

PACS: 71.20.Be, 72.15.Eb, 74.62.Fj, 61.50.-f

А.Н. Великодный

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО ПЕРЕХОДА И ОСТАТОЧНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ Mo

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина
E-mail: velikodnyi@kipt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 9 декабря 2011 года

Изучено влияние гидростатического давления на температуру сверхпроводящего перехода и остаточное сопротивление сплавов Mo-Re, Mo-Re-Nb. Барические зависимости температуры сверхпроводящего перехода и остаточного сопротивления сплавов Mo-Re определяются перестройкой электронного спектра. Обнаруженные особенности сверхпроводящих и транспортных свойств под давлением в тройных сплавах Mo-Re-Nb связываются с развитием дефектной структуры, а также с формированием областей локального упорядочения.

Ключевые слова: давление, температура сверхпроводящего перехода, остаточное электросопротивление, электронный спектр, структурные дефекты, локальное упорядочение

Введение

Известно, что такой параметр, как межатомное расстояние, является определяющим в физике металлов. Изменить параметры решетки, сохранив ее симметрию, можно при помощи внешнего давления. Высокие давления оказывают сильное, а иногда определяющее воздействие на сверхпроводимость и кинетические свойства металлов и сплавов. С одной стороны, под влиянием давления металлы, не обладающие сверхпроводимостью, становятся таковыми, а с другой – температура сверхпроводящего перехода T_c под давлением может увеличиваться (La, Ti, Zr, V) либо уменьшаться (Ta, Re, Al, In, Pb, Sn). Наряду с плавным изменением T_c может иметь место и более сложная, немонотонная зависимость $T_c(P)$. В частности, на этой зависимости наблюдаются корневые особенности, которым соответствуют экстремумы в производной $\frac{1}{T_c} \frac{dT_c}{dP}(P)$, обусловленные электронными топологическими переходами (ЭТП) [1].

Наилучшим образом ЭТП проявляются в совершенных монокристаллах чистых металлов при низких температурах. Примесное или температурное размытие электронного спектра может значительно снизить масштаб наблюдаемых аномалий. Однако, как было показано ранее, аномалии кинетических свойств в концентрированных сплавах переходных металлов наблюдаются при азотных и даже при комнатных температурах.

Давление также оказывает влияние на остаточное электросопротивление (ОЭС) R_0 металлов и сплавов. Изучение влияния давления на ОЭС чаще всего проводится на чистых металлах. Экспериментальные исследования ОЭС концентрированных сплавов при низких температурах, когда главным источником сопротивления является рассеяние на примесях, границах зерен, неоднородностях и других дефектах решетки, все еще ограничены. Поскольку электропроводность связана с электронной структурой, поведение ОЭС в зависимости от давления определяется также изменениями плотности состояний.

Интерес для исследований при высоких давлениях представляют объекты, в которых при сравнительно невысоких давлениях могут реализоваться структурные, магнитные или электронные переходы, т.е. системы, близкие к потере устойчивости. В настоящей работе проведены исследования влияния высоких давлений на температуру сверхпроводящего перехода и остаточное электросопротивление в сплавах Mo–Re, Mo–Re–Nb.

Материалы и методики исследования

Монокристаллы сплавов Mo–Re и Mo–Re–Nb выращивали методом электронно-лучевой плавки [2]. В качестве объектов исследования использовали образцы, вырезанные из центральной, однородной по составу части монокристаллов. Степень совершенства и однородности образцов оценивали по ширине сверхпроводящего перехода. Состав определяли активационным анализом, а также используя метод характеристического рентгеновского излучения.

Исследования величин T_c и R_0 в интервале давлений до ~ 1 GPa проводили с использованием мультипликатора давления. Давление измеряли манометром из манганиновой проволоки. Зависимость сопротивления манометра от давления практически линейна с коэффициентами $d(\ln r)/dP = 2.48 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ при комнатной температуре и $d(\ln r)/dP = 2.6 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ – при гелиевой температуре (здесь r – сопротивление используемой манганиновой проволоки, а P – измеряемое давление). Значения давления определяли с точностью ± 5 МПа.

Изменение температуры сверхпроводящего перехода T_c под давлением отсчитывали относительно образца того же состава (свидетеля), который находился вне камеры высокого давления. Дифференциальный метод измерения температуры позволил исключить ошибку, связанную с различиями в условиях проведения экспериментов. Температуру перехода в сверхпроводящее состояние измеряли угольным термометром сопротивления с точно-

стью не хуже $5 \cdot 10^{-3}$ К. Измерения остаточного сопротивления проводили стандартным четырехточечным потенциометрическим методом.

