

Температура сверхпроводящего перехода в сплаве TiV при давлениях до 60.8 GPa

© И.О. Башкин, В.Г. Тиссен, М.В. Нефедова, Е.Г. Понятовский

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: bashkin@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 8 апреля 2008 г.)

Для сплава TiV измерена зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c от давления до 60.8 GPa. Зависимость $T_c(P)$ является возрастающей за исключением аномалии, имеющей форму локального минимума около $P = 10$ GPa. При конечном давлении 60.8 GPa величина T_c достигает 18.2 K. Полученная кривая $T_c(P)$ сравнивается с известными зависимостями для чистого ванадия, где $T_c(P)$ возрастает до 17.2 K при $P = 120$ GPa, и для чистого ниобия и сплава ZrNb, в которых зависимости $T_c(P)$ также имеют аномалии в виде локальных минимумов при давлениях 5–10 GPa.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН „Теплофизика и механика экстремальных воздействий“.

PACS: 74.62.Fj, 74.70.Ad

1. Введение

Идеи о переносе s -электронов в d -зону проводимости при сжатии переходных металлов [1–3] и о зависимости кристаллической структуры элементов от степени заполнения электронных зон [3–5] стали определяющими для многих теоретических и экспериментальных работ, посвященных влиянию давления на электронную структуру и полиморфизм переходных металлов. В рамках этой концепции развивалось и исследование последовательности полиморфных превращений α (гексагональная плотноупакованная, ГПУ) $\rightarrow \omega$ (гексагональная) $\rightarrow \beta$ (объемно центрированная кубическая, ОЦК) в элементах подгруппы титана под давлением. Структурная последовательность $\alpha \rightarrow \omega \rightarrow \beta$ почти одновременно была предсказана на основании расчетов полной электронной энергии [6] и экспериментально обнаружена в цирконии и гафнии [7–9]. Оценки величины $s \rightarrow d$ -переноса в металлах подгруппы титана [10,11] свидетельствуют о том, что она не превышает 0.1–0.15 electron/atom в интервале давлений до ~ 50 GPa, в том числе и при структурных переходах. В том же диапазоне давлений температуры сверхпроводящих переходов T_c в Ti, Zr и Hf возрастают в несколько раз [9,12,13]. До недавнего времени в литературе не было расчетов, в которых сверхпроводимость сплавов переходных металлов под давлением сопоставлялась бы с заполнением электронных зон, хотя легирование непосредственно изменяет электронную концентрацию. Такого рода сопоставление было осуществлено для двух эквивалентных сплавов, TiV и ZrNb, в работе [14], в которой авторы рассчитали степени заполнения электронных зон и температуры сверхпроводящих переходов в сплавах в зависимости от давления до 18–26 GPa и соотнесли возрастание $T_c(P)$ с ростом заполнения d -зоны, $N_d(P)$. Экспериментально зависимость $T_c(P)$ была измерена для сплава ZrNb при

давлениях до 56.4 GPa [15]. Наряду с общей тенденцией к росту при давлениях до 40 GPa на измеренной зависимости $T_c(P)$ [15] были отмечены две аномалии: локальный минимум в интервале 5–10 GPa и пологий максимум около 42 GPa с дальнейшим понижением $T_c(P)$. Аномалии такого типа были обнаружены ранее в чистом ниобии [16].

С учетом этих фактов интересно было изучить зависимость $T_c(P)$ эквивалентного сплава TiV. Как сообщалось [17], в чистом ванадии температура сверхпроводящего перехода возрастает с давлением и достигает при $P = 120$ GPa высокого значения 17.2 K. В этой работе мы решили выяснить, будет ли в сплаве TiV зависимость $T_c(P)$ столь же возрастающей, как у ванадия, и окажется ли она аномальной на начальном участке давлений. Температура сверхпроводящего перехода сплава TiV состава, близкого к стехиометрическому, в настоящей работе измерена при давлениях до 60.8 GPa.

