

## Динамические модули упругости ниобия при низких температурах: температурные зависимости в нормальном состоянии, влияние сверхпроводящего перехода, дислокационные эффекты

П.П. Паль-Валь, В.Д. Нацик, Л.Н. Паль-Валь

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

Статья поступила в редакцию 11 июля 2005 г.

Исследованы низкотемпературные упругие свойства кристаллов ниобия различной чистоты и ориентации в нормальном (N) и сверхпроводящем (S) состояниях. Эксперименты выполнены методом составного вибратора на частотах  $\sim 90$  кГц. В температурном интервале 2–12 К получены температурные зависимости модуля Юнга  $E(T)$  и модуля сдвига  $G(T)$  в N- и S-состояниях. Установлено, что как температурные зависимости величин отдельных компонент модулей упругости в нормальном состоянии  $M_N(T)$ , так и зависимости  $\Delta M_{NS}(T) = M_N(T) - M_S(T)$  в ряде случаев имеют особенности (аномалии), которые не удается удовлетворительно объяснить в рамках теоретического описания прямого взаимодействия акустических деформаций кристаллической решетки металла с электронными и фононными возбуждениями. В частности, обнаружено, что для быстроохлажденных образцов существует область температур, в которой наблюдается аномальное увеличение модулей упругости при N–S-переходе. Для интерпретации этих аномалий привлечены представления о резонансном взаимодействии звуковых колебаний с низкоэнергетическими дислокационными возбуждениями. Показано, что они являются следствием суперпозиции низкотемпературной динамической дислокационной релаксации и квазистатического термодинамического изменения электронного вклада в модули упругости при температурах ниже  $T_c$ . Полученные данные сопоставлены с известными результатами высокочастотных измерений на частотах 10–30 МГц.

Досліджено низкотемпературні пружні властивості кристалів ніобію різної чистоти й орієнтації у нормальному (N) й надпровідному (S) станах. Експерименти виконані методом складеного вібратора на частотах  $\sim 90$  кГц. У температурному інтервалі 2–12 К отримані температурні залежності модуля Юнга  $E(T)$  і модуля зсуву  $G(T)$  у N- і S-станах. Установлено, що як температурні залежності величин окремих компонентів модулів пружності у нормальному стані  $M_N(T)$ , так і залежності  $\Delta M_{NS}(T) = M_N(T) - M_S(T)$  у ряді випадків мають особливості (аномалії), які не вдається задовільно пояснити у рамках теоретичного опису прямої взаємодії акустичних деформацій кристалічної ґратки металу з електронними й фононними збудженнями. Зокрема, виявлено, що для швидкоохолоджених зразків існує область температур, у якій спостерігається аномальне збільшення модулів пружності при N–S-переході. Для інтерпретації цих аномалій залучено уявлення про резонансну взаємодію звукових коливань із низькоенергетичними дислокаційними збудженнями. Показано, що вони є наслідком суперпозиції низкотемпературної динамічної дислокаційної релаксації й квазистатичної термодинамічної зміни електронного внеску у модулі пружності нижче температури  $T_c$ . Отримані дані зіставлені з відомими результатами високочастотних вимірів на частотах 10–30 МГц.

PACS: 43.25.Ed, 61.72.Nh

**Ключевые слова:** модули упругости, ниобий, сверхпроводящий переход

## 1. Введение

Модули упругости кристаллических материалов непосредственно связаны с силами межатомного взаимодействия и геометрическими характеристиками решеточной структуры, они также содержат в себе информацию об электронной и магнитной подсистемах и дефектной структуре кристаллов. Следует различать термодинамически равновесные квазистатические значения модулей упругости и динамические добавки к ним (динамический дефект модуля). Последние характеризуют упругую податливость кристаллов по отношению к быстро изменяющимся механическим нагрузкам, они обусловлены различными процессами релаксации и переноса, возникающими при нарушении термодинамического равновесия. Таким образом, изучение модулей упругости позволяет получить весьма разнообразную и содержательную информацию о равновесных, динамических и кинетических свойствах кристаллов. Кроме того, модули упругости весьма чувствительны к глобальному и локальному нарушению устойчивости кристаллических структур, поэтому их изучение позволяет регистрировать и исследовать различные процессы, которые происходят вследствие потери устойчивости, например решеточные фазовые переходы, зарождение и эволюцию решеточных дефектов и т.п.

Для измерений модулей упругости широко используются методы низкочастотной и высокочастотной механической спектроскопии: регистрация частот различных типов собственных колебаний кристаллических образцов или скоростей распространения в них звуковых импульсов (см., например, [1–3]). Применение механической спектроскопии в физике металлических кристаллов имеет дополнительную специфику — при проведении этих исследований максимальный интерес вызывает связь модулей упругости с энергетическим спектром, динамическими и кинетическими свойствами электронов проводимости, влияние электронов на динамику кристаллической решетки и решеточных дефектов. Электронный вклад в модули упругости металлов легче всего выявляется и интерпретируется при изучении их температурных зависимостей в области низких и очень низких температур. В частности, одним из наиболее ярких свидетельств влияния состояния электронной подсистемы на модули упругости является их изменение при переходе металла из нормального в сверхпроводящее состояние [1,4–11].

Обусловленный электронами проводимости динамический дефект модулей упругости (или скоростей звуковых волн) имеет ярко выраженную частотную дисперсию, критическим при этом является соотношение между длиной звуковой волны  $2\pi/q$  — вол-

новое число) и длиной свободного пробега электронов  $l_e$ . Выделяют области частот ультразвука, чистоты исследуемых образцов и температур, где  $ql_e < 1$  (так называемый гидродинамический режим) и  $ql_e > 1$  (бесстолкновительный режим) [11–13]. Кроме того, в области высоких частот могут проявиться дополнительные особенности, связанные с эффектом Стюарта — Толмена и индукционным взаимодействием электронов с полем деформаций звуковой волны [13]. В свою очередь, в области сравнительно низких частот  $\omega \leq 10^6 \text{ с}^{-1}$  также существует важный фактор, который может оказывать значительное влияние на частотную дисперсию и температурную зависимость динамических модулей упругости металла — это взаимодействие звуковой волны с дефектами решеточной структуры и, прежде всего, с дислокациями [1–3,14]. Движение дислокаций сопровождается довольно большим электронным трением [15], поэтому и дислокационная составляющая модулей упругости металлов существенно зависит от состояния электронной подсистемы и, в частности, может значительно изменяться при сверхпроводящем переходе.

Высокочастотным исследованиям низкотемпературных особенностей модулей упругости металлов и влияния на их величину сверхпроводящего перехода посвящено большое число экспериментальных и теоретических работ (см., например, [4–6,8,11,13,16–18]), тогда как гидродинамический режим изучен, на наш взгляд, недостаточно полно. В частности, очень мало работ, посвященных изучению совместного влияния чисто электронного и дислокационного механизмов на динамические модули упругости металлов. Поэтому представляют интерес исследования, в которых в широких пределах изменяются параметры низкочастотного эксперимента и свойства образцов (температура, частота и мода колебаний, чистота и ориентация образцов, состояние их дефектной структуры и др.).

В настоящей работе проведено систематическое экспериментальное исследование низкотемпературных значений модулей упругости ниобия. Эксперименты выполнены методом составного вибратора при значениях круговой частоты колебаний  $\omega \sim 5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ , соответствующих гидродинамическому режиму. В экспериментах использованы продольные и крутильные колебательные моды тонких стержней. Изучены монокристаллические образцы при различных ориентациях их продольных осей по отношению к кристаллографическим направлениям, а также поликристаллические образцы. В результате измерений получены температурные зависимости модуля Юнга  $E(T)$  и модуля сдвига  $G(T)$  в температурном интервале 2–12 К в нормальном (N) состоянии, а также зарегистрированы изменения этих зависимостей в

результате сверхпроводящего (S) перехода ниже критической температуры  $T_c \approx 9,3$  К. Выяснено влияние на величины модулей и характер их температурных зависимостей чистоты и скорости охлаждения образцов. Полученные результаты сопоставлены с результатами высокочастотных измерений при  $\omega \sim 10^8 \text{ с}^{-1}$ , полученными ранее в работах [5,6,8].

Установлено, что как температурные зависимости величин отдельных компонент модулей упругости в нормальном состоянии  $M_N(T)$ , так и зависимости  $\Delta M_{NS}(T) = M_N(T) - M_S(T)$  в ряде случаев имеют особенности (аномалии), которые не удается удовлетворительно объяснить в рамках теоретического описания прямого взаимодействия акустических деформаций кристаллической решетки металла с электронными и фононными возбуждениями. Для интерпретации этих аномалий привлечены представления о резонансном взаимодействии звуковых колебаний с низкоэнергетическими дислокационными процессами. Показано, что часть низкотемпературных аномалий модулей упругости ниобия связана с зарождением на дислокациях геометрических кинков и их диффузионным дрейфом в рельефе Пайерлса второго рода.

## 2. Методика измерений

Объектами исследования служили моно- и поликристаллы ниобия различной чистоты. В качестве интегральной меры чистоты образцов использована величина приведенного остаточного электросопротивления  $RRR = R_{300}/R_0$ , которая определялась перед акустическими измерениями и варьировалась в широких пределах:  $37 < RRR < 10000$  (основные параметры образцов приведены в табл. 1; более подробно характеристики образцов и методы их определения описаны в [9]).

Акустические измерения проведены методом двойного составного вибратора в интервале температур 2–12 К. В образцах возбуждались вынужденные продольные и крутильные колебания на резонансных частотах около 90 и 50 кГц соответственно. Измеряли резонансную частоту вибратора и с ее помощью вычисляли соответствующие этим модам колебаний значения динамических модулей Юнга  $E$  и сдвига  $G$  по методике, описанной в [19]. Измерения проводили в амплитудно-независимой области при амплитуде ультразвуковой деформации  $\varepsilon_0 \sim 1 \cdot 10^{-7}$  [20].

Образцы вместе с приклеенными к ним кварцевыми преобразователями помещали в откачиваемую рабочую камеру внутри гелиевого криостата. В качестве теплообменного газа использовался газообразный  $^4\text{He}$ , давление которого при 300 К составляло  $\sim 0,7$  атм. Перед охлаждением рабочая камера герметизировалась, и после охлаждения до температуры жидкого гелия давление теплообменного газа

уменьшалось в ней до  $\sim 0,02$  атм. Во всех случаях охлаждение образцов проводили в два этапа. На первом этапе устанавливали и некоторое время поддерживали одну из фиксированных температур: 78, 200 или 300 К. Затем производили заливку жидкого гелия, в ходе которой средняя скорость охлаждения образцов до температуры  $\sim 4,7$  К варьировалась в пределах 1–20 К/мин [9].

Дальнейшее понижение температуры образцов до  $\sim 2$  К производили путем откачки паров над поверхностью жидкого  $^4\text{He}$ . Как правило, измерения проводили при увеличении температуры от 2 до 12 К без выключения откачки во всем интервале температур, т.е. при постоянной температуре гелиевой ванны ( $\sim 1,5$  К), в которую была погружена рабочая камера. Плавное изменение температуры образцов осуществляли с помощью электронагревателя.

Для перевода образцов в нормальное состояние при температурах  $T < T_c \approx 9,3$  К использовали сверхпроводящий соленоид, который создавал магнитное поле  $H > H_{c2}(0) = 376$  кА/м. Вектор напряженности магнитного поля  $\mathbf{H}$  всегда был параллелен оси образца и волновому вектору ультразвука  $\mathbf{q}$  в образце, поэтому в случае продольных колебаний вектор смещения элементов образца в волне  $\mathbf{u}$  был параллелен вектору  $\mathbf{H}$ , а в случае крутильных колебаний был направлен под прямым углом к нему.

## 3. Результаты измерений

В интервале  $2 \text{ К} < T < 12 \text{ К}$  получены температурные зависимости динамических модуля Юнга  $E(T)$  и модуля сдвига  $G(T)$  для монокристаллов различных ориентаций и поликристаллов с различными размерами зерен. Весь комплекс выполненных измерений был направлен на решение двух основных задач. Во-первых, были измерены величины модулей  $E_N(T)$  и  $G_N(T)$  в нормальном состоянии, установлены качественные особенности температурных зависимостей модулей и выяснен характер их изменений при повышении концентрации примесей, при переходе от монокристаллов к поликристаллам, при изменении скорости охлаждения образцов. Абсолютные величины модулей при  $T = 4,2$  К приведены в табл. 1. Во-вторых, были изучены качественные и количественные различия температурных зависимостей динамических модулей в  $N$ - и  $S$ -состояниях ниже критической температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$ . Величина, знак и характер температурной зависимости разности  $\Delta M_{NS}(T) = M_N(T) - M_S(T)$  ( $M$  — модуль Юнга  $E$  или модуль сдвига  $G$ ) также оказались зависящими от структурного состояния образцов и условий эксперимента. Поэтому в работе получены значения  $\Delta M_{NS}(T)$  в интервале  $2 \text{ К} < T < T_c \approx 9,3$  К и установлен характер влияния на эту разность всех

Таблица 1. Основные характеристики образцов.

