

Сверхпроводимость массивных образцов молибдена с карбидизированной поверхностью

М.О. Дзюба, Ю.Н. Цзян, О.Г. Шевченко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: chiang@ilt.kharkov.ua*

А.В. Семенов, В.Ф. Хирный

*Научно-технологический комплекс «Институт монокристаллов» НАН Украины
пр. Ленина, 60, г. Харьков, 61072, Украина*

Статья поступила в редакцию 26 мая 2010 г.

Представлены результаты исследования сверхпроводящих свойств карбида молибдена, синтезированного в приповерхностном слое массивного молибдена по оригинальной технологии: путем внедрения углерода в поверхностный слой молибдена с помощью ионно-плазменной бомбардировки поверхности металлического молибдена ионами углерода и кремния. Изучена эволюция характера сверхпроводящего перехода по температуре сопротивления образцов с карбидизированной поверхностью в зависимости от толщины и сплошности слоя карбида. Показано, что обобщенные по всем образцам параметры сверхпроводящего перехода указывают на мозаично-островковую структуру образующихся по предложенной технологии слоев карбида и связанную с такой структурой неоднородную сверхпроводимость. Основной вклад в размытие сверхпроводящего перехода в этих условиях может вносить затягивание потенциала на N–S границах между нормальным молибденом и кластерами карбида.

Представлено результати дослідження надпровідних властивостей карбиду молибдену, синтезованого в приповерхневому шарі масивного молибдену за оригінальною технологією: шляхом впровадження вуглецю в поверхневий шар молибдену за допомогою іонно-плазмового бомбардування поверхні металічного молибдену іонами вуглецю і кремнію. Вивчено еволюцію характеру надпровідного переходу по температурі опору зразків з карбідизованою поверхнею залежно від товщини та суцільності шару карбиду. Показано, що узагальнені за всіма зразками параметри надпровідного переходу вказують на мозаїчно-острівцеву структуру шарів карбиду, що утворюються за запропонованою технологією, та пов'язану з такою структурою неоднорідну надпровідність. Основний внесок у розмиття надпровідного переходу у цих умовах може вносити затягування потенціалу на N–S межах між нормальним молибденом та кластерами карбиду.

PACS: 72.80.Ga Соединения переходных металлов;
74.25.F- Транспортные свойства;
74.62.Vf Влияние синтеза материалов, кристаллической структуры и химического строения.

Ключевые слова: сверхпроводящий переход, ионно-плазменная бомбардировка, карбид молибдена.

Введение

На протяжении вот уже 80 лет с момента обнаружения Мейсснером и Францем сверхпроводимости у карбидов и нитридов переходных металлов [1] работы, посвященные этому явлению в неметаллических соединениях, как экспериментальные, так и теоретические, продолжают регулярно появляться. Этот устойчивый интерес к явлению сверхпроводимости, как и к

другим замечательным, в частности, химическим свойствам указанных соединений, свидетельствует, помимо прочего, о том, что проблемы, связанные с природой сверхпроводящей корреляции электронов даже в таких простейших гибридных системах, как бинарные соединения, все еще остаются актуальными. Это объясняется тем, что даже в таких системах поведение электронов коррелируется множеством факто-

ров, а степень влияния каждого из них оказывается зависящей от особенностей той технологии, которая была применена для приготовления конкретных образцов. Об этом свидетельствуют часто наблюдаемые немонаофазность, метастабильность и нестехиометричность конечных продуктов, характерные для большинства гибридных компаундов, в том числе и для карбидов и нитридов [2,3]. Однако, несмотря на вызванную этим трудность сопоставления результатов, получаемых в разных экспериментах, общее представление о факторах, управляющих сверхпроводящим поведением электронов в многокомпонентных соединениях, в том числе и бинарных, сложилось. Это особенности кристаллической структуры (симметрия и анизотропия обменных взаимодействий между подрешетками), степень заполнения внешних оболочек атомов переходных металлов (валентность), внутриионное и межиионное $s-d$ взаимодействие (гибридизация) и степень беспорядка (отклонение от стехиометрии) [3].

Здесь представлены результаты исследований сверхпроводящих свойств карбида молибдена, синтезированного в приповерхностном слое массивного молибдена по оригинальной технологии — путем внедрения углерода в поверхностный слой молибдена с помощью ионно-плазменной бомбардировки поверхности металлического молибдена ионами углерода и кремния. Данная технология карбидизации, приводящая к появлению у массивных образцов переходного металла сверхпроводящих свойств, насколько нам известно, применена впервые: ранее изучалось проявление сверхпроводимости либо в гомогенных карбидных пленках, полученных одновременным осаждением переходного металла и углерода на чужеродные подложки, либо в объемно-карбидизированных образцах, полученных с помощью твердотельного синтеза спеканием под давлением (порошковая технология).

