

НЕОБЫЧНЫЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ОЛОВЯННЫХ НИТЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗАКАЛКОЙ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

В.А.Фролов

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина*

Установлено, что оловянные нити, полученные быстрым вытягиванием капельки расплавленного олова в стеклянной оболочке, имеют либо стабильную кристаллическую структуру белого олова (β -Sn), либо метастабильную структуру с аномальными резистивными и сверхпроводящими свойствами. Резистивная аномалия выражена в ином, чем у β -Sn, температурном ходе удельного электросопротивления $\rho(T)$, который может быть как металлическим, так и полупроводниковым. При этом величина $\rho_{\text{ост}} = \rho_{4.2} / \rho_{300}$ варьируется от образца к образцу в пределах от $\approx 10^{-2}$ до $\approx 10^1$. Интервал n-s-переходов аномальных образцов в десятки раз шире, чем у β -Sn, их расчетные «критические» магнитные поля, вычисленные по правилу Сильсби, в сотни раз меньше, чем у нитей из β -Sn, а резистивность при n-s-переходе исчезает немоноотонным образом, начиная с некоторых индивидуальных плотностей транспортного тока. Качественно такие свойства может иметь нить, состоящая из метастабильной несверхпроводящей матрицы, в которую вкраплены частички β -Sn.

ВВЕДЕНИЕ

Специальные методы, применяемые либо во время затвердевания одной из более высокотемпературных фаз (конденсация паров на холодную подложку, эпитаксиальный рост, закалка из жидкой фазы и т.п.), либо используемые для обработки твердого металла (закалка, деформирование и т.п.), приводят к образованию в образцах особых структур, физические свойства которых, в частности сверхпроводящие (s), оказываются совершенно не похожими на те, что получаются без подобных приемов. Например, медленно закристаллизовавшийся галлий (α -Ga) имеет стабильную кристаллическую структуру и является сверхпроводником I-го рода (мягким) с обратимой кривой намагничивания, параболической зависимостью $H_c(T)$, подчинением правилу Сильсби для величины критического тока. Его T_c равна 1,08 К. Ситуация коренным образом меняется, если применить такой специфический прием, как распыление паров Ga в спиртовой раствор олеата натрия [1]. Тогда образуются две метастабильные кристаллические модификации β -Ga и γ -Ga с более высокими критическими температурами ($T_{c\beta} = 6$ К и $T_{c\gamma} = 7,6$ К), являющиеся сверхпроводниками II рода (жесткими).

Более распространено получение необычных свойств объекта конденсацией паров металла при низких температурах ($\sim 4,2$ К) [2]. Методическая привлекательность этого приема предопределена особенностью взаимодействия атомов металла в столкновениях с холодной подложкой – они мгновенно к ней «примерзают», в результате чего структура напыленной пленки предельно разупорядочена. Сравним сверхпроводящие свойства такой пленки в случае, скажем, олова со свойствами олова, медленно закристаллизовавшегося в массивный образец (β -Sn). Последнее – это мягкий сверхпроводник, его $T_c = 3,72$ К, зависимость $H_c(T)$ – парабола с производной dH_c/dT в районе, скажем, 3 К, составляющей ~ 150 эрс/град [3]. В противополож-

ность этому напыленное на кварц при 4,2 К олово [4] – это сверхпроводник II рода, его $T_c = 4,7$ К, второе критическое поле H_{c2} возрастает с понижением температуры не по параболе, а линейно, при этом dH_{c2}/dT в районе 3 К составляет около 1380 эрс/град, само H_{c2} также примерно в 10 раз превышает H_c массивного β -Sn [4]. Как установлено в [4] повышение T_c и изменение типа сверхпроводимости с мягкого на жесткий происходит вследствие уменьшения длины свободного пробега электронов. Уместно отметить, что направление от «мягкого к жесткому», по-видимому, является правилом в подобных процессах.

Недавно нами доложено [5], что при закалке расплава олова в стекле в малом числе случаев олово затвердевает в некую метастабильную структуру, обратившую на себя внимание необычными сверхпроводящими свойствами. Самым удивительным оказалось их кажущееся сильное смягчение по сравнению с β -Sn, т.е. спецприем привел к противоположному, чем можно было бы ожидать, результату, сделав сверхпроводимость не жесткой, а, как бы, более мягкой.

