

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
Фізичний факультет
Кафедра фізики низьких температур

«Допущено до захисту»
В.о. зав. кафедри фізики
низьких температур
проф. Шкловський В.О. _____
«___» грудня 2024 р.

Оцінка «_____»
Голова ЕК _____
«___» грудня 2024 р.

Здоровко Сергій Сергійович

**Питомий електричний опір
квасікристалів Ti–Zr–Ni в широкій області температур**

Дипломна робота на здобуття освітньо-кваліфікаційного рівня «Магістр» за спеціальністю 104 – фізика та астрономія освітньо - професійної програми – «фізика».

Науковий керівник: кандидат фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізики низьких температур Петренко С. В.

Науковий консультант: кандидат фіз.-мат. наук, провідний науковий співробітник кафедри фізики низьких температур Хаджай Г. Я.

Рецензент: завідуючий відділу мікроконтактної спектроскопії Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б. І. Веркіна НАНУ, кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник Терехов А. В.

АНОТАЦІЯ

Здоровко С. С. Питомий електричний опір квазікристалів Ti–Zr–Ni в широкій області температур. – Рукопис.

Дипломна робота на здобуття освітньо-кваліфікаційного рівня «Магістр» за спеціальністю 104 – «фізика та астрономія». – Харків: Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2024. – 31 с. – Рис. 8. – Таблиць 3.

У роботі вивчено електричний опір ікосаедричних квазікристалів $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ у температурному інтервалі між 0.3 та 300 К у зразках різної якості. У температурному інтервалі 0.3–2 К було досліджено вплив зовнішнього магнітного поля до 16 кОе на надпровідний перехід у цих матеріалах. Температурна залежність опору в області надпровідного переходу виявилася ступінчастою, що пов'язано з наявністю декількох надпровідних квазікристалічних фаз. Температурну залежність H_{c2} апроксимовано в припущенні відсутнього впливу парамагнетизму. Вище надпровідного переходу спостерігається мінімум опору, який пов'язано з наявністю слабкої локалізації електронів при низьких температурах. При ще вищих температурах опір зразків визначається розсіюванням носіїв заряду на дефектах та фононах. Фононний внесок досить малий та може бути апроксимованим співвідношенням Блоха-Грюнайзена.

Ключові слова: квазікристал, фонон, електрон, температура, розсіювання, довжина вільного пробігу, час релаксації, електричний опір, локалізація, друге критичне поле.

ABSTRACT

Zdorovko S. S. Electrical resistivity of Ti–Zr–Ni quasicrystals in the wide temperature region. – Manuscript.

Thesis for the educational qualification level «Master» in speciality 104 – «physics and astronomy». – Kharkiv: V.N. Karazin Kharkiv National University, 2024. – 31 p. – Fig. 8. – Tabl. 3.

The work studied the electrical resistance of icosahedral quasicrystals $\text{Ti}_{41.5}\text{Zr}_{41.5}\text{Ni}_{17}$ in the temperature range between 0.3 and 300 K in samples of different quality. In the temperature range 0.3–2 K, the effect of an external magnetic field of up to 16 kOe on the superconducting transition in these materials was investigated. The temperature dependence of the resistance in the region of the superconducting transition turned out to be stepwise, which is associated with the presence of several superconducting quasicrystalline phases. The temperature dependence of H_{c2} was approximated assuming a significant effect of paramagnetism. Above the superconducting transition, a minimum of resistance is observed, which is associated with the presence of weak localization of electrons at low temperatures. At even higher temperatures, the resistance of the samples is determined by the scattering of charge carriers on defects and phonons. The phonon contribution is quite small, and can be approximated by the Bloch-Grüneisen relation.

Key words: quasicrystal, phonon, electron, temperature, scattering, mean free path, relaxation time, electrical resistance, localization, second critical field.

ЗМІСТ

Вступ	5
1. Електропровідність металів	6
1.1. Модель Друде.....	6
1.2. Правило Маттіссена.....	6
1.3. Розсіювання електронів на фононах.....	8
1.4. Надпровідність металів.....	10
1.5. Квазікристали.....	11
2. Деталі експерименту	13
2.1. Отримання ікосаедричних квазікристалічних зразків Ti–Zr–Ni	13
2.2. Фазовий склад та структура зразків.....	14
2.3. Вимірювання електричного опору зразків.....	14
2.4. Рентгенівські характеристики зразків.....	14
2.5. Склад фаз.....	18
3. Результати, що отримані, та їх обговорення	19
3.3. Температурна залежність електричного опору у нормальному стані.....	19
3.4. Вплив магнітного поля на температуру надпровідного переходу.....	25
ВИСНОВКИ	29
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	30

ВСТУП

Процеси переносу заряду відіграють важливу роль у фізиці твердого тіла. Їх вивчення є одним із основних розділів сучасного матеріалознавства, і відповідні дані безпосередньо використовуються у промисловості. Великий інтерес викликає вплив структурних спотворень на властивості транспорту зарядів у твердих тілах. Це стимулює бурхливий розвиток теорії процесів розсіювання зарядів і ту увагу, яка їй приділяється у різних галузях науки.

Електричний струм – один із видів переносу зарядів, який обмежений саме процесами їх розсіювання на перешкодах різного роду, у першу чергу – коливаннях кристалічної ґратки, дефектах кристалічної структури, а також розсіюванням електронів один на одному.

Експлуатаційні можливості як сучасних, так і новітніх поколінь електронних приладів сильно залежать від матеріалів з певними транспортними властивостями. Особливий акцент припадає у цьому плані на електронну провідність. Вона, як правило, характеризується чутливістю до низки умов, серед яких можуть бути температура, електронне та радіаційне опромінення, зовнішній тиск тощо, так і сама структура матеріалу, з якого складається окремо взята корисна модель.

Відкриття термодинамічно стійких квазікристалічних сплавів високої структурної якості в ікосаедричних та декагональних (тобто десятикутних) системах наприкінці минулого століття відкрило перспективні напрямки у вивченні впливу типу впорядкування на фізичні характеристики цих матеріалів, зокрема на їх транспортні властивості.

Завданням цієї дипломної роботи є вивчення певних механізмів розсіювання електронів в квазікристалах у широкому інтервалі температур, їх інтенсивність та температурний інтервал прояву.

Очевидно, що температура як міра середньої енергії хаотичного руху частинок відіграватиме суттєву роль у формуванні електричного опору провідників. Більш детальну відповідь на питання, яким чином можна прогнозувати температурний хід опору, дає вивчення природи процесів

розсіювання. В твердих тілах складний колективний ансамбль коливань атомів визначає їх електронну провідність. У кристалах, зокрема, одним з основних таких процесів є електрон-фононна взаємодія, де при протіканні струму електрони провідності розсіюються на атомах, що коливаються біля положень рівноваги у кристалічній ґратці. З цієї причини для забезпечення можливості контрольованої зміни опору у провідникових матеріалах потрібно мати інформацію про типи розсіювання та їх взаємодію у конкретному матеріалі.

1. Електричний опір металів

1.1. Модель Друде

На початку 20ого століття розуміння фізики того, як електрони провідності поведуть себе у металах під впливом прикладеного електричного поля, стало суттєво краще після запропонованої моделі Паулем Друде у 1900 році. Застосовуючи кінетичне рівняння Больцмана, вчений зміг отримати наступний вираз для електропровідності [1]:

$$\sigma = \frac{ne_0^2\tau}{m^*} \quad (1)$$

Серед параметрів, що входять до формули (1), фігурує безпосередньо концентрація тих самих електронів провідності n , їх ефективна маса m^* та час релаксації τ (тобто такий час, протягом якого відбувається наступний після першого акт зіткнення електрона з перешкодою у зразку). Узагалі кажучи, параметри n та m^* є структурно-залежними, причому у дуже доброму наближенні їх можна вважати у металах постійними.

1.2. Правило Маттіссена

В залежності від задачі, де розглядаються процеси розсіювання, для подальшого її вирішення доцільно припускати незалежність таких один від одного. В такому випадку загальну ймовірність розсіювання можна виразити як суму ймовірностей окремих розсіювань, за які відповідає певний механізм. Це в

свою чергу означає можливість застосування правила Маттіссена [1], сенс якого полягає у представленні зворотного часу релаксації у вигляді суми зворотних часів релаксації, які описують процес розсіювання за допомогою кожного окремого механізму.

Як наслідок, факт того, що носії заряду розсіюються, й призводить до існування електричного опору у провіднику, $\rho = 1/\sigma$.

$$\rho = \frac{m^*}{ne_0^2} \frac{1}{\tau} = \frac{m^*}{ne_0^2} \frac{v_F}{l}, \quad (2)$$

Параметр l у рівнянні (2) відповідає за середню довжину вільного пробігу носіїв заряду (тобто, електронів), $l = \tau v_F$ (відповідно, параметр v_F є середньою швидкістю електронів); запишемо також наступні співвідношення $\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i}$; $\frac{1}{l} = \sum_i \frac{1}{l_i}$, з яких опосередковано випливає висновок $\rho = \sum_i \rho_i$. Як видно з простих формул, підсумування відбувається за індексом i , що має відношення до певного механізму розсіювання. У цьому місці зовсім не зайвим буде надати наступний коментар: саме вважання того, що механізми розсіювання незалежні один від одного, надає можливість проводити операцію підсумування на вибір або часів релаксації, або довжин вільного пробігу. Отже, правило Маттіссена використовується як певне розумне наближення в рамках описаного підходу.

