

Повышение температуры сверхпроводящего перехода в сплавах Zr – Hf вследствие $s-d$ -переноса электронов под давлением

И. О. Башкин¹⁾, М. В. Нефедова, Е. Г. Понятовский, В. Г. Тиссен

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 23 июня 2003 г.

Измерены температуры сверхпроводящих переходов T_c сплавов Zr – Hf в зависимости от давления до 47.4 ГПа. Обнаружены скачки величины T_c , обусловленные переходом гексагональной ω -фазы в ОЦК β -фазу: T_c сплава $Zr_{80}Hf_{20}$ возрастает с 3.2 до 11 К при $P = 35.0$ ГПа, а для сплава $Zr_{67}Hf_{33}$ скачок T_c от 3.4 до 10 К наблюдается при $P = 40.9$ ГПа. Изобары концентрационной зависимости $T_c(c)$ ОЦК сплавов Zr – Hf качественно подобны кривым $T_c(c)$ для ОЦК фаз в системах элементов Vb – IVb подгрупп при $P = 1$ атм. Полученные данные свидетельствуют о том, что вследствие электронного $s-d$ -перехода металлы IVb подгруппы по кристаллической структуре и сверхпроводящим свойствам становятся аналогами металлов Vb подгруппы.

PACS: 64.70.Kb, 74.62.–с

1. Введение. Развитие методов расчета зонной структуры металлов в последние три десятилетия позволило перейти к оценке стабильности кристаллических структур в зависимости от электронной конфигурации и объема (см., например, [1–3]). Для металлов, стоящих в начале периодов таблицы Менделеева, было показано [2], что вследствие смещения узкой d -зоны относительно дна sp -зоны при сжатии должен происходить перенос s -электронов в d -зону. Переходы Zr и Hf при высоких давлениях из гексагональной ω в ОЦК β -фазу вследствие роста стабильности ОЦК структуры с увеличением заполнения d -зоны были предсказаны [4] практически одновременно с их экспериментальным открытием [5–9]. Согласие расчета и эксперимента подогрело интерес к проблеме электронных $s-d$ -переходов под давлением. Давление $\omega \rightarrow \beta$ превращения при 20 °С равно ~ 30 ГПа для Zr и ~ 71 ГПа для Hf. Титан при комнатной температуре переходит в фазы с орторомбической структурой лишь при давлениях 116–140 ГПа, а β -фаза не образуется до 220 ГПа [10–12]. По мере увеличения точности расчетов удалось теоретически описать всю последовательность $\alpha \rightarrow \omega \rightarrow \beta$ фазовых превращений в Zr и Hf под давлением, начиная с ГПУ α -фазы, стабильной при $P = 1$ атм [13–15]. Таким образом, при высоких давлениях по заполнению d -зоны и кристаллическим структурам Zr и Hf становятся аналогами металлов Vb группы Nb и Ta.

Акахама и др. [3] распространили эту аналогию и на сверхпроводящие свойства, обнаружив, что ОЦК Zr при $P = 30$ ГПа имеет примерно ту же величину

T_c , что и ОЦК Nb при атмосферном давлении, в то время как исходные ГПУ фазы Zr и Hf имеют низкие значения температур сверхпроводящих переходов T_c , равные 0.7 К и 0.35 К, соответственно. А для ОЦК Ta и Nb характерны гораздо более высокие значения T_c (5.4 К и 9.25 К, соответственно).

Изменение электронной конфигурации и уподобление металлов подгруппы Ti металлам Vb группы должно вести к ярким эффектам под давлением и в их сплавах, так как легирование само является фактором, влияющим на взаиморасположение уровня Ферми и особенностей d -зоны [1]. При легировании ванадия, ниобия и тантала металлами IVb группы значения T_c заметно возрастают. Следовало ожидать, что концентрационная зависимость T_c будет иметь подобную форму и в сплавах IVb – Zr после перехода в β -фазу под давлением. Но исследования фазовых переходов и сверхпроводимости в бинарных сплавах IVb – IVb под давлением ограничиваются системой Ti – Zr. Для сплавов Ti – Zr было показано, что параметры точки тройного $\alpha - \omega - \beta$ равновесия на $T - P$ -диаграмме сильно понижаются по сравнению с чистыми металлами [16], а после перехода сплавов в β -фазу температура сверхпроводящего перехода возрастает с ростом концентрации титана, достигая 15 К в сплаве эквиатомного состава TiZr при 47 ГПа [17].