Результаты исследований и их обсуждение

Температура сверхпроводящего перехода под давлением для образцов двойных и большей части тройных сплавов различного состава изменялась практически линейно. Это позволило определить производные $\frac{1}{T_c} \frac{dT_c}{dP}(n)$ и

построить соответствующие зависимости в единой шкале эффективных электронных концентраций n . Электронные концентрации рассчитывали в предположении, что валентности Re и Nb отличаются от валентности Mo, равной 6, на +1 и -1 соответственно, и определяли следующим образом: $n = 6 + x - y$, где переменные x и y соответствуют атомному содержанию в сплавах Re и Nb. Было установлено [2], что наблюдаемое изменение T_c и максимумы на зависимостях $\frac{1}{T_c} \frac{dT_c}{dP}(n)$ при критической электронной кон-

центрации $n \approx 6.1$ в сплавах Mo имеют электронную природу и обусловлены топологической добавкой к плотности состояний при ЭТП. В двойных сплавах электронная концентрация $n \approx 6.1$ соответствует содержанию 10 at.% примеси рения.

Поскольку фазовые превращения в изучаемых двойных сплавах Mo-Re в интервале давлений до 1 GPa отсутствуют [3], можно ожидать, что изменение ОЭС под давлением, связанное с уменьшением параметра решетки и перестройкой электронного спектра, будет линейным. На рис. 1 приведен ряд зависимостей ОЭС от давления для сплавов Mo-Re, Mo-Re-Nb.

В двойных сплавах характер зависимостей $R_0(P)$ отличается тем, что с повышением давления уменьшается отклонение экспериментальных точек от некоторой линейной зависимости, а общей тенденцией является уменьшение ОЭС. Представленная на рис. 2 зависимость производной $d \ln R_0 / dP$ от содержания примеси C имеет убывающий характер с точкой перегиба вблизи критической концентрации рения. Ранее было установлено [2], что в сплавах Mo-Re происходит ЭТП. Отсюда наблюдаемую немонотонность можно связать с изменениями электронного спектра. Необходимо отметить экспериментальную точку при $C = 9.8$ at.%, которая является ближайшей к критической концентрации. Такое anomальное поведение зависимости $d \ln R_0 / dP(C)$ требует отдельного объяснения.

В тройных сплавах зависимости $R_0(P)$ имеют более сложный характер. Отклонение экспериментальных точек от линейной зависимости возрастает с повышением давления для ряда сплавов $Mo_{0.83-y}Re_{0.17}Nb_y$, а при содержании 12.5 at.% Nb наблюдается резкое падение сопротивления при $P > 0.5$ GPa. Для сплавов $Mo_{0.71-y}Re_{0.29}Nb_y$ с содержанием Re, близким к пределу растворимости, зависимости $R_0(P)$ оказались более сложными.

