

УДК 538.945

## ЕЛЕКТРОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ $Nb_{1-x}Se_2Sn_x$ : ВПЛИВ ВИСОКОГО ТИСКУ І ДОПУВАННЯ ОЛОВОМ

О.В. Самойлов, **Д.Д. Балла**, А.А. Завгородній, Р.В. Вовк, М.О. Оболенський

*Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна*

*Україна 61077 м. Харків-77 пл. Свободи 4*

*e-mail: [Ruslan.V.Vovk@univer.kharkov.ua](mailto:Ruslan.V.Vovk@univer.kharkov.ua)*

Надійшла до редакції 28 лютого 2010 р., прийнята до публікації 9 березня 2010 р.

У даній роботі досліджено вплив гідростатичного тиску до 12 кбар на критичні параметри монокристалів  $Nb_{1-x}Se_2Sn_x$  ( $x=0,1$  і  $x=0,15$ ). Показано, що основний внесок в збільшення  $T_c$  під тиском вносить зміна густини станів на рівні Фермі. Встановлено, що при докладанні гідростатичного тиску фононний спектр зміщується у бік високих частот (жорсткішає). Чисельна оцінка температури Дебая узгоджується з даними, отриманими шляхом вимірювання теплоємності монокристалів  $NbSe_2$ . Показано, що зі збільшенням гідростатичного тиску довжина вільного пробігу зростає і  $Nb_{1-x}Se_2Sn_x$  можна розглядати в чистій межі теорії Гінзбурга-Ландау.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** надпровідність, допущання, монокристали  $NbSe_2$ , гідростатичний тиск, довжина вільного пробігу.

## ЭЛЕКТРОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $Nb_{1-x}Se_2Sn_x$ : ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И ДОПИРОВАНИЕ ОЛОВОМ

О.В. Самойлов, **Д.Д. Балла**, А.А. Завгородній, Р.В. Вовк, М.А. Оболенський

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина*

*Украина 61077 г. Харьков-77 пл. Свободы 4*

В настоящей работе исследовано влияние гидростатического давления до 12 кбар на критические параметры монокристаллов  $Nb_{1-x}Se_2Sn_x$  ( $x=0,1$  и  $x=0,15$ ). Показано, что основной вклад в увеличение  $T_c$  под давлением вносит изменение плотности состояний на уровне Ферми. Установлено, что при приложении гидростатического давления фононный спектр смещается в сторону высоких частот (ужесточение спектра). Численная оценка температуры Дебая согласуется с данными, полученными путем измерения теплоемкости монокристаллов  $NbSe_2$ . Показано, что с увеличением гидростатического давления длина свободного пробега возрастает и  $Nb_{1-x}Se_2Sn_x$  можно рассматривать в чистом пределе в теории Гинзбурга-Ландау.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** сверхпроводимость, допирование, монокристаллы  $NbSe_2$ , гидростатическое давление, длина свободного пробега.

## ELECTRORESISTANCE PROPERTIES OF $Nb_{1-x}Se_2Sn_x$ SINGLE CRYSTALS: EFFECT OF HIGH PRESSURE AND DOPING BY TIN

O.B. Samoslov, **D.D. Balla**, A.A. Zavgorodniy, R.V. Vovk, M.A. Obolenskiy

*V.N. Karazin Kharkov National University*

*4, Svoboda sq., 61077, Kharkiv, Ukraine*

In present work effect of hydrostatical pressure up to 12 kbar on the critical parameters of  $Nb_{1-x}Se_2Sn_x$  single crystals ( $x=0,1$  and  $x=0,15$ ) are investigated. It is shown that a basic contribution to the  $T_c$  increasing constraint makes alteration to the closeness of the states at the Fermi level. It is determined that under hydrostatical pressure a phonon spectrum is displaced toward high-frequencies (toughening of spectrum). The numeral estimation of the Debye temperature comports with by information, got by measuring of heat capacity of  $NbSe_2$  single crystals. It is retined that with the increase of hydrostatical pressure mean free path increases and  $Nb_{1-x}Se_2Sn_x$  can examine in a clean limit in the Ginzburga-Landau theory.