Возникает вопрос не является ли наблюдаемая в [5] структура неизвестной аллотропической модификацией олова? Дело в том, что начиная с 1880 г. [6], ведется дискуссия о существовании его третьей аллотропической модификации, так называемом γ -Sn, помимо хорошо известных серого (α) и белого (β). В пользу ее существования свидетельствуют такие экспериментальные факты, как скачкообразное изменение проводимости, энтальпии, плотности и др. физических свойств при температурах 160...170 °С [6], а также наблюдаемый в прямых кристаллографических измерениях [7] скачок постоянной решетки **a** на незначительную величину в той же температурной области при одновременном плавном изменении постоянной **b**. С другой стороны, эти данные оспариваются [6], а само существование γ -фазы подвергается сомнению.

В этой же связи уместно напомнить о результатах по электрохимическому восстановлению олова из соединения SnCl_2 [8, 9]. В этих работах показано, что в присутствии Al или Mn олово восстанавливается в никогда ранее не наблюдававшихся кристаллических модификациях, представляющих собой два семейства кристаллических структур, близких, но не идентичных структурам α - и β -олова. Эти семейства α_n -Sn и β_n -Sn, где $n=1,2,3\dots$, как и нити в [5] метастабильны и со временем отжигаются в α - и β -фазы. Их электрические и сверхпроводящие свойства не исследовались, поэтому не следовало бы отвергать возможность образования чего-то подобного во время затвердевания олова в наших экспериментах.

Последнее, о чем хотелось бы сказать, обосновывая актуальность данной публикации, это указать на прецедент, когда обнаружение необычных сверхпроводящих свойств послужило указанием на возможное полиморфное превращение, что напоминает ситуацию с оловянными нитями. Речь идет о работе [10], где показано, что деформирование α -ртути растяжением при 4,2 К переводит ее в γ -модификацию, которая имеет более низкую T_c ($T_{c\gamma}=3,74$ К) по сравнению как с α -ртутью ($T_{c\alpha}=4,153$ К), так и с β -ртутью ($T_{c\beta}=3,949$ К) и, кроме того, проявляет свойства сверхпроводника II рода, в то время как α и β фазы - это сверхпроводники I рода.

В излагаемой работе описана методика приготовления нитевидных образцов, все наблюдаемые аномалии, а также предполагаемая их трактовка.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Приготовление образцов. Навеска олова объемом в несколько мм^3 вкладывалась в центральную часть стеклянной трубки диаметром несколько миллиметров и запаивалась на газовой горелке с двух концов, оказываясь в стеклянном шарике. Синхронно вращая концы трубки, велся нагрев шарика до расплавления металла и далее до необходимой степени размягчения стекла. Момент готовности стекла к растяжению определялся визуально по приобретаемой им пластичности, которая должна быть достаточной, чтобы рывком за один конец трубки вытянуть шарик в тончайшую нить длиной в несколько метров. Обращаем внимание на сильное различие температуры плавления олова ($T_{\text{пл}}=231,9^\circ\text{C}$) и температуры достаточного размягчения стекла ($500\dots 600^\circ\text{C}$), из-за чего олово перед рывком оказывалось перегретым на несколько сотен градусов относительно его $T_{\text{пл}}$. В конце рывка вначале затвердевала стеклянная нить и только после этого - находящееся внутри капилляра олово. Как будет видно из дальнейшего, затвердевание олова при такой процедуре происходило не единообразно, что, повидимому, связано с манипуляционной невоспроизводимостью методики, которую можно считать разновидностью закалки из жидкой фазы.

Для экспериментирования с нитями стекло стравливалось в HFt, нити промывались в воде и их отрезки длиной около 20 мм монтировались на плату, которая размещалась в медном стаканчике, пред-

назначенном для погружения в жидкий He. Часть образцов отжигалась в течение нескольких часов при 100°C . Диаметр получавшихся нитей варьировался в диапазоне от нескольких сотых долей миллиметра до нескольких десятых. Медный стакан служил для выравнивания температуры (T) нити по длине, а также для изоляции ее от пузырьков газа, идущих со дна и стенок дьюара, которые, в противоположном случае, полностью искажают электродинамическую картину. Соотношение длины образца и диаметра обеспечивало хорошее приближение к бесконечно длинному цилиндру. Токосы и потенциальные подводы припаивались по 2-х точечной схеме сплавом Вуда, который при 4,2 К сверхпроводит.