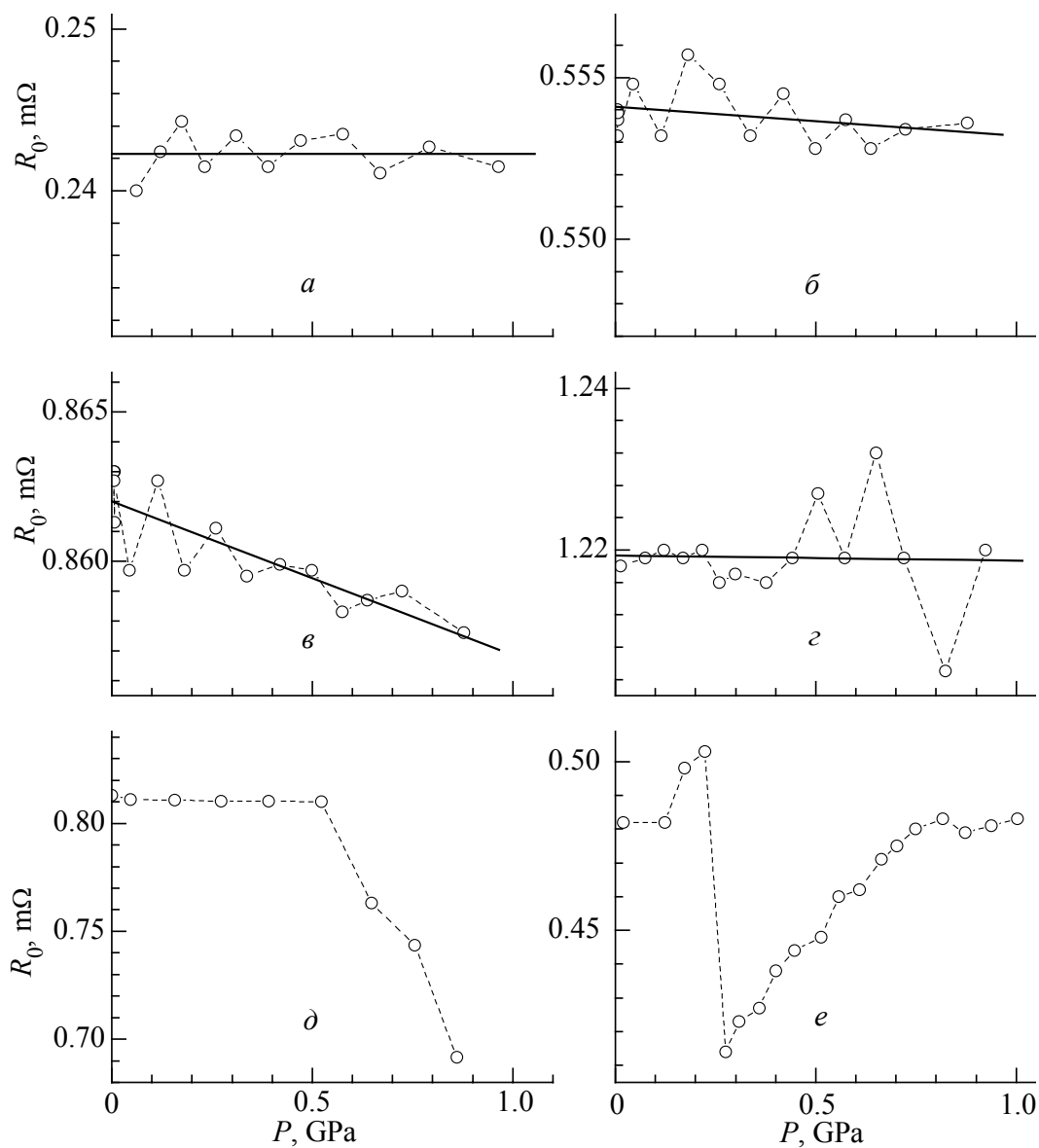


Рис. 1. Барические зависимости электросопротивления для сплавов: а – $Mo_{0.94}-Re_{0.06}$, б – $Mo_{0.863}-Re_{0.137}$, в – $Mo_{0.74}-Re_{0.26}$, г – $Mo_{0.755}-Re_{0.17}-Nb_{0.075}$, д – $Mo_{0.705}-Re_{0.17}-Nb_{0.125}$, е – $Mo_{0.635}-Re_{0.29}-Nb_{0.075}$

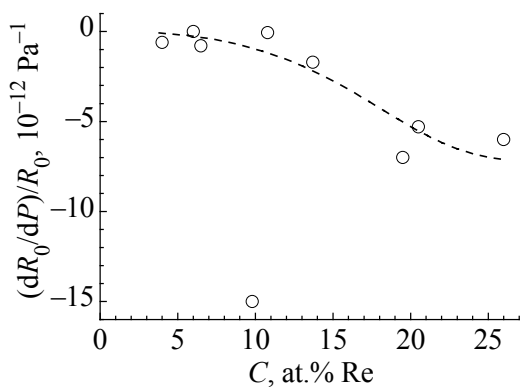


Рис. 2. Зависимость производной $\ln R_0/dP$ от содержания рения C в сплавах $Mo_{1-x}-Re_x$

Поэтому были проведены подробные измерения ОЭС и температуры сверхпроводящего перехода сплава $\text{Mo}_{0.66}\text{-Re}_{0.29}\text{-Nb}_{0.05}$ как при повышении давления (прямой ход), так и при его понижении до нулевого значения (обратный ход) (рис. 3).

