

Сверхпроводимость ОЦК-циркония и сплавов Zr–Nb при высоких давлениях

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

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

E-mail: ponyatov@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 10 декабря 2008 г.)

Измерена температура сверхпроводящего перехода T_c для ОЦК-циркония при давлениях до 64 GPa. T_c плавно понижается с ростом давления. Для сплавов Zr–Nb на зависимостях $T_c(P)$ при относительно низких давлениях обнаружены аномалии, которые обсуждаются в рамках существующих теоретических моделей. Основываясь на результатах измерений $T_c(P)$ для сплавов Zr–Nb, мы полагаем, что кривая $T_c(P)$ для циркония имеет максимум, расположенный в метастабильной области.

Работа выполнена при поддержке программы ОФН РАН „Теплофизика экстремального состояния вещества“.

PACS: 74.62.Fj, 74.70.Ad

1. Введение

Высокие всесторонние давления оказывают сильное воздействие на кристаллическую структуру и сверхпроводимость переходных элементов IVb и Vb групп и их сплавов. Цирконий при атмосферном давлении имеет две полиморфные модификации: низкотемпературную α -фазу с ГПУ-структурой, устойчивую до 1136 К, и β -фазу с ОЦК-структурой, устойчивую с 1136 К до температуры плавления циркония. Приложение давления при 300 К инициирует фазовый переход $\alpha \rightarrow \omega$ при $P \sim 7$ GPa, а затем переход $\omega \rightarrow \beta$ при 33 GPa и изоструктурный переход при 56 GPa [1]. Фазовая P – T -диаграмма циркония приведена в [2]. В интервале 0–30 GPa температура сверхпроводящего перехода T_c ω -фазы повышается с ~ 0.65 – 0.95 до 4 К [3]. Переход $\omega \rightarrow \beta$ сопровождается скачком T_c с 4 до 11 К, определенным из измерений электрического сопротивления [4], и от 4 до 9.3 К — из измерений магнитной восприимчивости [5], а при дальнейшем повышении давления до 50 GPa T_c фазы β -Zr плавно понижается. Зависимость $T_c(P)$ для ниобия [6] имеет сложный вид с минимумом при $P \sim 4$ – 5 GPa, затем почти плоским максимумом и скачкообразным падением T_c на 1 К при 60–70 GPa. В интервале 70–130 GPa наблюдается плавное снижение T_c до ~ 4.7 К. Аналогичного типа аномалии — локальный минимум около 10 GPa и широкий максимум при 42 GPa с последующим понижением $T_c(P)$ — были обнаружены и для эквипомного сплава ZrNb [7].

Если бы линия изоструктурного перехода в Zr на P – T -плоскости при температурах от комнатной до 0 К была близка к вертикальной, как для $\omega \rightarrow \beta$ -превращения, то на кривой $T_c(P)$ могла бы наблюдаться аномалия. Поэтому в настоящей работе мы расширили диапазон измерений T_c циркония до 64 GPa. Поведение кривых $T_c(P)$ для Zr, Nb и сплава ZrNb качественно

подобно при давлениях выше 30, 70 и 42 GPa соответственно. Поэтому мы также исследовали ОЦК-сплавы Zr₈₅Nb₁₅, Zr₇₃Nb₂₇, Zr₂₈Nb₇₂ для того, чтобы проверить, являются ли аномалии на зависимостях $T_c(P)$, обнаруженные ранее у Nb и сплава ZrNb, типичными для сплавов системы Zr–Nb. Поскольку экспериментальные кривые $T_c(P)$ оказались подобными для всех объектов, мы провели экстраполяцию данных по концентрации в область метастабильности β -фазы чистого циркония, чтобы выяснить поведение $T_c(P)$ β -Zr при низких давлениях.

2. Методика эксперимента

Сплавы Zr–Nb перечисленных составов с ОЦК-структурой изготовлены многократной зонной плавкой в вакууме цилиндров, спрессованных из смеси стружек, нарезанных из исходных металлов чистотой выше 99.95 at.%. Конечный состав слитков был определен с помощью локального рентгеноспектрального микроанализатора JXA-5. Однофазное ОЦК-состояние сплавов было проконтролировано рентгенографическим методом.