Поведение под давлением структуры и сверхпроводящих свойств сплавов Zr – Hf представляет особый интерес. Поскольку оба элемента склонны к изменению электронной конфигурации, с феноменологической точки зрения по мере роста давления можно ожидать реализации перехода от системы IVb – IVb к аналогу системы IVb – Vb после электронной и струк-

¹⁾e-mail: bashkin@issp.ac.ru

турной перестройки в цирконии и далее к аналогу системы $Vb-Vb$ после перестройки в гафнии. Данная работа является экспериментальным исследованием сверхпроводимости $Zr-Hf$ сплавов, содержащих до 33 ат. % Hf, при давлениях до 47 ГПа, вплоть до их перехода в β -фазу.

2. Методика. Исследуемые сплавы были приготовлены из прутков иодидного Zr и Hf , переплавленных в вакууме зонной плавкой. Чистота исходных металлов была выше 99.95 ат.%, включая примеси внедрения. Стружку, нарезанную из исходных металлов, механически перемешивали в нужных пропорциях и прессовали в форме цилиндров. Стержни, составленные из 10 отдельных цилиндров, подвергали многократному переплаву в вакууме. Конечный состав сплавов был определен с помощью локального рентгеноспектрального микроанализатора JXA-5 и составлял 20.6 ± 0.5 и 33.6 ± 0.2 ат. % Hf.

Сверхпроводящие переходы фиксировали как аномалии на температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$, измеряемой на переменном токе. Пресс, изготовленный из немагнитных материалов и использующий алмазные наковальни, а также прочие детали измерений описаны ранее [17]. Чтобы исключить влияние эффектов, связанных с механической релаксацией пресса при охлаждении, определение давления по сдвигу люминесцентной линии рубина проводили после отогрева пресса до комнатной температуры в конце цикла охлаждения и нагрева.

3. Результаты. На рис.1 представлены изобарические кривые $\chi(T)$ для сплава $Zr_{80}Hf_{20}$, измеренные

при нагреве образцов. Подобный же вид имеют кривые $\chi(T)$ для чистого Zr и сплава $Zr_{67}Hf_{33}$. Скачки на кривых $\chi(T)$ обусловлены сверхпроводящими переходами в ω -фазе ($2.5 < T_c < 3.5$ К) и в β -фазе ($T_c > 9$ К). Скачки на изобарах 19.0, 24.6 и 29.4 ГПа для однофазных состояний сплава с ω -структурой – крутые. Скачки, соответствующие двухфазным $\omega+\beta$ состояниям сплава при давлениях 35.0, 39.1 и 43.0 ГПа, более размытые вследствие микронапряжений и эффекта близости. Значения T_c определялись как точки пересечения между касательной к участку крутого падения кривой $\chi(T)$ и продолжением ее высокотемпературного горизонтального участка, как показано стрелками на рис.1.

Зависимости T_c от давления для ω -и β -фаз чистого Zr и сплавов $Zr_{80}Hf_{20}$ и $Zr_{67}Hf_{33}$ приведены на рис.2. Как и для циркония, нижний участок кривой $T_c(P)$ до скачка соответствует ω -фазе, а верхняя

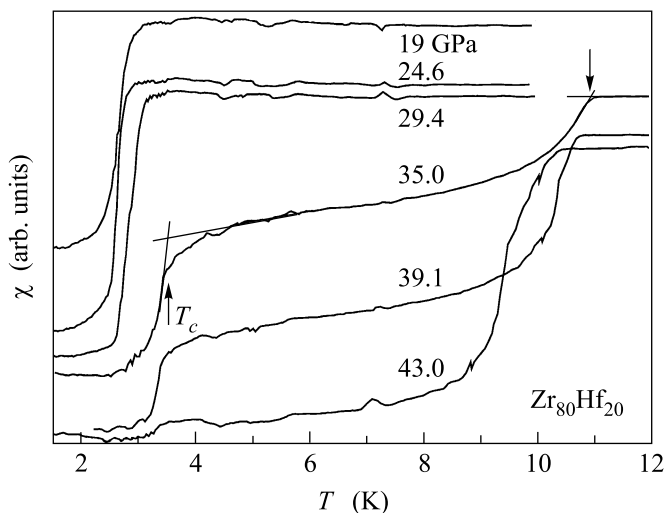


Рис.1. Кривые магнитной восприимчивости $\chi(T)$ сплава $Zr_{80}Hf_{20}$, измеренные в процессе нагрева при указанных значениях давлений. Графическое определение величин T_c разъяснено на примере изобары 35 ГПа

