае ориентационно упорядоченных кристаллов [5] вклад квазиволновых туннельных процессов обратно пропорционален числу молекул  $Z$  в элементарной ячейке, что качественно объясняется влиянием на теплоперенос гибридизации акустических фононов и низкочастотных оптических возбуждений кристалла. С дальнейшим понижением температуры кривая  $\kappa(T)$  проходит через максимум, а при низких температурах, даже в случае простых молекулярных поликристаллов, ведет себя как теплопроводность аморфных молекулярных твердых тел и уменьшается как  $\kappa(T) \sim T^2$  [10].

В неупорядоченных структурах, аморфных веществах и стеклах [11] температурное поведение теплопроводности кардинально отличается (так называемое стеклоподобное поведение  $\kappa(T)$ ). Абсолютная величина теплопроводности является низкой, наблюдается

универсальное поведение  $\kappa(T)$ : при самых низких температурах с ростом температуры теплопроводность растет как  $\kappa(T) \sim T^2$ , при дальнейшем увеличении температуры наблюдается выход теплопроводности на плато, а при дальнейшем росте температуры теплопроводность растет незначительно. Обнаружено, что имеется корреляция температурного поведения теплопроводности и поведения теплоемкости разупорядоченных структур [12]. Так, например, при низких температурах квадратичное поведение теплопроводности коррелирует с линейной зависимостью от температуры теплоемкости в той же области температур; область температур, в которой наблюдается плато в теплопроводности, соответствует температурному интервалу, где наблюдается максимум в приведенной теплоемкости (в координатах  $C_p/T^3$ ) [13], который называют калориметрическим бозонным пиком. Предложены различные модели для объяснения универсального поведения тепловых свойств аморфных твердых тел, включая бозонный пик. Феноменологическая модель мягких потенциалов [14–17] оказалась способной при низких температурах описать единым образом большинство тепловых свойств аморфных веществ, включая энергию бозонного пика.

Тем не менее, природа тепловых явлений в разупорядоченных структурах остается не до конца выясненной, а также до сих пор отсутствует микроскопическая теория, которая описывала бы тепловые возбуждения в аморфных твердых телах так, как это делает теория динамики кристаллической решетки. Так, например, долгое время оставался невыясненным вопрос, почему теплопроводность кристаллических клатратных гидратов ведет себя как теплопроводность аморфных веществ. В работе [18] было предположено, что за стеклоподобное поведение теплопроводности клатратных гидратов, несмотря на их хорошо определенную кристаллическую структуру, отвечает гибридизация низкочастотных локализованных возбуждений гостевых молекул и акустических фононов хозяйской решетки. Эта гипотеза подтверждается феноменологическим расчетом с использованием модели резонансного рассеяния Андерсона–Фано [19,20]. В настоящей работе в рамках единого подхода проанализированы низкотемпературные экспериментальные данные по теплопроводности как разупорядоченных систем, так и ориентационно упорядоченных молекулярных кристаллов. Показано, что квадратичная зависимость теплопроводности от температуры в области гелиевых температур различных групп молекулярных веществ является следствием гибридизации акустической и низколежащей оптической ветвей для каждого конкретного твердого тела. Для настоящего анализа специально подобраны вещества, в которых ярко проявляется явление гибридизации акустических фононов и низкочастотных оптических возбуждений. Продемонстрировано низкотемпературное универсальное нормирование (масштабирование)  $\kappa(T)$  молекулярных кри-

сталлов клатратных гидратов (тетрагидрофурана, ксенона, метана) и клатратных соединений  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  *p*-типа и  $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ , монокристаллической керамики  $Y_2O_3:ZrO_2$ , и молекулярных структурных стекол 1-пропанола, глицерина, D-этанола, показывающих стеклоподобное поведение  $\kappa(T)$ , а также некоторых представителей регулярных сложных кристаллов: клатратного гидрата тетрагидрофурана, 1-пропанола, D-этанола, монокристалла клатратного соединения  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  *n*-типа и магнетика  $CsDy(MoO_4)_2$ , демонстрирующих кристаллоподобное поведение  $\kappa(T)$ . Процедура нормировки проведена с привлечением данных о температуре максимума  $T_{max}$  бозонного пика в приведенной теплоемкости (в координатах  $C_p/T^3$ ) и спектроскопических данных.

## Материалы

### Клатратные гидраты

Гидраты ксенона и метана, в которых гостевые молекулы являются небольшими, кристаллизуются в одинаковую клатратную кубическую кристаллическую структуру типа I, которую обычно обозначают  $X_8(H_2O)_{46}$  или  $X \cdot 5,75H_2O$ . Элементарная ячейка структуры типа I включает 46 молекул воды, а в 8 полостях (6 больших и 2 малых) может располагаться одна гостевая частица. Колебания атома Xe (молекулы  $CH_4$ ) в полостях гидратов являются квазилокальными с тремя различными частотами. Метод некогерентного неупругого рассеяния нейтронов показал значения частот низколежащих квазилокальных колебаний атома ксенона 2,12 мэВ (24,6 К), 2,88 мэВ (33,4 К) и 3,97 мэВ (46 К) в полостях гидрата [21], вычисления динамики решетки также показали близкие значения [21]. В случае дейтерированного гидрата метана спектр неупругого рентгеновского рассеяния дает значение энергии квазилокальных колебаний молекулы метана в большой полости 5 мэВ (58 К) [22]. Теплопроводность  $\kappa(T)$  клатратных гидратов ксенона [23] и метана [24] показывает стеклоподобное поведение, несмотря на то, что эти вещества являются кристаллами.

