

Сверхпроводящие свойства и структура ванадия после низкотемпературной деформации

В. К. Аксенов, Н. А. Черняк, О. И. Волчок, А. В. Мац, Я. Д. Стародубов

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Украина, 310108, г. Харьков, Академическая, 1*

Статья поступила в редакцию 4 июня 1997 г., после переработки 22 сентября 1997 г.

Изучено влияние низкотемпературной (77 К) деформации волочением (80%) на сверхпроводящие свойства и структуру ванадия. Выделены элементы структуры (границы фрагментов), ответственные за наблюдаемые изменения критических параметров. Эти области локализации ротационной деформации являются местами высокой плотности дефектов и мощными источниками внутренних напряжений, в которых происходят наибольшие изменения константы электрон-фононного взаимодействия и длины свободного пробега электронов. Проведена оценка плотности дислокаций в границах фрагментов.

Вивчено вплив низкотемпературної (77 К) деформації волоченням (80%) на надпровідні властивості та структуру ванадію. Виділено елементи структури (межі фрагментів), які відповідають за виявлені змінення критичних параметрів. Ці області локалізації ротационної деформації є місцями високої густини дефектів і потужними джерелами внутрішніх напруг, у яких відбуваються найбільші змінення константи електрон-фононої взаємодії та довжини вільного пробігу електронів. Здійснено оцінку густини дислокацій у межах фрагментів.

PACS: 74.25.-q

1. Введение

В рамках современных представлений изменение сверхпроводящих свойств пластически деформированных металлов обусловлено уровнем дефектности и характером сформированного структурного состояния. Экспериментальные и теоретические исследования в данном направлении проводятся сравнительно давно, причем наибольший прогресс достигнут в тех случаях, когда для структуры материалов характерны однородное распределение дислокаций, слабо разориентированная ячеистая структура и наличие двойниковых прослоек (например, [1,2]). Иная ситуация сложилась при изучении влияния на свойства сверхпроводников одного из распространенных типов структурного состояния — фрагментированной структуры. Ее появление, как правило, связано с развитием больших пластических деформаций и приводит к разбиению материала на множество сильно разориентированных микрообластей-фрагментов.

В ряде работ высказывались предположения о существовании связи между существенными изменениями свойств сверхпроводящего состояния и возникновением ротационной пластичности [3,4]. Вместе с тем отсутствие моделей, охватывающих всю сложность и многофакторность этого явления, приводит к значительным трудностям при интерпретации экспериментальных результатов. Представляется, что выделение вкладов отдельных элементов фрагментированной структуры в изменение сверхпроводящих параметров является важным этапом в решении данной проблемы и построении соответствующих эксперименту моделей.

Ранее нами было изучено влияние больших пластических деформаций волочением при 77 и 300 К на магнитные свойства ванадия при 4,2 К [4]. При интерпретации причин выявленных изменений было высказано предположение, что именно мощность границ фрагментов, определяемая в первом приближении углом разориентации, плотностью дефектов и

уровнем вызываемых ими неоднородных внутренних напряжений, является одним из основных факторов, обуславливающих наблюдаемые эффекты. Мощность границ существенно возрастает в условиях криогенного деформирования, что способствует изучению природы явления. Задачи настоящей работы, представляющей собой продолжение предыдущих исследований по изучению влияния фрагментации на сверхпроводящие характеристики ванадия [4], предусматривали получение новых экспериментальных данных, анализ которых позволяет выделить вклад отдельных элементов фрагментированной структуры в изменение сверхпроводящих характеристик металла с учетом полей внутренних напряжений.

2. Методика эксперимента

В настоящей работе изучена связь между изменениями нижнего H_{c1} , термодинамического H_c , верхнего H_{c2} критических полей, а также температуры сверхпроводящего перехода T_c , удельного электросопротивления ρ_n и возникновением неоднородных дислокационных структур в результате больших пластических деформаций. Как и в работе [4], в качестве объекта исследований был выбран ванадий электронно-лучевой плавки чистотой 99,88%. Цилиндрические заготовки проходили предварительный рекристаллизационный отжиг при температуре 1300 К в вакууме $1,3 \cdot 10^{-5}$ Па в течение 3 ч. Последующую деформацию волочением при 77 К осуществляли на специальном устройстве [5]. По достижении деформации $\epsilon = 80\%$ вырезались провололочные образцы диаметром 1,2 мм, длиной 12 мм. Структурное состояние образцов, идентичное исходному (рекристаллизованному), создавалось повторным отжигом.