Будь-який кристал характеризується електричним опором, що у свою чергу можна зручно представити у переважній більшості випадків у вигляді двох компонент, які описуються конкретним механізмом розсіювання. Першим серед таких складових є ідеальний опір (ρ_{id}). Основною причиною, за рахунок якої він виникає у кристалі, є тепловий рух атомів. І в решті-решт залишається розглянути останню компоненту, що буквально називається залишковою компоненту опору (ρ_0). Усілякі порушеннями періодичності кристалічної ґратки змушують електрони провідності скорочувати довжину свого вільного пробігу при взаємодії з такими дефектами. Тобто згідно з правилом Маттіссена загальний опір дорівнює $\rho = \rho_0 + \rho_{id}(T)$. Слушно підкреслити, що найбільший внесок до температурної залежності електричного опору

досконалих металів робить вклад якраз та компонента опору, що відповідає за коливально-тепловий рух атомів, тобто ρ_{id} .

1.3. Розсіювання електронів на фононах

Зробимо низку певних припущень. За умови, коли система таких квазічастинок під впливом зовнішнього електричного поля залишатиметься у рівноважному стані, додатково її можна описати за допомогою функції розподілу Бозе-Ейнштейна, причому енергетичні поверхні мають вигляд сфер, а процеси перекиду майже не відіграють ролі, то у випадку однозонної моделі записується співвідношення Блоха [2]:

$$\rho_{id}(T) = 4\rho(\theta) \left(\frac{T}{\theta}\right)^5 J_5\left(\frac{\theta}{T}\right), \quad (3)$$

де θ – температура Дебая, а інтеграли $J_n(\theta/T)$ мають вигляд:

$$J_n\left(\frac{\theta}{T}\right) = \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^n dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})}. \quad (4)$$

У (3) $\rho(\theta) = \frac{\pi^3 h^3}{4e^2 k} \frac{1}{m_i} \frac{R}{n_a} \frac{1}{\theta}$ (m_i – маса іона; n_a – число вільних електронів на атом; $R = (3\pi^2 n)^{1/3}$ – радіус сфери Фермі, де n – концентрація вільних електронів).

При низьких температурах ($\theta/T \rightarrow \infty$) $J_5(\theta/T) \approx 124.4$, саме тому рівняння Блоха переписується наступним чином

$$\rho_{id}(T) \approx 497.6\rho(\theta) (T/\theta)^5. \quad (5)$$

При високих температурах ($\theta/T \rightarrow 0$) залежність $\rho_{id}(T)$ має перетворюватися на лінійну:

$$\rho_{id}(T) \approx \rho(\theta) \cdot T/\theta. \quad (6)$$

Цікавою, якщо не однією з основних, особливістю температурної залежності опору в металічних кристалах є спостереження якісної зміни розсіювання електронів на фононах. Це означає, що за низьких температур характер розсіювання пружний і тому $\rho(T) \propto (T/\theta)^5$, у той час як в області високих температур в опорі вже спостерігаються процеси пружного розсіювання, де $\rho(T) \propto T$. Як наслідок, співвідношення Блоха-Грюнайзена (3) є

своєрідним «містком» між непружним розсіюванням і пружним, якщо рухатися у бік підвищення температури.

На відміну від звичайних металів, в перехідних металах опір має складніший вигляд. Причиною цього є можливість описання електронів провідності вже не однією, а двома сферичними зонами. В такому випадку мова йде про s -електрони з ефективною масою m_s , а також d -електрони з ефективною масою m_d . В обох випадках за аналогією з моделлю Блоха вважається що функція розподілу фононів Бозе-Ейнштейнівська. Вільсоном було висунуто припущення [2], що за допомогою функції розподілу Фермі-Дірака як раз можна описати d -електрони. У випадку, коли s -електрони переносять заряд, причому збільшується ймовірність їх розсіювання за рахунок d -зони (d -електрони ніякого заряду не переносять), то компонента опору, яка описується електрон-фононною взаємодією, має такий вигляд:

$$\rho_{ep} = A \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \left\{ 2^{-1/3} n^{-2/3} \left(\frac{T}{\theta}\right)^2 J_5\left(\frac{\theta}{T}\right) + \omega_d \frac{m_d}{m_s} \frac{P_{sd}}{P_{ss}} \left[J_3\left(\frac{\theta}{T}\right) - J_3\left(\frac{\theta_E}{T}\right) \right] \right\}, \quad (7)$$

$$\text{де } A = \frac{3}{8} \frac{m_s P_{ss} h^3}{\pi (2m_s)^{1/2} e^2 \mu^2} \text{ та } 4\rho_\theta = A * 2^{-1/3} n^{-2/3}$$

Дамо коментар до наданих співвідношень. Параметр n відповідає за ефективне число носіїв заряду на один атом, ω_d має сенс статистичної ваги, що характеризує d -стани; μ – це хімічний потенціал, що у цьому випадку дорівнює енергії Фермі; параметр θ_E є температурою, за якої енергія фонона, який викликає s - d перехід, мінімальна. Квадрати матричних елементів P_{ss} та P_{sd} фігурують за рахунок того, що фонони викликають появу s - s та s - d переходів. Перший доданок у (7) дає блохівський член, другий доданок дає додаткову частку опору за рахунок s - d переходів [3].

Залишковий опір, ρ_0 , є чутливим до чистоти зразків. Очевидно, що за наявності більшої кількості домішок, особливо у випадку магнітних домішок, величина ρ_0 буде вищою.

Зазначимо, що ті фонони, у яких довжина хвиль більше за довжину вільного пробігу електронів, не можуть ефективно розсіювати електрони [4]. Це

у свою чергу зумовлює насичення температурної залежності опору за високих температурах. З цієї причини інтегрування по фононному спектру відбувається не по всіх частотах, до певної низькочастотної границі. У випадку, коли фононний спектр дебаєвський (4), електрон-фононна взаємодія відсутня за умови $l \leq 2\pi/q_D$, де q_D – дебаївське хвильове число, тобто l не може бути меншою за міжатомну відстань, a . Врешті решт на $\rho(T)$ спостерігається насичення за високих температур. Для одновалентного металу $\rho(l=a) \approx \approx 300 \mu\Omega \cdot \text{см}$.

1.4. Надпровідність металів

У металів при зменшенні температури електричний опір монотонно зменшується. При подальшому зниженні температури в області низьких або наднизьких температур (в залежності від структури та типу атомів, з яких складається метал) спостерігається різке спадання опору до нуля. Таке незвичне явище отримало назву надпровідності; воно починає з'являтися нижче певної критичної температури T_c , яка для кожного металу унікальна [5, 6].

На початку 20ого століття йшов інтенсивний розвиток фізики як науки, однак спроби одразу пояснити надпровідність, що вперше відкрили в 1911 р. в Лейденському університеті, заходили у глухий кут. Тим не менш, за таку роботу група нідерландського вченого Гейке Камерлінга-Оннеса була нагороджена Нобелівською премією. У 1933 р. німецькі вчені Мейснер та Оксенфельд шляхом багатьох дослідів показали, що нульовий опір є необхідним, але недостатнім критерієм надпровідності. Разом з цим має спостерігатися також явище ідеального діаманетизму, тобто швидкого затухання магнітного поля в надпровіднику. У наступні приблизно 30 років стало зрозуміло, що на мікроскопічному рівні відповідальність за бездисипативний перенос заряду у речовинах несуть пари електронів з протилежно направленими спінами. За передові ідеї в галузі надпровідності у 1957 р. колективу вчених, до якого входили Джон Бардін, Леон Купер та Джон

Роберт Шріффер, було присуджено Нобелівську премію. Добре відома класична теорія надпровідності в якості назви носить перші літери прізвищ вчених, а саме БКШ.

Як відомо, немає жодних принципових заборон на існування високих критичних температур. Наразі найвищі $T_c \sim 133 \text{ K}$ за атмосферного тиску спостерігаються в ртутних купратах. За допомогою зовнішнього тиску можна суттєво покращувати надпровідні характеристики зразків.

Надпровідний стан можна зруйнувати шляхом підвищення, $T > T_c$, температури, або прикладаючи зовнішнє магнітне поле, $H > H_c$, причому характеристикою матеріалу слугує критичне поле масивного зразка при $T = 0$, $H_{cm}(0)$. За реакцією на магнітне поле надпровідники можна розділити на 1-ий та 2-ий роди.

Для надпровідників 1-го роду (усі надпровідні елементи, крім ніобію) характерним є ефект Мейснера-Оксенфельда, який полягає в тому, що зовнішнє магнітне поле не проникає у зразок ($\mathbf{B} = 0$), незалежно від шляхів переходу до $T < T_c$. В залежності від орієнтації та форми зразка, останній може розшаруватись на області нормального та надпровідного станів, що чергуються. Такий стан зразка називають проміжним.

У надпровідниках 2-го роду (ніобій, надпровідні сплави та хімічні сполуки) ефект Мейснера-Оксенфельда спостерігається тільки до $H \leq H_{c1}$; в інтервалі $H_{c1} < H < H_{c2}$ всередині зразка з'являється скінчена індукція, яка зростає при збільшенні зовнішнього поля (змішаний або вихоровий стан, надпровідність зберігається тільки у тонкому поверхневому шарі); і при $H = H_{c3}$ ($H_{c3} = 1.69 \cdot H_{c2}$) увесь зразок стає нормальним [5, 6].