Приготовление образцов Мо с поверхностным слоем Мо–С

Суть нашего метода приготовления образцов заключается в управляемом осаждении потока низкоэнергетичных ионов углерода и кремния на металлическую подложку в высоком вакууме ($<10^{-4}$ Па) с помощью ионно-плазменной системы, разработанной для получения пленок карбида кремния [4,5]. Поток ионов генерировался модифицированным плазменным дуговым источником ионов с катодом из карбида кремния. Энергия ионов задавалась постоянным потенциалом смещения на подложке. Подвижность атомов углерода и кремния на подложке обеспечивалась за счет кинетической энергии ускоренных ионов и температуры подложки. Подложка независимо контролируется подогревалась резистивным нагревателем. Бомбардировка ионами, как радиационно-стимулирую-

щий процесс, значительно ускоряет процессы диффузии углерода в молибден, приводящей, как выяснилось, к образованию карбида молибдена. Управление процессом синтеза слоев Мо–С осуществляли точным заданием энергии осаждаемых ионов и температуры подложки. Подогретая молибденовая фольга толщиной 0,1 мм подвергалась бомбардировке ионами углерода и кремния с энергией 100 эВ в вакууме 10^{-4} Па. Температуру фольги варьировали от 1200 до 1500 °С. Механизм карбидизации поверхностного слоя молибдена представляется как процесс внедрения ионов углерода в решетку молибдена с последующей диффузией их в результате взаимодействия с соседями, которая играет ключевую роль в формировании приповерхностного слоя карбида [6]. Ионная бомбардировка ускоряет процессы диффузии атомов углерода в молибден и синтеза фаз карбида молибдена МоС и Мо₂С. Наиболее важным параметром является температура подложки. По нашим данным, карбидизация возникает при температурах подложки выше 1200 °С. При этих температурах начинает испаряться кремний, поступающий на подложку, и поэтому не образуется силицид молибдена. Чем выше температура, тем больше область когерентного рассеяния и содержание фаз Мо–С и быстрее уходит кремний. При температурах ниже 1200 °С преимущественно образуется дисилицид молибдена.

Процесс карбидизации велся таким образом, чтобы слой карбида на поверхности молибденовой подложки имел переменную толщину на значительных протяженностях порядка 20–30 мм, чтобы на поверхности образца могло поместиться несколько пар потенциальных контактов для измерений 4-контактным dc -методом сразу нескольких участков образца достаточной протяженности, что позволяет, помимо прочего, оценить применимость нашей технологии к возможности карбидизации больших поверхностей молибдена. Внизу рис. 1 дано схематическое изображение образцов, геометрические параметры которых обозначены следующим образом: L — длина, W — ширина, a, \dots, d — расстояния между точками приварки медных проволок в ряду последовательных вдоль L пар потенциальных выводов. Подложка представляла собой поликристаллическую молибденовую фольгу толщиной 100 мкм. После карбидизации ее поверхности указанным выше способом, в результате чего образовывался поверхностный слой карбида с переменной вдоль L толщиной t в интервале, как показали оценки (см. ниже), 3–30 мкм, из карбидизированной подложки вырезали образцы и приваривали контакты, схема расположения которых приведена внизу рис. 1. Потенциальные контакты, образующие пару a , охватывали либо полностью (Мо–С(1)), либо частично (Мо–С(2)) некарбидизированную область образца.

На рис. 1 показан вид сечения карбидизированных образцов по линии $e-e$ на участке b образца Мо–С(2),

**Эксперимент: резистивные переходы
в сверхпроводящее состояние**

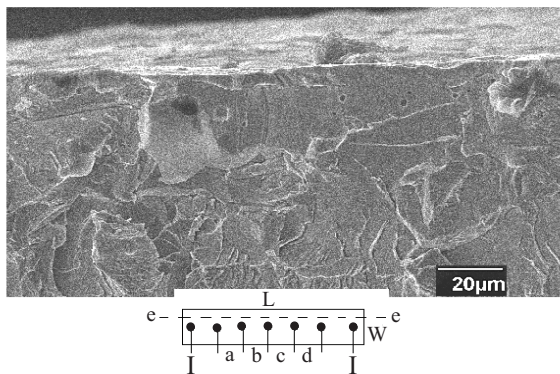


Рис. 1. Поперечное сечение *e-e* (см. внизу) образцов молибдена с карбидизированной поверхностью. Внизу — схематическое изображение образцов шириной *W* и буквенная нумерация пар потенциальных контактов на длине *L* образцов.

снятый растровым электронным микроскопом. Видно, что карбидизированный слой ничем не выделен на общем фоне структуры молибдена, хотя выбранного разрешения достаточно для визуализации каких-либо полиэдрических искажений, если бы таковые имели место в слоях карбида толщиной вплоть до 5 мкм, как следует из масштаба, приведенного на изображении. Тем не менее химический и рентгеновский анализы карбидизированного молибдена показали наличие в приповерхностном слое образцов обеих фаз карбида, α MoC и α Mo₂C, с преобладанием последней (рис. 2). Возможно, структура слоя близка к микроскопической модели в виде совокупности нанокристаллов MoC и Mo₂C, с межграничными областями из разупорядоченных фаз при избытке углерода.