**KEYWORDS:** superconductivity, doping,  $NbSe_2$ , single crystals, hydrostatical pressure, mean free path.

Як відомо, новий сплеск цікавості до дослідження шаруватих кристалів дихалькогенідів перехідних металів (ДПМ) виник після відкриття в 1986 році високотемпературної надпровідності [1] у нестехіометричних оксидах, які мають яскраво виражену анізотропію фізичних характеристик. Виявлення подібних фізичних характеристик і відмінних особливостей між низькотемпературними і високотемпературними надпровідниками, пов'язаних з кристалічною будовою і механізмом надпровідності [2] є актуальним завданням фізики твердого тіла. Анізотропія ДПМ, зокрема сполуки  $NbSe_2$ , що має найбільш високу серед ДПМ критичну температуру ( $T_c$ ), може бути істотно посилена [3] шляхом внесення сторонніх атомів або молекул в міжшаровий простір (процес інтеркалювання). Із здатністю цих сполук до інтеркалювання пов'язані надії на реалізацію високотемпературної надпровідності в структурах типу "сендвіч" з екситонним механізмом, запропонованим Гінзбургом [4]. Крім того ДПМ характеризуються наявністю структурного фазового переходу в стан хвилі зарядової густини (ХЗГ). Взаємозв'язок між ХЗГ-переходом і  $T_c$  є предметом інтенсивних теоретичних і експериментальних досліджень [2,3]. При цьому особливе значення набули експериментальні методи, що дозволяють виявити ті структурні параметри надпровідників, які найістотніше впливають на їх надпровідні характеристики і дозволяють визначити емпіричні шляхи підвищення їх критичних параметрів.

Одним з таких найважливіших методів є використання високого гідростатичного тиску [2]. Мета даної роботи – вивчення впливу високого гідростатичного тиску до 12 кбар на електротранспортні властивості у нормальному і надпровідному стані сполуки  $Nb_{1-x}Se_2Sn_x$  при допуванні домішками олова з різною концентрацією.

### МАТЕРІАЛИ І ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ

Монокристалічні зразки отримували по методиці, описаній в [3]. Гідростатичний тиск створювали в автономній камері типу поршень - циліндр з фіксованим зажимом. Середовищем, для передачі тиску, слугувала суміш трансформаторного масла з гасом у співвідношенні 1:1. Тиск вимірювали манганіновим манометром, баричну залежність електроопору якого використовували для оцінки падіння тиску в камері при охолодженні до температури кипіння рідкого азоту. Температуру вимірювали мідь-константановою термопарою при  $T > 50$  К з похибкою 0,05 К, а в області температур 4,2-50 К - вугільним терморезистором типу ТСУ-2 - з похибкою 0,01 К. Вимірювання електроопору проводили стандартним чотириохконтактним методом.

### РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

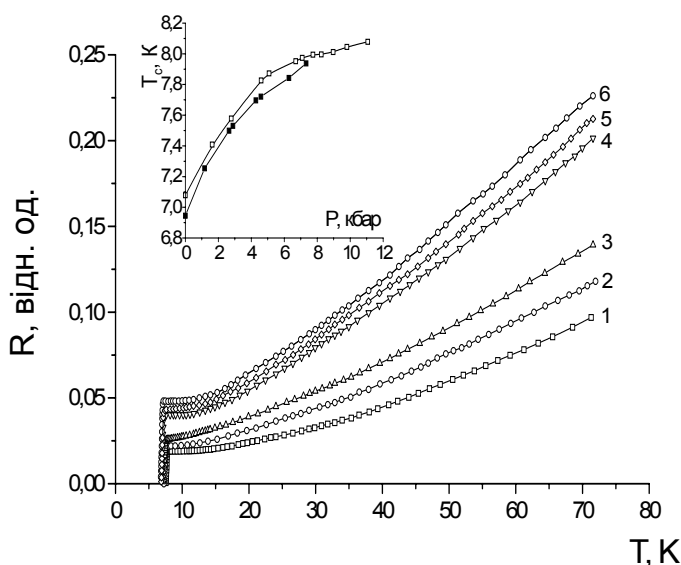


Рис.1. Температурні залежності зведеного електроопору сполук  $Nb_{1-x}Se_2Sn_x$  при  $x = 0,1$  і  $P = 0(1), 4,5 (2), 8,5 (3)$  кбар, при  $x = 0,15$  і  $P = 0(4), 5,7 (5), 12,8(6)$  кбар. На вставці наведені баричні залежності критичної температури при  $x = 0,1$  (світлі символи)  $x = 0,15$  (темні символи).