Перед погружением образца в He при комнатной температуре измерялся диаметр нити и ее электросопротивление (R_{300}). В He снова измерялось ее электросопротивление ($R_{4,2}$) и вычислялось остаточное отношение удельных электросопротивлений $\rho_{\text{ост}} \equiv \rho_{4,2}/\rho_{300} = R_{4,2}/R_{300}$. В дальнейшем поведение этой величины во времени являлось критерием стабильности состояния.

Эксперимент состоял в автоматической записи при помощи самописца ПДП4-002 разности потенциалов U на концах нити, которая создавалась протекающим через нее малым транспортным током I , при квазиравномерном понижении температуры гелиевой ванны со скоростью $v=dT/dt \sim 10^{-3}\dots 10^{-4}$ град/мин, начиная с $4,2^\circ\text{K}$ и до полного исчезновения электросопротивления. Контроль за изменением температуры велся по давлению насыщенных паров He в криостате, которое фиксировалось на потенциограммах $U(t)$, t -время. Земное магнитное поле было скомпенсировано в 100 раз. Имелась возможность создавать в образце продольное магнитное поле H_z , z -ось образца.

Исследовалось олово марки ЧДА Свердловского завода химических реактивов, массивные образцы из которого имеют $\rho_{\text{ост}}=3 \times 10^{-3}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Все полученные вышеописанным способом и затем отожженные при 100°C образцы по резистивным и сверхпроводящим характеристикам идентифицируются как белое олово. Если судить по тем же критериям, подавляющая часть неотжигавшихся образцов также закристаллизовывалась в β -модификацию. Образцы этой группы (сравнения) имели $\rho_{\text{ост}}=3 \times 10^{-3}$, у них был резкий шириной $\sim 10^{-3}\text{K}$ сверхпроводящий переход, $T_c=3,72$ К и $dH/dT \approx 150$ эрс/град вблизи T_c [3]. Их свойства со временем не изменялись, что вначале воспринималось, как само собой разумеющееся. Пример n - s перехода образца из группы сравнения показан на рис.1. Он выглядит в данном масштабе вертикальным скачком, хотя на самом деле интервал перехода конечен и равен $\approx 9 \times 10^{-4}$ К.

Из образцов, не отжигавшихся при 100°C , небольшая доля проявляла ряд резистивных и сверх-

проводящих аномалий (около 20 аномальных образцов).

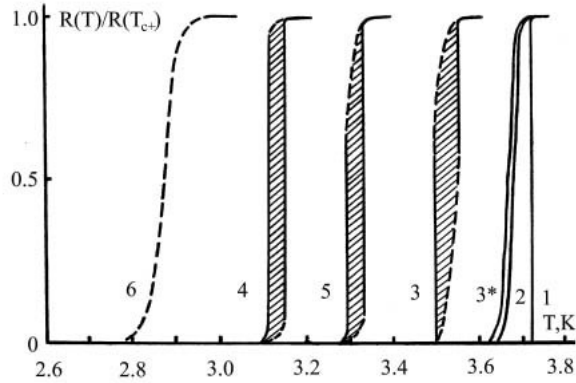


Рис. 1. Сверхпроводящие переходы различных образцов: кривая 1 - образец β -Sn, $\rho_{ост} = 3 \times 10^{-3}$, $d = 0.4$ мм, $I = 200$ мА, $H_1 = 1.8$ эрс, $H_2 = 0$; кривая 2 - аномальный образец αn -Sn(Me) с проводимостью металлического типа, первое охлаждение, $\rho_{ост} = 1.2 \times 10^{-2}$, $d = 0.08$ мм, $I = 0.6$ мА, $H_1 = 0.03$ эрс, $H_2 = 0$; кривая 3 - αn -Sn(Me), первое охлаждение, $I = 3.2$ мА, $H_1 = 0.1$ бэрс, $H_2 = 0$; кривая 3* - αn -Sn(Me), второе охлаждение, $\rho_{ост} = 1.2 \times 10^{-2}$, $I = 3.2$ мА, $H_1 = 0.16$ эрс, $H_2 = 0$; кривая 4 - αn -Sn(Me), первое охлаждение, $I = 3.9$ мА, $H_1 = 0.195$ эрс, $H_2 = 0.35$ эрс, $(H_1^2 + H_2^2)^{1/2} = 0.4$ эрс; кривая 5 - αn -Sn(Me), второе охлаждение, $I = 8$ мА, $H_1 = 0.4$ эрс, $H_2 = 0$; кривая 6 - αn -Sn(S), аномальный образец с проводимостью полупроводникового типа, $\rho_{ост} \approx 15$, $d = 0.065$ мм, $I = 0.1$ мА, $H_1 = 0.0061$ эрс, $H_2 = 0$. Заштрихованы области, в которых переход происходит немонотонным образом (рис. 2, 3, 4). По ординате отложено отношение электросопротивления при данной температуре $R(T)$, отнесенное к электросопротивлению чуть выше начала перехода $R(T_{c+})$

