

Новый сверхпроводящий бериллид ниобия Nb₃Ве со структурой А15

А. Ж. Тулеушев¹⁾, В. Н. Володин, Ю. Ж. Тулеушев

Институт ядерной физики Национального ядерного центра, 480082 Алматы, Казахстан

Поступила в редакцию 20 августа 2003 г.

Термообработкой при 875–1100 °С сформированных магнетронным осаждением из короткопериодных слоев Nb и Ве аморфных пленочных покрытий с 26.8–32.4 ат.% Ве осуществлен синтез нового бериллида ниобия Nb₃Ве со структурой А15 и периодом решетки $a = 0.5187 \pm 0.0007$ нм, сосуществующего с тетрагональной фазой (3–5%), которая, возможно, является упорядоченным твердым раствором с параметрами $a = 0.5414 \pm 0.0008$ нм и $c = 0.6378 \pm 0.0009$ нм. Определены область существования фазы Nb₃Ве и критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние, равная 10.0 К при ширине перехода 2.5 К, получены рентгеноструктурные данные для идентификации фазы.

PACS: 68.60.–p, 74.25.–q, 74.70.–b

Ранее авторами при магнетронном формировании пленочных систем из короткопериодных слоев Nb-Sn, Nb-Al и Nb-Pb установлено существование твердых растворов на основе α -Nb с концентрациями вторых металлов, соответствующими области существования интерметаллических фаз [1, 2]. Полученные составы послужили, в свою очередь, исходным материалом для бездиффузионного синтеза пленок интерметаллических сверхпроводящих материалов с решеткой А15 при существенно более низких температурах, чем при использовании других способов. Для пленок интерметаллидов Nb₃Sn и Nb₃Al, полученных указанным способом, найдены значения параметра решетки a , соответствующие табличным, и подтверждены сверхпроводящие характеристики [1].

Для интерметаллида Nb₃Pb определены значения параметра решетки [2], отличные от известных из литературы. В соответствии с [3] этому интерметаллиду приписано значение $a = 0.5256$ нм, а значение критической температуры его перехода в сверхпроводящее состояние T_c варьируется от 1.2 К [4] до 9.6 К [5]. При этом нам не известны работы, в которых было бы проведено одновременное определение структуры и критических свойств указанного интерметаллида. Криогенные испытания синтезированной нами ранее пленки Nb₃Pb со структурой А15 и $a = 0.5952$ нм [2] показали, что для нее $T_c = 5.6$ К с шириной перехода 0.2 К (см. ниже).

Из сопоставления, с учетом данного результата, известных значений T_c ряда интерметаллидов ниобия с p^2 -металлами с величинами периода a их решеток видно, что a и T_c связаны простой степенной

зависимостью. При этом проведенное нами определение параметров сверхпроводящего интерметаллида Nb₃Pb подтверждает высказанное в [6] предположение о том, что единственный не синтезированный к настоящему времени в чистом виде интерметаллид этого ряда Nb₃Si с решеткой А15 и вероятным параметром решетки $a = 0.5210$ нм может иметь температуру T_c около 25 К. В свою очередь, значение параметра решетки этих интерметаллидов определяется размерами атома второго металла, то есть T_c в этом ряду растёт с уменьшением размера атома второго металла. В этой связи представляет интерес получение интерметаллидов А15 на основе ниобия с легкими металлами, обладающими малыми размерами атомов. Поскольку наименьшим размером обладают атомы Ве (0.1246 нм), в настоящем исследовании предпринята успешная попытка синтеза бериллида ниобия, соответствующего формуле Nb₃Ве, определены его структура и критическая температура T_c , а также получены данные для идентификации соединения.

Как известно, в системе Nb-Ве существуют пять интерметаллических соединений: Nb₃Ве₂, NbВе₂, NbВе₃, Nb₂Ве₁₇, NbВе₁₂. Соединения Nb₃Ве₂, NbВе₃ и Nb₂Ве₁₇ плавятся конгруэнтно соответственно при > 1700 °С, $> 1650 \pm 50$ °С и 1800 ± 50 °С. Образование соединений NbВе₂ и NbВе₁₂ протекает по перитектическим реакциям при 1630 ± 30 °С и 1672 ± 5 °С. В области концентраций Nb более 60 ат.% соединений нет [7].