2. Методика

Сплав TiV изготовлен многократной зонной плавкой в вакууме компактной смеси стружек металлов чистотой выше 99.95 at.%, включая примеси внедрения. Содержание компонентов в готовом слитке установили с помощью растрового электронного микроскопа CAMScan MV 2300 с системой определения количественного элементного состава. Сплав содержал 51.8 at.% Ti и 48.2 at.% V и был однородным по слитку в пределах ± 0.3 at.%, т.е. соотношение компонентов было близким к стехиометрическому. Однофазное состояние сплава контролировали рентгенографической съемкой на дифрактометре Siemens D500 с $\text{FeK}\alpha_1$ -излучением; параметр ОЦК-решетки $a_0 = 3.166 \pm 0.001$ Å.

Высокие давления получали с помощью алмазных наковален. Передающей давление средой являлась смесь

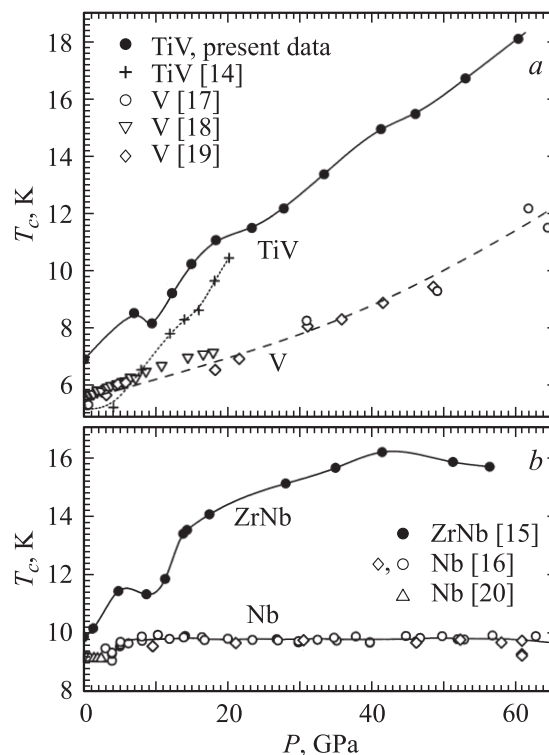
этилового и метилового спиртов. Сверхпроводящие переходы фиксировали по началу резкого падения температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ образца, измеряемой на переменном токе. Устройство, сжимающее алмазные наковальни, и прочие детали измерений описаны ранее [12]. Чтобы исключить влияние эффектов, связанных с механической релаксацией камеры при охлаждении, определение давления по сдвигу люминесцентной линии рубина проводили после отогрева пресса до комнатной температуры в конце цикла охлаждения и нагрева.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Сверхпроводящие переходы на зависимостях $\chi(T)$, измеренных при фиксированных давлениях, отражались в виде резких скачков в интервале около 0.2 K при низких давлениях, при высоких давлениях интервалы переходов увеличились до 0.5–0.6 K. Началом перехода T_c считали точку пересечения касательной к участку крутого падения кривой $\chi(T)$ с продолжением высокотемпературного горизонтального участка $\chi(T)$. Полученные значения T_c нанесены в зависимости от давления на рисунке, *a* (темные кружки). Пунктирная линия на рисунке, *a* соединяет табличные значения $T_c(P)$ [14], теоретически рассчитанные для сплава TiV до 18.2 GPa. На том же рисунке отложены экспериментальные данные [17–19] о зависимости $T_c(P)$ чистого ванадия. Данные [18] нанесены с учетом позднейшего изменения шкалы давлений, как отмечалось в работе [19]. На рисунке, *b* изображены экспериментальные кривые $T_c(P)$ для ниобия [16,20] и сплава ZrNb [15].