Гидрат тетрагидрофурана (гидрат ТГФ) с относительно большими гостевыми молекулами тетрагидрофурана  $C_4H_8O$  кристаллизуется в структуру типа II. Стехиометрическая структура  $16X \cdot 8Y \cdot 136H_2O$ , т.е. на элементарную ячейку, содержащую 136 молекул воды, приходится 8 больших шестнадцатигранных полостей и 16 малых двенадцатигранных. Пятиугольные кольцеобразные молекулы тетрагидрофурана располагаются только в больших полостях. В случае быстрого охлаждения ТГФ гидрата методом инфракрасной спектроскопии (поглощения) наблюдали два локальных колебания с энергиями  $25 \text{ см}^{-1}$  (36 К) и  $38 \text{ см}^{-1}$  (55 К) [25], которые связаны с вращательными колебаниями молекулы ТГФ. Этот гидрат может быть легко получен из

раствора воды и тетрагидрофурана и имеет два типа кристаллического беспорядка. В первом типе молекулы воды в хозяйской решетке обуславливают появление протонного беспорядка, когда пространственное расположение протонов замерзает при температуре стеклования  $T_g = 82$  К [26]. Во втором типе ориентационный беспорядок создается вращательным движением гостевых молекул ТГФ [27]. Особенности гостевой молекулы ТГФ приводят к тому, что ее движение в полости является сильно ангармоничным, и более связанным с колебаниями решетки каркаса, чем в случае газовых гидратов ксенона и метана. Теплопроводность  $\kappa(T)$  быстро охлажденного ТГФ гидрата демонстрирует стеклоподобное поведение, а при медленном охлаждении и допировании щелочью КОН можно получить кристаллоподобное поведение теплопроводности  $\kappa(T)$  [28]. В настоящей работе проведен анализ обеих зависимостей  $\kappa(T)$  ТГФ гидрата ( $C_4H_8O \cdot 16,9 H_2O$ ).

#### Полупроводниковые клатраты

Соединения  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  и  $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$  кристаллизуются в кубическую кристаллическую структуру, которая является изотипичной клатратной гидратной структурой  $X_8(H_2O)_{46}$  типа I [29,30]. Атом Ge или Ga хозяйской решетки случайным образом занимает каждую из вершин полиэдров [31]. Гостевые атомы щелочноземельных металлов (Ba или Sr) находятся в центре или рядом с центром каждой полости. В этих соединениях более электроположительные гостевые атомы (катионы) отдают свои валентные электроны более электроотрицательным атомам (анионам) хозяина [32]. Однако в результате небольшого дисбаланса в отношениях Ga:Ge, электропроводность этих соединений ведет себя как в легированных полупроводниках ( $n$ -типа или  $p$ -типа) (см., например, [33]), что связано с незначительной нестехиометрией и/или с образованием вакансий в хозяйской решетке каркаса [30]. Решеточная теплопроводность  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  с различными типами носителей заряда демонстрирует различный вид температурной зависимости  $\kappa(T)$ . Так, соединение  $n$ -типа показывает кристаллоподобное поведение зависимости  $\kappa(T)$  [29,33], а соединение  $p$ -типа — стеклоподобное поведение  $\kappa(T)$  [33]. Также надо отметить, что комбинирование рентгеновского и нейтронографического методов показало, имеющееся незначительное разупорядочение гостевых атомов Ba в большой полости в клатратах ( $n$ -типа или  $p$ -типа), т.е. атомы Ba занимают так называемые позиции off-center [30,34]. В работе [35] показано, что гостевые атомы Sr в соединении  $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$  в больших полостях структуры хозяина значительно разупорядочены по четырем эквивалентным позициям, т.е. расположены off-center, что, возможно, приводит к стеклоподобию характеру зависимости  $\kappa(T)$ .

#### Керамика $Y_2O_3:ZrO_2$ (YSZ)

Данное соединение представляет собой монокристалл с составом  $ZrO_2:4,5$  мол.%  $Y_2O_3$  на основе твердых растворов стабилизированного иттрием диоксида циркония. Известно, что кристаллическая структура частиц порошков диоксида циркония  $ZrO_2$  может быть неоднородной и состоять из фрагментов различных фаз, стабильно сосуществующих в одной наночастице [36]. Рентгеноструктурный анализ и микроскопия высокого разрешения выращенных кристаллов YSZ с содержанием  $Y_2O_3$  2,8–5 мол.% показали, что их структура представляет собой тетрагональную матрицу с включениями доменов моноклинной фазы (10–20 нм в размере) при когерентном сопряжении межфазных границ. Теплопроводность этого монокристалла с содержанием 4,5 мол.%  $Y_2O_3$  демонстрирует стеклоподобное поведение зависимости [36].

#### Цезий-диспрозиевый двойной молибдат $CsDy(MoO_4)_2$

Данное вещество принадлежит к классу слоистых магнетоконцентрированных диэлектрических кристаллов с большим числом атомов разного сорта в элементарной ячейке, с низкой симметрией кристаллической структуры [37]. С понижением температуры от комнатной он претерпевает ряд структурных фазовых переходов. Теплопроводность  $\kappa(T)$  при  $T < T_c$  ( $T_c \approx 42$  К) показывает кристаллоподобное поведение зависимости [37].

