

Академик Н. В. АГЕЕВ,
член-корреспондент АН СССР Н. Е. АЛЕКСЕЕВСКИЙ, В. Ф. ШАМРАЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ РАЗРЕЗОВ ПСЕВДОТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $Nb_3Al - Nb_3Ga - Nb_3Ge$

В настоящем сообщении излагаются результаты исследования критической температуры, параметра решетки и микротвердости некоторых разрезов псевдотройной системы $Nb_3Al - Nb_3Ge - Nb_3Ga$; в частности, приводятся данные по $Nb_3Ga - Nb_3Ge$; $Nb_3Al - Nb_3Ga$; $Nb_{12}Al_3Ga - Nb_{12}Al_3Ge$, а также сообщается о дополнительных исследованиях образования сверхструктуры в соединении $Nb_{12}Al_3Ge$. Разрез $Nb_3Al - Nb_3Ge$ уже исследовался нами ранее (1). При этом было обнаружено, что на кривой зависимости

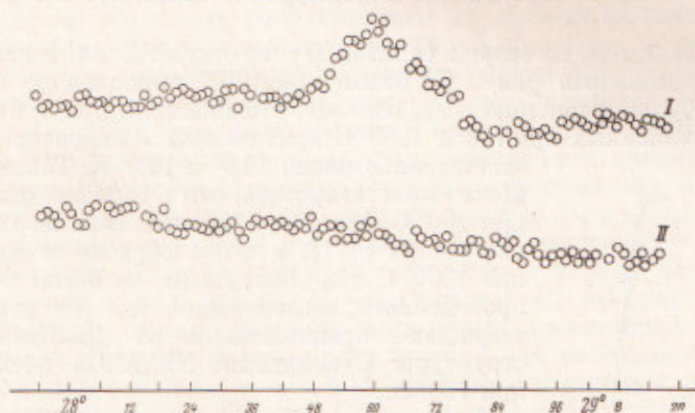


Рис. 1. Дифрактограмма соединения $Nb_{12}Al_3Ge$ при отжиге в течение 2 суток при 700° (I) и 1200° C (II)

критической температуры $T_{кр}$ от концентрации в этой системе наблюдается максимум. В работе (2) было показано, что величина критической температуры зависит от температуры отжига соединения и максимальное значение $T_{кр}$ получается при температуре отжига 700° C.

В (3) было высказано предположение, что высокое значение критической температуры может быть связано с возникновением сверхструктуры (упорядоченностью по структурно-эквивалентным положениям 2(a)). В работе (4) был проведен расчет возможных типов сверхструктур и найдено, что наиболее удобной для наблюдения является линия [311]. Были исследованы образцы соединения $Nb_{12}Al_3Ge$ как в отожженном при 700° , так и в литом состоянии, при этом на первом из них сверхструктурная линия наблюдалась, в то время как на втором она обнаружена не была.

В настоящей работе исследовались образцы сплавов, которые готовились из ниобия (99,8%), алюминия (99,999%), германия (99,999%) и галлия (99,99%) сплавлением в дуговой печи с нерасходуемым электродом в атмосфере гелия. Критическая температура измерялась индукционным методом, параметр решетки определялся съемкой в камере КРОС (точность измерения $0,0005 \text{ \AA}$). Микротвердость измерялась на приборе ПМТ-3 алмазной пирамидкой под нагрузкой 100 г. Из-за малой интенсивности сверхструктурной линии [311] отношение сигнал — фон для этой

линии в ⁽⁴⁾ было получено недостаточно большим (интенсивность сигнала составляла всего 9% от интенсивности фона). Подбором кристалла — сцинтиллятора, ФЭУ и режимов работы счетчика и трубки удалось улучшить отношение сигнал — фон в 2,5 раза (исследование проводилось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1).

Были исследованы образцы соединения Nb₁₂Al₃Ge, подвергнутые отжигу при 700 и 1200°. В первом случае (рис. 1, I) наблюдался дифрак-

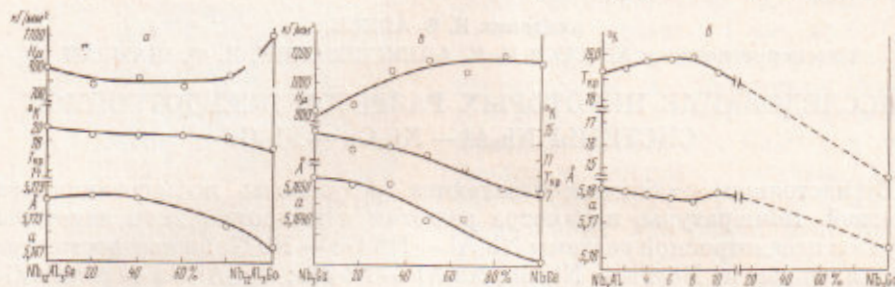


Рис. 2. Параметры псевдодвойных систем: а — Nb₁₂Al₃Ge — Nb₁₂Al₃Ga; б — Nb₃Ga — Nb₃Ge и в — Nb₃Al — Nb₃Ga после отжига при 700°С: 1 — параметр решетки; 2 — критическая температура, 3 — микротвердость

ционный максимум, во втором (кривая II) он отсутствовал. Подобно тому, как уже указывалось ранее ⁽²⁾ отжиг при 1200° приводил к снижению значений $T_{кр}$ по сравнению с $T_{кр}$ образца, отожженного при 700°. Для образцов, отожженных при 700 и 1200°С критическая температура была соответственно равна 19,8° и 18,9°К. Таким образом,

можно констатировать, что в образце, отожженном при 700°С, отчетливо наблюдалась сверхструктурная линия [311], в литом образце и отожженном при 1200°С она обнаружена не была. Результаты проведенного исследования, так же как ⁽⁴⁾, подтверждают предположение об образовании сверхструктуры в соединении Nb₁₂Al₃Ge после отжига при 700°С.