$$T_c = \frac{\theta_D}{1,45} \exp \left[ -\frac{1,04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0,62\lambda)} \right]. \quad (1)$$

Тут  $\theta_D$  - температура Дебая,  $\mu^*$  - екранований кулонівський псевдопотенціал, що характеризує відштовхування електронів,  $\lambda$  - константа електрон-фононої взаємодії. Величина  $\lambda$ , у свою чергу, залежить від параметрів електронного і фононного спектру металу:

$$\lambda = \frac{N(E_F) \langle I^2 (\vec{k} - \vec{k}') \rangle}{M \theta_D^2}, \quad (2)$$

де  $N(E_F)$  - густина станів на рівні Фермі,  $I$  - усереднений по поверхні Фермі матричний елемент електрон-фононої взаємодії,  $M$  - маса іона.

З формули (2) видно, що з введенням важкої домішки олова  $T_c$  знижується, оскільки:  $\theta_D \sim \frac{1}{\sqrt{M}}$ . Використовуючи значення  $\lambda = 0,81$  і  $\mu^* = 0,1$  [6] можна оцінити температуру Дебая для  $Nb_{1-x}Se_2Sn_x$

при  $P = 0$ , яка складає 175,5 і 177,8 К для  $x=0,1$  і  $x=0,15$ , відповідно. Такі значення  $\theta_D$  добре узгоджуються з даними, отриманими шляхом вимірювання теплоємності [3]. З (1) видно, що температура Дебая зростає зі збільшенням тиску, оскільки збільшується  $T_c$ .

Згідно з (1) залежність  $T_c$  від тиску визначається величинами  $\theta_D$ ,  $N(E_F)$ ,  $\lambda$ ,  $\mu^*$ . Наочніше це видно з формули отриманої для  $T_c$  в теорії БКШ:

$$T_c \sim \theta_D \exp\left(-\frac{1}{N(E_F)V^*}\right) \quad (3)$$

$$\frac{\partial T_c}{\partial P} = \frac{\partial \theta_D}{\partial P} \exp\left(-\frac{1}{NV^*}\right) + \theta_D \exp\left(-\frac{1}{NV^*}\right) \left(-\frac{1}{NV^*}\right)^2 \frac{\partial(NV^*)}{\partial P}.$$

Залежність  $\theta_D$  від тиску наближено може бути отримана з формули Грюнайзена для коефіцієнта об'ємного розширення [7]:

$$\frac{1}{\theta_D} \cdot \frac{\partial \theta_D}{\partial P} = \frac{\alpha V}{C_V}, \quad (4)$$

де  $\alpha$  - коефіцієнт теплового розширення.

З рівняння (4) слідує, що температура Дебая повинна зростати при всесторонньому стисненні. Зростання  $\theta_D$  під дією тиску задовільно пояснює баричне зменшення електричного опору, а також повинне, у свою чергу, приводити до збільшення  $T_c$  (див. формулу 1). Необхідно проте підкреслити, що визначення величини  $\theta_D$  по формулі (1) носить оціночний характер і для  $Nb_{1-x}Se_2Sn_x$  дає значення на порядок менше відповідної зміни  $T_c$ . Таким чином, зміна  $\theta_D$  очевидно не є основним чинником, який визначає залежність  $T_c(P)$ .

