

Давление и высокотемпературная сверхпроводимость водородных соединений

Ю.И. Бойко, В.В. Богданов, Р.В. Вовк

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

E-mail: bogdanov@karazin.ua

Статья поступила в редакцию 28 ноября 2019 г., опубликована онлайн 24 марта 2020 г.

В рамках теории коллективизации валентных электронов сделаны оценки характерных величин давления, которые могут обусловить сверхпроводимость водородных соединений (гидридов) при повышенных температурах вплоть до комнатной температуры. Расчетные значения сравниваются с экспериментальными данными, полученными при исследовании соединения LaH_{10} : $T_c \approx 250$ К, $P \approx 170$ ГПа.

Ключевые слова: высокотемпературная сверхпроводимость, металло-водородные соединения.

1. Введение

Проблема поиска поликомпонентных соединений, обладающих эффектом сверхпроводимости (нулевым электрическим сопротивлением) при повышенных температурах вплоть до комнатной (≈ 300 К), возникла сразу же после открытия так называемых высокотемпературных сверхпроводников в 1986 году [1]. К этой группе относятся соединения, описываемые общей формулой $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, где $\text{R} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$ и др. [2]. В этих веществах критическая температура T_c , при которой наступает сверхпроводимость, превышает температуру кипения жидкого азота (77 К) и, например для соединения $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, достигает ≈ 90 К [3–6]. Кроме указанных соединений, к группе металло-оксидных высокотемпературных сверхпроводников относится также соединение, содержащее элементы Hg, Ba, Ca, Cu, O. Это вещество характеризуется максимальным из известных до настоящего времени значением $T_c \approx 164$ К [7].

Сложившаяся ситуация, связанная с поиском новых сверхпроводников с более высокими значениями критической температуры T_c , несмотря на усилия множества исследователей, сохранялась вплоть до 2015 года, когда была обнаружена сверхпроводимость при ≈ 203 К в соединении H_3S в условиях действия высокого давления [8]. Фактически этим исследованием был определен новый путь поиска высокотемпературных сверхпроводников, отличающихся от перечисленных выше кислородо-купратных соединений.

По существу, обнаружение сверхпроводимости в соединениях, содержащих водород (гидридах), явилось подтверждением правильности основного вывода из-

вестной и общепризнанной теории сверхпроводимости (теории БКШ [9]) о том, что более высокое значение T_c может реализоваться в соединениях, в которых возбуждаются высокочастотные фононы. К таким веществам прежде всего относятся соединения, содержащие атомы водорода. Минимальная масса, малый размер атома водорода и соответственно малость параметра кристаллической решетки в соединениях, обогащенных водородом, а также их особая кристаллическая структура обеспечивают возможность появления фононов высокой частоты. Кроме водорода, в таких соединениях должны содержаться элементы, которые легко генерируют электроны (например, атомы группы щелочных или редкоземельных металлов). Оба указанных фактора в соответствии с теорией БКШ должны способствовать электрон-фононному взаимодействию и обуславливать эффективное образование куперовских пар.

Кроме указанных двух факторов, процесс перехода в сверхпроводящее состояние водородных соединений может также быть активирован приложением внешнего давления. Идея использовать давление для повышения критической температуры перехода T_c водородных соединений тесно связана с проблемой синтеза так называемого металлического водорода. Твердый водород при атмосферном давлении является диэлектриком. Однако при достаточно больших давлениях, согласно общим физическим представлениям, водород должен переходить в металлическое состояние, характеризующееся высокой степенью коллективизации валентных электронов. Очевидно, что при этом есть все основания полагать, что металлизированный водород или его соединения с элементами, легко генерирующими элек-

троны, могут быть сверхпроводниками с более высокой критической температурой перехода T_c .