Образец	Ориентация	RRR	Примеси, 10 <sup>-4</sup> %	4,2 К			
				$E_N$ , ГПа	$10^4 (\Delta E/E)_{NS}$	$G_N$ , ГПа	$10^4 (\Delta G/G)_{NS}$
Nb-10000	$\langle 100 \rangle$	10000	<5	155,67	0,317	–	–
Nb-2100	$\langle 100 \rangle$	2100	~ 10	160,71	0,288	26,35	1,97
Nb-970	крупнозернистые поликристаллы	970	~30	121,24	1,34	–	–
Nb-660		660	~45	98,77	2,11	–	–
Nb-290		290	~100	108,41	1,71	–	–
Nb-120	$\langle 110 \rangle$	120	~240	97,70	1,89	34,44	1,73
Nb-60	мелкозернистый поликристалл	60	~500	110,95	1,47	31,05	1,55
Nb-37	$\langle 100 \rangle$	37	~800	161,40	0,301	28,11	2,41
[5] 10 МГц	$\langle 100 \rangle$	–	~1000	161,69*	0,159*	30,9	1,22*
	$\langle 110 \rangle$			98,86*	0,991*	–	–
[6] 10 МГц	$\langle 100 \rangle$	~400	~80	161,69*	0,107*	30,9	2,25*
	$\langle 110 \rangle$			98,86*	1,71*	–	–

Примечания

1. \* В таблице приведены данные, вычисленные по значениям  $C_L, C, C, \Delta C_L, \Delta C, \Delta C$ , полученным в [5] (см. Приложение).
2. \*\* В [6] в качестве  $C_L, C'$  и  $C$ , по-видимому, также использованы данные работы [5].

перечисленных выше факторов, которые оказывают влияние на поведение динамических модулей упругости ниобия в нормальном состоянии. Количественной характеристикой влияния  $N-S$ -перехода на модули упругости могут служить значения относительного дефекта модуля  $\Delta M_{NS}/M_N$  при 4,2 К, приведенные в табл. 1.

Наиболее яркие эффекты, зарегистрированные в наших экспериментах, видны на рис. 1 и 2. Здесь показаны температурные зависимости модуля Юнга  $E(T)$  и модуля сдвига  $G(T)$  для двух монокристаллических образцов в нормальном (темные символы) и сверхпроводящем (светлые символы) состояниях. Обращают на себя внимание следующие особенности:

- немонотонный характер температурной зависимости модуля Юнга в нормальном состоянии;
- наличие хорошо выраженных дефектов модуля Юнга  $\Delta E_{NS}(T) = E_N(T) - E_S(T)$  и модуля сдвига  $\Delta G_{NS}(T) = G_N(T) - G_S(T)$ , обусловленных сверхпроводящим переходом, а также довольно сложный характер температурных зависимостей этих величин;
- значительные по величине и весьма сложные трансформации температурных зависимостей моду-

лей в нормальном и сверхпроводящем состояниях, которые чувствительны к скорости охлаждения образцов.

Учитывая сложный характер зарегистрированных особенностей, опишем результаты экспериментов отдельно для нормального состояния образцов и отдельно — эффект влияния сверхпроводящего перехода.

### 3.1. Модули упругости в нормальном состоянии

#### 3.1.1. Модуль Юнга для монокристаллов.

На монокристаллическом образце с минимальным содержанием примесей Nb-10000 модуль Юнга измерялся в направлении  $\langle 100 \rangle$ . Температурная зависимость модуля  $E_N^{(100)}(T)$  при медленном охлаждении этого образца показана на рис. 3. На рисунке можно выделить интервал  $T > 6$  К стандартного поведения модуля — монотонное убывание с ростом температуры, соответствующее термодинамическому вкладу в его величину равновесных тепловых возбуждений электронной и фононной подсистем [1]. Однако в области  $T < 6$  К монотонность изменения  $E_N(T)$  нарушается, наблюдается четко выраженная аномалия — отклонение

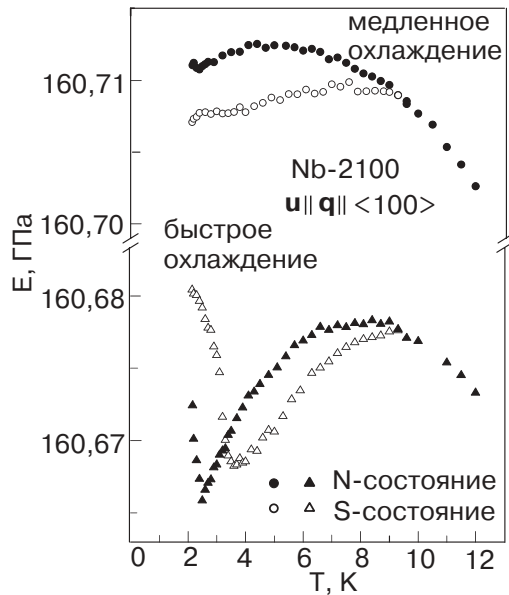


Рис. 1. Изменение температурных зависимостей модуля Юнга в Nb ориентации  $\langle 100 \rangle$  при N-S-переходе.

вниз от сплошной линии, которая является продолжением стандартной зависимости; максимальная величина такого отклонения  $\Delta E \approx 3$  МПа. Аналогичная зависимость  $E_N^{(100)}(T)$  зарегистрирована и для менее чистого образца Nb-2100 (верхний график на рис. 1). Монотонность изменения  $E_N(T)$  для этого образца наблюдается в интервале температур  $T > 4,2$  К.

Для медленно охлажденного образца с большой концентрацией примесей Nb-37 аномалия на зависимости  $E_N^{(100)}(T)$  выражена значительно сильнее (рис. 4): монотонный характер изменения модуля нарушается в окрестности 10 К, а величина харак-

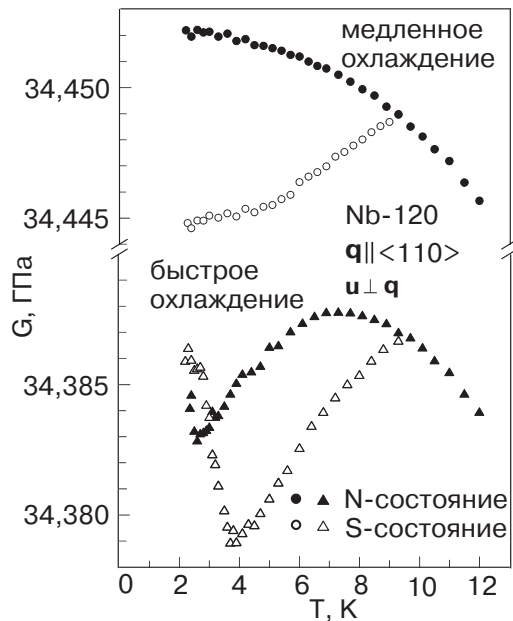


Рис. 2. Изменение температурных зависимостей модуля сдвига в Nb ориентации  $\langle 110 \rangle$  при N-S-переходе.

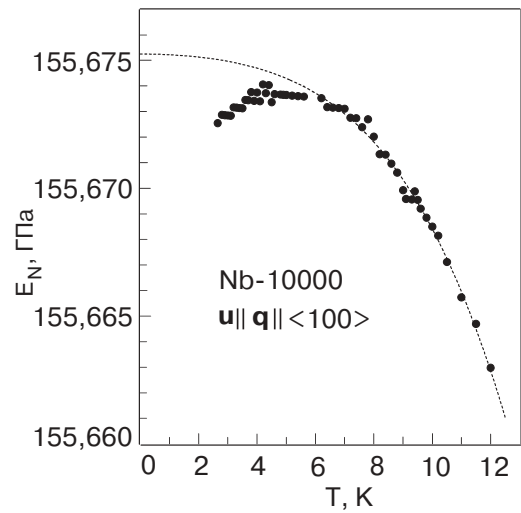


Рис. 3. Температурная зависимость модуля Юнга в монокристалле Nb-10000 в N-состоянии. Пунктиром показана кривая, аппроксимирующая экспериментальные данные в соответствии с выражением (1).

терного отклонения от стандартной зависимости равна  $\Delta E \approx 40$  МПа.

Отметим, что качественно аналогичная аномалия была зарегистрирована и при высокочастотных измерениях методом эхо-импульсной акустической спектроскопии на частоте  $\omega$  порядка  $6 \cdot 10^7$  с<sup>-1</sup> [5,6]. На рис. 5 показана зависимость  $E_N^{(100)}(T)$ , полученная на основе результатов работы [6], где изучены монокристаллы ниобия с примесным составом, который соответствует значению  $RRR \sim 400$  (процедура вычислений модуля приведена в Приложении). Для высокочастотных значений динамического модуля аномалия появляется ниже 4 К, а соответствующее отклонение  $\Delta E \approx 1$  МПа.

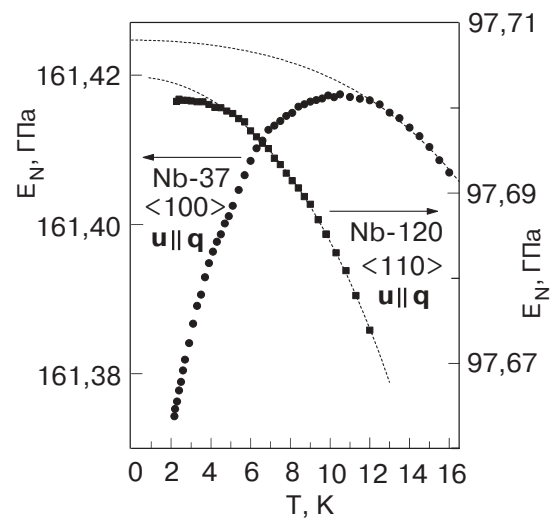


Рис. 4. Температурные зависимости модуля Юнга в монокристаллах Nb-120 и Nb-37 в N-состоянии. Пунктиром показаны аппроксимации экспериментальных данных согласно (1).

В работе [8] проведены высокочастотные исследования монокристаллов ниобия с суммарной концентрацией примесей порядка 0,1% ( $RRR > 30$ ). При изучении температурной зависимости скорости звука с частотой  $\omega \sim 6 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$  для моды колебаний  $C'$  зарегистрирована аномалия, подобная наблюдаемой нами на зависимости модуля Юнга  $E_N^{(100)}(T)$  образца Nb-37 (рис. 4).

Следует отметить, что высокочастотные значения модуля  $E_N^{(100)}(T)$  в интересующем нас интервале температур имеют еще одну аномалию — на рис. 5 хорошо видно отклонение экспериментальных значений вверх от стандартной зависимости в области  $T > 8 \text{ К}$  для исследованных в [6] сравнительно чистых образцов. Однако при изучении эхо-импульсным методом ниобия с большой концентрацией примесей эта аномалия не наблюдалась [8].

Наши измерения модуля Юнга в кристаллографическом направлении  $\langle 110 \rangle$  показали, что зависимость  $E_N^{(110)}(T)$  также имеет низкотемпературную аномалию, но она выражена несколько слабее, чем на зависимости  $E_N^{(100)}(T)$ . Результаты измерений для медленно охлажденного образца Nb-120 показаны на рис. 4: отклонение  $E_N^{(110)}(T)$  от стандартного поведения наблюдается ниже 4 К и имеет величину  $\Delta E \approx 2 \text{ МПа}$ . Высокочастотные значения  $E_N^{(110)}(T)$ , вычисленные на основе результатов работы [6], показаны на рис. 5; низкотемпературная аномалия

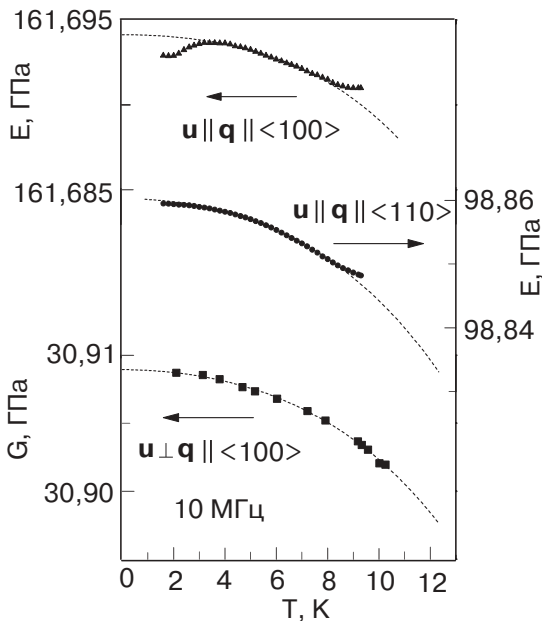


Рис. 5. Температурные зависимости модуля Юнга и модуля сдвига в монокристаллах Nb в N-состоянии, измеренные эхо-импульсным методом на частоте 10 МГц [6]. Модули Юнга рассчитаны по формулам, приведенным в Приложении. Пунктиром показаны аппроксимации в соответствии с выражением (1).

не наблюдается, но видна слабая тенденция к появлению аномалии второго типа при  $T > 9 \text{ К}$ .

**3.1.2. Модуль сдвига для монокристаллов.** В наших экспериментах измерения модуля сдвига были выполнены на монокристаллических образцах двух типов: Nb-37 при ориентации оси образца в направлении  $\langle 100 \rangle$  (рис. 6) и Nb-120 при ориентации оси образца в направлении  $\langle 110 \rangle$  (рис. 2). При медленном охлаждении образцов аномалии на зависимостях  $G_N^{(100)}(T)$  и  $G_N^{(110)}(T)$  не обнаружены, в обоих случаях модуль монотонно возрастал с понижением температуры. Различия в поведении модуля Юнга и модуля сдвига видны при сравнении рис. 4 и 6: на рис. 6 показана зависимость  $G_N^{(100)}(T)$  для образца Nb-37, которая кардинально отличается от зависимости модуля Юнга  $E_N^{(100)}(T)$  для этого же образца (рис. 4). Не выявлено аномалий модуля сдвига и при высокочастотных измерениях в работах [5,6,8]: высокочастотные значения  $G_N^{(100)}(T)$ , полученные на основе результатов работы [6], показаны на рис. 5.