Полевые зависимости намагничивания $M(H)$ ванадия при 4,2 К снимали на специальном магнитометре, позволяющем регистрировать зависимость $M(H)$ в ходе непрерывного изменения магнитного поля. Ось образца располагалась перпендикулярно магнитному полю. Техника проведения магнитных измерений подробно изложена ранее [6,7]. Значения критических полей при 4,2 К, за исключением H_c деформированного состояния, определялись с помощью известной процедуры обработки кривых $M(H)$ [8,9]. Оценка величины H_c деформированного состояния описана ниже. Регистрацию кривых сверхпроводящего перехода

осуществляли обычным резистивным способом, погрешность определения T_c составляла 0,001 К. Структурное состояние изучали на продольных сечениях образцов с помощью трансмиссионной электронной микроскопии. Отметим, что все исследования свойств в исходном состоянии и деформированном волочением проводились на одном и том же образце после удаления поверхностного слоя ≈ 10 мкм.

В расчетах, проведенных в настоящей работе, использовалась величина ρ_D — вклад, вносимый в ρ_n единицей длины дислокационной линии. Эта величина определялась в дополнительных экспериментах путем измерения при 5 К прироста ρ_n , обусловленного возрастанием средней плотности дислокаций N , фиксируемой с помощью электронной микроскопии после относительно небольших деформаций. Было установлено, что $\rho_D \approx 1 \cdot 10^{-24}$ Ом·м³.

3. Результаты и их обсуждение

Характеристики ванадия в различных структурных состояниях представлены в таблице.

Таблица

Характеристики ванадия в различных структурных состояниях

Состояние	T_c , К	H_{c1} , Э	H_{c2} , Э	$\rho_n \cdot 10^8$, Ом·м
Исходное	4,88	90	1660	3,78
Деформированное $\epsilon = 80\%$, $T = 77$ К	4,98	80	2660	4,18

Видно, что в результате деформации имеет место снижение H_{c1} , рост H_{c2} , T_c и ρ_n , причем наибольшие изменения наблюдаются для H_{c2} .

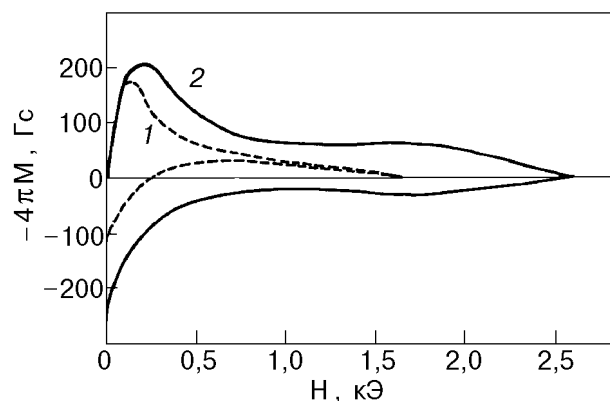


Рис. 1. Кривые намагничивания образцов ванадия: исходное состояние (1); после деформации волочением при 77 К на 80% (2).

a

б

Рис. 2. Структура ванадия после волочения (77 К, $\epsilon \approx 80\%$): *a* – сердцевина ($\times 80\,000$); *б* – периферия образца ($\times 40\,000$).

Если процесс намагничивания исходного образца описывается типичной гистерезисной зависимостью, то в результате деформирования характер намагничивания претерпевает значительные изменения — наблюдается пик-эффект (рис. 1).

Для исходного структурного состояния ванадия характерна низкая плотность дислокаций $N \approx 10^{12} \text{ м}^{-2}$, причем полигональная структура практически не наблюдается. Границы зерен находятся в равновесном состоянии и не являются источниками внутренних напряжений. В процессе низкотемпературного деформирования по сечению образца возникает макроскопически разнородное структурное состояние, что обусловлено различными условиями протекания при волочении пластического течения областей периферии и сердцевины заготовки. Проведенные измерения микротвердости показали, что после деформации отношение соответствующих областей поперечных сечений приблизительно

равно 5:1. Если для сердцевины характерно морфологически однородное распределение дислокаций с $N \approx 1,4 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ (рис. 2, *a*) и лишь изредка наблюдается появление вытянутых вдоль направления волочения фрагментов, то для периферии фрагментированная структура является преобладающей, причем фрагменты также вытянуты вдоль направления волочения (рис. 2, *б*). В области массовой фрагментации плотность однородного распределения дислокаций в теле фрагментов составляет $N \approx 2,6 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$, средний поперечный размер фрагментов $d \approx 3,0 \cdot 10^{-7} \text{ м}$, а разориентация между ними может достигать 15° . Тонкая структура границ фрагментов не разрешается, что, очевидно, связано с очень высокой плотностью дефектов в границах и наличием в них полей внутренних напряжений. Это приводит к сильному размытию и перекрытию областей дифракционного контраста от соседних дислокаций. Отметим, что внутри фрагментов часто наблюдаются резкие изменения дифракционного контраста и большое число изгибных контуров, что свидетельствует о существовании достаточно больших и неоднородных внутренних напряжений, обусловленных границами раздела. Двойникование после деформирования отсутствует.

