

Наблюдал ли Огг высокотемпературную сверхпроводимость в металл-аммиачных растворах?

Э. А. Пашицкий

Институт физики НАН Украины, Украина, 252650, г. Киев, пр. Науки, 46
E-mail: pashitsk@iop.kiev.ua

Статья поступила в редакцию 22 июня 1998 г.

Эмпирический анализ экспериментальных данных о временных и температурных зависимостях электросопротивления R замороженных в жидком азоте металл-аммиачных растворов $\text{NH}_3 : \text{Na}$ с разным содержанием Na свидетельствует в пользу аномально высокой, но конечной проводимости, а не высокотемпературной сверхпроводимости. В частности, временная зависимость $R(t)$ быстро замороженного при температуре $T < 80$ К раствора $\text{NH}_3 : \text{Na}$ хорошо описывается «логистической кривой» с ненулевым начальным значением $R(0) \neq 0$ (при $t = 0$).

Емпіричний аналіз експериментальних даних про часові та температурні залежності електроопору R заморожених у рідкому азоті метал-аміачних розчинів $\text{NH}_3 : \text{Na}$ з різним вмістом натрію свідчить на користь аномально високої, але скінченної провідності, замість високотемпературної надпровідності. Зокрема, часова залежність $R(t)$ швидко замороженого при температурі $T < 80$ К розчину $\text{NH}_3 : \text{Na}$ добре описується «логістичною кривою» з ненульовим значенням $R(0) \neq 0$ (при $t = 0$).

PACS: 74.20.-z

1. Более 50-ти лет остаются загадкой результаты экспериментов Огга [1] по измерению электросопротивления быстро замороженного в жидком азоте (при $T = 78$ К) металл-аммиачного раствора. Эти работы впервые пробудили интерес к проблеме высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) и стимулировали экспериментальный и теоретический поиск нетрадиционных сверхпроводников, который через 40 лет увенчался блестящим успехом — открытием в 1986 г. Беднорцом и Мюллером [2] ВТСП в купратных металлооксидных соединениях.

Однако главный (приоритетный) вопрос о том, наблюдал ли Огг [1] впервые «азотную» ВТСП или аномально высокую «нормальную» проводимость в замороженных растворах $\text{NH}_3 : \text{Na}$, до сих пор остается открытым. Так, например, в работе [3] высказывалось предположение, что высокая проводимость

металл-аммиачных растворов возникает в результате выпадения нитевидных преципитатов химически чистого натрия при быстром замораживании раствора в жидком азоте. Однако при этом непонятно, почему наиболее низкое начальное сопротивление наблюдается в растворах с малым содержанием Na (порядка 2–3 ат.%) и по какой причине происходит последующее нарастание сопротивления во времени в металлических нитях Na.

Наиболее полные и детальные исследования температурных и временных зависимостей электросопротивления R металл-аммиачных растворов с разным содержанием натрия (1–12 ат.%) в широком интервале температур (20–240 К) были проведены в [4]. Эти эксперименты показали, что в замороженном растворе $\text{NH}_3 : \text{Na}$, кроме низкотемпературной фазы с аномально высокой проводимостью при $T < 80$ К, существуют также проводящая фаза в области $80 \text{ К} < T < 120 \text{ К}$ с

более высоким сопротивлением, диэлектрическая фаза в области $120 \text{ K} < T < 160 \text{ K}$ и высокотемпературная проводящая фаза при $160 \text{ K} < T < 195 \text{ K}$, переход в которую из диэлектрической фазы сопровождается гистерезисом шириной около 5 К. Для описания зависимости $R(T)$ во всем интервале температур в [4] была предложена эмпирическая интерполяционная формула

$$R(T) = A \exp(-T_0/T), \quad (1)$$

которая может рассматриваться как «инверсия» температурной зависимости активационной проводимости $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-T_0/T)$ и соответствует нулевому (экспоненциально малому) сопротивлению $R(0) = 0$ при $T = 0$. Однако формула (1) не описывает резкий рост сопротивления ($R \rightarrow \infty$) при переходе в диэлектрическую фазу, а также гистерезисные явления вблизи $T = 160 \text{ K}$.