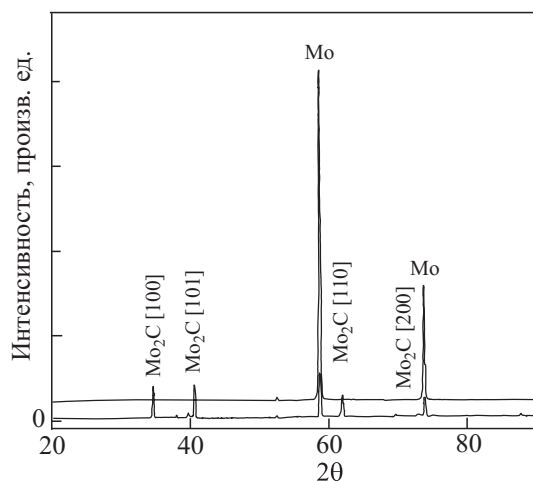


Рис. 2. Дифракционные рентгенограммы образцов некарбидизированного молибдена и молибдена после обработки его поверхности ионами углерода.

Наиболее убедительным свидетельством образования карбидных фаз на поверхности молибдена, обработанной углеродом по нашей технологии, явилось сверхпроводящее поведение образцов при температурах, в несколько раз превышающих возможную температуру сверхпроводящего перехода элементарного молибдена $T_c^{Mo} \approx 0,92$ К. На рис. 3 показано температурное поведение сопротивления в единицах «сопротивление на квадрат» $R_{\square} \equiv \rho / t$ (ρ , t — эквивалентное удельное сопротивление бисистемы Mo/Mo-C и ее толщина) образца Mo-C(1) длиной $L = 30$ мм и шириной $W = 7,3$ мм в границах потенциальных контактов (см. схему образца внизу рис. 1), разнесенных на расстояния: $a = 5,45$ мм; $b = 4,85$ мм; $c = 3,85$ мм; $d = 4,9$ мм, а на рис. 4 температурные зависимости R_{\square} образца Mo-C(2) с геометрическими параметрами $L = 30$ мм; $W = 5,9$ мм; $a = 3,75$ мм; $b = 3,2$ мм; $c = 4,2$ мм; $d = 3,0$ мм.

Для исследования зависимости характера сверхпроводящего перехода карбидизированных образцов Mo от магнитного поля приготавливали образцы уменьшенных размеров по ширине из тех же образцов путем разрезания последних вдоль длины так, чтобы они вместе с выводами могли помещаться внутри канала диаметром 5 мм небольшого сверхпроводящего соленоида с максимальным полем порядка 1кЭ. На рис. 5 приведены зависимости сопротивления карбидизированных образцов от магнитного поля при двух температурах: на 0,3–0,4 К ниже критической и вблизи кри-

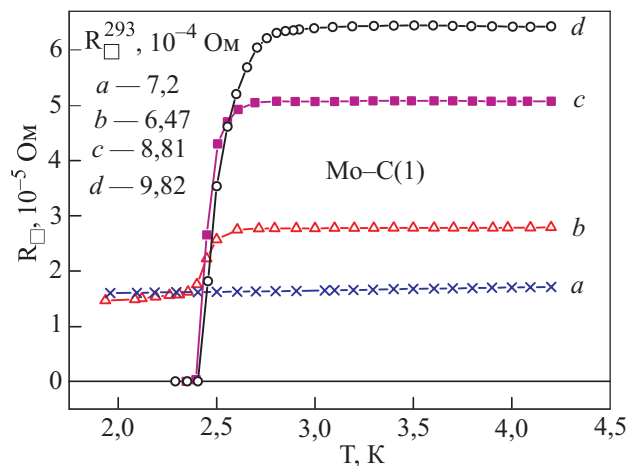


Рис. 3: Эволюция сверхпроводящего перехода по температуре сопротивления образца Mo-C(1) в зависимости от эффективности карбидизации поверхности молибдена: ненауглероженная область (*a*); области образца с различной толщиной и сплошностью карбидизированного слоя молибдена у его поверхности (*b*, *c*, *d*). Значения R_{\square} при комнатной температуре для этих же областей приведены на рисунке.

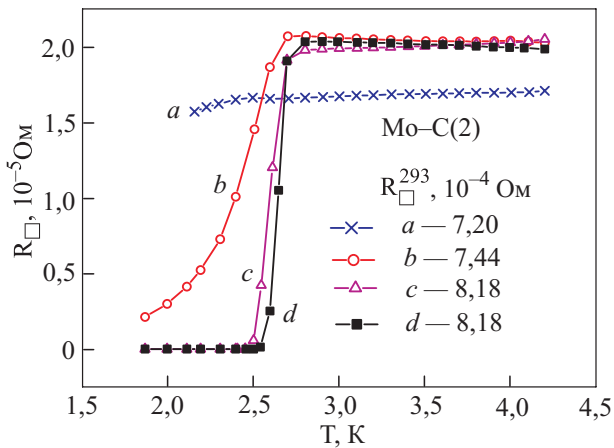


Рис. 4. Эволюция температурного перехода из нормально проводящего в сверхпроводящее состояние образца Mo-C(2) в зависимости от эффективности карбидизации поверхности молибдена в единицах «сопротивление на квадрат» R_{\square} : ненауглероженная область (a); области образца с различной толщиной и сплошностью карбидизированного слоя молибдена у его поверхности (b, c, d). Значения R_{\square} для этих же областей при комнатной температуре приведены на рисунке.

