

Сверхпроводимость в ZrV_{12} при изотопическом замещении ^{10}V – ^{11}V

Н. Е. Случанко⁺¹⁾, А. Н. Азаревич^{+*}, А. В. Богач⁺, С. Ю. Гаврилкин[×], В. В. Глушков^{+*}, С. В. Демишев^{+*},
А. В. Духненко[°], А. Б. Лященко[°], К. В. Мицен[×], В. Б. Филипов[°]

⁺ Институт общей физики им. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

^{*} Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Россия

[×] Физический институт им. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

[°] Институт проблем материаловедения НАНУ, 03680 Киев, Украина

Поступила в редакцию 22 июля 2011 г.

После переработки 9 сентября 2011 г.

Исследовано поведение теплоемкости в нормальном и сверхпроводящем состояниях соединения ZrV_{12} ($T_C \approx 6$ К) в интервале температур 1.9–7 К на монокристаллических образцах высокого качества с различным изотопическим составом по бору. Для додекаборидов $Zr^{10}V_{12}$, $Zr^{nat}V_{12}$ и $Zr^{11}V_{12}$ найдены значения плотности электронных состояний, константы электрон-фононного взаимодействия $\lambda_{e-ph} \sim 0.4$, определено поведение термодинамического и верхнего критического полей, а также параметра Гинзбурга–Ландау $\kappa = 0.8$ – 1.14 с изменением температуры и изотопического состава. Полученные результаты свидетельствуют о реализации в магнитном поле фазового перехода при $T^* = 4$ – 5 К, который не связан с переходом в сверхпроводящем состоянии от I ко II роду. Обсуждается возможность реализации двухщелевой сверхпроводимости II рода и структурного фазового превращения при T^* в додекабориде циркония.

1. Открытие сверхпроводимости в MgB_2 с $T_C \approx 39$ К [1] вызвало значительный интерес к исследованию обширного класса боридов щелочноземельных и переходных металлов. В семействе додекаборидов соединение ZrV_{12} является БКШ-сверхпроводником с максимальным среди RV_{12} значением $T_C \approx 6$ К [2, 3], причем в образовании куперовских пар в ZrV_{12} определяющую роль играет квазилокальная колебательная мода ионов Zr^{4+} , расположенных в полостях усеченных октаэдров V_{24} в кристаллической ГЦК-структуре типа UV_{12} [2–5].

В последнее десятилетие с началом исследований сверхпроводимости на монокристаллических образцах ZrV_{12} в литературе (см., например, [2–11]) возникла дискуссия о характере перехода при T_C и механизме фазового превращения при $T^* = 4$ – 5 К в этом соединении с жестким ковалентным каркасом, сформированным атомами бора. Авторами [3] в ZrV_{12} была обнаружена смена режима с понижением температуры при $T^* \approx 4.7$ К в магнитном поле, которая интерпретировалась как переход от сверхпроводимости I рода к II/1-роду с изменением параметра Гинзбурга–Ландау от 0.67 до 0.87. На близость ZrV_{12} к границе между сверхпроводниками I и II рода было указано также авторами [6]. В то же время в [7] было установлено, что при $T = 5$ К додекаборид циркония

уже является сверхпроводником II рода, причем, по мнению авторов [2–8], в этом соединении реализуется s-тип спаривания. Напротив, в [9–11] для объяснения сверхпроводимости в ZrV_{12} последовательно были предложены d-волновой тип спаривания и двухщелевая сверхпроводимость II рода с $T_C^p = 6$ К и $T_C^d = 4.35$ К, причем найденные в [9–11] значения параметра Гинзбурга–Ландау оказались значительно выше порога $\kappa_C = 2^{-1/2}$ и составили $\kappa_p = 3.8$ и $\kappa_d = 5.8$.

