

## СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО КАРБИДА НИОБИЯ

Ю.С.Каримов, Т.Г.Уткина

Термообработка карбида ниобия изменяет состояние его углеродной подрешетки и приводит к значительному изменению температуры сверхпроводящего перехода. Предполагается, что спаривание электронов в этом случае обусловлено взаимодействием электронов проводимости с локальными модами туннельных конфигураций, возникающих при локальной перестройке небольшой группы углеродных атомов.

Карбид ниобия  $NbC_x$  является классическим соединением внедрения с областью гомогенности  $0,72 < x < 0,99$ <sup>1</sup>. Атомы ниобия образуют кубическую гранцентрированную решетку, октаэдрические междуузлия которой заполнены атомами углерода, причем определенная доля междуузлий  $(1 - x)$  остается свободной. Подрешетка ниобия образует жесткий каркас, который разрушается лишь при плавлении карбида ( $T_{пл} \sim 3308 \div 3886$  К). В то же время атомы углерода сравнительно свободно перемещаются по октаэдрическим междуузлиям. В частности, для составов, близких к  $Nb_6C_5$ , наблюдается упорядочение углеродной подрешетки при  $\sim 1300$  К<sup>2</sup>.

Карбид ниобия – сверхпроводник, максимальная температура перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c = 11$  К наблюдается у карбида, близкого к стехиометрическому составу  $NbC$ . С уменьшением содержания углерода  $T_c$  резко падает ( $T_c < 2$  К у  $NbC_{0,82}$ <sup>3</sup>). По данным Вильямса<sup>4</sup> упорядоченный  $Nb_6C_5$  не сверхпроводит, в то время как Ремпель и др.<sup>5</sup> показали, что при упорядочении углеродной подрешетки  $T_c$  возрастает от 2,1 до 8,3 К. Мы попытались выяснить, как влияет состояние углеродной подрешетки на критическую температуру  $T_c$  карбида ниобия.

Был подробно изучен карбид ниобия состава  $NbC_{0,87}$ . Исследовались монокристаллические образцы, вырезанные из крупного кристалла, выращенного методом плазменной переплавки в атмосфере аргона<sup>6</sup>. Сопротивление образцов измерялось четырехконтактным методом на постоянном токе. Состояние углеродной подрешетки можно было изменять с помощью термообработки образцов. Термообработка осуществлялась в запаянных кварцевых ампулах, откачанных до  $\sim 10^{-6}$  мм рт. ст. Закалка образцов со скоростью  $10 \div 20$  К/с проходила на воздухе, когда ампула с образцом вынималась из печи.

Анализ экспериментальных данных позволяет выделить две характеристические температуры:  $T_1 = 1300$  К и  $T_2 = 1570$  К – и соответственно при температурные области, термообработка в которых по разному влияет на сверхпроводящие свойства карбида ниобия. Температурная зависимость электросопротивления  $\rho(T)$  образца  $NbC_{0,87}$ , подвергнутого отжигу в высокотемпературной области при  $T \approx 1630$  К  $> T_2$  с последующей закалкой, приведена на рис. 1, кривая *a*. Для таких образцов, закаленных с разных температур,  $T_c \approx 3,6 \div 4,2$  К, ширина перехода по уровню  $0,1 \div 0,9 \Delta \approx 0,4 \div 0,7$  К, высокое остаточное удельное электросопротивление  $\rho(300) = 140$  мкОм·см и почти нулевой температурный коэффициент сопротивления:  $\rho(300)/\rho(4,2) \approx 1$ .

Совсем по другому ведут себя образцы, подвергшиеся длительному отжигу ( $2 \div 8$  ч) в промежуточной области температур  $T_1 < T < T_2$  с последующей закалкой. Они также обладают высоким и независимым от температуры сопротивлением (рис.1, кривая *b*), но их  $T_c$  зависит от температуры отжига. Наибольшую  $T_c \approx 8,6$  К имеют образцы, выдержанные при высокой температуре, близкой к  $T_2$ . Во всей области температур  $T_1 < T < T_2$  наблюдается линейная зависимость  $T_c$  от температуры отжига, так что при  $T \approx T_1$   $T_c \approx 5,3$  К (рис. 2). На границах этой области сверхпроводящие переходы значительно уширяются.