тической. Все измерения сопротивления проводили четырехконтактным методом при постоянном токе с помощью сверхпроводящего коммутатора чувствительностью до 10^{-11} В.

Обсуждение: NS границы и граничное сопротивление

Вид температурного перехода проводимости системы из нормального состояния в сверхпроводящее и его положение на температурной шкале, как известно, содержат весьма обширную информацию относительно электронных свойств системы. Так, величина критиче-

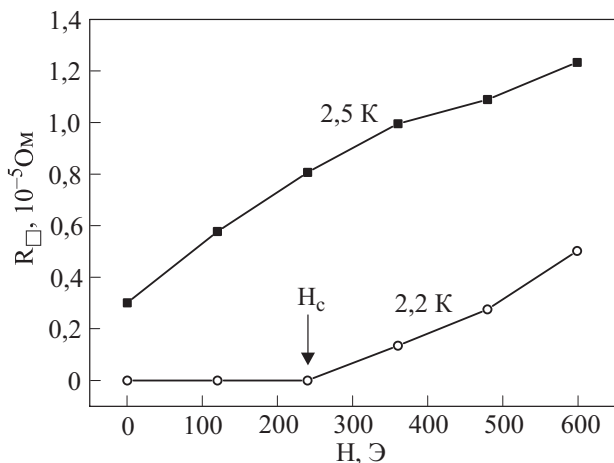


Рис. 5. Типичные зависимости сопротивления карбидизированных участков изученных образцов молибдена от магнитного поля при температурах, близких к критической.

ской температуры T_c позволяет судить не только о характере электрон-фононного взаимодействия в системе и энергиях возбуждений, обуславливающих спаривание электронов, но и о типе кристаллографической фазы, в рамках которой реализуется такая величина. В частности, сверхпроводящие свойства (T_c) молибденовых карбидов сильно зависят от типа кристаллографической структуры, две из которых кубической симметрии являются монокридами α MoC и η MoC, а две — карбидами димолибдена гексагональной модификации α Mo₂C и β Mo₂C [2]. Другую характеристику перехода — его температурную ширину — чаще всего связывают с флуктуационными и вихревыми явлениями в системе и ее размерностью [7,8], а предкритическое (низкотемпературное) поведение проводимости — со степенью беспорядка, вносимого упругими и неупругими рассеивателями [9,10]. Кроме того, вид температурных кривых сопротивления до и после перехода слоя карбида в сверхпроводящее состояние позволяет судить, как будет видно, о сплошности этого слоя. Так, остаточное сопротивление после перехода на участке b образца Mo-C(1) (рис. 3) свидетельствует о несплошной (островковой) структуре слоя карбида, а кривая a на рис. 4 — о слабых следах карбида на участке a образца Mo-C(2). В общем, вид температурных кривых для разных участков образцов и разных образцов указывает, скорее, на мозаично-островковую, чем на сплошную однородную структуру карбидного слоя.

Изучение карбидов молибдена показало, что удельное сопротивление известных фаз карбидов, $\rho^{(Mo-C)}$, составляет примерно 80–90 мкОм·см [3], что не менее чем на порядок выше удельного сопротивления чистого молибдена, $\rho^{(Mo)} = 7,2$ мкОм·см (из наших данных для Mo, приведенных на вставках к рис. 3 и 4 для $t_a^{(Mo)} = 0,1$ мм и комнатной температуры). Таким образом, можно было ожидать, что появление высокоомного карбидизированного слоя под поверхностью молибдена приведет к увеличению нормального сопротивления образцов ввиду сокращения толщины (уменьшения сечения) низкоомной части молибденовой подложки на толщину высокоомного карбидизированного слоя в предположении сплошности (однородности) слоя карбида. Действительно, в этом случае, согласно теории цепей, полное сопротивление участка i образца R_i^{\parallel} как сопротивление, получаемое при параллельном соединении сопротивлений отдельных слоев на этом участке, в единицах R_{\square} есть:

$$R_{\square(i)}^{\parallel} = \rho^{(Mo)} / \left[t_0^{(Mo)} - t_i^{(Mo-C)} \left(1 - \frac{\rho^{(Mo)}}{\rho^{(Mo-C)}} \right) \right], \quad (1)$$

где $t_0^{(Mo)}$ — исходная толщина молибденовой подложки. Видно, что появление на карбидизированных участках молибдена слоя толщиной $t_i^{(Mo-C)} \neq 0$ в условиях $\rho^{(Mo-C)} > \rho^{(Mo)}$ должно сопровождаться увели-

чением полного сопротивления и, соответственно, «сопротивления на квадрат» этих участков по сравнению с их значениями до карбидизации, как и наблюдалось в эксперименте: $R_{\square(i)}^{\parallel} > R_{\square}^{(Mo)} \equiv \rho^{(Mo)} / t_0^{(Mo)}$ (см. рис. 3, 4). Таким образом, в предположении $(\rho^{Mo} / \rho^{Mo-C}) \ll 1$ для участков $i = a-d$ образцов, для которых были измерены значения R_{\square} до и после карбидизации, и гомогенности слоя карбида представлялась возможность с достаточной точностью оценить толщины этого слоя $t_i^{(Mo-C)}$:

$$t_i^{(Mo-C)} \approx t_{0(a)}^{(Mo)} \left(1 - \frac{R_{\square}^{(Mo)}}{R_{\square(i)}^{\parallel}} \right). \quad (2)$$

В таблице 1 суммированы оценки толщин слоя карбида на участках i образцов по данным R_{\square} , измеренным при комнатной (см. вставки к рис. 3 и 4) и гелиевой температурах. Фактически данные, приведенные в таблице, следует рассматривать как относящиеся к восьми образцам по числу независимых пар потенциальных контактов.