Высокие давления получали с помощью алмазных наковален. Передающей давление средой являлась смесь этилового и метилового спиртов. Сверхпроводящие переходы фиксировали по скачкам на температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ образца, измеряемой на переменном токе. Устройство, сжимающее алмазные наковальни, и прочие детали измерений описаны ранее [8]. 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. Результаты

Фазовая $C-T$ -диаграмма системы Zr–Nb является диаграммой монотектоидного типа с куполом распада ОЦК-фазы $\beta \rightarrow \beta_1 + \beta_2$. Максимум купола соответствует составу $Zr_{40}Nb_{60}$ и $T \approx 1240$ К. Кинетика распада как

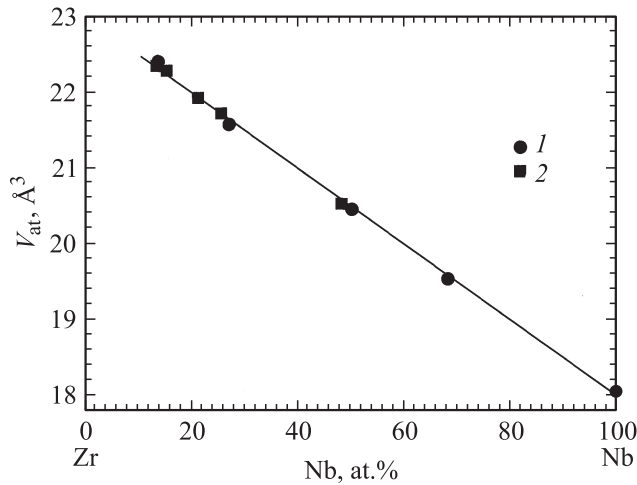


Рис. 1. Зависимость атомного объема от концентрации Nb для ОЦК-сплавов Zr–Nb. 1 — наши данные, 2 — данные [9].

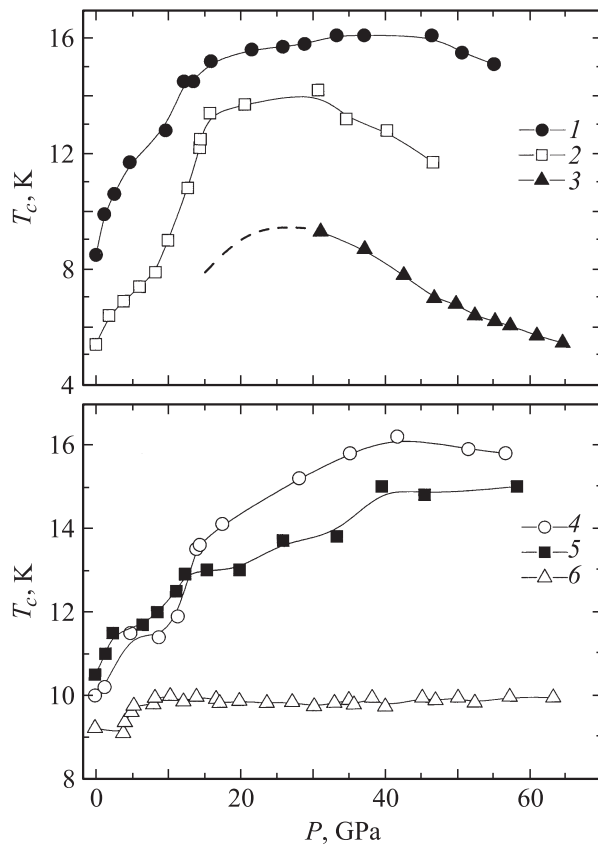


Рис. 2. Зависимости температуры сверхпроводящего перехода от давления. 1 — $Zr_{73}Nb_{27}$, 2 — $Zr_{85}Nb_{15}$, 3 — Zr (штриховая часть кривой построена с использованием данных рис. 3), 4 — $Zr_{50}Nb_{50}$, 5 — $Zr_{28}Nb_{72}$, 6 — Nb [6].

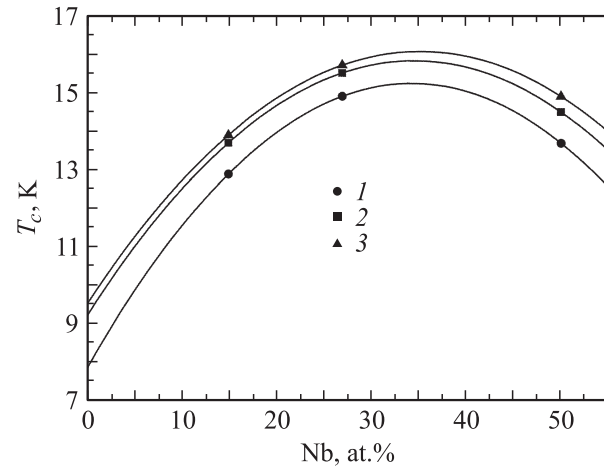


Рис. 3. Зависимости температуры сверхпроводящего перехода от концентрации Nb в ОЦК-сплавах Zr–Nb при различных давлениях. P , GPa: 1 — 15, 2 — 20, 3 — 25.

