

УДК 537.312.6 : 537.312.62 : 536.42 : 546.82'11

ФАЗОВОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ $\epsilon \rightarrow \delta$ В ГИДРИДЕ $\text{TiH}_{0.71}$: СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ И ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ

В. М. Теплинский, И. О. Башкин, В. Ю. Малышев, Е. Г. Понятовский

Различные промежуточные состояния в процессе необратимого $\epsilon \rightarrow \delta$ превращения $\text{TiH}_{0.71}$ были получены с помощью серии низкотемпературных отжигов. В этих состояниях у $\text{TiH}_{0.71}$ измерены температуры сверхпроводящих переходов T_c и температурные зависимости сопротивления в нормальном состоянии $\rho(T) = \rho_0 + \rho_T$, где ρ_0 — остаточное сопротивление, ρ_T — температурно-зависящая часть. Характерный вид зависимости T_c от ρ_0 позволяет предполагать наличие нескольких стадий в процессе превращения. На интервале $T_c < T \leq 50$ К, когда все процессы необратимых изменений структуры заморожены, зависимости ρ_T хорошо аппроксимируются функциями $A T^2 + B T^3$. В процессе $\epsilon \rightarrow \delta$ превращения коэффициенты A уменьшаются от $+0.3 \cdot 10^{-3}$ до $-0.13 \cdot 10^{-3}$ мкОм·см/К², тогда как коэффициенты B остаются примерно постоянными, равными $+0.014 \cdot 10^{-3}$ мкОм·см/К³.

Традиционным объектом для исследования природы сверхпроводимости, возникающей под влиянием введенного водорода, является система $\text{Pd}-\text{H}(\text{D})$ [1]. Сверхпроводящие свойства гидридов этой системы, долгое время считавшейся уникальной, определяются единственным варьируемым параметром — концентрацией водорода, располагающегося в октаэдрических порах ГЦК решетки металла. Недавно были обнаружены объекты, сверхпроводящие свойства которых в отличие от PdH_x можно варьировать, изменяя состояние водорода в подрешетке металла при неизменном среднем содержании водорода в образце. Это фазы в системе $\text{Ti}-\text{H}$ промежуточного между $\alpha\text{-Ti}$ и $\gamma\text{-TiH}_{2/3}$ состава TiH_x ($0.7 \leq x \leq 1.0$), получаемые закалкой при высоких ($P \geq 45$ кбар) давлениях [2, 3]. Первая из них, ϵ -фаза, после закалки сохраняется долгое время (недели) при атмосферном давлении и температуре жидкого азота в метастабильном состоянии. ϵ -фаза является сверхпроводником с $T_c = 4.2$ К и имеет гранецентрированную орторомбическую подрешетку металла с водородом, расположенным в октаэдрических порах. Закаленные образцы состава $x = \text{H}/\text{Ti} \approx 0.7$ являются рентгенографически однофазными. При нагреве до комнатной температуры ϵ -фаза необратимо превращается в δ -фазу, несверхпроводящую до $T \geq 2$ К с гранецентрированной тетрагональной подрешеткой металла и водородом, распределенным в основном по тетраэдрическим порам [2-5].

Характер протекания самого процесса $\epsilon \rightarrow \delta$ превращения до настоящего времени не изучался. Целью данной работы является исследование поведения электросопротивления и характеристик сверхпроводимости в процессе этого превращения.

Поликристаллические образцы $\epsilon\text{-TiH}_{0.71}$ размерами $\sim 0.3 \times 0.6 \times 6$ мм были приготовлены закалкой под давлением ~ 60 кбар. Подробнее процедура получения этой фазы описана в [2, 3]. Закаленный до температуры жидкого азота образец без отогрева помещали в гелиевый криостат, который позволял варьировать температуру образца от ~ 1.2 К до комнатной. Сопротивление образца измеряли четырехконтактным методом

на переменном токе частотой 34 Гц, затем вычисляли удельное сопротивление ρ . Прижимные пружинящие контакты были изготовлены из неотожженной проволоки \varnothing 0.2 мм из нержавеющей стали. Температуру в интервале от 4.2 К до комнатной измеряли термпарой медь+железо/медь. Сверхпроводящий переход (СП) записывали на двухкоординатном самописце. В качестве термометра в этом случае использовался угольный резистор ТВО-330 Ом [6], проградуированный по СП в Al, In, Pb, Nb и давлению паров He⁴ [7] с точностью не хуже 0.01 К. При записи СП измерительный ток через образец не превышал 0.2 мА. Форма кривой СП и ее положение на шкале температур при этом не зависели от величины тока. За температуру перехода T_c условно принимали температуру, соответствующую половине падения сопротивления.