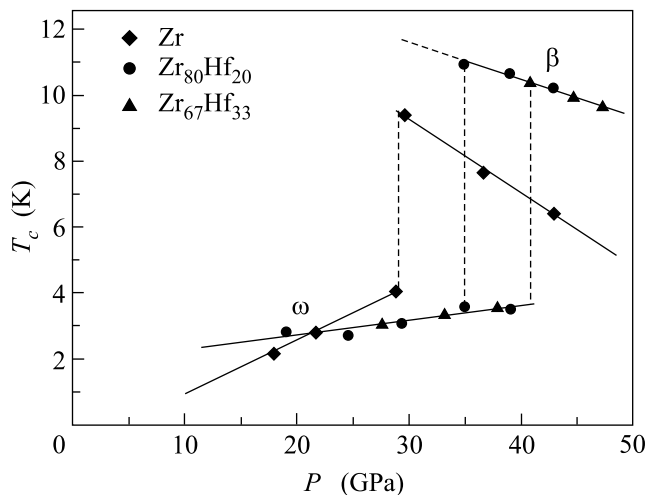


Рис.2. Влияние давления на температуру сверхпроводящего перехода в Zr [17], $Zr_{80}Hf_{20}$ и $Zr_{67}Hf_{33}$

часть – β -фазе. Это определено структурными измерениями *in situ*, результаты которых будут опубликованы позже. Из рис.2 видно, что температуры сверхпроводящего перехода ω -и β -фаз обоих исследованных сплавов совпадают в пределах экспериментальной погрешности. Линии $T_c(P)$ являются прямыми с наклонами к оси давлений dT_c/dP , равными $+0.042$ К/ГПа для ω -фазы и -0.122 К/ГПа для β -фазы. Давления начала фазового перехода $\omega \rightarrow \beta$, соотношенные с появлением соответствующих β -фазе скачков $\chi(T)$, составляют 29 ГПа для чистого Zr , 35 ГПа для сплава $Zr_{80}Hf_{20}$ и 40.9 ГПа для сплава $Zr_{67}Hf_{33}$. Принимая давление $\omega \rightarrow \beta$ перехода в системе $Zr-Hf$ линейной функцией концентрации и экстраполируя

ее на чистый Hf, получаем величину ~ 65 ГПа, что близко к литературному значению 71 ГПа [9].

На рис.3 для двух значений давления изображены изобарические концентрационные зависимости T_c

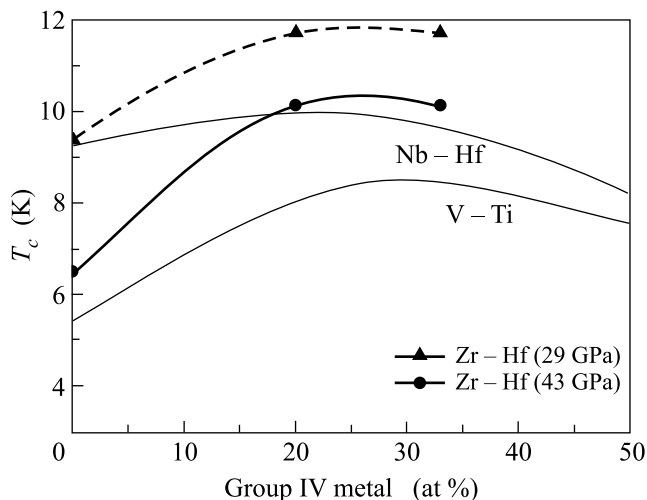


Рис.3. Зависимость величин T_c от содержания Hf или Ti для β -фаз сплавов Zr–Hf при давлениях 29 ГПа и 43 ГПа, и сплавов Nb–Hf и V–Ti [18] при атмосферном давлении

для β -фазы исследованных сплавов Zr–Hf и для сравнения нанесены аналогичные зависимости T_c для двух твердых β -растворов элементов Vb и IVb групп, а именно, сплавов Nb–Hf и V–Ti [18]. Изобарическая кривая для $P = 43$ ГПа построена по экспериментально определенной зависимости $T_c(P)$ на рис.2 и изображена жирной линией. Изобарическая кривая для $P = 29$ ГПа построена по экспериментальному значению T_c чистого циркония и точкам, полученным линейной экстраполяцией экспериментальных линий $T_c(P)$ для сплавов $Zr_{80}Hf_{20}$ и $Zr_{67}Hf_{33}$. Она показана штриховой кривой. Отметим, что T_c для β -Zr при $P = 29$ ГПа практически совпадает с T_c чистого ниобия при атмосферном давлении.

