

ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ И ТЕРМОЭДС АЛЛОТРОПИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ ОЛОВА

В.И. Соколенко, В.А. Фролов

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

E-mail: vsokol@kipt.kharkov.ua

В интервале 50...225 °С измерены температурные зависимости электросопротивления R и термоэдс S моно- и поликристаллического олова высокой чистоты. Для монокристаллов зависимости имеют особенности при $T \approx 155$ и 203 °С, связанные с полиморфными превращениями $\beta \rightarrow \gamma$ и $\gamma \rightarrow \chi$ (χ – неизвестная модификация). Аллотропические модификации Sn допускают существенный перегрев и переохлаждение. Закаливани- ем олова из расплава получены образцы, свойства которых отличны от свойств β -Sn: для закаленных образ- цов характерны структурная неустойчивость и наличие нескольких фаз, что следует из вида зависимости $R = f(T)$ ниже 4,2 К, которая имеет особенности, указывающие на сверхпроводящие переходы β -Sn ($T_C = 3,72$ К) и еще двух фаз ($T_C = 2,43$ и $2,39$ К). Последние связываются с закаленными γ - и χ -модификациями.

ВВЕДЕНИЕ

Длившаяся более столетия дискуссия о наличии у олова третьей аллотропической модификации (γ -Sn) завершилась утвердительным выводом в результате рентгеновских исследований [1]. В данной проблеме, однако, остается ряд вопросов относительно значительной ширины (150...203 °С) температурного интервала β - γ -превращения [2], невозможности результатов, а иногда и отсутствия превращения в области существования γ -фазы. Для получения дополнительной информации об особенностях полиморфных превращений в олове представляло интерес использовать методы измерения температурных зависимостей электросопротивления R и термоэдс S , которые весьма чувствительны к перестройкам кристаллической и электронной структур.

В контексте существования в олове различных модификаций важным представляется установление влияния метастабильного структурного состояния, получаемого закалкой из расплава, на характеристики сверхпроводящего состояния. Предварительные результаты исследований аномалий свойств оловянных нитей, полученных закалкой из расплава, представлены в [3, 4]. В частности, была показана несвойственная β -Sn нерегулярность сверхпроводящего перехода [3] и более низкое значение T_C по сравнению с T_C β -Sn (3,72 К) [4]. Исчезновение всех аномалий после термоциклирования в режиме $300 \leftrightarrow 4,2$ К дало основание предположить [4], что структурно аномальные образцы представляют собой конгломерат β -Sn и закаленной γ -модификации, при охлаждении претшествующей β -Sn.

В настоящей работе стояла задача изучить температурные зависимости электросопротивления $R = f(T)$ и термоэдс $S = f(T)$ в интервале температур от комнатной до предплавильных для поли- и монокристаллов различных кристаллографических ориентаций олова высокой чистоты, а также проанализировать характер зависимости $R = f(T)$ в области низких температур для нитевидных образцов олова, полученных закалкой из расплава и характеризую-

щихся структурными и электрическими аномалиями.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ

Выращенные по методу Бриджмена из олова с отношением электросопротивлений $\rho_{4,2\text{ К}}/\rho_{300\text{ К}} = 2 \cdot 10^{-5}$ монокристаллические цилиндры имели длину $l \approx 12$ см (Sn I), $l \approx 7,5$ см (Sn II), $l \approx 6,2$ см (Sn III) и диаметр $d \approx 2,2$ мм. Образец Sn I был ориентирован четверной осью (c) вдоль оси цилиндра z , в образцах Sn II и Sn III эта ось была направлена перпендикулярно z . Поликристалл (Sn IV), полученный прокаткой монокристалла, имел примерно те же размеры.

Зависимость $R = f(T)$ определялась по разности потенциалов $U(I)$, создаваемой током $I = 50$ мА, пропускавшимся в направлении оси z . Она измерялась по четырехточечной схеме с изменением направления I в каждой точке. Погрешность измерения U не превосходила $\approx 10^{-6}$ В. Температура образца T измерялась термопарой медь-константан, припаянной к образцу вместе с одним из потенциальных подводов и не составлявшей с образцом замкнутого электрического контура. Образец располагался вдоль оси медного цилиндра диаметром 25 мм, длиной 300 мм, толщиной стенки 1 мм, который был размещен внутри цилиндрической электрической печи. Скорость дрейфа температуры составляла примерно 0,5 град/мин.