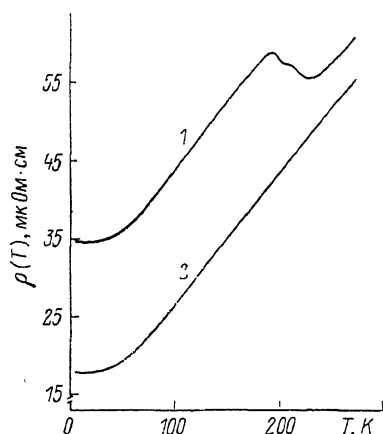


Рис. 1. Зависимости $\rho(T)$ в процессе нагрева ϵ -TiNb_{0.71} за ~ 60 мин (1) и при повторном нагреве того же образца (2).

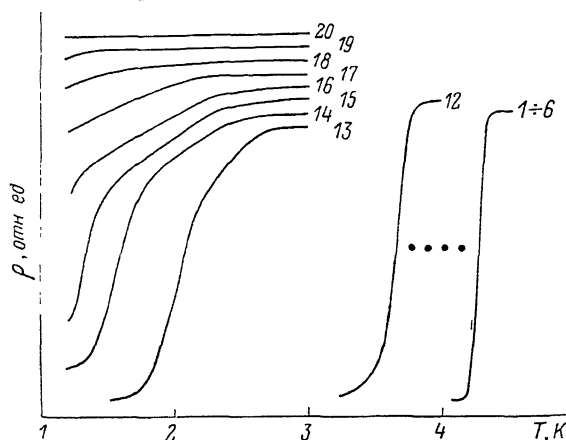


Рис. 2. Эволюция сверхпроводящих переходов на зависимостях $\rho(T)$ у образца TiNb_{0.71} в результате последовательных отжигов до $T_{отж} = 80$ К (1), 89 (2, 3), 102 (4), 106 (5), 115 (6), 124 (7), 134 (8—10), 144 (11), 154 (12), 165 (с 12 по 16), 176 (17), 188 (18), 270 (19 и 20).

Кривые 14—20 смещены по вертикали.

С помощью серии низкотемпературных отжигов мы последовательно получали и фиксировали различные промежуточные состояния образцов в процессе $\epsilon \rightarrow \delta$ превращения и проводили измерения для каждого такого состояния. Процедура отжига состояла из медленного (15—60 мин) нагрева образца от 4.2 К до некоторой температуры $T_{отж}$ и быстрого (30—100 с) охлаждения. В процессе нагрева измеряли температурную зависимость сопротивления $\rho(T)$, а после отжига записывали СП. В следующем отжиге значение $T_{отж}$ либо увеличивали, либо оставляли тем же. Первый отжиг в серии был до $T_{отж} \approx 80$ К, а последние, завершающие $\epsilon \rightarrow \delta$ превращение, до $T_{отж} \approx 270$ К. Подобным образом были выполнены измерения на нескольких образцах. Ниже представлены результаты, полученные на одном образце, который был исследован наиболее подробно. Для остальных результаты близки к представленным.

У отдельной группы образцов зависимости $\rho(T)$ были измерены при непрерывном нагреве от 4.5 до 270 К. Типичный вид этой зависимости представлен на рис. 1 (кривая 1). Особенность при $190 \text{ К} \leq T \leq 226 \text{ К}$ на фоне монотонного роста сопротивления, очевидно, есть следствие $\epsilon \rightarrow \delta$ превращения. Повторный нагрев дает для $\rho(T)$ другую зависимость (кривая 2) и без каких-либо особенностей, что указывает на необратимость превращения, которая подтверждается также и рентгеноструктурными данными.