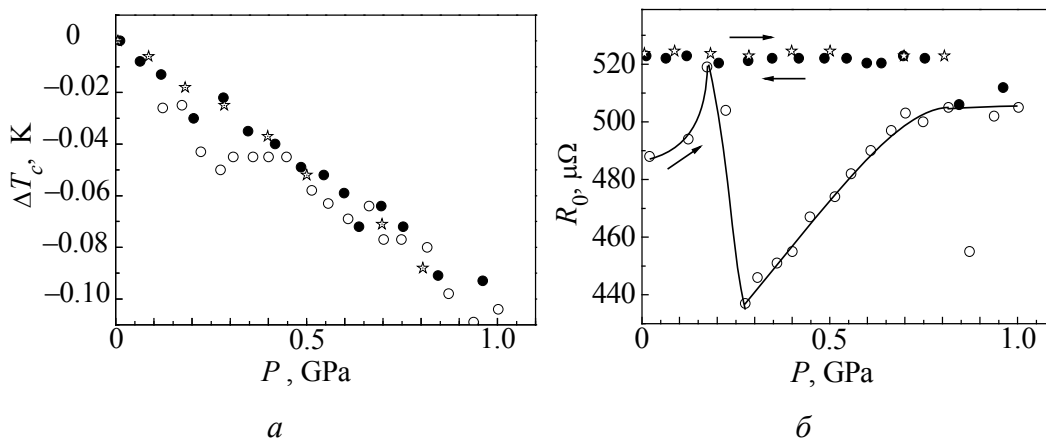


Рис. 3. Барические зависимости температуры сверхпроводящего перехода (*a*) и сопротивления (*б*) для образца $\text{Mo}_{0.66}\text{-Re}_{0.29}\text{-Nb}_{0.05}$: \circ – прямой ход, \bullet – обратный ход, \star – повторные измерения

Зависимость $T_c(P)$ имеет немонотонный характер, который изменяется при снятии давления. С ростом давления выше 0.2 GPa наблюдается отчетливая ступень на убывающей зависимости $T_c(P)$. В районе давлений 0.7–0.8 GPa на зависимости $T_c(P)$ также имеется слабо выраженный перегиб. Рост сопротивления на начальном участке повышения давления сменился резким его падением после 0.2 GPa. Далее продолжился монотонный рост ОЭС с выходом на насыщение при $P \geq 0.7$ GPa. При понижении давления после $P \approx 0.8$ GPa наблюдается некоторый подъем ОЭС, после чего сопротивление слабо изменялось вплоть до полного снятия давления. Сравнивая зависимости $T_c(P)$ и $R_0(P)$, можно обнаружить корреляции. С повышением давления смена резкого снижения сопротивления его подъемом соответствует отклонению от монотонного уменьшения T_c . При понижении давления эти особенности не наблюдались.

Экспериментальные результаты повторных измерений температуры T_c и ОЭС под давлением, проведенных на том же образце спустя год, также представлены на рис. 3. Оказалось, что эти результаты практически совпали с полученными ранее на обратном ходе. Такое совпадение может свидетельствовать о том, что сложный характер кривой $R_0(P)$ обусловлен скорее всего структурными изменениями, имевшими место в исследуемом образце под давлением.

Ввиду необычного поведения образца $\text{Mo}_{0.66}\text{-Re}_{0.29}\text{-Nb}_{0.05}$ под давлением были проведены исследования его микроструктуры. Как видно (рис. 4), образец состоит из нескольких зерен, причем зерна содержат структурные

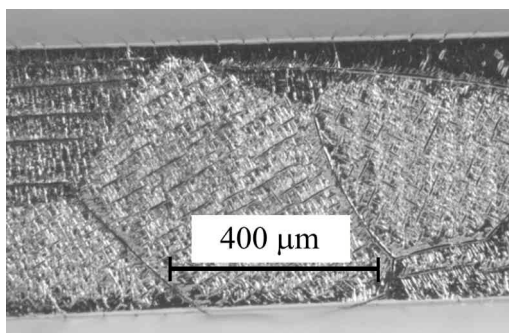


Рис. 4. Структура образца тройного сплава $\text{Mo}_{0.66}\text{-Re}_{0.29}\text{-Nb}_{0.05}$

дефекты, образовавшиеся в процессе кристаллизации. Наблюдаемая ячеисто-дендритная структура является, по-видимому, результатом концентрационного переохлаждения при росте кристалла. При этом границы ячеек характеризуются локальным изменением содержания примесей. Различие в составе границ ячеек и прилегающих к ним областей может приводить к разнице коэффициентов сжимаемости. Это, в свою очередь,

вызывает локальное нарушение гидростатичности при повышении давления и появление неоднородностей упругих напряжений. При высоких гидростатических давлениях на таких неоднородностях могут рождаться дислокации [4,5] и другие структурные дефекты. Согласно данным, приведенным в [5], критическое давление зарождения дислокаций в Mo при размерах неоднородностей $10\ \mu\text{m}$ составляет около $0.2\ \text{GPa}$. Чем больше размер неоднородности, тем меньше критические давления, необходимые для образования структурных дефектов. Такой механизм дефектообразования может объяснить рост остаточного сопротивления под давлением в исследуемом сплаве $\text{Mo}_{0.66}\text{-Re}_{0.29}\text{-Nb}_{0.05}$ (см. рис. 3). Насыщение зависимости $R_0(P)$ при подъеме давления и практически постоянство ОЭС при понижении давления и при повторных измерениях могут быть обусловлены формированием равновесной структуры, когда «замороженные» при выращивании кристалла неоднородности исчерпали себя как источники структурных дефектов.