Эксперименты по измерению термоэдс состояли в регистрации температурной зависимости разности потенциалов $U(\Delta T) = f(T)$, возникающей между концами образца вследствие создания между ними разности температур $\Delta T \approx 1,5$ °С с помощью электрического нагревателя вблизи одного из концов. Расположение образца в медном цилиндре исключало возможный градиент температуры, связанный с печью, т.е. обеспечивало выполнение условия $U(\Delta T=0) \approx 0$ во всем интервале тестируемых температур. Температура, как и в случае $R = f(T)$, измерялась термопарой медь-константан, и ее показания соответствовали локальной температуре дальнего от нагревателя конца образца. Для измерения ΔT в цепь этой термопары включалась аналогичная тер-

мопара, спай которой был прикреплен к образцу через тонкий слой изолятора рядом с точкой подпайки второго потенциального подвода. По измеренным $U(\Delta T)$ и ΔT вычислялось значение $S = U(\Delta T)/\Delta T$.

Нитевидные образцы изготавливали [4] методом высокоскоростного (рывком) вытягивания в нить капельки расплавленного металла, находящегося в стеклянном шарике, размягченном в пламени газовой горелки до текучего состояния. После стравливания стеклянной оболочки нить погружалась в жидкий He и в процессе понижения температуры (откачкой паров) со скоростью $\sim 10^{-2}$ град/мин измерялось изменение разности потенциалов $U = f(T)$, создаваемой между концами нити постоянным током фиксированной величины.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 изображены графики двух серий измерения зависимости $R(T)/R_0 = f(T)$ образца Sn I ($R_0 = R_{50^\circ\text{C}}$).

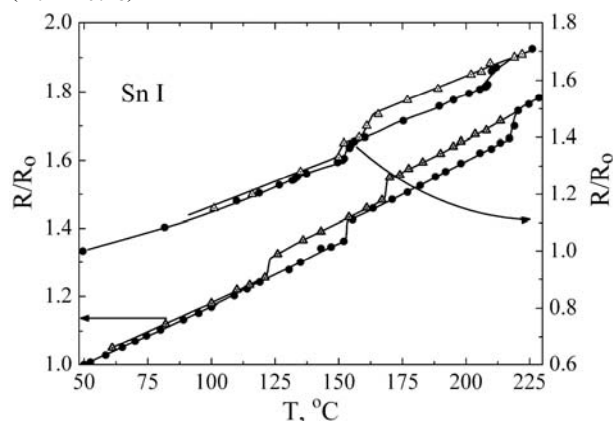


Рис. 1. Температурная зависимость относительного электросопротивления образца Sn I: ● – данные нагрева, Δ – данные охлаждения. Первая серия измерений – левая шкала ординат, вторая серия измерений – правая шкала ординат

Из этого рисунка видно, что для первой серии измерений при нагреве происходит скачок электросопротивления при $T \approx 155^\circ\text{C}$, отражающий изменение структурного состояния, связанное с переходом всего объема образца (доказательством утверждения служит параллельность дальнейшего реального участка экстраполированному предыдущему участку) в иную аллотропическую модификацию. В соответствии с данными работы [1] скачок электросопротивления при $T \approx 155^\circ\text{C}$ соответствует возникновению γ -модификации. Еще один скачок, при $T \approx 217^\circ\text{C}$, примерно такой же величины, как и предыдущий, следует связать с превращением γ -модификации в неизвестную (условно x) модификацию, о которой в литературе сведений нет.

Данные, соответствующие участку охлаждения, демонстрируют возможность сильного переохлаждения обеих модификаций: неизвестная (x) сохранилась до $T \approx 166^\circ\text{C}$, после чего весь объем переходит в γ -модификацию, область существования которой расширяется до $T \approx 125^\circ\text{C}$, после чего монокристалл возвращается в исходную β -модификацию.

Легко видеть, что величина скачков сопротивлений $\Delta R_1 = (R/R_0)_\gamma - (R/R_0)_\beta$ и $\Delta R_2 = (R/R_0)_x - (R/R_0)_\gamma$ (высота ступенек) является количественной мерой структурных изменений. Как известно, олово имеет тетрагональную кристаллическую решетку с квадратом в базисной плоскости, перпендикулярной оси c . Согласно [1] в результате β - γ -превращения происходит ромбоэдрическое искажение элементарной ячейки – квадрат в ее основании становится ромбом. Поэтому ΔR обратно пропорционально величине острого угла между векторами \mathbf{a} и \mathbf{b} . В рассмотренных графиках $\Delta R_1 \approx 0,055$, $\Delta R_2 \approx 0,07$, а их сумма $\approx 0,125$. Нормировка этих величин на значение $R/R_0 = 1,1$, соответствующее $T = 150^\circ\text{C}$, дает следующие значения: $\Delta R_1/1,1 = 0,05$; $\Delta R_2/1,1 = 0,063$; $(\Delta R_1 + \Delta R_2)/1,1 = 0,113$.

