

Сверхпроводимость в системе Zr–D под давлением

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

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

E-mail: bashkin@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 13 мая 1999 г.)

В камере высокого давления с алмазными наковальнями индуктометрическим методом измерена зависимость температуры сверхпроводящего перехода T_c сплава $ZrD_{0.48}$ от давления до 41.5 ГПа. Обнаружено, что при давлениях до 30 ГПа $T_c(P)$ возрастает до 3.1 К, около 30 ГПа величина T_c скачком увеличивается до 8 К, а затем плавно убывает до ~ 6.5 К при 41.5 ГПа. Аналогичная зависимость $T_c(P)$ получена и для чистого Zr. Исходя из подобия кривых $T_c(P)$ предполагается, что зависимость $T_c(P)$, наблюдаемая на $ZrD_{0.48}$, обусловлена наличием ω -фазы в этом сплаве в интервале $P < 30$ ГПа и ω - β переходом при $P \approx 30$ ГПа, ведущим к установлению новых фазовых соотношений в системе Zr–D. В исследованном диапазоне давлений не обнаружено признаков существования новых сверхпроводящих фаз, подобных фазам промежуточного состава в системе Ti–H(D), образующимся вследствие перехода водорода из тетраэдрических междуузлий в октаэдрические.

На фазовой T - c диаграмме системы Zr–H при атмосферном давлении принято считать равновесными четыре фазы [1]: твердый раствор водорода в гексагональном плотноупакованном α -Zr, твердый раствор водорода на базе объемноцентрированной кубической (ОЦК) высокотемпературной фазы β -Zr, нестехиометрический дигидрид δ -ZrH $_{2-y}$ с гранецентрированной кубической (ГЦК) подрешеткой Zr, а также дигидрид ε -ZrH $_{2-y}$, у которого область гомогенности простирается вплоть до стехиометрического состава $x = H/Zr = 2$. Фаза ε образуется из δ -фазы вследствие тетрагонального искажения последней при увеличении содержания в ней водорода. Высокотемпературная фаза β -ZrH $_x$ находится в эвтектоидном равновесии с α -Zr(H) и δ -ZrH $_{2-y}$ в точке с координатами $T = 550^\circ\text{C}$ и $x = 0.5$. Недавно было показано, что еще одна фаза, γ -ZrH с гранецентрированной орторомбической подрешеткой Zr, также имеет область стабильности ниже $\sim 235^\circ\text{C}$ и медленно образуется в двухфазных сплавах $(\alpha + \delta)$ -ZrH $_x$ даже при комнатной температуре [2–5].

Во всех этих фазах водород располагается по тетраэдрическим междуузлиям (тетрапорам) подрешетки Zr. В литературе несколько раз поднимался вопрос о возможности перехода водорода из тетрапор в октапоры в гидридах Zr под давлением [5,6]. В системе Ti–H, являющейся аналогом системы Zr–H при атмосферном давлении [7–10], такой переход происходит под давлением 2.05 ГПа [11,12]. В результате перехода в интервале составов, близких к эвтектоидному ($x = 0.7$ – 0.9), возникает фаза, которая после закалки под давлением в жидкий азот остается метастабильной вплоть до атмосферного давления и в этом состоянии характеризуется температурой сверхпроводящего перехода $T_c = 4.3$ К и обратным изотропным эффектом ($T_c = 5.0$ К в системе Ti–D) [13,14]. Эмпирические оценки давления тетраокта-перехода водорода в системе Zr–H давали величины от 45 [6] до 58 ГПа [5]. Но указанные оценки не учитывали электронного перехода в чистом Zr под

давлением 30 ГПа [15–18], сопровождаемого уменьшением металлического радиуса. Наличие электронного перехода в чистом Zr снижает достоверность оценок [5,6] и стимулирует интерес к проведению прямых экспериментальных измерений. На дигидриде циркония были проведены структурные измерения при давлениях до 18 ГПа [6,19], которые показали отсутствие фазовых переходов.

Целью настоящей работы было провести измерения сверхпроводящих свойств сплавов системы цирконий–водород в диапазоне давлений, расширенном за счет применения камер с алмазными наковальнями, и экспериментально проверить, образуются ли в этой системе при давлениях до ~ 40 ГПа новые сверхпроводящие фазы, существование которых можно было бы связать с тетра-окта-переходом водорода. Поскольку для величин T_c в системе Ti–H(Ti–D) известен обратный изотопный эффект, для данного исследования был выбран дейтеридный сплав $ZrD_{0.48}$, близкий к эвтектоидному составу системы Zr–H(D) ($x = 0.5$ [1]).