Отметим другие структурные особенности исследуемых сплавов, которые необходимо учитывать при рассмотрении полученных экспериментальных результатов. Это прежде всего возможность нарушения трансляционной симметрии. Такие нарушения могут быть обусловлены отклонением атомов твердого раствора от своих равновесных положений в ОЦК-решетке, а также наличием в структуре твердого раствора областей упорядочения или фазовых выделений. В работе [6] при исследовании диффузного рассеяния электронов и рентгеновских лучей в твердых растворах Mo-Re авторы делают вывод о наличии ближнего порядка смещений, искажающих ОЦК-решетку. По мнению авторов, при этом образуются локальные атомные конфигурации со структурой, близкой к структуре σ -фазы. На образование сверхструктуры в сплавах Mo-Re также указывалось в работе [7], где кристаллическая структура исследовалась методом каналирования ионов гелия. Причем авторы связывают образование сверхструктуры с ЭТП, имеющим место в сплавах Mo-Re.

Подобные искажения ОЦК-решетки можно ожидать и в тройных сплавах Mo-Re-Nb. Атомы Nb, имеющие больший атомный объем, приводят к рас-

тяжению решетки, поэтому естественно ожидать, что рядом в сжатой области окажутся атомы Re с меньшим атомным объемом. Одновременно с флуктуациями в распределении примесей это может служить предпосылкой к образованию под действием давления локального упорядочения в твердом растворе тройных сплавов, которое и вызвало падение ОЭС.

Как было показано в [8], наличие дислокаций может заметно проявиться в аномальной добавке термодинамических величин, связанной с ЭТП. В присутствии дислокаций плотность состояний приобретает дислокационную добавку, значение которой на уровне Ферми $\nu_d(\varepsilon_F)$ является осциллирующей функцией $Z = \varepsilon_k - \varepsilon_F$ (ε_k – критическая точка в энергетическом спектре, ε_F – энергия Ферми) [8]. Поскольку T_c экспоненциально чувствительна к плотности электронных состояний, добавка $\nu_d(\varepsilon_F)$ к плотности состояний приведет к осцилляциям $T_c(P)$. Период осцилляций, соответствующий интервалу между дискретными уровнями, составляет $\Delta Z \approx Z^2/\varepsilon_F$. С учетом данных, полученных в [2], $dZ/dP \approx 5 \cdot 10^{-13}$ eV/Па, $\varepsilon_k - \varepsilon_F = 0.01$ eV, при $\varepsilon_F \approx 7$ eV величина ΔZ составляет $\sim 4 \cdot 10^{-5}$ eV или ≈ 0.1 GPa по шкале давлений. Однако на зависимостях $T_c(P)$ подобные осцилляции не наблюдались. Возможно, это связано с большим содержанием легирующих добавок и, как следствие, с размытием электронного спектра и его особенностей. С учетом данного обстоятельства подобные эксперименты следовало бы провести на чистых металлах или сплавах с малым содержанием примесей, подвергнутых закалке или деформационной обработке.

Параметры ЭТП в изучаемых сплавах определяли из сопоставления теории с экспериментальными данными $\frac{1}{T_c} \frac{dT_c}{dP}(n)$ [2]. Как показали проведенные

исследования, различия производных $\frac{1}{T_c} \frac{dT_c}{dP}$ в сплаве $\text{Mo}_{0.66}\text{-Re}_{0.29}\text{-Nb}_{0.05}$,

определенных при подъеме давления, когда происходили структурные изменения, и при его понижении, когда структура оставалась стабильной, составили менее 5%. Такое различие не может заметно повлиять на значения параметров ЭТП. Это не вызывает сомнений, когда ЭТП наблюдаются в достаточно концентрированных сплавах, где длина свободного пробега электронов уже в значительной мере ограничена большим содержанием примесей, а возможные структурные изменения лишь несущественно меняют время жизни электронов. Если же ЭТП изучается в чистых металлах или сплавах с малым содержанием примесей, для корректного определения параметров ЭТП необходимо использовать совершенные монокристаллы.