Сверхпроводящие свойства образцов, термообработанных при  $T < T_1$ , существенно зависят от их предыстории. Предварительный отжиг в области температур  $T_1 < T < T_2$  и

медленное охлаждение со скоростью  $5 \div 10$  К/ч до температур  $T < T_1$  приводит к снижению удельного электросопротивления образцов до  $\rho(300) \approx 65$  мкОм·см и существенному падению  $\rho$  от комнатной температуры до 10К:  $\rho(300) / \rho(10) = 2,45$  (рис. 1, кривая в).

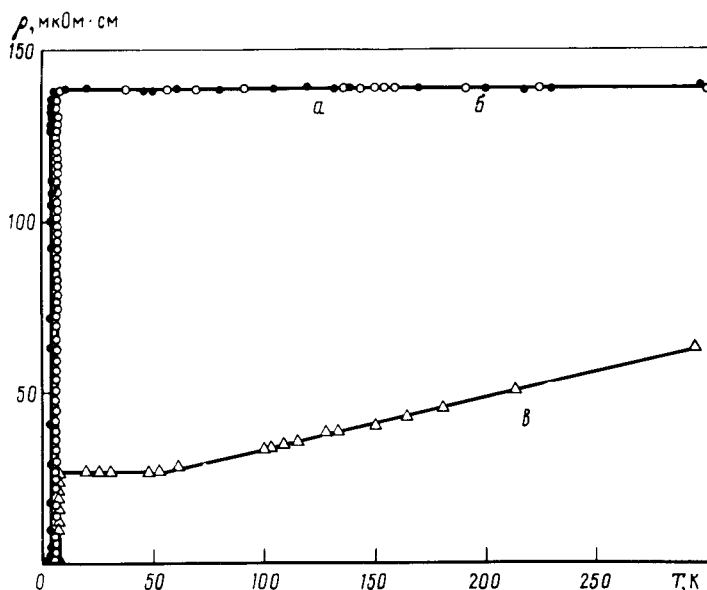


Рис. 1. Температурная зависимость удельного электросопротивления  $\rho$  образцов карбида ниобия  $\text{NbC}_{0,87}$ , термообработанных различным образом: а – отжиг при 1630 К с последующей закалкой; б – отжиг при 1360 К с последующей закалкой; в – отжиг при 1370 К с последующим медленным охлаждением ( $\sim 5$  К/ч)

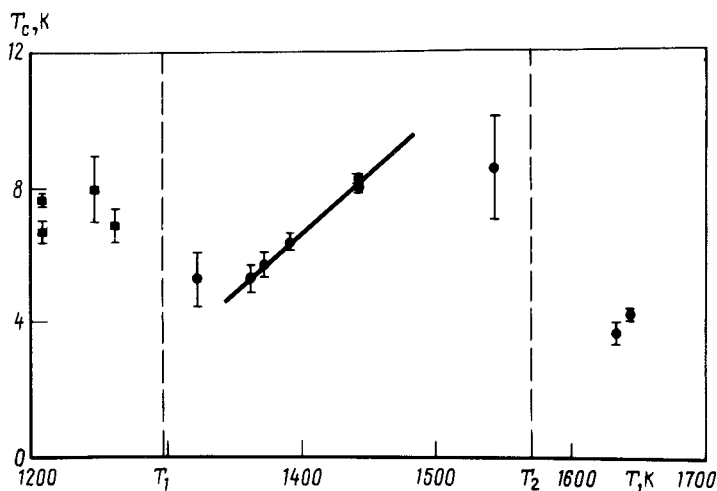


Рис. 2. Зависимость  $T_c$  образцов  $\text{NbC}_{0,87}$  от температуры термообработки: ● – отжиг + закалка; ■ – отжиг + медленное охлаждение ( $\sim 5$  К/ч). (Вертикальные отрезки соответствуют ширине сверхпроводящих переходов.)