Для выяснения особенностей сверхпроводящего состояния и характера фазового превращения при T^* в ZrV_{12} представляет интерес исследовать поведение термодинамических характеристик в нормальной и сверхпроводящей фазах на монокристаллах различного качества, отвечающих различным значениям длины свободного пробега носителей заряда и, следовательно, параметра Гинзбурга–Ландау в этом соединении. При этом, поскольку вследствие определяющего влияния квазилокальной моды ионов Zr^{4+} изотоп-эффект по бору в ZrV_{12} оказывается пренебрежимо малым ($T_C \sim M^{-\alpha}$ при $\alpha = 0.09$ [12], где M – масса изотопа), для измерений представляется удобным применять образцы различного изотопического состава ($Zr^{10}V_{12}$, $Zr^{nat}V_{12}$ и $Zr^{11}V_{12}$), в которых основные различия в свойствах обуславливаются степенью загрязнения примесями исходного бора, используемого при синтезе монокристаллов додекаборида циркония.

¹⁾ e-mail: nes@lt.gpi.ru

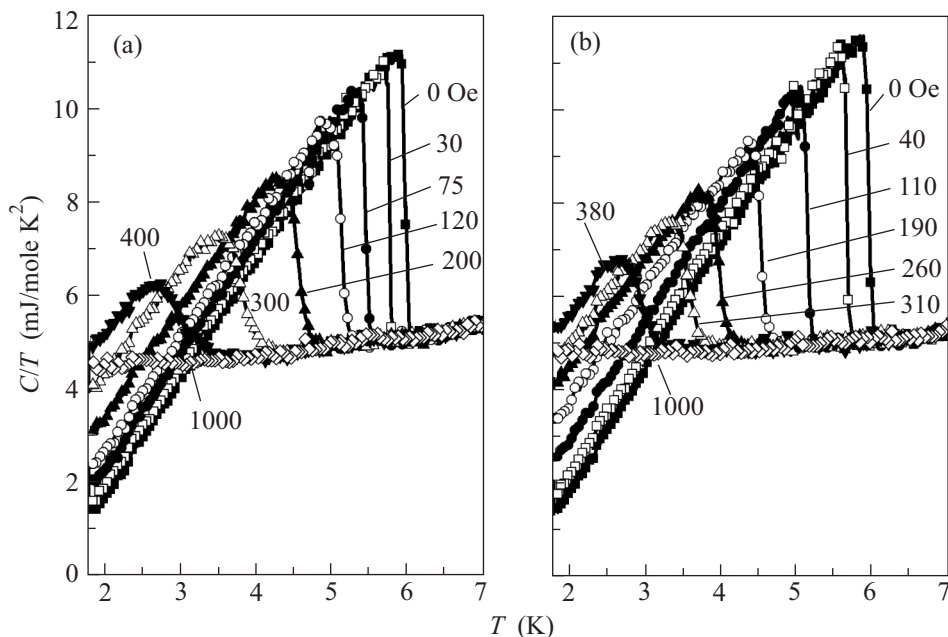


Рис. 1. Температурные зависимости низкотемпературной теплоемкости составов $Zr^{11}B_{12}$ (а) и $Zr^{nat}B_{12}$ (б), измеренные при различных значениях внешнего магнитного поля до 1000 Э

Характеристики додекаборидов составов $Zr^{10}B_{12}$, $Zr^{11}B_{12}$ и $Zr^{nat}B_{12}$ *

Состав	T_C , К	$H_C(0)$, Э	$\Delta(0)$, К	$(dH_{C2}/dT) _{T=T_C}$, Э/К	H_{C2} , Э	$\kappa(0)$	$\xi(0)$, А	$\lambda(0)$, А
$Zr^{10}B_{12}$	5.76	361	9.8	-147	584	1.14	751	859
$Zr^{11}B_{12}$	5.96	395	10.2	-133	547	0.98	776	760
$Zr^{nat}B_{12}$	5.98	410	10.4	-140	578	1.00	755	752

* T_C – температура перехода; $H_C(0)$ – термодинамическое поле; H_{C2} – верхнее критическое поле; $\Delta(0)$ – величина щели; κ – параметр Гинзбурга–Ландау; ξ – длина когерентности; λ – глубина проникновения.

