

Рассеяние фононов структурными дефектами в твердом $p\text{-H}_2$ и растворах $p\text{-H}_2\text{-}o\text{-D}_2$

О. А. Королюк, Б. Я. Городилов, А. И. Кривчиков, А. В. Раенко

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

А. Ежовски

*W. Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research, PAS,
50-950 Wrocław, B.O. Box 937, Poland*

Статья поступила в редакцию 8 февраля 2001 г.

Проведены исследования влияния структурных дефектов на теплопроводность в кристаллах параводорода и растворах параводород – ортодейтерий. Дефекты в исследованных кристаллах генерировались посредством термоудара. Температурные зависимости теплопроводности проанализированы в рамках релаксационной модели Каллауэя в дебаевском приближении для фононного спектра с учетом фонон-фононных процессов рассеяния, рэлеевского рассеяния на изотопических дефектах и структурных дефектах типа дислокаций и малоугловых границ. Обнаружена зависимость результата воздействия термоудара на образец от концентрации дейтерия. В чистом параводороде наблюдается увеличение плотности дислокаций, в растворах параводород – ортодейтерий – увеличение плотности малоугловых границ. Изменение плотности малоугловых границ в растворах после воздействия термоудара линейно зависит от концентрации $o\text{-D}_2$.

Проведено дослідження впливу структурних дефектів на теплопровідність у кристалах параводню та розчинах параводень – ортодейтерій. Дефекти в досліджених кристалах генерувалися за допомогою термоудару. Температурні залежності теплопровідності проаналізовано в рамках релаксаційної моделі Каллауєя в дебаєвському наближенні для фононного спектра з урахуванням фонон-фононних процесів розсіювання, релеевського розсіювання на ізотопічних дефектах і структурних дефектах типу дислокацій і малокутових границь. Виявлено залежність результату впливу термоудару на зразок від концентрації дейтерію. У чистому параводні спостерігається збільшення щільності дислокацій, у розчинах параводень – ортодейтерій – збільшення щільності малокутових границь. Зміна щільності малокутових границь у розчинах після впливу термоудару лінійно залежить від концентрації $o\text{-D}_2$.

PACS: 66.70.+f, 67.80.Gb, 67.80.Mg

Введение

Структурные дефекты сильно влияют на свойства простых молекулярных кристаллов со взаимодействием типа ван-дер-ваальсова (крио кристаллов). Известны работы по исследованию пластической деформации отвердевших инертных газов и кристаллического водорода [1,2] и влияния структурных дефектов на теплопроводность крио кристаллов [3–5]. К настоящему моменту остается открытым вопрос о факторах, влияющих на образование дислокационной структуры в кристалле.

О наличии дефектов упаковки решетки можно судить по характеру зависимости теплопроводности кристалла от температуры. Поведение теплопроводности определяется частотной зависимостью времени релаксации фононов, участвующих в процессах рассеяния на структурных дефектах. В зависимости от плотности дислокаций в кристалле их можно рассматривать либо как индивидуальные простые невзаимодействующие друг с другом рассеивающие центры, либо как дислокационные стенки (малоугловые границы), разделяющие кристалл на субзерна [6–8]. В каж-

дом случае частотная зависимость времени релаксации фононов будет различной.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния структурных дефектов, образующихся в результате термонапряжений, на теплопроводность кристаллических образцов чистого параводорода и растворов параводород — ортодейтерий.

Эксперимент

Измерения теплопроводности в области температур от 1,5 К до температуры плавления образца выполнены модифицированным методом теплового потенциометра [9].