Таблица 1. Толщины слоя карбида молибдена на молибдене на участках $a-d$ (см. рис. 1) образцов при комнатной и гелиевой температурах

Образцы	T, K	$t_a^{(Mo-C)},$ мкм	$t_b^{(Mo-C)},$ мкм	$t_c^{(Mo-C)},$ мкм	$t_d^{(Mo-C)},$ мкм
Mo-C(1)	300	0	Острова	18,3	26,7
	4,2			70	75,6
Mo-C(2)	300	0	3,2	12	12
	4,2			25	25

Сравнивая значения R_{\square} при комнатной и гелиевых температурах, можно видеть, что изменения R_{\square} для чистого Mo намного существеннее (почти в 50 раз), чем $R_{\square(i)}^{\parallel}$ для карбидизированных участков (примерно в 15 раз). Если предположить, что это связано только с изменением удельных сопротивлений параллельных слоев, то поскольку неравенство $(\rho^{Mo} / \rho^{Mo-C}) \ll 1$, а с ним и приближение (2) для гелиевых температур останутся в силе, то это вступает в противоречие с получающимися из (2) изменениями толщин, чересчур большими, не менее чем в два раза превышающими значения толщин слоев карбида, оцененные для 300 К. Мы иллюстрируем это обстоятельство данными табл. 1, где приведены значения толщин, вытекающие из формулы (2) для параллельно соединенных слоев в предположении их гомогенности и данных R_{\square} на рис. 3 и 4 для комнатных и гелиевых температур.

Вообще говоря, причиной сильного изменения R_{\square} образцов (но не различия в изменении R_{\square}^{Mo} и $R_{\square(i)}^{\parallel}$) при понижении температуры могло бы быть низкотемпературное упорядочение исходной структуры карбида как структуры мартенситного типа (твердого раствора внедрения углерода в Mo), образующейся в процессе высо-

котемпературной карбидизации в некотором фиксированном по толщине поверхностном слое молибдена.

Однако в любом случае, пока выполнено условие $(\rho^{Mo} / \rho^{Mo-C}) \ll 1$, независимо от характера изменения проводимости слоя карбида при изменении (например, уменьшении) температуры, температурное поведение сопротивления образца как общего сопротивления параллельно соединенных слоев карбида и чистого молибдена $R_{\square(i)}^{\parallel}$ должно строго соответствовать поведению (уменьшению при уменьшении температуры) сопротивления некарбидизированного молибдена R_{\square}^{Mo} , т.е. с достаточной точностью должно, например, выполняться условие

$$\frac{R_{\square(i)}^{\parallel}(300 K)}{R_{\square(i)}^{\parallel}(4,2 K)} \geq \frac{R_{\square}^{Mo}(300 K)}{R_{\square}^{Mo}(4,2 K)},$$

в то время как для всех образцов и участков имело место

$$\frac{R_{\square(i)}^{\parallel}(300 K)}{R_{\square(i)}^{\parallel}(4,2 K)} (\approx 15) < \frac{R_{\square}^{Mo}(300 K)}{R_{\square}^{Mo}(4,2 K)} (\approx 50). \quad (3)$$

Это возможно лишь в условиях мозаично-островковой (кластерной) структуры слоя карбида в виде перемежающихся областей Mo и Mo-C с Mo/Mo-C границами, при $T < T_c^{Mo-C}$ переходящими в NS границы (см. рис. 6). В этом случае

$$R_{\square(i)}^{\parallel} = R_{\square}^{Mo} (R^{Mo-C} + R_b^*) / (R^{Mo} + R^{Mo-C} + R_b^*),$$

где R_b^* — суммарное сопротивление границ Mo/Mo-C вдоль тока в мозаичном слое карбида на участке i , откуда получим

$$\frac{R_{\square(i)}^{\parallel}(300 K)}{R_{\square(i)}^{\parallel}(4,2 K)} = \frac{R_{\square}^{Mo}(300 K)}{R_{\square}^{Mo}(4,2 K)} \frac{1 + R_b^* / R^{Mo-C}(300 K)}{1 + R_b^* / R^{Mo-C}(4,2 K)}. \quad (4)$$

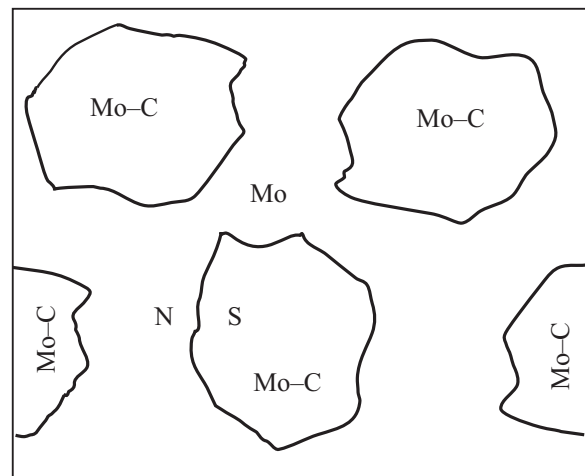


Рис. 6. Модель мозаично-островковой структуры карбидизированного слоя молибдена с NS границами.