2. В настоящей работе выполнено исследование низкотемпературной теплоемкости монокристаллических образцов высокого качества различного изотопического состава ($Zr^{10}B_{12}$, $Zr^{nat}B_{12}$ и $Zr^{11}B_{12}$ в диапазоне температур 1.9–7 К в магнитном поле до 1 кЭ на установке PPMS-9 (Quantum Design, США). Монокристаллы для измерений были выращены методом вертикального бестигельного индукционного зонного плавления в атмосфере аргона [13]. Для контроля качества образцов применялись рентгеновский дифракционный анализ и измерения оптических спектров. Удаление поверхностного слоя, нарушенного при резке и шлифовке образцов, проводилось при помощи химического травления в соответствии с процедурой, подробно описанной в [9–11].

3. На рис. 1 в координатах $C/T = f(T)$ для примера представлены температурные зависимости низкотемпературной теплоемкости составов $Zr^{nat}B_{12}$ и $Zr^{11}B_{12}$, измеренные в магнитных полях до 1 кЭ.

Как видно из рис. 1, в нулевом поле наблюдается резкий переход в сверхпроводящее состояние вблизи $T_C \sim 6$ К (см. T_C в таблице), сопровождающийся скачком электронной теплоемкости, причем ширина перехода не превышает 0.04 К. В магнитном поле выше 600 Э образцы различного изотопического состава ($Zr^{10}B_{12}$, $Zr^{nat}B_{12}$ и $Zr^{11}B_{12}$) находятся в нормальном состоянии. Экстраполяция кривой C/T при $H = 1$ кЭ к нулевой температуре позволяет получить значение коэффициента Зоммерфельда $\gamma = 4.4–4.65$ мДж/(моль·К²), близкое к найденному в [3, 4] для $Zr^{nat}B_{12}$, и далее оценить значения плотности электронных состояний $N(E_F)$ и константы электрон-фононного взаимодействия λ . В рамках соотношения $\gamma = 1/3\pi^2 k_B^2 N_b(E_F)(1 + \lambda_{e-ph})$ с учетом значений $N_b(E_F) = 0.10–0.11$ сост./эВ·атом, полученных в [14, 15] для ZrB_{12} по результатам расчетов зонной структуры, и найденной нами величины $N(E_F) = N_b(E_F)(1 + \lambda_{e-ph}) =$

$= 0.14-0.15$ сост./ $(\text{эВ}\cdot\text{атом})$ для константы электрон-фононного взаимодействия имеем $\lambda_{e-ph} \approx 0.4$ в хорошем согласии с результатом [3, 4].

Температурные зависимости удельной теплоемкости в нормальном и сверхпроводящем состояниях использовались нами далее для оценки термодинамического критического поля $H_C(T)$ в рамках соотношений

$$-1/2\mu_0 V H_C^2(T) = \Delta F(T) = \Delta U(T) - T \Delta S(T), \quad (1)$$

$$\Delta U(T) = \int [C_s(T') - C_n(T')] dT', \quad (2)$$

$$\Delta S(T) = \int dT' [C_s(T') - C_n(T')]/T', \quad (3)$$

где F , U и S – свободная, внутренняя энергии и энтропия, V – молярный объем, а индексы “ n ” и “ s ” соответствуют характеристикам нормальной и сверхпроводящей фаз ZrB_{12} . Интегрирование проводится в диапазоне температур от T до T_C . Перед интегрированием зависимости теплоемкости в нормальном и сверхпроводящем состояниях аппроксимировались функциями вида $C_s(T) = k_1 T^{k_2} e^{-(k_3/T)}$ и $C_n(T) = k_1 T + k_2 T^3$, где k_i – подгоночные параметры. Полученные значения $H_C(0)$ представлены в таблице. На вставках к рис. 2 и 3 показаны также нормированные зависимости термодинамического ($H_C(T)/H_C(0)$) и

