

УДК 546.3.004.64 : 537.312.312.62 + 537.312.6

О КОРРЕЛЯЦИИ ТЕМПЕРАТУРЫ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО ПЕРЕХОДА И ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ В ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ С ТОЧЕЧНЫМИ ДЕФЕКТАМИ

А. А. Мамалуй, С. О. Овчаренко

Представлены экспериментальные данные о влиянии закалочных вакансий и углеродных атомов на температуру сверхпроводящего перехода T_c и температурную зависимость электросопротивления Mo и Nb в области $T \leq \Theta_D$. Наблюдаемая корреляция между T_c и отклонением от правила Матиссена в исследуемой области температур для Mo позволяет с учетом малости концентрации точечных дефектов ($C_v \sim 10^{-4}$) провести качественную оценку изменений энергетического спектра переходного металла, содержащего вакансии.

Электрон-фононное взаимодействие (ЭФВ), определяющее явление сверхпроводимости, согласно представлениям [1, 2], дает вклад в некоторые кинетические и термодинамические свойства металлов в нормальном (несверхпроводящем) состоянии. В частности, согласно [1], температурный коэффициент электросопротивления переходных металлов в области температур $\sim \Theta_D$ пропорционален параметру ЭФВ.

В данной работе проведено экспериментальное исследование температуры сверхпроводящего перехода T_c и температурной зависимости электросопротивления в области 78—300 К молибдена и ниобия, содержащих дозированные концентрации точечных дефектов заданного типа — вакансии и междоузельные атомы (углерод).

Избыточная концентрация вакансий создавалась быстрым охлаждением (закалкой) тонких проволочных образцов (Mo) в сверхтекучем гелии от предплавиельных температур [3]. Углерод вводился в исследуемые образцы (Mo и Nb) закалкой в атмосфере метана. Температуры закалки в этом случае не превышали $T_{зак} < 0.5T_{пл}$, где концентрация равновесных вакансий пренебрежимо мала.

Контроль количества дефектов в исследуемых образцах осуществлялся посредством измерения прироста электросопротивления при 1.5 К после соответствующей закалки. Электросопротивление измерялось по компенсационной схеме потенциометром Р-348 с чувствительностью по напряжению $\Delta U = 2 \cdot 10^{-8}$ В. Точность измерений составила $2 \cdot 10^{-2}$ %.

Промежуточные температуры в исследуемом интервале значений 0.8—4.2, 4.2—15 и 78—300 К достигались в устройствах [4-6] и контролировались манометром Мак-Леода, полупроводниковым и эталонным платиновым термометрами сопротивлений соответственно.

Исследования влияния вакансий на T_c проводились посредством измерения температурной зависимости электросопротивления образцов после соответствующей термообработки (отжиг—закалка—отжиг) в области сверхпроводящего перехода. На рис. 1 представлены характерные зависимости для образца Mo после двух серий закалок и последующих отжигов. Закалки проводились от одной температуры $T_{зак} = 2500$ К. Ве-

личины приростов электросопротивления при 1.5 К составляли $\Delta \rho = (1 \div 1.05) \cdot 10^8$ Ом·см. Отжиг вакансий после закалки осуществлялся нагревом до 1500 К. Значение T_c для отожженного состояния равно $T_c = 0.905$ К. При наличии избыточных вакансий кривые смещаются в область более низких температур. Наклон кривых неизменен, что свидетельствует об отсутствии заметных неоднородностей в закаленных образцах. Смещение T_c для представленных кривых составляет $\Delta T_c = -(1.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$ К. Приведенное значение погрешности обусловлено несовпадением значений T_c после нескольких закалок от одной температуры и последующих отжигов.

На рис. 2 представлена зависимость относительного смещения T_c от остаточного электросопротивления $R_{4.2}/R_{293}$, обусловленного вакансиями (кривая 1). Хорошо видно, что с увеличением количества вакансий зна-

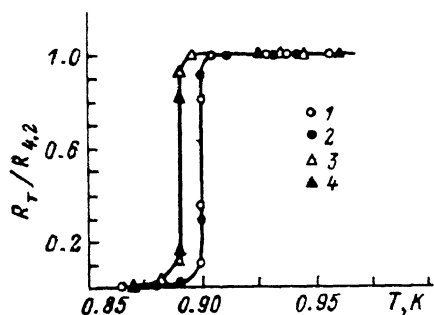


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления M_0 при сверхпроводящем переходе.

1, 2 — отожженный образец до и после закалки соответственно; 3, 4 — закаленный образец (две закалки). $R_{293}/R_{4.2} = 6 \cdot 10^2$, $\phi = 80$ мкм.