При сравнении экспериментальных данных на рисунке обращает на себя внимание сходство формы кривых $T_c(P)$ для пар TiV–V и ZrNb–Nb, которые образуют элементы, относящиеся к одному периоду таблицы Менделеева. У чистого V до 120 GPa наблюдается непрерывный рост $T_c(P)$ [17], у сплава TiV — за исключением небольшого интервала давлений около 10 Ga — значения T_c быстро возрастают, достигая 18.2 K уже при $P = 60.8$ GPa. Пара ZrNb и Nb, образованная элементами пятого периода, составляет им заметный контраст: у чистого ниобия $T_c(P)$ понижается, начиная с 60–70 GPa в зависимости от гидростатичности условий опыта [16], у сплава ZrNb кривая $T_c(P)$ проходит через максимум около 42 GPa и далее тоже понижается [15].

Второй особенностью, характеризующей кривые $T_c(P)$, является наличие аномалий при давлениях 5–10 GPa. Впервые локальный минимум около 5 GPa был экспериментально обнаружен на кривой $T_c(P)$ ниобия [16]. Локальные минимумы около 10 GPa на кривых $T_c(P)$ сплавов ZrNb [15] и TiV в настоящей работе выражены еще отчетливее. Для ванадия существование подобной аномалии в литературе не отмечено, однако приведенные на рисунке данные [17–19] не исключают



a) Экспериментальная зависимость температуры сверхпроводящего перехода сплава TiV от давления в сравнении с расчетной кривой для сплава TiV [14] и с экспериментальными данными [17–19] для чистого ванадия. Данные [18] перенормированы по давлению в связи с изменением шкалы, как указано в [19]. *b*) Зависимости $T_c(P)$ для сплава ZrNb [15] и чистого ниобия [16,20].

возможности таковой аномалии в интервале между 6 и 18 GPa. Сравнение теоретически рассчитанной зависимости $T_c(P)$ [14] с экспериментальной показывает их заметное количественное и качественное несоответствие: по величине расчетные значения T_c на 1–2 K меньше экспериментальных; расчетные значения T_c во всем интервале давлений до 18.2 GPa возрастают монотонно.

Обнаружение аномального поведения температуры сверхпроводящего перехода в ниобии под давлением стало причиной появления ряда теоретических работ, посвященных объяснению природы аномалий. Сами авторы [16] предположили, что аномалии обусловлены изменениями топологии поверхности Ферми при давлениях 5 и 60–70 GPa. В расчетных работах [21–23] было показано, что качественных изменений поверхности Ферми ниобия при давлениях ниже 40–50 GPa не происходит, но при более высоких давлениях одна из электронных подзон опускается ниже уровня Ферми, и топология поверхности Ферми изменяется существенно. С этим эффектом авторы [21–22] связывают понижение T_c ниобия при увеличении давления выше ~ 60 GPa. Природа аномалии около 5 GPa в расчетах электронных зон объяснения не получила. Авторы [23] в дополнение к зонным расчетам рассчитали фононные спектры и обнару-

жили, что в некотором интервале давлений до ~ 60 ГПа вблизи Г-точки зоны Бриллюэна в фононных спектрах наблюдаются низкочастотные пики (аномалии Кона); в том же интервале давлений сильно возрастает ширина линий некоторых фононных мод. Именно с аномальным поведением фононных спектров авторы работы [23] связали увеличение константы электрон-фононного взаимодействия и возрастание значений T_c в интервале 5–60 ГПа. В работе [15] мы высказали предположение о том, что и в сплаве ZrNb локальный минимум T_c также обусловлен аномальным поведением фононного спектра при сжатии. Логично предположить, что локальный минимум T_c у сплава TiV вызван схожими причинами. Выше 15 ГПа зависимость $T_c(P)$ сплава TiV близка к линейной со средним наклоном $dT_c/dP \approx 0.17$ К/ГПа, однако следует обратить внимание на то, что отклонения $T_c(P)$ от линейности носят довольно закономерный характер, хотя и не превышают ± 0.2 К. Отметим также, что вычисления T_c в расчетах [14] осуществлялись по приближенным формулам Мак Миллана [24] или Аллена–Дайнса [25], в которых фононный спектр учитывался через среднюю частоту фононов $\langle \omega \rangle$ или температуру Дебая θ_D . Пренебрежение особенностями фононного спектра, как показывают результаты [23], не может дать верного толкования экспериментально наблюдаемого локального минимума $T_c(P)$.