Сопоставим и проанализируем полученные данные. Сразу отметим, что для более полного рассмотрения причин наблюдаемого явления, кроме характеристик, приведенных в таблице, необходим ряд дополнительных расчетных параметров, характеризующих сверхпроводящее состояние исходного и деформированного образцов. Их вычисления базировались на основе представлений теорий БКШ и Гинзбурга—Ландау [10, 11].

Остановимся на свойствах исходного состояния и определим для него обобщенный параметр

$$\kappa_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{H_{c1}}{H_c} \quad (1)$$

При обработке соответствующей кривой намагничивания получаем, что $H_c \approx 290 \text{ Э}$ и тогда $\kappa_1 \approx 4,1$. Для оценки «чистоты» исследуемого сверхпроводника и выбора критерия корректного определения изменения κ_1 в деформированном состоянии вычислим константу Зоммерфельда γ . С этой целью по температурной зависимости $H_c(T)/H_c(0)$ [12] была оценена величина $H_c(0) \approx 1,24 \text{ кЭ}$. Это дает возможность, опираясь на известные

соотношения [10,11], найти константу $\gamma = 1,1 \cdot 10^3$ Дж/(м³·К²) и длину когерентности БКШ ξ_0 . Величина $\xi_0 \cong 5,35 \cdot 10^{-8}$ м определена путем сравнения характеристик T_c и γ для ванадия, исследованного нами и в работе [12]. После этого, рассчитав длину свободного пробега $l = 9,3 \cdot 10^{-9}$ м из соотношения $\rho_n l = 3,5 \cdot 10^{-16}$ Ом·м² [12], для примесного параметра имеем $\alpha = 0,882 \xi_0/l \approx 5,1$. Следовательно, изучаемый металл является достаточно «грязным» сверхпроводником.

Перейдем к рассмотрению возможных причин изменения сверхпроводящих свойств металла в результате его деформирования. В первом приближении эти изменения могут быть обусловлены повышением плотности дислокаций в областях их однородного распределения (сердцевина и области внутри фрагментов), границами фрагментов и макроскопическими внутренними напряжениями. Последние возникают при любом изменении формы образца и должны обязательно учитываться при оценке влияния структурного фактора на критические параметры. В нашем случае на периферии образца преобладают растягивающие, а в сердцевине – сжимающие напряжения [13]. Для простоты будем учитывать максимально возможное влияние этих напряжений на сверхпроводящие характеристики. При оценке критических параметров в сердцевине образца будем полагать, что действие сжимающих напряжений по отношению к выбранному объему подобно действию всестороннего давления. Учитывая, что фрагменты периферийных областей сильно вытянуты, ограничимся случаем, когда пробный фрагмент испытывает в основном одноосное растяжение. В этих условиях, согласно [14], распределение полей внутренних напряжений в теле фрагмента квазиоднородно, за исключением приграничных областей, для которых характерный линейный размер составляет $\approx 0,05d$.

Приведем оценки наиболее вероятных изменений критических характеристик в областях с однородным распределением дислокаций. В соответствии с моделью [15] и экспериментальными данными [3], дислокационная часть прироста T_c удовлетворяет приближенному соотношению

$$\Delta T_c(N) \cong \frac{\pi}{18} \left(\frac{s_{\perp}}{s_{\parallel}} \right)^4 \frac{E_F^2 m s}{\hbar k_B G} N, \quad (2)$$

где s_{\perp} и s_{\parallel} – поперечная и продольная скорости звука; E_F – энергия Ферми; m – масса электрона на поверхности Ферми; s – скорость звука; G – модуль сдвига; \hbar и k_B – постоянные Планка и Больцмана. Подставляя в (2) для ванадия $s = 6 \cdot 10^3$ м/с, $G = 4,65 \cdot 10^{10}$ Па [16], $E_F = 0,76$ Ридб [17], $m \approx m^* \approx 2m_0$ [18] (m^* – эффективная циклотронная масса, m_0 – масса электрона) и полагая $s_{\perp}/s_{\parallel} \approx 0,67$, что типично для металла, находим

$$\Delta T_c(N) \approx 0,15 \cdot 10^{-16} N \quad (3)$$

(ΔT_c – в градусах Кельвина). Известно [19], что в случае однородного распределения дислокаций уровень напряжений можно определить с помощью выражения

