

Влияние примесей на квантовую пластичность монокристаллов β -олова

Г.И. Кириченко, В.Д. Нацик, В.В. Пустовалов, В.П. Солдатов, С.Э. Шумилин

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

Статья поступила в редакцию 11 ноября 2009 г.

Изучено влияние небольших добавок (0,01 ат.%) примесей индия, кадмия и цинка на температурные зависимости характеристик пластичности монокристаллов β -олова в интервале $0,5 \text{ K} < T < 4,2 \text{ K}$. Пластическая деформация образцов осуществлялась скольжением дислокаций в системе $(100)\langle 010 \rangle$. Ранее было показано, что в чистом β -олове основными препятствиями для движения дислокаций этой системы скольжения являются барьеры Пайерлса. При этом существует пороговая температура $T_g \approx 1,2 \text{ K}$, выше которой барьеры преодолеваются дислокациями благодаря тепловым флуктуациям (термически активированная пластичность), а ниже — путем квантовомеханического туннелирования (квантовая пластичность). Данное исследование показало, что слабое легирование β -олова примесями различного типа сохраняет определяющее влияние рельефа Пайерлса на подвижность дислокаций при низких температурах, но приводит к заметному смещению T_g в сторону высоких температур ($\delta T_g \approx 0,2 - 1 \text{ K}$), т.е. расширяет температурный интервал квантовой пластичности. Наблюдаемое в экспериментах смещение пороговой температуры сложным образом зависит от мощности примесных атомов, которые создают локальные барьеры для скольжения дислокаций. Современное состояние теории не позволяет однозначно интерпретировать такую зависимость.

Вивчено вплив невеликих додатків (0,01 ат.%) домішок індію, кадмію й цинку на температурні залежності характеристик пластичності монокристалів β -олова в інтервалі $0,5 \text{ K} < T < 4,2 \text{ K}$. Пластична деформація зразків здійснювалася ковзанням дислокацій у системі $(100)\langle 010 \rangle$. Раніше було показано, що у чистому β -олові головними перепонами для руху дислокацій цієї системи ковзання є бар'єри Пай'єрлса. При цьому існує порогова температура $T_g \approx 1,2 \text{ K}$, вище якої бар'єри долаються дислокаціями завдяки тепловим флуктуаціям (термічно активована пластичність), а нижче — шляхом квантовомеханічного тунелювання (квантова пластичність). Дане дослідження показало, що слабке легування β -олова домішками різних типів зберігає визначальний вплив рельєфу Пай'єрлса на рухливість дислокацій при низьких температурах, але призводить до помітного зміщення T_g у напрямку високих температур ($\delta T_g \approx 0,2 - 1 \text{ K}$), тобто розширює температурний інтервал квантової пластичності. Зареєстроване у експериментах зміщення порогової температури складним чином залежить від «потужності» домішкових атомів, які створюють локальні бар'єри для ковзання дислокацій. Сучасний стан теорії не дозволяє однозначно пояснити таку залежність.

PACS: 62.20.Hg Ползучесть;

67.90.+z Другие вопросы в области квантовых жидкостей и твердых тел.

Ключевые слова: олово, пластичность, низкие температуры, примесь.

Введение

Низкотемпературную пластическую деформацию монокристаллических образцов β -олова без особых затруднений можно инициировать растяжением вдоль направления $\langle 110 \rangle$, обеспечивающего благоприятные

условия для скольжения дислокаций в системе $(100)\langle 010 \rangle$ [1,2]. Эта система имеет довольно высокий потенциальный рельеф Пайерлса, и движение дислокаций в таком рельефе при низком уровне эффективных напряжений происходит путем зарождения и расширения парных кинков [3]. Ранее, при изучении влияния температуры на пластическую деформацию

монокристаллов β -олова указанной ориентации, мы показали, что в районе 1 К температурная зависимость характеристик пластичности таких кристаллов претерпевает сильное изменение: существует пороговая температура T_g , выше которой они реагируют на изменение температуры деформируемых образцов в полном соответствии с уравнением Аррениуса, а при $T < T_g$ полностью или частично теряют температурную чувствительность [4–6]. Эта особенность хорошо видна на рис. 1, где показаны температурные зависимости предела текучести чистого β -олова (τ_0), чувствительности

напряжения течения к скорости пластической деформации (γ), коэффициента логарифмической ползучести α .