#### Анализ экспериментальных результатов и дискуссия

На рис. 1 представлены экспериментальные данные теплопроводности разупорядоченных сложных кристаллов

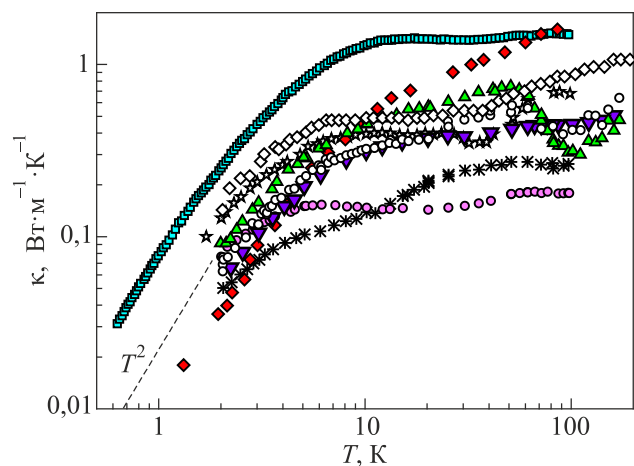


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Зависимость теплопроводности от температуры  $\kappa(T)$  разупорядоченных сложных кристаллов и молекулярных структурных стекол: гидрат ТГФ, быстрое охлаждение ( $\nabla$ ) [28], гидрат метана ( $\circ$ ) [24], гидрат ксенона ( $\blacktriangle$ ) [23],  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ ,  $p$ -тип ( $\blacksquare$ ) [33],  $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$  ( $\diamond$ ) [29], 1-пропанол ( $\bullet$ ) [39], D-этанол ( $*$ ) [40], глицерин ( $\star$ ) [38], YSZ ( $\blacklozenge$ ) [36]. Штриховая линия — зависимость  $\kappa(T) \sim T^2$ .

лов, показывающих стеклоподобное поведение  $\kappa(T)$ : ТГФ гидрата, полученного в результате быстрого охлаждения [28], гидрата метана [24], ксенона [23], а также других клатратных структур —  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$   $p$ -типа [33],  $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  [29]. Для сравнения также приведены данные керамики YSZ [36] и молекулярных структурных стекол спиртов — глицерина [38], 1-пропанола [39] и D-этанола [40]. При повышении температуры теплопроводность всех представленных твердых веществ увеличивается с температурой по квадратичной зависимости  $\kappa(T) = \beta T^2$ , (коэффициент  $\beta$  представлен в табл. 1). При гелиевых температурах можно видеть значительное отличие значений теплопроводности: при  $T = 1,3$  К в случае YSZ  $\kappa = 0,018 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ , а в случае  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$   $p$ -типа  $\kappa = 0,137 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ , теплопроводность отличается почти в 8 раз. По мере роста температуры во всех веществах наблюдается выход  $\kappa(T)$  на плато. Температура выхода теплопроводности на плато ( $T^*$ , см. табл. 1 для всех веществ) также сильно различается. Так, например, в случае  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$   $p$ -типа  $T^* = 11,2$  К, а в случае D-этанола  $T^* = 6$  К. Значение теплопроводности веществ, показывающих стеклоподобное поведение  $\kappa(T)$ , при температуре выхода на плато  $\kappa^*$  (табл. 1) также значительно отличается, например, в случае  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$   $p$ -типа  $\kappa^* = 1,36 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ , а в случае молекулярного структурного стекла D-этанола  $\kappa^* = 0,11 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ . Температурное поведение самого плато также может отличаться значительно: в случае клатратных гидратов (быстро охлажденного ТГФ, ксенона и метана), YSZ и D-этанола плато размытое, тогда как в случае  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$   $p$ -типа,  $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ , глицерина и 1-пропанола плато отчетливое и довольно протяженное.

Предельно медленное охлаждение и допирование щелочью КОН гидрата ТГФ кардинально меняет форму кривой  $\kappa(T)$  и приводит к кристаллоподобному поведению  $\kappa(T)$ . На рис. 2 символами представлены экспе-

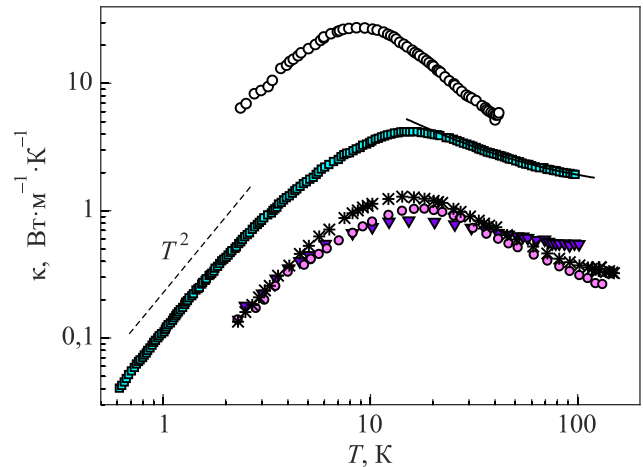


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Зависимость теплопроводности от температуры  $\kappa(T)$  ориентационно упорядоченных молекулярных кристаллов. ТГФ гидрат, допированный щелочью КОН, медленно охлажденный ( $\blacktriangledown$ ) [28],  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ,  $n$ -тип ( $\blacksquare$ ) [33], 1-пропанол ( $\bullet$ ) [39], D-этанол ( $*$ ) [40], магнетик  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\circ$ ) [37]. Сплошная линия — зависимость  $\kappa(T) = A/T + B$  для  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$   $n$ -типа, параметры  $A$  и  $B$  указаны в табл. 2. Штриховая линия — зависимость  $\kappa(T) \sim T^2$ .