1. Методика

Исходный сплав химического состава $D/Zr = 0.48 \pm 0.01$ был приготовлен насыщением высокочистого (~ 99.96 at.%) циркония газообразным дейтерием, который получали, нагревая навеску TiD_2 (подробнее см., например, [5]). Содержание дейтерия определяли методом взвешивания.

Для создания высоких давлений использовали аппарат с алмазными наковальнями, изготовленный из немагнитных материалов [20]. Образец и кристаллы рубинового эталона помещали в отверстие металлической прокладки диаметром 0.15 mm. Передающей давление средой служила смесь метанол–этанол в соотношении 4:1. Изменение давления и его измерение осуществляли при ком-

натной температуре. Давление с точностью ± 0.05 GPa определяли по смещению R -линий рубина. Сверхпроводящий переход определяли из измерений магнитной восприимчивости $\chi(T)$ на переменном токе [21]. Амплитуда переменного магнитного поля частотой 5.2 kHz составляла 0.3 Oe. Аппарат высокого давления целиком охлаждали в криостате до 1.5 K, запись кривой $\chi(T)$ проводили при нагреве. Для измерений температуры с точностью ± 0.2 K использовали термопару (Cu–Fe)–Cu. Из-за необходимости отогрева аппарата для изменения и определения давления измерительный цикл при каждом давлении занимал сутки.

2. Результаты

На рис. 1 представлены кривые зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ сплава $ZrD_{0.48}$, измеренные в диапазоне $17.9 \leq P \leq 41.5$ GPa. На кривых хорошо видны скачки $\chi(T)$, обусловленные сверхпроводящими переходами в $ZrD_{0.48}$. При обработке кривых за точку

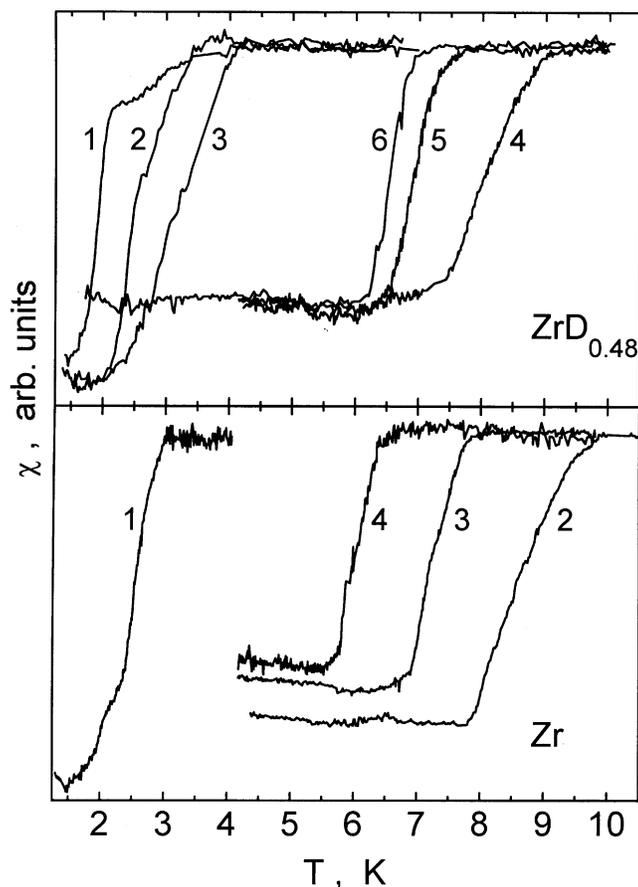


Рис. 1. Экспериментальные кривые зависимости магнитной восприимчивости $ZrD_{0.48}$ и чистого Zr от температуры в условиях нагрева при фиксированных давлениях. Для $ZrD_{0.48}$ кривые сняты при давлениях 1 – 17.9, 2 – 23.5, 3 – 28.9, 4 – 30.1, 5 – 36.5, 6 – 41.5 GPa, для Zr давления равны 1 – 21.7, 2 – 29.7, 3 – 36.7, 4 – 43 GPa.