Поскольку в ряде работ (например [5]) сообщалось о невоспроизводимости результатов измерения зависимости $R(T)$, те же измерения были проделаны спустя 15 сут, в течение которых образец не извлекался из измерительной ячейки (вторая серия измерений). Как видно из рис. 1 (данные, относящиеся к правой оси ординат), график зависимости $R(T)/R_0 = f(T)$ имеет все зафиксированные ранее основные особенности: небольшой скачок при $T \approx 125^\circ\text{C}$, скачок при $T \approx 155^\circ\text{C}$ такой же величины, как на соседнем графике, и скачок в районе предплавильных температур, но в этом случае при $T \approx 203^\circ\text{C}$.

Несколько других отличий характеризуют устойчивость кристаллографических модификаций. Так, по сравнению с первой серией измерений область существования ранее не выявленной модификации (x) при охлаждении затянулась до $T \approx 160^\circ\text{C}$, т. е. до температуры на $\approx 5^\circ\text{C}$ выше, чем температура превращения при нагреве. Обратное γ - β -превращение произошло чуть ниже температуры $T \approx 155^\circ\text{C}$, хотя в первой серии измерений γ -модификация сохранялась до $T \approx 125^\circ\text{C}$. Что касается величин ΔR_1 и ΔR_2 , то они совпали с характеристиками первой серии измерений.

Подобные измерения были проведены на образцах Sn II и Sn III (рис. 2). Данные для Sn II относятся к левой шкале ординат, а для Sn III – к правой.

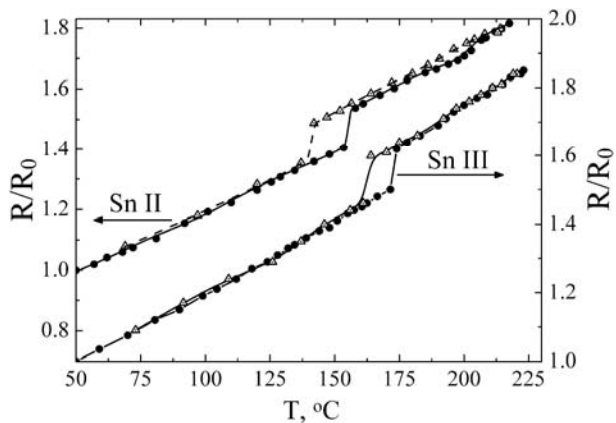


Рис. 2. Температурная зависимость относительного электросопротивления образца Sn II (левая шкала ординат) и Sn III (правая шкала ординат); ● – данные нагрева, Δ – данные охлаждения

Как и в случае Sn I, при нагреве Sn II имеется скачок сопротивления при $T \approx 155^\circ\text{C}$, однако в этом случае $\Delta R_1 \approx 0,14$, а $\Delta R_1/R_{150^\circ\text{C}} = \Delta R_1/1,39 \approx 0,1$, что вдвое больше, чем $\Delta R_1/R_{150^\circ\text{C}}$ в случае Sn I. После скачка дальнейший ход зависимости нелинеен, имеется небольшой провал с выходом при $T \approx 200^\circ\text{C}$ на значение, соответствующее экстраполяции предыдущего участка. Таким образом, для Sn II $\Delta R_1 + \Delta R_2 \approx \Delta R_1 \approx 0,14$, и величина $\Delta R_1/R_{150^\circ\text{C}}$ с хорошей точностью соответствует нормированной величине двух скачков электросопротивления для Sn I. Отсюда можно сделать вывод, что при нагреве образца Sn II произошло только одно полиморфное превращение, но сразу в χ -модификацию. Данные, соответствующие охлаждению, практически воспроизводят данные нагрева, за исключением температуры обратного превращения в β -модификацию ($T \approx 140^\circ\text{C}$).