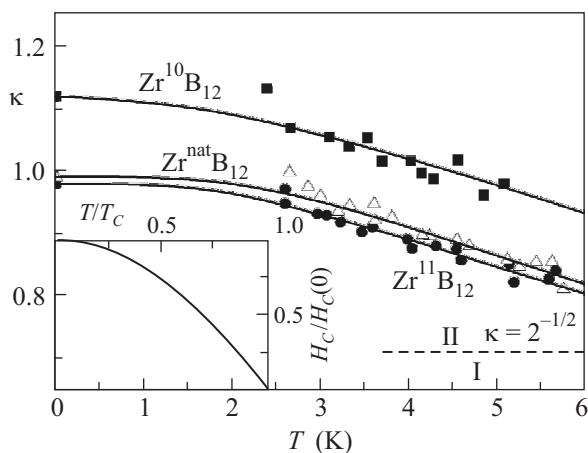


Рис. 2. Температурные зависимости параметра Гинзбурга–Ландау для составов $Zr^{10}B_{12}$, $Zr^{11}B_{12}$ и $Zr^{nat}B_{12}$. На вставке показаны нормированные кривые термодинамического поля $H_C(T)/H_C(0)$, найденные интегрированием теплоемкости в рамках соотношений (1)–(3) (см. текст). Цифрами I и II обозначены области сверхпроводимости I и II рода

верхнего критического ($H_{C2}(T)/H_{C2}(0)$) полей, найденные для всех трех исследуемых в работе составов $Zr^N B_{12}$ (где $N = 10, 11$ и nat). В таблице, кроме

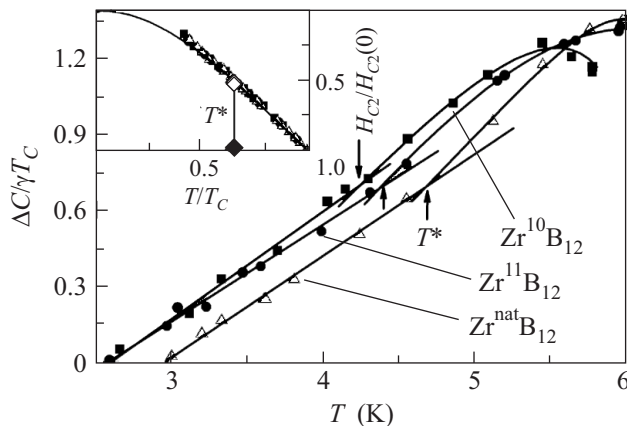


Рис. 3. Температурные зависимости нормированной величины скачка электронной теплоемкости вблизи T_C для составов $Zr^{10}B_{12}$, $Zr^{11}B_{12}$ и $Zr^{nat}B_{12}$. На вставке показаны нормированные кривые верхнего критического поля $H_{C2}(T)/H_{C2}(0)$; T^* – температура смены режима сверхпроводимости (см. текст). Сплошная кривая на вставке соответствует фитированию экспериментальных данных БКШ-зависимостью

того, представлены полученные из экспериментальных данных производные верхнего критического поля dH_{C2}/dT при $T = T_C$ и найденные по формуле [16]

$$H_{C2}(0) = -0.69 T_C (dH_{C2}/dT)_{T=T_C} \quad (4)$$

значения верхнего критического поля $H_{C2}(0)$. Далее, в рамках БКШ-соотношений:

$$\Delta(0) = [2\pi N(E_F)]^{-1/2} H_C(0), \quad (5)$$

$$\xi(0) = (\Phi_0/2\pi H_{C2})^{1/2}, \quad (6)$$

$$\kappa(T) = 2^{-1/2} H_{C2}(T)/H_C(T), \quad (7)$$

где Φ_0 – квант потока, нами были получены значения величины щели $\Delta(0)$, длины когерентности $\xi(0)$ и глубины проникновения $\lambda(0)$ (см. таблицу) и построены температурные зависимости параметра Гинзбурга–Ландау (ГЛ) $\kappa(T)$ (рис. 2). При этом отношение $2\Delta(0)/k_B T_C = 3.43-3.47$, найденное в настоящей работе для соединений ZrB_{12} различного изотопического состава, с хорошей точностью соответствует значениям 3.52 БКШ-модели и 3.7, полученному в [4].

