

Сверхпроводимость в системе Ti–D под давлением

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

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: bashkin@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 7 апреля 1998 г.
В окончательной редакции 15 июня 1998 г.)

В алмазной камере высокого давления измерена зависимость температуры сверхпроводящего перехода в $TiD_{0.74}$ от давления до 30 ГПа. Обнаружено, что при давлениях, соответствующих переходу в фазу высокого давления ζ , дейтерид $TiD_{0.74}$ становится сверхпроводником с температурой перехода, возрастающей от 4.17 до 4.43 К в интервале $P = 14 - 30$ ГПа. Экстраполированное к атмосферному давлению значение $T_c(0) = 4.0$ К значительно ниже ранее измеренной температуры сверхпроводящего перехода ($T_c = 5.0$ К) в метастабильном состоянии, получаемом как результат закалки $TiD_{0.74}$ под давлением. Предполагается, что значительное отличие экстраполированного значения от температуры сверхпроводящего перехода в метастабильном состоянии после закалки под давлением обусловлено фазовым переходом на пути из области стабильности ζ -фазы под давлением в область метастабильного состояния при атмосферном давлении.

T - c -диаграмма систем Ti–H (рис. 1) и Ti–D при атмосферном давлении включает эвтектоидное равновесие α -, β - и δ -фаз, образующихся на базе гексагональной плотноупакованной (ГПУ), объемно центрированной кубической (ОЦК) и гранецентрированной кубической (ГЦК) подрешеток титана соответственно [1–3]. Под давлением 2.05 ГПа (в дейтериде 3.4 ГПа) и температуре ~ 560 К в сплаве эвтектоидного состава ($x = H(D)/Ti \approx 0.74$) возникает новая фаза — ζ [2,3]. Структура ζ -фазы непосредственно под давлением определялась только рентгенографическим методом: было обнаружено, что при $P \approx 5$ ГПа в интервале температур $T = 520 - 720$ К атомы металла в ζ -фазе упакованы в гранецентрированную тетрагональную (ГЦТ) подрешетку с отношением параметров $c/a = 0.89$ [2]. С целью более подробного изучения свойств новой фазы ее закачивали до 80 К после термообработки образцов при $T \geq 560$ К под давлением выше 5 ГПа. После закалки под давлением однофазное состояние сохранялось метастабильно устойчивым при температурах ниже 95 (100) К вплоть до атмосферного давления [4]. Структурные характеристики метастабильного закаленного состояния подробно изучены при $T \leq 90$ К методами дифракции и неупругого рассеяния нейтронов [3,5–7]. В этом состоянии водород статистически заполняет октаэдрические междоузлия ГЦТ-подрешетки титана [7] в отличие от фаз, стабильных при $P = 1$ atm, где водород всегда располагается в тетрапорах [1,6]. Поскольку удельные объемы ζ -фазы и метастабильного закаленного состояния были весьма близки между собой и немного ($\sim 10\%$) меньше, чем у других гидридных фаз этой системы, предполагалось, что в ζ -фазе водород также распределен по октапорам [2,7]. Однако отношение параметров решетки в состоянии после закалки было заметно ближе к единице, чем в ζ -фазе, и составляло $c/a = 0.95$ [7]. Поэтому допускалось [2,7], что распределение водорода по октапорам в ζ -фазе может быть иным, чем в состоянии после закалки, и метастабильное

закаленное состояние получило самостоятельное обозначение — χ -фаза.

Различие в кристаллической структуре должно отражаться на структурно-чувствительных физических свойствах. Одной из наиболее ярких особенностей χ -фазы является сверхпроводимость с высокой для системы Ti–H(D) температурой перехода ($T_c = 4.3$ (5.0) К) [8,9], которая возникает вследствие перехода водорода в октапоры. Сверхпроводящие свойства χ -фазы *in situ* ранее не изучались. В данной работе мы измерили зависимость температуры сверхпроводящего перехода в ζ - $TiD_{0.74}$ от давления до 30 ГПа и нашли, что экстраполяция зависимости $T_c(P)$ для ζ -фазы к атмосферному давлению дает значение более низкое, чем ранее было определено для