Температурная зависимость $R(T)/R_0 = f(T)$ для Sn III (см. рис. 2, $R_0 = R_{50^\circ\text{C}}$) практически повторяет предыдущую, за исключением температуры скачка сопротивления – здесь она равна $T \approx 173^\circ\text{C}$ и совпадает с одной из температур, принимавшихся ранее в нескольких работах за температуру β - γ -превращения [2]. С другой стороны, имеется хорошее согласие с результатами Sn I – для соотношения величин ΔR_1 , ΔR_2 и суммы $\Delta R_1 + \Delta R_2$. Из рис. 2 следует, что для Sn III характерно переохлаждение γ -модификации примерно до $T \approx 163^\circ\text{C}$.

Образец Sn III, подобно Sn I, был протестирован на воспроизводимость результатов при точном соблюдении условий эксперимента. Полученные результаты свидетельствуют о высокой воспроизводимости, за исключением значений температур прямого и обратного превращений: в этом случае $T_{\beta-\gamma} \approx 175^\circ\text{C}$, $T_{\gamma-\beta} \approx 185^\circ\text{C}$.

В разделе «Введение» обращалось внимание на большую ширину интервала температур ($155...203^\circ\text{C}$), в котором наблюдалось β - γ -превращение [2]. Более внимательное рассмотрение обнаруживает наличие в этом интервале трех температур, при которых – и только при них – фиксировались особенности температурного хода той или иной физической величины, примененной в качестве регистратора превращения – это $T \approx 155$, 175 и 203°C [2]. В проведенных нами измерениях первые две величины соответствуют первому скачку R при нагреве Sn I и единственному скачку для Sn II и Sn III. Температура $T \approx 203^\circ\text{C}$ характерна для всех трех образцов. Тот факт, что величины скачков ΔR_1 отличаются для разных ориентаций кристалла следует связать с анизотропией электросопротивления γ -модификации, поскольку направление тока относительно кристаллографических осей в процессе измерения R не менялось. Что касается двух полиморфных превращений, наблюдаемых для Sn I, то, вероятно, они связаны с различным уровнем ромбоэдрических искажений кристаллической решетки олова.

Ранее высказывалось соображение [2], что β - γ -превращение может наблюдаться только в поликристалле за счет анизотропии температурного коэф-

фициента линейного расширения (в более поздней, правда, работе [1] объектом рентгеновских исследований был монокристаллический шар). Как видим, на графике зависимости $R(T)/R_0 = f(T)$, (рис. 3, $R_0 = R_{50^\circ\text{C}}$), относящемся к случаю нагрева поликристалла Sn IV, нет особенностей, свойственных монокристаллам. Имеется излом при $T \approx 155^\circ\text{C}$, после которого R нарастает интенсивнее, чем до этого, что естественно трактовать как постепенное увеличение доли объема, имеющего кристаллическую структуру γ -модификации. Из нелинейности зависимости выше $T = 155^\circ\text{C}$ можно также сделать вывод, что температура β - γ -превращения зависит от состояния кристалла.

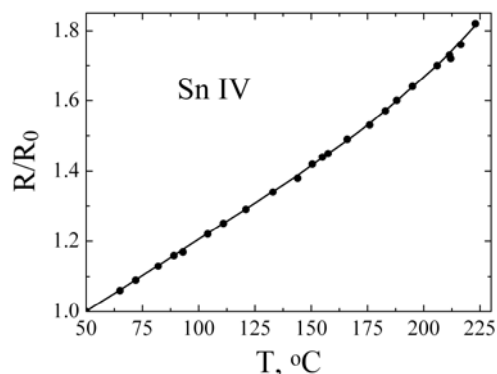


Рис. 3. Температурная зависимость относительного электросопротивления Sn IV, данные нагрева

Измерение температурной зависимости термоэдс $S = f(T)$ проведено на Sn I, предоставлявшем наибольшую измерительную базу (длину).

На рис. 4 изображен график зависимости $S(T)/S_0 = f(T)$, где $S_0 = S_{50^\circ\text{C}}$, кружками обозначены данные нагрева, треугольниками – охлаждения. Можно видеть, что присутствуют все три характерные температурные области, в которых зарегистрированы резистивные особенности Sn I (см. рис. 1). Ступенька, начинающаяся при $T \approx 125^\circ\text{C}$ и оканчивающаяся при $T \approx 155^\circ\text{C}$, указывает на изменения в электронной подсистеме. Можно предположить, что в этой области увеличивается амплитуда колебаний атомных остовов, в результате чего уменьшается подвижность носителей заряда. S обратно пропорциональна этой характеристике. Следует обратить внимание на направление изменения производной $dS(T)/dT$ при $T \approx 125^\circ\text{C}$ – она уменьшается. После того, как структура при $T \approx 155^\circ\text{C}$ скачком перешла в γ -модификацию (см. рис. 1 и соответствующие пояснения), знак производной восстанавливается («плюс») и не изменяется до $T_{\gamma-\chi}$. В этой области знак $dS(T)/dT$ изменяется на «минус». Интервал γ - χ -превращения простирается от 200 до $\approx 210^\circ\text{C}$. Производная $dS(T)/dT$ оставшегося участка кривой нагрева, т.е. области существования χ -модификации, отрицательна в отличие от положительных производных для β - и γ -модификаций, что требует объяснения. Данные охлаждения до конца не ясны. Можно отметить, что γ -модификация сохранилась до температур $125...155^\circ\text{C}$. Этот результат соответствует резистивным данным для Sn I.