Сопоставляя характеристики сверхпроводящего состояния для составов $Zr^{10}B_{12}$, $Zr^{nat}B_{12}$ и $Zr^{11}B_{12}$ (см. таблицу), отметим, что естественным образом монокристаллическим образцам $Zr^{10}B_{12}$ с наибольшей концентрацией примесей отвечает наименьшее значение параметров T_C и H_C и максимальные в ряду $Zr^N B_{12}$ верхнее критическое поле $H_{C2}(0)$ и

производная $dH_{C2}/dT(T_C)$. В результате наибольшие значения параметра ГЛ наблюдаются для состава $Zr^{10}B_{12}$ с максимальной среди исследуемых соединений концентрацией примесей. С ростом содержания примесей в монокристаллах $Zr^N B_{12}$ уменьшается также амплитуда скачка теплоемкости $\Delta C/\gamma T_C$ вблизи T_C (см. таблицу). Анализ кривых $\kappa(T)$ (рис. 2) приводит к заключению о том, что все исследуемые образцы ZrB_{12} являются сверхпроводниками II рода, поскольку как для $Zr^{nat}B_{12}$, так и для $Zr^{10}B_{12}$ и $Zr^{11}B_{12}$ кривые $\kappa(T)$ располагаются выше порогового значения $\kappa_C = 2^{-1/2}$. Таким образом, представляется ошибочным сделанный в [3] вывод о фазовом переходе I-II/1 в ZrB_{12} .

В то же время из данных рис. 3, представляющего изменение с температурой приведенной амплитуды скачка теплоемкости, видно, что на кривых $\Delta C/\gamma T_C = f(T)$ наблюдается смена режима в окрестности $T^* \approx 4.7$ К ($T^*/T_C = 0.77$) для образца с естественной смесью изотопов бора $Zr^{nat}B_{12}$ и при $T^* \approx 4.3$ К и $T^* \approx 4.4$ К ($T^*/T_C \approx 0.74$) для изотопически чистых составов $Zr^{10}B_{12}$ и $Zr^{11}B_{12}$ соответственно. Близкое значение, $T_C^d = T^* = 4.35$ К, для $Zr^{nat}B_{12}$ было получено в [9–11]. Там оно было сопоставлено второму переходу в сверхпроводящее состояние (двухщелевая сверхпроводимость) в додекабориде циркония. Поскольку значение $T_C^d = T^* = 4.35$ К ($T^*/T_C \approx 0.65$) было получено в [9–11] из измерений глубины проникновения $\lambda(T)$ в отсутствие внешнего постоянного магнитного поля (на вставке к рис. 3 точка из [9–11] при T^* и $H = 0$ показана ромбом), а найденные нами значения $T^* \approx 4.3–4.7$ К соответствуют измерениям теплоемкости в магнитном поле $H = H_{C2}$ (открытый ромб на кривой критических полей на вставке рис. 3), предположение о двухщелевой сверхпроводимости в ZrB_{12} приводит к выводу о существовании вертикальной фазовой границы между двумя сверхпроводящими фазами на $H-T$ -диаграмме с переходами при $T_C^d = T^* = 4.35$ К и $T_C^p = 6$ К (см. вставку на рис. 3).

В такой ситуации, наряду с предложенной в [9–11] интерпретацией в терминах двухщелевой сверхпроводимости, представляется оправданным предположение о структурном фазовом превращении в ZrB_{12} при $T^* = 4–5$ К, аналогичном наблюдавшемуся недавно в LuB_{12} при $T^* = 50–60$ К [17, 18]. В то же время, для проверки этой гипотезы требуется проведение дополнительных измерений в нормальном состоянии додекаборида циркония.

