

с  
т

объединенный  
институт  
ядерных  
исследований  
дубна

5169 / 2-81

19/x-81

P8-81-491

Ю.Ф.Бычков, Р.Херцог, И.С.Хухарева

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ  
И ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ  
СПЛАВОВ НИОБИЙ-ТИТАН  
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Направлено в "Cryogenics"  
и на XX Международную конференцию  
стран-членов СЭВ по физике и технике  
низких температур /Вроцлав, 1981/

1981

Сплавы системы ниобий-титан до настоящего времени являются самым распространенным материалом в техническом использовании сверхпроводимости, в первую очередь для создания мощных сверхпроводящих магнитных систем. Это обстоятельство способствовало тому, что на сплавах ниобий-титан в последние годы были сделаны многочисленные металлографические исследования, а также измерены некоторые параметры сверхпроводящего состояния, такие, как критическая температура<sup>1-3/</sup>, верхнее критическое поле<sup>4-8/</sup>, критическая плотность тока<sup>9,10/</sup>. Исследования теплопроводности при низких температурах описаны в литературе только для отдельных составов Nb-Ti<sup>11-15/</sup>, причем экспериментальные данные некоторых авторов сильно различаются между собой<sup>13/</sup>.

Настоящая работа посвящена исследованию закономерностей связи между низкотемпературным поведением теплопроводности, электросопротивления и критическими параметрами сверхпроводящих твердых растворов системы ниобий-титан в широком диапазоне концентраций и в различных структурных состояниях - холоднотемпературном и рекристаллизованном.

#### ОБРАЗЦЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использовались сплавы ниобий-титана с концентрацией ниобия: 22, 32, 35, 40, 45, 80 ат.%. Образцы первых пяти сплавов представляли собой проволоки диаметром 0,3 или 1 мм ( $Nb_{22}Ti_{78}$ ), полученные путем холодной деформации до ~99,9% /волочение в меди/. После измерения в холоднотемпературном состоянии они были подвергнуты рекристаллизационному отжигу при 1000°C -1 ч. и затем измерены в рекристаллизованном состоянии. Образец  $Nb_{80}Ti_{20}$ , представляющий собой пластинку с сечением 0,1 ммx4 мм, после холодной деформации до ~98% был отожжен при 1000°C -1 ч. и исследовался только в рекристаллизованном состоянии.

Измерения производились в приборе, описанном ранее<sup>16/</sup>. Электросопротивления образцов измеряли по обычной четырехконтактной схеме при  $T=300$  К и 30 К до критической температуры /ошибка измерений +1%/. Измерение критической температуры производилось нестационарным методом<sup>17/</sup>: непосредственно в области перехода регистрировали с помощью X-Y-самописца паде-

ние напряжения на образце как функцию температуры при протекании постоянного тока. В качестве термометра в этом случае использовался калибровочный диодный датчик, показания которого линейно меняются с температурой. Значение критической температуры  $T_c$  соответствует сопротивлению  $R(T_c) = 0,5 R_0 / R_0$  - остаточное сопротивление/ и имеет ошибку измерения  $\pm 0,01$  К. Определение верхнего критического поля  $B_{c2}(T)$  производилось по измерению  $T_c$  в постоянном магнитном поле до  $7T$ , направленном перпендикулярно току.

Измерения теплопроводности проведены в интервале температур 4,2-30 К классическим стационарным методом. Для этих измерений исследовались образцы длиной 2,5 см, состоящие из N соединенных параллельно кусков /  $Nb_{80}Ti_{20} - N = 6$ ;  $Nb_{45}Ti_{55}Nb_{40}Ti_{60}$   $Nb_{35}Ti_{65} - N = 40$ ;  $Nb_{22}Ti_{78} - N = 3$ /. Температуру измеряли термометром сопротивления фирмы Allen - Bradley, для измерения градиента температуры использовались термопары / Au + 0,03 ат.% Fe - хромель. Ошибка измерения теплопроводности не превышает 3%.

### ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ И КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

Электросопротивление исследованных образцов в области температур от 30 К до  $T_c$  не зависит в пределах ошибок от температуры и соответствует остаточному сопротивлению  $R_0$ . На рис. 1-3 представлены результаты измерения критической температуры  $T_c$  верхнего критического поля  $B_{c2}$  при  $T = 4,2$  К, остаточного удельного сопротивления  $\rho_0$  и отношения  $\rho_{300}/\rho_0$  в зависимости от состава сплавов. Наряду с нашими представлены также и литературные данные. На рис. 1 видна четкая корреляция между  $T_c$  и плотностью состояний электронов  $N(E_F)$  при изменении концентрации. В районе 70 ат.% Ti происходит резкое уменьшение этих величин, связанное с изменениями электронного и фоновного спектров. В сплавах ниобий-титан с повышенным содержанием титана наряду с основной фазой -  $\beta$ -твердым раствором с ОЦК-решеткой, возможно присутствие других фаз: равновесной  $\alpha$ -фазы с ГПУ-решеткой или метастабильной  $\omega$ -фазы [3,20]. Так, повышение  $T_c$  на 1,8 К в образце  $Nb_{22}Ti_{78}$  после отжига /рис. 1/ можно объяснить наличием второй фазы с пониженным содержанием ниобия, за счет чего повышается его концентрация в матрице, которая определяет  $T_c$ .

В таблице, кроме экспериментально определенных величин, для исследуемых образцов приведены расчетные фундаментальные параметры, полученные по формулам /1/-/5/ теории сверхпроводимости второго рода [21,22]. Верхнее критическое поле  $B_{c2}(0)$  при  $T = 0$  К,

$$B_{c2}(0) = 0,69 T_c (dB_{c2}/dT)_{T=T_c}$$

/1/

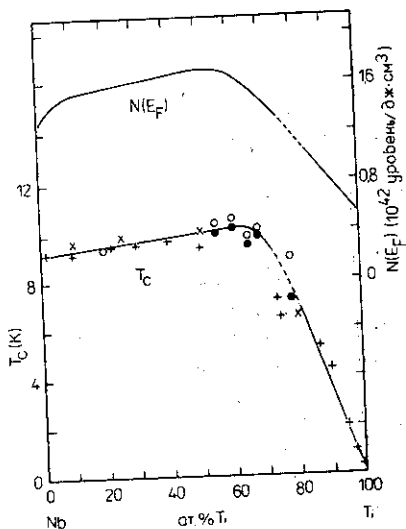


Рис.1. Зависимость критической температуры от концентрации сплавов ниобий-титан.  $\circ \bullet$  - соответственно рекристаллизованные и холоднореформированные образцы данной работы;  $+ - /1/$   $\times - /3/$ . Плотность состояний электронов на поверхности Ферми  $N(E_F)$  получена из литературных данных  $/3,18,19/$ .

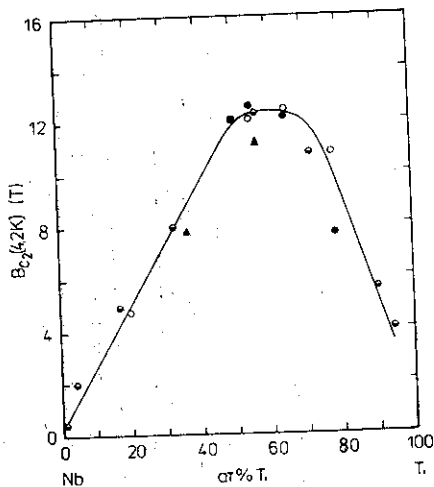


Рис.2. Зависимость верхнего критического поля  $B_{c2}/T = 4,2 \text{ K/}$  от концентрации сплавов ниобий-титан.  $\circ \bullet$  - соответственно рекристаллизованные и холоднореформированные образцы данной работы;  $\bullet - /5,7/$ ;  $\blacktriangle - /6/$ ;  $\blacksquare - /8/$ .

