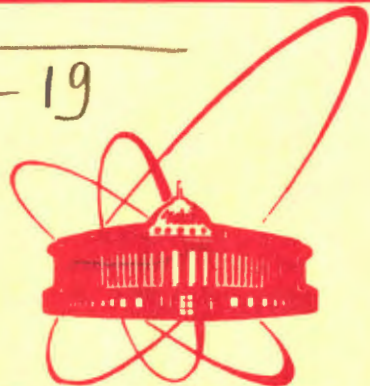


B-19



объединенный  
институт  
ядерных  
исследований  
дубна

3508/2-81

13/VI-81

P8-81-182

П.Г.Василев, И.Н.Гончаров, Л.В.Петрова,  
Н.М.Осипова, Р.Херцог

ТЕПЛОЕМКОСТЬ  
И ВЕРХНЕЕ КРИТИЧЕСКОЕ ПОЛЕ СПЛАВОВ  
Nb-Ti ПОСЛЕ НАСЫЩЕНИЯ ГЕЛИЕМ  
И ТЕРМООБРАБОТКИ

Направлено в журнал "Физика низких температур";  
Международную конференцию по магнетизму, Франция,  
1981; Всесоюзное совещание по радиационной физике  
твердого тела, Звенигород, 1981 г.

1981

1. Насыщение ниобия и его сплавов ионами гелия и последующий высокотемпературный отжиг с целью образования пор в их объеме вызывают заметные, порой необычные изменения таких свойств, как остаточное сопротивление  $\rho_n$ , критическая температура  $T_c$ , критическая плотность тока  $j_c$  и др.<sup>1-3/</sup>. Представлялось весьма интересным выяснить, как меняются при этом плотность состояний на поверхности Ферми  $N(0)$ , температура Дебая  $\theta_D$  /фононный спектр/ и другие характеристики, которые можно вычислить на основании исследования теплоемкости и некоторых других свойств сплавов.

2. В качестве образцов использовались фольги толщиной 50-100 мкм и шириной 1-1,5 мм из сплавов ниобия с ~3 ат.% и 20 ат.% титана. Равномерное насыщение гелием рекристаллизованных фольг проводилось путем облучения в атмосфере воздуха пучком  $\alpha$ -частиц с начальной энергией 29 МэВ<sup>2/</sup>. Режимы рекристаллизации и последующего отжига, а также концентрация внедренного гелия приведены в таблице. В таблице и на рисунках, иллюстрирующих характеристики образцов, приняты следующие обозначения: первое число - номер, второе - концентрация гелия в ат.%, третье - температура послерадиационного отжига в °С, четвертое - время этого отжига в часах.

Теплоемкость  $C(T)$  определялась методом измерения времени релаксации<sup>4/</sup>. На образец массой  $10 \div 50$  мг с помощью клея БФ-2 крепились: на одной стороне - микронагреватель массой  $0,5 \div 1$  мг, сделанный из константана  $\phi$  0,05 мм, а на другой - спай дифференциальной калиброванной термопары. Подводы к нагревателю состояли из четырех медных проволочек  $\phi$  0,07 мм длиной  $15 \div 20$  мм. Характерное время изменения температуры после включения /выключения/ нагревателя  $\tau_1$  составляло 10-50 с, причем термопара начинала реагировать не позже, чем через 0,5 с.

Масса клея БФ-2, при помощи которого закреплялись микронагреватель и спай термопары, составляла  $0,2 \div 0,4$  мг. Теплоемкость образца из клея массой ~30 мг, полимеризованного при тех же условиях, была измерена в отдельном эксперименте. При вычислении теплоемкости образцов поправка на теплоемкость клея не превышала 30%, а на теплоемкость нагревателя - 1%. Точность определения теплоемкости сплавов не хуже 6%.