диффузионного процесса является замедленной, поэтому сплавы в широком интервале концентраций можно получить в метастабильном однофазном β -состоянии в результате быстрого охлаждения с $T \geq 1370$ К. На рис. 1 приведены наши данные об атомном объеме однофазных ОЦК-сплавов Zr–Nb, а также данные из работы [9]. Хорошее совпадение обоих наборов данных свидетельствует о корректности методики приготовления однофазных образцов и определения их химического состава.

На рис. 2 представлены измеренные значения T_c от давления для чистого ОЦК-циркония и четырех ОЦК-сплавов Zr–Nb, а также данные для Nb из работы [6]. Кривая $T_c(P)$ для Zr демонстрирует понижение T_c с ростом давления без аномалий в исследованном интервале давлений. Напротив, при давлениях до ~ 15 GPa на зависимостях $T_c(P)$ для всех сплавов наблюдаются аномалии, имеющие сходство с особенностью на $T_c(P)$ для ниобия при низких давлениях. При дальнейшем повышении давления T_c сплавов приблизительно линейно возрастает, достигая максимума, за исключением сплава $Zr_{28}Nb_{72}$, затем начинает падать. Величина давления, при котором T_c максимальна, уменьшается при увеличении содержания Zr в сплаве.

Теоретическая оценка дает, что ОЦК-решетка циркония теряет механическую устойчивость относительно сдвига при минимальном значении давления около 12 GPa при $T = 0$ К [10]. На рис. 3 приведены зависимости T_c от состава сплавов при давлениях 15, 20 и 25 GPa. Для экстраполяции на чистый цирконий использованы параболы. По этим данным построена штриховая кривая на рис. 2. Несмотря на ограниченный набор экспериментальных данных для экстраполяции и связанные с этим обстоятельством ограничения в выборе методов экстраполяции, полученная форма зависимости $T_c(P)$ для циркония — кривая с максимумом —

укладывается в общую картину зависимостей $T_c(P)$ для всей системы Zr–Nb.

4. Обсуждение результатов

Сверхпроводимость твердых тел определяется их электронной структурой и динамикой кристаллической решетки. Авторы работы [6] объяснили обнаруженные ими аномалии на зависимости $T_c(P)$ ниобия вблизи $P \sim 4$ и 60 GPa изменением топологии поверхности Ферми. Проведенные расчеты зонной структуры ниобия при сжатии кристаллической решетки показали, что изменение топологии поверхности Ферми происходит начиная с $P = 60$ GPa [11]. С этим изменением связаны аномалия T_c при 60 GPa и понижение T_c при дальнейшем росте давления. Причина аномалии $T_c(P)$ при низких давлениях осталась невыясненной.

Для решения этой проблемы в работе [12] были проведены расчеты по влиянию давления как на поверхность Ферми, так и на фонный спектр ниобия. Было обнаружено аномальное поведение низкоэнергетической части фонного спектра при относительно невысоких давлениях. Именно этой особенностью фонного спектра ниобия была объяснена аномалия на зависимости $T_c(P)$ для ниобия в интервале давлений 0–5 GPa. Можно предположить, что наблюдаемые аномалии на кривых $T_c(P)$ для сплавов Zr–Nb при давлениях до ~ 15 GPa также обусловлены этой причиной.