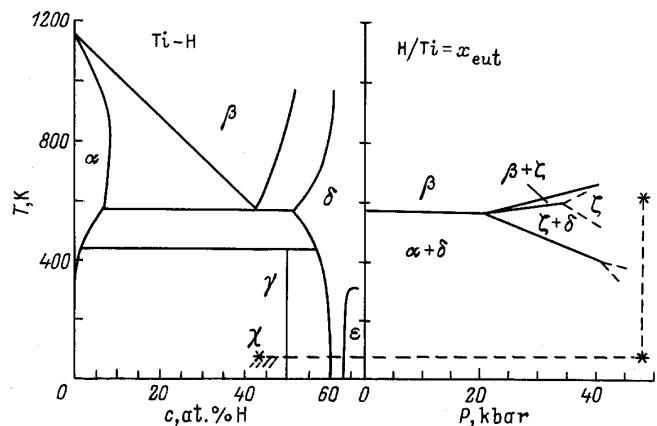


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Ti–H. Слева — T - c -проекция при атмосферном давлении, справа — T - P -проекция для гидридов околоэвтектоидного состава [3]. Штриховой линией обозначена схема термобарообработки ζ -фазы и разгрузки, ведущих к синтезу χ -фазы (ее область метастабильной устойчивости при $P = 1$ atm заштрихована). На T - P -проекции низкотемпературная граница области ζ -фазы завершается штриховым ветвлением, представляющим область, где вероятно существование второй фазы высокого давления.

χ -фазы. Измерения проведены на дейтериде, поскольку он имеет более высокую температуру сверхпроводящего перехода, чем гидрид.

1. Методика

Исходный двухфазный дейтерид химического состава $D/Ti = 0.74 \pm 0.01$ синтезировался реакцией высокочистого (~ 99.98 at.%) титана с газом дейтерия, выделяющимся при нагреве TiD_2 (подробнее см., например, [10]). Содержание дейтерия определялось взвешиванием. Для того чтобы изготавливаемые образцы малого размера $\sim 0.1 \times 0.1 \times 0.03$ mm сохраняли средний химический состав, требовалось, чтобы микроструктура двухфазного дейтерида была однородной и мелкозернистой. Предельное измельчение кристаллического зерна (характерный размер выделений Ti в матрице γ -фазы ≤ 100 Å [11]) осуществили путем термообработки и закалки до 80 K таблетки $TiD_{0.74}$ под давлением 6.5 GPa с последующим распадом закаленной χ -фазы при быстром возврате образца к нормальным условиям.

Для создания высоких давлений использовался аппарат с алмазными наковальнями, изготовленный из немагнитных материалов [12]. Образец и кристаллы рубинового эталона помещались в отверстие металлической прокладки диаметром 0.15 mm. Передающей давление средой служила смесь метанол–этанол в соотношении 4:1. Изменение и измерение давления осуществлялись при комнатной температуре. Давление с точностью ± 0.05 GPa определялось по смещению R -линий рубина. Сверхпроводящий переход определялся из измерений магнитной восприимчивости $\chi(T)$ на переменном токе [13]. Амплитуда переменного магнитного поля частотой 5.2 kHz составляла 0.3 Oe. Аппарат высокого давления целиком охлаждался в криостате до 1.5 K, измерения $\chi(T)$ проводили при нагреве, используя термопару (Cu–Fe)–Cu для измерений температуры с точностью ± 0.2 K. Из-за необходимости отогрева аппарата для изменения и определения давления измерительный цикл при каждом давлении занимал сутки.

2. Результаты и обсуждение

В диапазоне $P \leq 7$ GPa, в котором T – P -диаграмма системы Ti–D исследовалась ранее [2], линия превращения в ζ -фазу располагалась при температурах выше 450 K. Экстраполяция этой линии позволяет оценить давление превращения в ζ -фазу в условиях нагрузки при комнатной температуре приблизительно как 10 GPa. Поэтому первый измерительный цикл $\chi(T)$ проводился под давлением 9.5 GPa. Сверхпроводящего перехода в этом цикле не наблюдалось. В следующем цикле под давлением $P = 11.8$ GPa аномалия сверхпроводящего перехода на изобаре $\chi(T)$ хорошо заметна, хотя скачок довольно размыт и имеет низкотемпературный хвост (рис. 2). Дальнейшее повышение давления до 30 GPa

ведет к росту температуры сверхпроводящего перехода, скачок становится более резким и немного возрастает по величине. При понижении давления сверхпроводящий переход становится еще отчетливее, чем в процессе нагружения камеры. Однако после снижения давления от 11.2 до 8.2 GPa сверхпроводимость в образце полностью исчезает, что, очевидно, связано с распадом ζ -фазы при комнатной температуре на фазы низкого давления.