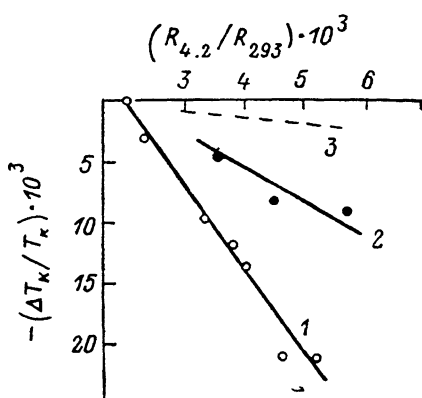


Рис. 2. Зависимость смещения T_c молибдена от величины $R_{4.2}/R_{293}$, обусловленной наличием вакансий (1) и углерода (2).

3 — расчетные данные механизма [7].

чение T_c уменьшается, причем практически линейно с концентрацией. Прямая 2 отражает поведение T_c с увеличением содержания углерода. Как и в случае вакансий, понижение T_c практически линейно с концентрацией, однако соответствующие значения заметно меньше.

Образцы ниобия представляли собой фольгу толщиной 60 мкм с отношением сопротивления $R_{293}/R_{4.2} = 9 \cdot 10^2$; $T_c = 9.180$ К. При введении углерода значения T_c понижались также практически линейно. Максимальное смещение составляло $\Delta T_c = -0.184$ К при увеличении сопротивления при $T = 10$ К, равном $\Delta \rho = 4 \cdot 10^{-7}$ Ом·см.

Необходимо отметить существенную особенность исследований влияния закалочных вакансий на свойства кристаллов, заключающуюся в экспериментальной возможности обратно и неоднократно изменять состояние исследуемых объектов — от пересыщения избыточными вакансиями до равновесного при низких температурах. Это позволяет корректно выделить вклад вакансий в изучаемое свойство. Однако необходимо контролировать возможное влияние факторов, не связанных с присутствием вакансий, например наличие закалочных напряжений и процессов перераспределения подвижной примеси. Наличие подвижной, способной к перераспределению в зависимости от вида термообработки, примеси контролировалось закалкой образцов от $T_{зак} < 0.5 T_{пл}$ [8]. Содержание такой примеси в исследуемых образцах Mo не превышает $C \leq 2 \cdot 10^{-6}$ ат.%. Дополнительно проводились измерения T_c и остаточного электросопротивления закаленного образца в процессе изохронного отжига. Для этого предварительно закаленный образец выдерживался в течение 5 мин при повышающихся последовательно температурах выдержки в области 4.2—

1200 К. После каждой выдержки измерялись значение T_c и остаточное сопротивление. На рис. 3 приведены кривые изохронного возврата после закалки от 2550 К. Видно, что при нагреве до 500 К значение ΔT_c и $\Delta \rho$ не изменяются. При дальнейшем повышении температуры число вакансий уменьшается из-за их миграции и исчезновения на стоках. Этому соответствует уменьшение значений ΔT_c и $\Delta \rho$. При температурах отжига, соответствующих остатку прироста электросопротивления, величина ΔT_c меняет знак. Наличие вторичных вакансионных дефектов в закаленном молибдене, по-видимому петель дислокации, увеличивает T_c . Это согласуется с обычно наблюдаемым увеличением T_c деформированных металлов. Температуры максимума скорости ухода вакансий по кривым изменения электросопротивления и T_c хорошо согласуются между собой.

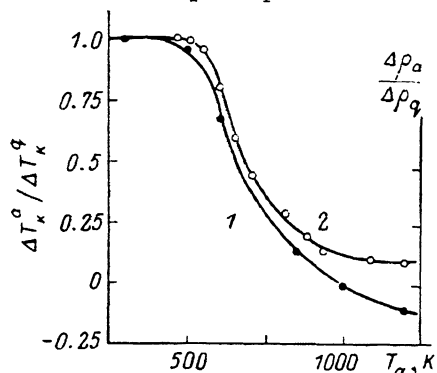


Рис. 3. Изменение ΔT_c (1) и $\Delta \rho$ (2) в процессе изохронного отжига закаленного образца Мо (\varnothing)=80 мкм, $R_{293}/R_{4.2}=6 \cdot 10^2$.

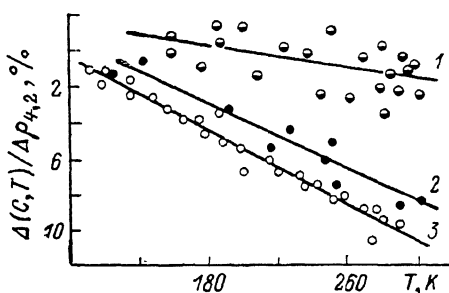


Рис. 4. Зависимость функции $\Delta(C, T)$ от температуры для закаленных образцов Мо.