1.5. Квазікристали

Квазікристали (QC) – це провідні речовини з дальнім порядком, але без періодичності в кристалічній структурі (аперіодичне впорядкування). Вивченню провідності і особливо надпровідності квазікристалів приділено

порівняно мало уваги, і тому нові спроби в цьому напрямку видаються цікавими.

Структура квазікристалів побудована на основі кластерів, що мають дальній порядок, але не мають трансляційну симетрію. Відповідно, вони демонструють властивості, що подібні до властивостей аморфних сплавів, оскільки QC мають ознаки напівметалу або напівпровіднику в електронному сенсі, а також скла в термічному сенсі [7].

Захоплюючим аспектом кількох ікосаедричних QC є поєднання розумно впорядкованої атомної структури з її електронною структурою, яка помітно відрізняється від опису вільного електрона, який використовується для звичайних кристалічних металів. Що стосується матеріалів для формування квазікристалів на основі Ti, вікно композиції скоріше є досить вузьким та обмежене системами головним чином на основі перехідних металів Ti та Zr. Потрійний сплав Ti-Zr-Ni є вельми цікавим з наукової і технологічної точки зору, оскільки його високовпорядкована ікосаедрична фаза демонструє хорошу термічну стабільність. Стійкість до корозії та висока температура плавлення роблять QC на основі Ti/Zr можливими кандидатами на високотемпературні захисні покриття [8]. Здатність зберігати водень (два атоми водню на один металевий атом) робить ці матеріали перспективними для металогідридних акумуляторів. Нещодавно [9] підкреслили потенційний інтерес до цих сплавів для біомедичного застосування, використовуючи переваги незвичайної комбінації властивостей поверхні. Деякі з їхніх фізичних властивостей досить унікальні, що відкриває можливості для нових застосувань [7]. Будь-яке вдосконалення таких експлуатаційних властивостей можна значно спростити, якщо будуть відомі транспортні властивості зазначених Ti-Zr-Ni ікосаедричних фаз.

Провідність квазікристалів визначається як їхньою електронною структурою, так і ефектами електронного розсіювання [10]. Відомо, що квазікристалічні надпровідники – Al-Zn-Mg [2]; Al-Cu-Mg, Al-Cu-Li [11]; Ti-Zr-Ni [12, 13] – належать до так званого ТС-типу, ознаками якого є більш високі

(порівняно з МІ-типом) величини електронної концентрації ($e/a \geq 2,1$) та відношення параметра квазікристалічності до середнього атомного діаметру ($a_q/d \sim 1,75$) [7]. Щодо температурної залежності електричного опору цих квазікристалів ТС-типу відомо, що похідна, $d\rho/dT > 0$, у широкому інтервалі температур і, взагалі, їх опір, $\rho \leq 300 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ У відповідному температурному інтервалі електричний опір цих систем визначається таким чином середнім вільним пробігом електронів провідності [10].

У роботі [12] спостерігається низькотемпературний ($T \approx 20 \text{ K}$) мінімум на температурній залежності опору ікосаедричних квазікристалів та надпровідних сплавів сімейства Ti-Zr-Ni. У посиланні [13] повідомляється про вплив магнітного поля на електропровідність сплавів системи Ti-Zr-Ni за низьких температур, що охоплюють також інтервал надпровідного переходу.

2. Деталі експерименту

2.1. Отримання ікосаедричних квазікристалічних зразків Ti-Zr-Ni

Перед початком синтезу квазікристалів Ti-Zr-Ni була погоджена запропонована пропорція вмісту кожного елемента, а саме 41,5-41,5-17, відповідно. У якості вихідних елементів використовувалися Ti, Zr та Ni чистотою 99.9 [14]. Задача отримання кінцевого продукту зводилося до загартування розплаву зазначеного складу в атмосфері чистого аргону. Паралельно в процесі самого загартування виконувалося обертання розплаву на мідному диску з великою постійною кутовою швидкістю. Шляхом зміни швидкості обертання диску в окремих сеансах синтезу було отримано два принципово різні зразки квазікристалів $\text{Ti}_{41,5}\text{Zr}_{41,5}\text{Ni}_{17}$. В цій роботі вони позначаються як S19 та S25, оскільки протягом їх виготовлення диск обертався з тангенціальними швидкостями 19,5 і 25 м/с, відповідно. Контроль хімічного складу за допомогою рентгенівської флуоресценцією показував, що результуючий склад зразків відхиляється від номінального менш ніж на 0,5%.

Вимірювання електричного опору були виконані на стрічках з розмірами приблизно $15 \times 2 \times (0,02 \div 0,04)$ мм³.

2.2. Фазовий склад та структура зразків

Фазовий склад зразків був визначений рентгенівською дифракцією шляхом використання Cu-K_α та Fe-K_α випромінювання. Квазікристалічні фази ідентифікувалися відповідно до методики, що описується в роботах [8-10]. В розглянутій ікосаедричній структурі всі дифракційні піки отримують власні індекси, що приписуються шляхом дотримання схеми, запропонованої в [8]. Відповідно до цієї схеми, 6-індексне уявлення віддзеркалень (n_i , де i пробігає від 1 до 6 включно) з ціллю спрощення замінено на 2-індексне – (N, M). У якості параметра, що характеризує квазікристалічну структуру, ми використовували параметр квазікристалічності, a_q , який пов'язаний із модулем дифракційного вектора, Q , наступним чином: $Q = \frac{4\pi \sin\vartheta}{\lambda} = \frac{\pi}{a_q} \sqrt{\frac{N+M\varphi}{2+\varphi}}$, де $\varphi = 1.618\dots$ – ірраціональний «золотий» переріз.

Довжина когерентності, L , оцінювалася з ширини дифракційних ліній.

2.3. Вимірювання електричного опору зразків

Вимірювання електричного опору виконані за стандартною чотиризондовою схемою у вакуумі $\sim 10^{-6}$ Торр при фіксованій температурі. Протягом вимірювань температура стабілізувалася за допомогою аналогового терморегулятора з точністю не гірше, ніж 0,1 К. Контакти були притискні. Температура вимірювалася в інтервалі 0,3–2 К термометрами з оксиду рутенію, а також в інтервалі 1,5–300 К – залізо-родієвими термометрами.

2.4. Рентгенівські характеристики зразків

Рентгенівський аналіз зразків у широкому інтервалі кутів дифракції не виявив жодних домішкових кристалічних фаз.

Типова характеристика дифракційної картини полягає в асиметрії дифракційних профілів у вигляді помітних фонових сигналів. Наприклад, такий «хвіст» для S19 спостерігається при високих кутах дифракції, а для S25 фон помітніший в області менших кутів. Асиметрія профілів сильніше виражена у більш слабкому Fe- K_{α} випромінюванні. Наведений розподіл інтенсивності дифракційних піків є типовим для всіх віддзеркалень, що спостерігалися, і може бути обумовленим присутністю слабкіших й, отже, недозволених ліній. Частина дифрактограми зразка S25 зображена на рисунку 1 у Fe- K_{α} випромінюванні. Вона включає один з найсильніших віддзеркалень з індексами (18, 29).

На рис. 2 показано поділ дифракційних піків на можливі інші складові. Повнопрофільний аналіз відіграв ключову роль у виконанні поділу фону та усуненні $K_{\alpha 2}$ -дублета. Складний дифракційний профіль був зімітований у вигляді суми певних окремих піків, які можна було описати за допомогою функцій Коші I та II порядків. Як для S19, так і для S25 виявилось цілком достатньо трьох піків, що гарантують максимальне співпадіння суми профілів з отриманим з експерименту розподілом інтенсивності. Позиція, ширина й інтегральна інтенсивність, що властиві для кожного окремого піку, були успішно визначені. Результат поділу сигналу на три компоненти також відображено на цьому ж рисунку.

Найінтенсивніший (головний) та слабкі додаткові лівий і правий піки позначено як $\Phi 1$, $\Phi 2$ та $\Phi 3$, відповідно. Слід зауважити, що як для додаткових, так і для основних піків індекси є тими самими для всіх віддзеркалень за шкалою 2Θ . З цього можна зробити висновок про те, що у зразках точно присутні 3 квазікристалічні фази, склад яких може дещо різнитися. Зовсім навіть не виключено, що якась фаза може мати ґратку з дуже великих елементарних комірок, тобто виявитися апроксимантом $W1/1$. З результатів поділу були визначені параметр квазікристалічності, a_q , і об'ємна концентрація фаз. Відповідні величини записано у таблиці 1.