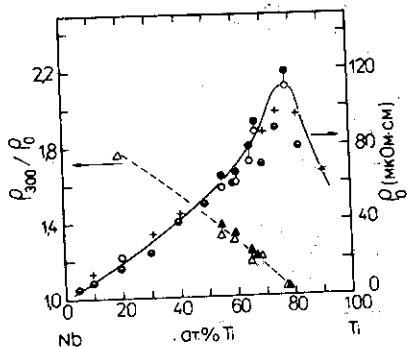


Рис.3. Зависимость остаточного удельного сопротивления  $\rho_0$  и отношения сопротивлений  $\rho_{300 \text{ K}}$   $\rho_0$  от концентрации сплавов ниобий-титан.  $\circ, \Delta$  и  $\bullet, \blacktriangle$  - соответственно рекристаллизованные и холоднореформированные образцы данной работы;  $+ -$  данные  $/4/$ ,  $\bullet -$  данные  $/31/$ .

Таблица

Фундаментальные параметры образцов в рекристаллизованном /А/  
и холоднореформированном /В/ состояниях

Параметр	Ед.изм.	Nb <sub>80</sub> -Ti <sub>20</sub>		Nb <sub>45</sub> -Ti <sub>55</sub>		Nb <sub>40</sub> -Ti <sub>60</sub>		Nb <sub>35</sub> -Ti <sub>65</sub>		Nb <sub>32</sub> -Ti <sub>68</sub>		Nb <sub>22</sub> -Ti <sub>78</sub>	
		А		А	В	А	В	А	В	А	В	А	В
T <sub>c</sub>	К	9,35		10,30	9,84	10,47	10,09	9,78	9,39	10,06	9,82	8,96	7,17
ρ <sub>0</sub>	10 <sup>-8</sup> Ом.см	21,0		58,3	63,0	60,6	64,5	71,3	79,6	87,2	91,0	110,9	117,8
ρ <sub>300</sub> /ρ <sub>0</sub>	-	1,75		1,31	1,37	1,29	1,32	1,16	1,23	1,20	1,21	1,04	1,04
(dB <sub>c2</sub> /dT) <sub>Bc2</sub>	Тл/К	1,25		1,8	2,2	-	-	2,2	2,3	-	-	2,3	2,6
B <sub>c2</sub> (0)	Тл	7,8		12,7	15,3	-	-	15,0	14,9	-	-	14,1	13,3
κ <sub>F</sub>	-	16		45	49	47	50	54	61	75	78	81	86
ρ <sub>e</sub>	10 <sup>-8</sup> см	23,6		8,5	7,9	8,2	7,7	7,0	6,3	5,8	5,5	4,6	4,4
ε(0)	10 <sup>-7</sup> см	6,1		3,4	3,3	3,3	3,3	3,2	3,1	2,9	2,8	2,8	3,0
λ(0)/ε(0)	-	25,8		73,5	80,6	76,7	83,1	88,8	98,7	110,4	114,3	131,4	141,0
ε <sub>0</sub> /ρ <sub>e</sub>	-	9,7		21,2	24,1	22,8	25,2	28,6	33,3	33,6	36,4	50	63,6

параметр Гинзбурга-Ландау  $\kappa_l$ .

$$\kappa_l = 6.5 \cdot 10^{-2} \text{сек}^{-1} \rho_0 \gamma^{1/2}, \quad /2/$$

длина свободного пробега электронов  $\ell_e$ .

$$\ell_e = 0.87 \text{нм}^{-2} (n_e^{2/3} \rho_0 S_k / S_f)^{-1}, \quad /3/$$

длина когерентности Гинзбурга-Ландау  $\xi(0)$  при  $T=0$  К,

$$\xi(0) = 0.85 (\xi_0 \ell_e)^{1/2}, \quad /4a/$$

$$\xi_0 = 0.58 k_B n_e^{2/3} (S_k / S_f) (\gamma T_c)^{-1}, \quad /4b/$$

глубина проникновения  $\lambda(0)$  при  $T=0$  К,

$$\lambda(0) = 0.64 \lambda_{Lo} (\xi_0 / \ell_e)^{1/2}, \quad /5a/$$

$$\lambda_{Lo} = 4.4 \cdot 10^{-2} \text{нм}^{-2} (ek_B)^{-1} \gamma^{1/2} (n_e^{2/3} S_k / S_f)^{-1}, \quad /5b/$$

где  $c$  - скорость света,  $e$  - элементарный заряд,  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $h$  - постоянная Планка,  $n_e$  - плотность электронов в модели свободных электронов,  $S_k$  - поверхность Ферми в пространстве волнового вектора,  $S_f$  - поверхность Ферми свободных электронов /в расчетах отношение  $S_k / S_f = 0,6^{2/3} /$ ,  $\gamma$  - коэффициент электронной компоненты теплоемкости /в расчетах  $\gamma$  из  $^{3/}$  /.