Такое согласие свидетельствует, что наблюдаемые изменения T_c обусловлены вакансиями.

Металл с вакансиями целесообразно рассматривать как слабый твердый раствор с электроположительной примесью замещения нулевой валентности, введение которой сопровождается вследствие релаксации решетки в районе вакансий расширением всего металла. Введение вакансий должно вызывать не только эффекты рассеяния носителей, что прежде всего проявляется в увеличении остаточного электросопротивления, но и уменьшением энергии Ферми из-за уменьшения концентрации носителей. Вклад расширения решетки можно учесть, рассматривая влияние всестороннего сжатия как качественно обратный ему.

Согласно [7], рассеяние электронов проводимости на точечных дефектах приводит к уменьшению T_c за счет снятия анизотропии энергетической щели. Максимально возможное смещение T_c пропорционально среднеквадратичной анизотропии энергетической щели чистого сверхпроводника $\langle a^2 \rangle$ как $\Delta T_c^{\max}/T_c \approx \langle a^2 \rangle / N(0) V_\phi$, где $N(0)$ — плотность электронных состояний при ОК, V_ϕ — матричные элементы ЭФВ. Величина $\langle a^2 \rangle$, рассчитанная из данных по поглощению ультразвука в молибдене ниже T_c [9], составляет $\langle a^2 \rangle = 0.0025$. Величина параметра ЭФВ $\lambda = N(0) V_\phi$ равна $\lambda = 0.4$ (значение усредненной по поверхности Ферми плотности электронных состояний равно $N(0) = 0.4$ [2], величина V_ϕ с учетом кулоновского псевдопотенциала $\mu^* = 0.1$ составляет $V_\phi = V_\phi^0 - \mu^* = 1$ [1]). Максимально возможное уменьшение T_c за счет эффектов рассеяния не превышает величину $\Delta T_c / T_c \leq -6 \cdot 10^{-3}$, что составляет менее 30 % наблюдаемых смещений T_c молибдена за счет вакансий, но близко к значениям ΔT_c за счет углерода (рис. 2). Более точный учет вклада анизотропного механизма Марковица—Каданова в наблюдаемые смещения T_c , проведенный с использованием данных по длинам свободного пробега носителей, полученных из экспериментов по размерному эффекту в исследуемых образцах Мо, представлен на рис. 2, 3.

Хорошо видно, что вклад рассматриваемого механизма невелик. Таким образом, наблюдаемые смещения T_c в случае вакансий связаны с уменьшением значения параметра ЭФВ.

Согласно [1], температурный коэффициент сопротивления переходного металла в области температур, где зависимость $\rho(T)$ линейна, пропорционален параметрам $N(0)$ и V_ϕ , определяющим параметр ЭФВ: $d\rho/dT = \text{const} [1 + 5N(0)] V_\phi$, где вместо $N_s(0)$ представлено значение $N_s(0) = 0.2$. При введении вакансий в металл соответствующее изменение наклона прямой $\rho(T)$ удобно описывать в терминах отклонения от правила Матиссена: $d\Delta(C, T)/dT = d\rho(C, T)/dT - d\rho(T)/dT$, где $\Delta(C, T)$ — отклонение от правила Матиссена (ОПМ), так как с точностью, превышающей 1%, для определения величины $\Delta(C, T)$ можно пользоваться соотношением $\Delta(C, T)/\Delta\rho_{4.2} = (\Delta R_T - \Delta R_{4.2})/\Delta R_{4.2}$, где ΔR_T — разность сопротивлений закаленного и отожженного образцов при температуре T , а $\Delta R_{4.2}$ — при 4.2 К.

На рис. 4 приведены экспериментальные зависимости функции $\Delta(C, T)$ от температуры для образцов молибдена ($R_{293}/R_{4.2} = 9.7 \cdot 10^2$, $\phi = 40$ мкм) при нескольких концентрациях вакансий. При всех концентрациях величина $\Delta(C, T)$ отрицательна и уменьшается практически линейно с повышением температуры. Значение $d\Delta(C, T)/dT < 0$, что соответствует уменьшению наклона прямых $\rho(T)$ для закаленного образца. Прямая 1 соответствует закалке от 2250 К, 2 и 3 — закалке от 2600 и 2650 К. С увеличением числа вакансий уменьшается значение $d\Delta(C, T)/dT$, что коррелирует с поведением T_c .

