

Изменение сверхпроводящих, транспортных и микроскопических характеристик переходных металлов при введении примесей внедрения и деформационных дефектов

В. И. Соколенко, Я. Д. Стародубов

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина
E-mail: vsokol@kipt.kharkov.ua*

Б. А. Мерисов, Г. Я. Хаджай

*Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина, пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61007, Украина
E-mail: BorisA.Merisov@univer.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 16 ноября 2000 г., после переработки 12 января 2001 г.

Для переходных металлов V группы (Nb, Ta), содержащих примеси внедрения (O, C, N, H) различной концентрации и деформационные дефекты, с использованием экспериментально определенных значений температуры сверхпроводящего перехода T_c и температурных зависимостей удельного электросопротивления в интервале $T_c < T \lesssim 300$ К выполнены численные расчеты ряда усредненных по поверхности Ферми эффективных микроскопических характеристик, а также зонных параметров в рамках модели Фриделя. Обсуждаются причины выявленного полярного характера влияния примесей внедрения и дислокаций на исследованные физические характеристики.

Для перехідних металів V групи (Nb, Ta), які містять домішки проникнення (O, C, N, H) різної концентрації і деформаційні дефекти, з використанням експериментально визначених значень температури надпровідного переходу T_c і температурних залежностей питомого електроопору в інтервалі $T_c < T \lesssim 300$ К здійснено чисельні розрахунки ряду усереднених по поверхні Фермі ефективних микроскопічних характеристик, а також зонних параметрів в рамках моделі Фріделя. Обговорюються причини виявленого полярного характеру впливу домішок проникнення та дислокацій на досліджені фізичні характеристики.

PACS: 72.15.Eb, 74.25.-q, 74.25.Fy, 74.62.Dh

Введение

Переходные металлы V группы являются d -зонными сверхпроводниками, температура сверхпроводящего перехода T_c которых в ряду монокристаллических веществ наиболее высока. Для них выполнены количественные расчеты электронных и фононных спектров, микроскопических параметров, характеристик взаимодействия квазичастиц, сверхпроводящих и транспортных свойств [1–9]. Полученные результаты соответствуют экспериментально измеренным значениям T_c , сверхпроводящей щели, температурным зависимостям в интервале $T_c < T \lesssim \Theta$ (Θ — дебаевская темпе-

ратура) удельного электросопротивления ρ и др. [9,10].

Для переходных металлов V группы имеются данные о влиянии всестороннего сжатия [11–15], аморфизации и пластической деформации [16], а также примесей внедрения [17–23] на некоторые физические характеристики. Дальнейшее изучение свойств этих металлов в зависимости от вида искажений и типа дефектов кристаллической решетки представляет значительный фундаментальный и прикладной интерес.

В рамках подхода, предложенного в [24], для неидеальных переходных металлов можно выполнить упрощенные расчеты эффективных изменений ряда микроскопических характеристик. Он

основан на результатах работ [25,26], в которых учтено влияние времени жизни электронов на некоторые основные физические параметры соединений типа А-15 и ОЦК переходных металлов. В данной модели используются зонные параметры совершенного кристалла и экспериментально определяемая величина — удельное электросопротивление, характеризующее реальный объект. В [25] сделаны предположения о связи параметров сверхпроводимости с соответствующими величинами зонной структуры, вписывающиеся в общую схему. Теоретические разработки в этом направлении были выполнены в ряде работ (см., например, [25] и ссылки в ней). Настоящая работа развивает исследования, проведенные в [24], и посвящена изучению изменений комплекса сверхпроводящих, транспортных и микроскопических характеристик переходных металлов V группы, содержащих примеси внедрения и деформационные дефекты.

Образцы и методика

Исследованы образцы Nb и Ta с различным содержанием примесей внедрения (O, C, N, H) в исходном состоянии. Маркировка образцов соответствует округленному значению отношений электросопротивлений ρ_{294K}/ρ_n . Образец Nb-13 был получен деформацией прокаткой образца Nb-17 на 57% при 20 К. Значение средней плотности дислокаций N_{dis} для Nb-13 составляло $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$, что примерно в 10^3 раз выше, чем

для Nb-17 [24]. Величины ρ_{294K} определены при $T = 294 \text{ K}$, а ρ_n — в нормальном состоянии при 10 К для Nb и 5 К для Ta. Характеристики исследуемых образцов представлены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что для Nb величина ρ_{294K}/ρ_n уменьшается с ростом содержания примесей внедрения. Количественное содержание примесей внедрения в образцах Ta не определялось, однако из сравнения представленных в табл. 1 данных для образцов Ta и Nb следует, что в Ta-16 таких примесей больше, чем в Ta-420. Это, вероятно, обусловлено относительно низким вакуумом, в котором проводили отжиг Ta-16.

Электросопротивление образцов измеряли в среде газообразного гелия в интервале температур $T_c < T \leq 300 \text{ K}$. Измерения T_c осуществляли резистивным методом (точность $\pm 0,01 \text{ K}$).

Обработку экспериментальных температурных зависимостей удельного электросопротивления образцов Nb и Ta проводили с использованием формулы

$$\rho(T) = \rho_0 + b(T/\Theta)^3 J_3(\Theta/T) + c(T/\Theta)^5 J_5(\Theta/T), \quad (1)$$

где ρ_0 — остаточное электросопротивление; b и c — интенсивности межзонного и внутризонного рассеяния; Θ и $J_n(\Theta/T)$ — температура и интегралы Дебая. Величина Θ в этом случае определяется с точностью $\pm 0,5 \text{ K}$. Формула (1) с хорошей степенью точности ($\sim 0,2-1,0\%$) описывает экспе-