Кроме эффекта коллективизации электронов, внешнее давление может способствовать формированию в водородных соединениях специфической кристаллической структуры с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ (clathrate-like structure). Это структурное состояние характеризуется тем, что элементарная кристаллическая ячейка представляет собой своеобразную клетку, образованную атомами водорода, в центре которой располагается атом, являющийся донором электронов [10]. Очевидно, что в данном случае влияние давления, обуславливающее изменение структурного состояния водородных соединений, не связано с эффектом коллективизации электронов и должно рассматриваться как дополнительный фактор, реализующий переход соединения в сверхпроводящее состояние.

Наконец, кроме двух указанных выше причин, давление может оказывать влияние на различного рода диффузионные процессы, обуславливающие перераспределение атомов при формировании поликомпонентных соединений, способствуя при этом достижению оптимального стехиометрического состава, обладающего сверхпроводимостью [11].

В данной работе сделаны количественные оценки характерных величин давления, которые по разным причинам могут обусловить проявление эффекта сверхпроводимости в водородных соединениях. Расчетные значения сравниваются с новейшими экспериментальными данными, полученными при исследовании соединения LaH_{10} : $T_c \approx 250$ К при $P \approx 170$ ГПа [12,13]. Результаты работы могут быть использованы при поиске новых соединений, обладающих электрической сверхпроводимостью при повышенных температурах вплоть до комнатной.

2. Количественные оценки величины давления, способствующего формированию особого структурного состояния водородных соединений, обладающих сверхпроводимостью

2.1. Металлизация водорода и его соединений в результате коллективизации валентных электронов

Оценку величины давления P , под влиянием которого может произойти коллективизация электронов, локализованных в исходном положении в каждом изолированном атоме водорода, можно сделать, воспользовавшись соотношением, которое можно вывести на основе соображений, приведенных в [14]. Согласно известной формуле кинетической теории газов, давление газа определяется его объемом V , числом частиц N и средней кинетической энергией одной из них E_{av} : $P = (2/3)(N/V)E_{av}$. В рассматриваемом случае для газа электронов $mv_{av} = h/\lambda$, т.е. скорость движения электронов связана с дебройлевской длиной волны λ (m —

масса электрона, h — постоянная Планка). Очевидно, что в конкретном случае атомов водорода $\lambda \approx 2a$, где a — борковский радиус орбиты электрона. Следовательно, $E_{av} \approx h^2/8ma^2$ и, таким образом,

$$P \approx 0,1 \frac{h^2}{ma^2 R^3}. \quad (1)$$

Здесь учтено, что $V/N \approx R^3$, где R — межатомное расстояние в металлизированном водородном соединении. Подставляя численные значения констант $h = 6,623 \cdot 10^{-34}$ Дж/с, $m \approx 10^{-30}$ кг, а также значения величин $a \approx 0,5 \cdot 10^{-10}$ м, $R \approx 5 \cdot 10^{-10}$ м, получаем количественную оценку величины искомого давления $P \approx 150$ ГПа. Это давление может привести к коллективизации электронов в водородных соединениях и, соответственно, способствовать формированию куперовских пар и переходу этих соединений в сверхпроводящее состояние.

2.2. Изменение симметрии кристаллической решетки водородных соединений, сопровождающееся появлением элементов симметрии пространственной группы $Fm\bar{3}m$

В исходном состоянии кристаллическая решетка твердых водородных соединений характеризуется плотноупакованной кубической структурой. В условиях действия внешнего давления атомы водорода и атомы металла, входящие в состав соединения, начинают смещаться в направлении одного из ребер куба. При этом, естественно, происходит понижение степени симметрии кристаллической структуры: кубическая модификация $Fm\bar{3}m$ приобретает признаки тетрагональной модификации $P4/nmm$. Поскольку относительные смещения атомов от их кубических положений не очень значительны, относительное изменение объема кристаллической решетки обычно не превышает $\approx 3 \cdot 10^{-2}$ [15]. Полагая, что в данном случае указанные изменения происходят в пределах упругих деформаций, для оценки величины характерного давления, которое может обеспечить эти изменения, воспользуемся законом Гука:

$$P = K\varepsilon. \quad (2)$$

Здесь K — модуль упругости, ε — относительная упругая деформация кристаллической решетки. Как уже указывалось, $\varepsilon \approx 3 \cdot 10^{-2}$, а типичное значение модуля упругости $K \approx 10^{11}$ Па. Следовательно, в рассматриваемом случае оценка величины давления, действие которого может обусловить сверхпроводящее состояние в результате изменения симметрии кристаллической структуры, дает $P \approx 3$ ГПа.