Эволюцию кривых СП, полученных в серии низкотемпературных отжигов, демонстрирует рис. 2 (номер кривой соответствует порядковому номеру отжига в серии, после которого записана эта кривая). Сравнение

совокупностей этих кривых для нескольких образцов выявило следующее. В общем случае форма и положение на шкале температур каждой кривой определяются количеством, длительностью и $T_{отж}$ всех предшествующих отжигов, иначе говоря, зависят от термической предистории образца. Пока $T_{отж}$ не превышает ~ 115 К, форма кривых не меняется и T_c остается постоянной, равной 4.26 ± 0.01 К (кривые 1—6). После отжигов с $T_{отж} > 115$ К уменьшается T_c и увеличивается ширина СП. Затем по мере повышения $T_{отж}$ и/или увеличения их количества на кривых появляется еще одна ступенька (кривая 13), высокотемпературная по отношению к первоначальному СП. Наконец, T_c уменьшается, а ширина СП увеличивается настолько, что до 1.2 К видны только его начальные признаки, которые исчезают после перехода образца в δ -фазу (кривая 20). Следует отметить, что у некоторых образцов появление второй ступеньки было выражено неотчетливо. У таких образцов при отжиге с $80 \text{ К} \leq T_{отж} \leq 115 \text{ К}$ наблюдалось уменьшение T_c на ~ 0.08 К.

Графиков $\rho(T)$, полученных в серии низкотемпературных отжигов,

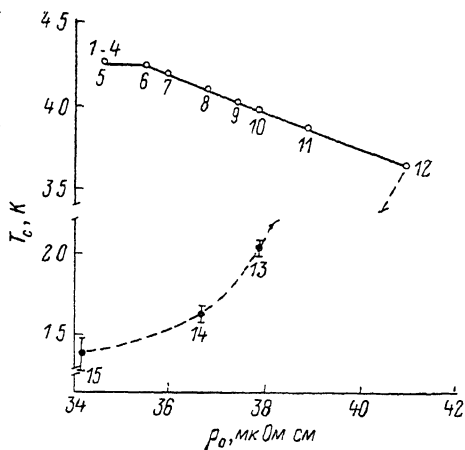


Рис. 3. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода T_c от остаточного сопротивления ρ_0 .

Номер точки соответствует номеру кривой на рис. 2 и означает порядковый номер отжига в серии, после которого измерены T_c и ρ_0 . Черные точки относятся к двухступенчатому СП.

мы не приводим на отдельном рисунке. Каждый из них по виду напоминает участок кривой 1 (рис. 1) на интервале от 4.5 К до $T = T_{отж}$, а повторный отжиг до $T_{отж} \approx 270$ К (отжиг 20) дает соответственно кривую, аналогичную 2 на этом же рисунке. (Значения $T_{отж}$ указаны в подписи к рис. 2). Представляя эти зависимости в виде $\rho(T) = \rho_0 + \rho_T$, где ρ_0 — остаточное сопротивление, ρ_T — температурно-зависящая часть, мы анализировали влияние отжигов на изменение ρ_0 и вид зависимостей ρ_T .

Сравнение поведения ρ_0 у нескольких образцов показало, что в общем случае каждое конкретное значение ρ_0 определяется предисторией образца, как это имеет место и для СП, и ρ_0 остается неизменным, пока $T_{отж}$ не превышает ~ 102 К. Отметим, что это граничное значение $T_{отж}$ в случае ρ_0 ниже, чем в случае T_c . Отжиги с $T_{отж} > 102$ К по мере повышения $T_{отж}$ и/или увеличения их количества приводят сначала к возрастанию ρ_0 до ~ 1.2 от исходного значения, а затем к падению. После $\epsilon \rightarrow \delta$ превращения ρ_0 составляет ~ 0.5 от его исходного значения для ϵ -фазы.

Если каждому значению T_c поставить в соответствие значение ρ_0 , измеренное после того же отжига, что и T_c (т. е. в процессе следующего отжига), чтобы предистория образца для обоих этих значений была одной и той же, то между ними обнаруживается характерная зависимость (рис. 3). Ее вид позволяет предположить существование нескольких отчетливых стадий в процессе необратимых изменений структуры (НИС) образца, началу и концу которого соответствуют структуры ϵ - и δ -фаз. На начальной стадии — горизонтальный участок до первого излома — более чувствительным параметром является ρ_0 , а T_c если и меняется, то слабо. Следующая стадия — между первым и вторым изломами — характеризуется линейной зависимостью между ростом ρ_0 и уменьшением T_c . Затем начинается стадия уменьшения ρ_0 и двухступенчатых СП.