За точку сверхпроводящего перехода принималась температура, при которой величина скачка $\chi(T)$ достигала

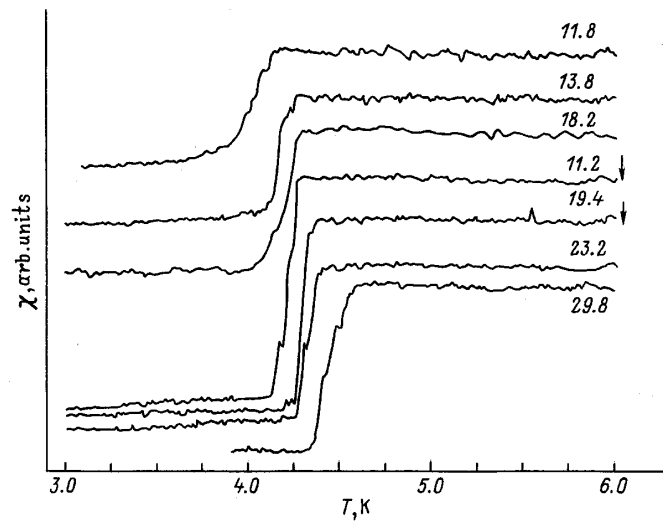


Рис. 2. Экспериментальные кривые зависимости магнитной восприимчивости $TiD_{0.74}$ от температуры в условиях нагрева при фиксированных давлениях (указаны в GPa около кривых). Стрелками помечены кривые, снятые при разгрузке камеры высокого давления.

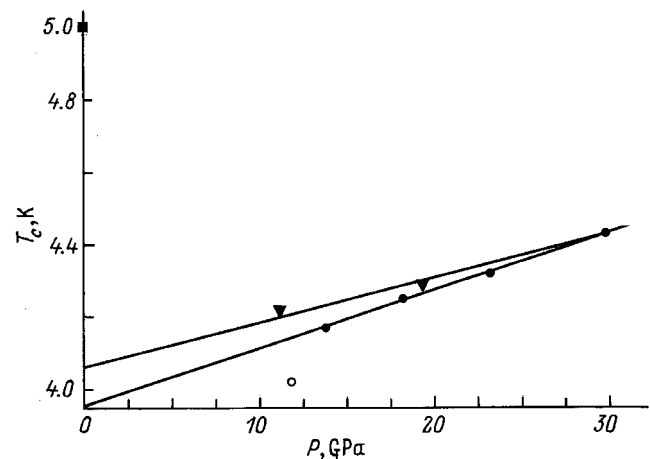


Рис. 3. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода в ζ - $TiD_{0.74}$ от давления. Переходы при нагрузке обозначены кружками, переходы при разгрузке — треугольниками; начальная нагрузочная точка, вероятно, отражает свойство промежуточной фазы, поэтому не зачернена. Для сравнения показана (квадрат) температура сверхпроводящего перехода в χ - $TiD_{0.74}$ [8].

ет половины. Определенные таким образом температуры сверхпроводящих переходов в зависимости от давления приведены на рис. 3. Из этого рисунка видно, что в области $P > 12$ GPa зависимость $T_c(P)$ близка к линейной. С одной стороны, отклонение начальной нагрузочной точки $P = 11.8$ GPa от линейной зависимости, а также размытость скачка $\chi(T)$ можно рассматривать как свидетельство незавершенности перехода в фазу со сверхпроводящими свойствами. С другой стороны, при изучении T – P -диаграммы системы Ti–H выше 4 GPa наблюдалось раздвоение аномалий электросопротивления и тепловых эффектов перехода в ζ -фазу и на основе этого указывалось на возможность существования второй фазы высокого давления [2]. Образование в относительно узкой области T – P -диаграммы некоторой промежуточной фазы может быть другим объяснением наблюдаемого отклонения.

В области $P > 12$ GPa наклон зависимости для нагрузочной кривой составляет $dT_c/dP = 0.016$ K/GPa, наклон разгрузочной кривой близок к этому значению. Линейная экстраполяция зависимости $T_c(P)$ к атмосферному давлению дает значение $T_c^0 = 4.0 \pm 0.05$ K (рис. 3), что значительно ниже температуры сверхпроводящего перехода в получаемой после термобарической обработки χ -фазе ($T_c = 5.0$ K). Вся кривая $T_c(P)$ в интервале до 30 GPa лежит ниже 4.5 K. Сильное несоответствие одной из основных характеристик сверхпроводимости χ - и ζ -фаз согласуется с высказывавшимся ранее [2,7] предположением о возможности перестройки подрешетки водорода при переходе из области стабильности ζ -фазы ($P \approx 5$ GPa, $T \approx 650$ K) в область метастабильного существования χ -фазы. Совокупность приведенных выше экспериментальных фактов позволяет обсуждать два механизма такой перестройки.