Исследование образца параводорода (диаметр 7,0 мм и длина 75 мм) проводилось в измерительной ячейке, описанной в работе [10], в интервале температур от 1,5 до 12 К. Образцы твердого раствора $p\text{-H}_2\text{-}o\text{-D}_2$ с концентрациями $o\text{-D}_2$ $c = 0,001; 0,05; 0,1$ и $0,2$ исследовались в диапазоне от 1,8 К до температуры плавления в новой измерительной ячейке. Схема низкотемпературной ячейки показана на рис. 1. Ампула для выращивания и измерения теплопроводности исследуемого кристалла представляет собой трубку 1, изготовленную из нержавеющей стали (внутренний диаметр 4,6 мм). На наружной поверхности трубки установлены термометры 2, 3 (ТСУ-2, ВНИИФТРИ), расстояние между которыми составляет 20 мм. В верхней части трубки установлен нагреватель 4 для создания потока тепла вдоль образца. Нижняя часть трубки крепится к медному охлаждаемому блоку 5 с нагревателем и датчиком температуры 6. Охлаждение медного блока 5 обеспечивается с помощью камеры Уитли, совмещенной с теплообменником 7. В области температур 5–300 К пары гелия из гелиевой ванны 8 поступают в камеру 7 по трубке 9 диаметром 1 мм. Поток паров гелия, поступающий в теплообменник, регулируется низкотемпературным вентилем 10. Для получения температур ниже 5 К вентиль 10 перекрывается и гелий из гелиевой ванны поступает через дроссель 11. Заполнение ячейки исследуемым веществом осуществляется по капилляру напуска 12, присоединенному к верхней части ампулы 1 для выращивания образца. Температура капилляра напуска контролировалась как при выращивании, так и при измерении теплопроводности образца с помощью медного блока 13 и нагревателя капилляра. Контроль за температурой капилляра осуществлялся дифференциальной термопарой (Au + Fe)–Cu 15 и манганин-константановыми термопарами 16. При измерении теплопроводности, чтобы уstra-

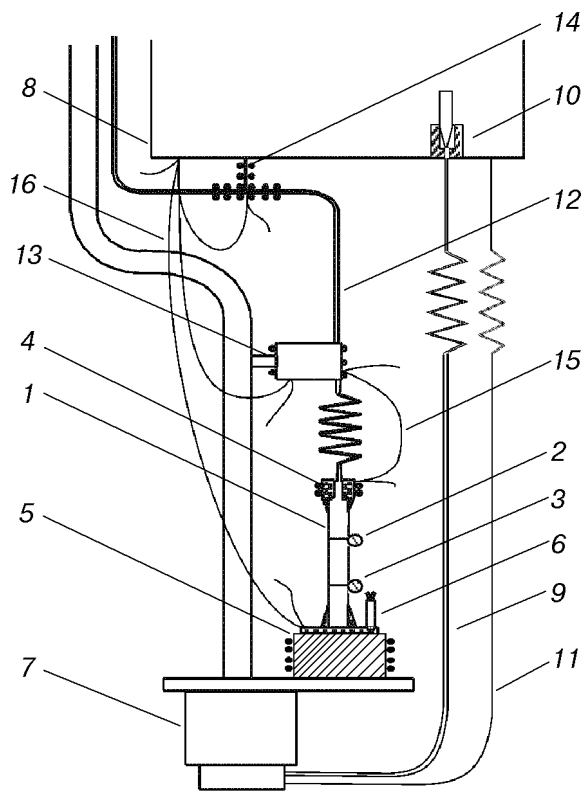


Рис. 1. Схема измерительной низкотемпературной ячейки: 1 — ампула для выращивания образца; 2, 3 — термометры (ТСУ-2); 4 — градиентный нагреватель образца; 5 — теплосток; 6 — датчик температуры; 7 — камера Уитли, совмещенная с теплообменником; 8 — гелиевая ванна; 9 — капилляр; 10 — низкотемпературный вентиль; 11 — дроссель; 12 — капилляр напуска исследуемого газа; 13 — медный блок; 14 — нагреватель капилляра; 15 — дифференциальная термопара (Au + Fe)–Cu; 16 — манганин-константановые термопары.

нить утечки тепла от нагревателя образца через капилляр напуска и подводящие провода нагревателя и термопары, температуру медного блока 13 устанавливали равной температуре градиентного нагревателя 4. Низкотемпературная ячейка окружена радиационным экраном.

Процесс выращивания и измерения теплопроводности кристаллического образца полностью автоматизирован. Управление измерительным процессом осуществлялось с помощью персонального компьютера.

Водород для эксперимента очищался с помощью палладиевого фильтра. Содержание химических примесей в очищенном водороде было не выше $1 \cdot 10^{-7}$, концентрация изотопических примесей соответствовала природному содержанию около $1 \cdot 10^{-4}$. Исходный газ дейтерий имел химическую чистоту 99,67%. Параводород с 0,21% ортоводорода и ортодейтерий с 2% парадейтерия

получали с помощью катализатора конверсии $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при температуре близкой к 20 К [9].