1. Общей особенностью аномальных образцов является метастабильность состояния, проявляющаяся в изменении со временем величины $\rho_{ост}$. Как правило, после первого отогрева до комнатной температуры $\rho_{ост}$ (измеренное при повторном охлаждении), принимало значение, характерное для белого олова и в дальнейшем оставалось неизменным. Эксперимент обычно проводился сразу после приготовления образца, поэтому данных о времени стабильности состояния при комнатной температуре до охлаждения нет, кроме одного случая, когда два образца пролежали при 300 К трое суток и в первом охлаждении до 4,2 К оказались аномальны. Правда, это были образцы с $\rho_{ост} \approx 15$.

2. Второй особенностью аномальных образцов является значительно большее $\rho_{ост}$ по сравнению с белым оловом. У большинства оно варьировалось в диапазоне от 1.23×10^{-2} до 1.5×10^{-1} (сравни с $\rho_{ост} = 3 \times 10^{-3}$). Два образца имели $\rho_{ост} = 15.7$ и 14.7 , что может быть объяснено только полупроводниковым ходом $\rho(T)$ от комнаты до гелия. Что касается ρ_{300} , то в первом приближении оно совпадало с табличным значением для β -олова.

3. Сверхпроводящие переходы аномальных образцов резко отличаются от n - s -переходов β -олова как видом кривой перехода, так и величинами маг-

нитных полей транспортного тока, при которых на образце заканчивает (начинает) регистрироваться электросопротивление. На рис.1 приведены n - s -потенциограммы одного из аномальных образцов с проводимостью металлического типа αn -Sn(Me). Этот образец интересен тем, что будучи отогрет и выдержан при 300 °К в течение недели, показал примерно первоначальное значение $\rho_{ост} = 1.2 \times 10^{-2}$ и только после следующего термоциклирования отжегся до $\rho_{ост} = 3 \times 10^{-3}$. Как видно, ширина сверхпроводящих переходов составляет $\approx 5 \times 10^{-2}$ К, что в десятки раз превосходит аналогичную величину для β -Sn. Этот факт не удается объяснить ни магнитным полем измерительного тока – действительно, по сравнению с полем в β -Sn оно почти в 100 раз меньше, ни в несколько раз меньшим диаметром - образец, безусловно, макроскопичен. Причина, таким образом, кроется в его состоянии.