$$\sigma = \sigma_0 + \alpha G b N^{1/2}, \quad (4)$$

где σ_0 – предел текучести в исходном состоянии; b – модуль вектора Бюргера; α – некоторая постоянная. По данным механических испытаний $\sigma_0 = 250$ МПа, $\alpha \approx 0,3$, а, согласно [20], $b = 2,63 \cdot 10^{-10}$ м. Тогда для сердцевины образца $\sigma \approx 8,4 \cdot 10^{-3} G$. В первом приближении будем рассматривать поля упругих напряжений в качестве дополнительного аддитивного вклада в суммарный рост T_c . В соответствии с выражением (3) и величиной $dT_c/dp = 0,62 \cdot 10^{-5}$ К/бар [21] находим, что $\Delta T_c/T_c \approx 0,8\%$, что ниже наблюдаемого в эксперименте увеличения T_c .

Для относительного отклонения H_{c2} из (1) имеем

$$\frac{\Delta H_{c2}}{H_{c2}} = \frac{\Delta k_1}{k_1} + \frac{\Delta H_c}{H_c}. \quad (5)$$

Поскольку исследуемый в настоящей работе ванадий является достаточно «грязным» сверхпроводником и κ_1 определяется вблизи T_c , то

$$\Delta \kappa_1 \approx 2,37 \cdot 10^6 \gamma^{1/2} \Delta \rho_n. \quad (6)$$

В дальнейших вычислениях малым возрастанием γ , связанным с возрастанием T_c , можно пренебречь. Дислокационный вклад в возрастание электросопротивления оценим из соотношения $\Delta \rho_n \cong N \rho_D$. Примерно такое же увеличение электросопротивления обеспечивает накопление в результате деформации рассеивателей точечного типа [22]. Далее учтем, что при $T \approx T_c$ масштаб эффектов, обусловленных связью H_{c2} и упругих

напряжений, определяется главным образом величиной $dH_c/dp \approx 1,85 \cdot 10^{-3}$ Э/бар [23]. Тогда из (5) получаем, что $\Delta H_{c2}/H_{c2} \approx 8\%$, что также гораздо ниже экспериментально определенного изменения H_{c2} ванадия после низкотемпературной деформации.

Подобный результат дает аналогичный расчет для квазиоднородной области сердцевин ффрагмента, поскольку некоторое возрастание критических параметров, обусловленное увеличением плотности дислокаций, будет компенсировано конкурирующим влиянием растягивающих напряжений.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что даже максимально возможные значения T_c и H_{c2} в областях с однородным распределением дислокаций не достигают экспериментально регистрируемых величин. Эти величины естественно связать с границами ффрагментов, представляющими собой узкие нерелаксированные зоны локализации ротационной деформации.

Согласно существующим представлениям, основные наблюдаемые после деформирования изменения критических свойств ванадия обусловлены усилением электрон-фононного взаимодействия и уменьшением длины свободного пробега электронов. Пользуясь формулой МакМиллана [24] и считая, согласно [25], что такое же повышение T_c сопровождается незначительным снижением дебаевской температуры, для относительного возрастания константы электрон-фононного взаимодействия получаем $\Delta\lambda/\lambda \approx 1,5\%$. Это значение близко к оценкам [1] увеличения λ в местах локализации пластической деформации.

Оценим параметр κ_1 и характерное электросопротивление границы ρ_b , используя экспериментальные значения H_{c2} и T_c и пренебрегая возможными искажениями зависимости $H_c(T)/H_c(0)$, вносимыми действием полей напряжений. Учитывая, что рост γ в результате деформирования ванадия коррелирует с возрастанием T_c [25] и используя соотношения теории [11], получаем $H_c(0) \approx 1,27$ кЭ, $H_c \approx 330$ Э и $\kappa_1 \approx 5,8$. Искомое значение $\rho_b \approx 5,88 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Поскольку измерительный ток протекает по участку цепи с меньшим электросопротивлением, чем ρ_b , то $\rho_b > \rho_n$. Естественно, что в зоне локализации деформации длина свободного пробега электронов меньше, чем в окружающем объеме.

Используя значение ρ_b , можно приближенно вычислить плотность дислокаций в

деформационных границах. Полагая, что на ядрах индивидуальных дислокаций рассеяние является доминирующим ффактором, из соотношения $\rho_b = \rho_n + N\rho_D$ находим, что $N \approx 2 \cdot 10^{16}$ м⁻². Это значение плотности дислокаций на порядок больше, чем в сердцевине ффрагмента.