В работе [4] были проведены измерения временной зависимости $R(t)$ в области низких температур ($T < 20 \text{ K}$) быстро замороженного раствора $\text{NH}_3 : \text{Na}$ с 2%-ным содержанием Na, который обладает минимальным начальным сопротивлением R_0 . На основе полученных в [4] экспериментальных данных было показано, что удельное электросопротивление ρ в предположении, что весь натрий выпадает в одну проводящую нить постоянного по всей длине поперечного сечения, соответствуют эффективному значению $\rho \approx (10^{-7} - 10^{-8}) \text{ Ом}\cdot\text{см}$, которое на три-четыре порядка ниже удельного сопротивления металлического натрия. Исходя из этого, в [4] было высказано предположение о возможности возникновения в $\text{NH}_3 : \text{Na}$ нестационарного сверхпроводящего состояния с нулевым сопротивлением в начальный момент замораживания раствора и была предложена эмпирическая экспоненциальная зависимость R от t :

$$R(T) = B \exp(-t_0/t), \quad (2)$$

которая соответствует предельному значению $R(0) = 0$ при $t = 0$.

2. В настоящем сообщении мы хотим обратить внимание на то, что экспериментальные данные [4] по временной зависимости $R(t)$ при соответствующем выборе параметров $R_0 = R(0)$, $R_\infty = R(t \rightarrow \infty)$ и τ гораздо лучше укладываются на так называемую «логистическую кривую»

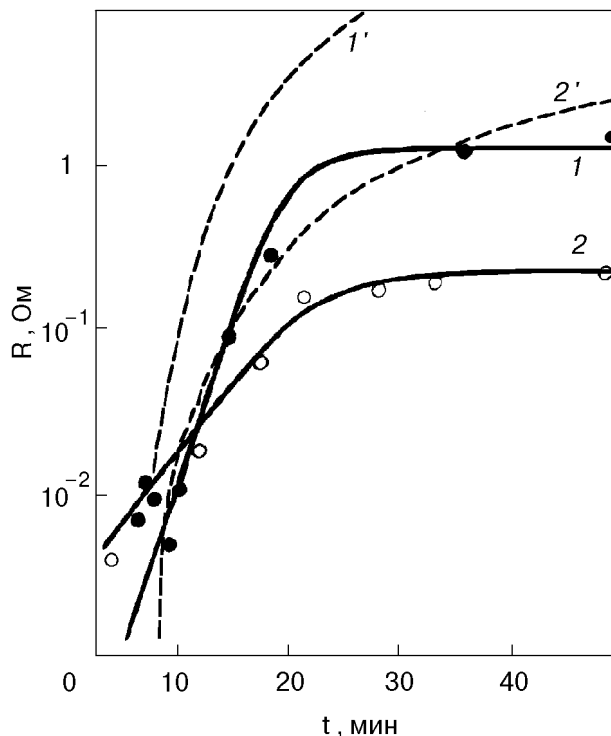


Рис. 1. Временные зависимости сопротивления $R(t)$, рассчитанные по «логистической кривой» (3) при различных значениях параметров (кривые 1, 2), и экспериментальные данные [4] для двух серий опытов (O, ●). Штриховые кривые 1' и 2' – расчет по (2) при $t_0 = 30$ мин и $B = 10^2$ и 10 Ом соответственно.

$$R(t) = \frac{R_\infty}{1 + (R_\infty/R_0 - 1) \exp\{-t/\tau\}}, \quad (3)$$

чем соответствуют зависимости (2).

На рис. 1 показаны в полулогарифмическом масштабе кривые $R(t)$, полученные по ф-ле (3) при различных значениях параметров: $R_\infty = 1,2 \text{ Ом}$, $R_\infty/R_0 = 10^4$, $\tau = 2,2$ мин (кривая 1), $R_\infty = 0,2 \text{ Ом}$, $R_\infty/R_0 = 10^2$, $\tau = 4,4$ мин (кривая 2); а также приведены экспериментальные значения $R(t)$ из [4] для двух серий опытов (O, ●). Как видим, наблюдается вполне удовлетворительное согласие расчетных зависимостей с экспериментальными данными. Здесь же для сравнения штриховой кривой 1' показана зависимость (2) для использованных в [4] параметров $B = 10^2 \text{ Ом}$ и $t_0 = 30$ мин, которая не согласуется с экспериментом. Несколько лучшее согласие достигается при $B = 10 \text{ Ом}$ и при том же значении t_0 (кривая 2'), но и в этом случае отсутствует явно наблюдающееся насыщение зависимости $R(t)$ в области $t > 20$ мин, которое хорошо описывается «логистическими кривыми» 1 и 2.

