

02,01

Сверхпроводимость эвтектического сплава Bi–Sn

© М.В. Лихолетова¹, Е.В. Чарная¹, Е.В. Шевченко¹, Ю.А. Кумзеров²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: marinalikholetova@yahoo.com

Поступила в Редакцию 29 сентября 2020 г.

В окончательной редакции 29 сентября 2020 г.

Принята к публикации 5 октября 2020 г.

Представлены результаты исследования сверхпроводимости в бинарном сплаве Bi–Sn с эвтектической концентрацией 57 wt.% Bi, 43 wt.% Sn. Измерения температурных и полевых зависимостей статической (dc) намагниченности проводились в диапазоне 1.8–20 K в магнитных полях до 20 kOe на SQUID-магнитометре MPMS3 производства Quantum Design. Обнаружен двухступенчатый фазовый переход с температурами установления диамагнетизма 8.55 и 5.1 K. Построена фазовая диаграмма. Оценена длина когерентности для первой ступени. Найдена полевая зависимость температуры необратимости. На критических зависимостях выявлены участки положительной кривизны, которые интерпретируются в рамках модели, учитывающей эффект близости.

Ключевые слова: эвтектический сплав Bi–Sn, сверхпроводимость, фазовая диаграмма, положительная кривизна.

DOI: 10.21883/FTT.2021.02.50464.207

1. Введение

В последнее время существенно расширяется область применения традиционных сверхпроводников в магнитометрах, двигателях, генераторах, установках магнитной резонансной томографии и в других технических приложениях [1]. Сверхпроводящие сплавы также используются для спайки проводов и кабелей в тех случаях, когда материал должен обладать как характеристиками хорошего припоя, так и низким сопротивлением. По причине токсичности свинца ранее широко используемый в качестве припоя, сплав Sn–Pb во многих странах был ограничен в применении [2]. Поэтому в настоящее время ведутся активные исследования альтернативных сверхпроводящих сплавов. Известно, что содержащие олово сплавы отличаются относительной дешевизной, низкой температурой плавления и хорошей смачиваемостью. Этим объясняется большое количество работ, посвященных сплавам олова [3–9]. Среди них выделяется сплав Bi–Sn [2,10–12].

Сверхпроводимость сплава Bi–Sn с различным содержанием висмута и олова изучалась ранее в работах [3,7–9,13]. Результаты этих исследований не полностью согласуются друг с другом. В [3] для состава, близкого к эвтектической точке, был обнаружен сверхпроводящий переход с температурой около 3 K. В [9] для сплава эвтектического состава было показано, что он ведет себя как сверхпроводник I рода с температурой перехода 3.7 K. В [8] исследовалась сверхпроводимость однофазного сплава при малых концентрациях Bi (до 8%). Наблюдался сверхпроводящий переход с температурами в диапазоне от 3.75 до 4.12 K. В перечисленных

работах не были построены магнитные фазовые диаграммы для сплава Bi–Sn. В ряде работ изучалось влияние высокого давления на сверхпроводимость сплава Bi–Sn. В работе [13] было показано, что приложение давления 30 kBar приводит к повышению температуры перехода с 3.72 до 4.20 K. Другого сверхпроводящего перехода не наблюдалось. В работе [7] изучалось воздействие высокого давления на сверхпроводимость сплава в широком диапазоне концентраций. После приложения давления 30 kBar был виден переход около 8 K.

В настоящей работе представлены результаты детального исследования температурной зависимости статической (dc) восприимчивости объемного сплава Bi–Sn эвтектического состава в различных приложенных магнитных полях с целью построения фазовой диаграммы на плоскости поле–температура, а также исследования полевых зависимостей dc намагниченности при разных температурах.

2. Образцы и эксперимент

Висмут и олово с чистотой 99.99%, взятые в пропорции 57 и 43 wt.% соответственно, были помещены под высокий вакуум. Затем эти материалы были нагреты до 580 K, выше температур плавления обоих металлов. После того, как висмут и олово полностью расплавились и хорошо перемешались друг с другом, сплав был медленно охлажден до комнатной температуры. Из полученного эвтектического сплава Bi–Sn была вырезана тонкая пластина толщиной 0.11 mm и массой 2.63 mg.