**3.1.3. Модули упругости поликристаллических образцов.** Измерения модуля Юнга и модуля сдвига поликристаллов выполнены нами на нескольких образцах с различными значениями концентрации примесей и размера зерна (см. табл. 1). Низкотемпературные значения  $E_N(T)$  и  $G_N(T)$  медленно охлажденных поликристаллов имеют аномалию, аналогичную аномалии  $E_N^{(100)}(T)$  для монокристаллических образцов — заметное отклонение вниз от стандартной зависимости в области  $T < 4,2 \text{ К}$ . Данная аномалия наиболее четко выражена в случае мелкозернистого образца Nb-60 (рис. 7). Однако в области аномалии характерное отклонение от стандартного поведения модуля Юнга  $\Delta E \approx 5 \text{ МПа}$

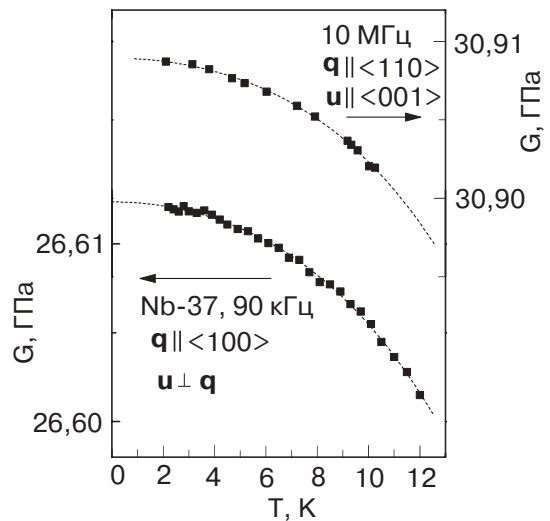


Рис. 6. Температурные зависимости модуля сдвига в монокристаллах Nb в N-состоянии, полученные в настоящей работе на частоте 90 кГц и в работе [6] на частоте 10 МГц.

существенно выше, чем отклонение модуля сдвига  $\Delta G \approx 1$  МПа.

**3.1.4. Быстроохлажденные образцы.** Еще в работе [8] было отмечено, что увеличение скорости охлаждения образцов Nb до температуры жидкого гелия весьма существенно влияет на их акустические свойства в интересующем нас температурном интервале; но контроль скорости охлаждения в этой работе не производился. Более детально этот эффект был изучен нами в работах [9,21], где скорость охлаждения контролируемым образом изменялась в широких пределах, а образцы имели различную дефектную структуру. Оказалось, что достаточно быстрое охлаждение образцов приводит к появлению низкотемпературного релаксационного резонанса: на температурных зависимостях декремента колебаний и модуля упругости возникают релаксационный пик и соответствующая ему «ступенька» дефекта модуля. Место локализации этого резонанса на температурной оси изменяется как при изменении частоты ультразвука, так и при переходе образца из нормального в сверхпроводящее состояние. Проведенный в работах [9,21] анализ показал, что проявлением данного резонанса можно считать и пик Крамера–Бауэра [7], зарегистрированный задолго до этого, хотя в работе [7] связь этого пика со скоростью охлаждения не была выявлена.

Влияние скорости охлаждения на низкотемпературные модули упругости ниобия хорошо видно на рис. 1 и 2. В случае чистого монокристалла Nb-2100 различие в поведении модуля Юнга  $E_N^{(100)}(T)$  для медленно и быстро охлажденного образца показано на рис. 1, для образца с высокой концентрацией примеси Nb-37 эффект быстрого охлаждения был

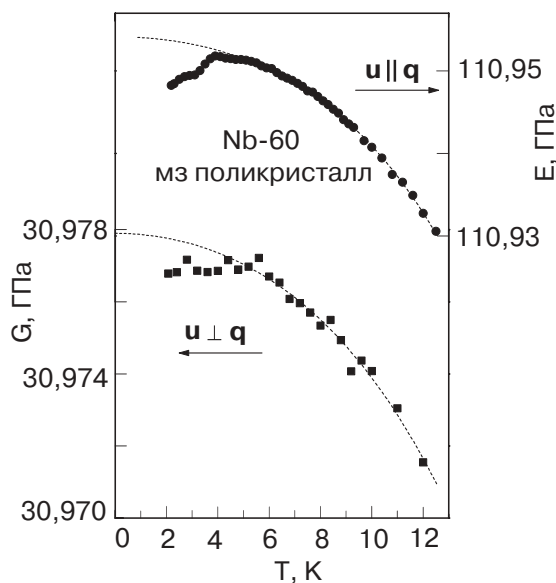


Рис. 7. Температурные зависимости модуля Юнга и модуля сдвига в мелкозернистом поликристалле Nb в N-состоянии. Пунктиром показаны аппроксимации в соответствии с выражением (1).

выражен еще сильнее. Значения модуля Юнга и модуля сдвига в нормальном состоянии при быстром охлаждении существенно понижаются (на величину  $\Delta M_N \sim 50\text{--}100$  МПа), и на зависимостях  $E_N(T)$  и  $G_N(T)$  появляется характерная «ступенька» дефекта модуля. В наших экспериментах при частоте колебаний  $\omega \sim 5 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$  центр «ступеньки» в нормальном состоянии был локализован вблизи 2 К, а в работе [8] при частоте колебаний  $\omega \sim 2 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$  — вблизи 5 К. Смещение температуры локализации резонанса при изменении частоты колебаний свидетельствует о его релаксационной природе. Отметим также, что повышение концентрации примесей не влияет на температуру резонанса, но существенно увеличивает его интенсивность, т.е. высоту «ступеньки» (и пика поглощения [9]).

### 3.2. Влияние сверхпроводящего перехода

Зарегистрированные нами температурные зависимости модуля Юнга и модуля сдвига существенно изменялись при переходе в область сверхпроводящего состояния ( $T < T_c \approx 9,3$  К). Включение в процессе измерений магнитного поля  $H > H_{c2}(0) = 376$  кА/м давало возможность также регистрировать значения модулей в нормальном состоянии при температурах  $T < T_c$  и получать величины и температурные зависимости обусловленного N–S-переходом дефекта модуля  $\Delta M_{NS}(T) = M_N(T) - M_S(T)$ . Наиболее интересные особенности влияния N–S-перехода наблюдались на монокристаллических образцах при изучении модуля Юнга в направлении  $\langle 100 \rangle$  (рис. 1), но и для модуля сдвига эффект выражен достаточно ярко (рис. 2). Из таблицы 1 видно, что эффект имеет характерную величину  $|\Delta M_{NS}| \sim (10^{-5}\text{--}10^{-4}) M$ , но точные значения, знак и характер температурных зависимостей дефекта модуля  $\Delta M_{NS}(T)$  определяются модой колебаний, ориентацией образца, концентрацией примесей, скоростью охлаждения и т.п.

Влияние N–S-перехода на величины и характер температурных зависимостей модулей упругости ниобия (или скоростей звука в нем) ранее неоднократно наблюдалось и в высокочастотных экспериментах [5,6,8] (см. табл. 1). Анализ всей совокупности экспериментальных данных позволяет заключить, что разность  $\Delta M_{NS}(T)$  для модуля Юнга и модуля сдвига всегда имеет положительную составляющую ( $M_S < M_N$ ), которая монотонно возрастает с понижением температуры, практически не зависит от частоты колебаний и слабо чувствительна к дефектной структуре образцов. Вместе с тем из полной величины  $\Delta M_{NS}(T)$  можно выделить еще одну составляющую с более сложным поведением. При медленном охлаждении образцов эта составляющая проявляется в об-

ласти  $T < 4$  К, где модуль Юнга для нормального состояния имеет аномалию, которая показана на рис. 1 и рис. 2–5. В этой области разность чувствительна к примесному составу образцов, а также зависит от типа моды и частоты колебаний.

Еще более сложное поведение дефекта модуля  $\Delta M_{NS}(T)$  наблюдается после быстрого охлаждения образца, когда в области  $T < 5$  К проявляется релаксационный акустический резонанс (см. разд. 3.1.4). В этих случаях возможна даже инверсия эффекта в некоторой области температур, т.е. возрастание модулей при переходе в сверхпроводящее состояние, и величина  $\Delta M_{NS}(T)$  весьма существенно зависит от частоты колебаний и примесного состава образцов. Строго говоря, влияние ответственного за резонанс релаксационного процесса иногда обнаруживается даже при малых скоростях охлаждения, хотя и в значительно меньшей степени.

Переходя к детальному описанию экспериментальных данных по влиянию сверхпроводящего перехода на динамические модули упругости ниобия, рассмотрим в качестве количественной характеристики такого влияния относительный дефект модуля  $(\Delta M/M)_{NS} = (M_N - M_S)/M_N$ , используя зарегистрированные при заданной температуре значения  $M_N(T)$  и  $M_S(T)$ .

**3.2.1. Медленно охлажденные образцы.** Отличительной особенностью влияния  $N$ - $S$ -перехода на величину модулей  $E$  и  $G$  является резко выраженная анизотропия данного эффекта. С целью углубленной проверки этого обстоятельства было проведено две серии измерений при медленном охлаждении образцов: с изменением кристаллографической ориентации образцов при одной и той же моде упругих колебаний и, наоборот, с изменением моды упругих колебаний в образцах одной и той же ориентации. Характер и величина анизотропии эффекта видны на рис. 8. Установлено, что наименьшее относительное изменение модулей упругости при  $N$ - $S$ -переходе наблюдается только в случае, когда вектор смещения в ультразвуковой волне  $\mathbf{u}$  совпадает с кристаллографическим направлением  $\langle 100 \rangle$ :  $(\Delta M/M)_{NS} \sim 3 \cdot 10^{-5}$  при 2 К (нижний график на рис. 8,а). При других взаимных ориентациях вектора поляризации упругой волны и кристаллографических направлений регистрируется существенно более значительный эффект:  $(\Delta M/M)_{NS} \sim 2 \cdot 10^{-4}$  при 2 К (рис. 8). В поликристаллах, где суммарный эффект, по-видимому, определяется «парциальными» вкладами отдельных зерен, он также велик (рис. 9,а).

Исследование образцов ниобия различной чистоты показало, что в пределах экспериментального разброса систематическая зависимость эффекта от концентрации примесей в области  $4 \text{ К} < T < T_c$  отсутствует,

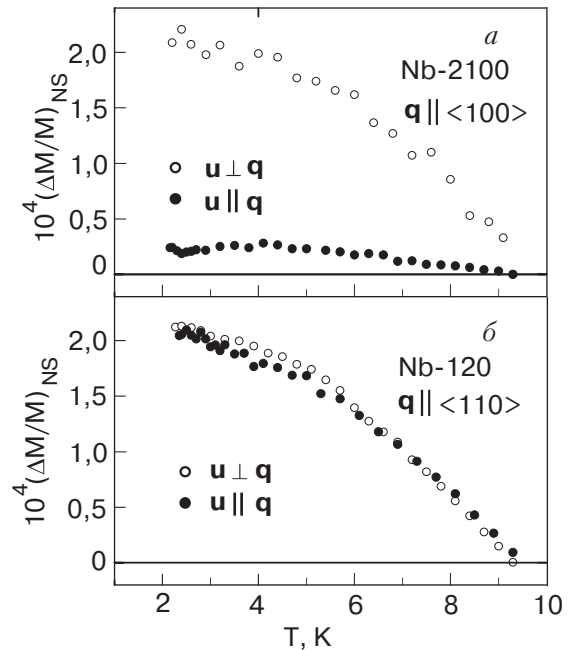


Рис. 8. Зависимость относительного изменения модулей упругости в монокристаллах Nb при  $N$ - $S$ -переходе от ориентации и моды колебаний (медленно охлажденные образцы).

но в области низкотемпературной аномалии  $T < 4$  К влияние примесей весьма существенно. В качестве примера на рис. 9,б приведены данные для монокристаллов Nb ориентации  $\langle 100 \rangle$  с остаточными значениями электросопротивления  $RRR = 37, 2100$  и  $10000$ . Видно, что в образце Nb-37, для которого низкотемпературная аномалия выражена очень сильно, дефект модуля Юнга  $(\Delta E/E)_{NS}$  в области аномалии резко уменьшается с понижением температуры вплоть до обращения в нуль на краю изученного интервала.

**3.2.2. Быстроохлажденные образцы.** Несмотря на то что акустический релаксационный резонанс (пик поглощения) в ниобии в области гелиевых температур был зарегистрирован Крамером и Бауэром еще в 1967 г. [7], его связь с быстрым охлаждением образцов установлена и изучена гораздо позже [8,9,21]. В этих работах основное внимание было сосредоточено на поведении релаксационного пика, в частности, отмечалось, что при переводе образцов из нормального в сверхпроводящее состояние пик смещается в область более высоких температур. В настоящей работе нами более подробно изучено изменение упругих модулей при переводе быстроохлажденных образцов Nb из нормального и сверхпроводящего состояния.