Твердые растворы с малым содержанием структурных дефектов выращивали, отжигали и охлаждали по методике, позволяющей получать воспроизводимые результаты на образцах хорошего качества [10]. Кристаллы выращивали непосредственно из газовой фазы при температуре несколько ниже температуры плавления.

Процедура термической деформации (термоудар) заключалась в следующем. При 4–5 К температуру верхней части кристалла с помощью градиентного нагревателя резко повышали почти до температуры плавления. При этом возникал градиент 2–3 К/см вдоль образца. Затем градиентный нагреватель отключали, и температура вдоль кристалла быстро выравнивалась до первоначального значения (4–5 К). Вся описанная процедура занимала 5–6 мин. Эффект генерации структурных дефектов связан с пластической деформацией образца под действием термонапряжений и деформацией, возникающей из-за различия в коэффициентах теплового расширения исследуемого образца и ячейки, в которой он находится.

Относительная случайная погрешность измерения теплопроводности во всей исследуемой области температур не превышала 2%, за исключением температур ниже 2 К, где она составляла около 5% в результате уменьшения создаваемого градиента температуры. Общая погрешность измерения теплопроводности не превышала 10% и в основном связана с точностью определения геометрического параметра измерительной ячейки. Погрешность в определении концентрации составляла менее 15% от указанной величины концентрации.

Результаты

На рис. 2 показаны температурные зависимости теплопроводности $K(T)$ образца чистого $p\text{-H}_2$ до и после термоудара. До термоудара поведение теплопроводности имело характерный для совершенного диэлектрического кристалла вид с отчетливым максимумом при $T = 3,0$ К и зависимостью $K(T) \propto T^3$ ниже максимума. После термоудара величина теплопроводности в максимуме уменьшилась в 3 раза, а ее температурная зависимость слева от максимума стала слабее, чем T^3 . В области температур, где преобладают фонон-фононные процессы рассеяния, кривые теплопроводности, полученные до и после термоудара, совпадают.

Для растворов $p\text{-H}_2\text{-}o\text{-D}_2$ температурная зависимость теплопроводности до термоудара в основном определяется примесным рассеянием фононов. После термоудара их теплопроводность при

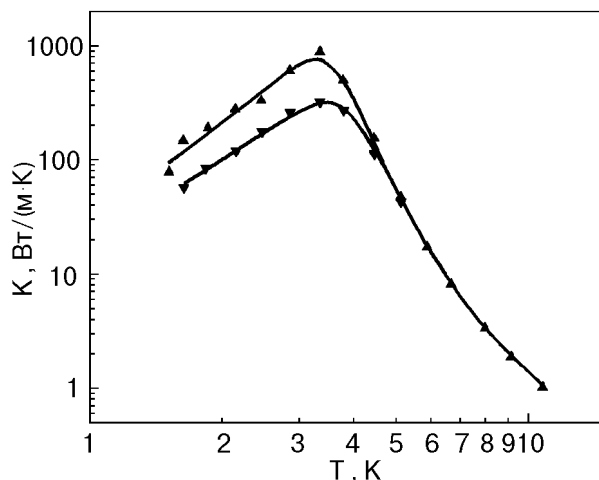


Рис. 2. Температурная зависимость теплопроводности K чистого параводорода до (\blacktriangle) и после (\blacktriangledown) термоудара; линии – результат подгонки согласно формуле Каллауэя.

1,8 К уменьшилась в 1,5–2 раза. Различие между кривыми теплопроводности до и после термоудара уменьшается по мере увеличения температуры, и выше некоторой температуры эти кривые практически совпадают. Это означает, что термоудар не приводит к нарушению сплошности образцов, в отличие от данных работы [3], где после термоудара теплопроводность кристалла ^4He понижалась во всем интервале температур. Результаты измерений теплопроводности растворов до и после термоудара представлены на рис. 3.

Анализ и обсуждение

Анализ экспериментальных данных проведен в рамках модели Каллауэя с учетом нормальных фонон-фононных процессов рассеяния (N -процессы) [11]. Обратное время релаксации N -процессов описывалось выражением [12]

$$\tau_N^{-1}(x, T) = A_N x^2 T^5,$$

где $x = \hbar\omega/kT$, ω – частота фонона.