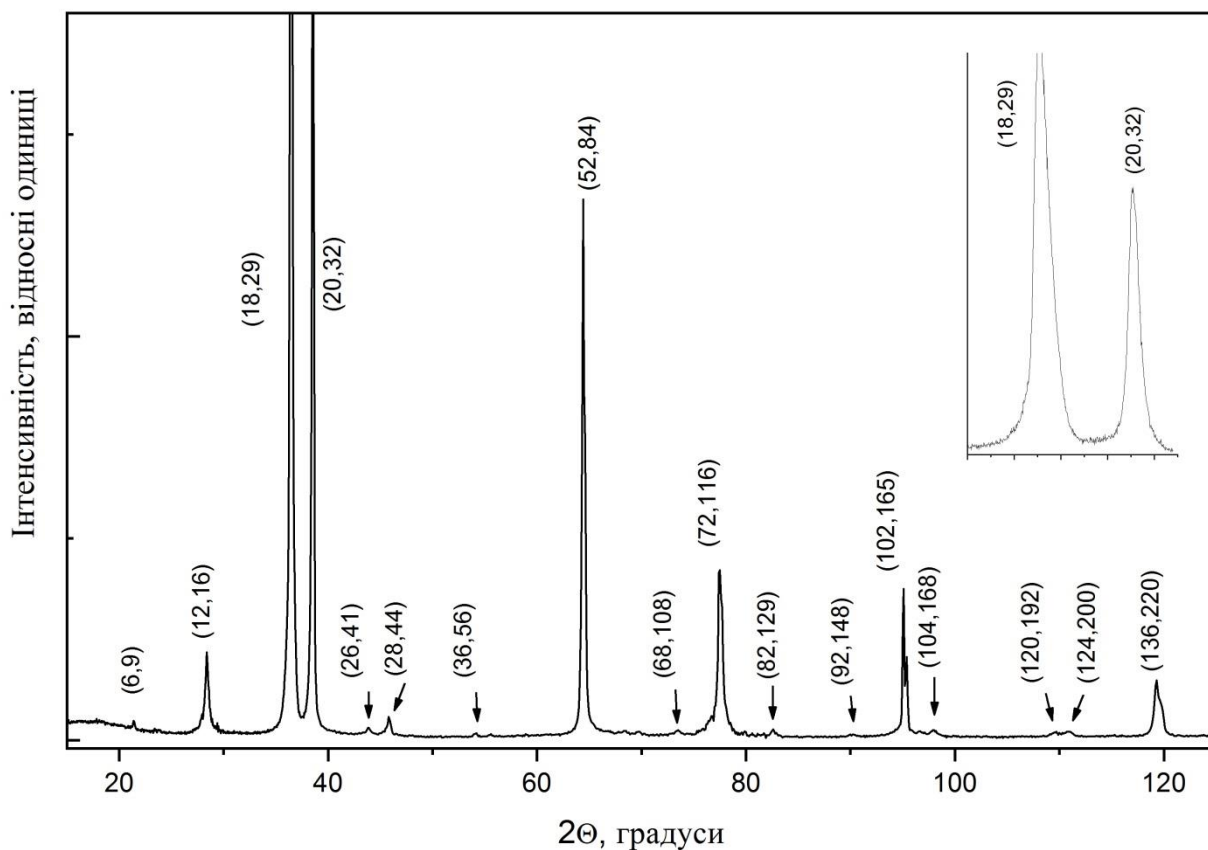


Рис. 1. Рентгенівська дифрактограма ікосаедричного квазікристалу $\text{Ti}_{41.5}\text{Zr}_{41.5}\text{Ni}_{17}$. На вставці показано інтервал $35^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$.

Фаза Φ_2 , якій відповідає пік Φ_2 , наявна як в S25, так і в S19 (об'ємна концентрація вище у порівнянні з S25). Фаза 3 значуща в S25, але в S19 її внесок на межі експериментальної похибки. У шарі 2–3 μm по товщині нижче поверхні зразка, концентрації фаз 2 і 3 підвищені. Лінії фази 2 спостерігаються близько до основного піку у всіх віддзеркаленнях і дають ту ж величину відповідного параметра a_q . Таким чином, ми вирішуємо, що ця фаза – насправді квазікристалічна.

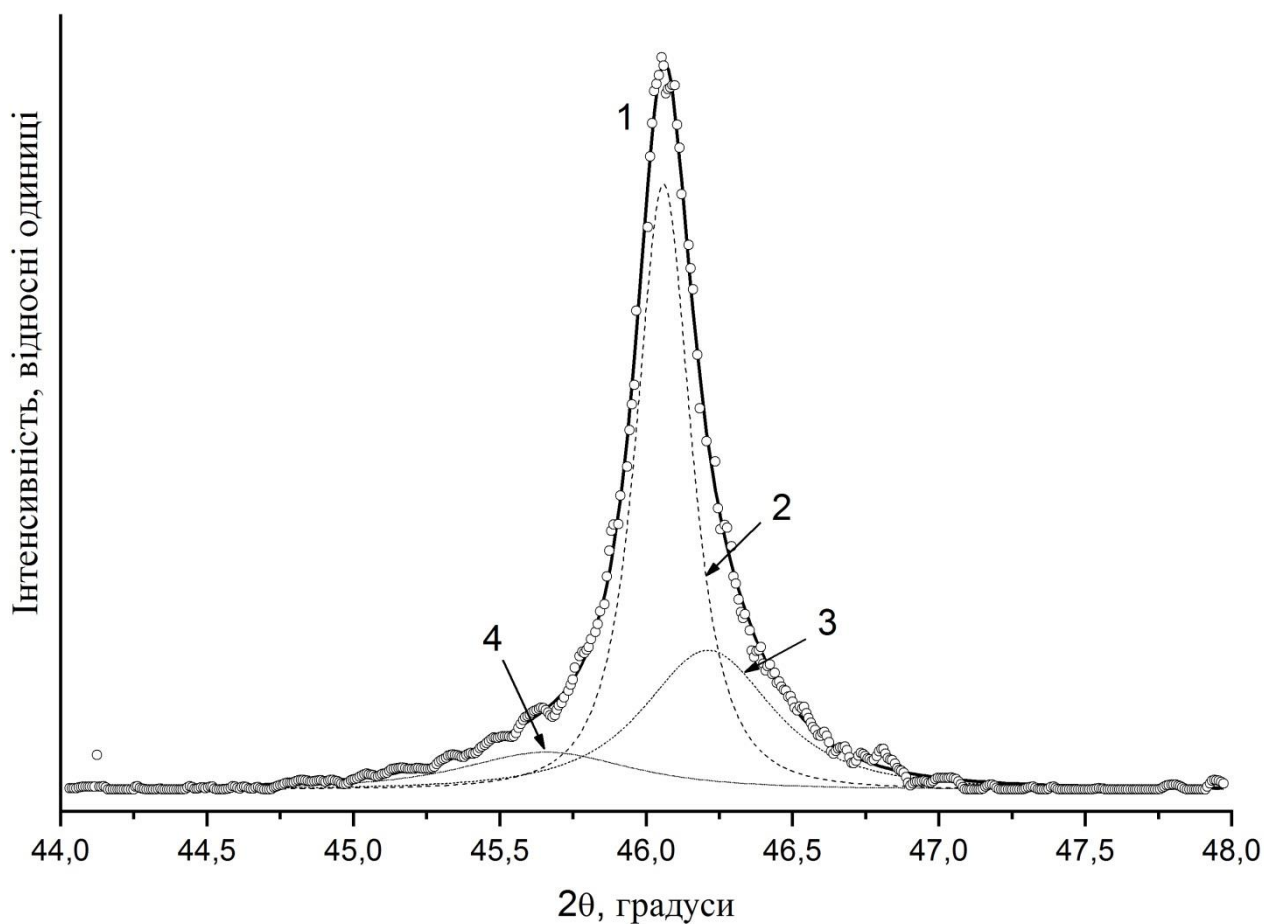


Рис. 2. Дифракційний пік (18,29), отриманий з експерименту для зразка S25 у $\lambda_{K\alpha}$ -Fe випромінюванні (1), у порівнянні з повнопрофільним комп'ютерним аналізом. Тонкі криві відповідають за максимумами: (2) – $\Phi 1$, (3) – $\Phi 2$, (4) – $\Phi 3$.

Об'ємні концентрації та параметри квазікристалічності $\Phi 1$ і $\Phi 2$, можна сказати, майже співпадають (таблиця 1). Слід також підкреслити, що ширина ліній менша, а, отже, структурна досконалість вище у зразку S25.

2.5. Склад фаз

Відомо [11], що параметр квазікристалічності можна справедливо вважати рівним радіусу кластера Бергмана. Очевидно, його розмір чутливий до того, які атоми входять до складу кластеру Ti-Zr-Ni ікосаедричних квазікристалів та в якому числі.

Таблиця 1. Середні величини параметра квазікристалічності, a_q , напівширина, B і об'ємна концентрація різних фаз у зразках.

	S19, $v = 19.5$ м/с			S25, $v = 25$ м/с		
	a_q , Å	B , град.	Об'ємна кон-центрація	a_q , Å	B , град.	Об'ємна кон-центрація
Ф1	5.217	0.22	0.75	5.214	0.13	0.73
Ф2	5.184	0.33	0.22	5.188	0.32	0.17
Ф3	5.267	0.49	0.03	5.282	0.36	0.10

На рис. 3 зображена залежність a_q як функція середнього атомного радіусу сплаву за нашими власними та даними літератури [15-17]. З її допомогою легко визначаються середні атомні радіуси усіх з'яох фаз. Зважаючи на вищезгадані аргументи, можна практично однозначно ідентифікувати склад фаз з точністю до 0,5 at.%. Критерієм правильності вибору є збіг номінального складу зразків $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ з розрахованою величиною, яка бере до уваги присутність трьох визначених фаз та їх об'ємні концентрації. Найкращий збіг відбувається з наступною композицією для фаз: Ф1 – $Ti_{40}Zr_{42.5}Ni_{17.5}$, Ф2 – $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$ та Ф3 – $Ti_{43.5}Zr_{43.5}Ni_{13}$.

Підкреслимо: склади фаз Ф1 і Ф2 знаходяться в межах стійкості квазікристалічної фази на діаграмі рівноваги такої системи як Ti-Zr-Ni. Склад фази Ф3 лежить у межах області існування 1/1 апроксиманта [15, 16].