4. Заключение

Экспериментально измеренная зависимость $T_c(P)$ сплава TiV характеризуется локальным минимумом при давлениях около 10 ГПа и близким к линейному росту в интервале 15–60.8 ГПа. Наличие локального минимума на кривых $T_c(P)$, по-видимому, является общим свойством 3*d*- и 4*d*-металлов, стоящих в начале периодов таблицы Менделеева и имеющих ОЦК-структуру, а также их сплавов с ОЦК-структурой. Зависимости $T_c(P)$ исследованных сверхпроводников на основе 4*d*-металлов проходят через пологий максимум между 40 и 60–70 ГПа, в то время как для сверхпроводников на основе 3*d*-металлов, имеющих меньший удельный объем, характерен рост в более широком интервале давлений.

Список литературы

- [1] Г.М. Гандельман, В.М. Ермаченко, Я.Б. Зельдович. *ЖЭТФ* **44**, 386 (1963).
- [2] J.C. Duthie, D.G. Pettifor. *Phys. Rev. Lett.* **38**, 564 (1977).
- [3] I.V. Svechkarev, A.S. Panfilov. *Phys. Status Solidi B* **63**, 11 (1974).
- [4] H.L. Skriver. *Phys. Rev. B* **31**, 1909 (1985).
- [5] M. Sigalas, D.A. Papaconstantopoulos, N.C. Bacalis. *Phys. Rev. B* **45**, 5777 (1992).
- [6] J.S. Gyanchandani, S.C. Gupta, S.K. Sikka, R. Chidambaram. *J. Phys.: Cond. Matter* **2**, 301 (1990).
- [7] H. Xia, S.J. Duclos, A.L. Ruoff, Y.K. Vohra. *Phys. Rev. Lett.* **64**, 204 (1990).
- [8] H. Xia, A.L. Ruoff, Y.K. Vohra. *Phys. Rev. B* **44**, 10374 (1991).
- [9] Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura. *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 3843 (1990).
- [10] K.D. Joshi, G. Jyoti, S.C. Gupta, S.K. Sikka. *J. Phys.: Cond. Matter* **14**, 10921 (2002).
- [11] R. Ahuja, J.M. Wills, B. Johansson, O. Eriksson. *Phys. Rev. B* **48**, 16269 (1993).
- [12] И.О. Башкин, М.В. Неведова, В.Г. Тиссен, Е.Г. Понятовский. *Письма в ЖЭТФ* **80**, 763 (2004).
- [13] I.O. Bashkin, V.G. Tissen, M.V. Nefedova, E.G. Ponyatovsky. *Physica C* **453**, 12 (2007).
- [14] P. Selvamani, G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, M. Rajagopalan. *Physica C* **370**, 108 (2002).
- [15] I.O. Bashkin, V.G. Tissen, M.V. Nefedova, E.G. Ponyatovsky. *Physica C* **434**, 191 (2006).
- [16] V.V. Struzhkin, Y.A. Timofeev, R.J. Hemley, H.K. Mao. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4262 (1997).
- [17] M. Ishizuka, M. Iketani, S. Endo. *Phys. Rev. B* **61**, 3823 (2000).
- [18] Н.Б. Брандт, О.А. Зарубина. *ФТТ* **15**, 3432 (1973).
- [19] Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura. *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 4049 (1995).
- [20] T.F. Smith. *Phys. Lett.* **33A**, 465 (1970).
- [21] S.F. Ostanin, V.Yu. Trubitsin, S.Yu. Savrasov, M. Alouani, H. Dreyssé. *Comp. Mater. Sci.* **17**, 202 (2000).
- [22] J.S. Tse, Z. Li, K. Uehara, Y. Ma, R. Ahuja. *Phys. Rev. B* **69**, 132101 (2004).
- [23] M. Wierzbowska, S. Gironcoli, P. Giannozzi. *Cond-mat/0504077*.
- [24] W.L. McMillan. *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
- [25] P.B. Allen, R.C. Dynes. *Phys. Rev. B* **12**, 905 (1975).