

## К ВОПРОСУ О СВЕРХПРОВОДИМОСТИ В СИСТЕМЕ НАТРИЙ – АММИАК

*И. М. Дмитренко, И. С. Щеткин*

Исследовано электросопротивление натрий-аммиачных растворов с концентрациями 1 – 12 ат. % Na в интервале температур 20 – 240°K. Результаты позволяют высказать предложение о возможной сверхпроводимости в этой системе.

Неоднократное обращение с точки зрения возможной сверхпроводимости [1, 2] к системе натрий – аммиак, в которой обнаружены ано-

мально низкие значения сопротивления [3 – 5], ставит ее в ряд наиболее перспективных в этом отношении систем. Однако, из-за недостатка экспериментальных фактов вопрос о сверхпроводимости в натрий-аммиачных растворах остался открытым.

В настоящей работе приведены результаты исследования электросопротивления натрий-аммиачных растворов с концентрациями 1 – 12 ат. % Na в интервале температур 20 – 80, 78 – 240 и 20 – 240°K. Измерениям подверглись около 300 образцов с различной геометрией; образцы, замороженные в капиллярах и между покровными стеклами.

Температурная зависимость сопротивления для концентрации 3,2% Na представлена на рис. 1. Аналогичные кривые получены и для других составов<sup>1)</sup>.

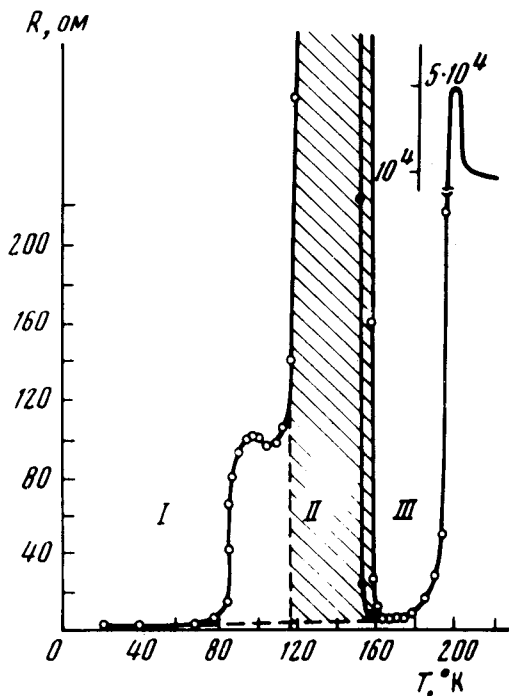


Рис. 1. Температурная зависимость электросопротивления раствора с концентрацией 3,2 ат. % Na: o – измерения при нагреве; Δ – измерения при медленном охлаждении

В области 20 – 80°K сопротивление очень медленно повышается с температурой. Вблизи азотной точки наблюдается резкое увеличение сопротивления (примерно на два порядка) с выходом на плато. При дальнейшем повышении температуры образцы переходят в диэлектрическую фазу, которая охватывает интервал 120 – 160°K (II). Выше 160°K вновь осуществляется переход в проводящее состояние (III). Максимум сопротивления при 195°K связан с переходом образца в жидкую фазу.

Отметим, что в области температур I и III температурная зависимость сопротивления описывается единой функцией

$$R(T) \sim A \exp[-aT_0/T], \quad (1)$$

<sup>1)</sup> В настоящей работе в основном обсуждается концентрационный интервал 2,5 ÷ 3,2 ат. % Na. Детали экспериментов и описание остальных составов будут представлены в другом месте.

где  $A$  — предэкспоненциальный множитель  $\sim 10^4$ , константа  $\sigma \sim 3$  и  $T_0$  — некая температура, соответствующая в нашем случае  $\sim 190^\circ\text{K}$ . Это позволяет предположить, что состояния I и III идентичны и при отсутствии диэлектрической фазы в интервале II можно ожидать поведение сопротивления подобно изображенному пунктиром на рис. 1.

При медленном охлаждении от  $165^\circ\text{K}$  кривая температурной зависимости сопротивления необратима: с некоторым переохлаждением (треугольные значки на рис. 1) наступает диэлектрическая фаза, которая и сохраняется до азотных температур<sup>1)</sup>.

Характерно, что все фазовые превращения, отмеченные в наших экспериментах, вызваны незначительными добавками натрия ( $\sim 2-3\%$ ). В чистом аммиаке отсутствуют какие-либо переходы.

В некоторых опытах при замораживании в азот абсолютная величина удельного эффективного сопротивления  $\rho^*$ , рассчитанного на количество участвующего в образце натрия, т. е. в предположении, что весь натрий выпал в единую металлическую нить, оказывается очень малой (см. таблицу).

| Состав %, Na     |                       | 1         | 2                 | 2,5                 | 3,2               | 7,5               | 12        |
|------------------|-----------------------|-----------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-----------|
| $\rho^*$ , ом·см | Образцы из пластин    | $10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ | $10^{-7} - 10^{-8}$ | $10^{-8}$         | $5 \cdot 10^{-6}$ | $10^{-5}$ |
|                  | Образцы из капилляров | $10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ | $10^{-7}$           | $2 \cdot 10^{-8}$ | $4 \cdot 10^{-6}$ | $10^{-5}$ |

Аномально низкие ( $10^{-7} - 10^{-8}$ ) и независящие от геометрии образца зафиксированы сопротивления в области концентраций  $2,5 - 3,2\%$  Na. Для сравнения укажем, что эта величина для таких первоклассных проводников как медь и натрий металлический при  $100^\circ\text{K}$  составляет  $10^{-5} - 10^{-6}$  ом·см. Следовательно наблюдаемые значения сопротивления нельзя объяснить как выпадением всего натрия в одну металлическую нить, (кроме того, что вообще трудно представить себе этот процесс) так и в рамках обычных механизмов проводимости [5].