Величина $\gamma = [R_b^* / R^{\text{Mo-C}}(4,2 \text{ К}; 300 \text{ К})]^{-1}$ имеет смысл коэффициента прохождения границы в ее N–N состоянии и обычно выражается через безразмерный параметр («высоту барьера») z , отражающий эффективность некоторого обобщенного потенциала отталкивания на границе так, что $\gamma = (1 + z^2)^{-1}$ [11]. Как будет ниже следовать из сравнения теоретических и полученных в эксперименте оценок граничного сопротивления в N–S режиме, разумно положить $\gamma \leq 0,1$ (например, $z \sim 5$). Тогда выражение (4) полностью объясняет неравенство (3) с учетом того, что сопротивление карбидизированного слоя $R^{\text{Mo-C}}$ при понижении T от 300 К до 4,2 К может уменьшаться, как в нашем случае, в 50/15 раз, если карбидизированный слой не является сплошным и перемежается некарбидизированными участками молибдена.

Возвращаясь к рис. 3 и 4 и дифференцируя представленные на них кривые сверхпроводящего перехода, отметим следующие особенности, вытекающие из вида температурных зависимостей первых производных dR_{\square} / dT (рис. 7).

1. T_c слабо зависит от толщины и заключена в узком интервале значений $T_c = 2,44\text{--}2,64 \text{ К}$. Это означает, что отличающиеся почти на порядок толщины изученных слоев карбида много больше длины когерентности и корреляционной длины и соответствуют трехмерной размерности, исключаяющей изменения T_c , связанные с обычным влиянием эффекта близости [12].

2. Кривые перехода содержат два участка с противоположной кривизной, что свидетельствует о вкладе сверхпроводящих флуктуаций в области парапроводимости.

3. Ширина сверхпроводящего перехода (исключая флуктуационную область) одинакова для всех толщин и составляет практически ту же величину, что и величина разброса значений T_c , т.е. около 0,2 К. Это прямо указывает, что наблюдаемое уширение температурного

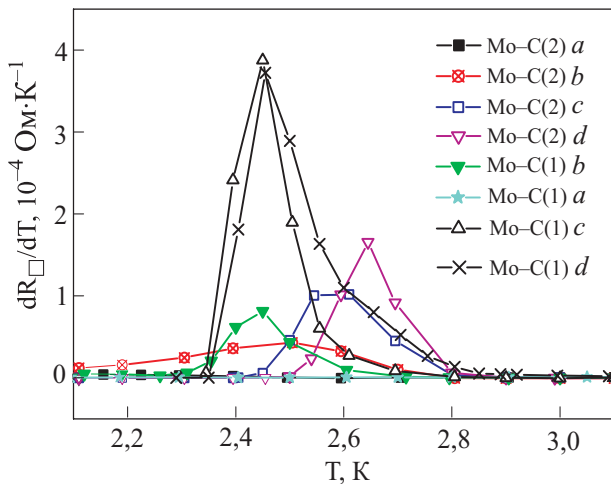


Рис. 7. Первые производные кривых сверхпроводящего перехода, представленных на рис. 3 и 4.

перехода является фундаментальным свойством изученных карбидизированных образцов и, скорее всего, связано с потерей образцами молибдена гомогенности и возникновением в гетерогенных карбидизированных слоях, при переходе карбида в сверхпроводящее состояние, NS границ, изменяющих характер протекания тока. Хорошо известно, что с границами в NS режиме связано проявление таких фундаментальных явлений, как андреевское отражение [13], рассогласование тока пар и тока квазичастиц [11,14,15], изменение сечения рассеяния на примесях из-за квантовой интерференции электронов и андреевски отраженных дырок [16–18].