Исследования магнитных свойств проводились на SQUID — магнитометре MPMS3 производства Quantum

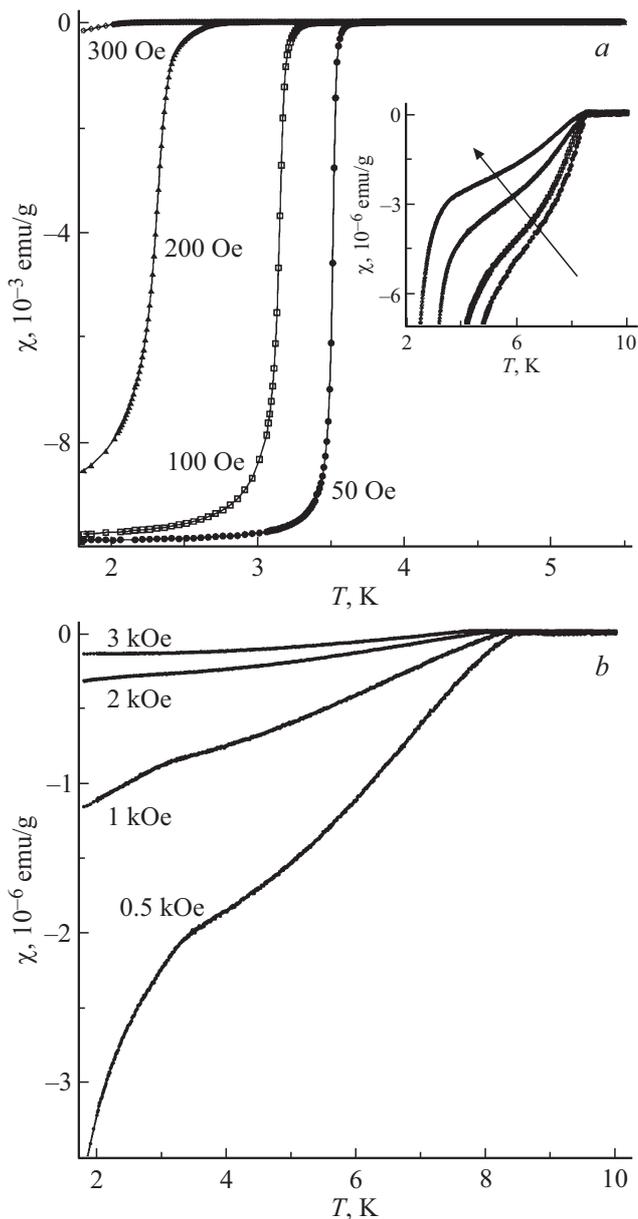


Рис. 1. Зависимости статической (dc) восприимчивости от температуры в магнитных полях 50–300 Oe (a) и 0.5–3 kOe (b), полученные в режиме ZFC. На вставке показаны начальные участки зависимостей в увеличенном масштабе.