Заключение

Таким образом, анализ экспериментальных данных позволил дифференцировать вклад отдельных элементов ффрагментированной структуры в изменение критических параметров деформированного ванадия. При этом доминирующий вклад вносят границы ффрагментов, представляющих собой нерелаксированные зоны локализации ротационной пластичности и являющихся местами высокой плотности дефектов кристаллического строения, а также мощными источниками полей внутренних напряжений. Выявленные изменения сверхпроводящих характеристик в границах ффрагментов обусловлены совокупным влиянием увеличения константы электрон-фононного взаимодействия и уменьшения длины свободного пробега электронов в этих структурных образованиях. Плотность дислокаций в границах ффрагментов, вызывающих разориентировку $\approx 15^\circ$, может достигать $\approx 2 \cdot 10^{16}$ м⁻².

Работа выполнена при поддержке Международного научного фонда Сороса (Грант № U9Z000).

1. В. И. Соколенко, Я. Д. Стародубов, *ФНТ* **19**, 951 (1993).
2. D. Dew-Hughes and M. J. Witcomb, *Philos Mag.* **26**, 73 (1972).
3. В. К. Аксенов, В. И. Соколенко, Я. Д. Стародубов, *ФНТ* **19**, 1083 (1993).
4. В. К. Аксенов, Н. А. Черняк, О. И. Волчок, Я. Д. Стародубов, *ФНТ* **22**, 583 (1996).
5. О. И. Волчок, И. М. Неклюдов, Я. Д. Стародубов, Б. П. Черный, *Металловедение и термическая обработка металлов* **12**, 28 (1993).
6. Б. Г. Лазарев, Л. С. Лазарева, В. А. Полтавец, С. И. Горидов, в сб.: *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Фундаментальная и прикладная сверхпроводимость*, Харьков, вып. 3(9), 45 (1979).
7. Н. А. Черняк, Б. К. Прядкин, М. А. Тихоновский, М. М. Олексенко, в сб.: *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Фундаментальная и прикладная сверхпроводимость*, г. Харьков, вып. 7(7), 11 (1989).
8. J. E. Evetts and J. M. A. Wade, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 973 (1970).
9. L. W. Dubeck, D. R. Aston, and F. Rothmarf, *J. Appl. Phys.* **41**, 1593 (1970).

-
10. T. P. Orlando, E. J. McNiff, S. Foner and M. R. Beasley, *Phys. Rev.* **B19**, 4545 (1979).
 11. A. L. Fetter and P. S. Hohenberg, in: *Superconductivity*, R. D. Parks and M. Dekker (eds.), New-York (1969), v. 2, p. 817.
 12. R. Radebaugh and P. H. Keesom, *Phys. Rev.* **149**, 217 (1966).
 13. Р. П. Громов, *Теория обработки давлением*, Металлургия, Москва (1967).
 14. В. В. Рыбин, Ю. М. Золотаревский, И. М. Жуковский, *ФММ* № 1, 5 (1990).
 15. Р. О. Зайцев, *ЖЭТФ* **54**, 1445 (1968).
 16. K. A. Gschneidner, Jr., *Solid State Physics* **16**, 275 (1964).
 17. D. A. Papaconstantopoulos, J. R. Anderson, and J. M. McCaffrey, *Phys. Rev.* **B5**, 1214 (1972).
 18. R. A. Phillips, *Phys. Lett.* **A36**, 361 (1971).
 19. R. W. Honeycombe, *The Plastic Deformation of Metals*, Edward Arnoed LTD (1968).
 20. Ж. Фидель, *Дислокации*, Мир, Москва (1967).
 21. N. F. Smith, *J. Phys.* **F2**, 292 (1972).
 22. И. А. Гиндин, Я. Д. Стародубов, В. К. Аксенов, *Металлофизика* **2**, 49 (1980).
 23. G. K. White, *Cryogenics* **2**, 292 (1962).
 24. W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
 25. R. Kuntzler, *Phys. Lett.* **104A**, 221 (1984).

**Superconducting properties and structure of
vanadium after cryogenic deformation**

**V. K. Aksenov, N. A. Chernyak, O. I. Volchok,
A. V. Mats, and Ya. D. Starodubov**

The paper is concerned with the effect of low temperature (77 K) deformation by drawing (80%) on the superconducting properties and the structure

of vanadium. The structure elements (fragment boundaries) which are responsible for the observed changes of the critical parameters are found. These regions of the rotational deformation localization exhibit a high defect density and serve as powerful sources of internal stresses in with the most changes of the electron-phonon coupling constant and electron free path length take place. The dislocation density in the fragment boundaries is estimated by processing the experimental data.