Анализ таких зависимостей, проведенный с привлечением современных теорий движения дислокаций в рельефе Пайерлса [7–9], показал, что обнаруженная особенность обусловлена сменой механизма скольжения дислокаций в системе (100)<010> β -олова. При температурах $T > T_g$ барьеры Пайерлса этой системы преодолеваются дислокациями путем термически активированного зарождения на них парных кинков, а в области температур $T < T_g$ доминирует туннельный механизм их зарождения. В такой интерпретации пороговая температура T_g является важной физической характеристикой низкотемпературного дислокационного процесса, определяющей переход от термофлуктуационной кинетики пластического течения к квантовой.

Можно ожидать, что пороговая температура будет изменяться под воздействием различных факторов, влияющих на движение дислокаций, например, при легировании кристалла примесями, выполняющими роль локализованных центров торможения дислокаций. В наших работах [10–12] показано, что даже небольшое количество (менее 1 ат.%) примеси сильно изменяет характеристики пластичности β -олова при низких температурах, а в области умеренно низких температур (порядка 50–70 К) вызывает его разупрочнение [12] — аномалию, свойственную кристаллам пайерлсовского типа [13–17]. Также установлено, что деформационные эффекты, обусловленные легированием пайерлсовских кристаллов, чувствительны не только к концентрации примесей, но и к «мощности» примесных атомов как центров торможения дислокаций [18]. В частности, сильное влияние на механические характеристики β -олова оказывает так называемая комбинированная мощность примесных барьеров q , определяемая упруго-размерным несоответствием атомов примеси и матрицы.

Суммируя приведенные факты, можно предположить, что введение в кристаллическую решетку β -олова примесей может привести также и к изменению пороговой температуры T_g . Теоретическая оценка влияния примесей на T_g впервые выполнена в работе [19], а первое экспериментальное наблюдение этого эффекта при изучении системы Sn–Cd описано в работе [8]. Однако полученный в [8] результат находится в явном противоречии с выводами теории [19]: теория предсказывает сужение температурного интервала квантовой пластичности в пайерлсовском кристалле с примесями, а в экспериментах на монокристаллах β -олова, легированных 0,01 ат.% Cd, был обнаружен обратный эффект — его расширение за счет сдвига T_g в сторону более высоких температур.

Качественное расхождение теории и эксперимента явилось основным побудительным мотивом для проведения данного исследования. Главная цель работы —