В экспериментах использованы Nb, содержащий 99.95 мас.% основного элемента, и Ве – 99.99 мас.%. Осаждение пленок из короткопериодных наноразмерных слоев компонентов выполнено при температурах

¹⁾e-mail: tuleushev@inp.kz

до 150 °С на поликорковые подложки (α -Al₂O₃). Общая толщина слоев компонентов в пленках составила 1000 нм. В предположении наличия области гомогенности ожидаемого интерметаллида Nb₃Be получены и использованы образцы под- и надстехиометрического состава в интервале концентраций 22.8–32.4 ат.% Ве. Соотношение осажденных компонентов контролировали весовым методом по количеству распыленного и осажденного каждого из металлов во время формирования покрытия. Синтез соединения Nb₃Be в полученных покрытиях инициировали нагревом при давлении 10⁻¹–10⁻² Па. Термообработку первичных составов проводили циклическим нагревом образцов при температуре от 500 до 1100 °С с шагом 25 °С при контроле фазового состояния после каждого отжига. Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре с кобальтовым излучением $\lambda_{k\alpha} = 0.179021$ нм и графитовым монохроматором. Значения параметров решеток вычислено как среднее при использовании всех дифракционных линий от данной фазы.

Покрытия с содержанием 22.8 и 23.8 ат.% Ве после напыления представляют собой твердые растворы со структурой α -Nb и $a = 0.3336 \pm 0.0004$ и 0.3345 ± 0.0002 нм, соответственно. В образцах, содержащих 26.4, 28.8, 29.0, 29.1 и 32.4 ат.% Ве, получены аморфные покрытия.

Нагрев образцов пленок твердых растворов до 600 °С привел, в соответствии с фазовой диаграммой [7], к образованию фазы Nb₃Be₂ с табличным параметром решетки, сосуществующей в покрытии с α -Nb с $a = 0.3311 \pm 0.0003$ нм. Дальнейшая термообработка этих образцов не выявила изменений фазового состава пленок во всем исследованном интервале температур.

В аморфных пленках с содержанием Ве от 26.4 до 32.4 ат.% при 500 °С отмечена замена аморфной фазы твердым раствором со структурой α -Nb и $a = 0.3280 \pm 0.0003$ нм. Повышение температуры отжига до 650 °С сопровождается выделением тетрагональной фазы с $a = 0.5414 \pm 0.0008$ нм и $c = 0.6378 \pm 0.0009$ нм с оценочным содержанием 3–5%, наличие которой, возможно, связано с частичным упорядочением твердого раствора. При 875 °С наряду с α -Nb ($a = 0.3292 \pm 0.0003$ нм) и ранее указанной тетрагональной фазой с прежними параметрами зафиксировано появление кубической фазы со структурой A15 и $a = 0.5187 \pm 0.0007$ нм. После отжига при 950 °С в покрытии присутствуют только A15 и тетрагональная фазы при сохранении количества и структуры последней (рис.1). При температуре 1050 °С зафиксировано начало превращения фа-

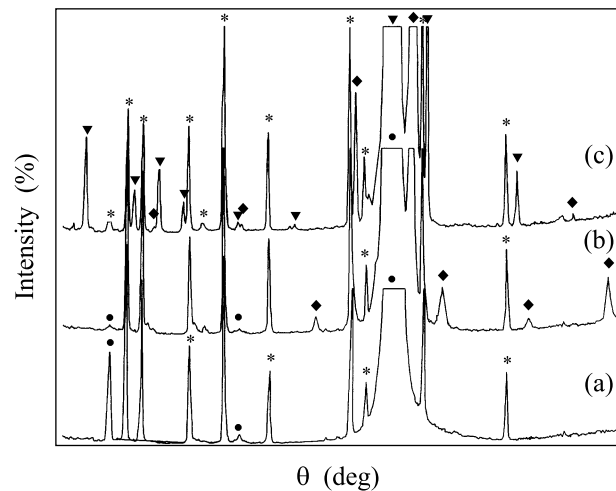


Рис. 1. Фазовые превращения в образце Nb-Be с 29.13 ат.% Ве при повышении температуры: (a) – 500 °С, (b) – 700 °С, (c) – 950 °С. * – поликор, • – твердый раствор Ве в Nb, ♦ – тетрагональная фаза $a = 0.5414$ $c = 0.6378$ (упорядоченный TP), ▼ – A15 фаза – Nb₃Be

зы A15 в α -ниобий, а при достижении температуры 1100 °С покрытия представляют собой смесь α -ниобия ($a = 0.3279 \pm 0.0004$ нм) и тетрагональной фазы с параметрами решетки $a = 0.5376 \pm 0.0012$ нм и $c = 0.6474 \pm 0.0011$ нм в количестве 25–30% со следами фазы A15. Рентгеноструктурные данные для идентификации бериллида ниобия Nb₃Be приведены в таблице.