Наиболее интересные эффекты наблюдались при изучении влияния  $N$ - $S$ -перехода на динамический модуль Юнга (рис. 10). Релаксационный резонанс, инициированный быстрым охлаждением, в нормальном состоянии локализован в окрестности



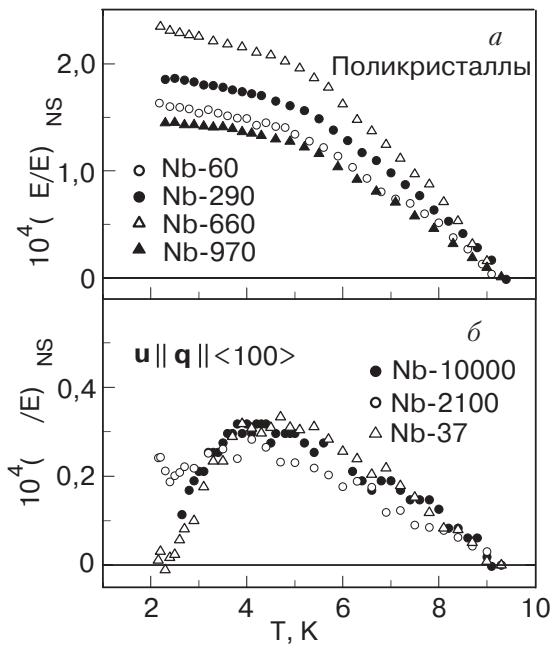


Рис. 9. Относительное изменение модуля Юнга  $(\Delta E/E)_{NS}$  в поликристаллах Nb при  $N-S$ -переходе (а) и влияние чистоты на  $(\Delta E/E)_{NS}$  в монокристаллах Nb ориентации  $\langle 100 \rangle$  (б) (медленно охлажденные образцы).

2 К, а в сверхпроводящем состоянии смещается в окрестность 3 К. Вдали от резонанса, в области  $4 K < T < T_c$ , скорость охлаждения образцов не влияет на величину и температурную зависимость дефекта модуля  $(\Delta E/E)_{NS}$ : здесь  $E_N(T) > E_S(T)$  и дефект модуля монотонно увеличивается по мере удаления от критической температуры  $T_c$ . Основной эффект влияния быстрого охлаждения — появление достаточно протяженной области температур  $T < 4 K$ , где перевод быстроохлажденных образцов в сверхпроводящее состояние приводит к увеличению значений динамических модулей упругости, т.е. в этой области  $(\Delta M/M)_{NS} < 0$ . Такая инверсия дефекта модуля  $(\Delta M/M)_{NS}(T)$  обусловлена различием температур локализации релаксационного резонанса (т.е. «ступенек» на температурных зависимостях модулей) в нормальном и сверхпроводящем состояниях. Сравнение рис. 2 с рис. 1 позволяет заключить, что для быстроохлажденных образцов температурная зависимость дефекта модуля сдвига  $(\Delta G/G)_{NS}$  имеет такие же особенности, хотя инверсия в этом случае выражена менее четко.

На рис. 10 видно, что поведение дефекта модуля  $(\Delta M/M)_{NS}$  для быстроохлажденных образцов в области акустического резонанса существенно зависит от концентрации примесей. Релаксационный характер резонанса обуславливает также существенную зависимость  $(\Delta M/M)_{NS}$  в его окрестности от

частоты колебаний. Впервые инверсия дефекта модулей упругости  $(\Delta M/M)_{NS}(T)$ , обусловленного сверхпроводящим переходом, наблюдалась при изучении монокристаллов ниобия эхо-импульсным методом на частоте 30 МГц [8]: инициированный быстрым охлаждением акустический резонанс в сверхпроводящем состоянии был локализован вблизи 7 К и дефект модуля упругости (скорости звука) при  $N-S$ -переходе имел отрицательный знак при всех значениях температуры  $T < T_c$ .

Отметим несколько важных особенностей влияния быстрого охлаждения образцов на дефект модулей упругости  $(\Delta M/M)_{NS}$ . Во-первых, это влияние наиболее ярко выражено в тех случаях, когда для измерения модулей использовалась продольная волна вдоль кристаллографического направления  $\langle 100 \rangle$ . Во-вторых, влияние быстрого охлаждения оказалось обратимым, т.е. после отогрева изученных образцов до комнатной температуры и последующем уже медленном охлаждении релаксационный резонанс и связанная с ним инверсия дефекта модуля  $(\Delta M/M)_{NS}$  не возникают. И, наконец, скорость охлаждения образцов не оказывает заметного влияния на поведение дефекта модуля  $(\Delta M/M)_{NS}$  вдали от области локализации релаксационного резонанса, инициированного быстрым охлаждением; в наших экспериментах такое влияние отсутствовало в температурном интервале  $4 K < T < T_c$ .

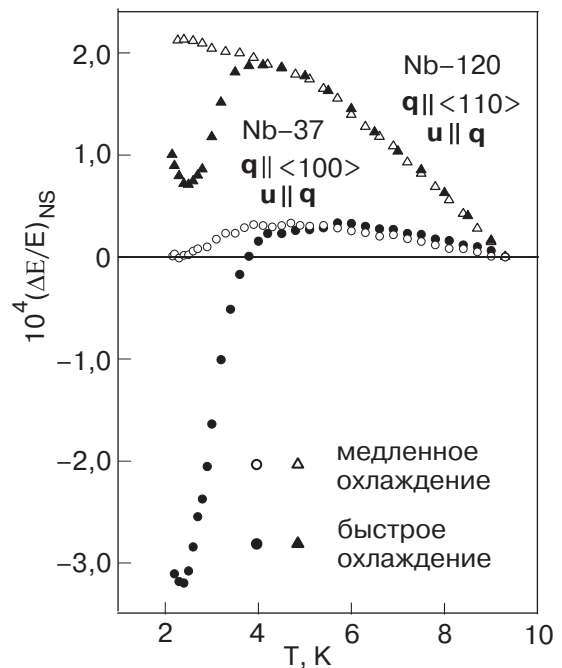


Рис. 10. Относительное изменение модуля Юнга в монокристаллах Nb различной ориентации в медленно и быстро охлажденных образцах.

#### 4. Обсуждение результатов

В металлических кристаллах с совершенной структурой (в отсутствие дефектов) главной причиной температурной зависимости модулей упругости в области низких температур является тепловое возбуждение электронов проводимости и решеточных колебаний (фононов). Характер такой зависимости в общем случае различен для термодинамически равновесных (квазистатических) составляющих модулей и для динамических добавок к ним. Эти добавки обусловлены релаксационными процессами в электронной и фононной подсистемах металла, и их поведение существенно зависит от соотношений между периодом колебаний и характерными временами релаксаций в электронной и фононной подсистемах. При частоте колебаний  $\omega \sim 5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$  эти времена релаксации были намного меньше периода колебаний, поэтому полученные данные о температурных зависимостях модулей упругости ниобия следует, в первую очередь, сравнить с результатами термодинамического описания модулей упругости металлов. Обнаруженное несоответствие между экспериментальными результатами и выводами термодинамической теории естественно объяснить влиянием на упругую податливость металла решеточных дефектов, среди которых важнейшую роль играют дислокации. Вместе с тем некоторые особенности модулей упругости ниобия, зарегистрированные методами высокочастотной акустической спектроскопии [5,6,8], но не проявившиеся в наших экспериментах, могут быть результатом вклада процессов электронной и фононной релаксации в динамические добавки к модулям.

##### 4.1. Электронная и фононная составляющие модулей упругости в нормальном состоянии.

Модули упругости структурно совершенного металла в нормальном состоянии  $M_N(T)$  при повышении температуры должны уменьшаться вследствие теплового возбуждения электронов проводимости и фононов. Принято считать, что в акустических экспериментах в большинстве случаев хорошо выполняются условия адиабатичности колебаний, поэтому в этих экспериментах измеряются адиабатические модули [1] (при использовании эхо-импульсных методов возможны исключения, которые будут обсуждены ниже). Если рассматривать металлы с простыми электронными и фононными спектрами, то квантово-статистический анализ теплового возбуждения электронов и фононов с учетом теплового расширения решетки приводит к температурной зависимости адиабатических модулей упругости  $M_N(T)$ , в которой вклады электронов и фононов пропорциональны  $T^2$  и  $T^4$  соответственно [1]:

$$M_N(T) = M_{0N} - \beta_e T^2 - \beta_{ph} T^4; \quad (1)$$

здесь  $\beta_e$  и  $\beta_{ph}$  — коэффициенты, зависящие от параметров электронного и фононного спектров конкретного металла, они содержат в себе коэффициенты порядка единицы, точные значения которых зависят от типа модуля, кристаллографической ориентации, дефектной структуры и т.п.

Более сложная, по сравнению с (1), температурная зависимость адиабатических модулей упругости металла в отсутствие дефектов может быть обусловлена несколькими причинами. Отклонение зависимости электронного вклада от квадратичной возможно, если энергетический спектр электронов проводимости имеет сильную аномалию в окрестности уровня Ферми. Аппроксимация фононного вклада последним слагаемым в (1) некорректна, если в решетке имеются степени свободы с аномально низкими собственными частотами (например, решетки слоистого типа и присущие им изгибные колебания слоев) или имеет место сильный ангармонизм решетки, связанный с ее неустойчивостью по отношению к деформациям сдвига вдоль некоторых кристаллографических направлений (так называемый эффект смягчения колебательных мод решетки). Таким образом, сравнение экспериментальных данных, полученных при акустической спектроскопии конкретного металла, с зависимостью (1) позволяет сделать заключения относительно нескольких вопросов: проверить предположение об адиабатичности колебаний, установить степень соответствия реальных электронного и фононного спектров металла стандартным моделям, выявить возможное влияние на упругие свойства металла решеточных дефектов.

Сравнение экспериментальных данных по температурным зависимостям модуля Юнга  $E_N(T)$  и модуля сдвига  $G_N(T)$  ниобия в нормальном состоянии с формулой (1) позволяет сделать вывод, что основное изменение модулей при изменении температуры в интервале 2–12 К обусловлено термодинамическими причинами. Это заключение справедливо как для данных, полученных нами методом составного вибратора, так и для значений модулей, вычисленных на основе результатов, полученных эхо-импульсным методом в работах [5,6,8]. На рис. 3–7 пунктирными линиями показаны аппроксимации экспериментальных зависимостей формулой (1) при подборе значений  $M_{0N}$  и коэффициентов  $\beta_e$  и  $\beta_{ph}$ , которые обеспечивают минимальные среднеквадратичные отклонения экспериментальных данных от зависимости (1) на тех интервалах температурной оси, где между ними существует качественное соответствие (т.е. вне аномалий). Аналогичным образом такие ашпрок-

Таблица 2. Параметры в выражении  $M_N(T) = M_{0N} - \beta_e T^2 - \beta_{ph} T^4$ , полученные путем аппроксимации  $M_N(T)$  (выражение (1)) и  $(\Delta M/M)_{NS}(T)$  (выражение (4)).

Образец	Направление волнового вектора	Поляризация	$M_{0N}$ , ГПа	$\beta_e$ , кПа·К <sup>-2</sup>		$\beta_{ph}$ , кПа·К <sup>-4</sup>
			из $M_N(T)$	из $M_N(T)$	из $M_{NS}(T)$	из $M_N(T)$
Nb-10000	$\mathbf{q} \parallel \langle 100 \rangle$	$\mathbf{u} \parallel \langle 100 \rangle$	155,7	27,9	27,2	0,404
Nb-2100	$\mathbf{q} \parallel \langle 100 \rangle$	$\mathbf{u} \parallel \langle 100 \rangle$	160,7	27,9	29,9	0,329
Nb-970	КЗ (крупнозернистые поликристаллы)	$\mathbf{u} \parallel \mathbf{q}$	121,2	172,4	106,9	0,225
Nb-660		$\mathbf{u} \parallel \mathbf{q}$	98,8	211,6	118,8	0,219
Nb-290		$\mathbf{u} \parallel \mathbf{q}$	108,4	163,3	99,5	0,365
Nb-120	$\mathbf{q} \parallel \langle 110 \rangle$	$\mathbf{u} \parallel \langle 110 \rangle$	97,7	165,7	136,7	0,277
		$\mathbf{u} \perp \langle 110 \rangle$	34,45	27,9	29,4	0,127
Nb-60	мелкозернистый поликристалл	$\mathbf{u} \parallel \mathbf{q}$	111,0	96,2	68,0	0,360
		$\mathbf{u} \perp \mathbf{q}$	30,98	32,65	21,1	0,074
Nb-37	$\mathbf{q} \parallel \langle 100 \rangle$	$\mathbf{u} \parallel \langle 100 \rangle$	161,4	39,1	40,7	0,112
		$\mathbf{u} \perp \langle 100 \rangle$	26,61	55,9	49,5	0,129
10 МГц [6]	$E \langle 100 \rangle, \mathbf{q} \parallel \langle 100 \rangle$	$\mathbf{u} \parallel \langle 100 \rangle$	161,7	32,0	32,2	0,180
	$E \langle 110 \rangle, \mathbf{q} \parallel \langle 110 \rangle$	$\mathbf{u} \parallel \langle 100 \rangle$	161,7			
	$G = C_{44} = C, \mathbf{q} \parallel \langle 100 \rangle$	$\mathbf{u} \parallel \langle 100 \rangle$	161,7	32,0	32,2	0,180

симиации выглядят и для тех экспериментальных данных, которые не приведены на рисунке. Полный набор эмпирических значений параметров зависимости (1) приведен в табл. 2.

На рис. 3–7 хорошо видны отклонения измеренных значений модулей упругости ниобия от стандартной термодинамической зависимости (1). Во введении и в разд. 3.1 эти отклонения мы назвали аномалиями. На рисунках видно, что наблюдается два типа таких аномалий: на низкотемпературном краю изученного температурного интервала и в области повышенных температур. При этом «высокотемпературная» аномалия присутствует только на экспериментальных зависимостях, полученных высокочастотным методом: на температурных зависимостях высокочастотных значений модуля Юнга  $E_N(T)$  в области  $T > 8$  К появляется отклонение вверх от аппроксимации (1) (рис. 5). Отметим, что данная аномалия слабо выражена и была выявлена нами только при вычислении  $E_N(T)$  с помощью измеренных в высокочастотном эксперименте [6] коэф-

фициентов упругости  $C_L, C$  и  $C'$  (см. Приложение); каждый из этих коэффициентов заметных аномалий в этой области температур не имел. Одной из возможных причин такой аномалии может быть термоупругий эффект [2] и нарушение предположения об адиабатичности высокочастотных колебаний.