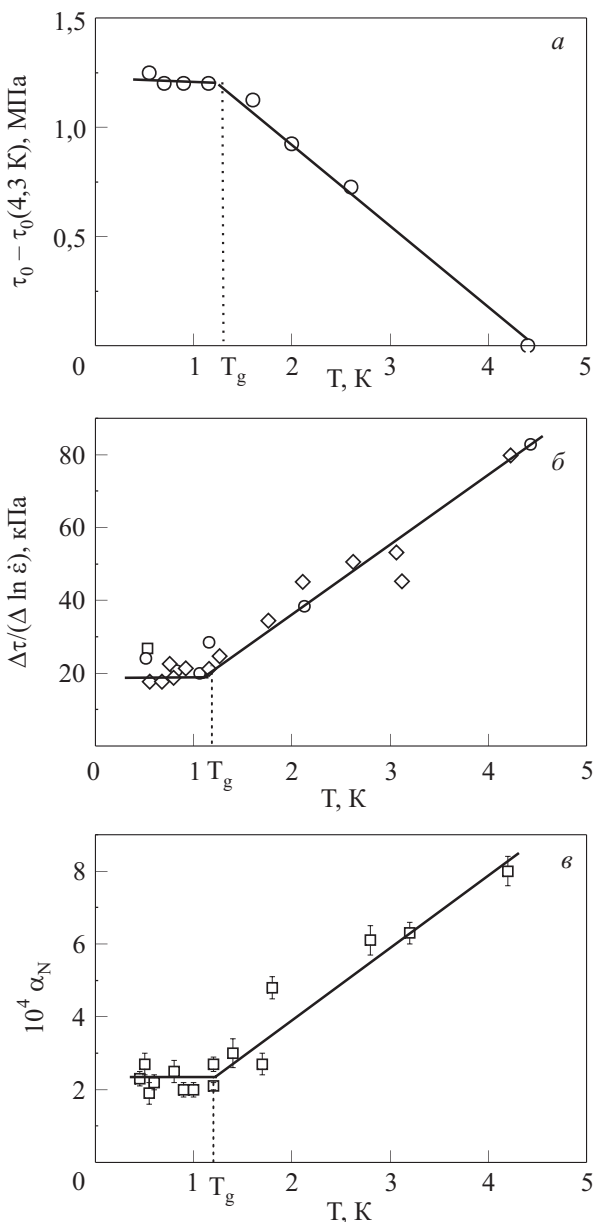


Рис. 1. Температурные зависимости предела текучести (а), чувствительности деформирующего напряжения к скорости деформации (б), коэффициента логарифмической ползучести (в), полученные при растяжении монокристаллических образцов чистого β -олова вдоль направления <110> [4–6].

детальное изучение обнаруженного ранее [8] влияния атомов примеси на пороговую температуру T_g , разделяющую области термически активированной и квантовой пластичности β -олова. В рамках этой задачи были повторены эксперименты на монокристаллах сплава Sn–Cd, а также изучены сплавы Sn–In и Sn–Zn.

1. Методика экспериментов

1.1. Объекты исследования

Эксперименты проводились на монокристаллических образцах олова, легированных небольшими добавками индия, кадмия и цинка. При выборе легирующих элементов исходили из следующих соображений: их концентрация в сплаве должна быть значительно ниже предельной растворимости в матрице олова, благодаря чему возможно получение твердых растворов с однородным распределением примесных атомов по позициям кристаллической решетки; вводимые примеси должны существенно отличаться друг от друга величиной параметра q и не нарушать стабильности пластической деформации образцов в исследуемой температурной области. Этим критериям в достаточной мере удовлетворяют сплавы олова с концентрацией указанных элементов 0,01 ат. %.

Из литературных источников известно [20], что эти примеси образуют с оловом твердые растворы замещения, при этом растворимость кадмия и цинка в олове составляет около 1 ат. %, а растворимость индия колеблется в пределах 3–7 ат. %.

Безразмерный параметр q , введенный Флейшером в качестве количественной характеристики мощности примесных барьеров для скольжения дислокаций [21,22], изменяется при переходе от индия к цинку приблизительно в 20 раз [18].

Диаграммы растяжения изучаемых сплавов остаются плавными вплоть до 1 К.

Монокристаллы сплавов заданной геометрической формы и ориентации выращивали модифицированным методом Бриджмена из расплава от одной затравки партиями по 10 штук [23]. Продольная ось этих кристаллов совпадала с направлением $\langle 110 \rangle$, что обеспечивало действие максимальных сдвиговых напряжений в системе $(100)\langle 010 \rangle$, вызывавших скольжение дислокаций по рельефу Пайерлса этой системы.

1.2. Установка и метод деформирования

Подготовленные для опытов образцы деформировали путем растяжения с постоянной скоростью $\dot{\epsilon} = 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ в интервале температур 0,5–4,2 К в криостате деформационной машины [24]. Промежуточные температуры (1,8–4,2 К) получали откачкой паров ^4He , а в интервале 0,5–1,8 К — откачкой паров ^3He . Погрешность при измерении температуры не превышала 10^{-2} К.