Учтены скорости релаксаций следующих резистивных процессов:

фонон-фононное рассеяние (U -процессы)

$$\tau_U^{-1}(x, T) = A_U x^2 T^3 e^{(-E/T)};$$

рэлеевское рассеяние фононов на примеси (молекулы D_2)

$$\tau_{\text{imp}}^{-1} = \frac{\Gamma V}{4\pi s^3} \omega^4;$$

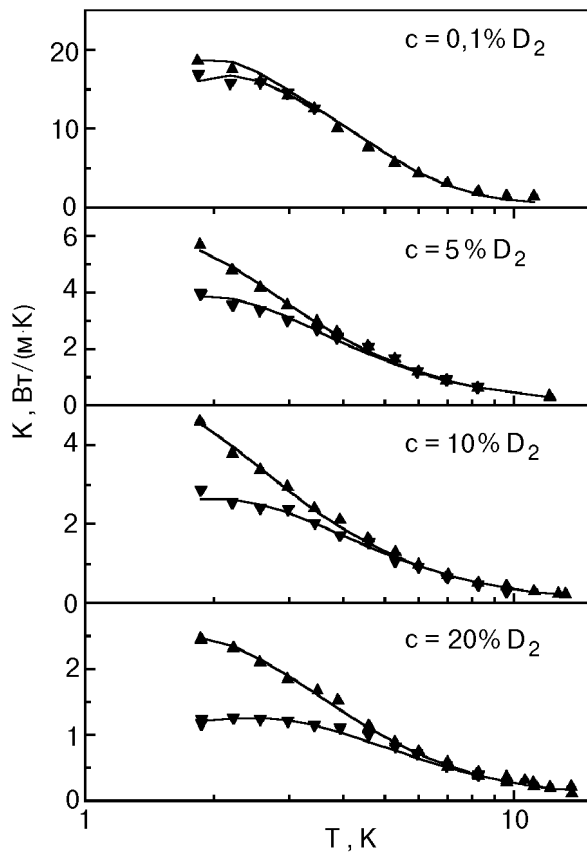


Рис. 3. Температурные зависимости теплопроводности раствора $p\text{-H}_2\text{-}o\text{-D}_2$ для концентраций $o\text{-D}_2$ $c = 0,001; 0,05; 0,1$ и $0,2$: ▲ – непосредственно после выращивания образца (выращивание из газа за 300 мин, отжиг и медленное охлаждение); ▼ – тот же образец после термоудара; линии – расчетные зависимости.

рассеяние фононов на границах кристаллических зерен

$$\tau_b^{-1} = s/L,$$

где V – объем элементарной ячейки кристаллической решетки, Γ – параметр, характеризующий свойства примесного рассеивающего центра (учитывает относительное изменение массы в примесном узле, искажение решетки (дисторсия) и изменение констант взаимодействия) [10], s – скорость звука, L – средний размер зерна.

Значения параметров A_U и E для фонон-фононных U -процессов в чистом параводороде соответствовали величинам $A_U = 5,69 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1} \cdot \text{K}^{-3}$; $E = 36,57 \text{ K}$, полученным в [10]. Значение параметра A_N , определяющего интенсивность нормальных процессов рассеяния для чистого параводорода, взято из работы [9] ($A_N = 6,7 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{K}^{-5}$). Для растворов интенсивность нормальных процессов рассеяния (A_N) рассчитывали с использованием выражения [12]

$$A_N \approx 991,6 \frac{\hbar \gamma^2 N_A^{5/3}}{\mu V^{2/3} \Theta^5},$$

где μ – молярная масса, γ – постоянная Грюнайзена, N_A – число Авогадро, Θ – температура Дебая. Было учтено, что Θ и V являются функциями концентрации c . Температуру Дебая для раствора рассчитывали согласно процедуре, предложенной в работе [13]:

$$\Theta(c) = \Theta(0) \left(\frac{V(0)}{\bar{V}} \right)^\gamma \left(\frac{M(0)}{\bar{M}} \right)^{1/2},$$

где \bar{V} и \bar{M} – средние молярный объем и масса раствора, зависящие от концентрации дейтерия:

$$\bar{V} = c V_{D_2} + (1 - c) V_{H_2},$$

$$\bar{M} = c M_{D_2} + (1 - c) M_{H_2}.$$

Среднюю скорость звука в растворах вычисляли из температуры Дебая. Для чистого параводорода использовали следующие характеристические параметры: $\Theta = 118,5 \text{ K}$, $s = 1340 \text{ м/с}$, $V = 23,06 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $\gamma = 2$.

