

## СТРУКТУРНАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ В СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ АМОРФНОЙ СИСТЕМЕ Re—Ta—H

И. В. Золотухин, В. С. Железный, А. А. Лукин,  
А. М. Роцупкин, В. М. Федоров

Изменение аморфной структуры топологического ближнего порядка металлического стекла (МС) до настоящего времени изучалось не только при нагреве [1] или охлаждении [2] от температуры приготовления МС (300 К), но и при наводороживании МС путем его отжига в атмосфере  $H_2$  [3]. Однако в последнем случае из-за побочного влияния отжига нельзя сделать однозначного вывода о характере инициированной водородом структурной релаксации. В отличие от поведения водорода в кристаллической решетке металла, где смещения атомов носят квазиупругий характер, в структурно-неупорядоченной системе часть атомов находится в близких к неустойчивому равновесию положениях [4]. Это может привести к изменению топологического ближнего порядка за счет необратимых смещений атомов и позволяет ожидать реализации новых структурных состояний МС, отличающихся от исходного ненаводороженного состояния.

В настоящей работе применен метод электролитического наводороживания аморфных пленок Re—Ta—H [5], позволяющий изменять концентрацию водорода в образце в изотермических условиях. Сразу же после наводороживания проводились рентгеноструктурные исследования образцов на дифрактометре ДРОН-2.0 методом двукристалльного спектрометра (излучение  $Mo K_\alpha$ ) с использованием графитового монохроматора. Концентрация водорода контролировалась прибором RH-3 фирмы ЛЕСО.

Значения  $T_c$ ,  $(dH_c/dT_c)_{T_c}$ ,  $\rho$ ,  $E$ ,  $R_c$  в аморфном сплаве Re—Ta—H

	Концентрации водорода $x$							
	0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14
$T_c$ , К	7.20	7.31	7.42	7.33	7.21	7.08	7.08	7.05
$(dH_c/dT_c)_{T_c}$	2.03	2.03	1.96	1.90	1.65	1.42	1.51	1.93
$\rho$ , мкОм·см	153	153	154	159	162	166	168	169
$E$ , $10^{-10}$ В/м <sup>2</sup>	6.12	6.29	6.48	6.52	6.82	7.02	7.33	7.65
$R_c$ , А	2.76	2.76	2.76	2.74	2.69	2.66	2.65	2.65

В таблице представлены результаты измерений удельного электропроводности  $\rho$ , температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$ , критического магнитного поля  $H_c$  вблизи  $T_c$  и модуля Юнга  $E$ .

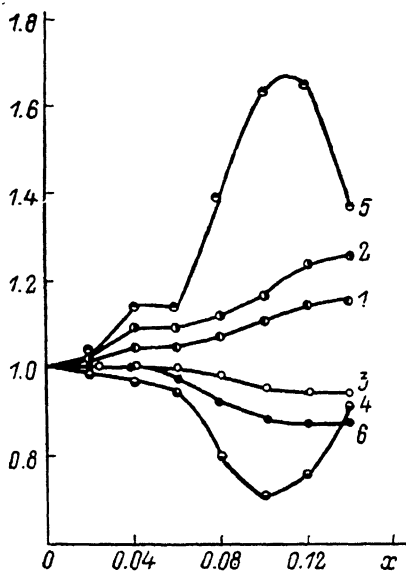
По смещению первого пика функции радиального распределения плотности [6] рассчитывались среднее расстояние между ближайшими соседями  $R_c$  и координационное число  $C$ . По методике, изложенной в [7], рассчитаны температура Дебая  $\Theta_D$ , плотность электронных состояний на поверхности Ферми  $N(0)$ , константа электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$ , средний квадрат матричного элемента  $\langle I^2 \rangle$ , параметр Хопфельда  $\eta = \langle I^2 \rangle N(0)$ . Результаты расчета приведены на рисунке, откуда видно, что в области концентраций водорода ( $0 \leq x \leq 0.04$ ) параметр электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$  почти не изменяется. Наблюдаемый рост  $T_c$  ( $\sim 3\%$ ) здесь можно связать только с ростом  $\Theta_D$ . Последний объясняется ростом упругого модуля вследствие заполнения водородом свободного объема в МС.

Снижение  $T_c$  при превышении  $x > 0.04$  естественно связать с инициированной водородом структурной релаксацией. В этой области концен-

траций, как показала обработка экспериментальных данных, паблюдаются изменение степени ближнего порядка (уменьшение координационного числа  $\Delta C \approx 1$ ) и резкое изменение в структуре энергетического спектра электронов проводимости, проявляющееся в сильной немонотонной зависимости плотности электронных состояний  $N(0)$  и среднего квадрата матричного элемента  $\langle I^2 \rangle$  от  $x$ . Такое поведение указывает на наличие двух различающихся аморфных состояний (фаз) в МС.

Отметим важное значение электронной концентрации при определении стабильности фаз. Изменение состава исходной фазы путем внедрения водорода приводит к изменению соотношения между числом валентных электронов и числом атомов металла, что в свою очередь влечет за собой изменение свободной энергии.

Рассмотрим изменение плотности состояний электронов  $N(\epsilon)$  в МС при наводороживании исходя из следующих предпосылок: 1) электронная



структура аморфных сплавов вблизи уровня Ферми не отличается фундаментальным образом от таковой для кристаллических сплавов, обладающих сопоставимой с аморфной структурой степенью ближнеатомного упорядочения [8]; 2) наводороживание увеличивает электронную концентрацию в МС, смещая уровень Ферми в сторону больших значений [9].