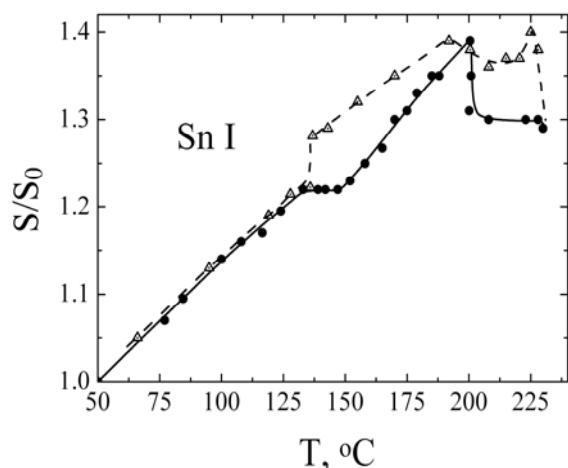


Рис. 4. Температурная зависимость относительной термоэдс Sn I: ● – данные нагрева, Δ – данные охлаждения

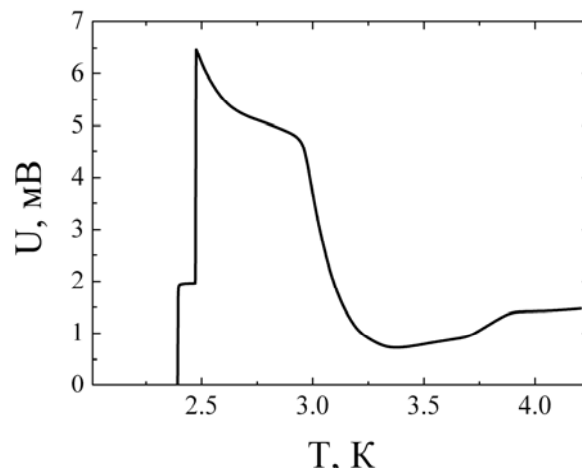


Рис. 5. Низкотемпературная зависимость разности потенциалов U , созданной между концами оловянной нити диаметром 0,065 мм постоянным током $I=7,3$ мА

В заключение экспериментального раздела приводим данные, опубликованные в [6]. На рис. 5 изображена температурная зависимость разности потенциалов U для оловянной нити диаметром 0,065 мм, полученной закалкой из расплава. Эта потенциограмма соответствует образцу с $\rho_{4,2\text{ К}}/\rho_{300\text{ К}} \sim 1$ – одному из аномальных образцов (см. «Введение»).

Следует отметить спад электросопротивления в районе $T = 3,72$ К, связанный со сверхпроводящим переходом β -Sn. Остаточная резистивность свидетельствует о малом количестве этой модификации. Дальнейшее понижение температуры обнаруживает металлический тип проводимости, сменяющийся полупроводниковым ниже – $T \approx 3,36$ К. В этой области отметим наличие двух различных участков зависимости $U(T)$, сменяющихся двухстадийным ($T \approx 2,43$ и $2,39$ К) падением сопротивления до нуля.

Из анализа комплекса аномалий, присущих образцам, которые получены закалкой из жидкой фазы, следовал вывод [4] о связи их с присутствием (наряду с β -Sn) иной аллотропической модификации. Таковой предполагалась закаленная γ -модификация.

Полученные в настоящей работе результаты измерения температурных зависимостей $R = f(T)$ и $S = f(T)$ указывают на существование в районе предплавильных температур, кроме γ , еще одной (χ) аллотропической модификации олова. Поэтому уместно связать две парные особенности низкотемпературной кривой $U(T)$ (см. рис. 5) с наличием двух закаленных высокотемпературных модификаций, а именно, γ и χ . Как следует из рисунка, эти модификации в закаленном состоянии становятся сверхпроводниками при температурах, ниже T_C белого олова. Такая особенность, вероятно, связана с диэлектризацией электронного спектра закаленных фаз перед сверхпроводящим переходом.