Для разрезов Nb₁₂Al₃Ge — Nb₁₂Al₃Ga; Nb₃Ga — Nb₃Ge и Nb₃Al — Nb₃Ga, как видно (рис. 2), имеет место симбатное изменение критической температуры и параметра решетки, в то время как микротвердость меняется антибатно критической температуре. Легирование соединения Nb₁₂Al₃Ge галлием приводит к некоторому снижению критической температуры, после чего она в значительном интервале концентраций остается практически постоянной.



Рис. 3. Кривые перехода в сверхпроводящее состояние соединения Nb₃Al: I — литое состояние; II — отжиг при 700° в течение 2 суток

При легировании галлием соединения Nb₃Al было обнаружено, что для небольших добавок галлия наблюдается небольшое повышение критической температуры*. При этом в псевдодвойной системе Nb₃Al — Nb₃Ga как на литых, так и на отожженных образцах наблюдался максимум на кривой концентрация — критическая температура. При отжиге амплитуда максимума возрастала. Для сплава 75 ат. % Nb, 18 ат. % Al, 7 ат. % Ga было получено значение $T_{кр} = 18,95°К$, а у соединения Nb₃Al величина $T_{кр} = 18,66°К$. В области максимального значения критической температуры наблюдалось «аномальное» изменение параметра решетки с концентрацией. Максимуму критической температуры соответствовал локальный минимум параметра решетки.

* Такое повышение критической температуры отмечалось ранее в ⁽⁵⁾.

При исследовании соединения Nb_3Al было обнаружено, что отжиг этого соединения при $700^\circ C$ также приводит к повышению критической температуры (рис. 3). Можно было бы предположить, что причиной повышения $T_{кр}$ соединения Nb_3Al при введении легирующих компонентов является увеличение числа электронов на атом и, как следствие этого, увеличение плотности состояний на поверхности Ферми. Но если такое объяснение могло бы быть справедливым для системы $Nb_3Al - Nb_3Ge$, в которой трехвалентный алюминий заменяется на четырехвалентный германий*, то вполне очевидно, что для системы $Nb_3Al - Nb_3Ga$ оно неприемлемо, поскольку в этом случае вместо трехвалентного алюминия вводится трехвалентный же галлий.

Полученные экспериментальные данные, так же как и данные работы (4), подтверждают возникновение упорядоченности по структурно-эквивалентным позициям 2(a) в соединении $Nb_{12}Al_3Ge$ в результате отжига при $700^\circ C$. Это, в свою очередь, как уже указывалось (4), может привести к возникновению дополнительной ветви в спектре колебаний кристаллической решетки соединения $Nb_{12}Al_3Ge$ и новому каналу электрон-фононного взаимодействия. Вполне возможно, что такой механизм имеет общий характер и применим не только к системе $Nb_3Al - Nb_3Ge$, но и для других систем.

Увеличение критической температуры соединения Nb_3Al при отжиге можно было бы объяснить упорядочением по структурно-эквивалентным положениям 6(c). Такое упорядочение будет приводить к уменьшению ширины d -зоны и соответственно повышению плотности состояний. Исходя из этого в многокомпонентных сплавах за увеличение критической температуры должно быть ответственно в основном увеличение электрон-фононного взаимодействия, в то время как увеличение критической температуры при отжиге Nb_3Al должно быть вызвано сужением d -зоны.

Следует, однако, отметить, что, по данным (7), электронная теплоемкость отожженных образцов соединения Nb_3Al оказывается несколько ниже, чем литых (73 и 78 кал/моль-град соответственно для отожженного соединения и для литого). К сожалению, в (7) не приводятся данные по фазовому составу образцов, на которых проводились измерения теплоемкостей. Поэтому можно предположить, что небольшое изменение электронной теплоемкости может быть вызвано изменением фазового состава в процессе термообработки. С другой стороны, по данным (8), для соединения Nb_3Au отжиг приводил наряду с повышением критической температуры к возникновению упорядоченности по 6(c).

По-видимому, необходимо провести для Nb_3Al более подробное исследование причин повышения $T_{кр}$ при отжиге. Можно полагать, что подобные исследования окончательно подтвердят предложенное выше объяснение причин повышения $T_{кр}$ сплавов на основе переходных металлов.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
6 VIII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Е. Алексеевский, Н. В. Агеев, В. Ф. Шамрай, Неорганические материалы, 2, 12, 2156 (1966). ² Н. Е. Алексеевский, Н. В. Агеев и др., Письма ЖЭТФ, 6, 10, 901 (1967). ³ Н. Е. Алексеевский, Н. В. Агеев и др., Письма ЖЭТФ, 9, 1, 28 (1969). ⁴ Н. В. Агеев, Н. Е. Алексеевский, В. Ф. Шамрай, Изв. АН СССР, Металлы, 3, 171 (1970). ⁵ A. Otto, Zs. Phys., 215, № 4, 323 (1968). ⁶ B. T. Matthias, T. H. Geballe et al., Sci., 156, 645 (1967). ⁷ R. H. Willens, T. H. Geballe et al., Solid State Commun., 7, 837 (1969). ⁸ R. D. Blaugher, R. E. Hein et al., J. Low Temperature Phys., 1, 6 (1969).

* Следует, однако, заметить, что исследование теплоемкости (6), по-видимому, исключает такую возможность и для Nb_3Al и для Nb_3Ge .