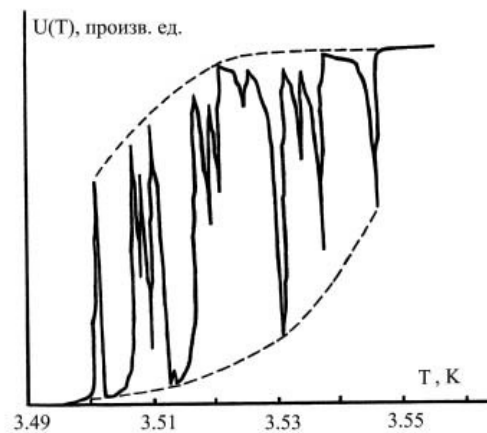


Рис.2. Подробное изображение кривой 3 из рис. 1

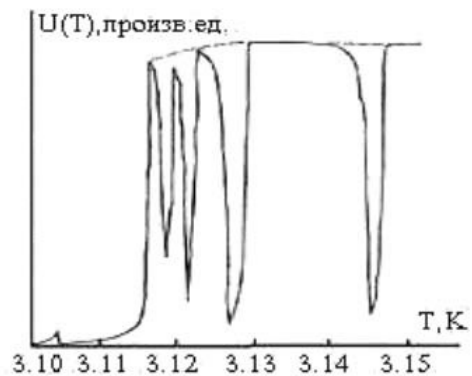


Рис. 3. Подробное изображение кривой 4 из рис. 1

Следующее очевидное отличие это немонотонность сверхпроводящего перехода, которая в данном случае – кривая 3 - наблюдается начиная с измерительных токов $I = 2 \times 10^{-3}$ А, что соответствует плотности тока $J \approx 4 \times 10^{-1}$ А \times мм⁻². В этой связи обращаем внимание на кривые 3 и 3* рис.1, снятые в одинаковых электродинамических условиях на одном и том же образце с разной историей. Разница между ними в том, кривая 3* снята при повторном охлаждении образца, т.е. образца, как можно предположить, со слегка отжегшейся структурой. При этом немонотонности исчезли, а кривая явно сдвинулась в направлении T_c белого олова. При по-

вышении плотности тока переход снова становился немонотонным (см. рис.1, кривая 5). В белом олове, как ни увеличивать J , переход остается почти вертикальным скачком при все более низких T (на рис. не показано).

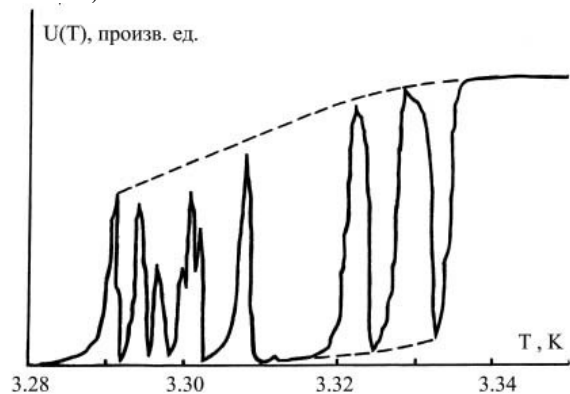


Рис. 4. Подробное изображение кривой 5 из рис. 1

Из этих данных можно получить величины магнитного поля транспортного тока на поверхности образца, при которых в образце появляется (исчезает) электросопротивление при данной температуре, так сказать, «критическое поле нити» по Сильсби. Будем обозначать их H_c^* : $H_c^* = 2\pi a I_c$, где a - радиус нити, I_c - транспортный ток при данной T .

(При этом мы не интересуемся механизмами, ответственными за резистивность).

Поскольку мы имеем дело с двумя различными образцами – свежим и слегка отжигшимся, - то анализируем отдельно кривые 2,3,4 рис.1, относящиеся к первому образцу, и кривые 3*, 5, относящиеся ко второму. Из первой и второй групп графиков определяем температуры полного исчезновения электросопротивления для каждой пары значений I , H_z . Далее рассчитываем магнитные поля тока на поверхности нитей. Получаем три пары искомых параметров для свежего образца А ($T=3,65$ К, $H_z=0,03$ эрс), В ($T=3,5$ К, $H_z=0,16$ эрс), С [$T=3,11$ К, $H_z=(H_1^2+H_2^2)^{1/2}=0,4$ эрс] и две пары для отжигшегося: D ($T=3,62$ К, $H_z=0,16$ эрс), E ($T=3,28$ К, $H_z=0,4$ эрс)

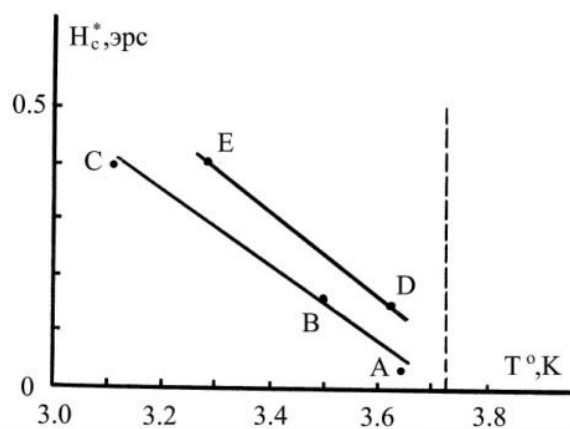


Рис. 5. Зависимость от температуры величины H_c^* для $ap-Sn(Me)$: ABC - первое охлаждение, DE - второе охлаждение, штриховая линия - данные [3] для зависимости $H_c(T)$ для белого олова