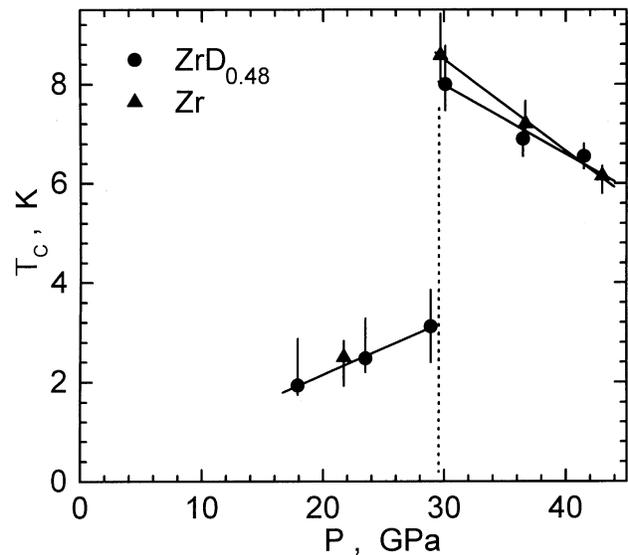


Рис. 2. Зависимость температур сверхпроводящего перехода в $ZrD_{0.48}$ и чистом Zr от давления. Отрезками показаны интервалы переходов. Пунктирная линия условно отмечает ω – β переход в Zr.

сверхпроводящего перехода T_c условно принимали температуру, при которой величина скачка $\chi(T)$ достигает половины. Границами интервалов перехода считали температуры, между которыми величина скачка изменяется от 10 до 90%. Определенные таким образом температуры и интервалы сверхпроводящих переходов в зависимости от давления приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что величины T_c монотонно возрастают с давлением в интервале до ~ 29 GPa. При давлении 30.1 GPa наблюдается скачкообразное увеличение T_c примерно на 5 K, после чего зависимость $T_c(P)$ становится убывающей функцией.

Похожую зависимость $T_c(P)$ наблюдали ранее на чистом Zr с помощью измерений электросопротивления [18]. Резистометрические данные обычно несколько отличаются от результатов, получаемых с помощью измерений магнитной восприимчивости, поэтому мы повторили наши измерения также и на исходном Zr, из которого был приготовлен дейтерид. Экспериментальные кривые $\chi(T)$ для чистого Zr приведены в нижней части рис. 1, а результаты обработки кривых представлены на рис. 2 вместе с данными для $ZrD_{0.48}$. Из рис. 2 видно, что зависимости $T_c(P)$ для чистого Zr и для $ZrD_{0.48}$ совпадают в пределах разброса экспериментальных точек. Сопоставление полученных нами данных с результатами предыдущих исследований T – P диаграммы системы Zr–H(D) под давлением до 7 GPa [5] и фазовых переходов в чистом Zr в диапазоне до 70 GPa [15–18, 22–24] позволяет сделать ряд предположений о фазовых превращениях в системе Zr–H(D) в исследованном интервале $P \leq 41.5$ GPa.

3. Обсуждение

Чистый цирконий под давлением претерпевает ряд фазовых переходов [22]. На фазовой T – P диаграмме Zr, исследованной в области $P \leq 6.5$ GPa и $T \leq 900^\circ\text{C}$, линия α – β переходов имеет отрицательный наклон вплоть до точки $P = 5.5$ GPa и $T = 700^\circ\text{C}$, где в равновесии находятся α –Zr, β –Zr и гексагональная фаза высокого давления ω –Zr [23]. В опытах со сдвигом равновесное давление α – ω перехода при комнатной температуре определили как $P = 2.2$ GPa [24], но в условиях квазигидростатических давлений $\alpha \rightarrow \omega$ переход из-за гистерезиса протекает при 4–7 GPa [18,23]. Вблизи $P = 30$ GPa при комнатной температуре ω –Zr переходит в ОЦК фазу [15–17], а затем претерпевает изоморфный переход около 56 GPa [17]. Переход ω – β при $P = 30$ GPa сопровождается скачкообразным увеличением T_c [18]. Структурные переходы, как и скачок T_c при сверхвысоких давлениях, авторы [15–18] объясняли электронным s – d переходом, в результате которого электронная конфигурация Zr становится подобной конфигурациям ОЦК металлов V группы.