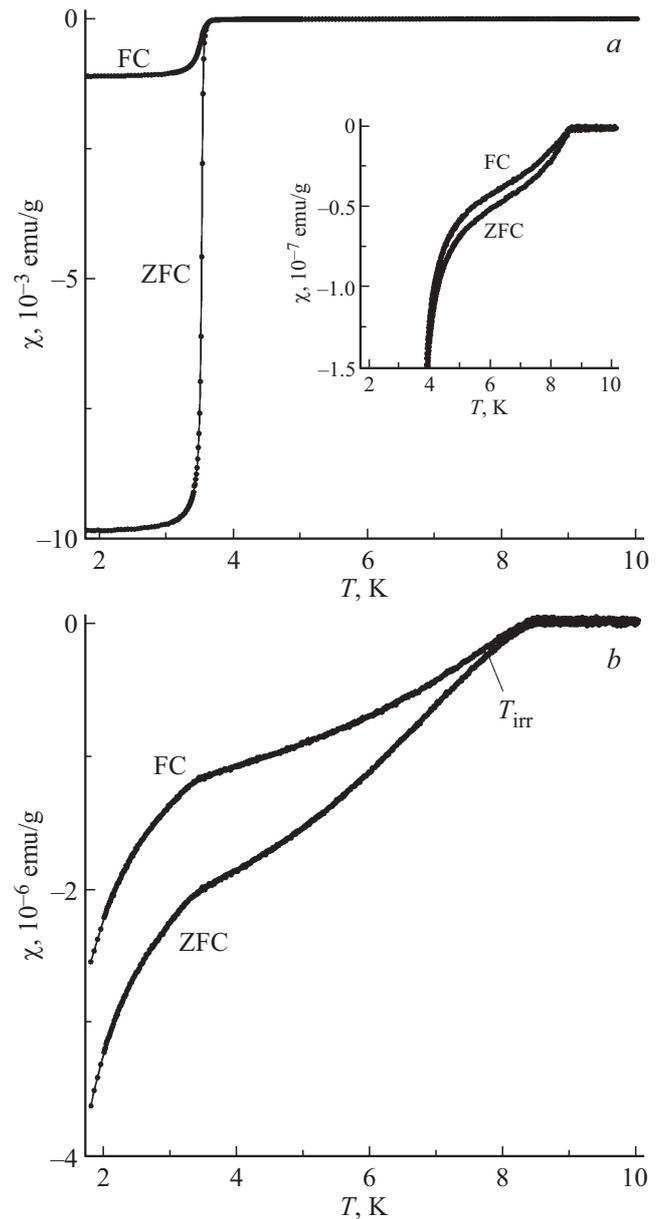


Рис. 2. Температурные зависимости статической (dc) восприимчивости, полученные в режимах ZFC и FC в магнитных полях 50 Oe (a) и 500 Oe (b). На вставке показаны начальные участки зависимостей в увеличенном масштабе.

Design в температурном диапазоне от 1.8 до 20 K и в магнитных полях до 20 kOe. Температурные зависимости магнитного момента образца измерялись в двух режимах: в режиме нагрева в полях после охлаждения в нулевом магнитном поле (ZFC) и в режиме охлаждения в ненулевом магнитном поле (FC). Удельная статическая восприимчивость образца в приложенном магнитном поле H рассчитывалась по формуле $\chi = \mu/m \cdot H$, где μ — экспериментально полученный магнитный момент образца и m — его масса. Также были получены полевые зависимости намагниченности при температурах 1.8 и 3 K в диапазоне полей от -40 до 40 kOe.

3. Результаты

На рис. 1 представлены полученные в режиме ZFC температурные зависимости dc восприимчивости в магнитных полях 50–300 Oe (a) и 0.5–3 kOe (b). На рис. 2 продемонстрировано различие зависимостей dc восприимчивости от температуры, полученных в режимах ZFC и FC в проженных магнитных полях 50 и 500 Oe.

На рис. 1 и 2 видно, что появление диамагнитных свойств в результате сверхпроводящего перехода происходит в два этапа. Слабый диамагнетизм возникает в поле 50 Oe при температуре 8.55 K. Начало

второй ступени соответствует температуре 5.1 К, хотя значительное экранирование всего образца становится заметным только около 3.5 К. С увеличением магнитного поля обе ступени смещаются к низким температурам. Из-за значительного размытия фазовых переходов для их характеристики по экспериментальным данным находились три температуры. Температура установления слабого диамагнетизма T_{c1} находилась как температура начала роста первой производной восприимчивости от близкого к нулю значения в нормальной фазе. Температура начала второй ступени T_{c2} находилась как температура начала роста первой производной восприимчивости после минимума, связанного с окончанием первого этапа установления сверхпроводящего состояния. Температура установления значительного экранирования образца T_{c2}^* была определена по положению максимума первой производной восприимчивости по температуре. Магнитное поле эффективно смещало положение второй, низкотемпературной, ступени и в значительно меньшей степени приводило к сдвигу первой, более высокотемпературной ступени фазового перехода.

В области сильного экранирования приложенного поля ниже второй ступени наблюдается сильное различие восприимчивостей, полученных в режимах ZFC и FC. В поле 50 Ое восприимчивости при температуре 2 К отличаются на порядок величины. В области слабого диамагнетизма восприимчивости, полученные в режимах