Проанализируем возможную природу температурного размытия сверхпроводящих переходов, представленных на рис. 3 и 4, в рамках модели на рис. 6. Полагая, что резистивным вкладом эффекта, названного последним,

$$\delta R^{\xi} / R_L \sim l_{el}^L / L, \quad (5)$$

можно пренебречь из-за того, что $L \gg l_{el}^L$ (L — расстояние между потенциальными зондами как масштаб удаления зондов от NS границ; l_{el}^L — длина пробега в нормальных (некарбидизированных) участках молибдена), ограничимся анализом граничного сопротивления, обусловленного конечным вкладом тока квазичастиц в сверхпроводнике (островках карбида в слое) вблизи NS границы — в области, где параметр порядка $\Delta = \Delta(x) < \Delta(\infty) = 1$. Согласно приведенному выше значению $\rho^{\text{Mo-C}}$, длина пробега в карбиде $l_{el}^{\text{Mo-C}} \sim 10^{-2}\text{--}10^{-3} \text{ мкм} \ll \sqrt{A}$, где A — сечение карбидизированного слоя ($\sqrt{A} \sim t_i^{\text{Mo-C}}$). Кроме того, в нашем эксперименте $eV \ll k_B T$. Перечисленные условия являются условиями применимости модели теории граничного сопротивления CESST-НС [14,15], которой и воспользуемся для анализа размытия кривых перехода карбидизированного молибдена. Согласно ей, граничное сопротивление R_b^{NS} (не путать с R_b^*), вызванное затягиванием потенциала V_b^{NS} в приграничную область $\Delta(x)$ сверхпроводника, должно иметь величину порядка

$$R_b^{NS} = V_b^{NS} / I = Y(z, T) R^{\text{Mo-C}}; \quad (6)$$

$$R^{\text{Mo-C}} = \lambda_Q \cdot \rho^{\text{Mo-C}} / A,$$

где λ_Q — расстояние от границы на стороне сверхпроводника (Mo–C), на котором затухает потенциал, возникающий из-за разбаланса заряда между зарядами тока пар и тока независимых квазичастиц, $\rho^{\text{Mo-C}} = 3 / 2e^2 N(0) l_{el}^{\text{Mo-C}} v_F$, $N(0)$ — плотность состояний на спин на ферми-уровне, e — заряд электрона, v_F — ферми-скорость,

$$Y(z, T) = (1 + z^2) \frac{k_B T}{\Delta} \sqrt{\frac{2\pi\Delta}{k_B T}} \exp(-\Delta / k_B T). \quad (7)$$

На рис. 8 показаны наилучшие *fit*-кривые, вычисленные по (6) и (7) (сплошные линии), описывающие экспериментальные сверхпроводящие переходы (точки) и полученные со следующими параметрами: $T_c = 2,7$ К; $z = 5$; $t^{\text{Mo-C}} = 10$ мкм; $\rho^{\text{Mo-C}} = 80$ мкОм·см; $\lambda_Q^b \approx 2$ мкм (для кривой *b* на рис. 4); $\lambda_Q^c \approx 1$ мкм (для кривой *c* на рис. 4). Видно, что фактически единственным параметром, определяющим (причем, весьма критически) вид (размытие) сверхпроводящих переходов (ср. кривые *b* и *c* на рис. 4), является масштаб проникновения потенциала в сверхпроводник λ_Q , величина которого порядка 1 мкм кажется вполне разумной [15].

4. Значение $T_c \approx 2,7$ К ассоциируется с температурой сверхпроводящего перехода β -фазы карбида димолибдена [1,3], хотя химический и рентген-анализ не смогли с уверенностью подтвердить или опровергнуть наличие только указанной фазы карбида. Хотя, без сомнения, она преобладает (рис. 2), но следы монокарбида молибдена также, видимо, присутствуют.

5. Наконец, поведение сверхпроводящего перехода образующегося по нашей технологии карбида молибдена в магнитном поле в области малых полей, приведенное на рис. 5, свидетельствует о том, что оно соответствует поведению трехмерных БКШ сверхпроводников. Действительно, из данных на рис. 5 следует $H_c(2,2 \text{ К}) \approx 250$ Э. Это приводит к оценке $H_c(0) = H_c(T)[1 - (T/T_c)^2]_{2,2\text{К}}^{-1} \approx 4,43H_c(2,2 \text{ К}) \sim 10^3$ Э — типичному значению для сверхпроводников I рода.

3. Заключение

Изучена возможность проявления сверхпроводящих свойств у массивных образцов молибдена толщиной

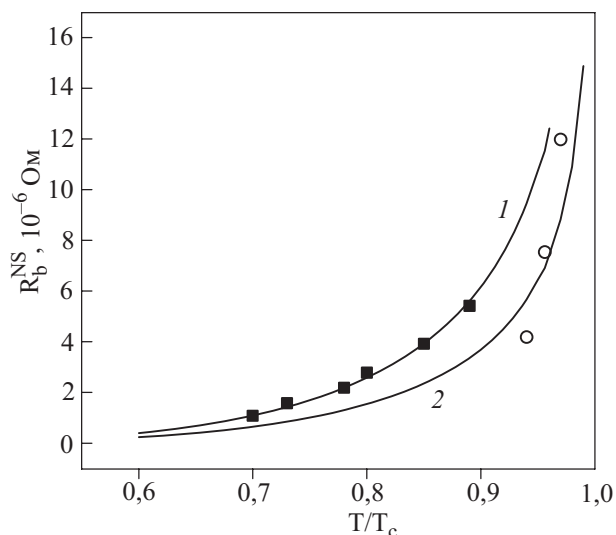


Рис. 8. Рассчитанные по (6) и (7) температурные зависимости граничного сопротивления (сплошные кривые) для области температур сверхпроводящих переходов (рис. 4) на участках *b* (квадраты на кривой 1) и *c* (кружки на кривой 2) образца Мо–С(2).

