

К. А. ТУМАНОВ, член-корреспондент АН СССР А. И. ШАЛЬНИКОВ
и Ю. В. ШАРВИН

К ВОПРОСУ О СВЕРХПРОВОДИМОСТИ РАСТВОРОВ НАТРИЯ В АММИАКЕ

В марте — июле 1946 г. были опубликованы краткие сообщения Р. Огга (¹, ²) об открытой им сверхпроводимости растворов натрия в аммиаке, наблюдающейся в области температур 90—190° К. Таким образом, температуры, указываемые им, на целый порядок выше температур, при которых обычно наблюдается сверхпроводимость чистых металлов и сплавов. Концентрации растворов, применявшихся Оггом, лежали в интервале от 0,5 *N* до 2 *N*. В этой области концентраций при понижении температуры имеет место явление разделения раствора на две фазы с различной концентрацией натрия, отличающиеся по цвету. Наивысшую температуру разделения на две фазы, равную —41,6° С (³), имеет раствор с концентрацией в 1,7 *N*. Как указывает Огг, необходимо настолько быстро перевести раствор в твердое состояние, чтобы разделение на две фазы (по крайней мере видимое) не имело места. При таком быстром охлаждении сопротивление затвердевшего раствора падает до значений порядка десятков ом, по сравнению с десятками тысяч ом сопротивления раствора в жидком состоянии. В этом падении сопротивления Огг усматривает указание на сверхпроводимость растворов, относя остаточное сопротивление за счет плохих контактов, возникающих благодаря растрескиванию при затвердевании. Надо отметить, впрочем, что наблюдавшееся в опытах Огга * малое значение сопротивления у затвердевших растворов не меньше того сопротивления, которое имел бы металлический натрий, если бы он выпал целиком из раствора, образовав проводящий канал. Судя по виду капилляров с затвердевшим раствором, выделения натрия на стенках обычно наблюдается.

Для того чтобы доказать, что затвердевший раствор натрия в аммиаке сверхпроводящ, Огг предпринял опыт, состоявший в том, что тонкий слой раствора, заключенный между двумя покровными стеклышками, скрепленными посередине, и образовывавший, таким образом, кольцо, погружался в дюар с жидким кислородом, находившийся в магнитном поле порядка 1500 эрстедт. Затем образец вынимался из магнитного поля, и в другом дюаре с жидким кислородом измерялся его магнитный момент индукционным методом. Огг проделал около 200 опытов, причем лишь в 7 случаях были наблюдаемы отклонения гальванометра, позволявшие предполагать, что в кольце циркулировал ток. Поле, создаваемое этим током вблизи кольца, не превышало 1—2 эрстедт. Эффект исчезал сам собою в течение 1—2 мин. Если интерпретировать этот результат как доказательство наличия тока, то нужно предположить, что сопротивление контура по порядку величины не превосходит 10⁻¹³ ома.

* Подтвержденное в других работах (⁴), а также в наших экспериментах.

Нами были предприняты эксперименты с целью проверки результатов Огга.

Измерение сопротивления раствора не дает устойчивых результатов, так же как и опыты с кольцевыми образцами, замороженными в магнитном поле. Огг объясняет это растрескиванием, которое почти всегда имеет место. Бурс, Кук, Понтиус и Земанский⁽⁵⁾ проверили опыты Огга и получили результаты, указывавшие на отсутствие эффекта. Однако возможность растрескивания, которое в этих опытах не было исключено, делает их неубедительными. Поэтому нами был применен метод, при котором влияние растрескивания становится несущественным. Мы замораживали раствор в отсутствии магнитного поля, а измерения магнитного момента производили в магнитном поле. При этом несущественно, состоит ли образец из одного куска или из отдельных зерен. Если проводимость вещества настолько велика, как указывает Огг, то в течение первых минут после включения поля образец должен иметь магнитный момент благодаря индуцированию в каждом из зерен медленно затухающих токов. Если же образец сверхпроводящий в обычном смысле, то момент должен сохраняться неограниченное время.