Верхнее критическое поле  $H_{C2}$  измерялось резистивным методом в однородном магнитном поле, направленном перпендикулярно плос-

Таблица

Характеристики образцов, теплоемкость которых была измерена

Сплав	$Nb_{0,97}Ti_{0,03}$		$Nb_{0,8}Ti_{0,2}$			
	№ обр.		30	6I	45	34
Режим рекристал. °C/час	1100/I	1020/I	-	1280/2	1250/2	1250/2
$C_{He}$ , ат. %	0	0,07	0	0	0,06	0,05
Послерад. отжиг. °C/час	-	1150/I	-	-	-	1200/I
$R_{300}/R_n$	2I	7,1	1,6	1,7	1,6	3,0
$\rho_n$ , мкОм·см	0,85	2,5	22,1	20,2	22,0	8,0
$T_c$ , К	9,3	9,2	9,6	9,4	9,45	9,4
МДж/мольК <sup>2</sup> $\gamma^*$	11,0	12,8	16,8	10,1	11,1	12,6
МДж/мольК <sup>4</sup> $\beta$	0,134	0,180	0,167	0,106	0,133	0,148
МДж/мольК <sup>4</sup> $\alpha$	0,300	0,355	0,341	0,293	0,260	0,248
$\theta_0$ , К	245	220	230	265	245	235
$C_{es}/C_{en}$	2,27	2,27	1,80	2,43	1,97	1,68
$(dH_{C2}/dT)_{T_c}$ , кЭ/К	1,4	1,8	10,3	9,3	8,9	3,0
расч. $H_{C2}(0)$ , кЭ	9,0	11,5	68,5	60,6	58,3	19,5
экстр. $H_{C2}(0)$ , кЭ	9,2	12,2	68,7	62,0	59,9	20,6

кости образца и току. За  $H_{C2}(T)$  принималась величина магнитного поля, полученная путем экстраполяции линейной части зависимости  $I_C(H)$  к оси  $H$  / величина  $I_C$  определялась по критерию

$$E_C = 1 \frac{\text{мкВ}}{\text{см}} / . \text{ Следует отметить, что полученные таким образом}$$

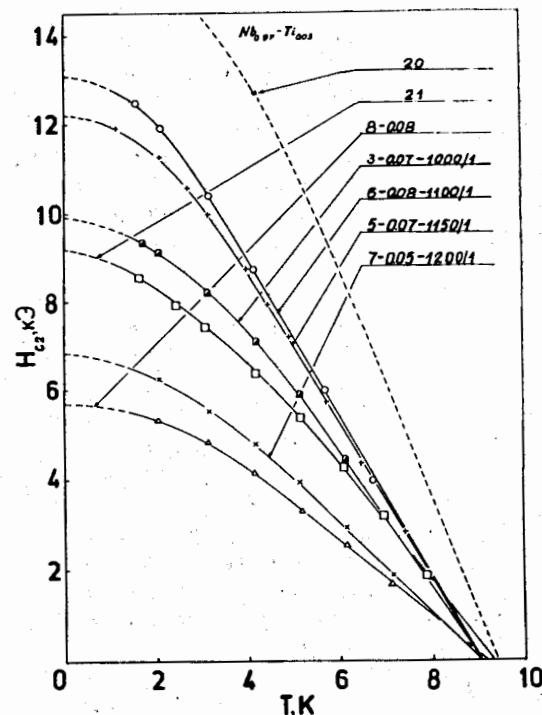


Рис. 1. Температурные зависимости  $H_{C2}(T)$  образцов из  $Nb_{0,97}Ti_{0,03}$  / образец №20 - х.д., №21 - рекристаллизованный при 1020°C, №8 - облученный и №3,6,5, 7 - облученные с последующим отжигом/.

значения  $H_{C2}$  на несколько процентов ниже по сравнению со значениями  $H_{C2}$ , полученными такой же экстраполяцией зависимости  $\sqrt{I_C(H) \cdot H}$ .