Таблица 1

Характеристики образцов ниобия и тантала

Образец	Состояние	Условия получения	Суммарное содержание примесей внедрения $C_i, 10^{-2} \text{ ат. \%}$	ρ_{294K}/ρ_n
Nb-80	Крупнозернистый поликристалл	Электронно-лучевая плавка в безмасляном вакууме	$\cong 20$	80,1
Nb-17	Монокристалл	Электронно-лучевая плавка + отжиг в вакууме 10^{-4} Па , $T = 1623 \text{ K}$, $t = 8 \text{ ч}$	$\cong 32$	16,7
Nb-13	Монокристалл, деформированный прокаткой при 20 К на 57%	Электронно-лучевая плавка + отжиг в вакууме 10^{-4} Па , $T = 1623 \text{ K}$, $t = 8 \text{ ч}$	$\cong 32$	13,4
Ta-420	Монокристалл	Электродуговая плавка + отжиг в вакууме $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$, $T = 2300 \text{ K}$, $t = 6 \text{ ч}$	—	420,2
Ta-16	Монокристалл	Электродуговая плавка + отжиг в вакууме $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$, $T = 1000 \text{ K}$, $t = 6 \text{ ч}$	—	15,7

Параметры температурной зависимости ρ и значения T_c Nb и Ta в различных структурных состояниях

Образец	$\rho_0 \cdot 10^3$	b	c	Θ , К	$d\rho/dT _{T \cong 1,11\Theta}$, мкОм·м·К ⁻¹	σ , %	T_c , К
	мкОм·м						
Nb-80	1,91	0,210	0,175	271	5,34	0,48	9,31
Nb-17	9,36	0,223	0,143	276	4,80	0,89	9,15
Nb-13	14,99	0,201	0,276	260	6,20	1,60	9,28
Ta-420	0,032	0,055	0,325	230	5,00	0,35	4,48
Ta-16	8,58	0,121	0,184	229	4,80	0,20	4,33

риментальные значения $\rho(T)$ для переходных металлов [17,24,27].

В табл. 2 представлены рассчитанные с помощью формулы (1) параметры ρ_0 , b , c и Θ , соответствующие минимальной средней квадратичной ошибке σ , а также измеренные значения T_c и значения $d\rho/dT|_{T \cong 1,11\Theta}$, определенные графически. Величины ρ_0 , b , c и Θ для Ta-16 и Ta-420 и величины ρ_0 , b , c , Θ и $d\rho/dT|_{T \cong 1,11\Theta}$ для Nb-17 и Nb-13 определены ранее [17,24]. Возможность описания электрофизических свойств переходных металлов с дефектами в нормальном состоянии формулой (1) позволяет ставить вопрос об эффективном влиянии дефектов на параметры теории сверхпроводящего состояния таких металлов, что соответствует основным положениям работ [25,26] (см. «Введение»). При этом, естественно, предполагается, что наличие дефектов не влияет на принципиальные качественные положения двухзонной теории переходного металла [5,28] и «сценария» возникновения сверхпроводимости, описанного в [1,10].

Для расчета ряда усредненных по поверхности Ферми (ПФ) эффективных микроскопических параметров Nb и Ta (с учетом эффектов, связанных с временем жизни электронов при рассеянии их на дефектах и тепловых фононах) использовалась система, построенная из следующих уравнений:

$$\lambda_{tr} = \frac{\hbar\Omega_p^2}{8\pi^2k_B} \frac{d\rho}{dT} \Big|_{T > \Theta} \quad (2)$$

— транспортная константа электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ) [29];

$$T_c = \frac{\omega_{\log f_1 f_2}}{1,2} \exp \left\{ \frac{1,04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0,62\lambda)} \right\} \quad (3)$$

— выражение для T_c [30], представляющее модификацию формулы Макмиллана [31];

$$\frac{\Omega_p^2 \bar{\tau}}{4\pi\hbar^2} = \rho^{-1} \quad (4)$$

— выражение, связывающее среднее время жизни электронов $\bar{\tau}$ с плазменной частотой и удельным электросопротивлением [29];

$$\Omega_p = \left(\frac{4}{3} \pi e^2 \hbar^2 v_F^2 N(0) \right)^{1/2} \quad (5)$$

— плазменная частота [32];

$$Z = \frac{0,88\xi_0^*(0)}{l_{tr}} = \frac{0,158\rho_n \Omega_p^2}{4\pi(1 + \lambda)k_B T_c} \quad (6)$$

— приведенная частота столкновений [26];

$$\lambda_L^*(0) = \frac{c\hbar(1 + \lambda)^{1/2}}{\Omega_p} \quad (7)$$

— лондоновская глубина проникновения [26];

$$\xi_0^*(0) = \frac{0,18\hbar v_F}{k_B T_c (1 + \lambda)} \quad (8)$$

— длина когерентности БКШ при нулевой температуре [26];

$$\kappa^* = \frac{5,33c(1 + \lambda)^{3/2} T_c \eta_{H_{c2}}}{\chi(z) v_F \Omega_p} \quad (9)$$

— параметр Гинзбурга–Ландау вблизи T_c [26];

$$\alpha = 0,5 \left[1 - \left(\mu^* \ln \frac{\omega_{\log} f_1 f_2}{1,2 T_c} \right)^2 \frac{1 + 0,62\lambda}{1 + \lambda} \right] \quad (10)$$

— выражение для изотопического эффекта [31], модифицированное в соответствии с формулой (3).

В этих выражениях $\eta_{H_{c2}} = 1,25$ — корреляция для случая сильной связи; $\chi(z) = (1 + z/1,173)^{-1}$ — корреляция для «грязного» предела; c — скорость света; v_F — фермиевская скорость; e — заряд электрона; \hbar — постоянная Планка; k_B — постоянная Больцмана; λ — константа ЭФВ (для Nb и Ta $\lambda \cong \lambda_{tr}$ [8]); μ^* — кулоновский псевдопотенциал; $N(0)$ — плотность состояний на уровне Ферми; l_{tr} — длина свободного пробега электрона; ω_{\log} — средняя логарифмическая частота. В соответствии с [30], эмпирически подобранные функции f_1 и f_2 имеют вид

$$f_1 = \left[1 + (1 + \lambda/\Lambda_1)^{3/2} \right]^{1/3};$$

$$f_2 = 1 + (\bar{\omega}_2/\omega_{\log} - 1)\lambda^2/(\lambda^2 + \Lambda_2^2),$$

причем $\bar{\omega}_2/\omega_{\log} \approx 1,1$. Здесь $\Lambda_1 = 2,46(1 + 3,8\mu^*)$ и $\Lambda_2 = 1,82(1 + 6,3\mu^*)(\bar{\omega}_2/\omega_{\log})$.