Растворы натрия в аммиаке с концентрациями 1,5 N и 1 N приготавливались в условиях, исключавших возможность попадания влаги и кислорода. Выдерживая полученный раствор в спиртовой ванне в нужном интервале температур, мы убеждались в том, что разделение на две фазы действительно имеет место. Повышая затем температуру ванны примерно до $-35^{\circ}C$, мы приводили раствор в состояние, при котором граница между фазами пропадала, после чего приступали к самому эксперименту. Для того чтобы быстро перевести этот раствор в твердое состояние, мы пользовались следующим приемом. Медный стержень, охлажденный в жидком азоте, быстро погружался в раствор. На нем мгновенно образовывалась однородная темносиняя твердая корка толщиной около 0,5 мм, которая затем соскребалась со стержня в дюар с жидким азотом. Затем в этом же дюаре обломки корки собирались в пробирку. Мы полагаем, что быстрота охлаждения раствора в этих экспериментах превышала ту, которая получалась при замораживании раствора в стеклянных капиллярах жидким воздухом или азотом, как делали Огг и другие, так как в этих условиях охлаждение несомненно происходило через рубашку из газообразного воздуха или азота. Для изучения сверхпроводящих свойств мы использовали устройство, состоявшее из катушки, создававшей однородное магнитное поле, внутри которой в дюаре с жидким азотом находился каркас с двумя катушками, каждая из которых имела 12 000 витков и сопротивление которых в жидком азоте равнялось 400 см. Катушки были соединены последовательно навстречу друг другу, скомпенсированы и присоединены к короткопериодному гальванометру с фотореле. Пробирка с веществом помещалась внутри каркаса в электростатической защите и с помощью пружинного маятника приводилась в колебания с частотой, близкой к резонансной частоте гальванометра. Чувствительность установки составляла $5 \cdot 10^4$ мм шкалы на 1 абс. един. магнитного момента. Другими словами, в поле 15 эрстедт мы могли заметить $0,1 \text{ мм}^3$ сверхпроводника. Наши наблюдения при разных величинах подмагничивающего поля от земного до 150 эрстедт показали, что в приготовленных нами образцах содержание сверхпроводящей фазы не превышало 0,1%.

Мы хотим указать здесь на существенное различие между образцами, получаемыми в стеклянных оболочках, и образцами, полученными нашим методом. При замораживании растворов в стеклянных оболочках на стенках оседает пленка с белым металлическим блеском, в то время как мы имели дело с однородной темносиней стеклооб-

разной массой. Возможно, что аномалии, наблюдаемые Оггом, связаны с наличием поверхностной пленки. В связи с этим любопытно отметить, что один из нас⁽⁶⁾, изучая тонкие пленки из сверхпроводящих металлов, полученных конденсацией в вакууме в условиях, исключавших возможность кристаллизации, наблюдал аномальное повышение критической температуры, составлявшее, например, для олова 1°K . Это повышение T_k приписывалось тому факту, что атомы полученного „аморфного“ металла в среднем находятся друг от друга на расстоянии, несколько превышающем обычное расстояние в кристаллической решетке металла. Иными словами, сверхпроводящий металл оказывается как бы подвергнутым однородному механическому растяжению, при котором, как известно, всегда наблюдается повышение T_k . Нельзя считать исключенным, что аномально высокие значения T_k у сплавов на NbN, NbH, представляющих собой как бы сплав металла с газом, также связаны с этим обстоятельством. Не является ли это также причиной наблюдаемого Оггом явления? Возможно, что образующаяся на стекле пленка из натрия в такой большой степени насыщена газом, что даже натрий, сверхпроводимость которого не установлена вплоть до температуры $1,23^\circ\text{K}$, становится в конечном счете сверхпроводником.

Во время выполнения настоящей работы нам стала известна краткая заметка Даунта, Дезира, Мендельсона и Берча⁽⁴⁾, где авторы, не приводя цифр, также излагают отрицательные результаты, полученные методом, повидимому, подобным нашему.

Мы весьма признательны В. А. Плескову за ряд ценных указаний по методике приготовления растворов.

Институт физических проблем
Академии Наук СССР

Поступило
13 II 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. A. Ogg, J. Phys. Rev., **69**, 243 (1946). ² R. A. Ogg, J. Phys. Rev., **70**, 93 (1946). ³ C. Krauss and W. Lucasse, J. Am. Chem. Soc., **44**, 1949 (1922). ⁴ J. G. Daunt, M. Desirant, K. Mendelsson and A. J. Birch, Phys. Rev. **70**, 212 (1946). ⁵ H. A. Boorse, D. B. Cook, R. B. Pontius and M. W. Zemansky, Phys. Rev., **70**, 92 (1946). ⁶ А. И. Шальников, ЖЭТФ, **10**, 630 (1940) Nature, **142**, 74 (1938).