

# Сверхпроводимость ванадия и сплавов ванадий–титан при высоких давлениях

Е. Г. Понятовский<sup>1)</sup>, И. О. Башкин, В. Г. Тиссен, М. В. Нефедова

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

Поступила в редакцию 11 января 2009 г.

После переработки 29 января 2009 г.

Исследовано влияние давления на температуру перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$  ванадия и ОЦК сплавов ванадия с титаном следующих составов (ат.%):  $V_{94}Ti_6$ ,  $V_{85}Ti_{15}$ ,  $V_{67}Ti_{33}$  и  $V_{48}Ti_{52}$ . Обнаружено, что зависимость  $T_c(P)$  для чистого ванадия в интервалах давлений 0–14 и 23–32 ГПа близка к линейной, а в интервале 14–23 ГПа  $dT_c/dP$  уменьшается до нуля с ростом давления. Кривые  $T_c(P)$  для всех исследованных сплавов являются немонотонными и имеют по две особенности, первая из которых находится в интервале давлений 3–11 ГПа, а вторая, имеющая форму пика, при 15–25 ГПа.

PACS: 74.62.Fj, 74.70.Ad

**1. Введение.** В последние годы появились свидетельства того, что сжатие ОЦК кристаллической решетки элементов Vb группы приводит к аномалиям в их фоннном спектре в некотором диапазоне давлений. Наблюдаемая особенность на зависимости температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  от давления для ниобия при  $P \sim 5$  ГПа [1] объясняется вызванным давлением смягчением фоннных мод [2]. По мнению авторов [3], по этой же причине в ванадии происходит структурный переход из ОЦК в ромбоэдрическую фазу при комнатной температуре и давлениях 63 и 69 ГПа в квазигидростатических и негидростатических условиях, соответственно.

Ранее сообщалось о небольшом ступенчатом увеличении  $T_c$  ванадия при давлении около 60 ГПа [4], хотя при этом и отмечалось, что необходимы более детальные измерения для подтверждения этой аномалии. Наблюдается также нерегулярность в поведении  $T_c(P)$  для ванадия в интервале давлений 18–20 ГПа, где опубликованные в работах [5, 6] данные демонстрируют заметное расхождение.

Известно, что легирование может достаточно сильно сдвигать фазовые превращения в металлах. В приближении виртуального кристалла получено, что добавление в ванадий всего лишь 10 ат.% хрома, соседя справа в периодической системе, полностью подавляет переход ОЦК – ромбоэдр [7]. Мы полагаем, что легирование ванадия титаном, соседом слева, могло бы понизить давление этого превращения, поскольку титан при комнатной температуре не обладает ОЦК структурой в широком диапазоне давлений.

В настоящей работе измерена  $T_c$  чистого ванадия при давлениях до 32 ГПа для определения формы аномального участка кривой  $T_c(P)$ , а также исследованы зависимости  $T_c(P)$  ОЦК сплавов V–Ti с целью поиска особенностей, связанных с возможным структурным переходом ОЦК – ромбоэдрическая фаза.

**2. Методика.** Сплавы  $V_{94}Ti_6$ ,  $V_{85}Ti_{15}$ ,  $V_{67}Ti_{33}$  и  $V_{48}Ti_{52}$  изготавливались многократной зонной плавкой спрессованной смеси тонких стружек исходных металлов чистотой выше 99.95 ат.% в вакууме  $10^{-6}$  ммрт. ст. На фазовой  $C - T$  диаграмме системы V–Ti имеется широкая двухфазная область ОЦК + ГПУ фаз [8]. Верхняя граница области двухфазного равновесия для исследованных сплавов расположена при  $T \sim 870$  К. Минимальная температура плавления для этих составов соответствует  $T \sim 1970$  К, поэтому приготовленные нами сплавы легко переохлаждались в ОЦК до комнатной температуры и оставались метастабильно устойчивыми вплоть до температуры жидкого гелия. Однофазное ОЦК состояние сплавов контролировалось рентгенографическим методом на дифрактометре Siemens-D500.

Для получения высоких давлений использовался аппарат с алмазными наковальнями, имеющими рабочую площадку 0.4 мм. Передающей давление средой служила смесь метилового и этилового спиртов. Давление определялось по сдвигу линии люминесценции рубина. Для измерения магнитной восприимчивости  $\chi$  образца на переменном токе использовалась система сбалансированных катушек, сигнал с которых подавался на фазочувствительный усилитель Stanford Research SR830. Переходы в сверхпроводящее состояние фиксировались по скачкам на температурной зависимости магнитной восприимчивос-

<sup>1)</sup>e-mail: ponyatov@issp.ac.ru

ти образца. Значение  $T_c$  определяли как точку пересечения между касательной к участку крутого падения кривой  $\chi(T)$  и продолжением ее высокотемпературного горизонтального участка. Детали устройства аппарата и проведения измерений описаны в [9].