риментальные зависимости теплопроводности от температуры ориентационно упорядоченных кристаллов: гидрата ТГФ, допированного щелочью КОН, медленно охлажденного [28], решеточной теплопроводности  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$   $n$ -типа [33], также для сравнения приведены данные D-этанола [40], 1-пропанола [39] и магнетика  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  [37]. Все эти ориентационно упорядоченные кристаллы имеют похожее кристаллоподобное поведение  $\kappa(T)$ . Для всех кристаллов в области высоких температур теплопроводность можно описать зависимостью, представляющей сумму двух вкладов  $\kappa(T) = A/T + B$ .  $A/T$  — вклад распространяющихся фононов (закон Эйкена), а константа  $B$  — дополнитель-

Таблица 1. Параметры, используемые при нормировании теплопроводности разупорядоченных сложных кристаллов и молекулярных структурных стекол:  $T^*$  — температура выхода на плато (для случая клатратных гидратов ТГФ, ксенона и метана  $T^*$  — подгоночное значение),  $\kappa^*$  — значение теплопроводности при температуре выхода на плато, коэффициент  $\beta$  при  $T^2$

Вещество	$T^*$ , К	$\kappa^*$ , $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$\beta$ , $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-3}$	Примечания
$\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ , $p$ -тип [33]	11,2	1,36	0,08	Кубическая клатратная структура льда типа I
$\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ [29]	7 [49]	0,47	0,035	
Xe гидрат ( $\text{Xe}\cdot 6,2 \text{ H}_2\text{O}$ ) [23]	11,0	0,45	0,02	Кубическая клатратная структура типа I
$\text{CH}_4$ гидрат ( $\text{CH}_4\cdot 5,75 \text{ H}_2\text{O}$ ) [24]	10,0	0,32	0,016	
ТГФ гидрат ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}\cdot 16,9 \text{ H}_2\text{O}$ ) [28]	12,1	0,33	0,013	Кубическая клатратная структура типа II
Глицерин [38]	8,7 [13]	0,391	0,033	Спирты в состоянии структурного стекла
D-этанол [40]	6,0 [13]	0,108	0,012	
1-пропанол [39]	6,1 [13]	0,154	0,02	
(YSZ) $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{ZrO}_2$ [36]	24 [36]	0,851	0,01	YSZ монокристалл с составом $\text{ZrO}_2$ : 4,5 мол.% $\text{Y}_2\text{O}_3$

ный вклад в теплопроводность вследствие процесса квазиволнового туннелирования тепловых возбуждений, согласно новой обобщенной теории теплопроводности кристаллов и стекол, недавно опубликованной в [8]. В области высоких температур туннельный вклад  $B$ , в пределах погрешности эксперимента, не зависит от температуры. На рис. 2 зависимость  $\kappa(T) = A/T + B$  представлена сплошной линией для случая  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ . Параметры фоновой вклада ( $A$ ) и вклада квазиволнового туннелирования тепловых возбуждений ( $B$ ) указаны в табл. 2, наряду с аналогичными параметрами для остальных кристаллов. При понижении температуры достигается максимум теплопроводности. Величина максимума и его температурное положение сильно разнятся для различных кристаллов: от  $\kappa \approx 0,85 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  при 15 К, для случая гидрата ТГФ, до  $\kappa \approx 27,5 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  при 8,5 К для случая  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ . При дальнейшем понижении температуры теплопроводность всех кристаллов уменьшается квадратично с температурой  $\kappa(T) = \beta T^2$ , коэффициент  $\beta$  представлен в табл. 2. В области гелиевых температур кривые  $\kappa(T)$  всех кристаллов идут практически параллельно друг другу, однако по величине они значительно отличаются. Так, например, при  $T = 2,5 \text{ К}$  в случае ТГФ гидрата значение  $\kappa \approx 0,18 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ , а в случае  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$   $\kappa \approx 7 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ , отличие составляет почти 40 раз.

Стеклоподобное поведение теплопроводности клатратных гидратов объяснялось гибридизацией низкочастотных локализованных колебаний гостевых молекул и акустических фононов хозяйской решетки (см., например, [18,41,42]). В работе [42] указывалось, что локализованные колебания гостевой молекулы модулируются колебаниями решетки хозяина, а удобный механизм передачи энергии между ними обеспечивают акустические колебания кристалла, которые не пересекаются с локализованными колебаниями гостевой молекулы, и образуют щель. При этом наиболее эффективный обмен энергией между решеткой и гостевой молекулой

происходит тогда, когда частота локализованных колебаний гостевой молекулы совпадает с частотой акустических фононов, а плотность состояний является самой высокой [41], что приводит к бозонному пику в приведенной теплоемкости. Дисперсионные кривые для случая гидрата метана, полученные с помощью расчетов динамики решетки [43], подробно приведены в [42]. В работе показано, что акустические (LA и TA) моды не пересекаются с оптическими ветвями, которые соответствуют локальным колебаниям молекулы метана в больших полостях клатратной структуры кристалла. Такая особенность закона дисперсии также наблюдается и для случая кристалла гидрата ксенона [21]. Идея гибридизованных возбуждений, разделенных щелью, предложена также и в теоретической модели колебательной динамики для стекла Клингера–Косевича [44]. Поиск проявления гибридизации в теплоемкости простых молекулярных кристаллов предпринят в [45,46]. В системе сложного молекулярного монокристалла со специфическими электронными корреляциями также наблюдалось явление гибридизации [47]. В работе [48] идея гибридизованных возбуждений также была использована для построения аналитической модели, описывающей фононные дисперсионные соотношения клатратных соединений термоэлектриков с тяжелыми гостевыми атомами.