Сравним полученное значение с максимальной величиной отрицательного давления, удерживающего соединение в твердом состоянии (теоретическая прочность). Будем полагать, что силы притяжения имеют порядок величины $\approx e^2/4\pi\varepsilon_0 R^2$ (e — заряд электрона, ε_0 — ди-

электрическая постоянная) в расчете на один атом. Каждый атом занимает площадку $\approx R^2$, следовательно, число атомов на единицу площади $\approx 1/R^2$. Таким образом, величина искомого давления равна

$$P \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^4}. \quad (3)$$

Подставив в (3) значение $R \approx 5 \cdot 10^{-10}$ м, получаем $P \approx 4$ ГПа, что совпадает с оценкой, сделанной по формуле (2).

2.3. Изменение параметров, характеризующих диффузионные процессы атомов, под действием давления

Одной из причин, которые могут изменить характер диффузионного перераспределения атомов в поликомпонентном соединении в условиях действия давления, является изменение энергии активации диффузии E . По порядку величины $E \approx 1$ эВ, поэтому оценим величину давления, действие которого может обусловить существенное изменение элементарного акта диффузии атомов, воспользовавшись следующим соотношением:

$$P \approx E / \Omega, \quad (4)$$

где Ω — активационный объем. По порядку величины $\Omega \approx R^3 \approx 10^{-28}$ м³ и, следовательно, в данном случае оценочная величина характерного давления составляет $P \approx 1$ ГПа.

Кроме этого, фактором влияния давления на диффузионные процессы может оказаться процесс коалесценции, т.е. эффект растворения скоплений вакансий. Этот эффект может реализовываться в поликомпонентных соединениях при значительном отклонении от стехиометрического состава [11,16]. В этом случае величина характерного давления оценивается с помощью соотношения

$$P \approx 2\gamma / L^*, \quad (5)$$

где γ — удельная поверхностная энергия вещества соединения, L^* — критический размер скопления вакансий, при достижении которого начинается их активное диффузионное растворение (при определенной степени отклонения от стехиометрии) [16]. Подставив в соотношение (5) типичное для металло-гидридных соединений значение $\gamma \approx 10^{-1}$ Дж/м², а также реальное значение $L^* \approx 10^{-9}$ м, получаем $P \approx 0,1$ ГПа.

3. Обсуждение и выводы

Чтобы сделать вывод о физической природе и оценить степень влияния давления, обуславливающего переход металло-водородных соединений в сверхпроводящее состояние, необходимо сравнить представленные выше количественные оценки величины P с экспериментальными данными. Как уже указывалось, в 2019 году экспериментально была обнаружена сверх-

проводимость водородного соединения LaH₁₀ при температуре $T_c \approx 250$ К в условиях действия давления $P \approx 170$ ГПа [12,13]. Это значение давления совпадает с оценкой, основанной на предположении о том, что главной причиной перехода водородных соединений в сверхпроводящее состояние в условиях действия давления является коллективизация их валентных электронов. Определенную роль при этом играют специфические механизмы структурной релаксации [17,18]. Другие возможные причины влияния давления на электрическую проводимость обсуждаемых соединений, по-видимому, вторичны и могут только способствовать переходу указанных соединений в сверхпроводящее состояние.

Следует заметить, что в качестве металлов-партнеров для водородного соединения, которое может обладать сверхпроводимостью в условиях действия внешних давлений, могут быть не только металлы, характеризующиеся минимальным потенциалом ионизации, но и другие металлы, склонные к коллективизации валентных электронов. К таким металлам относится так называемая группа полуметаллов, которые характеризуются не только низким значением потенциала ионизации, но и высокой подвижностью электронов, что также должно способствовать процессу их спаривания, т.е. переходу соответствующего водородного соединения под влиянием давления в сверхпроводящее состояние.