Система уравнений (2)–(10) отличается от системы, использованной в работе [24], введением уравнения, связывающего величину изотопического эффекта с параметрами уравнения (3), что позволяет оценить эффективное изменение μ^* при изменении структурного состояния сверхпроводника.

Результаты

После логарифмирования уравнения (3) и подстановки выражений для f_1 и f_2 получено трансцендентное уравнение относительно λ . Это уравнение было решено методом последовательных приближений с использованием приведенных в [9] значений μ^* и ω_{\log} для Nb и Ta. В качестве величин T_{c0} , соответствующих «идеальному» веществу, были взяты максимальные значения T_c , характерные для исследуемых элементов высокой степени чистоты: для Nb $T_{c0} = 9,46$ К [33] и для Ta $T_{c0} = 4,49$ К [34]. Для Nb указанная величина может показаться завышенной, однако данные работы [35], которые иллюстрирует рис. 1, свидетельствуют о ее реалистичности. Из рис. 1 следует, что при минимальной суммарной концентрации примесей внедрения C_i зависимость $T_c(C_i)$

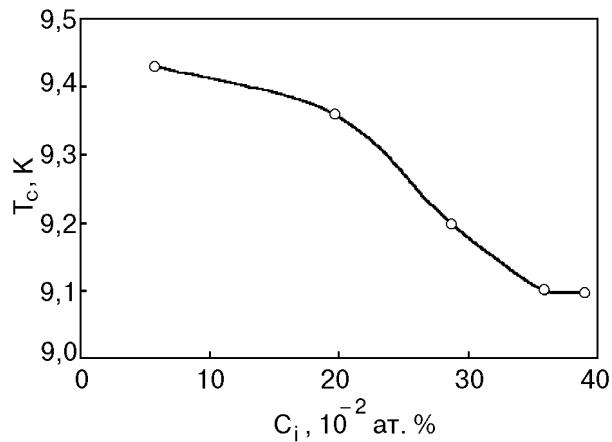


Рис. 1. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода Nb от суммарной концентрации примесей внедрения (С, О, N, H) [35].

выходит на насыщение вблизи $T_{c0} = 9,46$ К. Полученные эффективные значения константы ЭФВ λ были использованы для определения эффективной величины изотопического эффекта (данные об изотопическом эффекте для Nb и Ta в литературе отсутствуют) и значений f_1 и f_2 . Из характера зависимостей f_1 и f_2 от λ видно, что при малых изменениях λ они изменяются весьма слабо. Поэтому в расчетах использованы значения $f_1 = \text{const} = 1,142$ и $f_2 = \text{const} = 1,006$ для Nb и $f_1 = \text{const} = 1,029$ и $f_2 = \text{const} = 1,004$ для Ta.

Из уравнений (2) и (8) легко получить квадратичное уравнение относительно λ как функции ω_{\log} и T_c при $\alpha = \text{const}$, что дает возможность оценить изменения λ сверхпроводника в различных структурных состояниях. В отличие от T_c величина ω_{\log} экспериментально непосредственно

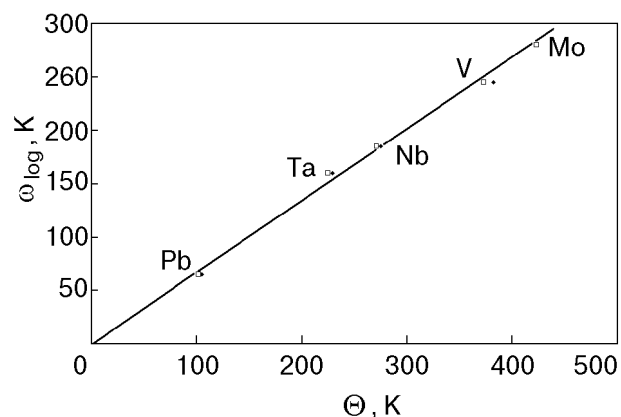


Рис. 2. Зависимость ω_{\log} от Θ для Pb, Ta, Nb, V и Mo. Величины ω_{\log} рассчитаны в [9]. Значения Θ соответствуют экспериментальным данным: Pb [10,39], Ta [7,17], Nb [24,39], V [17,39], Mo [10].

Усредненные по поверхности Ферми эффективные микроскопические параметры Nb и Ta в различных структурных состояниях

Образец	λ	μ^*	Ω_p , эВ	v_F , 10^8 см/с	$N(0)$,	z	$\chi(z)$	κ^*	$\xi_0^*(0)$,	$\lambda_L^*(0)$,
					$\frac{\text{сост.}}{\text{эВ} \cdot \text{атом}}$				10 ⁻⁸ см	10 ⁻⁸ см
Nb-80	1,148	0,210	9,32	0,663	1,357	0,204	0,852	0,953	456	334
Nb-17	1,133	0,209	9,83	0,728	1,237	1,127	0,510	1,137	513	299
Nb-13	1,181	0,214	8,65	0,588	1,533	1,404	0,455	2,139	399	391
Ta-420	0,817	0,172	8,12	0,611	1,216	0,064	0,948	0,438	1032	328
Ta-16	0,804	0,171	8,16	0,627	1,191	1,183	0,316	1,104	1103	323

не определялась, однако ее можно получить косвенным путем. Из рис. 2, на котором для ряда металлов (Pb, Ta, Nb, V и Mo) экспериментальные значения Θ сопоставлены с рассчитанными в [9] величинами ω_{log} , следует зависимость $\omega_{\text{log}} \cong 0,67\Theta$. Отметим, что данная зависимость коррелирует с известным для переходных металлов соотношением $\langle \omega^2 \rangle^{1/2} \cong 0,69\Theta$ [2].