Взаимодействие акустических и оптических возбуждений приводит к корреляции между температурным поведением теплопроводности и теплоемкости кристаллов (см., например, [12]). Наименьшая энергия локализованных колебаний ( $E_0$ , когда частота локализованных колебаний гостя совпадает с частотой акустических фононов хозяйской решетки, что приводит к гибридизации фононных ветвей) однозначно соответствует особенности в плотности состояний. Как результат, происходит появление максимума в приведенной теплоемкости (бозонный пик в координатах  $C_p/T^3$ ) при температуре  $T_{\text{max}} \approx E_0/5k_B$  [46]. Мы решили проверить эту корреля-

Таблица 2. Параметры, используемые при нормировании теплопроводности ориентационно упорядоченных молекулярных кристаллов:  $T^*$  — параметр нормировки, совпадает с температурой максимума бозонного пика  $T_{\text{max}}$  теплоемкости для спиртов и соединения  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ,  $\kappa^*$  — значение теплопроводности при температуре  $T^*$ , коэффициент  $\beta$  при  $T^2$ ; параметры фоновой вклада ( $A$ ) и вклада квазиволнового туннелирования тепловых возбуждений ( $B$ )

Вещество	$T^*$ , К	$\kappa^*$ , $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$\beta$ , $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-3}$	$A$ , $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}$	$B$ , $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	Примечания
$\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ , $n$ -тип [33]	10 [33,49]	3,50	0,10	58,7	1,33	Кубическая клатратная структура льда типа I
ТГФ гидрат ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}\cdot 16,9 \text{ H}_2\text{O}$ ) [28]	7,0	0,594	0,025	8,7	0,45	Кубическая клатратная структура типа II
$\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ [37]	7,6 [50]	26,9	1,0	231	0	Цепочно-слоистый кристалл, магнетик
D-этанол [40]	11,5 [13]	1,22	0,025	20,1 [4]	0,18 [4]	Спирты
I-пропанол [39]	10,2 [13]	0,829	$\approx 0,022$	21,6 [3]	0,10 [3]	

цию для случая стеклоподобного поведения теплопроводности клатратных гидратов, полупроводниковых клатратных структур, некоторых молекулярных структурных стекол и разупорядоченных твердых тел. Была проведена процедура нормировки температуры ( $T/T^*$ ) и теплопроводности ( $\kappa(T)/\kappa^*$ ). Построены зависимости теплопроводности в нормированных координатах для клатратных гидратов (метана, ксенона, ТГФ), молекулярных структурных стекол глицерина, 1-пропанола и D-этанола, клатратных соединений  $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  и  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$   $p$ -типа, а также керамики YSZ по аналогии с тем, как это сделано в работе [47] для сложных молекулярных монокристаллов  $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2\text{RbZn}(\text{SCN})_4$  и  $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2\text{CsZn}(\text{SCN})_4$ .

На рис. 3 приведена зависимость нормированной теплопроводности ( $\kappa(T)/\kappa^*$ ) от нормированной температуры ( $T/T^*$ ) для веществ, показывающих стеклоподобную зависимость теплопроводности. В качестве  $T^*$  были выбраны значения температуры максимума бозонного пика  $T_{\text{max}}$  приведенной теплоемкости для молекулярных структурных стекол спиртов (глицерина, D-этанола, 1-пропанола) [13],  $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  [49] и YSZ [36]. Можно видеть, что при  $T/T^* \leq 1$  нормированные экспериментальные данные клатратных гидратов и других систем практически совпадают. Расхождение нормированных экспериментальных данных наблюдается только при  $T/T^* > 1$ . Параметры, используемые при нормировке теплопроводности разупорядоченных твердых тел ( $T^*$ ,  $\kappa^*$ ) приведены в табл. 1. В случае клатратных гидратов ТГФ, ксенона и метана подгоночное значение  $5T^*$  является близким к измеренному

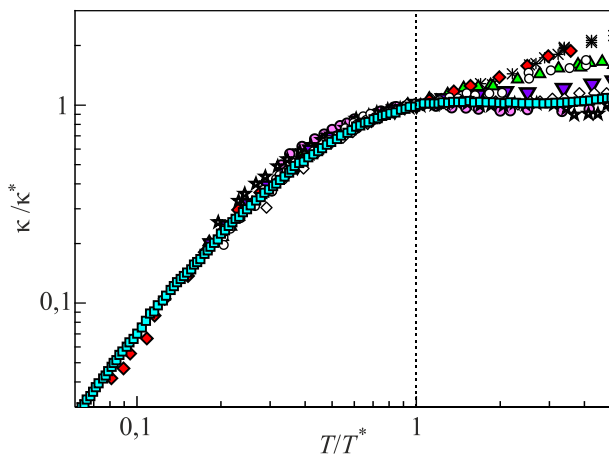


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Зависимость нормированной теплопроводности ( $\kappa/\kappa^*$ ) от нормированной температуры  $T/T^*$  разупорядоченных сложных кристаллов и молекулярных структурных стекол. Обозначения те же, что и на рис. 1: гидрат ТГФ, быстрое охлаждение ( $\blacktriangledown$ ) [28],  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ,  $p$ -тип ( $\blacksquare$ ) [33], 1-пропанол ( $\bullet$ ) [39], D-этанол ( $*$ ) [40], гидрат метана ( $\circ$ ) [24], гидрат ксенона ( $\blacktriangle$ ) [23],  $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  ( $\diamond$ ) [29], глицерин ( $\star$ ) [38], YSZ ( $\blacklozenge$ ) [36].

значению низкоэнергетических квазилокальных колебаний гостя в клатратной полости ( $38 \text{ см}^{-1}$  (55 K) [25],  $3,97 \text{ мэВ}$  (46 K) [21] и  $5 \text{ мэВ}$  (58 K) [22]), соответственно. В случае клатратного соединения  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$   $p$ -типа подгоночное значение  $T^*$  является близким к значению  $T_{\text{max}} = 10,5 \text{ K}$  [33]. В случае 1-пропанола в работе [13] значение  $T_{\text{max}} = 6,7 \text{ K}$ , однако бозонный пик является пологим и начинается от температуры  $\approx 6 \text{ K}$ . Совпадение нормированных экспериментальных данных разупорядоченных твердых тел при  $T/T^* \leq 1$  приводит к выводу о том, что такое универсальное поведение теплопроводности при гелиевых температурах обусловлено гибридизацией акустической и низколежащей оптической фононных ветвей, и может быть описано моделью Клингера–Косевича [44]. Совпадение нормированных экспериментальных данных для случая разупорядоченных сложных кристаллов и молекулярных структурных стекол, показывающих стеклоподобное поведение  $\kappa(T)$  при  $T/T^* \leq 1$ , явилось стимулом к тому, чтобы в рамках единого подхода нормировать и данные теплопроводности тех ориентационно упорядоченных кристаллов, в которых проявляется явление гибридизации.

