

PACS: 67.80.Gb Тепловые свойства;
65.40.-b Тепловые свойства кристаллических твёрдых тел

К вопросу о платообразном поведении теплопроводности твёрдого параводорода с тяжёлой атомарной примесью предельно малой концентрации

Светлой памяти В.Г. Манжеля посвящается

Н.Н. Жолонко

*Черкасский национальный университет им. Богдана Хмельницкого
бульв. Шевченко, 81, Черкассы, 18031, Украина
zholonko@yahoo.com*

Исследованы возможности использования данных о платообразном поведении теплопроводности твёрдого $p\text{-H}_2$ с примесями Ne и Ar предельно малых концентраций. Показана целесообразность применения в качестве тяжёлой примеси атомов Hg для дополнительной проверки гипотезы о сегрегации в твёрдом $p\text{-H}_2$ примесной подсистемы в цепочки вдоль ядер дислокаций. Отмечено, что при этом твёрдый $p\text{-H}_2$ может стать слабо проводящим и даже сверхпроводящим, поскольку длины корреляций куперовских электронных пар на три порядка превышают средние расстояния между примесями в цепочке. Обсуждаются условия проведения соответствующего эксперимента на основе существующих данных для других тяжёлых примесей в твёрдом $p\text{-H}_2$.

Ключевые слова: твёрдый параводород, теплопроводность, тяжёлая примесь, нитевидная примесная структура, электропроводность.

Досліджені можливості використання даних про платоподібну поведінку теплопровідності твердого $p\text{-H}_2$ з домішками Ne і Ar гранично малих концентрацій. Показана доцільність застосування як важкої домішки атомів Hg для додаткової перевірки гіпотези про сегрегацію в твердому $p\text{-H}_2$ домішкової підсистемі в ланцюжки уздовж ядер дислокацій. Відзначається, що при цьому твердий $p\text{-H}_2$ може стати слабо провідним і навіть надпровідним, оскільки довжини кореляцій куперівських електронних пар на три порядки перевищують середні відстані між домішками в ланцюжку. Обговорюються умови проведення відповідного експерименту на основі існуючих даних для інших важких домішок у твердому $p\text{-H}_2$.

Ключевые слова: твердый параводород, теплопровідність, важка домішка, ниткоподібна домішкова структура, електропровідність.

The possibilities of using the data regarding plateau-like behavior of the thermal conductivity of solid $p\text{-H}_2$ doped with Ne and Ar extremely low concentrations were investigated. The usefulness of heavy impurity Hg for the further verification of segregation hypothesis in solid $p\text{-H}_2$ impurity subsystem in chains along the dislocation cores was shown. It is noted that this solid $p\text{-H}_2$ with Hg could have electric conductivity or even superconductivity due to the fact that the Cooper electron pairs correlation size is on three orders of magnitude higher than the average distance between the impurities in the chain. We discuss the conditions of the relevant experiments based on existing data for other heavy impurities in solid $p\text{-H}_2$.

Keywords: solid hydrogen, thermal conductivity, heavy impurity, impurity chain, electric conductivity.

Влияние тяжёлой атомарной примеси на теплопроводность твёрдого параводорода с неоном и аргоном было хорошо изучено и описано в работах [1-4]. В частности, для квазиизотопической примеси неона [1] в условиях предельно малых концентраций (миллионные части) наблюдался сильный эффект нелинейного роста теплосопротивления образца вследствие интерференции квазилокальных колебаний и других резистивных механизмов с нормальными фонон-фононными процессами, что привело к

падению теплопроводности более, чем на порядок, с образованием резонансной ямы в сравнение с её максимумом для чистого параводорода [5,6]. Выращивание образцов производилось из газа при концентрациях, существенно меньших предельной растворимости, что позволяет говорить о системе уединённых примесей в матрице квантового кристалла высокого качества. При быстрой переплавке температурная зависимость теплопроводности параводорода с неоном не претерпевала каких-либо

изменений.

Картина влияния на теплопроводность твёрдого параводорода более тяжёлой примеси аргона оказалась несколько иной [3]. Для образцов из газовой фазы также удалось получить резонансную аномалию на кривой, однако примесное влияние в целом оказалось не столь сильным. После переплавок кривые совпали с исходными (концентрация аргона 0,00004 ат. % и 0,00013 ат. %). Это указывало на отсутствие сегрегации примесей на скоростях выращивания, использовавшихся в эксперименте. Интересно отметить, что для образцов с на порядок большими концентрациями аргона кривые теплопроводности практически совпали с чистым параводородом, что можно объяснить распадом твёрдого раствора вследствие значительно меньших величин растворимости аргона (на сегодня не установлена), чем у неона. Таким образом, в отличие от примеси неона, в слабых растворах аргона при десублимации из газа и переплавке распадные процессы (сегрегация в кластеры, нитевидные структуры, выход на границы зёрен и т.п.) не наблюдались. Это можно объяснить меньшими коэффициентами диффузии аргона в твёрдом параводороде, чем у неона. Возможно, что для сегрегации таких тяжёлых примесей, обладающих меньшей подвижностью, требуется более медленная переплавка.