Межплоскостные расстояния фазы Nb₃Be

Угол Θ°	Межплоскостное расстояние d_{hkl} , нм	Индексы плоскостей, (hkl)	Относительная интенсивность I/I_0
14.12	0.3669	(110)	1.46
20.20	0.2592	(200)	7.28
22.70	0.2319	(210)	100
25.01	0.2117	(211)	3.62
29.24	0.1832	(220)	0.13
33.10	0.1639	(310)	0.21
36.70	0.1498	(222)	0.61
38.45	0.1439	(320)	1.54
40.20	0.1387	(321)	1.04
43.68	0.1296	(400)	2.31

Вследствие наблюдающейся текстуры пленок приведенные в таблице значения относительных интенсивностей не в полной мере отвечают стандартному распределению.

Криогенные испытания образца с исходным содержанием Ве 26.4 ат.%, отожженного при температуре 950 °С, проведенные четырехзондовым методом

измерения электрического сопротивления показали критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние, равную 10.0 К при ширине перехода 2.5 К (рис.2).

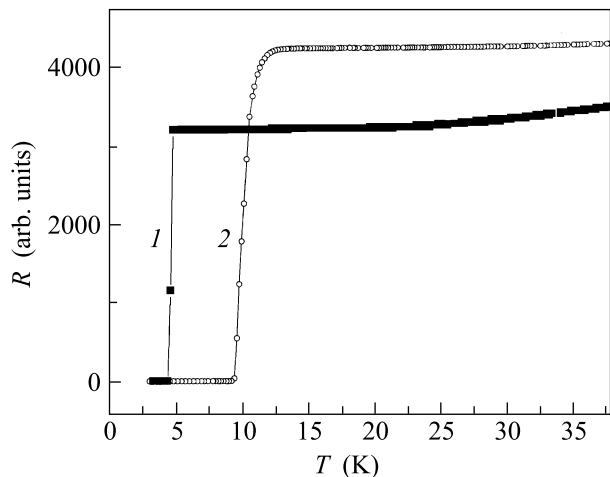


Рис.2. Зависимости электросопротивления образцов покрытий Nb₃Pb (1) и Nb₃Be (2) от температуры

С учетом близкого к стехиометрическому соотношения Nb и Be в пленках, соответствия структуры решетки полученного интерметаллида типу A15 и проявления покрытиями сверхпроводящих свойств нами сделан вывод о соответствии синтезированной фазы соединению Nb₃Be.

Очевидно, что подобный синтез возможен только при смешении компонентов при низких температурах существенно ниже порога активации реакций образования каких-либо фаз в системе, как это имело место в настоящем исследовании. Тогда возникает вопрос об условиях применимости фазовых диаграмм, полученных с использованием технологии смешения исходных компонентов плавлением (диаграмм расплавленного типа) к прогнозу равновесия фаз с использованием низкотемпературного магнетронного смешения компонентов.

По нашему мнению, при оценке возможности использования фазовых диаграмм расплавленного типа в качестве основы для анализа равновесия фаз, по-

лученных из систем при низкотемпературном смешении компонентов, следует иметь в виду, что при плавлении смешение компонент системы происходит при температурах выше порога активации возможных необратимых реакций интерметаллизации. Второе правило Юм-Розери, согласно которому образование стабильных промежуточных соединений приводит к сужению области первичных твердых растворов, лишь в иной форме указывает на то же обстоятельство. Отсюда следует, что при использовании низкотемпературных технологий смешения и последующем нагреве известные расплавные фазовые диаграммы могут быть дополнены фазами, образование которых не возможно в случае использования расплавной технологии смешения, что и показано в настоящем исследовании.

Таким образом, в результате термообработки полученной при магнетронном формировании из короткопериодных слоев Nb-Be аморфной пленочной системы в интервале концентраций 26.8–32.4 ат.% Be синтезирован новый бериллид ниобия Nb₃Be со структурой A15, определены температурные границы его существования от 875 °С до 1100 °С и критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние 10.0 К, приведены рентгеноструктурные данные для идентификации фазы.

1. А. Ж. Тулеушев, Ю. Ж. Тулеушев, В. Н. Володин, ФММ **94**, №4, 77 (2002).
2. А. Ж. Тулеушев, Ю. Ж. Тулеушев, В. Н. Володин, ФММ **94**, №5, 74 (2002).
3. H. Holleck, H. Nowotny, and F. Benesovsky, Monatshefte fur Chemie. **94**, 2 (1963).
4. Н. В. Агеев, Н. Е. Алексеевский, В. Ф. Шамрай, Кристаллическая структура и свойства металлических сплавов, М.: Наука, 1978.
5. Физические величины. Справочник, под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова, М.: Энергоатомиздат, 1991.
6. Hiroshi Iwasaki, The Science Reports of the Research Institutes Tohoku University, series **A31**, №1 (1983).
7. Диаграммы состояния двойных систем, под ред. Н. П. Лякишева, М.: Машиностроение, 1996.