4. Выполненное нами исследование теплоемкости соединений $Zr^N B_{12}$ (где $N = 10, nat, 11$) позволило определить характеристики нормального и сверх-

проводящего состояний додекаборида циркония (см. таблицу). Показано, что коэффициент Зоммерфельда и константа электрон-фононного взаимодействия $\lambda_{e-ph} \sim 0.4$ лишь слабо меняются при изотопическом замещении $^{10}B-^{11}B$. Изменения температуры перехода T_C , термодинамического (H_C) и верхнего критического (H_{C2}) полей и связанных с ними величины щели $\Delta(0)$, параметра Гинзбурга–Ландау κ , длины когерентности ξ и глубины проникновения λ (см. таблицу) оказываются обусловленными не изотопическим замещением по бору, а присутствием дополнительного количества примесей в изотопически чистых монокристаллах $Zr^{10}B_{12}$ и $Zr^{11}B_{12}$ по сравнению с $Zr^{nat}B_{12}$. При этом зависимости $\kappa(T)$ для всех трех составов $Zr^N B_{12}$ располагаются выше порогового значения $\kappa_C = 2^{-1/2}$, разделяющего сверхпроводники I и II рода. Высказано предположение о существовании в ZrB_{12} структурного фазового перехода при $T^* \approx 4–5$ К.

Авторы признательны Г.Е. Гречневу, А.В. Кузнецову и В.В. Мошалкову за многочисленные полезные обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОФН РАН “Сильнокоррелированные электроны в металлах, полупроводниках и магнитных материалах”, проекта РФФИ # 10-02-00998-а и контракта с Минобрнаукой (ГК # 16.513.11.3060).

1. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka et al., *Nature (London)* **410**, 63 (2001).
2. R. Lortz, Y. Wang, S. Abe et al., *Phys. Rev. B* **72**, 024547 (2005).
3. Y. Wang, R. Lortz, Yu. B. Paderno et al., *Phys. Rev. B* **72**, 024548 (2005).
4. J. Teyssier, R. Lortz, A. Petrovic et al., *Phys. Rev. B* **78**, 134504 (2008).
5. A. V. Rybina, K. S. Nemkovski, P. A. Alekseev et al., *Phys. Rev. B* **82**, 024302 (2010).
6. M. I. Tsindlekht, G. I. Leviev, I. Asulin et al., *Phys. Rev. B* **69**, 212508 (2004).
7. G. I. Leviev, V. M. Genkin, M. I. Tsindlekht et al., *Phys. Rev. B* **71**, 064506 (2005).
8. D. Daghero, R. S. Gonnelli, G. A. Ummarino et al., *Supercond. Sci. Technol.* **17**, S250 (2004).
9. V. A. Gasparov, N. S. Sidorov, I. I. Zver'kova et al., *ЖЭТФ* **128**, 115 (2005).
10. V. A. Gasparov, N. S. Sidorov, and I. I. Zver'kova, *Phys. Rev. B* **73**, 094510 (2006).
11. V. A. Gasparov, *Electron structure, transport and superconducting properties of ZrB_{12} , ZrB_2 , YB_6 and MgB_2* , in *Boron Rich Solids: Sensors, Ultra High Temperature Ceramics, Thermoelectrics, Armour* (eds. N. Orlovskaya and M. Lugovy), Springer Science+Business Media B.V., 2011, p. 237.

12. B. T. Matthias, T. H. Geballe, K. Andres et al., *Science* **159**, 530 (1968).
13. Yu. B. Paderno, A. B. Liashchenko, V. B. Filippov, and A. V. Dukhnenko, in *Proc. Int. Conf. on Science for Materials in the Frontier of the Centuries: Advantages and Challenges*, IPMS NASU, Kiev, 2002, p. 347.
14. G. E. Grechnev, A. E. Baranovskiy, V. D. Fil et al., *Low Temp. Phys.* **34**, 921 (2008).
15. M. Belogolovskii, I. Felner, and V. Shaternik, *Zirconium dodecaboride, a novel superconducting material with enhanced surface characteristics*, in *Boron Rich Solids: Sensors, Ultra High Temperature Ceramics, Thermoelectrics, Armour* (eds. N. Orlovskaya and M. Lugovy), Springer Science+ Business Media B.V., 2011, p.195.
16. N. R. Werthamer, E. Helfand, and P. C. Hohenberg, *Phys. Rev.* **147**, 295 (1966).
17. Н. Е. Случанко, А. Н. Азаревич, А. В. Богач и др., *ЖЭТФ* **138**, 315 (2010).
18. Н. Е. Случанко, А. Н. Азаревич, А. В. Богач и др., *ЖЭТФ* **140**, 536 (2011).