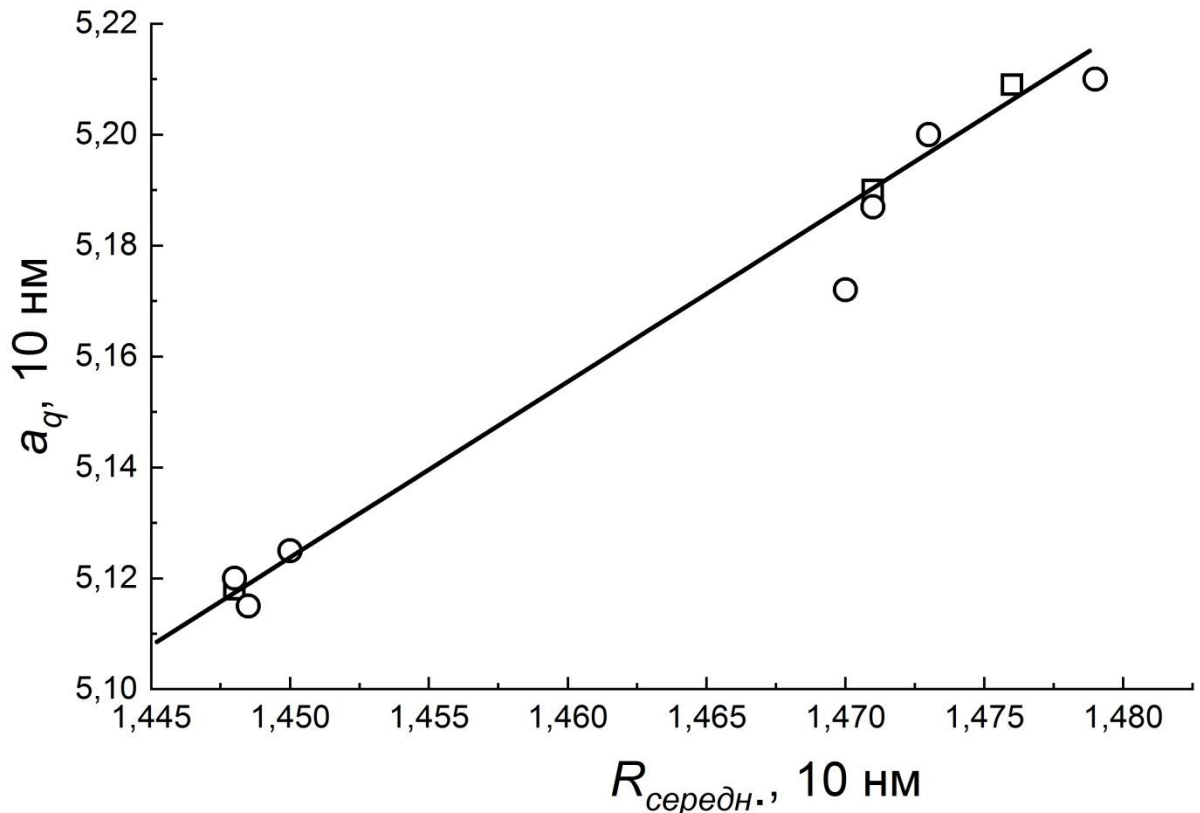


Рис. 3. Залежність a_q від середнього атомного радіуса сплаву: □ – наші результати, ○ – дані [15-17]).

3. Результати, що отримані, та їх обговорення

3.3. Температурна залежність електричного опору у нормальному стані

Експериментальні температурні залежності електричного опору зразків квазікристалів $\text{Ti}_{41,5}\text{Zr}_{41,5}\text{Ni}_{17}$ зображені на рис. 4. Видно мінімуми $\rho(T)$ поблизу 20 К для S19 та поблизу 50 К для S25.

Праворуч від мінімумів $\rho(T)$ монотонно зростає – $d\rho(T)/dT > 0$ для усіх $T > T_{\text{min}}$, тобто має місце металева поведінка опору, але лінійний хід $\rho(T)$ відсутній навіть за найвищих із досліджених температур. Важливо зазначити, що змінення опору при збільшенні температури в інтервалі $T_{\text{min}}-300$ К не перевищує 3% від загальної величини опору, тобто частина опору, що залежить від температури, є набагато меншою ніж постійний внесок за рахунок відсутності трансляційної інваріантності. Відповідно до [10] можна сказати, що вплив ефектів змінення поверхні Фермі за рахунок квазікристалічного

впорядкування набагато більший за вплив зміни довжини вільного пробігу за рахунок зміни температури.

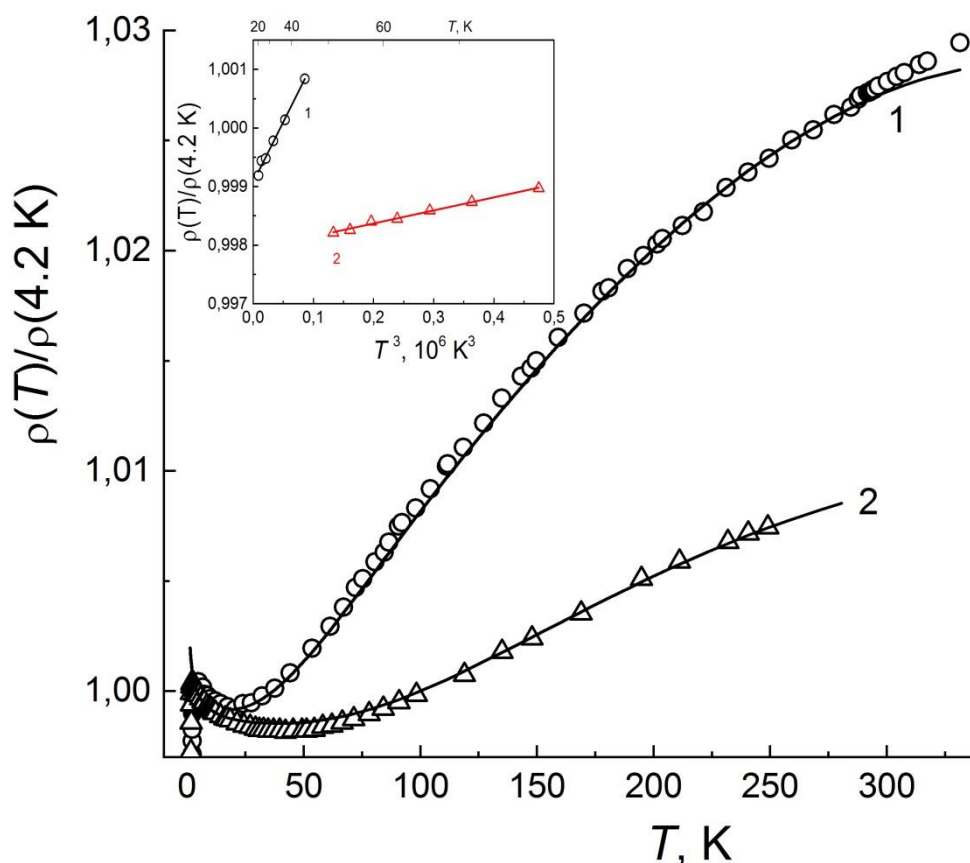


Рис. 4. Температурні залежності приведенного опору, $\rho(T)/\rho(4.2 \text{ K})$ для квазікристалів $\text{Ti}_{41.5}\text{Zr}_{41.5}\text{Ni}_{17}$. 1 – S19; 2 – S25. Значки – експеримент, лінії – апроксимація згідно з рівняннями (8) – (9). Вставка: опір в координатах $\rho(T)/\rho(4.2 \text{ K})$ від T^3 безпосередньо праворуч від мінімумів. Номери кривих ті ж самі, що й на основному рисунку.

Поведінка опору безпосередньо праворуч від мінімумів зображена на вставці до Рис. 4 в координатах $\rho(T)/\rho(4.2 \text{ K})$ від T^3 . Добре видно, що ця залежність лінійна, тобто безпосередньо праворуч від мінімумів $\rho(T) \approx \rho_0 + aT^3$. Таку поведінку опору металевих провідників пов'язують у [2-3, 22-23] з непружним (за низьких температур) міжзонним (s - d) розсіюванням носіїв заряду на фонах. У квазікристалах $\text{Ti}_{41.5}\text{Zr}_{41.5}\text{Ni}_{17}$ міжзонне s - d розсіювання

відбувається за наявності значно більшого постійного розсіювання квазікристалічною структурою без трансляційної інваріантності (тобто позбавленої постійної міжатомної відстані).

Таким чином $\rho(T)$ в інтервалі 1.6–300 К можна апроксимувати співвідношеннями (3)-(4), (7), які використовують для опису розсіювання електронів на фононах у кристалічних перехідних металах [2-3]. За правилом Маттіссена маємо:

$$\rho(T) = \rho_0 + C_3 \cdot \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \cdot J_3^*\left(\frac{\theta}{T}\right) + d \cdot T^{-p/2}, \quad (8)$$

де

$$J_3^*(\theta/T) = \int_A^{\theta/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (9)$$

Параметри ρ_0 , C_3 , θ , A , d та p рівнянь (8)-(9), що забезпечують мінімальний рівень похибки в області T_c –300 К, знаходили методом найменших квадратів. Ці параметри записано у таблиці 2.

Таблиця 2. Параметри апроксимації відповідно до (8) і (9).