Релаксация фононов, обусловленная структурными дефектами, зависит от типа дефектов, их количества и пространственной конфигурации. Для скорости релаксации фононов, обусловленной полями напряжений индивидуальных дислокаций, обычно используется выражение [14]

$$\tau_D^{-1}(\omega) = N_{\text{disl}} (\gamma b)^2 \omega, \quad (1)$$

где N_{disl} – плотность дислокаций; b – вектор Бюргерса, для водорода $b = 3,75 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Подгончными параметрами для расчетных кривых служили длина свободного пробега фононов при рассеянии на границах L , параметр рэлеевского рассеяния Γ для каждой концентрации $o\text{-D}_2$ и плотность дислокаций N_{disl} . Теплопроводность образца чистого параводорода, не подвергнутого термоудару, была описана с помощью двух резистивных процессов рассеяния (на границах и фонон-фононного). Для описания теплопроводности после термоудара необходимо было учесть рассеяние фононов дислокациями (формула (1)). После термоудара плотность дислокаций, полученная в результате подгонки, равна $N_{\text{disl}} = 2,9 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$.

При анализе данных для твердых растворов до термоудара, кроме рассеяния на границах и фонон-фононного, учитывалось рэлеевское рассеяние на примесных молекулах. Параметр Γ , харак-

теризующий интенсивность этого рассеяния, был определен для всех образцов, не подвергнутых термоудару. Для образцов после термоудара его значения сохранялись. Экспериментальные зависимости теплопроводности растворов, подвергнутых термоудару, не удается описать с помощью выражения (1), как для чистого параводорода. Эти зависимости можно объяснить ростом вклада, независящего от частоты рассеяния фононов на границах. Результаты подгонки показаны на рис. 2 и 3 сплошными линиями. Подгоночные параметры L , Γ и N_{disl} до и после термоудара представлены в таблице.

Таблица

Параметры, найденные в результате подгонки расчетных кривых к экспериментальным данным. Первая строка для каждой концентрации соответствует теплопроводности образца до термоудара, вторая (sh) – после. Величины N_D рассчитывались с применением выражения (2) в предположении, что $d = 50b$. В столбце $\tau_{b,\text{sh}}^{-1} - \tau_b^{-1}$ для чистого $p\text{-H}_2$ после термоудара приведена скорость релаксации на индивидуальных дислокациях для 2 К

$c_{o\text{-D}_2}$	τ_b^{-1} , 10^6 c^{-1}	L , mm	$\tau_{b,\text{sh}}^{-1} - \tau_b^{-1}$, c^{-1}	N_{disl} , 10^8 см^{-2}	N_D , 10^{11} c^{-2}	Γ
0	1,14	1,18	–	–	–	0
0(sh)	1,14	1,18	$4,27 \cdot 10^5$	2,9	–	0
0,001	3,1	0,433	–	–	–	0,0018
0,001(sh)	4,59	0,292	$1,49 \cdot 10^6$	–	4,11	0,0018
0,05	1,11	1,187	–	–	–	0,0828
0,05(sh)	4,93	0,269	$3,82 \cdot 10^6$	–	4,46	0,0828
0,1	0,642	2,042	–	–	–	0,1737
0,1(sh)	4,48	0,293	$3,838 \cdot 10^6$	–	4,10	0,1737
0,2	0,993	1,294	–	–	–	0,4682
0,2(sh)	10,5	0,122	$9,507 \cdot 10^6$	–	9,82	0,4682

Из проведенного анализа следует, что основная причина отличия кривых теплопроводности растворов $p\text{-H}_2\text{-}o\text{-D}_2$ до и после термоудара связана с механизмом рассеяния, вклад которого пропорционален T^3 . Наблюдается хорошее согласие (см. рис. 3) между расчетными кривыми и экспериментальными данными. Из расчета следует, что после термоудара для примесных образцов интенсивность рассеяния фононов на границах увеличивается в несколько раз (см. таблицу). В общем случае источниками такого рассеяния фононов могут быть как внешние границы образца,