Испытуемые образцы помещали в сверхпроводящий соленоид и растягивали в нормальном состоянии. При температурах $T < T_c$ это состояние достигалось включением продольного магнитного поля соленоида напряженностью $H > H_c = 309 \text{ Гс}$.

При регистрации диаграмм растяжения образцов (кривых упрочнения $\tau(\epsilon)$) максимальная погрешность регистрации деформирующей нагрузки составляла 0,01 Н.

1.3. Измеряемые характеристики пластичности

Измерялись и анализировались две механические характеристики: критическое напряжение сдвига τ_0 , отвечавшее началу необратимой деформации образцов, и чувствительность деформирующего напряжения к изменению скорости пластической деформации γ . Первую из них определяли по отклонению кривой упрочнения от прямолинейного участка, отвечавшего упругой деформации образцов; вторую — путем регистрации величины прироста деформирующего напряжения, вызванного десятикратным увеличением скорости деформации (от $\dot{\epsilon} = 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ до $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$): $\gamma = \Delta\tau / \Delta \ln \dot{\epsilon}$.

Зависимость $\tau_0(T)$ находили по апробированной методике [4]: сначала образец нагружали до предела текучести при температуре 4,3 К, затем он полностью разгружался и его температуру понижали до другого значения и регистрировали соответствующее новое значение τ_0 . Многократное повторение этой процедуры с небольшим отклонением от границы упругого участка диаграммы деформирования позволяло регистрировать на одном образце значения пределов текучести при разных температурах. При некоторых значениях температуры получали также полные кривые упрочнения образца.

Скоростную чувствительность деформирующего напряжения измеряли вдоль всей деформационной кривой при постоянной температуре образцов, а затем выделяли ее значения, соответствовавшие фиксированному значению деформации при разных температурах. В данной работе была получена зависимость $\gamma(T)$, отвечавшая $\epsilon = 5\%$.

2. Результаты экспериментов и их обсуждение

2.1. Влияние примеси на кривые упрочнения

Качественное представление о влиянии небольших добавок In, Cd и Zn на низкотемпературную пластическую деформацию монокристаллов β -олова дают деформационные кривые на рис. 2. Они отображают ряд характерных тенденций развития низкотемпературных пластических сдвигов в слаболегированном β -олове:

— сохранение подобия между кривыми упрочнения сплавов и чистого β -олова;

— значительный рост предела текучести при изменении типа примеси в сплаве;

— появление на кривых упрочнения сплава Sn–Zn в области субкельвиновых температур мелкомасштабных скачков деформирующего напряжения, которые свидетельствуют о тенденции к проявлениям неустойчивости пластического течения в этих условиях.

Следует подчеркнуть, что небольшие добавки примеси слабо влияют на величину коэффициента деформационного упрочнения, благодаря чему кривые $\tau(\varepsilon)$ сплавов смещаются друг относительно друга в меру роста предела текучести, но остаются приблизительно параллельными на протяжении всей деформации. Эта особенность четко проявляется при сравнении кривых упрочнения на рис. 2.