На фазовой T – P диаграмме системы Zr–H (Zr–D), исследованной в области $P \leq 7$ GPa и $T \leq 700^\circ\text{C}$, при давлениях выше 4 GPa была обнаружена линия нового для этой системы фазового равновесия с возрастающей по мере увеличения давления температурой [5]. С помощью фазового анализа образцов, закаленных до 80 K под давлением 5–6 GPa, было показано, что эта линия есть линия нового (второго) эвтектоидного равновесия, включающего ω -, δ - и ε -фазы. Появление его обусловлено тем, что область существования ГЦК дигидрида δ –ZrH(D) $_{2-y}$ под давлением сужается до нуля, и температура пересечения границ гомогенности δ -фазы во второй эвтектоидной точке возрастает с давлением [5].

Таким образом, в сплаве близкого к эвтектоидному состава ZrD $_{0.48}$ при давлениях выше 7 GPa и комнатной температуре должны сосуществовать ω -фаза с малым содержанием водорода и дигидрид ε –ZrD $_{2-y}$. Близость величин $T_c(P)$ для ZrD $_{0.48}$ и чистого Zr (рис. 2) позволяет считать, что в диапазоне до 30 GPa сверхпроводимость ZrD $_{0.48}$ обусловлена наличием в нем ω -фазы, в то время как богатая водородом фаза, по-видимому ε , остается несверхпроводящей. Из этого можно с большей долей уверенности заключить, что в системе Zr–D до 30 GPa новых сверхпроводящих фаз, появление которых можно было бы соотнести с переходом водорода из тетрапор в октапоры, не образуется.

Скачок температуры сверхпроводящего перехода около 30 GPa в ZrD $_{0.48}$, по-видимому, обусловлен переходом ω -фазы в составе сплава в ОЦК фазу. Для распределения водорода в сплаве выше этого перехода можно рассмотреть два наиболее вероятных варианта. В первом случае β -фаза в системе Zr–D при низких температурах и давлениях выше 30 GPa обеднена по водороду и сосуществует с несверхпроводящим гидридом, ε –ZrD $_{y-2}$, где и сосредоточен практически весь водород. Такое

распределение простым образом объясняет сходство в поведении $T_c(P)$ для ZrD $_{0.48}$ и чистого Zr, однако кажется довольно странным, поскольку водород в широких интервалах концентраций растворяется как в β –Zr, так и в ОЦК металлах V группы. В твердых растворах водорода в ОЦК металлах V группы при низких температурах образуются многочисленные упорядоченные фазы [25]. Можно представить, что и в системе Zr–D выше 30 GPa образуется твердый раствор водорода на базе ОЦК β –Zr, который упорядочивается при низких температурах. В этом случае необычным является совпадение температур сверхпроводящего перехода в чистом металле и в его сплаве с водородом. В обоих случаях сверхпроводящие свойства ZrD $_{0.48}$ выше 30 GPa можно объяснить, не связывая их с тетра-окта-переходом водорода, однако однозначно вопрос о наличии этого перехода в системе Zr–H(D) можно решить лишь с помощью структурных исследований под давлением.

Таким образом, в настоящей работе показано, что зависимости температур сверхпроводящего перехода в сплаве эвтектоидного состава ZrD $_{0.48}$ и в чистом Zr от давления в диапазоне до 41.5 GPa практически совпадают. Это свидетельствует о сохранении двухфазного ω –Zr(D) + ε –ZrD $_{\sim 2}$ состояния в ZrD $_{0.48}$ при $P < 30$ GPa. Скачкообразное увеличение T_c около $P = 30$ GPa, по-видимому, связано с ω – β переходом, ведущим к возникновению новых фазовых соотношений в системе Zr–D. Экспериментальная зависимость $T_c(P)$ не дает свидетельств в пользу существования перехода водорода из тетрапор в октапоры в системе Zr–D при давлениях до 41.5 GPa.

Авторы благодарят В.Г. Глебовского (ИФТТ РАН) и его сотрудников за приготовление высокочистого Zr и Е.Г. Понятовского (ИФТТ) за постоянный интерес к работе и обсуждение результатов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проектов № 97-02-17614 и 96-15-96806.