3. Результаты измерения верхнего критического поля  $H_{C2}(T)$  для образцов двух составов приведены на рис. 1 и 2, а в таблице даны величины  $(dH_{C2}/dT)_{T_c}$ ,  $H_{C2}^{расч.}(0) = -0,693 \cdot T_c (dH_{C2}/dT)_{T_c}$ ,  $H_{C2}(0)$  / получено путем экстраполяции к  $T=0$  кривой  $H_{C2}(T)$  / критической температуры  $T_c$  / получено резистивным методом, с измерительным током 1 мА, причем  $R(T_c)/R_n = 0,5$  /, остаточного удельного электросопротивления  $\rho_n$  и отношения сопротивлений  $R_{300}/R_n$ . Экстраполяция линейной части кривых  $H_{C2}(T)$  к оси температур дает величины, практически совпадающие с  $T_c$ .

Отметим следующие особенности. Во-первых, для обоих составов облучение приводит к снижению  $H_{C2}$  по сравнению с рекристаллизованными образцами. Во-вторых, послерадиационный отжиг влияет по-разному на изменение  $H_{C2}$  для  $Nb_{0,97}Ti_{0,03}$  и  $Nb_{0,8}Ti_{0,2}$  / в первом случае повышает, а во втором - снижает  $H_{C2}$  по сравнению с облученными образцами/. Возможные причины такого поведения мы обсудим ниже.

4. Результаты измерения теплоемкости и вычисленных на их основе величин приведены на рис. 3 и 4, а также в таблице. При определении коэффициентов  $\gamma^*$  и  $\beta$  в выражении  $C(T) = \gamma^*T + \beta T^3$

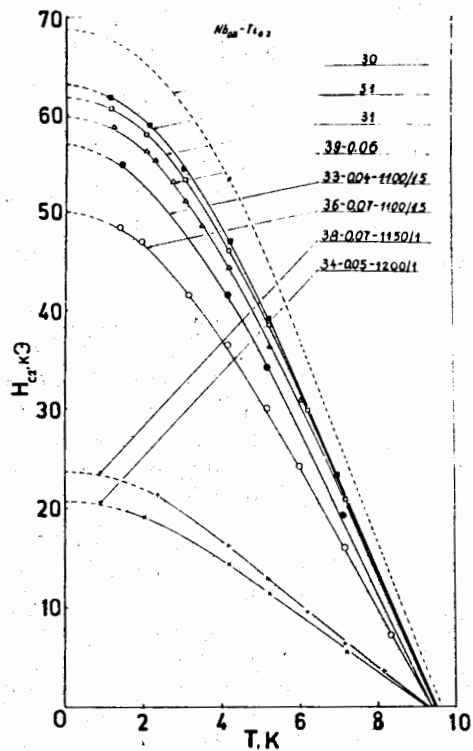


Рис.2. Температурные зависимости  $H_{C2}(T)$  образцов из  $Nb_{0,8}Ti_{0,2}$  /№30 - х.д., №51 - рекристаллизованный при 1000 °С, №31 - рекристаллизованный при 1250 °С, №39 - облученный и №33, 36, 38, 34 - облученные с последующим отжигом/.

использовались плотности и молярные веса 8,47 г/см<sup>3</sup> и 91,56 г для  $Nb_{0,97}Ti_{0,03}$ ; 7,75 г/см<sup>3</sup> и 83,91 г для  $Nb_{0,8}Ti_{0,2}$ . Здесь  $\gamma^* = \gamma(1+\lambda)$  - экспериментально определенный коэффициент, а  $\lambda$  - константа электрон-фононного взаимодействия. Температура Дебая  $\theta_D$  вычислялась по формуле

$$\theta_D = \left( \frac{12\pi^4}{5\beta} \cdot R \right)^{1/3} = 100 \left( \frac{1,944}{\beta} \right)^{1/3},$$

где  $R = 8310$  мДж/моль·К - газовая постоянная,  $\beta$  выражается в мДж/моль·К<sup>4</sup>.