Если упругие колебания сопровождаются неоднородными дилатациями (деформациями «растяжение–сжатие»), то в твердом теле возникает неоднородное распределение температуры и тепловые потоки (тепловая релаксация) между областями растяжения и сжатия. Этот релаксационный процесс сопровождается диссипацией энергии звуковой волны и приводит к появлению динамической добавки к ее скорости, которая зависит от частоты колебаний. Соответствующая добавка (динамический дефект модуля) появляется и у тех компонент тензора модулей упругости кристалла, которые характеризуют упругую податливость по отношению к деформациям «растяжение–сжатие» (у модуля всестороннего сжатия, модуля Юнга и т.п.); вместе с

тем таких добавок у модуля сдвига монокристалла нет. Эффективность данного механизма определяется величиной произведения  $\omega\tau_\chi(T)$ , где  $\tau_\chi$  — характерное время тепловой релаксации, и величиной разности  $\Delta M_\chi(T) = M^{\text{ad}}(T) - M^{\text{is}}(T)$  между адиабатическим и изотермическим значениями модуля при данной температуре. Анализ уравнения упругих колебаний кристалла и теплопроводности, которые связаны между собой термоупругим эффектом, приводит к следующим значениям этих параметров:

$$\tau_\chi = v_l^{-2}\chi(T), \quad \Delta M_\chi = gT\kappa(T)M_0. \quad (2)$$

Здесь  $\chi(T)$  и  $\kappa(T)$  — соответственно коэффициенты температуропроводности и объемного теплового расширения,  $g$  — параметр Грюнайзена,  $v_l$  — скорость продольного звука.

Термоупругий эффект может оказать существенное влияние на величину динамического модуля упругости при достаточно высоких значениях частоты колебаний  $\omega \sim \tau_\chi^{-1}$ . В области температур  $T \geq 100$  К время тепловой релаксации для стандартного металла  $\tau_\chi \leq 10^{-10}$  с, поэтому для всех современных акустических методов изучения модулей упругости  $\omega\tau_\chi \leq 10^{-2}$ , и колебания в этих условиях можно считать адиабатическими. Но в интересующей нас области низких температур ситуация сложнее: весьма сильный рост температуропроводности  $\chi(T)$  с понижением температуры (особенно в случае чистых металлов) способен нарушить условие адиабатичности в высокочастотном эксперименте. Температурная зависимость обратного времени тепловой релаксации  $\tau_\chi^{-1}(T)$  для монокристаллов ниобия различной чистоты показана на рис. 11, где использованы экспериментальные данные работ [22–35]. Отметим, что в области низких температур тепловые свойства металлов определяются совместным вкладом электронов и фононов, но в температуропроводности главную роль играют электроны, поэтому время тепловой релаксации  $\tau_\chi(T)$  испытывает весьма значительный скачок при сверхпроводящем переходе.

С помощью рис. 11 легко установить, что при  $\omega \sim 5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$  даже для предельно чистых монокристаллов  $\omega\tau_\chi \leq 10^{-1}$ , т.е. условие адиабатичности выполняется. Оно также выполнялось и в высокочастотном эксперименте на монокристаллах с большой концентрацией примесей ( $RRR < 30$ ) в работе [8], где частота  $\omega$  изменялась в пределах  $(0,6-1,8) \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ . Но в работе [6], где ультразвук с частотой  $\omega \approx 6 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$  использован для изучения сравнительно чистых монокристаллов, на значительной части температурного интервала могло выполняться условие  $\omega\tau_\chi \geq 1$ , т.е. при самых низких температурах реализовался изотермический режим колебаний, а при повышении температуры происходил переход к адиабатическому

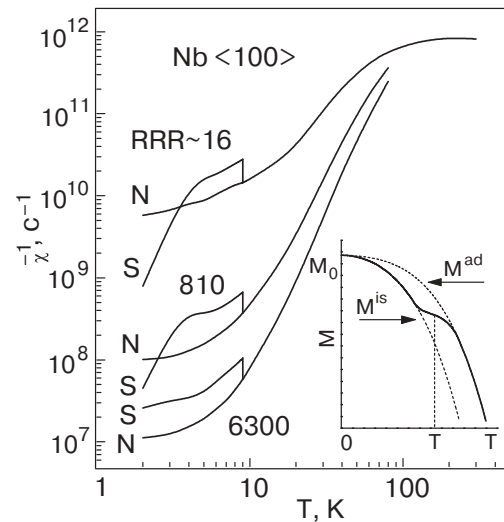


Рис. 11. Температурная зависимость обратного времени тепловой релаксации  $\tau_\chi^{-1}(T)$  для монокристаллов Nb различной чистоты. На вставке схематически показана переходная область между изотермическим и адиабатическим режимами;  $T_\omega$  — температура, которая разделяет области изотермического и адиабатического режимов колебаний и является решением уравнения  $\omega\tau_\chi(T) = 1$ .

режиму, т.е. к некоторому увеличению модуля ( $\Delta M_\chi/M_0 \leq 10^{-5}$ ) (см. вставку на рис. 11).

Более детально проанализировать специфику проявления термоупругого эффекта в низкотемпературных акустических экспериментах мы намерены в отдельной публикации.

#### 4.2. Влияние сверхпроводящего перехода на термодинамические составляющие модулей

Модули упругости металла в сверхпроводящем состоянии  $M_s(T)$  также должны иметь термодинамические составляющие, которые зависят от температуры вследствие теплового возбуждения электронной и фононной подсистем. Как и в случае нормального состояния, в эксперименте могут быть зарегистрированы адиабатическая или изотермическая ветвь такой зависимости и динамический «мостик» между ними.

Сверхпроводящий переход практически не влияет на фононный спектр металла, но энергетический спектр электронов проводимости трансформируется весьма сильно: в окрестности уровня Ферми возникает щель  $\Delta(T)$  и соответствующие ей аномалии плотности состояний. Эти изменения приводят к заметным изменениям как величины, так и температурной зависимости электронного вклада в термодинамические характеристики металла. Еще более существенное влияние оказывает связанная с N-S-переходом перестройка электронного спектра на кинетические и релаксационные свойства металла, определяющие температурную зависимость и частот-

ную дисперсию скоростей звуковых волн и модулей упругости. При этом, как и для металла в нормальном состоянии, частотная дисперсия имеет различный характер в условиях гидродинамического ( $ql_e \ll 1$ ) и бесстолкновительного ( $ql_e \gg 1$ ) режимов распространения звука [11].

Термодинамическое рассмотрение влияния  $N$ - $S$ -перехода на упругие свойства металла [10,36] позволяет связать дефект модуля  $(\Delta M/M)_{NS}(T)$  с критической температурой  $T_c$  и критическим магнитным полем  $H_c(T, \sigma)$ , учитывая его зависимости от температуры и приложенного к кристаллу деформирующего напряжения  $\sigma$  ( $\sigma$  — компонента тензора напряжений, соответствующая рассматриваемой компоненте  $M$  тензора модулей упругости). Эффективность такого подхода определяется тем, что зависимость критического поля от температуры и напряжения  $H_c(T, \sigma)$  сравнительно просто изучать в экспериментах. Но для ниобия детальное экспериментальное изучение этой зависимости, по-видимому, не проводилось, нам не удалось найти в литературе информацию, достаточную для проверки выводов термодинамического рассмотрения.

При квантово-статистическом описании распространения звука в сверхпроводниках [17,18] также не удалось получить явный вид температурной зависимости изменения скоростей звука при  $N$ - $S$ -переходе и соответствующих им значений  $(\Delta M/M)_{NS}(T)$ . Это описание позволяет только заключить, что в низкочастотном пределе ( $ql_e \ll 1$ ) такие зависимости качественно аналогичны температурной зависимости энергетической щели  $\Delta(T)$ , а также получить микроскопическую оценку для параметра, определяющего максимальное значение дефекта модуля при  $T \rightarrow 0$ :

$$\max \left( \frac{\Delta M}{M} \right)_{NS} = \frac{\Delta M_{NS}(0)}{M_0} \approx A \frac{Z m_e}{m_a}. \quad (3)$$

Здесь  $m_e$  и  $m_a$  — соответственно масса электрона и масса атома (иона),  $Z$  — валентность иона,  $A$  — безразмерный параметр, который учитывает тип модуля и кристаллографическую ориентацию и для простой модели металла имеет величину порядка единицы. Детали температурной зависимости  $(\Delta M/M)_{NS}(T)$  определяются как зависимостью щели  $\Delta(T)$ , так и температурной зависимостью плотности одноэлектронных возбуждений над щелью (нормальных электронов). В конечном итоге результаты квантово-статистического рассмотрения допускают аппроксимацию вида

$$\left( \frac{\Delta M}{M} \right)_{NS} = \frac{\Delta M_{NS}(0) - \beta'_e T^2}{M_0} \left[ 1 - f \left( \frac{T}{T_c} \right) \right]. \quad (4)$$

При выборе этой аппроксимации предполагается пренебрежимо слабое влияние  $N$ - $S$ -перехода на фононную составляющую модуля упругости и для

простоты не учитывается малая поправка к температурной зависимости  $M$  в знаменателе формулы (4). Можно ожидать, что коэффициент  $\beta'_e$  в этой аппроксимации будет иметь величину того же порядка, что и коэффициенты  $\beta_e$  в формуле (1), а  $f(x)$  является монотонной функцией с граничными значениями  $f(0) = 0$  и  $f(1) = 1$ . Отметим, что аппроксимации такого типа очень часто используются при описании температурных зависимостей термодинамических характеристик сверхпроводников [37], при этом функции  $f(T/T_c)$  придается условно смысл относительной плотности «нормальных электронов» в сверхпроводящем состоянии [38,39].

При изучении различных свойств сверхпроводников было предложено несколько простых выражений для функции  $f(x)$  ( $x = T/T_c$ ): их графики показаны на рис. 12. В двухжидкостной модели Гортера — Казимира [37] она описывается степенным законом (на рис. 12 ему соответствует кривая 1):

$$f(x) = x^4. \quad (5a)$$

В рамках теории БКШ Абрикосов и Халатников [38,39] получили для этой функции выражение вида (рис. 12, кривая 2)

$$f(x) = \left[ 1 - \frac{\Delta^*(x)}{x} \left( \frac{d\Delta^*(x)}{dx} \right)^{-1} \right]^{-1}, \quad (5b)$$

где  $\Delta^*(x) = \Delta(x)/\Delta(0)$  — температурная зависимость нормированного на  $\Delta(0)$  значения энергетической щели  $\Delta$ . И, наконец, для оценки числа электронных возбуждений в сверхпроводнике при конечной температуре может быть также использована БКШ функция (рис. 12, кривая 3):

$$f(x) = 2 \left[ 1 + \exp \frac{1,76\Delta^*}{x} \right]. \quad (5в)$$

При построении кривых 2 и 3 на рис. 12 были использованы аппроксимация температурной зависимости щели  $\Delta^*$ , предложенная Арнольдом и др. [40], и «стандартное» значение щели при 0 К:  $2\Delta(0) = 3,52 kT_c$ .

Проведенный анализ показал, что наилучшим образом выражение (4) согласуется с экспериментальными данными в случае использования функции  $f(x)$  (5a). Несколько худший результат (особенно вблизи  $T_c$ ) дает зависимость  $f(x)$  (5в). Выражение Абрикосова — Халатникова (5б) тоже дает возможность «уложить» теоретическую кривую на экспериментальные точки, но при этом  $\beta'_e$  оказывается отрицательной величиной, что не согласуется с ожидаемым (и экспериментально наблюдаемым) уменьшением модулей упругости при повышении тем-

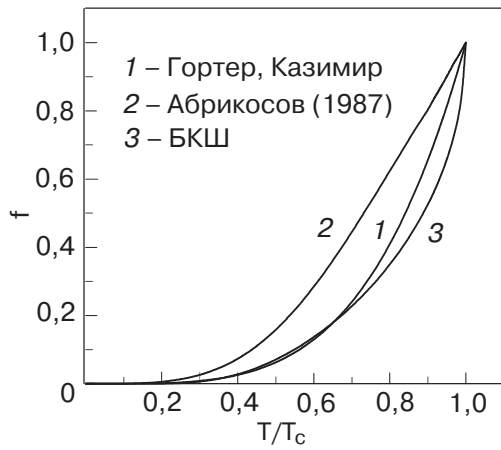


Рис. 12. Функция  $f(T/T_c)$  в выражении (4), дающая температурную зависимость относительной плотности «нормальных» электронных возбуждений в сверхпроводнике ниже  $T_c$ .

пературы. Поэтому все данные, полученные в настоящей работе на медленно охлажденных образцах, а также данные других авторов для Nb аппроксимированы формулами (4) и (5а).