Из рис.3 видно качественное сходство всех четырех кривых изобарической зависимости T_c от концентрации металла IVb группы (Hf или Ti, соответственно). Как в ОЦК твердых растворах систем IVb–Vb при атмосферном давлении, так и в твердых β -растворах системы Zr–Hf (то есть IVb–IVb) при высоких давлениях T_c с увеличением концентрации элемента IVb группы (Hf для системы Zr–Hf) сначала возрастает, затем переходит через пологий максимум. При выбранных значениях давлений 29 ГПа и 43 ГПа все четыре кривые сходны не только по форме, но и по положению максимума, расположенного в интервале концентраций 25–30 ат.% Hf или Ti.

Поскольку прямые методы определения степени заполнения зон под давлением отсутствуют, о заполнении можно судить только косвенным путем по экспериментальным данным. Полученные на сплавах экспериментальные данные наглядно подтверждают идеи о $s-d$ -электронном переходе в Zr и Hf под действием давления. Изобарические кривые $T_c(c)$ для ОЦК фазы в исследованной системе при высоком давлении по форме близки к аналогичным кривым для систем IVb–Vb (например, Ti–V, Zr–Nb) при атмосферном давлении. То есть сплавы Zr–Hf при давлениях выше образования ОЦК фазы, с которой и связывается $s-d$ -электронный переход, как будто превращаются из сплавов IVb–IVb в сплавы IVb–Vb элементов. Существенно, что полное число валентных электронов $s+d$ не изменяется, а происходит только их перераспределение между подзонами. Этот факт отчетливо указывает на то, что в формировании кристаллической структуры и сверхпроводящих свойств металлов IVb и Vb подгрупп периодической системы элементов определяющую роль играет именно степень заполнения d -зоны, а не полное число валентных электронов.

Авторы благодарят В. Г. Глебовского с сотрудниками за приготовление сплава и С. А. Зверькова за рентгеноспектральный анализ сплавов. Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН “Физика и химия экстремального состояния вещества” и проекта Российского фонда фундаментальных исследований # 03–02–17005.

1. I. V. Svechkarov and A. S. Panfilov, Phys. Status Solidi **B63**, 11 (1974).
2. C. Duthie and D. G. Pettifor, Phys. Rev. Lett. **38**, 564 (1977).
3. H. L. Skriver, Phys. Rev. **B31**, 1909 (1985).
4. J. S. Gyanchandani, S. C. Gupta, S. K. Sikka, and R. Chidambaram, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 6457 (1990).
5. H. Xia, S. J. Duclos, A. L. Ruoff, and Y. K. Vohra, Phys. Rev. Lett. **64**, 204 (1990).
6. H. Xia, A. L. Ruoff, and Y. K. Vohra, Phys. Rev. **B44**, 10374 (1991).
7. Y. Akahama, M. Kobayashi, and H. Kawamura, J. Phys. Soc. Japan **60**, 3211 (1991).
8. Y. Akahama, M. Kobayashi, and H. Kawamura, J. Phys. Soc. Japan **59**, 3843 (1990).
9. H. Xia, G. Parthasarathy, H. Luo et al., Phys. Rev. **B42**, 6736 (1990).
10. Y. Akahama, H. Kawamura, and T. LeBihan, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 10583 (2002).
11. Y. Akahama, K. Nakano, S. Umemoto et al., Phys. Rev. Lett. **87**, 275503 (2001).

12. Y. K. Vohra and P. T. Spencer, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3068 (2001).
13. R. Ahuja, J. M. Wills, B. Johansson, and O. Eriksson, *Phys. Rev.* **B48**, 16269 (1993).
14. S. A. Ostanin and V. Yu. Trubitsin, *Phys. Rev.* **B57**, 13485 (1993).
15. K. D. Joshi, G. Jyoti, S. C. Gupta, and S. K. Sikka, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 10921 (2002).
16. И. О. Башкин, А. Ю. Пагнуев, А. Ф. Гуров и др., *ФТТ* **42**, 163 (2000) [*Phys. Solid State* **42**, 170 (2000)].
17. И. О. Башкин, В. Г. Тиссен, М. В. Нефедова et al., *Письма в ЖЭТФ* **73**, 80 (2001) [*JETP Lett.* **73**, 75 (2001)].
18. Е. М. Савицкий, Ю. В. Ефимов, Н. Д. Козлова и др., *Сверхпроводящие материалы*, М.: Металлургия, 1976.