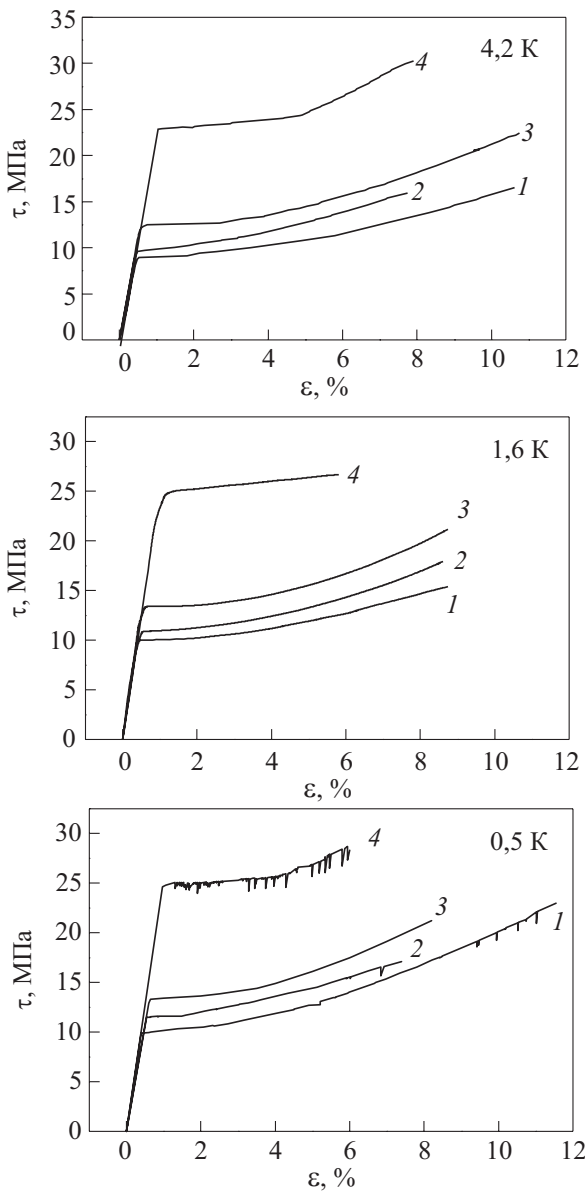


Рис. 2. Кривые упрочнения монокристаллов чистого β -олова (1) и его сплавов: Sn–0,01 ат.% In (2), Sn–0,01 ат.% Cd (3), Sn–0,01 ат.% Zn (4), полученные при различных температурах.

2.2. Температурная зависимость предела текучести

На рис. 3 показаны температурные зависимости пределов текучести чистого β -олова и трех изученных сплавов. Чтобы уменьшить разброс экспериментальных данных, обусловленный естественной неидентичностью исходной дефектной структуры образцов, по