	ρ_0	C_3	θ, K	A	d	p	Похибка, %
S19	0.99875	0.0702	269	0.436	0.00416	1.36	1.8
S25	0.99768	0.0738	614	1.00	0.00489	1.04	4.0

Тут ρ_0 – залишковий опір, C_3 характеризує інтенсивність міжзонних s - d переходів при розсіюванні електронів на фононах [2, 3]. Відсутність лінійної залежності опору навіть поблизу θ ми описали введенням ненульової нижньої границі інтегрування в дебаєвський інтеграл, $J_n^*(\theta/T)$, (9). Потреба в цьому пов'язана з тією обставиною, що фонони, довжина хвилі яких більше довжини вільного пробігу електрона, вже не розсіюють ефективно електрони, а довжина вільного пробігу електрона не може бути меншою за середню (у нашому випадку) міжатомну відстань, тому область інтегрування для однофононних процесів звужується [4, 18-20].

Параметри d та p (останній доданок у (8)) пов'язані з мінімумом на $\rho(T)$, що існує при досить низьких температурах. Такий мінімум неодноразово спостерігали раніше у електричному опорі металевих скла, що дозволило автору [21] стверджувати, що для металевих скла з відносно низьким опором цей мінімум обумовлений ефектами електронної кореляції в неупорядкованих металевих сплавах. У [22] для розупорядкованих сплавів $V_{80}Al_{20-x}Fe_x$ знайшли зміщення T_{\min} у бік більш високих температур при зменшенні вмісту домішки заліза, x . У [23] для електричного опору частково кристалізованого металевих скла $Zr_{76}Ni_{24}$ був виявлений внесок $\Delta\rho \sim -T^{1/2}$ в інтервалі $\theta/3 < T < \theta$. Коренева залежність електроопору від температури ймовірно виникає через слабкий ефект локалізації, який змінюється на $\rho(T) \sim -T^{1/2}$ через те, що при високих температурах час непружної релаксації, τ_i , задається простою формою, $\tau_i \sim T^{-1}$.

Таким чином мінімуми на $\rho(T)$ можуть викликатися впливом слабкої локалізації електронів або електрон-електронних кореляцій [6]. Для структурно досконалішого S25 мінімум спостерігається за значно вищої температури, приблизно при 50 К, тоді як для S19 – це десь 20 К.

На Рис. 5 зображені похідні, $d\rho(T)/dT$, для квазікристалів $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$, обчислені як безпосередньо за експериментальними даними, так і за формулами (8)-(9) в області температур праворуч від відповідних мінімумів. Добре видно максимуми, що є характерними для співвідношення (9). Для S19 максимум розташований при $T_{\max} \approx \theta/3$, але для S25 $T_{\max} \approx \theta/4$. Останнє можна пов'язати з тим, що відповідний мінімум $\rho(T)$ для S25 розташований відчутно ближче, ніж для S19.

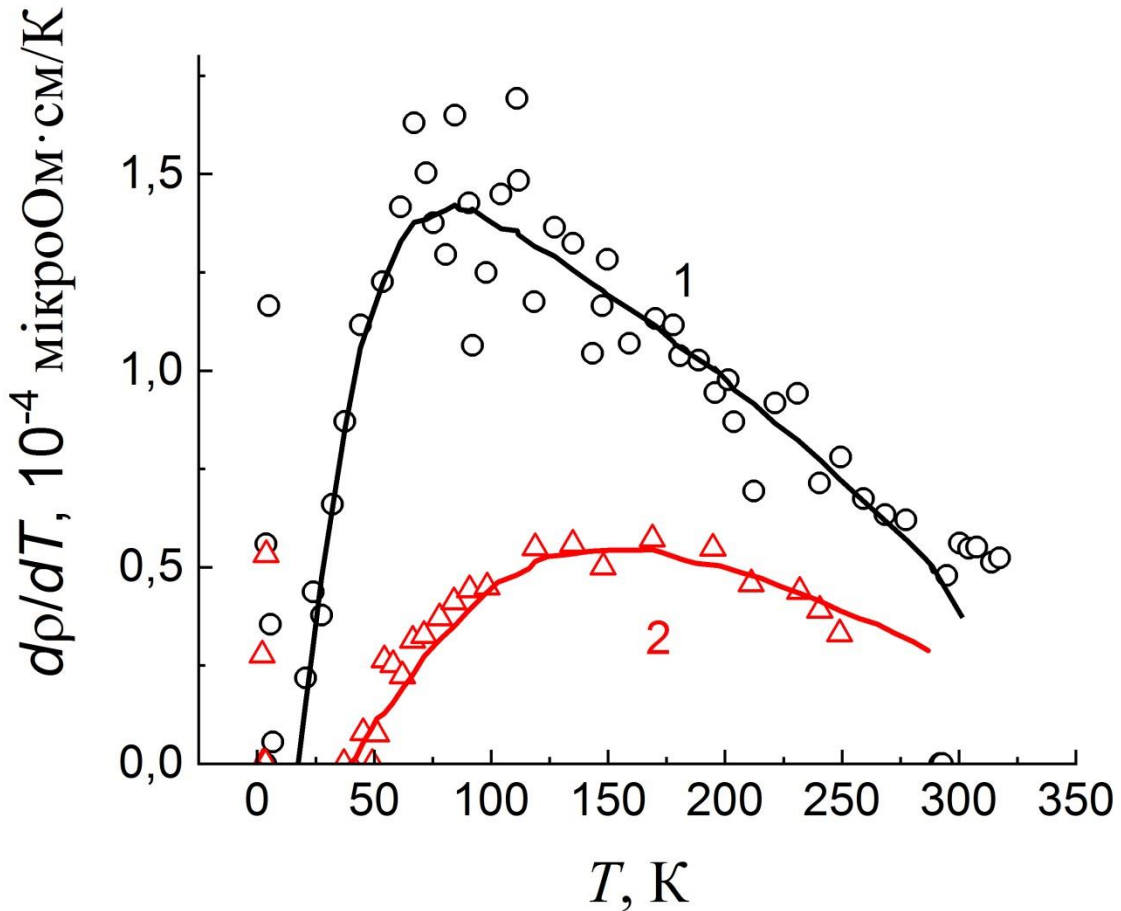


Рис. 5. Похідні, $d\rho(T)/dT$, для квазікристалів $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$.

1 – S19; 2 – S25. Значки – обчислення за експериментальними даними, лінії – апроксимація згідно з рівняннями (8)-(9).

Виходячи з рівняння (3), опір, що обумовлюється розсіюванням електронів на фонах, $\rho_d(T)$, можна представити у формі, що позбавлена «індивідуальності» зразка, а саме:

$$\rho_{rel}(T/\theta) = \frac{\rho(T) - \rho_0}{\rho(\theta) - \rho_0} = \frac{4\rho(\theta) \left(\frac{T}{\theta}\right)^n J_n\left(\frac{\theta}{T}\right)}{4\rho(\theta)(1)^n J_n(1)} = \frac{1}{J_n(1)} \left(\frac{T}{\theta}\right)^n J_n\left(\frac{\theta}{T}\right). \quad (10)$$

На Рис. 6 температурні залежності електричного опору наведені саме у таких координатах, $\frac{\rho(T) - \rho_0}{\rho(\theta) - \rho_0}$ від $\frac{\theta}{T}$. Добре видно, що усі дані лягають на одну криву, а розбіжності починаються тільки поблизу мінімуму $\rho(T)$, де останній доданок у (8) стає значимим.

Електричний опір при температурі Дебая можна визначити за експериментальними даними, взявши значення θ з Табл. 2, або вирахувати за рівнянням (8), користуючись параметрами з Табл. 2.