Как следует из рис. 2,3 и таблицы, высокие критические поля  $B_{c2}$  и большие значения наклонов  $(dB_{c2}/dT)_{T=T_c}$  в сплавах с повышенной концентрацией титана и соответственно высокие значения  $\kappa_l$  и  $\lambda(0)/\xi(0)$  непосредственно связаны с необычайно высокими значениями остаточного сопротивления. Длины свободного пробега электронов при этом становятся соизмеримыми с атомными расстояниями /параметр решетки ОЦК- ниобий-титана  $a = 3 \cdot 10^{-8} \text{см}^{2/3} /$ . Низкое значение отношения  $\rho_{300}/\rho_0$  в исследованных образцах показывает, что электропроводность в первую очередь ограничивается рассеиванием электронов на примесных атомах, т.е. на атомах легирующей компоненты. Снижение  $\rho_0$  после рекристаллизованного отжига объясняется уменьшением плотности дислокаций, вызванных холодной деформацией.

## ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Теплопроводность исследованных сплавов ниобий-титана сильно зависит от их концентрации. На рис. 4 приведена температурная зависимость теплопроводности для рекристаллизованных образцов разного состава. С увеличением концентрации титана теплопроводность падает. В поведении теплопроводности в сверхпроводя-

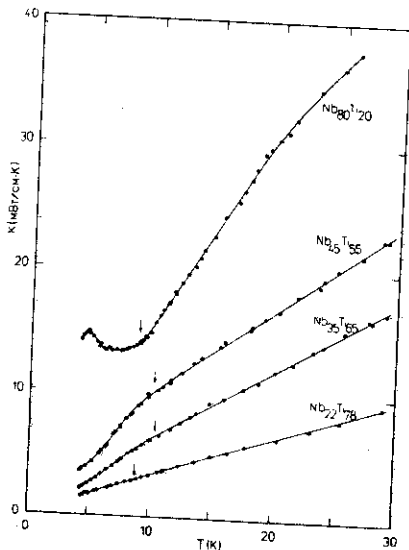


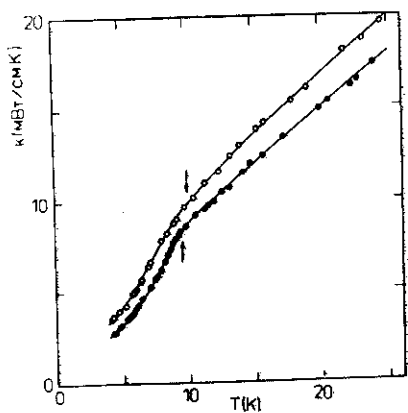
Рис. 4. Температурная зависимость теплопроводности рекристаллизованных сплавов. Стрелка обозначает  $T_c$ .

щем состоянии наблюдается значительное различие между  $Nb_{80}Ti_{20}$  и образцами с высокими критическими параметрами /45 ÷ 22 ат. % Nb/. Теплопроводность исследованных образцов ниобий-титана по абсолютному значению на 1-2 порядка ниже, чем у чистых ниобия и титана 24,25. По сравнению с другими сверхпроводящими сплавами переходных металлов, теплопроводность исследованных сплавов качественно и количест-

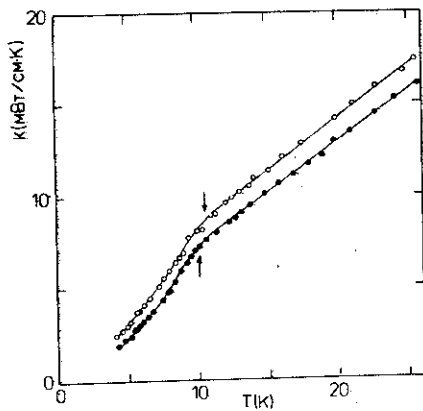
венно ближе всего к соответствующим значениям в системе Nb-Zr 26,27 и имеет более низкие значения, чем в системах Nb-Ta и Nb-Mo 28,29. Наши данные хорошо согласуются с результатами Флахбарта и др. 14, полученными на холоднодеформированном сплаве NbTi (50/50), но сильно отличаются по абсолютной величине от значений, приведенных в работе Мортон и др. 12 для холоднодеформированного и отожженного /550°C - 1ч./ сплава  $Nb_{35}Ti_{65}$ . Ввиду того, что данные последней работы /для обоих состояний образца/ превышают не только полученные нами /на два порядка при  $T \approx 10$  K/, но даже выше значений для чистых Nb и Ti, возникает серьезное сомнение в их правильности.