Рассчитанные с помощью уравнений (1)–(8) значения λ , μ^* , Ω_p , v_F , $N(0)$, z , $\chi(z)$, κ^* , $\xi_0^*(0)$ и $\lambda_L^*(0)$ Nb и Ta в различных структурных состояниях представлены в табл. 3. При вычислениях использованы соотношения $\langle \rho_0 l_{\text{tr}} \rangle = 3,75 \cdot 10^{-12}$ Ом·см² для Nb [36] и $\langle \rho_0 l_{\text{tr}} \rangle = 4,55 \cdot 10^{-12}$ Ом·см² для Ta. Последняя величина получена с использованием представленных в [8,9] значений v_F и $N(0)$. Из табл. 3 следует, что для Nb и Ta с минимальным содержанием примесей внедрения величины $N(0)$, v_F , λ , μ^* , Ω_p , $\xi_0^*(0)$ и $\lambda_L^*(0)$ с точностью до 10% совпадают с литературными данными [9,15,36–38].

Свойства переходных металлов существенно определяются сильно локализованными в пространстве d -электронами [5,39]. При расчетах характеристик переходного металла с привлечением метода МТ орбиталей совокупность параметров, описывающих энергетический спектр переходного металла, сводится к двум: W_d — ширине d -зоны и E_d — ее положению относительно минимума s -зоны, связанным с радиусом d -состояния r_d , волновым вектором электрона k_d и радиусом атомной сферы r_0 . Эти величины являются характеристиками «идеального» материала и приведены в Обобщенной периодической системе элементов (ОПСЭ) [5]. В рамках данного метода формирование электронной структуры переходного металла вызвано многократным рассеянием

электронов на неперекрывающихся МТ сферах. Внешние воздействия (всестороннее сжатие, введение примесей, деформационных дефектов и др.) приводят к нарушению идеальной кристаллической симметрии, изменению характеристик рассеивающих центров, появлению новых центров рассеяния, обусловленных дефектами кристаллической решетки, и, следовательно, к изменению характеристик энергетического спектра. Так, в условиях всестороннего сжатия для элементов V группы характерно увеличение W_d , v_F , Ω_p , E_F , числа d -электронов на атом z_d и снижение $N(0)$, λ и μ^* [1,7,12,15].

В приближенной модели Фриделя двухзонного переходного металла [5,28] можно выполнить упрощенный расчет эффективных параметров зонной структуры переходного металла и оценить характер их изменений при изменении структурного состояния. В данной модели s -электроны образуют зону свободных электронов с эффективной массой m_s^* , а для d -электронов плотность состояний в интервале энергий $E_d - 0,5W_d < E < E_d + 0,5W_d$ представлена в виде $N_d(E) = 10/W_d$. В этом случае W_d , E_d , E_F и z_d будут связаны соотношением $0,5W_d - (E_d - E_F) = 0,1z_d W_d$, что для Nb и Ta ($z_s + z_d = 5$) приводит к выражению

$$E_d = E_F + 0,1z_s W_d. \quad (11)$$

Используя соотношения $W_d = 6,83\hbar^2 r_d^3 / (m_0 r_0^5)$, $m_s^* = m_0 / (1 + 5 r_d^3 / \pi r_0^3)$, $E_F = \hbar^2 k_s^2 / 2m_s^*$ [5] и учитывая, что волновой вектор s -электронов имеет вид $k_s^2 = (3\pi^2 n_0 z_s)^{2/3}$, из (11) получаем уравнение относительно z_s :

$$\frac{6,83\hbar^2 r_d^3 z_s}{10m_0 r_0^5} + \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n_0)^{2/3} \left(1 + \frac{5r_d^3}{\pi r_0^3}\right) z_s^{2/3}}{2m_0} - E_d = 0 . \quad (12)$$

Здесь m_0 — масса свободного электрона; n_0 — атомная концентрация. Уравнение (12) можно решить, используя для Nb и Ta в качестве параметров табличные значения n_0 [40], E_d [5], r_0 [5] и r_d [5]. В результате получаем эффективные значения числа s -электронов на атом: $z_{s0} = 0,941$ для Nb и 0,796 для Ta. Данные значения близки к экспериментально определенной величине $z_s = 0,809$ для Nb [41].

Для расчета радиуса d -состояния Nb и Ta с минимальным содержанием примесей использовано соотношение $N_d(E) + N_s(0) = N(0)$. Таким образом, получено уравнение относительно r_{d0} в виде

$$\frac{10m_0 r_0^5}{6,83\hbar^2 r_{d0}^3} + \frac{3m_0 n_0^{1/3} z_s^{1/3}}{\hbar^2 (3\pi^2)^{2/3} \left(1 + \frac{5r_{d0}^3}{\pi r_0^3}\right)} - N(0) = 0 . \quad (13)$$

Используя в качестве параметров значения $N(0)$ (см. табл. 3), а также табличные величины n_0 [40], r_0 [5] и $z_s = z_{s0}$, имеем $r_{d0} = 1,216 \cdot 10^{-8}$ см для Nb и $1,263 \cdot 10^{-8}$ см для Ta. Рассчитанные величины с точностью $\sim 5\%$ совпадают с представленными в ОПСЭ [5] значениями r_d этих элементов.

Полученные величины r_{s0} и r_{d0} целесообразно сравнить со значениями данных параметров для

Nb и Ta в иных структурных состояниях. В рамках модели Фриделя необходимые для этого расчеты можно провести, полагая $E_F = \text{const}$. В нашем случае такое условие представляется реалистичным по следующим причинам. Известно, что энергия Ферми определяется числом носителей в элементарной ячейке и может заметно изменяться в определенных условиях, например в сплавах, когда валентность легирующего элемента сильно отличается от валентности матрицы. В исследуемых образцах примесей мало, а различие их содержания в сравниваемых парах Nb-80–Nb-17 и Ta-420–Ta-16 не превышает 10^{-2} ат. %, что весьма слабо может отразиться на величине E_F . Для Nb-13 величина средней плотности дислокаций $N_{\text{dis}} \sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$ [24]. При таком значении N_{dis} понижение химического потенциала электронов не будет превышать 10^{-3} [42]. Из условия $E_F = \text{const}$ следует выражение $z_s = z_{s0} \{ [1 + 5r_{d0}^3/(\pi r_0^3)] / [1 + 5r_d^3/(\pi r_0^3)] \}^{3/2}$. Подставляя его в формулу (13), получаем уравнение относительно r_d в виде

$$\frac{10m_0 r_0^5}{6,83\hbar^2 r_d^3} + \frac{3m_0 n_0^{1/3} z_{s0}^{1/3}}{\hbar^2 (3\pi^2)^{2/3}} \times \left(1 + \frac{5r_{d0}^3}{\pi r_0^3}\right)^{1/2} \left(1 + \frac{5r_d^3}{\pi r_0^3}\right)^{-3/2} - N(0) = 0 . \quad (14)$$

Рассчитанные из уравнения (14) величины r_d , а также полученные значения z_s и определенные с их привлечением параметры модели Фриделя и другие микроскопические характеристики Nb и Ta в различных структурных состояниях представлены в табл. 4.