Для рения, имеющего семь валентных электронов, уровень Ферми проходит вблизи пика плотности состояний [10]. Поэтому при добавлении

Зависимость  $\Theta_D$  (1),  $\eta$  (2),  $N(0)$  (3),  $\lambda$  (4),  $\langle I^2 \rangle$  (5),  $C$  (6) от концентрации водорода  $x$  в аморфном сплаве Re-Ta-H.

Все величины нормированы к исходным параметрам ненаводороженного образца.

электронов в процессе наводороживания происходит резкое падение плотности электронных состояний и быстрый рост энергии всей системы, вследствие чего данная структура становится нестабильной [11]. В этом случае возникают условия для образования другой структуры, обладающей более низким значением свободной энергии. Зависимость  $N(\epsilon)$  для новой фазы должна располагаться выше при том же значении электронной концентрации или, другими словами, то же самое количество электронов разместится в области более низких значений энергии.

Отметим, что средний квадрат матричного элемента электрон-фонового взаимодействия в простой модели «желе» непосредственно выражается через  $N(0)$  [12]

$$\langle I^2 \rangle = 1/[N(0) + q^2/4\pi e^2], \quad (1)$$

где  $q^2$  — порядка величины дебаевского волнового вектора,  $e$  — заряд электрона. Поскольку  $N(0)$  и  $q^2/4\pi e^2$  — величины одного порядка, то, согласно (1), параметр Хопфельда  $\langle I^2 \rangle > N(0)$  является слабой функцией от концентрации водорода. Этот вывод находится в согласии с концентрационной зависимостью параметра Хопфельда (см. рисунок).

Таким образом, нетривиальной зависимостью, требующей объяснения, является только зависимость плотности электронных состояний на поверхности Ферми  $N(0)$  от  $x$ . Положение минимума на кривой  $N(0)$  от  $x$  не совпадает с началом скачка на кривой  $C(x)$ , так как изменение  $R_c$  рентгенографически фиксируется раньше. С увеличением  $x$  появляются зародыши новой фазы с меньшим  $R_c$  (среднее расстояние в старой фазе остается

при этом неизменным), поэтому среднее по образцу  $R_c$ , фиксируемое рентгенографически, монотонно уменьшается. По-иному ведет себя  $N(0)$ . С увеличением концентрации водорода  $N(0)$  в исходной фазе по-прежнему уменьшается, в то время как в новой фазе за счет указанной выше перестройки  $N(\epsilon)$  она увеличивается. Поэтому средняя по образцу  $N(0)$  вначале уменьшается (за счет старой фазы) при наводороживании, а затем увеличивается за счет преобладающего содержания новой фазы.

Наводороживание до концентраций, больших  $\geq 0.14$ , не проводилось, ввиду того что при этой концентрации процесс структурной релаксации практически заканчивается.

Представленные результаты показывают, что концентрационная зависимость исследованных величин, так же как и степень ближнего порядка, различна для МС  $(\text{Re}_{90}\text{Ta}_{10})_{1-x}\text{H}_x$  с  $x > 0.05$  и  $x < 0.10$ . Этот факт отражает наличие двух различных аморфных фаз, и поэтому можно утверждать, что водород стимулирует образование нового аморфного состояния.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Золотухин И. В. Физические свойства аморфных металлических материалов. М.: Металлургия, 1986. 175 с.
- [2] Веркин Б. И., Бенгус В. З., Брауде И. С., Табачникова Е. Д. // ФНТ. 1984. Т. 10. С. 1098—1102.
- [3] Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото Х. Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
- [4] Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975. 432 с.
- [5] Золотухин И. В., Федоров В. М., Железный В. С., Бармин Ю. В. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. № 3. С. 134—136.
- [6] Williams A., Johnson W. L. // J. Non-Cryst. Solids. 1979. V. 34. N 1. P. 121—126.
- [7] Золотухин И. В., Железный В. С., Рудый С. Д., Федоров В. М. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 4. С. 1241—1243.
- [8] Сверхбыстрая закалка жидких сплавов / Под ред. Г. Германа. М.: Металлургия, 1986. 366 с.
- [9] Вонсовский С. В., Изюмов Ю. А., Курмаев Э. З. Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений. М.: Наука, 1977. 283 с.
- [10] Андриевский Р. А., Уманский Я. С. Фазы внедрения. М.: Наука, 1977. 240 с.
- [11] Физическое металловедение / Под ред. Р. У. Кана. М.: Металлургия, 1987. Т. 1. 636 с.
- [12] Де Жен П. Сверхпроводимость металлов и сплавов. М.: Мир, 1968. 280 с.

Воронежский  
политехнический институт  
Воронеж

Поступило в Редакцию  
18 апреля 1988 г.  
В окончательной редакции  
20 сентября 1988 г.

УДК 535.37

Физика твердого тела, том 31, в. 4, 1989  
Solid State Physics, vol. 31, № 4, 1989

## ЭКСИТОННЫЕ И ОСТОВНО-ВАЛЕНТНЫЕ ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛАХ $\text{BaF}_2\text{—LaF}_3$

А. В. Головин, Е. Н. Мельчаков, В. В. Михайлин, П. А. Родный,  
М. А. Терехин

Фторид бария при высокоэнергетическом возбуждении (рентгеновское, гамма-кванты) обладает двумя видами собственного излучения. Полосу рентгенолюминесценции (РЛ) 4.0 эВ с временем высвечивания микросекундного диапазона относят к известному в ионных кристаллах излучению триплетных экситонов [1]. За субнаносекундные коротковолновые полосы люминесценции (5.6 и 6.4 эВ) ответствен, как показали недавние