**3. Результаты и обсуждение.** Зависимость  $T_c$  для чистого ванадия от давления и опубликованные ранее данные из работ [5] (перестроены с использованием современной шкалы давлений) и [6] приведены на рис.1. Из наших данных следует, что зависимость

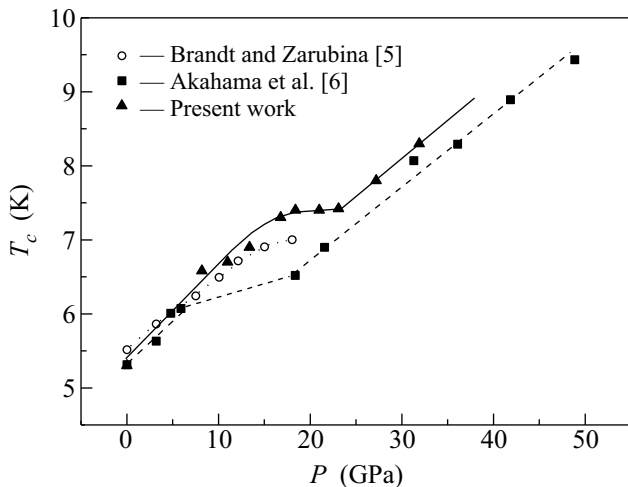


Рис.1. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода для чистого ванадия от давления

$T_c(P)$  для ванадия состоит из трех участков: почти прямой линии до  $\sim 14$  ГПа, затем кривой с плавно уменьшающейся производной  $dT_c/dP$  от  $\sim 1$  К/ГПа при  $P \leq 14$  ГПа до нуля при  $P = 23$  ГПа и прямой линии при  $P > 23$  ГПа. В начальной области давлений все кривые  $T_c(P)$  достаточно близки, однако значения давления, при которых происходит переход ко второй линейной зависимости, различаются. Расхождения могут быть обусловлены различием в степени негидростатичности давления в этих экспериментах и различной чистотой образцов.

По-видимому, особенность на кривой  $T_c(P)$  для ванадия обусловлена аномалией в фононном спектре. Отчасти это подтверждается теоретическими расчетами динамики решетки и электрон-фононного взаимодействия для ванадия при некоторых значениях давления [10]. Можно усмотреть локальный максимум для усредненной фононной частоты и отчетливый минимум для константы электрон-фононного взаимодействия около 20 ГПа. К сожалению, для области давлений, включающей аномалию, приведены лишь два расчетных значения  $T_c$ .

На рис.2 представлены зависимости  $T_c(P)$  для сплавов V-Ti различного состава. Видно, что не-

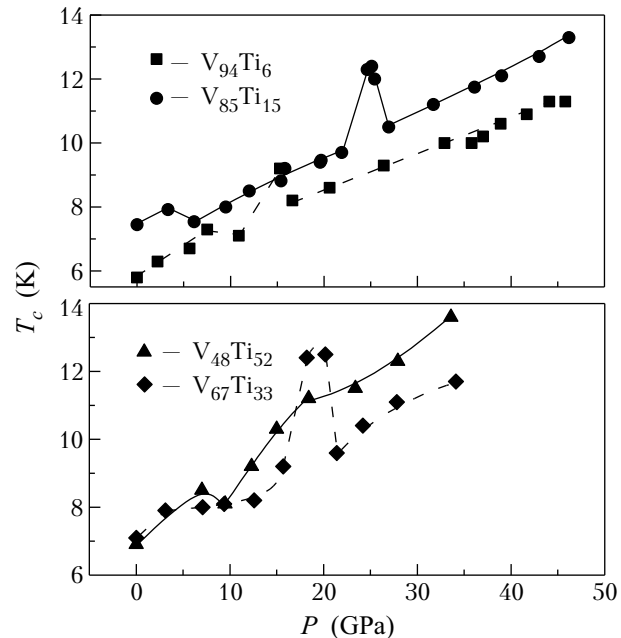


Рис.2. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода для ОЦК сплавов  $V_{94}Ti_6$ ,  $V_{85}Ti_{15}$ ,  $V_{67}Ti_{33}$  и  $V_{48}Ti_{52}$  от давления

сколько измененная по форме аномалия, наблюдаемая для чистого ванадия, присутствует на всех кривых. Для сплавов ее положение сдвинуто вниз по давлению по сравнению с ванадием. Но более интересным представляется появление на зависимостях  $T_c(P)$  для всех сплавов, за исключением  $V_{48}Ti_{52}$ , достаточно узких пиков.