Низкие значения теплопроводности и наблюдаемая зависимость от концентрации исследуемых сплавов ниобий-титана связаны с малой величиной электронной компоненты теплопроводности  $K_e$ , соответствующим высоким  $\rho_0$ , что определяется сильным рассеянием электронов на примесных атомах. В нормальном состоянии  $K_e$ , согласно закону Видемана-Франца, пропорционально  $T/\rho_0$  и одного порядка с фоновой компонентой теплопроводности  $K_p$ . Можно предполагать, что  $K_p$  в данных сплавах определяется рассеянием фононов на электронах, точечных дефектах, дислокациях и аномальным рассеянием фононов, связанным с присутствием других фаз 15,27.

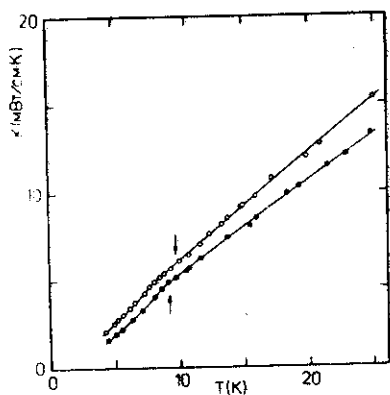
Для сплавов с концентрацией Nb: 45, 40 и 35 ат. % температурный ход теплопроводности рекристаллизованных и холоднодеформированных образцов качественно совпадает. Рекристаллизационный отжиг приводит только к повышению абсолютных значений теплопроводности от 10 до 40%. На рис. 5 приведены зависимости



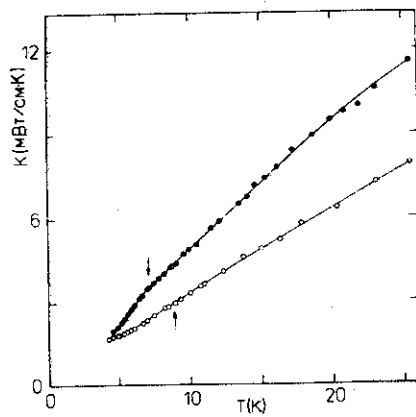
а/



б/



в/



г/

Рис.5. Температурная зависимость теплопроводности сплавов NbTi.  
 о - рекристаллизованный образец; ● - холоднореформированный образец. Стрелки обозначают  $T_c$ . а/ Nb<sub>45</sub>Ti<sub>55</sub>  
 б/ Nb<sub>40</sub>Ti<sub>60</sub> в/ Nb<sub>35</sub>Ti<sub>65</sub> г/ Nb<sub>22</sub>Ti<sub>78</sub>.



теплопроводности от температуры для холоднодеформированного и рекристаллизованного состояний образцов. Как видно из рис. 5г, поведение теплопроводности  $Nb_{22}Ti_{78}$  имеет некоторые особенности. Теплопроводность рекристаллизованного образца лежит на 40-50% ниже холоднодеформированного, в сверхпроводящем состоянии наблюдается качественное различие в температурной зависимости теплопроводности рекристаллизованного и холоднодеформированного образцов.

Повышение теплопроводности в рекристаллизованных сплавах с концентрацией 45,40 и 35 ат. % Nb по сравнению с холоднодеформированным состоянием объясняется повышением электронной ( $K_e$ ) и фононной ( $K_p$ ) компонент теплопроводности из-за уменьшения плотности дислокаций после отжига. В образце  $Nb_{22}Ti_{78}$  уменьшение теплопроводности после отжига, очевидно, связано с выделением второй фазы, что привело к дополнительным точечным дефектам и сильному уменьшению фононной компоненты. В сверхпроводящем состоянии с понижением температуры  $K_e$  сильно падает /30/, что связано с уменьшением электронных возбуждений, так что для исследуемых сплавов температурный ход теплопроводности в сверхпроводящем состоянии определяется в первую очередь поведением  $K_p$ .