Химический состав ζ -фазы отвечает составу ряда возможных тетрагонально искаженных упорядоченных сверхструктур внедрения [14]. Весьма вероятно поэтому, что водород в фазе высокого давления упорядочивается ниже некоторой температуры. Методом ДТА этот переход может не фиксироваться в силу кинетических или термодинамических причин. Если водородная подрешетка ζ -фазы упорядочена при условиях, от которых проводится ее закалка, то в процессе термобарообработки и возврата к атмосферному давлению перестройка подрешетки октаводорода может быть начальной стадией распада становящейся неустойчивой ζ -фазы, т. е. разупорядочение водорода ведет к уменьшению тетрагонального искажения и увеличению температуры сверхпроводимости в χ -фазе. Если, напротив, водородная подрешетка ζ -фазы при начальных параметрах закалки неупорядочена, то упорядоченная сверхструктура могла возникать в процессе довольно медленного охлаждения в опытах по измерению сверхпроводимости. Окончательно вопрос о возможности упорядочения в фазе высокого давления может быть решен более подробным структурным исследованием под давлением.

Таким образом, измерения зависимости $T_c(P)$ показали, что фаза высокого давления в системе Ti–D является сверхпроводником с температурой перехода, возрастающей в интервале 14–30 GPa от 4.17 до 4.43 K. Экстраполированное к атмосферному давлению значение $T_c(P)$ значительно ниже температуры сверхпроводящего перехода в χ -фазе. Это несоответствие служит основанием для постановки вопроса о структурном переходе в фазе высокого давления, связанном с упорядочением водорода.

Авторы благодарят В.Г. Глебовского за подготовку слитка высокочистого титана.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проектов № 97-02-17614 и № 96-15-96806.

Список литературы

- [1] A. San-Martin, F.D. Manchester. Bull. Alloy Phase Diagrams **8**, 1, 30 (1987).
- [2] И.О. Башкин, Т.И. Дюжева, Л.М. Литягина, В.Ю. Малышев. ФТТ **35**, 11, 3104 (1993).
- [3] I.O. Bashkin, A.I. Kolesnikov, E.G. Ponyatovsky. High Press. Res. **14**, 91 (1995).
- [4] И.О. Башкин, И.М. Баркалов, А.И. Башкин, В.Ю. Малышев, Е.Г. Понятовский. ФТТ **32**, 9, 2684 (1990).
- [5] А.М. Балагуров, И.О. Башкин, А.И. Колесников, В.Ю. Малышев, Г.М. Миронова, Е.Г. Понятовский, В.К. Федотов. ФТТ **33**, 4, 1256 (1991).
- [6] A.I. Kolesnikov, A.M. Balagurov, I.O. Bashkin, V.K. Fedotov, V.Yu. Malyshev, G.M. Mironova, E.G. Ponyatovsky. J. Phys.: Condens. Matter **5**, 5043 (1993).
- [7] И.О. Башкин, А.И. Колесников, Е.Г. Понятовский, А.М. Балагуров, Г.М. Миронова. ФТТ **37**, 12, 3744 (1995).
- [8] И.О. Башкин, В.Ю. Малышев, В.И. Рашупкин, Е.Г. Понятовский. ФТТ **30**, 7, 2003 (1988).
- [9] В.М. Теплинский, И.О. Башкин, В.Ю. Малышев, Е.Г. Понятовский. ФТТ **31**, 2, 91 (1989).
- [10] И.О. Башкин, А.Ф. Гулов, В.Ю. Малышев, Е.Г. Понятовский. ФТТ **34**, 4, 1276 (1992).
- [11] I.O. Bashkin, A.I. Kolesnikov, V.Yu. Malyshev, E.G. Ponyatovsky, S. Borbély, L. Rosta, G. Péry. J. de Phys. IV (Colloque C8, Suppl. J. de Phys. I, 12), **3**, 287 (1993).
- [12] Н.Н. Колесников, М.П. Кулаков, М.В. Нефедова, В.Г. Тиссен. СФХТ **6**, 2, 281 (1993).
- [13] V.G. Tissen, E.G. Ponyatovskii, M.V. Nefedova, L.A. Klinkova, N.V. Barkovskii. J. Phys.: Condens. Matter. **8**, 3069 (1996).
- [14] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.