Оцінимо зміну густини станів на рівні Фермі під впливом гідростатичного тиску на основі формули Макміллана, записаної у вигляді:

$$T_c = \frac{\langle \omega \rangle}{1,22} \exp\left[-\frac{1,04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0,62\lambda)}\right], \quad (5)$$

де  $\omega$  - усереднена частота фононного спектру [8], у припущенні, що кулонівський потенціал  $\mu^*$  слабо залежить від тиску. Тоді барична залежність  $T_c$  зумовлена середньою частотою фононного спектру і константою електрон-фононної взаємодії  $\lambda$ . Якщо записати  $\lambda$  у вигляді відношення електронного і решітчного чинників:

$$\lambda = \frac{\alpha}{M\langle \omega^2 \rangle}; \alpha = N(E_F)I^2, \quad (6)$$

диференціюючи  $T_c$  по тиску  $P$ , отримаємо наступне співвідношення

$$\frac{d \ln T_c}{dP} = \frac{1}{B} \left\{ \gamma_g + \frac{1,04\lambda}{\lambda - \mu^*(1+0,62\lambda)} - \frac{1,04\lambda(1+\lambda)(1-0,62\lambda)}{[1 - \mu^*(1+0,62\lambda)]^2} \cdot 2\gamma + \frac{d \ln \alpha}{d \ln V} \right\} \quad (7)$$

Тут  $B = -VdP/dV$  - об'ємний модуль, а  $\gamma_g$  - ефективна константа Грюнайзена:

$$\gamma_g = -\frac{d \ln \langle \omega^2 \rangle^{1/2}}{d \ln V} \quad (8)$$

Для оцінки останнього доданку у формулі (7) використаємо експериментальні дані  $dT/dP$  і  $B$ , і, оскільки,  $\gamma_g$  не може бути прямо отримана з експерименту - табульовані значеннями  $\gamma_g$  [8]. Отримані результати приведені у таблиці.

Таблиця. Баричні похідні сполуки  $Nb_{1-x}Se_2Sn_x$ .

сполука	0 < P < 3 кбар		3 < P < 12 кбар	
	dT/dP, К.кбар <sup>-1</sup>	dlna/dV, м <sup>-3</sup>	dT/dP, К.кбар <sup>-1</sup>	dlna/dV, м <sup>-3</sup>
Nb <sub>0,9</sub> Se <sub>0,1</sub> Sn <sub>0,1</sub>	0,2	19	0,04	3,7
Nb <sub>0,85</sub> Se <sub>2</sub> Sn <sub>0,1</sub>	0,22	20	0,08	7

З таблиці видно, що відносна зміна густини станів на рівні Фермі дуже сильно змінюється в області тиску до 3 кбар, що очевидно і зумовлює швидке зростання  $T_c$  при докладанні гідростатичного тиску до 3 кбар. В області тиску 3 < P < 12 кбар відносна величина зміни густини станів зменшується і зростання  $T_c$  сповільнюється. Таким чином зростання  $T_c$  в основному визначається зміною щільності станів на рівні Фермі, а зміна фононного спектру відіграє незначну роль. При цьому фононний спектр «жорсткішає».

Використовуючи формулу Ліфшица для електропровідності [9] можна знайти довжину вільного пробігу і оцінити як вона змінюється під впливом тиску:

$$l \sim 1,27 \cdot 10^4 [\rho n^{2/3} (S/S_F)]^{-1} \quad (9)$$

де  $l$  - довжина вільного пробігу,  $\rho$  - залишковий опір,  $n$  - густина носіїв,  $S/S_F$  - відношення площі дійсної поверхні Фермі до поверхні Фермі вільного електронного газу. Розрахунки виконані у припущенні, що введення домішки олова не змінює істотним чином концентрацію носіїв і площу Фермі-поверхні [9].