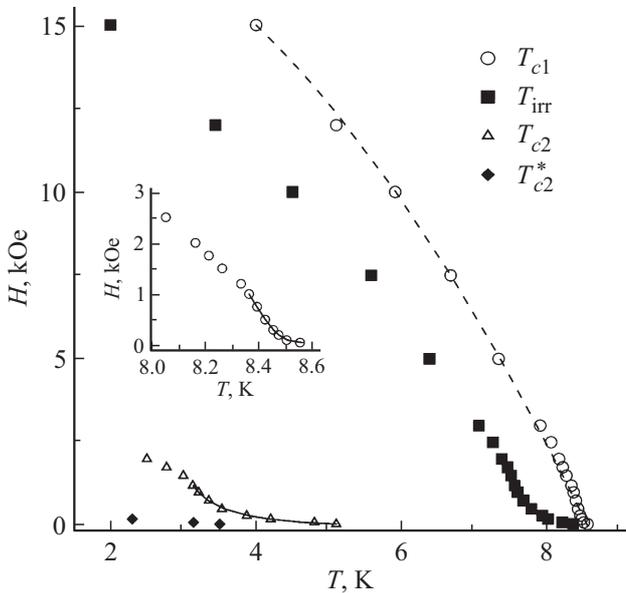


Рис. 3. Фазовая диаграмма на плоскости $H-T$. T_{c1} и T_{c2} — температуры установления диамагнетизма на первой и второй ступенях при переходе в сверхпроводящее состояние. T_{c2}^* — температура, найденная по положению максимума первой производной ZFC восприимчивости и соответствующая установлению сильного диамагнетизма. T_{irr} — температура необратимости. На вставке показан участок кривой для первой ступени с положительной кривизной. Штриховая кривая — подгонка по формуле (1). Сплошные кривые — подгонка по модели, учитывающей эффекты близости.

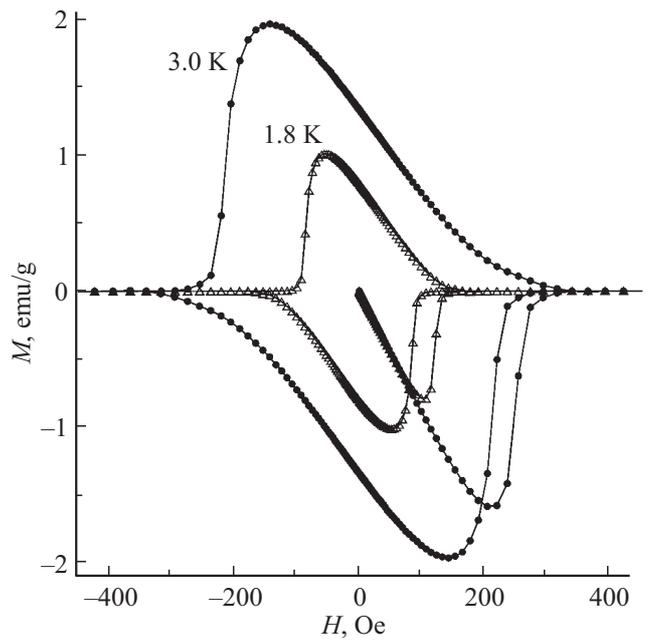


Рис. 4. Зависимость намагниченности M от магнитного поля H при температурах 1.8 и 3 К.

ZFC и FC, существенно различаются, но имеют один порядок величины.

Критические температуры T_{c1} , T_{c2}^* и T_{c2} , найденные в различных магнитных полях, представлены на фазовой диаграмме на рис. 3. Критические линии для двух ступеней сильно различаются. На линии $T_{c2}(H)$ имеется относительно широкий температурный интервал, где наблюдается положительная кривизна. С увеличением магнитного поля кривизна становится соответствующей теоретическим представлениям для традиционных однородных сверхпроводников [14]. На кривой $T_{c1}(H)$ положительная кривизна наблюдается только в узком температурном интервале около сверхпроводящего перехода (вставка к рис. 3).

На фазовой диаграмме (рис. 3) показана также зависимость от магнитного поля температуры магнитной необратимости T_{irr} , при которой происходит расхождение кривых восприимчивости, полученных в режимах ZFC и FC для высокотемпературной ступени (рис. 2, b). На линии зависимости T_{irr} от магнитного поля также видна область положительной кривизны.

Полевые зависимости намагниченности при температурах 1.8 и 3 К представлены на рис. 4.

4. Обсуждение

Бинарный сплав висмута и олова относится к эвтектическим сплавам. Температура солидуса равна 412 К [15]. При низких температурах сплав состоит из двух кристаллических фаз со структурой чистого висмута и олова, содержащих, в основном, висмут и олово соответственно.