Экспериментальные данные, приведенные в разделе 3.2, по температурной зависимости дефекта модуля Юнга  $\Delta E_{NS}(T)$  и модуля сдвига  $\Delta G_{NS}(T)$  достаточно хорошо описываются формулами (4) и (5а) как для чистых и примесных монокристаллов, так и для поликристаллов, за исключением тех случаев, когда проявляется низкотемпературная аномалия, особенно при быстром охлаждении образцов. В качестве примеров такого сравнения на рис. 13 показаны аппроксимации формулами (4) и (5а) результатов наших экспериментов для медленно охлажденных образцов, а также результатов, полученных на основе высокочастотных измерений в работе [5]. При этих аппроксимациях подгоночными параметрами, которые обеспечивали минимальное среднее квадратичное отклонение экспериментальных значений от зависимости (4), были коэффициенты  $M_{0N}$  и  $\beta'_e$  (см. табл. 2). Полученные значения  $\beta'_e$  имеет величину того же порядка, что и в формуле (1) для  $M_N(T)$ . Отметим, что формула (3) дает правильный порядок величины для максимальных значений относительного дефекта модуля:  $\max(\Delta M/M)_{NS} \sim 10^{-5} - 10^{-4}$ .

В литературе довольно широко обсуждается вопрос о наличии или отсутствии скачка дефекта модуля  $\Delta M_{NS}(T)$  в критической точке  $T_c$  [1,10,11]. При изучении влияния  $N$ - $S$ -перехода на модули упругости ниобия методами низкочастотной и высокочастотной акустической спектроскопии такой скачок не наблюдался, что согласуется с результатами микроскопического рассмотрения [11].

В тех случаях, когда на температурных зависимостях  $M_N(T)$  наблюдалась хорошо выраженная низко-

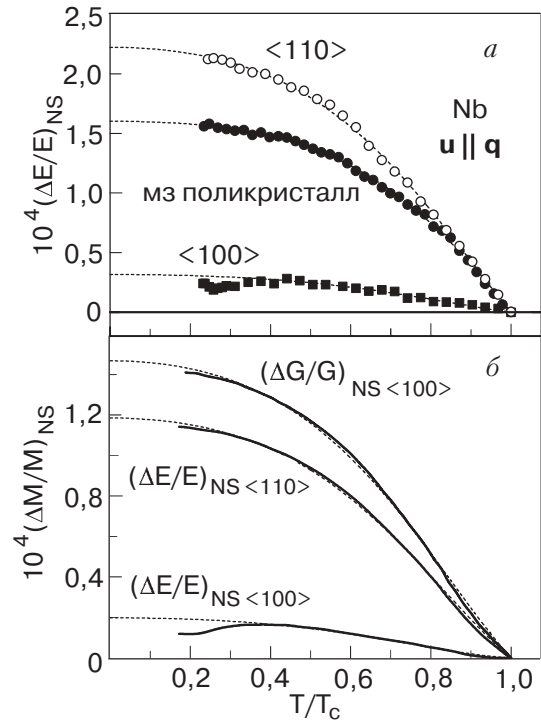


Рис. 13. Сопоставление экспериментальных результатов с феноменологическим выражением (4): данные настоящей работы (а), график, построенный по результатам работы [5] в соответствии с алгоритмом, приведенным в Приложении (б).

температурная аномалия при  $T < 4$  К, экспериментальные значения дефекта модуля  $(\Delta M/M)_{NS}$  в этой области также заметно отклонялись от зависимости (4): на рис. 13 такое отклонение приведено для модуля Юнга в направлении  $\langle 100 \rangle$ . Аномалия, обусловленная термоупругим эффектом, которая в принципе могла наблюдаться при изучении температурных зависимостях  $(\Delta M/M)_{NS}$  для чистых образцов в высокочастотном эксперименте, в пределах относительной точности порядка  $10^{-5}$  не зарегистрирована.

#### 4.3. Дислокационные эффекты

Хорошо известно, что в реальных металлических кристаллах всегда имеется некоторое количество дислокаций. В процессе упругих колебаний кристалла дислокационные линии также совершают периодическое движение. Перемещение дислокаций на большие (по сравнению с межатомными) расстояния сдерживается потенциальными барьерами различной физической природы: решеточными барьерами Пайерлса; барьерами, создаваемыми точечными дефектами структуры; узлами дислокационных сеток; статическими волнами внутренних напряжений и т.п. В общем случае движение дислокаций через эти барьеры представляет собой нелинейный механический процесс и дислокационная деформация является сложной нелинейной функцией напряжения, поэтому колебания

кристаллов с дислокациями могут приобретать нелинейный характер вплоть до возникновения гистерезисных и необратимых явлений. Вместе с тем в условиях низких температур и малых амплитуд звука барьеры, создаваемые точечными дефектами (примесями, вакансиями и т.п.), и узлы дислокационных сеток можно рассматривать как жесткие локализованные центры закрепления дислокаций (стопоры), тогда ограниченные ими свободные отрезки дислокационных линий (дислокационные сегменты) ведут себя как упругие струны. Движение таких сегментов не нарушает линейный характер низкоамплитудных колебаний кристалла, но приводит к увеличению их затухания и некоторой перенормировке модулей упругости.

Дислокационные процессы в кристаллах с высокими барьерами Пайерлса (к ним относится и ниобий) имеют дополнительную специфику, связанную с существованием на свободных от стопоров отрезках дислокационных линий кинков, которые соединяют между собой участки дислокационных струн, расположенные в соседних долинах рельефа Пайерлса. Если достаточно длинный дислокационный сегмент расположен на дне долины рельефа Пайерлса, то в результате тепловых флуктуаций на нем может зародиться пара кинков разных знаков. Для ниобия энергия активации такого процесса приблизительно равна 0,15 эВ и ему соответствует акустический релаксационный резонанс — это  $\alpha$ -пик, который наблюдается в области температур порядка 200 К [41]. При более низких температурах значительное влияние на акустические свойства кристаллов этого типа могут оказывать так называемые геометрические кинки, которые существуют на дислокационных линиях, ориентированных под отличным от нуля углом по отношению к долинам рельефа Пайерлса. Движение геометрических кинков вдоль дислокационных линий также требует преодоления системы потенциальных барьеров (барьеры Пайерлса второго рода), но они имеют весьма малую величину, поэтому такой низкоэнергетический дислокационный процесс может приводить к появлению акустического релаксационного резонанса в области низких и очень низких температур: в случае ниобия это пик Крамера — Бауэра с энергией активации около  $2 \cdot 10^{-3}$  эВ, который зарегистрирован в области 2–7 К [7-9,21].

Дислокационный вклад в модули упругости кристалла обладает несколькими характерными особенностями, позволяющими выделить его на фоне электронного и фононного вкладов. Во-первых, этот вклад пропорционален плотности дислокаций, которая не связана однозначно с термодинамическим состоянием изучаемых образцов: дислокационная структура определяется технологией их приготовления

и в отдельных случаях может изменяться в ходе эксперимента (например, при термоциклировании в результате действия термоупругих напряжений, под действием высокоамплитудной акустической нагрузки и т.п.). Во-вторых, динамическое движение дислокаций (дислокационных струн или кинков) происходит только в плотноупакованных кристаллографических плоскостях (плоскостях легкого скольжения), поэтому дислокационные добавки к модулям упругости имеют дополнительную анизотропию, которая существенно превосходит естественную анизотропию модулей бездислокационного кристалла. Еще одна важная особенность дислокационных эффектов — их сильная зависимость от концентрации локальных стопоров, ограничивающих подвижность дислокационных линий, что приводит к существенной зависимости этих эффектов от концентрации примесей. Кроме того, в случае кинкового механизма дислокационной деформации примесные атомы не только ограничивают подвижность кинков, но и служат центрами их облегченного зарождения [42], поэтому концентрационная зависимость дислокационного вклада в модули может иметь сложный и неоднозначный характер.

И, наконец, дефект динамических модулей упругости, обусловленный дислокациями, имеет специфическую температурно-частотную зависимость, характер которой также помогает выделять дислокационные эффекты. Динамические и кинетические свойства подвижных частей дислокационных линий (струн, кинков и т.п.), которые определяют их реакцию на акустические колебания кристалла, при низких и умеренно высоких частотах эквивалентны свойствам системы элементарных релаксаторов: каждому типу релаксаторов можно сопоставить некоторое характерное время релаксации  $\tau_d(T)$  и параметр  $R_d$  — «силу релаксации» (этот параметр пропорционален объемной плотности релаксаторов и вкладу отдельного релаксатора в деформацию кристалла). Соответствующая добавка к модулям упругости описывается стандартным выражением вида

$$\frac{\Delta M_d(T, \omega)}{M_0} = - \frac{R_d}{1 + \omega^2 \tau_d^2(T)}. \quad (6)$$

Дислокационные релаксаторы понижают модули упругости, т.е. приводят к «смягчению» колебательных мод кристалла ( $\Delta M_d < 0$ ), при этом их вклад достигает максимальной величины в квазистатическом пределе ( $\omega \rightarrow 0$ ) и обращается в нуль при сильном уменьшении подвижности дислокаций ( $\tau_d \rightarrow \infty$ ).

Низкотемпературная аномалия модулей упругости ниобия в области  $T < 5$  К, которая зарегистрирована в наших экспериментах методом составного вибратора и высокочастотным эхо-импульсным ме-

тодом в работах [5,6,8], имеет характерные признаки, позволяющие связать ее с дислокационными эффектами. К наиболее существенным признакам этого типа можно отнести:

- сильную анизотропию характеристик аномалии на температурных зависимостях  $M_N(T)$  и  $\Delta M_{NS}(T)$ , которая превышает естественную анизотропию термодинамических составляющих модулей;
- существенное усиление аномалии при быстром охлаждении образцов;
- изменение характеристик аномалии при увеличении концентрации примесей;
- специфический характер температурно-частотных зависимостей  $M_N(T, \omega)$  и  $\Delta M_{NS}(T, \omega)$  в области аномалии, не свойственный термодинамическим составляющим модулей.

Привлекая дислокационные представления и механизмы для интерпретации интересующей нас низкотемпературной аномалии модулей упругости ниобия, будем рассматривать только линейные дислокационные эффекты. Нелинейные эффекты в данном случае можно не рассматривать, так как недавно нами было показано [20], что даже в самых чистых образцах Nb с  $RRR = 10000$  амплитудные зависимости декремента колебаний и динамического модуля Юнга в области температур  $T < 25$  К полностью отсутствуют. Тем более они не наблюдаются в образцах с большой концентрацией примесей.

На наш взгляд, наиболее вероятным типом дислокационных релаксаторов, которые могут существенно повлиять на температурные зависимости  $M_N(T)$  и  $\Delta M_{NS}(T)$  ниобия в интересующей нас области температур  $T < 10$  К, являются отдельные геометрические кинки или их цепочки, ограниченные узлами дислокационной сетки (в чистых монокристаллах) или примесными атомами. Такие возбуждения на дислокационных линиях могут возникать как при выращивании образцов, так и в процессе их подготовки к эксперименту, в том числе в процессе быстрого охлаждения. Объемная плотность кинков определяется общей плотностью дислокаций в образцах и действием различных факторов, способствующих выходу дислокационных линий из долин рельефа Пайерлса: дальнедействующих и короткодействующих внутренних напряжений различного происхождения, в частности, обусловленных примесями. Один из реальных сценариев образования геометрических кинков описан в работах [9,21].

Различные аспекты взаимодействия геометрических кинков с упругим полем звуковой волны проанализированы в монографии [2] и в работах авторов [9,21]. Для релаксаторов этого типа параметр  $R_d$  в формуле (6) имеет величину

$$R_d = A\rho_k lL^2, \quad (7)$$

где  $\rho_k$  – объемная плотность кинков,  $l$  и  $L$  – соответственно расстояние между кинками и между локальными стопорами вдоль дислокационной линии ( $l \leq L$ ),  $A \leq 1$  – коэффициент, пропорциональный ориентационному фактору.

Подвижность геометрических кинков, которая определяет время релаксации  $\tau_d(T)$  в выражении (6), зависит от действия двух механизмов торможения: кинки испытывают вязкое трение со стороны фононов и электронов проводимости, а также вынуждены преодолевать потенциальный рельеф Пайерлса второго рода.

Описание движения кинка в рамках общей теории термически активированной диффузии [43] приводит к заключению о возможности характеризовать его подвижность некоторым эффективным коэффициентом вязкости  $B(T)$  [21]. Если торможение кинков имеет вязкий характер и частота звука  $\omega \ll \omega_0$ , где  $\omega_0$  – собственная частота колебаний кинков между стопорами, то дислокационный вклад в модуль упругости описывается формулой (6), а время релаксации  $\tau_d(T)$  имеет вид [2,21]

$$\tau_d(T) = \frac{\alpha lL^2 B(T)}{Gb^4}. \quad (8)$$

Здесь  $b$  и  $G$  – соответственно величина вектора Бюргерса и модуль сдвига для рассматриваемой системы,  $\alpha$  – коэффициент порядка единицы.

Температурная зависимость эффективного коэффициента вязкости  $B(T)$  имеет качественно разный характер выше и ниже температуры  $T_0 = U_0/k$ , где  $U_0$  – высота барьеров Пайерлса второго рода,  $k$  – постоянная Больцмана. В области  $T > T_0$  тепловая энергия кинка больше высоты барьера, его движение имеет динамический характер и коэффициент торможения определяется только электронной и фононной вязкостью:  $B = B_{e-ph}(T)$ . Фононная составляющая динамического трения быстро увеличивается при повышении температуры, а электронная в нормальном состоянии от температуры не зависит, но в сверхпроводящем резко убывает. В целом для зависимости  $B_{e-ph}(T)$  справедлива аппроксимация [21].

$$B_{e-ph}(T) = B_N \gamma(T) + B_0 \left( \frac{T}{\Theta} \right)^{9/2}, \quad (9)$$

где функция  $\gamma(T)$  описывает изменение электронного трения при  $N$ - $S$ -переходе:

$$\gamma_N \equiv 1, \quad \gamma_S(T) = 2 \left[ 1 + \frac{\Delta(T)}{kT} \right]. \quad (9a)$$



Здесь  $\Theta$  — температура Дебая, а  $B_N$  и  $B_0$  — коэффициенты, значения которых можно оценить весьма приблизительно, с точностью до одного-двух порядков. Для ниобия  $\Theta \cong 275$  К,  $B_N \sim 10^{-13}$  г·с<sup>-1</sup>,  $B_0 \sim 10^{-6}$  г·с<sup>-1</sup>.