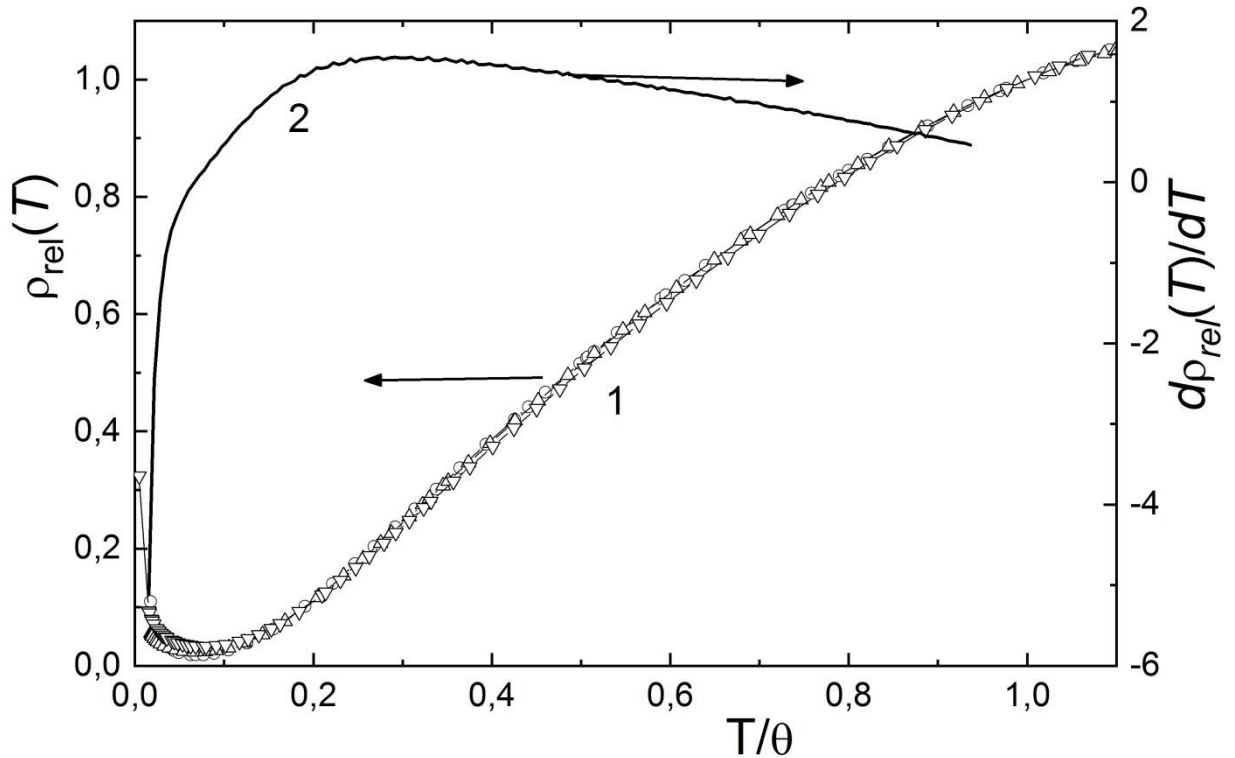


Рис. 6. Нормований електричний опір ікосаедричних квазікристалів $\text{Ti}_{41.5}\text{Zr}_{41.5}\text{Ni}_{17}$ від приведеної температури, $\rho_{rel}(T) = [\rho(T) - \rho_0] / [\rho(\theta) - \rho_0]$ від T/θ (крива 1), та відповідна температурна похідна, $d\rho_{rel}(T)/dT$ (крива 2).

Слід підкреслити, що відповідна температурна похідна, $d\rho_{rel}(T)/dT$ (Рис. 6, крива 2), має максимум при $T/\theta \approx 0.3$, тобто $\theta \approx 0.3 \cdot T_{max}$. Таким чином при апроксимаціях електричного опору температуру Дебая можна попередньо оцінити за положенням максимуму $d\rho(T)/dT$.

3.4. Вплив магнітного поля на температуру надпровідного переходу

Для квазікристалів $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ перехід у надпровідний стан починається при температурах нижче 1.6 К. Обернення опору в нуль спостерігали тільки для зразка S25 при $T \approx 0.35$ К (рис. 7б).

На Рис. 7а та б ці переходи у надпровідний стан для зразків S19 (а) та S25 (б) показані у магнітних полях до 16 кЕ. Видно, що такі переходи мають від 1 до 3-х сходинок у залежності від величини магнітного поля. Наявність сходинок корелює з фазовим складом зразків. Верхні критичні поля, $H_{C2}(T)$, були визначеними за температурою початку відхилення $\rho(T)$ від рівня нормального стану при фіксованому полі. Графіки температурних залежностей, $H_{C2}(T)$, представлені на Рис. 8.

Ступінчасті надпровідні переходи на $\rho(T)$, що спостерігалися для обох зразків, відповідають даним рентгенівського фазового аналізу. Для зразка S25 у випадку без впливу поля є три сходинок падіння $\rho(T)$, що логічним чином можна пов'язати з відповідними переходами у надпровідний стан у кожній фазі. Розглядаючи S19, нараховується всього 2 такі сходинок, що доволі легко пояснюється: фази Ф3 в зразку майже немає (Рис. 7 а, б). З причини того, що у зразку фази пов'язані між собою складним образом (і паралельно, і послідовно), то неможливо приписати кожну сходинок $\rho(T)$ конкретній фазі. Ситуація ускладнюється ефектом близькості, пов'язаним з розподілом фаз по розмірах. Тим не менш, оскільки опір досягає нуля тільки для зразка S25 при $T < 0.4$ К (рис. 7б), ймовірно, що це фаза Ф3, яка помітно присутня тільки в цьому зразку та викликає порівняно різку сходинок в області $T < 0.4$ К, що закінчується нульовим опором. Ступінчаста ознака температурної залежності опору ймовірно викликана ширшими надпровідними переходами, що видно з Ф1 і Ф2.

Оскільки фаза Ф2 має максимальну критичну температуру в зразках, на Рис. 8 показані температурні залежності верхнього критичного поля $H_{C2}(T)$ саме для неї. Видно, що для структурно більш досконалого зразка S25 $H_{C2}(T)$ вище, ніж для S19. Результати нашої роботи мають кореляцію з кривими $H_{C2}(T)$ для

геть інших систем квазікристалів, а саме Al-Cu-Li та Al-Cu-Mg [25], проте самі величини критичних полів у випадку Ti-Zr-Ni суттєво перевищують ті, що притаманні системам квазікристалів на основі «алюміній-мідь-літій» та «алюміній-мідь-магній». Цікавим фактом з іншого боку є те, що усі ці згадані сплави мають аналогічні T_c між 0.8 та 1.5 К [25].

Температурна залежність поля $H_{C2}(T)$ для фази Ф2 (Рис. 8) може бути апроксимованою співвідношенням [5, 6, 24]:

$$\ln t = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{z_n} - \frac{1}{z_n + y + \frac{(\alpha \cdot y)^2}{z_n + y}} \right]; \quad (11)$$

$$z_n = |2n+1|, \quad t = \frac{T}{T_c}, \quad y = \frac{bH_{C2}(T)}{t}, \quad \sqrt{\alpha^2 + 1} = \frac{H_{C2}^0(0)}{H_{C2}(0)} \quad (12)$$

що враховує вплив парамагнетизму на H_{C2} у разі «брудного» надпровідника. Тут H_{C2}^0 – друге критичне поле без парамагнітного ефекту. Параметрами підгонки були величини α і b . Результати апроксимації представлені на рис. 8 суцільними лініями для значень параметрів, наведених у таблиці 3.

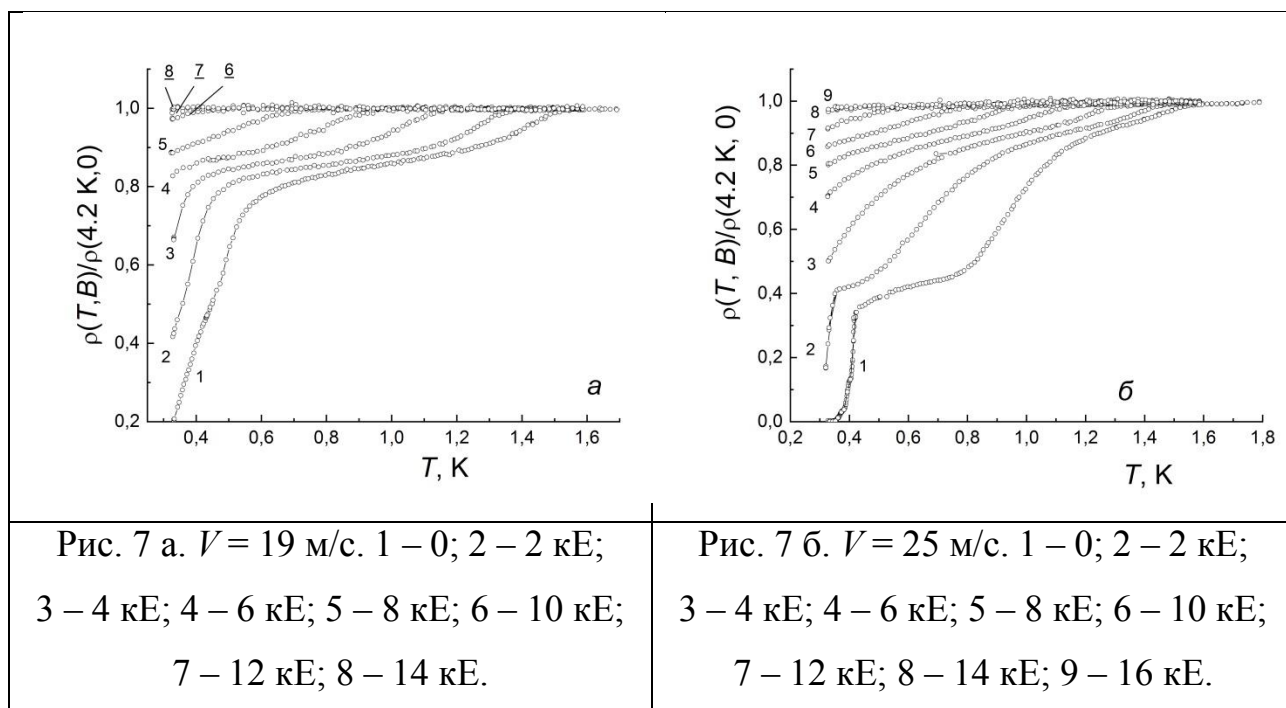


Рис. 7. Переходи у надпровідний стан в магнітних полях для зразків ікосаедричних квазікристалів $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ S19 (а) та S25 (б).

Оскільки $b = \frac{\Delta(0)}{4\pi k T_C} \frac{1}{H_{c2}^0(0)}$, то оцінивши значення $H_{c2}(0)$ з (11)-(12), можна оцінити й співвідношення $\frac{\Delta(0)}{k T_C}$. Ці оцінки також записані в таблицю 3. З цієї таблиці видно, що в більш досконалих зразках (S25) вплив парамагнетизму на H_{c2} більше, проте $H_{c2}(0)$ дещо менше, ніж в менш досконалих зразках (S19).