Таблица 4

Эффективные параметры зонной структуры Nb и Ta в различных структурных состояниях

Образец	$N_s(0)$	$N_d(0)$	E_F	E_d	W_d	m_s^*	m_d^*	m_d^*/m_s^*	v_s	v_d	v_s/v_d	r_d	z_s	z_d
	сост. эВ/атом		эВ			10 ⁻²⁸ г			10 ⁸ см/с		10 ⁻⁸ см			
Nb-80	0,165	1,192	8,54	9,33	8,39	5,45	39,39	7,34	2,591	0,324	8,01	1,216	0,941	4,059
Nb-17	0,156	1,081	8,54	9,36	9,25	5,23	35,72	6,83	2,592	0,350	7,41	1,256	0,886	4,114
Nb-13	0,178	1,355	8,54	9,29	7,38	5,72	44,75	7,83	2,592	0,291	8,81	1,165	1,013	3,987
Ta-420	0,149	1,067	8,00	8,75	9,39	5,20	35,18	6,77	2,427	0,343	7,08	1,263	0,796	4,204
Ta-16	0,136	1,050	8,00	8,75	9,54	5,16	34,61	6,71	2,429	0,362	6,71	1,269	0,788	4,212

Из табл. 2–4 следует полярный характер изменения T_c , $\rho(T)$, эффективных микроскопических и зонных характеристик Nb и Ta при введении в решетку примесей внедрения и деформационных дефектов. Ввиду отсутствия последовательных теоретических моделей, описывающих электрофизические свойства неидеальных переходных металлов, целесообразно сравнить полученные результаты с экспериментальными и расчетными данными других авторов, а также высказать качественные суждения о природе некоторых эффектов.

Примеси внедрения. Эффекты изменения указанных характеристик, обусловленные примесями, для Ta выражены в меньшей мере, чем для Nb, учитывая, что различие значений ρ_{294K}/ρ_n для исследованных образцов Ta больше. Величины E_d и Θ для Ta практически не изменились. Более слабую, по сравнению с Nb, чувствительность Ta к примесям внедрения следует отнести к большей прочности межатомного сцепления и большей стабильности кристаллической решетки [43,44].

Атомы внедрения в α -твердых растворах металлов V группы занимают октаэдрические (O, C, N) [45,46] и тетраэдрические (H, D) [47,48] позиции в ОЦК решетке и приводят к эффективному увеличению межатомных расстояний, что обуславливает эффективное изменение микроскопических характеристик. Согласно результатам рентгеновской фотоэмиссии [18], в Nb с ростом концентрации азота электроны Nb4d- и Nb5s-зон переходят в связанные состояния Nb4d-N2p с более высокой энергией связи, что приводит к снижению плотности состояний на уровне Ферми. Оставшиеся Nb5s-электроны теряют, а Nb4d- приобретают энергию связи, что соответствует эффективному расширению зон матричного кристалла. Данные [18] близки к результатам зонных расчетов для твердых растворов N и C в Nb [46] и исследований позитронной аннигиляции в монокристаллах VD_{0,68} и TaH_{0,15} [19]. Расширение энергетических зон предполагает ослабление электрон-электронного взаимодействия, характеризуемого величиной μ^* [49]. Для Nb-17 и Ta-16, концентрация примесей в которых выше на ~ 0,1 ат. % по сравнению с Nb-80 и Ta-420, величина μ^* снижается на ~ 0,5% (см. табл. 3). Такое изменение μ^* свидетельствует о сравнительно слабом уменьшении электрон-электронного взаимодействия. Перемещение части 5s-электронов в связанные состояния, расположенные ниже уровня Ферми, в рамках рассматриваемой двухзонной

модели соответствует эффективному уменьшению числа s-электронов и, следовательно, увеличению z_d , r_d и W_d и уменьшению эффективной массы носителей заряда в каждой из зон (см. табл. 4). При этом также происходит уменьшение величин m_d^* , m_s^* и v_s/v_d . Для реальной ПФ подобная трансформация энергетического спектра означает эффективное увеличение ее средней кривизны и снижение степени анизотропии. Последнее отвечает известному теоретическому положению Марковица–Каданова [50] об изотропизации энергетического спектра металла при введении примесей. Таким образом, полученные в настоящей работе данные об эффективных изменениях характеристик энергетического спектра не противостоят независимым экспериментальным результатам и существующим модельным представлениям.

Рассмотрим изменение динамики решетки металла при введении примеси. Увеличение числа валентных электронов, имеющих более высокое значение энергии связи, приводит к усилению жесткости решетки [18]. Непосредственная информация об усилении вклада высоких частот в колебательный спектр переходных металлов с примесями внедрения получена в экспериментах по рассеянию медленных нейтронов [20,21] и измерению низкотемпературной теплоемкости [22]. Из [21] следует, что для всех металлов V группы введение в решетку в пределах твердого раствора кислорода и азота сопровождается качественно подобным изменением динамики решетки: происходит уширение максимумов функции распределения и их смещение в сторону больших энергий. Появляются также два отщепленных от основного спектра максимума высокочастотных локализованных колебаний, положение которых зависит от вида внедренного атома. Усредненная величина прироста $\langle\omega^2\rangle$ ванадия с примесями O и N составляет ~ 3% на 1 ат. % примеси. Данная величина практически совпадает с оценкой изменения $\langle\omega^2\rangle$ для Nb-80 и Nb-17. Подобная трансформация фононного спектра при относительно небольшом изменении концентрации примесей может быть следствием взаимодействия гармонических колебаний невозмущенной решетки и волн, рассеянных на точечных дефектах.