границы кристаллических зерен, так и сгруппированные в регулярные ряды, взаимодействующие друг с другом дислокации (малоугловые границы) [8]. Примесные молекулы дейтерия являются стопорами дислокаций и тем самым стимулируют генерацию дислокаций в кристалле при его деформации. Увеличение интенсивности рассеяния на границах в процессе термоудара примесных образцов можно трактовать как образование новых дислокационных стенок, разделяющих кристалл на большое количество субзерен. Образование малоугловых границ характерно для примесного кристалла в процессе его полигонизации (микрорекристаллизации). Если расстояние d между дислокациями в дислокационной стенке значительно меньше длины волны фонона, то скорость релаксации фононов на таком дефекте не зависит от частоты и будет описываться выражением [14]

$$\tau_{\epsilon}^{-1} = \frac{N_D s(\gamma b)^2}{36d}, \quad (2)$$

где d – расстояние между дислокациями в дислокационной стенке, N_D – эффективная плотность дислокаций. Когда длина волны становится малой по сравнению с расстоянием d , дислокации рассеивают фононы независимо, и выражение (2) переходит в (1), если заменить s на ωd . Для исследованных кристаллов условие достаточно большой длины волны фононов выполняется во всей области существования. Поэтому такой механизм рассеяния фононов вполне вероятен, что и подтверждается результатами проведенного анализа экспериментальных данных.

В таблице приведены вычисленные значения N_D в предположении, что $d = 50b$ (величина, обычно используемая для анализа подобной ситуации [3,8,15]). Величины N_D довольно велики и соответствуют кристаллам, подвергшимся пластической деформации. Следует иметь в виду, что N_D – некоторые эффективные плотности дислокаций в образце, определенные из подгонки экспериментальных данных и связанные с численными коэффициентами, которые определялись в работе [16] для случая рассеяния фононов полем напряжения вокруг изолированной дислокации. В то же время они вполне согласуются с величинами плотностей дислокаций, полученными в экспериментах по пластической деформации нормального водорода [2]. В единственной известной нам работе по рассеянию фононов дислокационной стенкой [17], к сожалению, не приводится выражение для времен релаксации фононов, которое можно было бы использовать для анализа

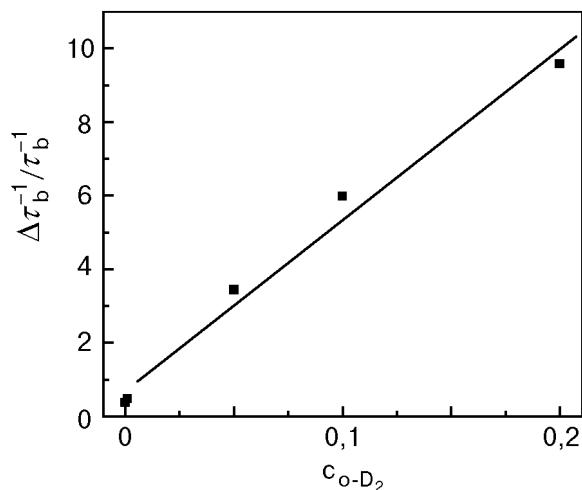


Рис. 4. Концентрационная зависимость относительного изменения интенсивности рассеяния на границах в результате термоудара для растворов $p\text{-H}_2\text{-}o\text{-D}_2$.

экспериментальных результатов по теплопроводности.

В случае чистого параводорода, который является высокопластичным кристаллом, термическая деформация приводит к образованию изолированных дислокаций с плотностью порядка 10^8 см^{-2} . Поскольку примесные молекулы являются стопами дислокаций, дислокационная структура образца зависит от концентрации молекул дейтерия. В случае раствора водорода с дейтерием кристалл становится более жестким и происходит образование малоугловых границ. На рис. 4 представлена зависимость изменения интенсивности граничного рассеяния до и после термоудара от концентрации примеси ортодейтерия. Полученные данные вполне соответствуют линейной зависимости. Вероятно, плотность малоугловых границ прямо пропорциональна концентрации примеси ортодейтерия.