Прежде чем перейти к результатам, относящимся к поведению ρ_T , отметим следующее. Сопротивление образца в каждый момент времени определяется вкладом как от рассеяния носителей заряда на статических

неоднородностях атомной структуры, так и от рассеяния их на тепловых колебаниях атомов, величина которого зависит от температуры. В общем случае в образце идет процесс НИС, у которого скорость тоже зависит от температуры, поэтому сопротивление образца является нестационарным. На это указывает, например, увеличение ρ_0 после каждого из трех последовательных отжигов до одной и той же $T_{отж} \approx 134$ К (точки 8—10 на рис. 3). Очевидно, что нестационарность сопротивления делается заметной тогда, когда характерные времена процесса НИС становятся сравнимыми с длительностями отжигов — характерными временами эксперимента. Зависимости $\rho_T^{(1)} \div \rho_T^{(12)}$, полученные в процессах отжигов 1—12, совпадают между собой в пределах погрешности измерений на интервале температур $T_c < T \leq 102$ К, а при $102 \text{ К} < T \leq T_{отж}$ различия между ними резко увеличиваются с температурой (вставка на рис. 4). Это означает, что пока

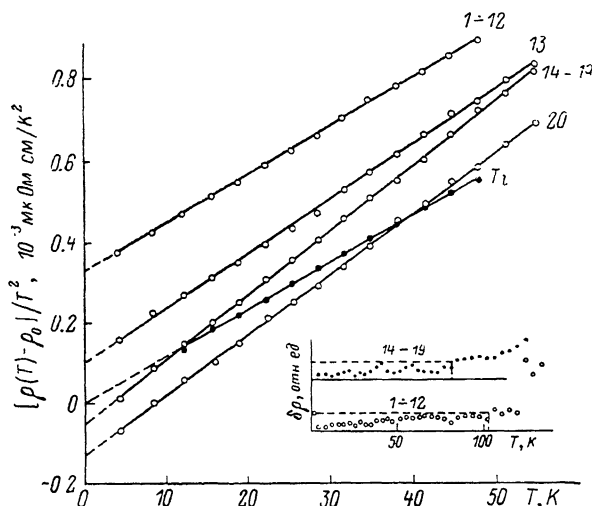


Рис. 4. Температурные зависимости сопротивления.

На вставке — средние значения абсолютных величин отклонений $\rho_T^{(1)} \div \rho_T^{(12)}$ от $\rho_T^{(1-12)}$ и $\rho_T^{(14)} \div \rho_T^{(19)}$ от $\rho_T^{(14-19)}$. Штриховой линией показана аппаратная погрешность.

процесс НИС образца находится на начальных стадиях, которые характеризуются ростом ρ_0 и одноступенчатыми СП, скорость этого процесса становится заметной только при $T > 102$ К, а при $T < 102$ К сопротивление образца является практически стационарным.

Зависимости $\rho_T^{(14)} \div \rho_T^{(19)}$ также совпадают между собой в пределах погрешности измерений, но уже на меньшем интервале температур $T_c < T \leq 80$ К и с несколько большим разбросом (вставка на рис. 4). Отметим, что на этой стадии процесса НИС его скорость становится заметной уже при более низких температурах $T > 80$ К, чем на начальных стадиях.

В низкотемпературной области $T_c < T \leq 50$ К каждая из зависимостей ρ_T может быть аппроксимирована функцией вида $AT^2 + BT^3$. Представление о точности аппроксимации дает рис. 4, на котором данные приведены в координатах $(\rho_T/T^2; T)$, при этом $\rho_T^{(1)} \div \rho_T^{(12)}$ и $\rho_T^{(14)} \div \rho_T^{(19)}$ заменены усредненными зависимостями $\rho_T^{(1-12)}$ и $\rho_T^{(14-19)}$. Наклон у всех прямых на этом рисунке приблизительно одинаков. Это означает, что в серии низкотемпературных отжигов коэффициент B у всех ρ_T почти не меняется. (Его изменения не превышают $\pm 15\%$ от среднего значения, равного $0.014 \cdot 10^{-3}$ мкОм·см/К³). Коэффициент A при этом последовательно уменьшается от положительного значения $0.33 \cdot 10^{-3}$ мкОм·см/К² у ϵ -фазы до такого же по порядку величины отрицательного $-0.13 \cdot 10^{-3}$ мкОм·см/К² у δ -фазы.