Проведенные исследования показали, что в бинарном сплаве Bi–Sn эвтектического состава имеется двухступенчатый сверхпроводящий переход. В поле 50 Ое слабый диамагнетизм устанавливается при температуре 8.55 К. Критические температуры, близкие к 8 К, наблюдались ранее для сплавов висмута с оловом, подвергнутых давлению выше 30 кБар [7,13]. Такие температуры связывались со структурным фазовым переходом в фазе кристаллического сплава, богатой висмутом. Однако при атмосферном давлении появление сверхпроводимости в сплаве Bi–Sn при температурах вблизи 8 К ранее не наблюдалось. Отметим, что в чистом висмуте, который является полуметаллом с низкой концентрацией носителей заряда ($\sim 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), при атмосферном давлении экспериментально обнаружен переход в сверхпроводящее состояние при температуре, равной 0.53 мК [16].

Диамагнитная восприимчивость, соответствующая первой ступени сверхпроводящего перехода, имеет порядок 10^{-6} в низких магнитных полях. Это показывает, что только малая часть образца ($\sim 10^{-5}$) экранируется сверхпроводящими токами от внешнего поля. Можно предположить, что на границе двух фаз эвтектического сплава формируется небольшое количество модификации висмута со структурой, сходной со структурой, возникающей после приложения высокого давления [7,13].

Различие восприимчивостей, полученных в режимах ZFC и FC (рис. 1, 2), а также зависимости намагниченности от магнитного поля, представленные на рис. 4, показывают, что эвтектический сплав Bi–Sn ведет себя как грязный сверхпроводник II рода. Для сверхпроводников II рода критическая линия $T_{c1}(H)$ соответствует зависимости верхнего критического поля H_{c2}^1 от температуры. Эта зависимость теоретически должна характеризоваться отрицательной кривизной и описываться соотношением [14]:

$$H_{c2}^1(T) = H_{c2}^1(0) (1 - (T/T_{c1})^2). \quad (1)$$

Представленные на рис. 3 данные для первой ступени хорошо ложатся на кривую, построенную по формуле (1) с верхним критическим полем $H_{c2}^1(0) = 19.2 \text{ кОе}$, за исключением узкого температурного интервала около T_{c1} . Найденное значение $H_{c2}^1(0)$ можно использовать для оценки длины когерентности $\xi = \sqrt{\Phi_0/2\pi H_{c2}^1(0)} = 13.1 \text{ нм}$. Короткая длина когерентности, очевидно, обусловлена малой толщиной сверхпроводящего слоя на границе двух фаз эвтектического сплава.

Положительная кривизна критических линий наблюдается для различных сверхпроводников, как традиционных, так и нетрадиционных (см. [17–19] и ссылки в этих работах). В зависимости от вида сверхпроводников для объяснения положительной кривизны предлагались теоретические модели, базирующиеся на анизотропии электронных зон, неоднородности кристаллической структу-

ры, специфике двухзонных сверхпроводников или эффекта близости [18–20]. Эвтектическому двухфазному сплаву Bi–Sn в наибольшей степени отвечает модель влияния эффекта близости [20]. В работе на основе теории Гинзбурга–Ландау было получено выражение, описывающее появление положительной кривизны непосредственно ниже температуры перехода, которая затем трансформируется в линейную зависимость в области применимости теории. Вне области применимости теории Гинзбурга–Ландау критическая линия должна следовать формуле (1). Рассчитанная в рамках модели по формуле (13) из работы [20] подгоночная кривая показана на вставке к рис. 3. Аналогичная подгонка для кривой $T_{c2}(H)$ показана на рис. 3. В случае второй ступени сверхпроводимостью обладает фаза сплава со структурой Sn, а эффект близости затрагивает несверхпроводящую фазу, состоящую, в основном, из висмута. Видно, что предложенная в работе [20] модель полностью описывает положительную кривизну критических линий для обоих этапов сверхпроводящего перехода в сплаве Bi–Sn.

Вторая ступень на температурных зависимостях восприимчивости обусловлена сверхпроводящим переходом в фазе сплава со структурой Sn. Критическая температура чистого олова равна 3.7 К [9]. Диаграмма на рис. 3 демонстрирует, что температура появления сверхпроводимости в фазе, состоящей, в основном, из олова, превышает температуру перехода в чистом олове, однако экранирование образца в целом возникает при температурах, близких к температуре перехода для чистого олова.