Проведено нормирование температуры ( $T/T^*$ ) и теплопроводности ( $\kappa(T)/\kappa^*$ ), где  $\kappa^*$  — значение теплопроводности при  $T^*$ . Построена зависимость теплопроводности ориентационно упорядоченного кристалла гидрата ТГФ в нормированных координатах (рис. 4), в сравнении с нормированными данными для ориентационно упорядоченных молекулярных кристаллов спиртов D-этанола, 1-пропанола, монокристалла клатратного соединения  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$   $n$ -типа и магнетика  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ . В качестве  $T^*$  были выбраны значения

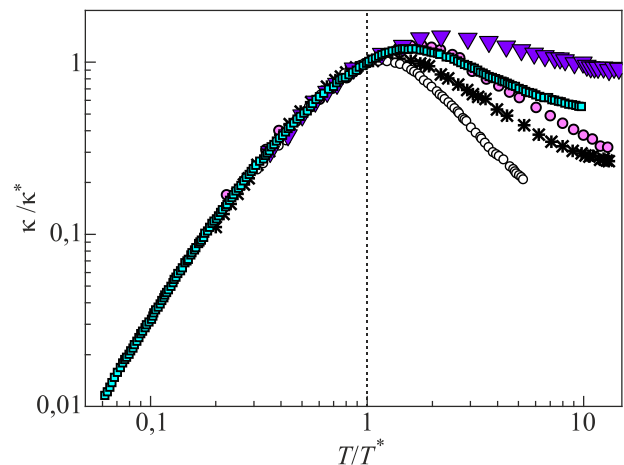


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Зависимость нормированной теплопроводности ( $\kappa/\kappa^*$ ) от нормированной температуры  $T/T^*$  ориентационно упорядоченных молекулярных кристаллов: гидрат ТГФ, допированный щелочью KOH, медленно охлажденный ( $\blacktriangledown$ ) [28],  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ,  $n$ -тип ( $\blacksquare$ ) [33], 1-пропанол ( $\bullet$ ) [39], D-этанол ( $*$ ) [40],  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  — магнетик ( $\circ$ ) [37].

температуры максимума бозонного пика  $T_{\max}$  приведенной теплоемкости для кристаллов спиртов D-этанола, 1-пропанола [13] и монокристалла  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$   $n$ -типа [33,49]. В случае магнетика  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$  значение  $T^*$  было рассчитано ( $T^* = E_0/5k_B$ ) на основании величины энергии низкочастотного колебательного спектра пропускания ( $27 \text{ см}^{-1}$  (39 K)), определенной методом инфракрасной спектроскопии [50]. В случае гидрата ТГФ подгоночное значение  $5 T^*$  является близким к измеренному значению низкоэнергетических квазилокальных колебаний молекулы ТГФ в клатратной полости ( $25 \text{ см}^{-1}$  (36 K)) [25]. Можно видеть, что в случае ориентационно упорядоченных кристаллов при  $T/T^* \leq 1$  нормированные экспериментальные данные клатратного гидрата ТГФ и других кристаллов совпадают. При  $T/T^* > 1$  наблюдается расхождение нормированных экспериментальных данных. Параметры нормировки теплопроводности кристаллов ( $T^*$ ,  $\kappa^*$ ) приведены в табл. 2. Совпадение нормированных экспериментальных данных теплопроводности как в случае разупорядоченных сложных кристаллов и молекулярных структурных стекол (рис. 3), так и в случае ориентационно упорядоченных кристаллов (рис. 4) при  $T/T^* \leq 1$  указывает на то, что гибридизация акустических и низколежащих оптических ветвей твердого тела приводит к универсальной зависимости теплопроводности от температуры при гелиевых температурах.

### Выводы

В рамках нового подхода проведен анализ экспериментальных данных зависимости теплопроводности от температуры  $\kappa(T)$  некоторых представителей разупорядоченных сложных кристаллов: клатратных гидратов (ТГФ, метана, ксенона), клатратных соединений  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$   $p$ -типа и  $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ , керамики YSZ, а также молекулярных структурных стекол 1-пропанола, глицерина и D-этанола, показывающих стеклоподобное поведение  $\kappa(T)$ , и некоторых представителей регулярных сложных кристаллов: медленно охлажденного клатратного гидрата ТГФ с примесью щелочи KOH, 1-пропанола, D-этанола, монокристалла клатратного соединения  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$   $n$ -типа и слоистого кристалла  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ . Предложено универсальное представление низкотемпературной теплопроводности ( $\kappa(T)/\kappa^*$ ) в нормированных координатах, вытекающее из теоретической модели гибридизированных возбуждений Клингера–Косевича [44]. В качестве параметров нормировки  $\kappa^*$  выбраны значения теплопроводности при температуре  $T^*$ , которая определяется наименьшей энергией локализованных колебаний как  $T^* \approx E_0/5k_B$ . Показано, что в интервале нормированной температуры  $T/T^* \leq 1$  имеет место универсальное поведение нормированной теплопроводности как для группы разупорядоченных сложных кристаллов и молекулярных структурных стекол, так и для регулярных сложных кристаллов. Это

свидетельствует о том, что низкотемпературное поведение теплопроводности как кристаллических, так и аморфных твердых тел является результатом одного и того же явления — гибридизации акустической и низколежащей оптической ветви.