В области температур  $T < T_0$  движение кинков приобретает диффузионный характер — оно происходит в результате термически активированных прыжков через барьеры  $U_0$ . В работе [21] показано, что в этом случае время релаксации  $\tau_d(T)$  также описывается формулой (8), в которой коэффициент  $B(T)$  следует заменить коэффициентом диффузионной вязкости  $B_D(T) = kT/D(T)$ , где  $D(T)$  — коэффициент диффузии кинков. Этот коэффициент экспоненциально уменьшается при понижении температуры, но зависит также и от динамической вязкости  $B_{e-ph}(T)$ . В интересующей нас области температур в ниобии реализуется режим диффузии кинков, для которого  $D$  пропорционально  $B_{e-ph}$ . В этих условиях зависимость  $B_D(T)$  описывается выражением [21]

$$B_D(T) = \frac{m_k U_0}{b^2 B_{e-ph}(T)} \left( \frac{kT}{U_0} \right)^2 \exp \frac{U_0}{kT}, \quad (10)$$

где  $m_k$  — эффективная масса кинка. Для кинков, которые появляются при быстром охлаждении образцов ниобия, в работе [21] получены оценки:  $m_k \approx 10^{-23}$  г,  $U_0 \approx 2,4 \cdot 10^{-3}$  эВ.

Описанные выше закономерности динамического и термически активированного (диффузионного) движения кинков приводят к следующей качественной картине температурной зависимости времени релаксации  $\tau_d(T)$ :

– зависимость  $\tau_d(T)$  имеет широкий минимум в окрестности температуры  $0,5 T_0$  (для кинков, возникающих в ниобии при быстром охлаждении,  $T_0 \approx 25$  К);

– в области  $T \geq T_0$  время релаксации пропорционально  $B_{e-ph}(T)$  и при повышении температуры возрастает по закону  $T^{9/2}$  вследствие увеличения фоновой вязкости;

– в области  $T < T_0$  время релаксации пропорционально коэффициенту диффузионной вязкости  $B_D(T)$  и при охлаждении резко возрастает благодаря экспоненциальному множителю в формуле (10), а также вследствие уменьшения  $B_{e-ph}(T)$  в знаменателе этой формулы, при этом в сверхпроводящем состоянии возрастание становится более резким вследствие уменьшения электронной вязкости.

Учет перечисленных выше особенностей времени релаксации  $\tau_d(T)$  в формуле (6) позволяет заключить, что обусловленный движением системы одинаковых дислокационных кинков дефект модуля  $\Delta M_d(T)$  должен иметь температурную зависимость,

которая схематически изображена на рис. 14. Здесь кроме двух характерных значений температуры  $T_c$  и  $T_0$ , связанных с электронными и решеточными свойствами, выделены еще два значения  $T_{rN}(\omega)$  и  $T_{rS}(\omega)$ , отвечающие условию дислокационно-акустического резонанса  $\omega \tau_d(T) = 1$  соответственно в нормальном и сверхпроводящем состояниях. Различие в значениях  $T_{rN}(\omega)$  и  $T_{rS}(\omega)$  обусловлено зависимостью коэффициента диффузионной вязкости  $B_D$  (10) от коэффициента динамического трения  $B_{e-ph}$  (9), который изменяется при  $N$ - $S$ -переходе в соответствии с (9а).

Отметим важную особенность изменения дислокационной составляющей модулей упругости  $\Delta M_d$  при сверхпроводящем переходе: при всех значениях температуры ниже  $T_c$  разность  $\Delta M_{dN}(T) - \Delta M_{dS}(T) < 0$ .

Сравнение с рис. 14 всей совокупности экспериментальных данных, описанных в разд. 3, позволяет заключить, что кинковый механизм дает возможность на качественном уровне интерпретировать основные особенности низкотемпературной аномалии модулей упругости ниобия в нормальном состоянии и их изменений при сверхпроводящем переходе, которые не находят объяснения при термодинамическом описании. В первую очередь этот вывод относится к аномалии, возникающей при быстром охлаждении образцов. Появление ступеньки на низкотемпературном крыле зависимостей  $M_N(T)$  и ее сдвиг в сторону более высоких температур при  $N$ - $S$ -переходе однозначно связаны с изученным ранее пиком поглощения Крамера — Бауэра [7,9]: координаты пика и середины ступеньки на температурной оси совпадают как в нормальном, так и в сверхпроводящем состояниях. Поэтому можно считать, что эти особенности акустических свойств ниобия обусловлены единым для обеих особенностей релаксационным резонансом.

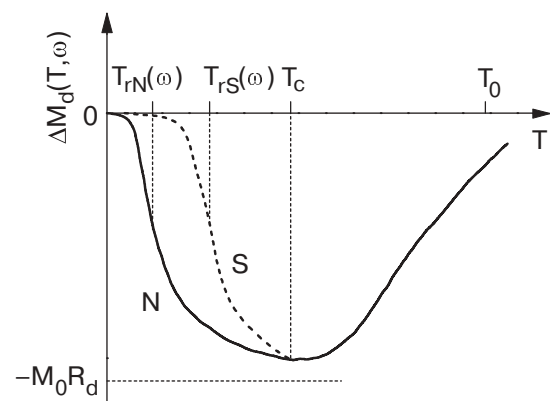


Рис. 14. Схематическое изображение температурной зависимости дефекта модуля  $\Delta M_d(T)$ , обусловленного движением системы геометрических кинков вдоль линии дислокации.

В работе авторов [21] показано, что взаимодействие звука с цепочками дислокационных кинков в ниобии действительно может иметь резонансный характер в области температур  $T < 10$  К и этот резонанс обладает свойствами, необходимыми для объяснения экспериментальных наблюдений. Основные результаты работы приведены выше в виде формул (6)–(10) и схематически проиллюстрированы на рис. 14. Высокая чувствительность характеристик резонанса к примесному составу образцов связана с зависимостью от концентрации примесей плотности кинков  $\rho_k$ , среднего расстояния между ними  $l$  и расстояния  $L$  между стопорами, ограничивающими их движение.

Отдельно следует отметить возможность объяснения при учете дислокационных эффектов сложной температурной и концентрационной зависимостей изменения модуля Юнга при  $N$ – $S$ -переходе  $\Delta E_{NS}(T)$ , показанной на рис. 10, в частности инверсию температурной зависимости эффекта в области дислокационного резонанса. Инверсия является следствием сложения положительного термодинамического вклада (4) и отрицательного дислокационного вклада  $\Delta M_{dN} - \Delta M_{dS} < 0$  (рис. 14). Инверсия возможна, если максимальное значение термодинамического эффекта  $\Delta M_{NS}(0)$  меньше дислокационного вклада  $R_d$  (высоты ступеньки): в этом случае вблизи  $T_c$  преобладает быстро нарастающая положительная термодинамическая составляющая, а в области резонанса — отрицательная дислокационная составляющая. При дальнейшем понижении температуры знак эффекта должен восстанавливаться, так как слева от резонанса  $\Delta M_d(T) \rightarrow 0$ . Соответствующая тенденция видна на рис. 10.

Таким образом, результаты данной работы являются еще одним подтверждением сделанного ранее предположения [9] о зарождении на ростовых дислокациях в ниобии большого количества геометрических кинков под действием термоупругих напряжений, которые сопровождают быстрое охлаждение образцов.

Для объяснения сравнительно слабой низкотемпературной аномалии модулей упругости медленно охлажденных образцов естественно предположить, что и до охлаждения в ниобии также существует достаточно большое количество кинков, но значения их параметров имеют существенный статистический разброс, связанный с множеством систем скольжения, микронеоднородностями структуры и т.п. Это означает, что в этом случае наблюдаемая в экспериментах аномалия является результатом суммирования множества зависимостей, качественно аналогичных показанной на рис. 14, но с различными значениями параметров  $R_d$ ,  $T_0$  и др.

## Заключение

В данной работе проведено комплексное экспериментальное и теоретическое исследование низкотемпературной упругости ниобия с целью выяснения механизмов влияния на динамические модули упругости этого металла электронных и фононных возбуждений, а также примесных и дислокационных дефектов.

В области температур 2–12 К выполнены систематические измерения динамических модулей Юнга  $E$  и сдвига  $G$  при значениях частоты колебаний  $\omega \sim 10^6$  с<sup>-1</sup>. Эти измерения существенно дополнили информацию о влиянии глубокого охлаждения на модули упругости ниобия, которые ранее изучались преимущественно в высокочастотных экспериментах при значениях  $\omega \sim 10^8$  с<sup>-1</sup>. Выяснен характер температурно-частотных зависимостей модулей  $E(T, \omega)$  и  $G(T, \omega)$  как в нормальном, так и в сверхпроводящем состояниях, а также изучено и проанализировано различие этих зависимостей для разных кристаллографических направлений в монокристаллах, их изменения при переходе от монокристаллов к поликристаллам, при изменениях примесного состава и дислокационной структуры образцов. Проведено сравнение полученных в этой работе экспериментальных данных с результатами высокочастотных измерений.

Анализ всей совокупности экспериментальных данных показал, что в интервале  $2 \text{ К} < T < 12 \text{ К}$  температурная зависимость модулей упругости ниобия в нормальном состоянии является результатом наложения двух составляющих, имеющих различную физическую природу. Одну из них можно назвать термодинамической составляющей и интерпретировать как результат влияния на модули упругости теплового возбуждения электронов проводимости и фононов. Эта составляющая практически не зависит от частоты звука, монотонно возрастает при охлаждении образцов, имеет естественную для кубического кристалла анизотропию, характер ее температурной зависимости сохраняется при увеличении концентрации примесей и при переходе от монокристалла к поликристаллу.

Для чистых монокристаллов Nb модуль Юнга  $E(T)$ , вычисленный на основе результатов высокочастотных измерений [5,6], имеет слабовыраженную аномалию в области 8–9 К, которая интерпретирована как проявление акустического термоупругого эффекта.

В области температур  $T < 5$  К как в данной работе, так и в высокочастотных экспериментах зарегистрировано упругое смягчение ниобия в нормальном состоянии — уменьшение модулей упругости при охлаждении. Эффект смягчения значительно увеличивается при быстром охлаждении образцов до темпера-

туры эксперимента, для него характерна большая анизотропия (для модуля  $G$  в некоторых направлениях и при невысоких скоростях охлаждения эффект отсутствует), значительная чувствительность к примесному составу и существенная зависимость от частоты колебаний. Проведенный в работе анализ позволил объяснить эту аномалию влиянием на упругую податливость ниобия системы дислокационных кинков. Предполагается, что в образцах, приготовленных для эксперимента, изначально существует достаточно большое число кинков на дислокациях в системах легкого скольжения, а при быстром охлаждении образцов их плотность существенно возрастает в результате действия термоупругих напряжений. Подвижность кинков определяется совместным действием примесных и решеточных барьеров, термической активации, электронной и фононной вязкости, она немонотонно зависит от температуры и достигает максимальной величины в области наблюдения аномалии. Данное обстоятельство позволяет качественно объяснить специфическую температурно-частотную зависимость эффекта смягчения модулей.

Переход ниобия в сверхпроводящее состояние в области  $T < T_c \approx 9,3$  К значительно усложняет температурные зависимости динамических модулей Юнга и сдвига. Измеренные как в низкочастотных, так и в высокочастотных экспериментах значения разностей  $\Delta E_{NS}(T) = E_N(T) - E_S(T)$  и  $\Delta G_{NS}(T) = G_N(T) - G_S(T)$  в интервале  $5\text{ К} < T < T_c$  имеют положительный знак ( $E_N > E_S$ ,  $G_N > G_S$ ) и монотонно возрастают при охлаждении образцов. Измерения на медленно охлажденных образцах в области  $T < 5$  К дают слабое уменьшение влияния  $N$ - $S$ -перехода на величины модулей, но при быстром охлаждении в этой температурной области в некоторых случаях наблюдается инверсия эффекта: модуль Юнга для отдельных ориентаций возрастает при переходе в сверхпроводящее состояние, т.е.  $E_N < E_S$ . Такое поведение скачков модулей при  $N$ - $S$ -переходе также обусловлено двойственной природой эффекта, т.е. наличием термодинамического и дислокационного вкладов в их величины. Термодинамическая составляющая скачков имеет положительную величину, не зависит от частоты звука и дефектной структуры образцов, при охлаждении в области  $T < T_c$  она монотонно увеличивается в соответствии с ростом энергетической щели и убыванием плотности нормальных электронных возбуждений сверхпроводника. Поведение дислокационной составляющей связано со спецификой взаимодействия звука с дислокационными кинками и с особенностями влияния  $N$ - $S$ -перехода на их подвижность. Эта составляющая имеет отрицательный знак и немонотонную зависимость от температуры, а максимум ее абсолют-

ной величины при больших плотностях кинков (в быстроохлажденных образцах) может превышать термодинамическую составляющую, что и обеспечивает инверсию эффекта в области  $T < 5$  К.

Отметим, что обсуждаемая низкотемпературная аномалия модулей упругости ниобия имеет ту же физическую природу, что и обнаруженный ранее при этих температурах пик внутреннего трения [7,9,21].