Отношение электронных теплоемкостей  $C_{es}/C_{en}$  вычислялось при температуре  $T_C^*$ , соответствующей середине перехода по теплоемкости\*. Для этого сначала определялся коэффициент  $\alpha$  в выражении  $C_{es} = C(T) - \beta T^3 = \alpha T^3$ , хорошо описывающем экспериментальные результаты при  $T > 0,5 T_C$ , а затем  $C_{es} = \alpha T^3$  и  $C_{en} = \gamma^* T$  экстраполировались к  $T_C^*$ .

Прежде всего отметим заметное снижение  $\gamma^*$  в результате рекристаллизации холоднотемпературного образца. Аналогичное явление наблюдалось также для сплавов Nb - /55 ÷ 65/ ат % Ti /по результатам измерения теплопроводности/. Последующее насыщение ионами гелия приводит к сравнительно небольшому возрастанию  $\gamma^*$ . Кроме того, величины скачков теплоемкости при температуре перехода /особенно в случаях холодной деформации /х.д./ и отожженного после насыщения гелием образцов/ оказываются заметно ниже теоретически предсказанных /≥ 2,43/ и измеренных экспериментально для хорошо отожженных массивных образцов

\*  $T_C^*$  практически совпадала с минимумом на кривых  $C(T)$  причем  $(T_C - T_C^*) \leq /0,2 \div 0,4/ K$ .

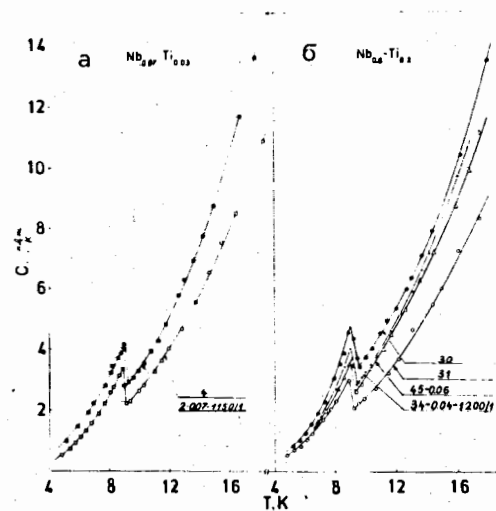


Рис.3. Температурные зависимости удельной теплоемкости образцов из:

а/  $Nb_{0,97}Ti_{0,03}$  /№4 - рекристаллизованный при 1100 °С; №2 - облученный с последующим отжигом при 1150 °С/;

б/  $Nb_{0,8}Ti_{0,2}$  /№30 - х.д., №31 - рекристаллизованный при 1280 °С, №45 - облученный и №34 - облученный с последующим отжигом при 1200 °С/.

$Nb$ -/10 ÷ 50/ ат %  $Ti$ , для которых  $C_{es}/C_{en} = 2,39 \div 2,87^{1/5}$ . Одна из возможных причин такого поведения может быть связана с частичной аморфизацией, приводящей к появлению дополнительного линейного /по температуре/ члена в фоновой теплоемкости /см., например, /8/ /, наличие которого повышает измеренную величину  $\gamma^*$  и снижает скачок.

Для указанных в таблице образцов мы вычислили величины  $\lambda$ , используя формулу Макмиллана /6/, измеренные

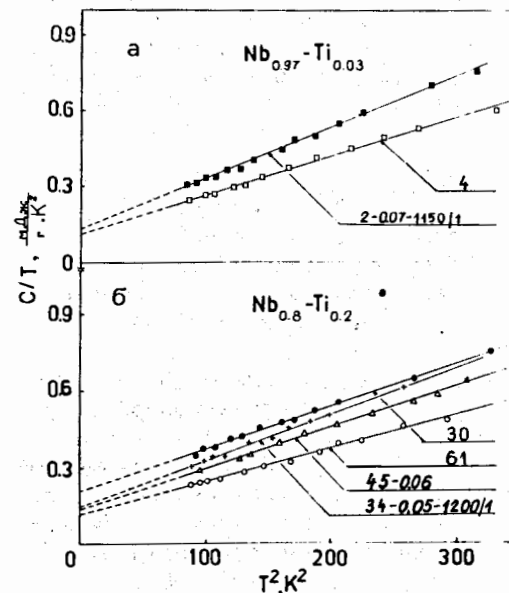


Рис.4. Данные об удельной теплоемкости рис.3, представленные в координатах  $C/T = f(T^2)$  для обоих составов.