При введении углерода в образцы молибдена и ниобия наблюдались сопоставимые по абсолютной величине, но положительные значения $\Delta(C, T)$, которые слабо возрастали с повышением температуры, что не согласуется с наблюдаемыми в этих случаях уменьшениями значений T_c .

Поскольку наблюдаемые смещения T_c и значения $d\rho/dT$ для молибдена с вакансиями коррелируют и могут быть объяснены общей причиной — уменьшением параметра ЭФВ, на наш взгляд, представляет интерес провести совместное рассмотрение изменения их значений в рамках соотношения Макмиллана для T_c и приведенного выше соотношения для $d\Delta(C, T)/dT$. Если предположить, что $N(0)$ и V_ϕ являются из-за малости концентрации вакансий ($C_v \sim 10^{-4}$) приближенно линейными функциями концентрации, то для относительных изменений T_c и $d\rho/dT$ можно записать соотношения

$$\frac{1}{d\rho/dT} \frac{\Delta(d\rho/dT)}{\Delta C} = \frac{5}{1 + 5N(0)} \frac{\Delta N(0)}{\Delta C} + \frac{1}{V_\phi} \frac{\Delta V_\phi}{\Delta C},$$

$$\frac{1}{T_c} \frac{\Delta T_c}{\Delta C} = \frac{5.8}{\lambda} \frac{\Delta \lambda}{\Delta C} = \frac{5.8}{N(0) V_\phi} \left[\frac{N(0) \Delta V_\phi}{\Delta C} + V_\phi \frac{\Delta N(0)}{\Delta C} \right].$$

Вводя зависимости $\Delta N(C) = \alpha \Delta C$ и $\Delta V_\phi = \beta \Delta C$, подставляя значения $N(0) = 0.4$ и $V_\phi = 1$ для бездефектного молибдена [1], получим для коэффициентов α и β в случае максимальных значений для ΔT_c и $\Delta(d\rho/dT)$

$$-4.9 = 5/3\alpha + \beta, \quad -220 = 14.5\alpha + 5.8\beta.$$

Решение этих уравнений дает значения коэффициентов $\alpha = -40$ и $\beta = 62$. Изменения плотности электронных состояний и V_ϕ составляют соответственно $\Delta N(0) = -40 C$ и $\Delta V_\phi = 62 C$, т. е. имеют разные знаки.

Приведенная выше оценка несомненно согласуется с представлениями о вакансиях как электроположительной примеси замещения нулевой валентности, поскольку уровень Ферми в молибдене располагается в области положительных значений $dN(\epsilon)/d\epsilon > 0$. Увеличение величины V_ϕ из-за наличия вакансий, по-видимому, связано с релаксацией решетки металла с вакансиями, что должно привести к некоторому смягчению фононного спектра. Влияние всестороннего растяжения на электронную

составляющую пренебрежимо мало. Таким образом, определяющим результирующее уменьшение параметра ЭФВ является уменьшение плотности электронных состояний носителей для молибдена с вакансиями.

Отсутствие корреляции между T_c и величиной ОПМ в случае углерода в Mo и Nb, по-видимому, связано с превалирующим над остальными вкладом релаксации решетки.

Список литературы

- [1] Коэн М., Гладстоун Г., Йенсен М., Шриффер Дж. Сверхпроводимость полупроводников и переходных металлов. М., 1972. 316 с.
- [2] Заварицкий Н. В. // УФН. 1972. Т. 108. № 2. С. 241—272.
- [3] Мамалуй А. А., Перваков В. А., Хоткевич В. И. // Теплофизические свойства твердых веществ. М., 1976. С. 124—128.
- [4] Mamalui A. A., Pervakov V. A., Khotkevich V. I. // Phys. St. Sol. 1975. V. 29a. N 1. P. K21—K24.
- [5] Андриенко Д. Н., Мамалуй А. А., Оболенский М. А., Хоткевич В. И. // ПТЭ. 1975. № 2. С. 262—263.
- [6] Мамалуй А. А., Медяник А. Н. // ПТЭ. 1981. № 5. С. 217—218.
- [7] Markowitz D., Kadanov L. // Phys. Rev. 1963. V. 131. N 2. P. 563—574.
- [8] Мамалуй А. А., Медяник А. Н. // А. с. 1100551. Б. И. 1984. № 24.
- [9] O'Hara S. G., Marschall B. J. // Phys. Rev. 1973. V. 8. N 9. P. 4175—4181.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина
Харьков

Поступило в Редакцию
7 апреля 1989 г.
В окончательной редакции
8 июня 1989 г.