Линия необратимости также демонстрирует аномальную положительную кривизну в невысоких магнитных полях. Эта линия соответствует границе между областями существования закрепленных и подвижных сверхпроводящих вихрей [21]. Наличие участка положительной кривизны на линии необратимости требует отдельного теоретического рассмотрения.

5. Заключение

Исследования температурной и полевой зависимостей статической (dc) намагниченности показали, что объемный эвтектический сплав Bi–Sn ведет себя как грязный сверхпроводник второго рода с двухступенчатым фазовым переходом, критические температуры которого выше, чем для чистого олова. Высокотемпературная ступень, соответствующая появлению слабого диамагнетизма, предположительно обусловлена формированием тонкого слоя на границе двух фаз эвтектического сплава со структурой висмута, возникающей при высоком давлении. Полученная в работе фазовая диаграмма демонстрирует наличие на линиях верхнего критического поля участков с положительной кривизной, допускающих интерпретацию на основе модели, учитывающей эффект близости.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 19-07-00028). Измерения проведены на оборудовании Ресурсного Центра „Центр диагностики функциональных материалов для медицины фармакологии и наноэлектроники“, Научный парк СПбГУ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.H. Durrell, M.D. Ainslie, D. Zhou, P. Vanderbemden, T. Bradshaw, S. Speller, M. Filipenko, D.A. Cardwell. *Supercond. Sci. Technol.* **31**, 103501 (2018).
- [2] F. Yang, L. Zhang, Z. Liu, S. Zhong, J. Ma, L. Bao. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2016**, 1 (2016).
- [3] C. Aksoy, T. Mousavi, G. Brittles, C.R.M. Grovenor, S.C. Speller. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **26**, 1 (2016).
- [4] W.J. Tomlinson, A. Fullylove. *J. Mater. Sci.* **27**, 5777 (1992).
- [5] R.R. Kapoor, T.W. Eager. *Met. Trans. B* **20**, 919 (1989).
- [6] K. Sugauma, K.-S. Kim. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **18**, 121 (2006).
- [7] А.Г. Рабинькин, В.Н. Лаухин. *ЖЭТФ* **61**, 642 (1971).
- [8] W.F. Love. *Phys. Rev.* **92**, 238 (1953).
- [9] S.A. Levy, Y.B. Kim, R.W. Kraft. *J. Appl. Phys.* **37**, 3659 (1966).
- [10] M. Ribas, A. Kumar, D. Kosuri, R.R. Rangaraju, P. Choudhury, S. Telu, S. Sarkar. *Proc.SMTA Int. Sep.* **17–21**, 201 (2017).
- [11] B.L. Silva, G. Reinhart, H. Nguyen-Thi, N. Mangelinck-Noël, A. Garcia, J.E. Spinelli. *Mater. Charact.* **107**, 43 (2015).
- [12] А.Н. Романов, Д.В. Толкачев, И.О. Кузнецов. *Металлург* **62**, 85 (2018).
- [13] D.E. Gordon, B.C. Deaton. *Phys. Lett. A* **27**, 116 (1968).
- [14] М. Тинкхам. Введение в сверхпроводимость. Атомиздат, М. (1980). 310 с.
- [15] M.H. Braga, J. Vizdal, A. Kroupa, J. Ferreira, D. Soares, L.F. Malheiros. *Calphad* **31**, 468 (2007).
- [16] O. Prakash, A. Kumar, A. Thamizhavel, S. Ramakrishnan. *Science* **355**, 52 (2016).
- [17] C.V. Colin, B. Salameh, C.R. Pasquier, K. Bechgaard. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 434230 (2008).
- [18] A.A. Kopasov, D.A. Savinov, A.S. Melnikov. *Phys. Rev. B* **95**, 104520 (2017).
- [19] M. Zehetmayer. *Supercond. Sci. Technol.* **26**, 043001 (2013).
- [20] S. Theodorakis, Z. Tešanović. *Phys. Rev. B* **40**, 6659 (1989).
- [21] D. Majer, E. Zeldov, M. Konczykowski. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1166 (1995).

Редактор К.В. Емцев