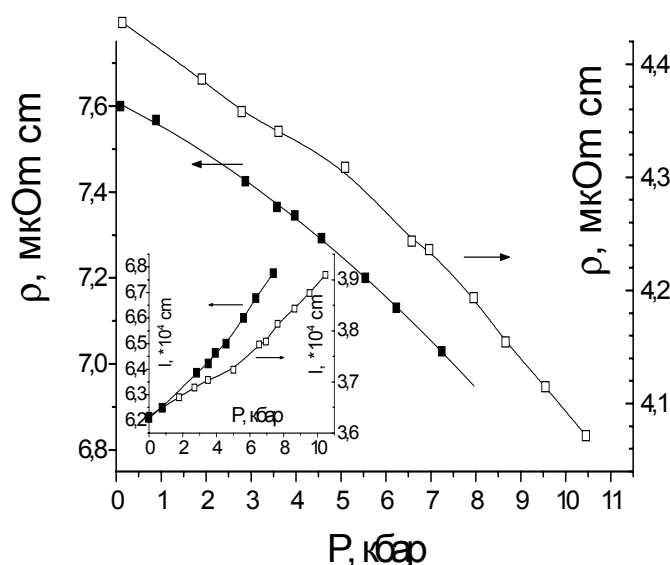


Рис. 2. Барична залежність залишкового електроопору для  $Nb_{0,85}Se_2Sn_{0,15}$  і  $Nb_{0,9}Se_2Sn_{0,10}$  - світлі і темні символи, відповідно. На вставці показані баричні залежності довжини вільного пробігу. Позначення на вставці відповідають позначенням на рисунку.

сполуку  $Nb_{1-x}Se_2Sn_x$  вносить зміна густини станів на рівні Фермі. При цьому фононний спектр зміщується в бік високих частот (жорсткішає). Довжина вільного пробігу носіїв зі збільшенням прикладеного тиску зростає, що дозволяє розглядати сполуку  $Nb_{1-x}Se_2Sn_x$  у чистій межі теорії Гінзбурга-Ландау.

Зміна залишкового електроопору під впливом гідростатичного тиску є наслідком зміни довжини вільного пробігу при незмінному значенні добутку  $\rho n^{2/3}(S/S_F)$ . Величина  $\rho n^{2/3}(S/S_F)$  визначена в [10] і дорівнює  $4-6 \cdot 10^{14}$ . Результати обчислень  $l(P)$  показані на рис.2. Якщо порівняти довжину вільного пробігу з довжиною когерентності  $\xi$  в теорії Гінзбурга-Ландау [11] можна бачити, що  $l > \xi$  і  $Nb_{1-x}Se_2Sn_x$  можна розглядати в "чистій" межі. При цьому його "чистота" збільшується по мірі зростання величини гідростатичного тиску.

## ВИСНОВКИ

Особливості поведінки залежностей  $R(T)$  у сполуки  $Nb_{1-x}Se_2Sn_x$ , пов'язані з виникненням ХЗГ-переходу, відсутні для всіх досліджених концентрацій домішок олова. Це свідчить про те, що ХЗГ-перехід в досліджених зразках або повністю відсутній, або в значній мірі пригнічений, і, таким чином, вплив його на температуру надпровідного переходу позначатися не повинен. Основний внесок у збільшення  $T_c$  при дії високого гідростатичного тиску на

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Bednorz J.G. and Muller K.A. Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system // Z. Phys. B. - 1986. -Vol.64, №2. -P.189-193.
2. Johannes M.D., Mazin I.I., and Howells C.A. Fermi-surface nesting and the origin of the charge-density wave in NbSe2 // Phys. Rev. B. - 2006. - Vol.73. - P. 205102-205108.
3. Оболенский М.А. Сверхпроводимость в квазидвумерных системах // Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, Харьков, 1993.
4. Проблема высокотемпературной сверхпроводимости /Под редакцией Гинзбурга В.Л., Киржица Д.А. - М.: Изд. Наука, 1977. - С. 243-245.
5. McMillan W.L. Transition temperature of strong-coupled superconductors // Phys. Rev. -1968. - Vol.167, №2. - P.331-344.
6. Чашка Х.Б., Белецкий Е.И., Оболенский М.А. Влияние одноосного давления на критические параметры диселенида ниобия с примесью олова // ФНТ. -1991. -Т.17, №7. - С.833-840.
7. Рябинин Ю.Н., Родионов К.П., Алексеев Е.С. Некоторые представления о поведении твердых тел под давлением // ЖТФ. -1964. - Т.34, вып. 11.- С. 1913-1932.
8. Вонсовский С.В., Изюмов Ю.А., Курмаев Э.З. Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений. - М.: Наука, 1977. - 383с.
9. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая Физика, часть 1. - М.: Наука, 1976. - 448с.
10. Prober D.E., Schwall R.E., Beasley H.R. Upper critical fields and reduced dimensionality of the superconducting layered compounds // Phys. Rev. B. - 1980. - Vol.21, №7. - 1980. - P.2717-2733.
11. Шмидт В.В. Введение в физику сверхпроводников. - М.: Наука, 2000. - 322с.