Подробное исследование вклада различных механизмов рассеяния в поведение электронной и фононной компонент теплопроводности данных сплавов в нормальном и сверхпроводящем состояниях будет представлено в последующих публикациях.

В заключение авторы сердечно благодарят Е.И.Дьячкова за постоянный интерес к работе и ценные обсуждения, а также А.Никитиу и В.М.Дробина за помощь в проведении экспериментов и оформлении публикации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hulm J.K., Blaugher R.D. Phys.Rev., 1961, 123, p. 1569.
2. Roberts B.W. National Bureau of Standards Technical Note, Washington, 1972, No. 724.
3. Савицкий Е.М. и др. Сверхпроводящие сплавы и соединения /сборник статей/, "Наука", М., 1972, с. 87.
4. Berlincourt T.G., Hake R.R. Phys.Rev., 1963, 131, p. 140.
5. Jones C.K., Hulm J.K., Chandrasekhar B.S. Rev.Mod.Phys., 1964, 36, p. 74.
6. Shapira Y., Neuringer L.J. Phys.Rev., 1965, A140, p. 1638.
7. Coffey H.T. et al. J. Appl. Phys., 1965, 36, p. 128.
8. De Sorbo W. Phys.Rev., 1965, A104, p. 914.
9. Read D.T. Cryogenics, 1978, 18, p. 579.
10. Скворцова И.Л. и др. Сверхпроводящие сплавы и соединения /сборник статей/. "Наука", М., 1972, с. 101.

11. Dubeck L., Setty K.S.L. Phys.Letters, 1968, A27, p.334.
12. Morton N. et al. J.Phys.F: Metal Phys., 1975, 5, p. 2098.
13. Дьячков Е.И. и др. ОИЯИ, P8-12945, Дубна, 1979. Cryogenics, 1981, 1, p. 47.
14. Flachbart K. et al. Phys.A, Phys.Stat.Sol.(b), 1978, 85, p.545.
15. Ikebe M. et al. Solid State Commun., 1977, 23, p. 189.
16. Херцог Р., Малюк В.А. ОИЯИ, 8-12120, Дубна, 1979.
17. Jergei M., Jansak L., Blahova M. Acta Phys.Slov., 1977, 27, p. 73.
18. Estermann J., Friedberg S.A., Goldman J.E.Phys.Rev., 1952, 87, p. 582.
19. Van der Hoeven J.Phys. Rev., 1964, A134, p. 1320.
20. Елютин В.Д., Бернштейн М.Л., Павлов Ю.А. ДАН СССР, 1955, 104, с. 546.
21. Сан-Жам Д., Сарма Г., Томас Е. Сверхпроводимость второго рода. "Мир", М., 1970.
22. Hake R.R. Phys.Rev., 1967, 158, p. 359.
23. Киршенина И.И., Федотов Я.Н. Сверхпроводящие сплавы и соединения /сборник статей/, "Наука", М., 1972, с. 115.
24. Kes P.H. Rolfes J.G.A., de Klerk D., J.Low Temp. Phys., 1974, 17, p. 341.
25. American Institute of Physics Handbook, Mc Graw-Hill Book Co., 2nd ed., 1963.
26. Андерс Э.Е., Сухаревский Б.Я., Шестаченко Л.С. Физика конденсированного состояния. ФТИНТ АН УССР, Харьков, 1974, 30, с. 65.
27. Lou L.F. Solid State Commun., 1976, 19, p. 335.
28. Sousa J.B. J.Phys. C, 1969, 2, p. 629.
29. Kobayashi et al. J.Low Temp.Phys., 1974, 17, p. 575.
30. Гейликман Б.Т., Кресин В.З. Кинетические и нестационарные явления в сверхпроводниках. "Наука", М., 1972.
31. Прекул А.Ф., Рассохин В.А., Волкенштейн Н.В. ЖЭТФ, 1974, 67, с. 2286.

Рукопись поступила в издательский отдел  
16 июля 1981 года.