Прямые ABC и DE (рис. 5) - линейные приближения зависимости величины H_c^* от температуры T для рассматриваемых образцов в соответствующем температурном интервале. Для сравнения на том же рисунке штриховой линией проведен участок кривой $H_c(T)$ для $\beta-Sn$ по данным [3]. Прямая ABC имеет наклон $\Delta H_c^*/\Delta T \approx 0,6$ эрс/град между $T=3,5$ и $3,11$ К. Это в 250 раз меньше, чем $dH_c/dT \approx 150$ эрс/град для $\beta-Sn$ [3]. Для другого образца $\Delta H_c^*/\Delta T = 0,66$ эрс/град, что тоже очень мало, хотя и сдвинулось в сторону $\beta-Sn$. Линейная экстраполяция приближенной зависимости $H_c^*(T)$ в $H_c^*=0$ дает значение, близкое к T_c белого олова.

Мы хотим еще раз специально подчеркнуть, хотя выше это несколько раз делалось неявным образом, что расчетная величина H_c^* никоим образом не относится к олову, как химическому элементу. Она лишь указывает при каких магнитных полях у нити с данным током появляется электросопротивление при данной температуре.

Как уже говорилось, наряду с аномальными образцами, имевшими металлический ход $\rho(T)$, были получены два образца, у которых $\rho_{ост}$ было на три порядка больше ($\rho_{ост} = 15,7$ и $14,7$) - $ap-Sn(S)$. Сверхпроводящий переход одного из них изображен на рис.1, кривая 6. Температура полного исчезновения его электросопротивления удивительно низка и лежит между $2,96$ и $2,72$ К. Несложно подсчитать, что магнитное поле тока, равного $I=10^{-4}$ А, протекающего по нити диаметром $0,065$ мм, составляет на ее поверхности $\sim 3 \times 10^{-2}$ эрс. У β -олова при этих температурах $H_c \sim 100$ эрс, т.е. различие в 3000 раз. Объяснение этому факту также следует искать во внутренних причинах. Как и остальные аномальные образцы они после отогрева до 300 К отожглись до $\rho_{ост} \sim 10^{-3}$.

ОБСУЖДЕНИЕ

Перечислим в компактном виде свойства аномальных образцов.

1. Метастабильность твердой фазы.
2. Большая по сравнению с $\beta-Sn$ величина $\rho_{ост}$.
3. Громадный интервал наблюдаемых $\rho_{ост}$ (от $\approx 10^{-2}$ до $\approx 10^1$) и, по крайней мере, два типа температурной зависимости $\rho(T)$ - металлический и полупроводниковый.
4. Большая ширина $n-s$ перехода, измеренного электрическим образом (в десятки раз шире по сравнению с $\beta-Sn$).
5. Кажущееся гигантское ослабление критических магнитных полей (в сотни и тысячи раз).
6. Немонотонность сверхпроводящего перехода, наблюдаемая начиная с некоторых индивидуальных значений плотностей транспортного тока.
7. Практически полное совпадение T_c аномальных образцов, имеющих металлический ход $\rho(T)$, с $T_{c\beta-Sn} = 3,72$ К.

8. Примерно на один градус более низкое T_c у «полупроводниковых» аномальных образцов по сравнению с $T_{c\beta-Sn}$.

Из перечисленного только большая ширина n-s-перехода (пункт 4) может быть реализована в β -олове, а именно, либо деформированием, либо введением примеси. Однако и всестороннее сжатие [11], и растяжение [12] примерно на порядок повышают критические сверхпроводящие параметры олова. На аномальных образцах наблюдается обратное - кажущееся их сильное снижение. Это означает, что структура аномальных образцов иная, чем у β -Sn. Остальные пункты говорят также об этом.

Нам кажется, что для описания всего комплекса аномалий необходимо выбрать одну из двух формально имеющихся возможностей.

1. Аномальные нити представляют собой однородные образцы ряда неизвестных до сих пор метастабильных сверхпроводников со всем комплексом перечисленных свойств. Из них самым странным, никогда ранее не наблюдавшимся является непараболическая зависимость $H_c(T)$ с очень высокой T_c и очень малой производной dH_c/dT . Но из термодинамики сверхпроводящего состояния следует, что высокие T_c и малые H_c не могут соответствовать одной и той же однородной фазе, поэтому возможность 1 должна быть исключена из рассмотрения.