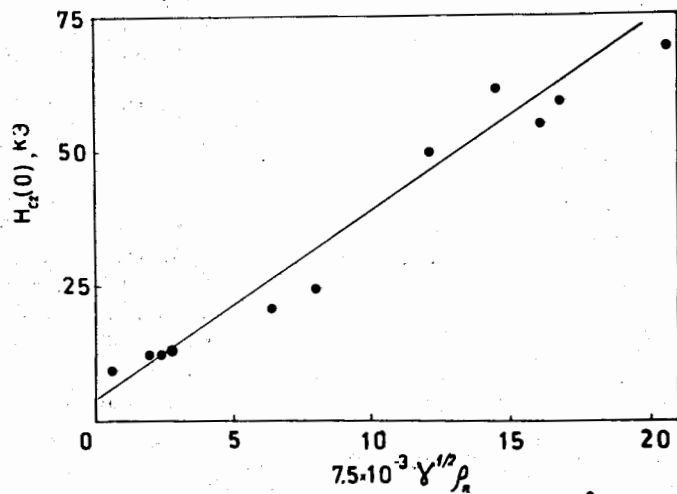


Рис. 5. Зависимость  $H_{C2}(0)$  от величины  $7,5 \cdot 10^{-3} \sqrt{\gamma} \rho_n$ .  $H_{C2}(0)$ , полученная путем экстраполяции экспериментальных зависимостей  $H_{C2}(T)$  к  $T = 0$  К.

значения  $T_c$ ,  $\theta_D$  и три значения кулоновского псевдопотенциала  $\mu^* = 0,075$ ;  $0,10$  и  $0,13$ . Соответствующие средние значения  $\lambda = 0,73$ ;  $0,82$  и  $0,90$  /различия в  $\lambda$  для разных образцов менее 10%/. В качестве примера для рекристаллизованного образца  $Nb_{0,8}Ti_{0,2}$  плотность состояний на поверхности Ферми  $N(0) = 3\gamma^*/2\pi^2 K_B^2 (1+\lambda) = 0,424 \gamma^*/(1+\lambda) = 2,52$ ;  $2,41$  и  $2,31$  ур./эВ.ат для указанных выше трех значений  $\lambda$ .

5. По теории <sup>6/</sup>  $H_{C2}(0) = \sqrt{2} H_C(0) (\kappa_0 + 7,5 \cdot 10^{-3} \rho_n \sqrt{\gamma})$ , где  $H_C(0)$  - термодинамическое поле;  $\kappa$  - параметр Гинзбурга-Ландау для чистого металла /у дано в эрг/см<sup>3</sup>К<sup>2</sup>,  $\rho_n$  - в мкОм.см/.

Как видно из рис. 5, связь между экспериментально найденными  $H_{C2}(0)$  и  $\rho_n \sqrt{\gamma^*}$  практически линейная, причем экстраполяция к  $\rho_n = 0$  дает  $H_{C2}(0)$  порядка 4 кЭ, т.е. величину, которой характеризуется чистый ниобий <sup>13/</sup>.

Снижение  $H_{C2}$  в результате облучения для сплавов обоих составов, по-видимому, связано с перестройкой дислокационной структуры недорекристаллизованных образцов, приводящей к уменьшению  $\rho_n^{max}$ , которое определяет  $H_{C2}$  относится к областям с повышенной плотностью дислокаций. Именно поэтому  $H_{C2}$  снижается после облучения, несмотря на повышение  $\gamma^*$  и среднего значения  $\rho_n$  /измеренного экспериментально/. Это предположение подтверждается сильным снижением критического тока у облученных образцов <sup>12,7/</sup>, что отвечает уменьшению пространственной модуляции свойств.