Дополнительная информация, проливающая свет на причину низких сопротивлений, получена из экспериментов, выполненных при азотных температурах. Было замечено, что при быстром замораживании в азот сопротивление в начальный момент времени нельзя зафиксировать нашей аппаратурой (потенциометры Р-348). С течением времени сопротивление образца, находящегося при той же температуре, резко увеличивается и через  $20 - 25$  мин достигает насыщения (рис. 2). Экспериментальные точки достаточно хорошо укладываются на прямую линию, свидетельствуя об экспоненциальной зависимости сопротивления от времени

$$R(t) = B \exp[-bt_0/t], \quad (2)$$

<sup>1)</sup> Превращение при  $165^\circ\text{K}$  сопровождается выделением скрытой теплоты перехода.

где множитель  $B \sim 10^2$ ,  $b \sim 1,2$ ,  $t_0$  — время выхода на насыщение  $\sim 25$  мин. Экстраполяция зависимости  $R(t)$  к моменту времени  $t = 0$  дает значение  $R(0) = 0$ . Действительно, даже при достаточно грубой графической экстраполяции кривой рис. 2 получаем сопротивление  $\rho^* < 10^{-9}$  ом·см.

По нашему мнению, для объяснения столь малых сопротивлений можно предположить наличие сверхпроводимости в системе  $\text{Na}-\text{NH}_3$ . Из одномерной сверхпроводимости следует [2], что в результате флуктуаций, разрушающих дальний порядок, в таких системах может возникнуть некоторое сопротивление.

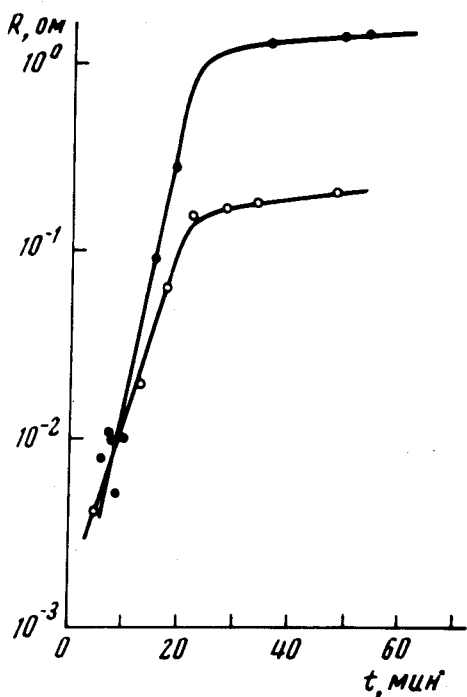


Рис. 2. Зависимость сопротивления от времени для  $\text{Na}-\text{NH}_3$  с концентрацией 3,2 ат. % Na. Две кривые соответствуют двум различным опытам

Временную зависимость можно понять, исходя из неравновесности изучаемой системы. Возникающая в начальный период времени сверхпроводимость разрушается с течением времени в процессе релаксации системы. Аналогичная ситуация рассмотрена в работе [6]. Однако, оценки времени релаксации [6] дают величину  $\tau \sim 10^{-5}$  сек, в то время как в наших экспериментах  $t_0 \sim 20$  мин.

Экспоненциальный рост сопротивления со временем объясняет противоречивость данных, полученных другими авторами: в зависимости от момента времени, с которого начинались измерения, исследователи получали различные значения физических величин. Отсюда, например, из ста опытов, в лучшем случае, в одном — двух фиксировались низкие значения сопротивления и только в двух работах [3, 4] наблюдались "незатухающие" токи, существовавшие в течение 1 — 2 мин. Сравнительно короткое время жизни персистирующих токов следует также из зависимости (2). Если взять оценки величины сопротивления, полученные в таких экспериментах  $\rho \sim 10^{-12} - 10^{-13}$  ом·см и наши значения  $B, b, t_0$ , то время существования персистирующих токов оказывается около 1 мин. Отсюда видно, как легко потерять эффект задержкой нача-

ла измерения. Это, в свою очередь, объясняет отсутствие однозначного ответа на вопрос о сверхпроводимости в натрий-аммиачных растворах. Авторы благодарны Б.И.Веркину и В.А.Слюсареву за интерес к работе и полезные обсуждения.

Поступила в редакцию  
30 августа 1973 г.

### Литература

- [ 1 ] В.Л.Гинзбург. УФН, 101, 189, 1970.
  - [ 2 ] В.А.Слюсарев, И.А.Буракович. Препринт, ФТИНТ, 1972.
  - [ 3 ] R. A. Ogg. Phys. Rev., 69, 243, 544, 559, 1946.
  - [ 4 ] J. W. Hodgins. Phys. Rev., 69, 568, 1946.
  - [ 5 ] Б.И.Веркин, Б.Г.Лазарев, В.И.Хоткевич. Труды физич. отд. ф.-м. ф-та ХГУ, 3, 1952.
  - [ 6 ] Д.А.Киржниц, Ю.В.Копаев. Письма в ЖЭТФ, 17, 379, 1973.
-