2. Аномальные образцы не однородны, а представляют собой смесь компонентов, которая в совокупности обладает наблюдаемыми свойствами и может быть объяснена известными явлениями. Аргумент она должна требовать меньше предположений. Мы пришли к выводу, что аномальные образцы состоят из метастабильной несверхпроводящей матрицы, в которую вкраплены частички β -Sn.

Это предположение с привлечением эффекта близости объясняет пункты 4, 5, 6, 7.

Действительно, при наличии несверхпроводящей матрицы эффект близости в n-s-структурах размывает ΔT_c (пункт 4) и ослабляет сверхпроводимость в s-фазе (пункт 5). Образующиеся при вытягивании нити цепочки из β -включений являются ниже их T_c слабыми сверхпроводящими закоротками, в которые врываются транспортный ток, первоначально распределенный по всему сечению. Из-за малости эффективного диаметра цепочек этот ток разрушает их сверхпроводимость и снова распределяется по сечению. Этот процесс, на который накладываются гистерезисные тепловые эффекты, может несколько раз повторяться (пункт 6). Для 7-го пункта достаточно иметь крупные β -включения, сверхпроводимость которых полностью не подавлена – существование таких следует из пункта 3. Увеличение плотности тока появления немонотонностей на слегка отжигшемся образце можно трактовать как увеличение эффективного диаметра цепочек. Именно это, т.е. увеличение размеров β -включений, происходит при отжиге. Что касается образцов с $\rho_{scr} \approx 15$, которые, по видимому, демонстрируют свойства матрицы, минимально «загрязненной» β -модификацией, то остается неясным, является столь низкая температура n-s-перехода результатом подавления матрицей сверх-

проводимости β -олова, или же она указывает на сверхпроводящий переход самой матрицы.

В настоящее время невозможно сказать что-либо определенное относительно природы матрицы, кроме того, что ее образование связано с сильным перегревом олова при изготовлении нити. Если не исключать попадание в расплав примесей из стекла, например, щелочных металлов Ca и Na (О.П.Леденев.), то в «присутствии» малых концентраций напрашивается аналогия с работами [8, 9]. Если же их концентрация велика, то этот случай рассматривается в работе [13], где показано, что бинарный расплав некоторых металлов при высоких температурах (в частности Sn-Na), обнаруживает ряд особых концентрационных точек, в которых часть валентных электронов локализуется в неких электронных ловушках с химическими связями (комплексах Зинтля), и выключается из механизма проводимости (химическая локализация). Такие локализованные состояния неоднократно наблюдались при высоких температурах [13], «...но ни разу не было сделано попытки закалить их для изучения низкотемпературных свойств, которые позволили бы получить количественные параметры электронных ловушек» [13].

Возможно, что постулированная нами несверхпроводящая матрица и есть закаленное стекло, о котором говорится в [13]. Интересно отметить, хотя это может быть простым совпадением, что в расплаве Na-Sn имеются две концентрации, дающие локализацию валентных электронов – сравни с двумя типами температурной зависимости $\rho(T)$ в аномальных образцах.

ВЫВОДЫ

В заключение автор хотел бы отметить пристальное внимание к данной работе ныне покойного акад. Б.Г.Лазарева, по инициативе которого она была начата. Статья посвящается светлой его памяти.

Выражаю глубокую благодарность проф. Г.Г.Сергеевой за доброжелательное отношение к столь нетривиальным результатам и конструктивную критику.

Особые благодарности О.П.Леденеву за обсуждения различных аспектов работы и привлечение внимания к проблеме химической локализации.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Bosio, R. Cortes, A. Defrain, I. Eppelboin. Supraconductibilité de trois formes métastables du gallium // *C.R.Acad. Sc. Paris*. 1967, v. 264, №23, Ser. B, p.1592-1594.
2. А.И.Шальников. К вопросу о реальности нестационарной модели промежуточного состояния // *ЖЭТФ*. 1940, т.10, в. 6, с. 630-640.
3. J.M.Lock, A.B.Pippard and D. Shonberg. Superconductivity of tin isotopes // *Proc. Camb. Phil. Soc.* 1951, v.47, p.811-819.