Деформационные дефекты. Для Nb-13, полученного из Nb-17 деформацией при 20 К с последующим отогревом до 300 К, основным типом дефектов являются дислокации с преимущественно винтовыми компонентами и средней плотностью ~ 10^{11} см⁻² в сердцевине образца. Оценки показали, что объемное содержание дефектов вакансионного типа в Nb-13 сравнительно невели-

ко, и изменения T_c , $\rho(T)$ и микроскопических и зонных параметров следует отнести в основном к дислокационным эффектам. При указанных значениях N_{dis} можно ожидать проявления связанных с дислокациями квазиодномерных электронных состояний и обусловленной ими квазиодномерной сверхпроводимости. Из [51] следует, что для Nb в рамках теории локализованной сверхпроводимости [52] рассчитанный прирост T_c , связанный с дислокационными скоплениями максимальной мощности, составляет $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ К. Эта величина существенно меньше экспериментально определенной величины прироста T_c (см. табл. 2). Согласно [51], для Nb с плотностью равномерно распределенных дислокаций в интервале $(0,9-1,3) \cdot 10^{11}$ см $^{-2}$ значения прироста T_c хорошо соответствуют результатам расчета в рамках теории объемной сверхпроводимости, усиленной эффектом взаимодействия электронов с собственными колебаниями дислокаций [53]. Кроме того, экспериментально не выявлено аномалий в зависимости $\rho(T)$, в частности уменьшения ρ_0 , что должно предшествовать возникновению квазиодномерной сверхпроводимости [54]. Данные аргументы свидетельствуют о том, что квазиодномерные электронные состояния и обусловленная ими квазиодномерная сверхпроводимость не играют основной роли. Следовательно, принимая во внимание результаты работ [25,26], можно полагать, что свойства переходного металла с дислокациями, также как с примесями, допустимо анализировать в терминах эффективных микроскопических и зонных характеристик.

Из табл. 3-4 следует, что для Nb-13 характерно увеличение λ , $N(0)$ и снижение дебаевской температуры и $\langle \omega^2 \rangle$ по сравнению с Nb-17, что соответствует результатам измерений электронной теплоемкости деформированных V, Nb и Ta [55]. В рамках модели Фриделя, с учетом принятого условия $E_F = \text{const}$, рост $N(0)$ обусловлен в основном увеличением $N_d(E)$, что соответствует эффективному уменьшению ширины d -зоны, которая обратно пропорциональна m_d^* [5]. Причиной увеличения эффективной массы носителей заряда в металле с дислокациями является изменение характера электрон-фононного взаимодействия [56]. Непосредственные данные об изменении ЭФВ Nb с дислокациями представлены в [57]. Трансформация спектра ЭФВ, полученного методом туннельной спектроскопии, выражается в уширении пиков, увеличении плотности низкочастотных мод и уменьшении $\langle \omega^2 \rangle$, что приводит к росту λ . Можно полагать, что наряду с эффектом разрыхления решетки вблизи дисло-

кационных ядер [57] локализованные на дислокациях низкочастотные моды будут одним из факторов увеличения λ .

Искажения кристаллической решетки, связанные с дислокационными ядрами, приводят к изменениям характеристик энергетического спектра переходного металла. Причины этого могут быть следующие. Вследствие сильных смещений атомов, сравнимых с межатомными расстояниями, вблизи оси дислокации происходит разрыв и изменение характера свойственных неискаженной ОЦК решетке переходного металла направленных связей, формируемых волновыми функциями d -электронов (состояния t_{2g} и e_g) [1]. В матричном кристалле это приводит к эффективному снижению плотности состояний $N(E)$ в области низкоэнергетических пиков. Ввиду того, что общее число состояний для области энергий $E < E_F$ в единице объема кристалла изменяется незначительно ($\delta V/V_0 \approx N_{\text{dis}} b_B^2 \sim 10^{-4}$, b_B — вектор Бюргерса), при условии $E_F = \text{const}$ снижение высоты и размытие низкоэнергетических пиков обусловит эффективное увеличение плотности состояний на уровне Ферми, пересекающем склон пика «А» на границе заполненной части спектра (см., например, [1]).

Электрон-фононное взаимодействие. В представлении работы [31] константа ЭФВ имеет вид $\lambda = N(0)\langle J^2 \rangle / M\langle \omega^2 \rangle$. Числитель этого выражения — электронный параметр Хопфельда $\eta = N(0)\langle J^2 \rangle$. Изменение λ при изменении структурного состояния зависит от поведения каждого из трех сомножителей. Характеристики фононного (Θ) и электронного ($N(0)$) спектров представлены в табл. 2 и 3. Для оценки изменений усредненного по ПФ квадрата матричного элемента электрон-ионного взаимодействия воспользуемся соотношением $\langle J^2 \rangle \approx a_d \langle v_F^2 \rangle$ [3], где a_d характеризует меру упорядочения связей d -электронов. Будем полагать, что $a_d = \text{const}$ и изменение матричного элемента связано в основном с поведением v_F . Величина a_d определена для Nb с минимальным содержанием примесей с учетом соответствующих значений $N(0)$, Θ и λ и использована для расчетов $\langle J^2 \rangle$. Для Nb в различных структурных состояниях параметры, характеризующие ЭФВ, представлены в табл. 5. Из таблицы следует хорошее соответствие величины суммарного эффекта изменения трех сомножителей, определяющих λ_c , и независимо рассчитанного значения λ . Видно также, что для всех структурных состояний величина η практически не изменяется. Следовательно, ослабление ЭФВ при увеличении концентрации примесей и усиление ЭФВ

Значения $N(0)$, $\langle \omega^2 \rangle$, $\langle J^2 \rangle$, η , λ и λ_c ниобия в различных структурных состояниях

Образец	$N(0)$, сост. эВ-атом	$\langle \omega^2 \rangle$, 10^{13} с^{-2}	$\langle J^2 \rangle$, $\text{эВ}^2/\text{А}^2$	η , $\text{эВ}/\text{А}^2$	$\lambda_c = \frac{\eta}{M\langle \omega^2 \rangle}$	λ	$\frac{\lambda_c - \lambda}{\lambda}$, %
Nb-80	1,357	2,448	4,889	6,634	1,148	1,148	0
Nb-17	1,237	2,493	5,388	6,665	1,111	1,133	~ 2
Nb-13	1,533	2,349	4,336	6,647	1,249	1,181	~ 6

при введении в материал дислокаций в основном определяется ростом и снижением средних фоновых частот соответственно. Данный вывод согласуется с известным положением о постоянстве электронного параметра Хопфеля для переходных металлов [31].