Авторы выражают искреннюю благодарность проф. М.А. Стржемечному, проф. Л.А. Пастуру, проф. М.М. Богдану и проф. С.Н. Шевченко за интерес к работе и плодотворное обсуждение результатов.

1. В.А. Константинов, В.Г. Манжелый, М.А. Стржемечный, С.А. Смирнов, *ФНТ* **14**, 90 (1988) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **14**, 48 (1988)].
2. О.А. Korolyuk, A.I. Krivchikov, I.V. Sharapova, and O.O. Romantsova, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 380 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 290 (2009)].
3. A.I. Krivchikov, F.J. Bermejo, I.V. Sharapova, O.A. Korolyuk, and O.O. Romantsova, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 1143 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 891 (2009)].
4. О.А. Korolyuk, *Fiz. Nizk. Temp.* **37**, 526 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 416 (2011)].
5. А.И. Кривчиков, О.О. Романцова, О.А. Королюк, Г.А. Вдовиченко, Ю.В. Горбатенко, *ФНТ* **41**, 708 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 551 (2015)].
6. M.A. Strzhemchny, A.I. Krivchikov, A. Jeżowski, D.I. Zloba, L.M. Buravtseva, O. Churiukova, and Yu.V. Horbatenko, *Chem. Phys. Lett.* **647**, 55 (2016).
7. A. Jeżowski, M.A. Strzhemchny, A.I. Krivchikov, O.S. Pyshkin, O.O. Romantsova, O.A. Korolyuk, D.I. Zloba, Yu.V. Horbatenko, and A. Filatova, *AIP Adv.* **9**, 015121 (2019).
8. M. Simoncelli, N. Marzari, and F. Mauri, *Nat. Phys.* **15**, 809 (2019).
9. M. Nomura, J. Shiomi, T. Shiga, and R. Anufriev, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 080101 (2018).
10. T. Romanova, P. Stachowiak, A. Jeżowski, A.I. Krivchikov, and G.A. Vdovychenko, *Physica B* **459**, 93 (2015).
11. R.O. Pohl, X. Liu, and E. Thompson, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 991 (2002).
12. D.A. Ackerman, D. Moy, R.C. Potter, A.C. Anderson, and W.N. Lawless, *Phys. Rev. B* **23**, 3886 (1981).
13. M.A. Ramos, C. Talón, R.J. Jiménez Riobóo, and S. Vieira, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 1007 (2003).
14. U. Buchenau, Yu.M. Galperin, V.L. Gurevich, and H.R. Schober, *Phys. Rev. B* **43**, 5039 (1991).
15. U. Buchenau, Yu.M. Galperin, V.L. Gurevich, D.A. Parshin, M.A. Ramos, and H.R. Schober, *Phys. Rev. B* **46**, 2798 (1992).
16. D.A. Parshin, *Phys. Rev. B* **49**, 9400 (1994); *Phys. Solid State* **36**, 991 (1994).
17. M.A. Ramos and U. Buchenau, *Phys. Rev. B* **55**, 5749 (1997).
18. J.S. Tse and M.A. White, *J. Phys. Chem.* **92**, 5006 (1988).
19. U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
20. P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
21. J.S. Tse, V.P. Shpakov, V.R. Belosludov, F. Trouw, Y.P. Handa, and W. Press, *Europhys. Lett.* **54**, 354 (2001).