1. J.G. Bednorz and K.A. Muller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
2. M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, and C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
3. J. Ashkenazi, *J. Supercond. Nov. Magn.* **24**, 1281 (2011).
4. R.V. Vovk, N.R. Vovk, G.Ya. Khadzhai, O.V. Dobrovolskiy, and Z.F. Nazyrov, *J. Mater. Sci.: Mater. Electronics* **25**, 5226 (2014).
5. R.V. Vovk, Z.F. Nazyrov, M.A. Obolenskii, I.L. Goulatis, A. Chroneos, and V.M.P. Simoes, *J. Alloys Compds.* **509**, 4553 (2011).
6. A.L. Solovjov, E.V. Petrenko, L.V. Omelchenko, R.V. Vovk, I.L. Goulatis, and A. Chroneos, *Sci. Rep.* **9**, 9274 (2019).
7. A. Schiling, M. Cantoni, J.D. Guo, and H.R. Ott, *Nature* **363**, 56 (1993).
8. A.P. Drozdov, M.I. Erements, I.A. Troyan, V. Ksenofontov, and S.I. Shilin, *Nature* **525**, 73 (2015).
9. J. Bardeen, L.N. Cooper, and J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
10. F. Peng, Y. Sun, C.J. Pickard, R.J. Needs, Q. Wu, and Y. Ma, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 107001 (2017).
11. Р.В. Вовк, А.Л. Соловьев, *ФНТ* **44**, 111 (2018) [*Low Temp. Phys.* **44**, 81 (2018)].
12. M. Somayazulu, M. Ahart, A.K. Mishra, Z.M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V.V. Struzhkin, and R.J. Hemeley, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 027001 (2019).
13. A.P. Drozdov, P.P. Kong, V.S. Minkov, S.P. Besedin, M.A. Kuzovnikov, S. Mozaffari, L. Badicas, F. Balakirev, D. Graf,

- V.V. Prakarenka, E. Greenberg, D.A. Knyazev, M. Tkacz, and M.I. Eremets, *Nature* **569**, 528 (2019).
14. Я.И. Френкель, *Введение в теорию металлов*, Наука, Москва (1972).
15. М.П. Славинский, *Физико-химические свойства элементов*, Metallurgizdat, Москва (1952).
16. И.М. Лифшиц, В.В. Слезов, *ЖЭТФ* **35**, 479 (1958).
17. M.A. Hadi, M. Roknuzzaman, A. Chroneos, S.H. Naqib, A.K.M.A. Islam, R.V. Vovk, and K. Ostrikov, *Comp. Mater. Sci.* **137**, 318 (2017).
18. N. Kuganathan, P. Iyngaran, R. Vovk, and A. Chroneos, *Sci. Rep.* **9**, 4394 (2019).

Тиск та високотемпературна надпровідність
водневих сполук

Ю.І. Бойко, В.В. Богданов, Р.В. Вовк

В рамках теорії колективізації валентних електронів зроблено оцінки характерних величин тиску, які можуть зумовити надпровідність водневих сполук (гідридів) при

підвищених температурах аж до кімнатної. Розрахункові значення порівнюються з експериментальними даними, отриманими при дослідженні сполуки LaH_{10} : $T_c \approx 250$ К, $P \approx 170$ ГПа.

Ключові слова: високотемпературна надпровідність, металогідридні сполуки.

Pressure and high-temperature superconductivity
of hydrogen compounds

Yu.I. Boyko, V.V. Bogdanov, and R.V. Vovk

In the framework of valence electrons collectivization theory, estimates of characteristic pressure values, which can cause superconductivity of hydrogen compounds (hydrides) at elevated temperatures up to room temperature, are made. The calculated values are compared with experimental data obtained in the study of compounds LaH_{10} : $T_c \approx 250$ K, $P \approx 170$ GPa.

Keywords: HTSC, metal-hydrogen compounds.