Список литературы

- [1] E. Zuzek, J.P. Abriata, A. San-Martin, F.D. Manchester. Bull. Alloy Phase Diagrams **11**, 385 (1990).
- [2] И.О. Башкин, В.Ю. Малышев, М.М. Мышляев. ФТТ **34**, 7, 2213 (1992).
- [3] A.L. Kolesnikov, A.M. Balagurov, I.O. Bashkin, A.V. Belushkin, E.G. Ponyatovsky, M. Prager. J. Phys.: Condens. Matter. **6**, 8977 (1994).
- [4] A.I. Kolesnikov, I.O. Bashkin, A.V. Belushkin, E.G. Ponyatovsky, M. Prager. J. Phys.: Condensed Matter. **6**, 8989 (1994).
- [5] И.О. Башкин, А.И. Латынин, В.Ю. Малышев. ФТТ **37**, 7, 2108 (1995).
- [6] V.P. Glazkov, A.V. Irodova, V.A. Somenkov, S.Sh. Shilshstein, S.P. Besedin. J. Less-Common Metals **129**, 165 (1987).
- [7] A. San-Martin, F.D. Manchester. Bull. Alloy Phase Diagrams **8**, 30 (1987).
- [8] И.О. Башкин, А.Ф. Гуров, В.Ю. Малышев, Е.Г. Понятовский. ФТТ **34**, 4, 1276 (1992).

- [9] И.О. Башкин, А.Ф. Гуров, В.Ю. Малышев, Е.Г. Понятовский. ФТТ **34**, 8, 2584 (1992).
- [10] I.O. Bashkin, A.I. Kolesnikov, E.G. Ponyatovsky. High Pressure Research **14**, 91 (1995).
- [11] E.G. Ponyatovsky, I.O. Bashkin, V.F. Degtyareva, Yu.A. Akse-
nov, V.I. Rashchupkin, D.N. Mogilyansky. J. Less-Common
Metals **129**, 93 (1987).
- [12] И.О. Башкин, Т.И. Дюжева, Л.М. Литягина, В.Ю. Малышев.
ФТТ **35**, 11, 3104 (1993).
- [13] Е.Г. Понятовский, И.О. Башкин, В.Ф. Дегтярева, В.И. Ра-
щупкин, О.И. Баркалов, Ю.А. Аксенов. ФТТ **27**, 11, 3446
(1985).
- [14] И.О. Башкин, В.Ю. Малышев, В.И. Ращупкин, Е.Г. Поня-
товский. ФТТ **30**, 7, 2003 (1988).
- [15] H. Xia, S.J. Duclos, A.L. Ruoff, Y.K. Vohra. Rhys. Rev. Lett.
64, 2, 204 (1990).
- [16] H. Xia, A.L. Ruoff, Y.K. Vohra. Rhys. Rev. **B44**, 18, 10 374
(1991).
- [17] Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura. J. Phys. Soc. Japan
60, 10, 3211 (1991).
- [18] Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura. J. Phys. Soc. Japan
59, 11, 3843 (1990).
- [19] L.M. Lityagina, T.I. Dyuzheva. J. Alloys and Compounds **179**,
73 (1992).
- [20] Н.Н. Колесников, М.П. Кулаков, М.В. Неведова, В.Г. Тис-
сен. Сверхпроводимость: физика, химия, техника **6**, 2, 281
(1993).
- [21] V.G. Tissen, E.G. Ponyatovsky, M.V. Nefedova, L.A. Klinkova,
N.V. Barkovskii. J. Phys.: Condens. Matter. **8**, 3069 (1996).
- [22] E.Yu. Tonkov. High Pressure Phase Transformations, vol. 2.
Gordon and Breach Science Publishers, Philadelphia (1992).
P. 691.
- [23] A. Jayaraman, W. Klement, jr., C.C. Kennedy. Phys. Rev. **131**,
2, 644 (1963).
- [24] В.А. Зильберштейн, Н.П. Чистотина, А.А. Жаров,
Н.С. Гришин, Э.И. Эстерин. ФММ **39**, 2, 445 (1975).
- [25] Т. Шобер, Х. Венцль. В кн.: Водород в металлах / Под ред.
Г. Алефельда, И. Фёлькия. Т. 1. Мир, М. (1981). С. 17–90.