Аномальному поведению динамики ОЦК-решетки циркония при изменении температуры и давления посвящен ряд работ Трубицына и Долгушевой [13,14]. В недавно опубликованной работе [15] проведен анализ особенностей поведения атомных смещений в ОЦК-цирконии, соответствующих продольным и поперечным колебаниям с волновым вектором $\mathbf{k} = 2/3(1, 1, 1)$. Расчеты проведены в широкой P – T -области существования β -фазы. Изменение температуры и давления приводит к скачкообразному изменению частоты L_t моды поперечного колебания и изоморфным фазовым переходам первого рода. На P – T -диаграмму нанесены две линии фазовых переходов первого рода, разграничивающие области существования трех изоморфных ОЦК-фаз, обозначенных как bcc_I , bcc_{II} и bcc_{III} . Расчетная линия для $bcc_{II} \rightarrow bcc_{III}$ -перехода хорошо согласуется с изоструктурным переходом, обнаруженным ранее Акахамой с соавторами в рентгеноструктурном исследовании циркония по скачку объема $\Delta V = 1.2\%$ при $P = 56$ GPa и комнатной температуре [1]. Эта линия с положительным наклоном расположена при $30 < P < 60$ GPa и $100 < T < 400$ K и не пересекает экспериментальную зависимость $T_c(P)$. Поэтому отсутствие видимых аномалий на кривой $T_c(P)$ косвенно поддерживает теоретическую модель.

Сама возможность реализации изоморфного фазового перехода первого рода не за счет электронных переходов, а из-за скачкообразного изменения частот фонных

мод является уникальной и детально не изучена. Нет ясности и в том, могут ли реализоваться подобные фазовые переходы как в других элементах с ОЦК-структурой при высоких давлениях, так и в неупорядоченных твердых растворах, в том числе в ОЦК-сплавах Zr–Nb, или они выродятся в этом случае в размазанные аномалии.

5. Заключение

Зависимость T_c для ОЦК-циркония при давлениях до 64 GPa не имеет особенности, связанной с наблюдаемым изоструктурным переходом при 56 GPa и комнатной температуре [1]. Этот факт согласуется с теоретическим расчетом для температурной зависимости линии изоструктурного превращения от давления. Полученная при помощи экстраполяции данных для сплавов Nb–Zr зависимость $T_c(P)$ для ОЦК-циркония демонстрирует максимум в метастабильной области. Такой вид кривой $T_c(P)$ присущ многим сверхпроводникам, в том числе высокотемпературным. Однако по сравнению с соседями по периодической системе максимум T_c для ОЦК-Zr расположен при существенно меньших давлениях. Для ниобия падение T_c начинается при 60–70 GPa [6], а T_c иттрия лишь достигает максимума при 115 GPa [16].

Список литературы

- [1] Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura. J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 3211 (1991).
- [2] E.Yu. Tonkov, E.G. Ponyatovsky. Phase transformations of elements under high pressure. CRC Press, London–N. Y.–Washington (2004). P. 229.
- [3] I.O. Bashkin, V.G. Tissen, M.V. Nefedova, E.G. Ponyatovsky. Physica C **453**, 12 (2007).
- [4] Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura. J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 3843 (1990).
- [5] И.О. Башкин, М.В. Нефедова, Е.Г. Понятовский, В.Г. Тиссен. Письма в ЖЭТФ **78**, 91 (2003).
- [6] V.V. Struzhkin, Y.A. Timofeev, R.J. Hemley, H.K. Mao. Phys. Rev. Lett. **79**, 4262 (1997).
- [7] I.O. Bashkin, V.G. Tissen, M.V. Nefedova, E.G. Ponyatovsky. Physica C **434**, 191 (2006).
- [8] И.О. Башкин, М.В. Нефедова, В.Г. Тиссен, Е.Г. Понятовский. Письма в ЖЭТФ **80**, 763 (2004).
- [9] G.B. Grad, J.J. Pieres, A. Fernandez Guillermet, G. J. Cuello, R.E. Mayer, J.R. Granada. Z. Metallkd. **86**, 395 (1995).
- [10] R. Ahuja, J.M. Wills, B. Johansson, O. Eriksson. Phys. Rev. B **48**, 16 269 (1993).
- [11] S.F. Ostanin, V.Yu. Trubitsin, S.Yu. Savrasov, M. Alouani, H. Dreyssé. Comp. Mater. Sci. **17**, 202 (2000).
- [12] M. Wierzbowska, S. de Gironcoli, P. Giannozzi. arXiv:cond-mat/0504077 (2006).
- [13] В.Ю. Трубицын, Е.Б. Долгушева. ФТТ **49**, 121 (2007).
- [14] В.Ю. Трубицын, Е.Б. Долгушева. ФТТ **49**, 1282 (2007).
- [15] V.Yu. Trubitsin, E.B. Dolgusheva. Phys. Rev. B **77**, 172 302 (2008).
- [16] J.J. Hamlin, V.G. Tissen, J.S. Schilling. Physica C **451**, 82 (2007).