22. J. Baumert, C. Gutt, V.P. Shpakov, J.S. Tse, M. Krisch, M. Müller, H. Requardt, D.D. Klug, S. Janssen, and W. Press, *Phys. Rev. B* **68**, 174301 (2003).
23. A.I. Krivchikov, B.Ya. Gorodilov, O.A. Korolyuk, V.G. Manzhelii, O.O. Romantsova, H. Conrad, W. Press, J.S. Tse, and D.D. Klug, *Phys. Rev. B* **73**, 064203 (2006).
24. A.I. Krivchikov, B.Ya. Gorodilov, O.A. Korolyuk, V.G. Manzhelii, H. Conrad, and W. Press, *J. Low Temp. Phys.* **139**, 693 (2005).
25. D.D. Klug and E. Whalley, *Can. J. Chem.* **51**, 4062 (1973).
26. O. Yamamuro, M. Oguni, T. Matsuo, and H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids* **49**, 425 (1988).
27. T.M. Kirschgen, M.D. Zeidler, B. Geil, and F. Fujara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 5243 (2003).
28. A.I. Krivchikov, O.O. Romantsova, and O.A. Korolyuk, *Fiz. Nizk. Temp.* **34**, 821 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 648 (2008)].
29. B.C. Sales, B.C. Chakoumakos, R. Jin, J.R. Thompson, and D. Mandrus, *Phys. Rev. B* **63**, 245113 (2001).
30. T. Takabatake, K. Suekuni, T. Nakayama, and E. Kaneshita, *Rev. Mod. Phys.* **86**, 669 (2014).
31. B.C. Chakoumakos, B.C. Sales, D. Mandrus, and G.S. Nolas, *J. Alloys Compd.* **296**, 80 (2000).
32. S. Paschen, V. Pacheco, A. Bentien, A. Sanchez, W. Carrillo-Cabrera, M. Baenitz, B.B. Iversen, Yu. Grin, and F. Steglich, *Physica B* **328**, 39 (2003).
33. M.A. Avila, K. Suekuni, K. Umeo, H. Fukuoka, S. Yamanaka, and T. Takabatake, *Phys. Rev. B* **74**, 125109 (2006).
34. M. Christensen, S. Johnsen, and B.B. Iversen, *Dalton Trans.* **39**, 978 (2010).
35. S. Christensen, M.S. Schmökel, K.A. Borup, G.K.H. Madsen, G.J. McIntyre, and S.C. Capelli, *J. Appl. Phys.* **119**, 185102 (2016).
36. E.I. Salamatov, A.V. Taranov, E.N. Khazanov, E.V. Charnaya, and E.V. Shevchenko, *J. Exp. Theor. Phys.* **125**, 768 (2017).
37. Э.Е. Андерс, И.В. Волчок, А.И. Звягин, С.В. Старцев, *ФНТ* **10**, 398 (1984) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **10**, 206 (1984)].
38. C. Talón, Q.W. Zou, M.A. Ramos, R. Villar, and S. Vieira, *Phys. Rev. B* **65**, 012203 (2001).
39. A.I. Krivchikov, A.N. Yushchenko, O.A. Korolyuk, F.J. Bermejo, R. Fernandez-Perea, I. Bustinduy, and M.A. González, *Phys. Rev. B* **77**, 024202 (2008).
40. A.I. Krivchikov, F.J. Bermejo, I.V. Sharapova, O.A. Korolyuk, and O.O. Romantsova, *Fiz. Nizk. Temp.* **37**, 651 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 517 (2011)].
41. J.S. Tse, *J. Incl. Phen. Mol. Recogn. Chem.* **17**, 259 (1994).
42. J.S. Tse, V.P. Shpakov, V.V. Murashov, and V.R. Belosludov, *J. Chem. Phys.* **107**, 9271 (1997).
43. V.P. Shpakov, J.S. Tse, V.R. Belosludov, and R.V. Belosludov, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 5835 (1997).
44. M.I. Klinger, and A.M. Kosevich, *Phys. Lett. A* **280**, 365 (2001).
45. M.A. Strzhemechny, A.I. Krivchikov, and A. Jeżowski, *Fiz. Nizk. Temp.* **45**, 1524 (2019) [*Low Temp. Phys.* **45**, No. 12 (2019)].
46. A. Jeżowski, M.A. Strzhemechny, A.I. Krivchikov, N.A. Davydova, D. Szewczyk, S.G. Stepanian, L.M. Buravtseva, and O.O. Romantsova, *Phys. Rev. B* **97**, 201201 (2018).
47. T. Nomoto, S. Yamashita, H. Akutsu, Y. Nakazawa, and A.I. Krivchikov, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 073601 (2019).
48. M. Baggioli, B. Cui, and A. Zaccone, *arXiv:1906.08079* (2019).
49. J. Xu, J. Tang, K. Sato, Y. Tanabe, S. Heguri, H. Miyasaka, M. Yamashita, and K. Tanigaki, *J. Electr. Mat.* **40**, 879 (2011).
50. В.И. Кутько, *ФНТ* **24**, 383 (1998) [*Low Temp. Phys.* **24**, 291 (1998)].

Універсальна температурна залежність теплопровідності клатратних сполук, молекулярних кристалів та стекел при низьких температурах

О.О. Королюк, О.І. Кривчіков, О.О. Романцова

В рамках нового підходу проведено аналіз експериментальних даних залежності низькотемпературної теплопровідності від температури  $\kappa(T)$  деяких представників розупорядкованих складних кристалів: клатратних гідратів (тетрагідрофурану, метану, ксенону), клатратних з'єднань  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  *p*-типу та  $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ , кераміки YSZ, а також молекулярних структурних стекел 1-пропанолу, гліцерину та D-етанолу, що показують склоподібну поведінку  $\kappa(T)$ , та деяких представників регулярних складних кристалів: клатратного гідрату тетрагідрофурану, клатратного з'єднання  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  *n*-типу, шаруватого кристалу  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ , 1-пропанолу та D-етанолу. Запропоновано універсальний підхід до нормування низькотемпературної теплопровідності, який впливає з теоретичної моделі гібридизованих збуджень Клінгера–Косевича. Показано, що низькотемпературна універсальна поведінка теплопровідності кристалічних та аморфних твердих тіл є результатом одного й того ж явища — гібридизації акустичних та низькоелектронних оптичних гілок.

Ключові слова: універсальна поведінка теплопровідності, складні кристали, клатратні гідрати, розупорядковані тверді тіла, гібридизація.

Universal temperature dependence of the thermal conductivity of clathrate compounds, molecular crystals and glasses at low temperatures

O.A. Korolyuk, A.I. Krivchikov, and O.O. Romantsova

The experimental data on the dependence of low-temperature thermal conductivity on temperature  $\kappa(T)$  of some representatives of disordered complex crystals (tetrahydrofuran, methane, xenon clathrate hydrates,  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  of *p*-type and  $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  clathrate compounds, YSZ ceramics, as well as molecular structural glasses of 1-propanol, glycerol and D-ethanol), showing glass-like behavior of  $\kappa(T)$ , and some representatives of regular



complex crystals (tetrahydrofuran clathrate hydrate,  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  of  $n$ -type clathrate compound, layered crystal  $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ , 1-propanol and D-ethanol) has been analyzed in the framework of the new approach. A universal approach to the normalization of low-temperature thermal conductivity is proposed, which follows from the theoretical model of hybridized Klinger–Kosevich excitations. It is shown that the low-temperature universal behavior of

the thermal conductivity of both crystalline and amorphous solids is the result of one and the same phenomenon, the hybridization of acoustic and low-lying optical branches.

**Keywords:** universal behavior of thermal conductivity, complex crystals, clathrate hydrates, disordered solids, hybridization.