Дальнейшие исследования параводорода с неоном показали, что медленная переплавка для концентраций 0,0001 ат. % и 0,0002 ат. % вместо резонансной ямы может приводить к появлению ранее не наблюдавшегося для кривых теплопроводности симметричного плато: резонансная яма исчезала за счёт уменьшения горбов [7,8]. Объяснение столь интересного эффекта было проведено в рамках представления о перераспределении тяжёлых примесей в линейные структуры вблизи ядер дислокаций при медленном выращивании образца. Учитывая известный факт, что тонкие упругие линейные структуры рассеивают фононы пропорционально их кубу частоты, в рамках кинетического уравнения Больцмана (модель Каллауэя) удалось получить эффект плато, причём без дополнительных подгоночных параметров. При этом оценка плотности цепочек примесей дала величину, характерную для плотности дислокаций в твёрдом параводороде (10^{13} м^{-2}).

В работе [9] была предложена одномерная двухуровневая диффузионная модель и проведена оценка коэффициента диффузии неона в параводороде (предплавильная область температур). Он оказался близким коэффициенту самодиффузии водорода, что соответствует высокой подвижности неона в матрице. Было отмечено, что образованию нитевидных структур в параводороде, состоящих из атомов неона, помимо

термически активированных перескоков может также способствовать восходящая диффузия примеси (эффект Горского [10]) вблизи ядер дислокаций. Попадая в дислокационную трубку, атомы неона оказываются для поперечных к ней движений как бы в более глубокой потенциальной яме. В то же самое время, вдоль ядра дислокации атом способен перемещаться достаточно свободно: в этом направлении его подвижность возрастает на несколько порядков.

Представляется важным подчеркнуть, что наличие резонансной кривой наблюдалось и для случая примеси аргона, когда его концентрация возможно уже не была ниже предельной растворимости, как это имело место для неона в р-Н₂. Это позволяет надеяться, что и здесь существует такой режим выращивания, при котором будет иметь место частичная сегрегация аргона в некие промежуточные нитевидные структуры. Отметим, однако, что сам по себе такой поиск не сможет надёжно подтвердить или опровергнуть гипотезу о возникновении плато вследствие сегрегации тяжёлых примесей в нитевидные структуры.

Значительно более интересной примесью, чем аргон, для такого рода исследований является примерно такая же по размерам, но в два раза более тяжёлая примесь ртути. Дело в том, что при комнатных температурах её упругость пара (табл.1) такова, что при нормальном давлении водорода получаются концентрации ртути в газовой смеси, близкие миллионным частям [12]. Таким образом, не составит труда подготовить в колбе с ртутным зеркалом соответствующую газовую смесь, из которой можно вырастить слабый твёрдый раствор быстрой десублимацией. Интерес здесь состоит в

Таблица 1

Упругость паров ртути в зависимости от температуры [12]. Последняя колонка даёт величину концентрации примеси в колбе над ртутным зеркалом ($p_{\text{атм}} = 760 \text{ мм.рт.ст.}$) в миллионных частях:

t, °C	p, 10 ⁻³ Па	p, 10 ⁻⁵ мм.рт.ст.	10 ⁻⁶ p/p _{атм}
-40	0,239	0,179	0,00236
-30	0,893	0,670	0,00882
-20	2,933	2,200	0,02895
-10	8,976	6,734	0,08860
0	25,31	18,98	0,24974
10	66,28	49,71	0,65408
20	162,66	122,0	1,60526
30	373,46	280,1	3,68553
40	815,71	611,8	8,05000
50	1696,0	1272	16,7368
60	3367,9	2526	33,2368

том, что ртуть – металл. Тогда в случае образования гипотетических нитевидных структур атомов ртути твёрдый р-Н₂ станет хотя бы слабо электропроводящим. Это может стать хорошей дополнительной проверкой возможности возникновения примесных нитевидных структур, если на кривой теплопроводности удастся получить одновременно и плато. И хотя в цепочках средние расстояния между примесями в несколько раз превышают их размер, однако следует учитывать, что теперь р-Н₂ – квантовый кристалл с подвижными в пустотах ядра дислокации металлическими примесями.

Для сравнения можно привести исследования [13] твёрдого р-Н₂ с примесью молекулярного азота, который также, как и аргон (а тем более – ртуть), имеет очень плохую растворимость. Однако, в отличие от азота, размер атомарной примеси ртути значительно меньше и фактически близок аргону (0,15 нм). Поэтому, представляется возможным вырастить параводород со ртутью десублимацией, как это было сделано для параводорода с аргоном, без заметных распадных процессов. Что касается примеси молекулярного азота (размер 0,37 нм), то здесь визуально наблюдались явные распадные процессы с образованием поликристаллов параводорода с включениями более мелких кристаллов азота. И, тем не менее, полученные результаты [13] весьма информативны и представляют большую научную ценность. Отметим, что скорость выращивания растворов (р-Н₂)-N₂ составляла 1 мм/мин, в то время как для растворов параводорода с неоном и аргоном она была в 4-5 раз меньшей. По видимому, режим выращивания параводорода со ртутью для получения резонансной ямы будет не намного отличаться от такового для примеси аргона, но это можно выявить только в серии экспериментов.