ВЫВОДЫ

Установлено, что температурные зависимости электросопротивления и термоэдс монокристаллического олова имеют особенности, связанные с по-

лиморфными превращениями β - γ при $T_{\beta-\gamma} \approx 155$ °С и γ - χ при $T_{\gamma-\chi} \approx 203$ °С (χ – не наблюдавшаяся ранее четвертая модификация). Эти модификации допускают сильный перегрев и переохлаждение.

Температурная зависимость электросопротивления поликристаллического олова монотонна и выше 155 °С – нелинейна, что указывает на влияние структурного состояния кристалла на температуру полиморфного β - γ -превращения.

Вывод о существовании двух аллотропических модификаций выше 155 К согласуется с результатами измерения низкотемпературной зависимости электросопротивления закаленных нитевидных образцов олова, для которых наблюдались значения температуры сверхпроводящего перехода $T_C \approx 2,43$ и $2,39$ К.

Авторы выражают благодарность О.Л. Бобровой за помощь в оформлении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Kubiak. Evidence for the existence of the γ – form of tin // *J. Less. Common Metals*. 1986, v. 116, p. 307-311.
2. W. Pistor. Zur Frage der Hochtemperaturumwandlung des Zinns // *Z. anorganische und allgemeine Chemie*. 1968, v. B360, №1-2, z. 1-6.
3. А.А. Галкин, Б.Г. Лазарев. О некоторых деталях сверхпроводящего перехода // *ДАН СССР*. 1948, т. 61, с. 1017.
4. В.А. Фролов. Необычные сверхпроводящие свойства оловянных нитей, полученных закалкой из жидкой фазы // *Вопросы атомной науки и техники Серия: «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2004, №6, с. 93-98.
5. W. Kemm und H. Niermann. Weitere Beiträge zur Kenntnis der Halbmetalle // *Angewandte Chemie*. 1963, v. 75, №12, z. 508-515.
6. В.А. Фролов, П.А. Куценко. *Материалы Международной конференции «Современные проблемы физики металлов», Киев, Украина, 7-9 октября 2008 г.*, с. 168.

Статья поступила в редакцию 28.11.2011 г.

ЕЛЕКТРООПР І ТЕРМОЕРС АЛОТРОПІЧНИХ МОДИФІКАЦІЙ ОЛОВА

В.І. Соколенко, В.А. Фролов

В інтервалі 50...225 °С виміряні температурні залежності електроопору R і термоедс S моно- і полікристалічного олова високої чистоти. Для монокристалів залежності мають особливості при $T \approx 155$ і 203 °С, пов'язані з поліморфними перетвореннями $\beta \rightarrow \gamma$ і $\gamma \rightarrow x$ (x – невідома модифікація). Алотропічні модифікації Sn допускають істотне перегрівання і переохолодження. Гартуванням олова з розплаву отримані зразки, властивості яких відмінні від властивостей β -Sn: для загартованих зразків характерні структурна нестійкість і наявність декількох фаз, що виходить з виду залежності $R = f(T)$ нижче 4,2 К, яка має особливості, що вказують на надпровідні переходи β -Sn ($T_C = 3,72$ К) і ще двох фаз ($T_C = 2,43$ і 2,39 К). Останні зв'язуються із загартованими γ - і x-модифікаціями.

ELECTRORESISTANCE AND THERMO-EMF OF ALLOTROPIC TIN MODIFICATION

V.I. Sokolenko, V.A. Frolov

Measurements of temperature dependences of electrorésistance R and thermo-emf S of mono- and polycrystalline Sn are carried out in an interval 50...225 °C. For single-crystals dependences have features at $T \approx 155$ and 203 °C related to polymorphic transformations $\beta \rightarrow \gamma$ and $\gamma \rightarrow x$ (x is unknown modification). Allotropic modifications of Sn assume a substantial overheat and supercooling. Hardening of tin from melt is get properties which are different from properties of β -Sn: hard-tempered samples have structural instability and include a few phases, that ensues from the type of dependence of $R = f(T)$ below 4,2 K, which has features indicated on superconducting transition of β -Sn ($T_C = 3,72$ K) and two another phases ($T_C = 2,43$ and 2,39 K). The last are hardening γ - and x-modifications probably.