0,1 мм с поверхностью, подвергнутой карбидизации путем внедрения ионов углерода с помощью ионно-плазменной бомбардировки поверхности ионами углерода и кремния. Образцы карбидизированного таким способом молибдена становились сверхпроводниками при температуре около 2,7 К (по началу перехода), что почти в 3 раза превышает T_c чистого молибдена (0,92 К). Характер сверхпроводящего перехода указывает на реализацию в приповерхностных слоях карбида неоднородной сверхпроводимости. Проанализировано размытие перехода в рамках теории граничного сопротивления и предложенной модели несплошной (мозаичной) структуры поверхностного слоя карбида молибдена с NS границами.

Это позволяет высказать предположение, что в отличие от установленного влияния типа упорядоченной кристаллографической структуры на величину T_c , еще одними из факторов, ограничивающих величину T_c карбида, являются нестехиометричность и поликристалличность (гранульность) фаз, препятствующие образованию монокристаллической структуры типа В1, в которой ожидается реализация оптимальных значений константы электрон-фононного взаимодействия и максимально возможной для этой структуры характеристической температуры фононного спектра, обеспечивающих наблюдение у карбидов молибдена В1 весьма высокой T_c порядка 10 К [19].

1. W. Meissner and H. Franz, *Naturwiss* **18**, 418 (1930).
2. E. Rudy, St. Windish, F.J. Stoick, and J.R. Hoffman, *Trans. Am. Inst. Min. Engrs.* **239**, 1247 (1967).
3. L. Toth, in: *Transition Metal Carbides and Nitrides, Refractory Materials Monographs*, Academic Press, New York (1971) [Л. Тот, *Карбиды и нитриды переходных металлов*, Мир, Москва (1974)].
4. A.V. Semenov, O.G. Tovmachenko, and V.M. Puzikov, *J. Wide Bandgap Mater.* **9**, 139 (2002).
5. A.V. Semenov, A.V. Lopin, and V.M. Puzikov, *Poverhnost, Rentgen., Sinkhrotron. Neutron. Issled.* **9**, 99 (2004).
6. De-Wei Yu, Yi-Hsuen Wu, Rong-Bin Lin, and Rong-Li Lo, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 135004 (2008).
7. M.J. Skocpol and M. Tinkham, *Repts Progr. Phys.* **38**, 1049 (1975).
8. B.I. Halperin and D.R. Nelson, *J. Low Temp. Phys.* **36**, 599 (1979).
9. D.J. Thouless, *Phys. Rep.* **C13**, 93 (1974).
10. В.Ф. Гантмахер, В.Т. Долгополов, *УФН* **178**, 3 (2008).
11. G.E. Blonder, M. Tinkham, and T.M. Klapwijk, *Phys. Rev.* **B25**, 4515 (1982).
12. N.R. Werthamer, *Phys. Rev.* **132**, 2440 (1963).
13. А.Ф. Андреев, *ЖЭТФ* **46**, 182 (1964).
14. J. Clarke, U. Eckern, A. Schmid, G. Schön, and M. Tinkham *Phys. Rev.* **B20**, 3933 (1979).
15. T.Y. Hsiang and J. Clarke, *Phys. Rev.* **B21**, 945 (1980).
16. J. Herath and D. Rainer, *Physica* **C161**, 209 (1989).

17. А.М. Кадигробов, *ФНТ* **19**, 943 (1993) [*Low Temp. Phys.* **19**, 671 (1993)].
18. Ю.Н. Цзян, О.Г. Шевченко, *ЖЭТФ* **113**, 1064 (1998); *ФНТ* **25**, 432 (1999) [*Low Temp. Phys.* **25**, 314 (1999)]; Ю.Н. Цзян, С.Н. Гриценко, О.Г. Шевченко, *ЖЭТФ* **118**, 1426 (2000).
19. L.E. Toth and J. Zbasnik, *Acta Metallurg.* **16**, 1177 (1968).

Superconductivity of bulk molybdenum samples with a carbonized surface

M.O. Dzyuba, Yu.N. Chiang, O.G. Shevchenko, A.V. Semenov, and V.Ph. Khirnyi

The experimental data on superconducting properties of molybdenum carbide, which is synthesized in a sub-surface layer of bulk molybdenum by an original technology, are presented. Molybdenum carbide was obtained by ion-plasma bombardment of the molybdenum surface with carbon and silicon ions. The

temperature evolution of resistive superconducting transition of the samples with a carbonized surface is investigated depending on thickness and continuity of a carbide layer. It is shown that the parameters of superconducting transition generalised over all samples indicate a mosaically-islandlike structure of the carbide layers, which are formed by the proposed technology, and a nonuniform superconductivity, which is connected with such structure. It is found that the basic contribution to the tailing of superconducting transition under these conditions can be brought by a pulling of the potential near the N-S boundaries between N-molybdenum and S-carbide cluster.

PACS: 72.80.Ga Transition-metal compounds;
74.25.F- Transport properties
74.62.Bf Effects of material synthesis, crystal structure, and chemical composition.

Keywords: superconducting transition, ion-plasma bombardment, molybdenum carbide.