Выводы

1. Под действием гидростатического давления в диапазоне до 1 GPa температура сверхпроводящего перехода и ОЭС сплавов Mo–Re изменяются линейно. Немонотонность в зависимости $d \ln R_0/dP(C)$ обусловлена измене-

нием топологии поверхности Ферми молибдена при добавлении примеси рения.

2. Наблюдаемые под давлением особенности на зависимостях $T_c(P)$ и $R_0(P)$ в тройных сплавах Mo–Re–Nb могут быть связаны с развитием дефектной структуры и образованием областей локального упорядочения. Однако эти структурные изменения не оказали заметного влияния при описании электронно-топологического перехода в концентрированных тройных сплавах.

1. В.И. Макаров, В.Г. Барьяхтар, ЖЭТФ **48**, 1717 (1965).
2. Т.А. Игнатьева, В.В. Ганн, А.Н. Великодний, ФНТ **20**, 1133 (1994).
3. Guoliang Gu and Yogesh K. Vohra, Phys. Rev. **B47**, 11559 (1993).
4. Т.Е. Константинова, ФТВД **19**, № 1, 7 (2009).
5. В.В. Токий, Б.И. Береснев, в кн.: Влияние высоких давлений на вещество, Т. 2, Наукова думка, Киев (1987).
6. Н.Н. Апаров, И.В. Лясоцкий, Ю.Д. Тяпкин, В.Е. Панов, ФММ **40**, 354 (1975).
7. Н.П. Дикий, Т.А. Игнатьева, ФТТ **48**, 25 (2006).
8. В.Д. Нацик, Л.Г. Потемина, ФНТ **4**, 173 (1978).

О.М. Великодний

ОСОБЛИВОСТІ ЗМІНИ ТЕМПЕРАТУРИ НАДПРОВІДНОГО ПЕРЕХОДУ ТА ЗАЛИШКОВОГО ОПОРУ ПІД ТИСКОМ У СПЛАВАХ НА ОСНОВІ Мо

Вивчено вплив гідростатичного тиску на температуру надпровідного переходу й залишковий опір сплавів Mo–Re, Mo–Re–Nb. Баричні залежності температури надпровідного переходу й залишкового опору сплавів Mo–Re визначаються перебудовою електронного спектра. Виявлені особливості надпровідних і транспортних властивостей під тиском у потрійних сплавах Mo–Re–Nb пов’язуються з розвитком дефектної структури, а також із формуванням областей локального впорядкування.

Ключові слова: тиск, температура надпровідного переходу, залишковий електроопір, електронний спектр, структурні дефекти, локальне впорядкування

A.N. Velikodnyi

FEATURES OF CHANGES OF SUPERCONDUCTING TRANSITION TEMPERATURE AND RESIDUAL RESISTANCE OF THE Mo-BASED ALLOYS UNDER PRESSURE

The effect of hydrostatic pressure on the superconducting transition temperature and the residual resistivity of the Mo–Re, Mo–Re–Nb alloys is studied. The pressure dependences of the superconducting transition temperature and the residual resistance of

the Mo–Re alloys are determined by rearrangement of the electronic spectrum. The observed features of the superconducting and transport properties under pressure in the ternary Mo–Re–Nb alloys are associated with the development of defect structure and the formation of regions of local ordering.

Keywords: pressure, superconducting transition temperature, residual resistivity, electron spectrum, structural defects, local ordering

Fig. 1. Pressure dependences of the resistance for alloys: *a* – Mo_{0.94}–Re_{0.06}, *b* – Mo_{0.863}–Re_{0.137}, *c* – Mo_{0.74}–Re_{0.26}, *d* – Mo_{0.755}–Re_{0.17}–Nb_{0.075}, *e* – Mo_{0.705}–Re_{0.17}–Nb_{0.125}, *f* – Mo_{0.635}–Re_{0.29}–Nb_{0.075}

Fig. 2. The rhenium content *C* dependence of the derivative $\ln R_0/dP$ in the Mo_{1-x}–Re_x alloys

Fig. 3. The pressure dependences of the superconducting transition temperature (*a*) and resistance (*b*) for the Mo_{0.66}–Re_{0.29}–Nb_{0.05} sample: ○ – forward trace, ● – return trace, ☆ – repeated measurements

Fig. 4. The structure of the ternary alloy sample of Mo_{0.66}–Re_{0.29}–Nb_{0.05}