Температура сверхпроводящего перехода таких образцов лежит в районе 8 К, при этом  $\Delta \approx 0,3$  К (рис. 2). Если же образец отжечь при высокой температуре  $T > T_2$ , а затем достаточно быстро пройти область температур от  $T_2$  до  $T_1$ , то сверхпроводящие свойства будут совершенно иными. Так отжиг при 1640 К с последующим охлаждением до 770 К со скоростью  $\sim 100$  град/ч привели к тому, что у такого образца  $T_c < 1,2$  К, при этом  $\rho \approx 135$  мкОм·см,  $\rho(300) / \rho(4,2) \approx 1,3$ .

Таким образом, термообработка нестехиометрического карбида ниобия при сравнительно низких температурах ( $T \ll T_{пл}$ ) позволяет в широких пределах изменять его критическую температуру. Сверхпроводящие свойства изменяются обратимым образом, так что один и тот же образец может иметь любую критическую температуру от  $T_c < 1,2$  до  $T_c \approx 8,6$  К. Для объяснения столь необычных свойств карбида ниобия можно было бы предположить, что перестройка углеродной подрешетки карбида кардинально меняет его фоннный спектр. Образованные благодаря электрон-фононному взаимодействию сверхпроводящие электронные пары должны при этом иметь энергию связи, непрерывно изменяющуюся в широких пределах. Однако, такая картина маловероятна. Во-первых, фоннный спектр карбидов определяется в основном высокоэнергетическими связями в металлической подрешетке. Температура термообработки слишком мала, чтобы заметно повлиять на эти связи и видоизменить фоннный спектр карбида. Во-вторых, при длительном отжиге при  $T < T_1$  происходит упорядочение углеродной подрешетки, что проявляется в уменьшении электросопротивления. Взаимодействие электронов проводимости с решеткой при упорядочении углеродной подрешетки существенно ослабляется (длина свободного пробега электронов возрастает в  $\sim 5$  раз), в то же время  $T_c$  увеличивается в  $\sim 2$  раза (рис. 2). Такое повышение  $T_c$  никак не может быть объяснено в рамках электрон-фононного механизма сверхпроводимости.

Наиболее вероятно, что в данном случае спаривание происходит благодаря взаимодействию электронов проводимости с туннельными состояниями (ТС) образующимися при локальной перестройке небольшой группы углеродных атомов. ТС — это новый класс возбуждений, характерных для систем с некоторым нарушением порядка в малом объеме<sup>7</sup>. В рамках модели туннелирования находят качественное объяснение основные экспериментальные результаты настоящей работы. В зависимости от термообработки плотность ТС меняется, что и приводит к изменению  $T_c$ . При  $T > T_2$  атомы углерода свободно перемещаются по своей подрешетке, ТС возникают и разрушаются спонтанно, их плотность мала. При  $T = T_2$  ( $T_2$  можно назвать температурой "плавления" углеродной подрешетки) образование ТС становится энергетически выгодным, их плотность резко возрастает. Известно, что плотность ТС пропорциональна температуре термообработки<sup>8</sup>, поэтому при понижении температуры плотность ТС уменьшается, что и приводит к уменьшению  $T_c$ . При  $T = T_1$  возникает дальний порядок, образуются упорядоченные домены, в которых ТС отсутствуют. Появление ТС возможно лишь на границах доменов, и в зависимости от термообработки их плотность может меняться.

Таким образом, в карбиде ниобия возможно существование нефоннного механизма сверхпроводимости, обусловленного взаимодействием электронов проводимости с туннельными состояниями, характерными для систем с беспорядком.

#### Литература

1. Nagakura S., Oketani S. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 1968, 8, 265.
2. Landesman J.P. et al. J. Phys., C.: Sol. St. Phys., 1985, 18, 809.
3. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов., М.: Мир, 1974, с. 294.
4. Du L.C., Williams W.S. J. Appl. Phys., 1982, 53, 8915.
5. Ремпель А.А. и др. ФТТ, 1986, 28, 279.
6. Савицкий Е.М. и др. В кн.: Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, сплавов и соединений. М.: Наука, 1977, с. 32.
7. Металлические стекла. Ионная структура, электронный перенос и кристаллизация. Под ред. Г.Гюнте-родта и Г.Бека. М.: Мир, 1983.
8. Anderson P.W. et al. Phil. Magazin, 1972, 25, 1.

Поступила в редакцию  
26 марта 1990 г.

После переработки  
10 апреля 1990 г.