

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА НИТРИДА ТАНТАЛА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Л.Г.Бойко, С.В.Попова

Среди нитридов переходных металлов V группы (ванадий, ниобий, тантал) только в нитриде тантала, как известно, не найдено перехода в сверхпроводящее состояние вплоть до температуры $1,2^\circ\text{K}$ [1], в то время как нитриды ванадия и ниобия имеют высокие критические точки вблизи составов, отвечающих стехиометрическим моонитридам:

$$\text{VN: } T_k = 8, 2^\circ\text{K} [1], \quad \text{NbN: } T_k = 15, 6^\circ\text{K} [2].$$

Наиболее вероятной причиной подобного поведения этих нитридов следует считать различия в кристаллических структурах: VN и NbN кристаллизуются в структуре типа NaCl, тогда как нитрид тантала в обычных условиях кристаллизуется в зависимости от состава либо в структуре типа CoSn (Ta_2N , гексагональная ячейка $a = 5,185 \text{ \AA}$, $c = 2,908 \text{ \AA}$, $c/a = 0,561$, $z = 3$, пространственная группа $D_{6h}^1 = P6/mmm$), либо в структуре типа WC ($\text{Ta}_{0,8-0,9}\text{N}$, гексагональная ячейка $a = 2,925 + 2,938 \text{ \AA}$, $c = 2,876 + 2,883 \text{ \AA}$, $c/a = 0,983 - 0,981$, $z = 1$, пространственная группа $D_{3h}^1 = P6m2$) [3]. Изменение кристаллической структуры на сверхпроводящие свойства и появление высоких критических точек именно в соединениях, кристаллизующихся в структуре типа NaCl, хорошо известно для карбидов переходных металлов [4].

Нами исследована возможность кристаллизации нитрида тантала в структуре типа NaCl при высоких давлениях и температурах. В качестве исходного продукта использовался нитрид тантала стехиометрического состава, кристаллизующийся, как отмечалось выше, в структуре типа CoSn.

Для проведения экспериментов при высоких давлениях (от 30 до 100 кбар) применялись графитовые или танталовые контейнеры, которые служили одновременно также и нагревателями.

Во всем указанном выше диапазоне давлений при температуре около 1800°C получена новая фаза нитрида со структурой типа NaCl, параметр элементарной ячейки $a = 4,258 \pm 0,001 \text{ \AA}$, плотность, определенная из рентгенографических данных, $\rho = 15,63 \text{ г/см}^3$. При проведении экспериментов в танталовом контейнере в большинстве опытов новая фаза наблюдалась в смеси с нитридом тантала состава Ta_2N , образующегося в результате реакции моонитрида с металлическим танталом ампулы. Рентгенографические данные полностью соответствуют результатам по синтезу нитрида этого состава при нормальном давлении [3, 5, 6].

При более низких температурах (от 1800 до 500°C) обнаружена фаза нитрида тантала со структурой типа WC, параметры элементарной ячейки $a = 2,933 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $c = 2,880 \pm 0,004 \text{ \AA}$. Структура данного типа, как указывалось выше, в обычных условиях возникает лишь при кристаллизации нестехиометрического нитрида тантала $\text{Ta}_{0,8-0,9}\text{N}$. Этот факт, а также величины полученных значений параметров элементарной ячейки, указывают на возможное нарушение стехиометрии моонитрида тантала в указанных выше (PT) -условиях.

Нагрев нитрида тантала, имеющего структуру типа NaCl, в течение четырех часов при температуре 1200°C в вакууме не хуже 10^{-5} мм рт. ст. вызывает полный переход ее в фазу со структурой типа WC.

Измерения критической температуры полученных образцов проводилось магнитным методом до 4,2°K. Фаза со структурой типа NaCl имеет среднюю критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние 6,5°K, для большинства образцов ширина перехода равна $\sim 1,0^\circ\text{K}$. Фаза со структурой типа WC не обнаруживает перехода в сверхпроводящее состояние вплоть до 4,2°K.

Не найдено сверхпроводящего перехода и в нитриде тантала Ta_2N вплоть до той же температуры, что совпадает с данными [1].

Таким образом, использование высоких давлений позволяет получить новую фазу нитрида тантала со сверхпроводящими свойствами. Отметим, что синтезированная при указанных (P, T) - условиях фаза обладает более низкой критической температурой, нежели карбид тантала, в то время как для нитридов и карбидов ниобия, полученных обычным путем, соотношение критических температур является обратным. Не исключено, что это обстоятельство связано с упомянутым выше возможным нарушением стехиометрического состава; такое отклонение от стехиометрии должно приводить, как известно из литературных данных, к понижению температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

Авторы выражают благодарность академику Л.Ф.Верещагину за постоянное внимание к работе и обсуждение результатов.

Институт физики высоких давлений
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
17 июня 1970 г.

Литература

- [1] G.F.Hardy, J.K.Hulm. Phys. Rev., 93, 1004, 1954.
- [2] T.H.Gebally, B.T.Matthias, J.P.Remeika, A.M.Clogston. Physics, 2, 293, 1966.
- [3] N.Schonberg. Acta Chem. Scand., 8, 199, 1954.
- [4] B.T.Matthias. Progress in low temperature Physics, 2, 1957.
- [5] P.Chiotti. J. Am. Ceram. Soc., 35, 123, 1952.
- [6] G.Brauer, K.H.Zapp. Z. Anorg. Allgem. Chem., 277, 129, 1954.