Выводы

1. Получены экспериментальные данные о температурных зависимостях удельного электросопротивления ρ в интервале $T_c < T \lesssim 300$ К и значениях T_c переходных металлов V группы (Nb, Ta), содержащих примеси внедрения различной (в пределах твердого раствора) концентрации и дефекты деформационной природы. Для исследованных структурных состояний Nb и Ta зависимости $\rho(T)$ с хорошей степенью точности описаны в рамках модели Мотта—Вильсона переходного металла, что позволило определить остаточное удельное электросопротивление ρ_0 , интенсивности межзонного ($s-d$) и внутризонного ($s-s$) рассеяния носителей заряда и температуру Дебая.

2. Рассчитаны усредненные по поверхности Ферми эффективные микроскопические характеристики (константа ЭФВ, кулоновский псевдопотенциал, фермиевская скорость, плотность состояний, плазменная частота, эффективная масса, параметр Гинзбурга—Ландау и лондоновская глубины проникновения) Nb и Ta в различных структурных состояниях. Для расчетов использована замкнутая система уравнений с учетом эффектов, обусловленных временем жизни электронов при их рассеянии на дефектах и тепловых фононах. Параметрами этой системы являлись значения ρ_0 , $d\rho/dT$, T_c и Θ , экспериментально определенные для каждого структурного состояния.

3. Для всех структурных состояний Nb и Ta определены эффективные зонные параметры, со-

ответствующие модели Фриделя двухзонного переходного металла и соотношениям, описывающим электронную структуру d -состояний при резонансном рассеянии: ширина и центр тяжести d -зоны, фермиевская энергия, эффективные массы и скорости в каждой из зон, соотношения числа s - и d -электронов, радиус d -состояния.

4. Установлены закономерности влияния примесей внедрения и дислокаций на эффективные характеристики электронного и фононного спектров и ЭФВ переходных металлов. Увеличение концентрации примесей приводит к росту Θ , ослаблению внутризонного и усилению межзонного рассеяния, уменьшению T_c , λ , μ^* , $N(0)$, $\lambda_L^*(0)$ и увеличению ρ_0 , v_F , $\xi_0^*(0)$, и κ^* . В рамках двухзонной модели Фриделя примеси вызывают изотропизацию энергетического спектра, расширение d -зоны и подъем ее центра тяжести, увеличение скорости и снижение эффективной массы носителей в d -зоне, рост z_d и r_d , уменьшение z_s , $N_s(0)$ и $N_d(E)$. Дислокации приводят к эффектам противоположного знака (за исключением изменений ρ_0 и κ^*).

5. Полярный характер влияния примесей внедрения и дислокаций на комплекс сверхпроводящих, транспортных и микроскопических параметров переходных металлов может быть обусловлен следующими причинами. В первом случае появляются связанные с примесями состояния, расположенные ниже уровня Ферми, в которые переходит часть валентных электронов металла. Как следствие, происходит расширение d -зоны, уменьшение плотности состояний на уровне Ферми и увеличение жесткости решетки. Это сопровождается ослаблением ЭФВ. В деформированном материале в области дислокационных ядер происходит разрыв характерных для ОЦК решетки межатомных связей и изменение характера перекрытия волновых функций d -типа соседних атомов, что вызывает эффективное увеличение плот-

ности состояний на уровне Ферми и размягчение фононного спектра. При этом ЭФВ усиливается.

6. Для Nb с различной концентрацией примесей внедрения и высокой плотностью дислокаций величина электронной части константы ЭФВ практически не изменяется, что свидетельствует о корреляции λ с характеристиками фононного спектра.

Авторы выражают благодарность В. Д. Нацки за обсуждение работы и ценные критические замечания.