Заметим еще одно различие кристаллов с примесями и без. Плотности дислокаций для чистого кристалла после термоудара соответствуют случаю его упругой деформации. В то же время для образцов с примесями плотность дислокаций свидетельствует о режиме пластической деформации, следовательно, примесь делает кристалл более жестким.

Таким образом, результат воздействия термонапряжений на образец зависит от концентрации примесных молекул дейтерия. В случае образца с минимально возможным содержанием дейтерия (чистый $p\text{-H}_2$) результатом воздействия напряжений является генерация большого количества индивидуальных дислокаций, в случае растворов $\text{H}_2\text{-D}_2$ — увеличение плотности малоугловых границ.

Представленная работа частично поддержана Украинским министерством образования и науки (Проект № 2М/74-2000 в рамках украинско-польского сотрудничества).

Авторы благодарны академику НАН Украины проф. В. Г. Манжелию за постоянный интерес и поддержку этой работы. Мы также благодарны проф. Р. Полю, проф. Х. Мэйеру и докт. К. А. Чишко за полезную дискуссию.

1. Ю. Е. Стеценко, Д. Н. Большуткин, Л. А. Индан, А. А. Худотепляя, *ФТТ* **14**, 187 (1972).
2. Д. Н. Большуткин, Ю. Е. Стеценко, Л. А. Алексеева, *ФТТ* **12**, 151 (1970).
3. А. А. Левченко, Л. П. Межов-Деглин, *ЖЭТФ* **82**, 278 (1982).
4. А. А. Голуб, С. В. Сватко, *ФНТ* **7**, 413 (1981).
5. R. M. Kimber and S. J. Rogers, *J. Phys.* **C6**, 2279 (1973).
6. А. Коттрел, *Теория дислокаций*, А. Л. Ройтбурд (ред.), Москва, Мир (1969).
7. M. Omini and A. Sparavigna, *Phys. Rev.* **B61**, 6677 (2000).
8. V. A. Osipov and S. E. Krasavin, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, L639 (1998).
9. Т. Н. Анцыгина, Б. Я. Городилов, Н. Н. Жолонко, А. И. Кривчиков, В. Г. Манжелей, В. А. Слюсарев, *ФНТ* **18**, 417 (1992).
10. B. Ya. Korolyuk, O. A. Korolyuk, A. I. Krivchikov, and V. G. Manzhelii, *J. Low Temp. Phys.* **119**, 497 (2000).
11. J. Callaway, *Phys. Rev.* **122**, 787 (1961).
12. О. А. Корольюк, Б. Я. Городилов, А. И. Кривчиков, В. В. Дудкин, *ФНТ* **26**, 323 (2000).
13. М. И. Багацкий, И. Я. Минчина, В. Г. Манжелей, П. И. Муромцев, А. И. Кривчиков, В. С. Парбузин, *ФНТ* **16**, 1009 (1990).
14. Б. М. Могилевский, А. Ф. Чудновский, *Теплопроводность полупроводников*, Наука, Москва (1972).
15. Д. Халл, *Введение в дислокации*, В. Н. Быков (ред.), Атомиздат, Москва (1968).
16. P. G. Klemens, *Proc. Phys. Soc.* **A68**, 1113 (1955).
17. К. А. Чишко, *Металлофизика* **7**, 12 (1985).

Phonon scattering by structural defects in solid $p\text{-H}_2$ and $p\text{-H}_2\text{-}o\text{-D}_2$ solutions

O. A. Korolyuk, B. Ya. Gorodilov, A. I. Krivchikov,
A. V. Raenko, and A. Jezowski

The influence of structural defects on thermal conductivity in parahydrogen crystals and parahydrogen-orthodeuterium solutions has been studied. In the crystals studied the defects were generated by a thermal shock. The temperature dependences of the thermal conductivity are analyzed within the Callaway timerelaxation model in the Debye approximation of the phonon spectrum taking into account the phonon-phonon scattering, the Rayleigh scattering by isotropic defects and structural defects of the dislocation and low-angle boundary type. It is found

that the effect of thermal shock on the sample is dependent on the deuterium concentration. Pure parahydrogen displays an increase in the density of individual dislocations, while the parahydrogen-orthodeuterium solutions exhibit an increase in the

density of low-angle boundaries. The variation of the density of low-angle boundaries in the solutions exposed to thermal shock is linearly dependent on the orthodeuterium concentration.