Важно отметить, что, в отличие от образцов с примесью неоона, твёрдый параводород с аргоном вследствие более слабого его влияния на теплопроводность уже сам по себе даёт кривую теплопроводности, похожую на платообразную (менее глубокая резонансная яма). Поэтому можно предположить, что интересующий нас режим выращивания для параводорода со ртутью близок к резонансному. Поскольку примесь ртути более тяжёлая и немного больше, чем аргон, то это создаст дополнительные искажения кристаллической решётки. Их можно будет контролировать, наблюдая хроматическую поляризацию [14].

Важность исследования теплопроводности твёрдого параводорода с примесью ртути предельно малой концентрации трудно переоценить. Ведь ртуть – исторически первое вещество, на котором была открыта сверхпроводимость [15]. Её температура перехода в сверхпроводящее состояние равна T_c=4,15 К, что находится в области температурного диапазона

для наблюдавшихся плато и резонансных кривых примесных систем р-Н₂ с неоном и аргоном (плато для аргона в чистом виде пока не наблюдалось). Таким образом, если слабая проводимость в системе (р-Н₂)-Hg появится, то, снижая температуру, возможно удастся получить и сверхпроводящее состояние параводорода, не прибегая к высоким давлениям. Такие слабо сверхпроводящие мостики в объёмном образце могут представлять большой интерес. Из оценки среднего расстояния между примесями в цепочке для неоона в параводороде следует величина 1 нм [7, 8] (для ртути она, возможно, окажется больше в силу большего числа дислокаций в перенапряжённом образце). В то же время, радиус корреляции куперовских электронных пар на три порядка превышает эту величину, что оправдывает надежды на получение слабой сверхпроводимости.

Действительно, беря величину энергетической щели Δ приблизительно равной Δ ≈ 10 К ≈ 1,4 · 10⁻²² Дж ≈ 0,001 эВ, а для средней скорости электронов оценку v = 10⁶ м/с, из принципа неопределённости получаем оценку ξ размера пары [15]:

$$\xi \approx \frac{\hbar v}{\Delta} \approx \frac{10^{-34} \cdot 10^6}{1,4 \cdot 10^{-22}} \approx 10^{-6} \text{ м}$$

Таким образом, задача о влиянии тяжёлой атомарной примеси на теплопроводность твёрдого р-Н₂ и другие физические величины представляет большой научный интерес и требует дальнейшего исследования. Нужны новые эксперименты, которые смогут дать ответы на поставленные вопросы. Представленные в данной статье материалы докладывались на конференции [16].

1. Т.Н.Анцыгина, Б.Я.Городилов, Н.Н.Жолонко, А.И.Кривчиков, В.Г.Манжелий, В.А.Слюсарев, ФНТ, **18**, 417 (1992) [Low Temp. Phys. **18**, 283 (1992)].
2. Б.Я.Городилов, А.И.Кривчиков, В.Г.Манжелий, Н.Н.Жолонко, О.А.Королюк, ФНТ, **21**, 723 (1995) [Low Temp. Phys., **21**, 723 (1995)].
3. Б.Я.Городилов, А.И.Кривчиков, В.Г.Манжелий, Н.Н.Жолонко, ФНТ, **20**, 78 (1994) [Low Temp. Phys. **20**, 66 (1994)].
4. Physics of Cryocrystals, V.G. Manzhelii, Yu. A. Freiman, M.L. Klein, and A.A. Maradudin (eds.), AIP Press, New York (1996).
5. Н.Н.Жолонко, Б.Я.Городилов, А.И.Кривчиков, Письма в ЖЭТФ, **55**, 174 (1992) [J. Lett., **55**, 167 (1992)].
6. Н.Н.Жолонко, ФТТ, **48**, 1678 (2006) [Phys. Solid State, **48**, 1568 (2006)].
7. Н.Н.Жолонко, ФТТ, **49**, 1033 (2007) [Phys. Solid State, **49**, 1086 (2007)].
8. Н.Н.Жолонко, ФНТ, **33**, 676 (2007) [Low Temp. Phys., **33**, 507 (2007)].

9. Н.Н.Жолонко, ФНТ, **39**, 722 (2013).
10. Я. Е. Гегузин, УФН, **149**, 149 (1986).
11. Н.Н.Жолонко, Автореф.канд.дис.ФТИНТ НАН Украины, Харьков (1992).
12. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. А.А.Равделя и А.М.Пономарёвой. Санкт-Петербург: Иван Фёдоров (2003).
13. Л.А.Алексеева, В.Д.Нацик, В.В.Ромашкин, Л.А.Ващенко, А.С.Гарбуз, В.Ю.Ляхно, ФТТ, **48**, 1428 (2006).
14. Н.Н.Жолонко, ФТТ, **53**, 131 (2011) [Phys. Solid State, **53**, 138 (2011)].
15. А.А.Абрикосов. Основы теории металлов, Наука, Москва (1987).
16. N.N. Zholonko. Abstract book International Conference "Superconductivity for Energy"(S4E-2014). Paestum (Salerno), Italy, May 15-19, p.72.