На рис.3 изображены изобарические зависимости  $\chi(T)$  для сплава  $V_{85}Ti_{15}$ . Наибольшая ширина сверхпроводящего перехода (приблизительно 1.5 К) наблюдается в вершине максимума при  $P = 24.6$  ГПа. При давлениях левее и правее максимума ширина перехода находится в пределах 0.7–0.8 К. Высота максимума составляет около 3 К, что значительно превышает ширину перехода.

Насколько нам известно, аномалия в виде пика на зависимости  $T_c(P)$  наблюдалась лишь для лантана [11], в котором эта особенность связана с переходом второго рода ГЦК – искаженная ГЦК. В структурных исследованиях, проведенных на синхротроне при комнатной температуре, переход ОЦК – ромбоэдрическая фаза в ванадии также выглядит как переход второго рода [3]. Согласно теоретическим расчетам [7, 12, 13], переход ОЦК – ромбоэдр в ванадии при  $T = 0$  К является переходом первого рода с изменением удельного объема всего лишь на 0.03% [13]. Экспе-

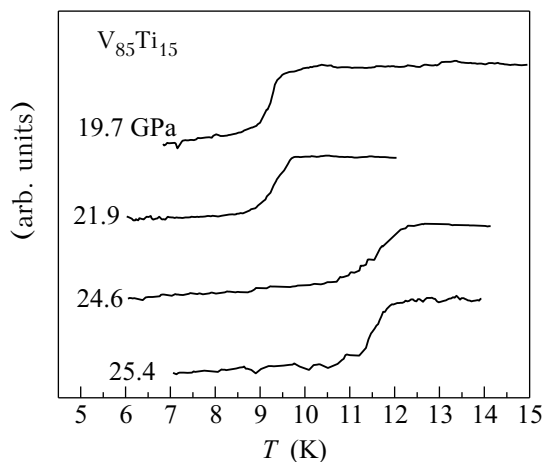


Рис.3. Изобарические зависимости магнитной восприимчивости от температуры для сплава  $V_{85}Ti_{15}$

риментально наблюдаемый переход второго рода при комнатной температуре объясняется тем, что энергия тепловых колебаний больше, чем скрытая теплота превращения [7]. Считается, что движущей силой этих структурных превращений в лантане и ванадии является смягчение фононных мод.

Таким образом, имеются общие черты в структурных превращениях ГЦК – искаженная ГЦК в лантане и ОЦК – ромбоэдрическая фаза в ванадии. Поэтому можно предположить, что наблюдаемые пики на кривых  $T_c(P)$  для сплавов V-Ti связаны со структурным переходом ОЦК – ромбоэдр. Для обнаружения подобной аномалии в чистом ванадии необходимы измерения  $T_c$  с небольшим шагом по давлению, хотя уже и в опубликованных данных [4] имеется одно значение  $T_c$  при  $P = 62$  ГПа, которое может быть отнесено к пику.

**4. Заключение.** Обнаружение необычных особенностей на зависимостях  $T_c(P)$  для сплавов V-Ti

требует дальнейших теоретических и экспериментальных исследований фононных спектров, электронной и кристаллической структуры при сжатии кристаллической решетки. Особенно интересны были бы структурные исследования чистого ванадия при низких температурах и высоких давлениях для выяснения вопроса о роде структурного перехода ОЦК – ромбоэдрическая фаза.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН “Теплофизика и механика экстремальных воздействий”.

1. V. V. Struzhkin, Y. A. Timofeev, R. J. Hemley et al., *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4262 (1997).
2. M. Wierzbowska, S. de Gironcoli, and P. Giannozzi, arXiv:cond-mat/0504077 (2006).
3. Y. Ding, R. Ahuja, J. Shu et al., *Phys. Rev. Lett.* **98**, 085502 (2007).
4. M. Ishizuka, M. I. Ketani, and S. Endo, *Phys. Rev. B* **61**, R3823 (2000).
5. Н. Б. Брандт, О. А. Зарубина, *ФТТ* **15**, 3432 (1973).
6. Y. Akahama, M. Kabayashi, and H. Kawamura. *J. Phys. Soc. Japan* **64**, 4049 (1995).
7. B. Lee, R. E. Rudd, J. E. Klepeis et al., *Phys. Rev. B* **75**, 180101(R) (2007).
8. J. L. Murrey, *Bull. Alloy Phase Diagram* **2**, 49 (1981).
9. И. О. Башкин, М. В. Неведова, В. Г. Тиссен и др., *Письма в ЖЭТФ* **80**, 763 (2004).
10. N. Suzuki and M. Otani, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 125206 (2007).
11. V. G. Tissen, E. G. Ponyatovskii, M. V. Nefedova et al., *Phys. Rev. B* **53**, 8238 (1996).
12. S. L. Qiu and P. M. Marcus, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 275218 (2008).
13. B. Lee, R. E. Rudd, J. E. Klepeis et al., *Phys. Rev. B* **77**, 134105 (2008).