Одна из возможных причин сильного уменьшения  $\rho_n$  и  $H_{C2}$  образцов из  $Nb_{0,8}Ti_{0,2}$ , наблюдавшееся в ходе послерадиационного отжига при 1150-1200 °С, связана с частичным уходом атомов Ti из матрицы и образованием мелких выделений <sup>17/</sup>. Скорее всего, этот процесс инициируется кислородом, попавшим в образец во время облучения. Из-за малой концентрации Ti в сплаве  $Nb_{0,97}Ti_{0,03}$  такой эффект должен быть менее значителен, хотя многочисленные выделения наблюдались и здесь <sup>12/</sup>. Во всяком случае в этом сплаве конкурирующий процесс - повышение среднего значения  $\rho_n$  /на  $1,5 \div 2$  мкОм см/ оказывается более заметным. Мы полагаем, что он может быть связан /по крайней мере частично/ с дополнительным сильным рассеянием электронов на выделениях и порах, вокруг которых возможно образование областей напряжений.

6. На основе проведенных нами исследований теплоемкости и верхнего критического магнитного поля фольг из  $Nb_{0,97}Ti_{0,03}$  и  $Nb_{0,8}Ti_{0,2}$ , последовательно подвергнутых холодной деформации /на 98%/, рекристаллизационному отжигу, насыщению гелием и послерадиационному отжигу, можно сделать следующие основные выводы:

а/ рекристаллизационный отжиг приводит к уменьшению экспериментально найденных значений  $\gamma^*$  и повышению  $\theta_D$  по сравнению с холоднореформированными образцами. Снижаются также  $T_c$ ,  $\rho_n$  и  $H_{C2}$ ;

б/ в результате насыщения гелием  $\rho_n$  и  $\gamma^*$  несколько возрастают, а  $\theta_D$  и  $H_{C2}(0)$  уменьшаются;

в/ послерадиационный отжиг при температурах 1150-1200 °С вызывает сильное снижение  $\rho_n$  и  $H_{C2}(0)$  у образцов из  $Nb_{0,8}Ti_{0,2}$ . Для образцов из  $Nb_{0,97}Ti_{0,03}$  послерадиационный отжиг при температурах 1100-1150 °С приводит к возрастанию  $\rho_n$  и  $H_{C2}(0)$ . Предложено объяснение этих фактов;

г/ несмотря на значительные изменения структуры образцов, линейная связь между верхним критическим магнитным полем  $H_{C2}(0)$  и величиной  $\sqrt{\gamma^*} \rho_n$  практически не нарушается.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Волков М.П. и др. ФНТ, 1978, т. 4, №1, с. 32-40.
2. Василев П. и др. ОИЯИ, Р8-12792, Дубна, 1979; Вопросы атомной науки и техники, 1979, т. 3, №11, с.30-35.
3. Волков М.П. и др. Препринт ИАЭ им. И.В.Курчатова, ИАЭ-3245/10, М., 1980.
4. Vachman R. et al. Rev.Sci.Instr., 1972, 43, N2, p.205.
5. Савицкий Е.М. и др. В кн.: Труды 6 Всесоюзного совещания по проблеме сверхпроводящих материалов. "Наука", М., 1972, с.87-101.

6. Буккель В. Сверхпроводимость. "Мир", М., 1975, с. 175.
7. Василев П.Г. и др. Тезисы докладов 21 Всесоюзного совещания по физике низких температур. Харьков, 1980, ч. 1, с. 82-83.
8. Graebner J.E. et al. Phys.Rev.Lett., 1977, 39, p. 1480.

Рукопись поступила в издательский отдел  
12 марта 1981 года.