1. С. В. Вонсовский, Ю. А. Изюмов, Э. З. Курмаев, *Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений*, Наука, Москва (1977).
2. W. H. Butler, *Phys. Rev.* **B15**, 5267 (1977).
3. С. М. Varma, E. I. Blount, P. Vashishta, and W. Weber, *Phys. Rev.* **B19**, 6130 (1979).
4. С. М. Varma and W. Weber, *Phys. Rev.* **B19**, 6142 (1979).
5. У. Харрисон, *Электронная структура и свойства твердых тел*, Мир, Москва (1983).
6. I. I. Mazin, E. M. Savitskii, and Yu. A. Uspenskii, *J. Phys.* **F14**, 167 (1984).
7. В. Йон, *Электрон-фононное взаимодействие*, в кн.: *Достижения электронной теории металлов* (под ред. П. Цише, Г. Леманна), т. 2, Мир, Москва (1984).
8. P. V. Allen, T. P. Beaulac, F. S. Khan, W. H. Butler, F. J. Pinski, and J. C. Swihart, *Phys. Rev.* **B34**, 4331 (1986).
9. S. Y. Savrasov and D. Y. Savrasov, *Phys. Rev.* **B54**, 16487 (1996).
10. М. Коэн, Г. Глэдстоун, М. Йенсен, Дж. Шриффер, *Сверхпроводимость полупроводников и переходных металлов*, Мир, Москва (1972).
11. J. R. Anderson, D. A. Papaconstantopoulos, J. W. Mc Caffrey, and J. E. Shirber, *Phys. Rev.* **B7**, 5115 (1973).
12. D. G. Pettifor, *J. Phys.* **F7**, 613 (1977).
13. Ю. Ф. Ревенко, А. И. Дьяченко, В. Н. Свистунов, Б. Шонайх, *ФНТ* **10**, 1304 (1980).
14. Ö. Rapp and B. Sundqvist, *Phys. Rev.* **B24**, 144 (1981).
15. J. Neve, B. Sundqvist, and Ö. Rapp, *Phys. Rev.* **B28**, 629 (1983).
16. В. И. Соколенко, Я. Д. Стародубов, *ФНТ* **19**, 951 (1993).
17. В. И. Хоткевич, Б. А. Мерисов, А. М. Ермолаев, А. В. Краснокутский, *ФНТ* **9**, 1056 (1983).
18. G. Aeppli, H. J. Stolz, and R. A. Pollak, *Phys. Rev.* **B24**, 4128 (1984).
19. В. С. Михаленков, *Исследование электронной структуры металлов и сплавов с помощью позитронов*, в кн.: *Электронная структура и электронные свойства металлов и сплавов*, Наукова думка, Киев (1988).
20. С. А. Данилкин, Н. Г. Землянов, В. П. Минаев, П. П. Паршин, В. В. Сумин, *ФТТ* **29**, 2112 (1987).
21. С. А. Данилкин, Н. Г. Землянов, В. П. Минаев, П. П. Паршин, В. В. Сумин, *ФТТ* **31**, 8 (1989).
22. C. C. Koch, J. O. Scarbrough, and D. V. Kroeger, *Phys. Rev.* **B9**, 888 (1974).
23. H. G. Smith, N. Wakabayashi, and Mark Mostoller, in: *Proc. Second Rochester Conf. on Superconductivity in d- and f-band metals*, D. H. Douglass (ed.), Plenum, New York (1976), p. 223.
24. В. И. Соколенко, Я. Д. Стародубов, Б. А. Мерисов, И. Ф. Борисова, *ФНТ* **16**, 246 (1990).
25. L. R. Testardi and L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1612 (1978).
26. L. F. Mattheiss and L. R. Testardi, *Phys. Rev.* **B20**, 2196 (1979).
27. G. W. Webb, *Phys. Rev.* **181**, 1127 (1968).
28. Ж. Фридель, *Переходные металлы. Электронная структура d-зоны. Ее роль в кристаллической и магнитной структурах*, в кн.: *Физика металлов 1. Электроны* (под ред. Дж. Займана), Мир, Москва (1972), с. 375.
29. B. Chakraborty, W. E. Pickett, and P. V. Allen, *Phys. Rev.* **B14**, 3227 (1976).
30. P. V. Allen and R. C. Dynes, *Phys. Rev.* **B12**, 905 (1975).
31. W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
32. M. H. Cohen, *Philos. Mag.* **3**, 762 (1958).
33. W. DeSorbo, *Phys. Rev.* **132**, 107 (1963).
34. Akira Inaba, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 1553 (1980).
35. В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко, В. С. Гуменюк, *ВАНТ, Сер.: Общая и ядерная физика*, вып. 1(26), 66 (1984).
36. R. A. French, *Cryogenics* **8**, 301 (1968).
37. A. Ikishima and T. Mizusaki, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 873 (1969).
38. J. Buchanan, G. K. Chang, and B. Serin, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 1183 (1965).
39. Г. Леманн, *Теория рассеяния и зонная структура переходных металлов*, в кн.: *Достижения электронной теории металлов* (под ред. П. Цише и Г. Леманна), Т. 1, Мир, Москва (1984).
40. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Наука, Москва, (1978).
41. А. И. Головашкин, А. Л. Шелехов, в кн.: *Труды ФИАН*, т. 151, Наука, Москва (1984), с. 137.
42. В. Д. Нацки, С. Н. Смирнов, Н. Э. Тихоненков, *ФНТ* **19**, 931 (1993).
43. Х. У. Кинг, *Структура чистых металлов*, в кн.: *Физическое металловедение* (под ред. Р. Кана), Мир, Москва, вып. 1, (1967), с. 11.
44. В. И. Трефилов, Ф. В. Мильман, С. А. Фирстов, *Физические основы прочности тугоплавких металлов*, Наукова думка, Киев (1975).
45. П. П. Матяш, Н. А. Скакун, Н. П. Дикий, *Письма в ЖЭТФ* **19**, 31 (1974).
46. V. V. Domnich, A. N. Yaresko, V. N. Antonov, V. V. Nemoshalenko, V. K. Soolshenko, and I. Smurov, *Металлофизика и новейшие технологии* **20**, 67 (1998).
47. H. Behr, H. M. Keppeler, G. Steyrer, H. Metzger, and J. Peisl, *J. Phys. Chem. Solids* **44**, 958 (1983).
48. A. Klam and H. Teichler, *Phys. Status Solidi* **B134**, 103 (1986).
49. J. W. Garland and K. H. Bennemann, in: *Superconductivity in d- and f-band Metals*, D. H. Douglass (ed.), Plenum, New York (1972), p. 255.
50. D. Markovitz and L. P. Kadanoff, *Phys. Rev.* **131**, 563 (1963).
51. В. К. Аксенов, В. И. Соколенко, Я. Д. Стародубов, *ФНТ* **19**, 1083 (1993).
52. В. М. Набутовский, В. Я. Шапиро, *ЖЭТФ* **75**, 948 (1978).
53. Р. О. Зайцев, *ЖЭТФ* **54**, 1445 (1968).
54. И. М. Дубровский, *Теория электронных явлений в деформированных кристаллах*, РИО ИМФ, Киев (1999).
55. R. Küentzler, *Phys. Lett.* **104A**, 221 (1984).
56. Г. О. Зайцев, *ФТТ* **22**, 917 (1980).

57. В. А. Перваков, *Термофизические свойства металлов с дефектами кристаллической решетки при низких температурах*, Основа, Харьков (1990).

Changes of superconducting, transport and microscopic characteristics of transition metals on introduction of interstitial impurities and deformation-induced imperfections

V. I. Sokolenko, Ya. D. Starodubov,
B. A. Merisov, and G. Ya. Khadzhay

Numerical calculations of some effective microscopic characteristics averaged over the Fermi surface and of zone parameters are made in terms of the

Friedel model for transition metals of group V (Nb, Ta) containing different concentrations of interstitial impurities (O, C, N, H) and deformation defects. The calculations are based on the experimental value of superconducting transition temperature T_c and temperature dependences of electrical resistivity at $T_c < T \lesssim 300$ K. The reasons for the polar character of the effects of interstitial impurities and dislocations on the physical characteristics under study are considered.