4. R.E.Glover. Effect of electron mean free path on upper critical magnetic field on hard superconductivity tin // *Z.Phys.* 1963, v.176, p.455-463.
5. В.А.Фролов. Слабая сверхпроводимость метастабильных нитей олова // *Сборник докладов 9-го международного симпозиума «Высокочистые Металлические и полупроводниковые материалы»*, Харьковская научная ассамблея, 2003, с. 57-60.
6. W.Pistor. Zur Frage der Hochtemperaturumwandlung des Zinns // *Z.anorganische und allgemeine Chemie.* 1968, v.B360, N1-2, p.1-6.
7. W.Kemm und H.Niermann. Weitere Beiträge zur Kenntnis der Halbmetalle // *Angewandte Chemie.* 1963, v.75, N12, p.508-515..
8. S.K.Peneva, N.S.Neykov, K.D.Djuneva and V.Rusanov. Electrochemically obtained tin – Part I. TEM, Mössbauer and X-ray investigations of α_2 -Sn, β_2 -Sn and some oxides grown during the reduction of SnCl_2 // *Z. Kristallografie.* 1992, v.202, p.191-213.
9. N.S. Neykov, S.K. Peneva, K.D. Djuneva. Electrochemically obtained tin – Part II. TEM, Mössbauer and X-ray investigations of β -Sn type of structures // *Z. Kristallografie.* 1992, v.202, p.215-225.
10. P.R.Doidge and A.R.Eastham. Evidence for third phase of mercury // *Phil. Mag.* v. 18, N 153, p.655-658.
11. Л.С.Кан, Б.Г.Лазарев и А.И.Судовцов. Измерения при низких температурах и высоких давлениях. III. Сверхпроводимость индия и олова при всестороннем сжатии давлениями 1370 и 1730 кг/см² // *ЖЭТФ.* 1948, т.18, в.9, с.825-832.
12. В.И.Хоткевич, В.Р.Голик. Влияние пластической деформации на сверхпроводимость металлов // *ЖЭТФ.* 1950, т.20, в. 5, с.427-437.
13. В.Ф.Гантмахер. Химическая локализация // *УФН.* 2002, т. 172, N 11, с.1283-1293.

НЕЗВИЧАЙНІ НАДПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ ОЛОВ'ЯНИХ НИТОК, ОТРИМАНИХ ЗАГАРТУВАННЯМ З РІДКОЇ ФАЗИ

В.А.Фролов

Встановлено, що олов'яні нитки, отримані швидким витягуванням крапельки розплавленого олова в скляній оболонці, мають або стабільну кристалічну структуру білого олова (β -Sn), або метастабільну структуру з аномальними резистивними і надпровідними властивостями. Резистивна аномалія проявляється в іншому, ніж у β -Sn, температурному ході питомого електроопору $\rho(T)$, який може бути як металевим, так і напівпровідниковим. При цьому розмір $\rho_{\text{ост}} = \rho_{4.2} / \rho_{300}$ варіюється від зразка до зразка в межах від $\approx 10^{-2}$ до $\approx 10^1$. Інтервал n-s переходів аномальних зразків у десятки разів ширше, ніж у β -Sn, їхні «критичні» магнітні поля, обчислені за правилом Сильсбі, у сотні разів менше, ніж у ниток з β -Sn, а резистивність подовж n-s переходу зникає немонотонним способом, починаючи з деяких індивідуальних густин транспортного струму. Якісно такі властивості може мати нитка, що складається з метастабільної резистивної матриці, у яку вкраплені часточки β -Sn.

UNUSUAL SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF THE TIN FILAMENTS OBTAINED BY A TEMPER FROM A LIQUID PHASE

V.A.Frolov

It is placed, that the tin filaments, obtained by a fast extraction of the melted tin droplet in the glass shell, have or stable crystalline structure of white tin (β -Sn), or metastable structure with the abnormal resistive and superconducting properties. Resistive anomaly is expressed in other, than for β -Sn, a temperature course of a specific electroresistance $\rho(T)$ which may be both metal and semiconducting. Thus $\rho_{\text{ост}} = \rho_{4.2} / \rho_{300}$ value varies from a sample to a sample in limits from $\approx 10^{-2}$ up to $\approx 10^1$. The interval of the n-s passages of the abnormal specimens is tens times widely, than for β -Sn, them «critical» magnetic fields calculated by Silsbi rule are in hundreds times less, than for filaments from β -Sn, and resistively at n-s passage disappears a nonmonotone fashion, since some individual densenesses of a transport current. The filament consisting of a metastable nonsuperconducting matrix in which are interspersed β -Sn particles may have such properties qualitative.