Обсудим возможные причины такого согласия расчета по (3) с экспериментальными результатами [4]. Зависимость типа (3) представляет собой решение нелинейного дифференциального уравнения первого порядка

$$\frac{dR}{dt} = \frac{R(t)}{\tau} \left[1 - \frac{R(t)}{R_\infty} \right] \quad (4)$$

с ненулевым начальным условием $R(0) = R_0$ при $t = 0$.

Поскольку сопротивление R обратно пропорционально проводимости σ , а σ пропорциональна концентрации носителей тока n , для последней, полагая $R(t) = C/n(t)$, где $C = \text{const}$, согласно (4), получаем следующее уравнение:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n(t)}{\tau} + \frac{C}{\tau R_\infty}. \quad (5)$$

Первый член в правой части (5) описывает пропорциональную n скорость убывания числа носителей тока, а второй член — интенсивность не зависящего от n источника носителей.

Учтем, что в металл-аммиачном растворе $\text{NH}_3 : \text{Na}$ основными носителями тока являются электроны, возникающие в результате ионизации атомов щелочного металла благодаря большой диэлектрической проницаемости аммиака $\epsilon = 22$. Поскольку в жидком аммиаке электроны окружены тяжелыми сольватными оболочками из молекул NH_3 с большим дипольным моментом, можно предположить следующий гипотетический механизм увеличения концентрации свободных носителей тока в замороженном растворе: при быстром замораживании раствора сольватные оболочки разрушаются в процессе кристаллизации NH_3 и значительная доля электронов освобождается, обеспечивая высокую начальную проводимость (т.е. низкое начальное сопротивление R_0). Однако со временем электроны постепенно захватываются в полярные «ловушки», превращаясь в тяжелые поляроны, и проводимость падает (сопротивление растет). Причем в твердой фазе ($T < 80$ К) процесс образования «ловушки» происходит значительно медленнее, чем образование сольватных оболочек в жидкой фазе, и характеризуется существенно большими временами (порядка нескольких минут). Концентрация свободных электронов, согласно (5), убывает по экспоненциальному закону

$$n(t) = (n_0 - n_\infty) \exp \{-t/\tau\} + n_\infty, \quad (6)$$

где $n_0 = n(0)$ и $n_\infty = C/R_\infty$. Предельная концентрация n_∞ при $t \rightarrow \infty$ определяется в основном инжекцией электронов с катода при протекании тока и может быть гораздо меньше, чем исходная концентрация n_0 , равная по порядку величины концентрации атомов Na в растворе $\text{NH}_3 : \text{Na}$. С этим связана большая величина конечного сопротивления R_∞ по сравнению с начальным сопротивлением ($R_\infty/R_0 = 10^2 - 10^4$), что и послужило основой для предположения о нулевой величине R_0 , т.е. о сверхпроводимости быстро замороженного металл-аммиачного раствора [1,4].

Разумеется, для подтверждения изложенной гипотезы требуется более детальное изучение процессов разрушения сольватных оболочек и образования поляронов в кристаллическом аммиаке.

Опубликование данной работы приурочено к 70-летию академика НАН Украины Игоря Михайловича Дмитренко, многолетнее общение с которым принесло автору большую пользу как в научном, так и в общечеловеческом плане.

1. R. A. Ogg, *Phys. Rev.* **69**, 243, 544, 559 (1946); *ibid.* **70**, 93 (1946).
2. J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys.* **B44**, 189 (1986).
3. Б. И. Веркин, Б. Г. Лазарев, В. И. Хоткевич, *Тр. физ. фак-та ХГУ*, 3 (1952).
4. И. М. Дмитренко, И. С. Щеткин, *Письма в ЖЭТФ* **18**, 497 (1973).

Did Ogg really observe the high- T_c superconductivity in the metal-ammonium solutions?

E. A. Pashitskii

The empirical analysis of the experimental data on the temporal and temperature dependences of the resistance R in the metal-ammonium solutions $\text{NH}_3 : \text{Na}$ with different contents of sodium, quenched in liquid nitrogen, suggests an anomalously large but finite conductivity instead of the high temperature superconductivity. Particularly, the temporal dependence $R(t)$ for $\text{NH}_3 : \text{Na}$ solution quickly quenched at temperature $T < 80$ K is well described by the «logistical curve» with nonzero value $R(0) \neq 0$ (at $t = 0$).