В связи с этим представлялось интересным для сравнения измерить в области низких температур $\rho(T)$ поликристаллического α -Ti, служившего основой для приготовления ϵ -TiH_{0,71}, у которого отношение $\rho(295\text{ K})/\rho(4.2\text{ K})$ составляло 8.5. Оказалось, что $\rho(T)$ у α -Ti может быть аппроксимирована в интервале $12\text{ K} \leq T \leq 48\text{ K}$ выражением $\rho(T) - \rho(12\text{ K}) = VT^3$, в котором V имеет то же значение, как и у $\rho_T^{(1-12)}$ (рис. 4). (Из ранее измеренных зависимостей $\rho(T)$ у α -Ti при низких температурах авторы справочника [8] наиболее достоверными считают данные [9]). Наши результаты находятся в хорошем согласии с результатами [9]).

Перейдем к обсуждению полученных результатов.

Пока процесс НИС образца, контролирующий изменения ρ_0 и T_c , достаточно далек от завершения, его скорость возрастает с повышением температуры. На это указывают данные рис. 3, если сравнить изменения ρ_0 и T_c с соответствующими изменениями $T_{\text{отж}}$. Поэтому при других длительностях отжига в серии будут другими и те значения $T_{\text{отж}}$, которые соответствуют особенностям (изломам) на рис. 3. Эти особенности отвечают границам различных последовательных стадий в процессе НИС. Значения температур, соответствующих этим границам, в случае непрерывного нагрева будут, очевидно, определяться его скоростью. Указанные стадии процесса, по-видимому, будут иметь место и при изотермическом отжиге. Оценка времени метастабильной устойчивости ϵ -фазы при $T \approx 102\text{ K}$ из приведенных выше данных составляет по крайней мере ~ 100 мин. В этом смысле $T \approx 102\text{ K}$ можно считать границей метастабильной устойчивости ϵ -фазы.

Относительно механизмов релаксационных процессов на различных стадиях процесса НИС можно сделать следующие предположения. Довольно незначительный рост ρ_0 на первых стадиях (достигающий лишь $\sim 20\%$ от начального значения ρ_0) и совпадение зависимостей $\rho_T^{(1)} \div \rho_T^{(12)}$ при низких температурах скорее всего свидетельствуют о том, что на этих стадиях образец однофазен, но в нем идут релаксационные процессы, обусловленные высокой подвижностью водорода. Это может быть перераспределение водорода внутри подрешетки октаэдрических пор, перераспределение его между октаэдрическими и тетраэдрическими порами, образование кластеров, приближающихся по структуре к δ -фазе, и т. п. Образование δ -фазы начинается, по-видимому, на следующей стадии процесса НИС, которая характеризуется уменьшением ρ_0 и двухступенчатыми СП. Образец при этом становится двухфазным. Количество δ -фазы увеличивается с каждым последующим отжигом в серии, на что помимо уменьшения ρ_0 (поскольку ρ_0 у δ -фазы значительно меньше, чем у ϵ -фазы; рис. 1) указывает также и последовательное уменьшение коэффициента A от его значения у ϵ -фазы до значения у δ -фазы (рис. 4). В связи с этим отметим следующее. Стадия образования δ -фазы начинается с отжига $I3$, именно после него ρ_0 впервые уменьшается. Однако у $\rho_T^{(13)}$ коэффициент A уже в 3 раза меньше, чем у $\rho_T^{(1-12)}$, а ведь определяется этот коэффициент из температурной зависимости сопротивления при $T \leq 50\text{ K}$, когда все процессы НИС заморожены, т. е. изменения, вызвавшие такое резкое уменьшение A , должны были тогда произойти в процессе предшествующего отжига $I2$. Таким образом, A очень чувствителен либо к следам δ -фазы, либо к каким-то локальным изменениям, непосредственно предшествующим ее образованию.