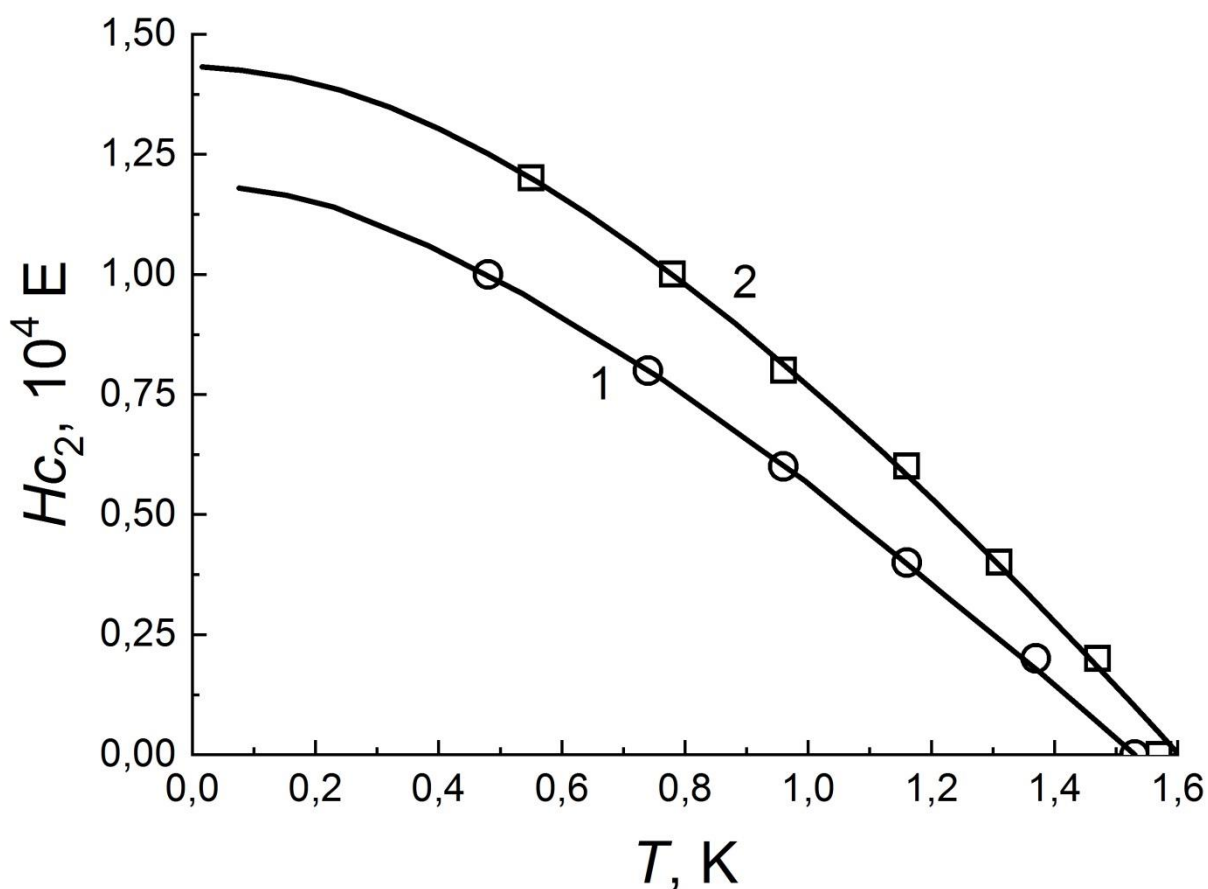


Рис. 8. Залежності $H_{c2}(T)$ для зразків ікосаедричних квазікристалів $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ S19 (1) та S25 (2). Значки – експеримент, лінії – апроксимація згідно з рівняннями (11)-(12).

Зазначимо, що раніше про залежності $H_{c2}(T)$ для ікосаедричних квазікристалів Al-Cu-Li та Al-Cu-Mg повідомлялося в [5]. Апроксимація цих даних за (11)-(12) дає відсутність парамагнітного ефекту ($\alpha = 0$), $H_{c2}(0)$ дорівнює 2,2 кЕ та 2,4 кЕ, відповідно, й співвідношення $\frac{\Delta(0)}{kT_c}$ близьке до 5.

Використовуючи для наших даних формулу, що наводиться в роботі [26]:

$$\xi(0) = 1.81 \cdot 10^{-8} \left[-T_c \cdot \mu_0 \frac{dH_{c2}}{dT} \Big|_{T_c} \right]^{-1/2} \text{ м,}$$

ми оцінили, що $\xi(0) \sim 100 \text{ \AA}$ для обох зразків.

Таблиця 3. Параметри апроксимації залежності $H_{c2}(T)$ з урахуванням парамагнітного ефекту.

	α	b	$H_{c2}(0)$, кЕ	$\Delta(0)/(kT_c)$
S19	0.09	0.23	14.5	4
S25	0.45	0.18	11.8	3

Висловлюю велику подяку своєму науковому керівнику, доценту кафедри фізики низьких температур Петренку Євгену Володимировичу та науковому консультанту, провідному науковому співробітнику кафедри фізики низьких температур Хаджаю Георгію Ярославовичу за підтримку та надання методичної допомоги в підготовці роботи.

ВИСНОВКИ

Вивчено особливості температурної залежності електричного опору в інтервалі 0,3–300 К трьохфазних ікосаедричних квазікристалів номінального складу $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$.

Показано, що для квазікристалів Ti–Zr–Ni вище 1,6 К в нормальному стані температурно-залежна частина електричного опору формується за рахунок розсіювання електронів на фононах у вигляді міжзонних *s-d* переходів, а також ефекту слабкої локалізації електронів.

Показано, що на температурну залежність другого критичного поля, отриману для фази з найбільшою критичною температурою надпровідного переходу, відчутно впливає парамагнетизм, який у досконалих зразках спостерігається більш виражено, ніж у менш досконалих.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. J. M. Ziman. *Electrons and Phonons*. Oxford at the Clarendon press. 1960, 488 p.
2. Wilson A. H. The electrical conductivity of the transition metals. Proc. Roy. Soc., 1938, v. **A167**, p. 580-593.
3. L. Colquitt, J. Appl. Phys. 36, 2454 (1965).
4. P. J. Cote and L. V. Meisel. Phys. Rev. Lett., **39**, 102 (1977).
5. D. Saint-James, G. Sarma, E.J. Thomas. *Type II Superconductivity*, Pergamon Press, Oxford-London-Edinburgh-New York-Toronto-Sydney-Paris-Braunschweig. 1969.
6. Локтев В. Лекції з фізики надпровідності / В. М. Локтев // Київ : ІТФ НАН України, 2011. – 276 с.
7. Z. M. Stadnik (Ed.), *Physical Properties of Quasicrystals*, Springer, Berlin, 1999, 443 p.
8. Y. K. Kuo, N. Kaurav, W. K. Syu, K. M. Sivakumar, U. T. Shan, S. T. Lin, Q. Wang, and C. Dong. J. of Appl. Phys. **104**, 063705 (2008).
9. H. Lefaix, F. Prima, S. Zanna, P. Vermaut, P. Dubot, P. Marcus, D. Janickovic, and P. Svec, Mater. Trans. **48**, 278 (2007).
10. U. Mizutani, Materials Science and Engineering. **294–296** (2000) 464.
11. J. L. Wagner, B. D. Bigs, K. M. Wong, and S. J. Poon, Phys. Rev. B **38** (1988) 7436.
12. V. Azhazha, G. Khadzhay, S. Malikhin, B. Merisov, A. Pugachov. Physics Letters A **319** (2003) 539.
13. Azhazha V. M., Khadzhay G. Ya., Malikhin S. V., Merisov B. A., Ott H. R., Pugachov A. T., Sologubenko A. V. Low Temp. Phys., V. **31**, № 6, (2005), P. 477-480.
14. V. Azhazha, A. Grib, G. Khadzhay, S. Malikhin, B. Merisov, A. Pugachov, Physics Letters A **303** (2002) 87.
15. A. M. Viano, E. H. Majzoub, R. M. Stroud, M. J. Kramer, S. T. Misture, P. C. Gibbons, and K.F. Kelton, Phil. Mag. A **78**, 131 (1998).

16. R. Nicula, A. Jianu, A.R. Biris, *Europ. Phys. Journ. B* **3** 1 (1998).
17. J. L. Wagner, B. D. Bigs, K.M. Wong, and S.J. Poon, *Phys. Rev. B* **38** 7436 (1988).
18. A. B. Pippard, *Phil. Mag.* 46 (1955) 1104.
19. M. Kaveh., N. Wiser. *Phys. Rev. B* 36 (1987) 6339.
20. R. Berman, *Thermal Conduction in Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1976.
21. M. A. Howson. *Journal of Physics F: Metal Physics*, V. **14**, № 3, L25-L31.
22. D. Biswas, A. K. Meikap, S. K. Chattopadhyay, S. K. Chatterjee, J. J. Lin. *Phys. Lett. A* **328** (2004) 380–386.
23. I. Kokanović. *Journal of Alloys and Compounds* **421** (2006) 12–18.
24. E. Helfand and R. Werthamer. Temperature and Purity Dependence of the Superconducting Critical Field, H_{c2} . II. *Phys. Rev. V.* **147**, № 1, p. 288-294 (1966).
25. Ebalard S., Spaepen F. *J. Mater.Res.*, 1989, Vol. **4**, № 1, p. 39-43.
26. P. H. Kes and C. C. Tsuei. *Phys. Rev. B* **28**, 5126 (1983).