### Приложение

При изучении кубических кристаллов методами высокочастотной акустической спектроскопии обычно измеряют скорости звука для трех колебательных мод и с их помощью определяют три коэффициента упругости  $C$ ,  $C_L$  и  $C'$ , которые связаны с компонентами матрицы модулей упругости  $C_{nm}$  соотношениями (см., например, [5]):

$$C = C_{44}, \quad C_L = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12}) + C_{44},$$

$$C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}).$$

Интересующие нас модули  $E$  и  $G$  для различных кристаллографических направлений  $\langle hkl \rangle$  можно выразить через  $C_L, C'$  и  $C$  или через  $C_{11}, C_{12}$  и  $C_{44}$  с помощью соотношений [44]

$$E^{\langle hkl \rangle} \geq \left[ \frac{1}{E^{100}} + r \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C'} \right) \right]^{-1} =$$

$$= \left[ \frac{1}{E^{100}} + r \left( \frac{1}{C_{44}} - \frac{2}{C_{11} - C_{12}} \right) \right]^{-1}; \quad (1.П)$$

$$E^{100} = 3C' - \frac{C'^2}{C_L - C} = \frac{(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})}{C_{11} + C_{12}};$$

$$G^{100} = G^{110} = C = C_{44};$$

здесь  $r = l_{11}^2 l_{12}^2 + l_{11}^2 l_{13}^2 + l_{12}^2 l_{13}^2$ ,  $l_{ij}$  — значения направляющих косинусов для данного направления.

Соответственно, относительные изменения модулей при  $N$ - $S$ -переходе для направлений  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 110 \rangle$  равны:

$$\left( \frac{\Delta E}{E} \right)_{NS} = \left( \frac{1}{E} \right) \left[ C_L \frac{\partial E}{\partial C_L} \left( \frac{\Delta C_L}{C_L} \right)_{NS} + \right.$$

$$\left. + C' \frac{\partial E}{\partial C'} \left( \frac{\Delta C'}{C'} \right)_{NS} + C \frac{\partial E}{\partial C} \left( \frac{\Delta C}{C} \right)_{NS} \right], \quad (2.П)$$

$$\left( \frac{\Delta G}{G} \right)_{NS} = \left( \frac{\Delta C}{C} \right)_{NS}.$$

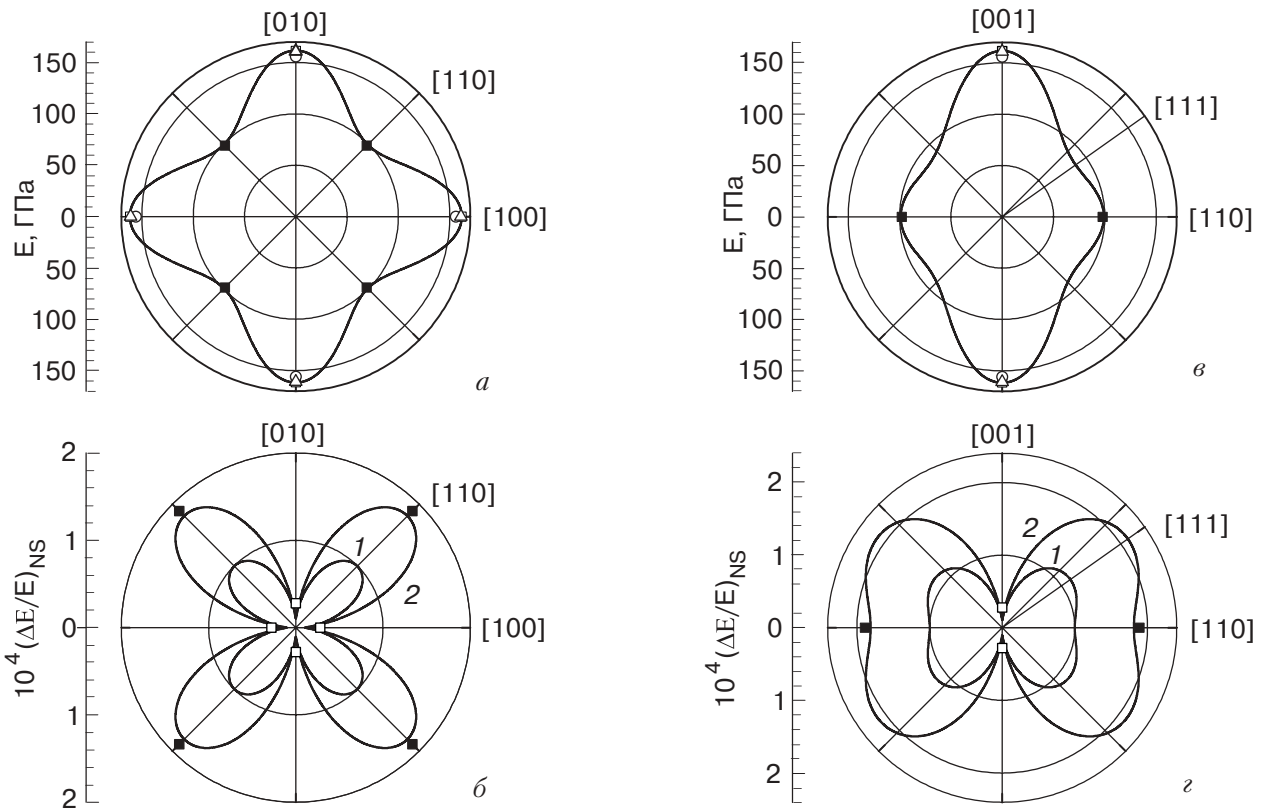


Рис. 15. Различные сечения характеристических поверхностей модуля Юнга  $E_N^{(hkl)}$  при 4,2 К ((а) и (в)) и его изменения  $\Delta E_{NS}^{(hkl)}$  при N-S-переходе ((б) и (г)).

На рис. 15 приведены различные сечения характеристических поверхностей модуля Юнга  $E_N^{(hkl)}$  и его изменения  $\Delta E_{NS}^{(hkl)}$  при N-S-переходе, построенные с помощью выражений (1.П) и (2.П) по данным работ [5,6]. На эти же графики нанесены данные, полученные в настоящей работе. Сравнение результатов, полученных столь различными методами, позволяет отметить следующие особенности. Во-первых, все эти значения удовлетворительно согласуются между собой. Во-вторых, влияние N-S-перехода на величину модуля возрастает при переходе от направлений с меньшей к направлениям с большей плотностью упаковки атомов, наименьшее влияние наблюдается для направления  $\langle 100 \rangle$ . И, наконец, необходимо отметить, что, хотя в количественном отношении наши данные для  $\{(\Delta E/E)_{NS}\}^{(hkl)}$  лучше согласуются с данными работы [6], качественно они не противоречат результатам работ [5,8].

Авторы выражают признательность С.Н. Смирнову и В.Д. Филю за интерес к работе и полезные обсуждения.

1. Дж. Алерс, в кн. *Физическая акустика*, т. IV, ч. А, Мир, Москва (1969), с. 334.
2. Р. Труэлл, Ч. Эльбаум, Б. Чик. *Ультразвуковые методы в физике твердого тела*, Мир, Москва (1972).

3. А. Новик, Б. Берри, *Релаксационные явления в кристаллах*, Атомиздат, Москва (1975).
4. J.K. Landauer, *Phys. Rev.* **96**, 296 (1954).
5. G.A. Alers and D.L. Waldorf, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 677 (1961).
6. J. Trivisonno, S. Vatanayon, M. Wilt, J. Washick, and R. Reifenberger, *J. Low Temp. Phys.* **12**, 153 (1973).
7. E.J. Kramer and C.L. Bauer, *Phys. Rev.* **163**, 407 (1967).
8. E. Dresher-Krasicka and A.V. Granato, *J. de Physique (Paris)* **46**, 1073 (1985).
9. П.П. Паль-Валь, В.Д. Нацик, Л.Н. Паль-Валь, *ФНТ* **21**, 647 (1995).
10. Д. Шенберг, *Сверхпроводимость*, Наука, Москва (1955).
11. Б.Т. Гейликман, В.З. Кресин, *Кинетические и нестационарные явления в сверхпроводниках*, Наука, Москва (1972).
12. И.М. Лифшиц, М.Я. Азбель, М.И. Каганов, *Электронная теория металлов*, Наука, Москва (1971).
13. В.Л. Гуревич, И.Г. Ланг, С.Т. Павлов, *ЖЭТФ* **59**, 1679 (1970).
14. А. Гранато, К. Люкке, в кн. *Физическая акустика*, т. IV, ч. А, Мир, Москва, (1969), с. 561.
15. М.И. Каганов, В.Я. Кравченко, В.Д. Нацик, *УФН* **111**, 655 (1973).
16. В.Д. Филь, В.И. Денисенко, П.А. Безуглый, *ЖЭТФ* **66**, 766 (1974).
17. В.А. Борисюк, *ФНТ* **1**, 321 (1975).

18. Е.В. Безуглый, *ФНТ* **9**, 15 (1983).
19. В.Д. Нацик, П.П. Паль-Валь, С.Н. Смирнов, *Акуст. ж.* **44**, 640 (1998).
20. П.П. Паль-Валь, В.Д. Нацик, Л.Н. Паль-Валь, Ю.А. Семеренко, *ФНТ* **30**, 115 (2004).
21. В. Д. Нацик, П. П. Паль-Валь, *ФНТ* **23**, 1229 (1997).
22. G. K. White, and S.B. Woods, *Canad. J. Phys.* **35**, 892 (1957).
23. D.F. Gibbons and C.A. Renton, *Phys. Rev.* **114**, 1257 (1959).
24. G.K. White, *Cryogenics* **2**, 292 (1962).
25. H.A. Leupold and H.A. Boorse, *Phys. Rev.* **134**, A1322 (1964).
26. L.Y.L. Shen, N.M. Senozan, and N.E. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 1025 (1965).
27. J. Ferreira da Silva, E.A. Burgemeister and Z. Dokoupil, *Physica* **41**, 409 (1969).
28. J.R. Carlson and C.B. Satterthwaite, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 461 (1970).
29. В.И. Овчаренко, Г.А. Зайцев, В.С. Крыловский, В.А. Перваков, В.И. Хоткевич, *Тез. докл. 1-го Всесоюзн. Совещ. «Теплофизические свойства веществ при низких температурах», ВНИИФТРИ Москва (1972), с. 117.*
30. P.H. Kes, J.G.A. Rolfes, and D. de Klerk, *J. Low Temp. Phys.* **17**, 341 (1974).
31. T. Mamyia, A. Oota, and Y. Masuda, *Solid State Commun.* **15**, 1689 (1974).
32. С.Е. Gough, *Proc. 13th Int. Conf. Low Temperature Physics - LT13*, Plenum Press, New York, **3**, 112 (1974).
33. A.C. Anderson and S.G. O'Hara, *J. Low Temp. Phys.* **15**, 323 (1974).
34. Л.А. Новицкий, И.Г. Кожевников. *Теплофизические свойства материалов при низких температурах*, Справочник. Машиностроение, Москва (1975).
35. A. Gladun, C. Gladun, M. Knorn, and H. Viazalberg, *J. Low Temp. Phys.* **27**, 873 (1977).
36. A.V. Pippard, *Philos. Mag.* **46**, 1115 (1955).
37. Дж. Шриффер, *Теория сверхпроводимости*, Наука, Москва (1970), с. 18.
38. А. Абрикосов, И. Халатников, *Физика низких температур*, ИЛ Москва (1959).
39. А.А. Абрикосов, *Основы теории металлов*, Наука, Москва (1987).
40. W. Arnold, P. Doussineau, Ch. Frenois, and A. Levelut, *J. Phys. Lett. (Paris)* **42**, L289 (1981).
41. В.Д. Нацик, П.П. Паль-Валь, Л.Н. Паль-Валь, Ю.А. Семеренко, *ФНТ* **27**, 547 (2001).
42. A. Sato and M. Meshii, *Acta Metall.* **21**, 753 (1973).
43. H.A. Kramers, *Physica* **7**, 284 (1940).
44. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Теория упругости*, Наука, Москва (1965), с. 60.

Dynamic elastic moduli of niobium at low temperatures: temperature dependences in the normal state, influence of superconducting transition, dislocation effects

P.P. Pal-Val, V.D. Natsik, and L.N. Pal-Val

The low-temperature elastic properties of niobium crystals of different purity and orientations are investigated in normal (N) and superconducting (S) states. The experiments are carried out by the composite vibrator technique at frequencies ~90 kHz. Temperature dependences of Young's modulus  $E(T)$  and shear modulus  $G(T)$  in the normal and superconducting states are measured in the temperature range  $2\text{ K} < T < 12\text{ K}$ . It is found that both the temperature dependences of elastic moduli in normal state  $M_N(T)$  as well as the dependences  $\Delta M_{NS}(T) = M_N(T) - M_S(T)$  have in some cases features (anomalies) that can not be explained within the theoretical description of direct interaction of crystal lattice acoustic deformations with electron and phonon excitations in metals. In particular, it is established that for rapidly cooled samples there exists a temperature range where an anomalous increase in the elastic moduli is observed at the N-S transition. To interpret these anomalies, a concept of resonant interaction of sound oscillations with low-energy dislocation excitations is suggested. It is shown, that the anomalies may be due to the superposition of the low-temperature dynamic dislocation relaxation and a quasistatic thermodynamic change of the electron contribution to the elastic moduli at temperatures below  $T_c$ . The data obtained are compared with the results known from the high-frequency experiments at frequencies 10–30 MHz.

**Keywords:** elastic moduli, niobium, superconducting transition