Довольно неожиданным и представляющим, на наш взгляд, самостоятельный интерес является, во-первых, сам факт, что все зависимости ρ_T при низких температурах оказалось возможным аппроксимировать единой функцией $AT^2 + VT^3$, и, во-вторых, поведение коэффициентов A и V в процессе НИС образца. Коэффициент V слабо меняется на всех стадиях этого превращения и даже после перестройки подрешетки металла. Более того, его величина остается примерно той же, если вместо гидрода взять α -Ti. Ввиду этого слагаемое VT^3 , по-видимому, можно связать с рассеянием на колебаниях подрешетки металла. Относительно численных значений

коэффициентов A у ϵ - и δ -фаз можно сказать следующее. Гурвич в [10], обобщив результаты значительного количества работ, высказал предположение, подтвердив его в этой же работе экспериментально, о том, что у сверхпроводящих соединений с сильной связью, если они в достаточной мере разупорядочены, $\rho_T = aT^2$ при $T_c < T \leq 40 \div 50$ К. При этом a минимум на два порядка превышает оценку для α в выражении αT^2 , которое описывает вклад в сопротивление нормальных металлов от электрон-электронного рассеяния [11]. Значение $A = 0.30 \cdot 10^{-3}$ мкОм·см/К² у ϵ -фазы имеет порядок величины a и совпадает, например, со значением a у Nb₃Au — сверхпроводника со структурой A15 и с $T_c = 9$ К [12]. У δ -фазы этот коэффициент отрицателен: $A = -0.13 \cdot 10^{-3}$ мкОм·см/К². При низких температурах $T < 80 \div 100$ К зависимости $\rho_T = -bT^2$ наблюдались у многих аморфных сплавов, при этом значения коэффициентов b имеют тот же порядок величины, что и A у δ -фазы, а у аморфного сплава Ag_{37.5}Cu_{37.5}Ge₂₅ совпадает с ним [13].

В заключение следует сказать, что дальнейшее изучение механизмов процессов релаксации на различных стадиях процесса НИС гидрида Ti представляет несомненный интерес, но продвижение в этом направлении может быть достигнуто только с помощью тонких структурных методов.

Авторы благодарны В. Ф. Гантмахеру за полезные обсуждения и В. Г. Глебовскому за предоставление очищенного вакуумным переплавом Ti.

Л и т е р а т у р а

- [1] Штрицкер Б., Вюль Х. // Водород в металлах / Под ред. Альфельда Г., Фёльки И. М., 1981. Т. 2. С. 290—326.
- [2] Понятовский Е. Г., Башкин И. О., Дегтярева В. Ф. и др. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 1. С. 3446—3448.
- [3] Дегтярева В. Ф., Башкин О. И., Могиланский Д. Н., Понятовский Е. Г. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 6. С. 1698—1704.
- [4] Pomyatovsky E. G., Bashkin I. O., Degtyareva V. F. et al. // J. Less-Common Met. 1987. V. 129. P. 93—103.
- [5] Колесников А. И., Федотов В. К., Натканец И. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 44. № 8. С. 396—398.
- [6] Дацков В. И. // ПТЭ. 1981. № 4. С. 253—254.
- [7] Куинн Т. Температура. М., 1985.
- [8] Палецкий В. Э., Бельская Э. А. Электрическое сопротивление тугоплавких металлов. Справочник / Под ред. акад. Шейндлина А. Е. М., 1981. С. 36—44.
- [9] White G. K., Woods S. B. // Phil. Trans. Roy. Soc. 1959. Ser. A251. P. 273—302.
- [10] Gurvitch M. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. N 6. P. 647—650.
- [11] Абрикосов А. А. Основы теории металлов. М., 1987. С. 49—50.
- [12] Chandra G., Ramakrishnan S., Nigam A. K. // J. Phys. F. 1986. V. 16. N 2. P. 209—216.
- [13] Mizutani U. // Prog. Mat. Sci. 1983. V. 28. N 2. P. 97—228.

Институт физики твердого тела АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
3 августа 1988 г.