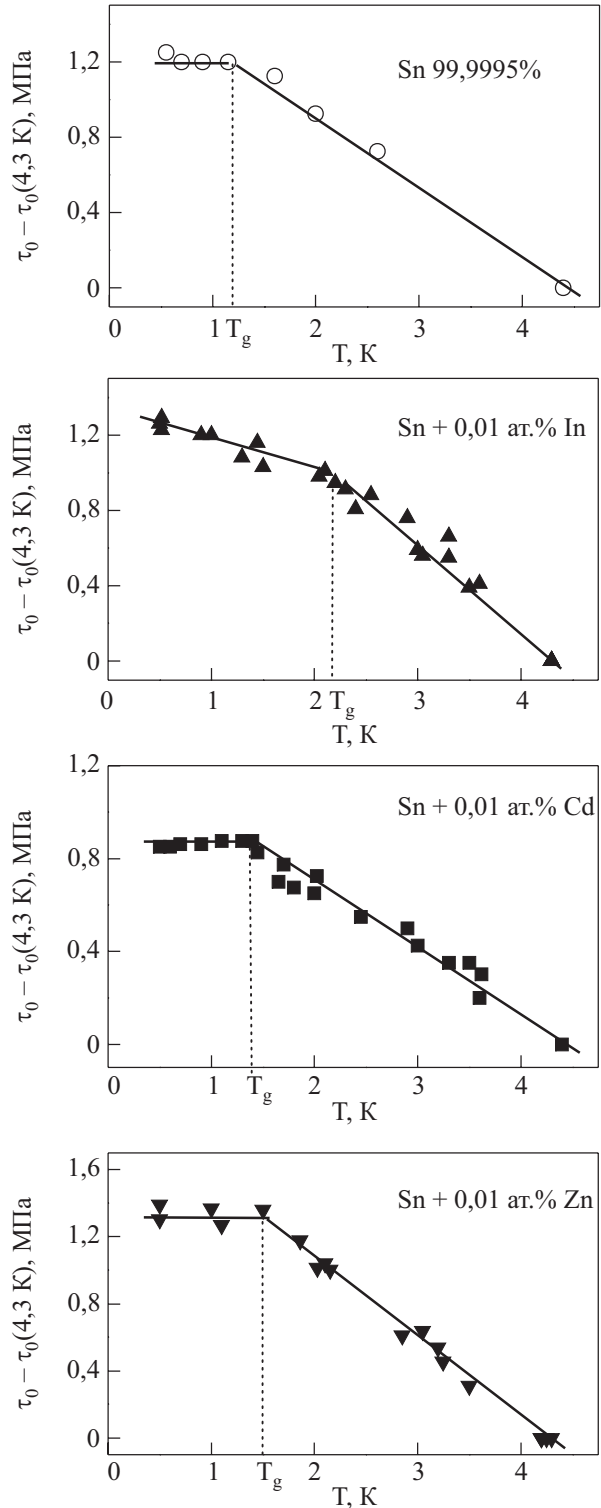


Рис. 3. Температурные зависимости пределов текучести чистого β -олова и его сплавов с индием, кадмием и цинком.

оси ординат на этом рисунке отложена разность между величиной предела текучести при данной температуре и его значением при 4,3 К. Рисунок 3 демонстрирует, что низкотемпературная особенность предела текучести монокристаллов чистого β -олова (рис. 1,а) качественно сохраняется и для изученных сплавов. Такое подобие максимально выражено в случае сплавов Sn–Cd и Sn–Zn, а в случае сплава Sn–In при охлаждении наблюдается лишь замедление роста τ_0 , указывающее на частичную атермичность пластического течения.

Для всех трех типов примеси наблюдали смещение пороговой температуры T_g в сторону более высоких температур. Величина этого смещения δT_g зависит от типа примесей: она порядка 1 К для системы Sn–In и порядка 0,2–0,3 К для систем Sn–Cd и Sn–Zn. Отметим, что аналогичное поведение температуры T_g мы наблюдали и на чистом олове, но при изменении электронного состояния деформируемых образцов: в сверхпроводящих монокристаллах она на несколько десятых градуса выше, чем в нормальных [8].

2.3. Влияние температуры на скоростную чувствительность деформирующего напряжения

Скоростная чувствительность деформирующего напряжения — еще одна характеристика пластической деформации, четко реагирующая на изменение кинетики дислокационных процессов. Ранее было показано [4], что переходу к квантовому движению дислокаций в чистом β -олове соответствует излом на кривой $\gamma(T)$ (см. рис. 1,б). Аналогичные изломы наблюдаются и на кривых $\gamma(T)$ для сплавов (рис. 4). Отметим также, что координаты изломов на оси температур для кривых $\gamma(T)$ и $\tau_0(T)$ приблизительно совпадают. Следовательно, обе эти характеристики пластичности одинаковым образом реагируют на изменение кинетики пластического течения, обусловленное переходом от термически активированного к квантовому движению дислокаций.

2.4. Влияние мощности примесных барьеров на температуру T_g

В данной работе в качестве характеристики мощности примесных барьеров как центров торможения дислокаций использовали безразмерную величину q , введенную Флейшером в теории твердорастворного упрочнения металлических систем [21,22]. При сравнительно невысокой концентрации примесных барьеров средней мощности эта величина описывается следующими выражениями:

$$q = |\delta_G - s\delta_R|, \tag{1}$$

$$\delta_G = \frac{2(G_{Sn} - G_i)}{2G_{Sn} + |G_{Sn} - G_i|}; \quad \delta_R = \frac{R_{Sn} - R_i}{R_{Sn}}.$$

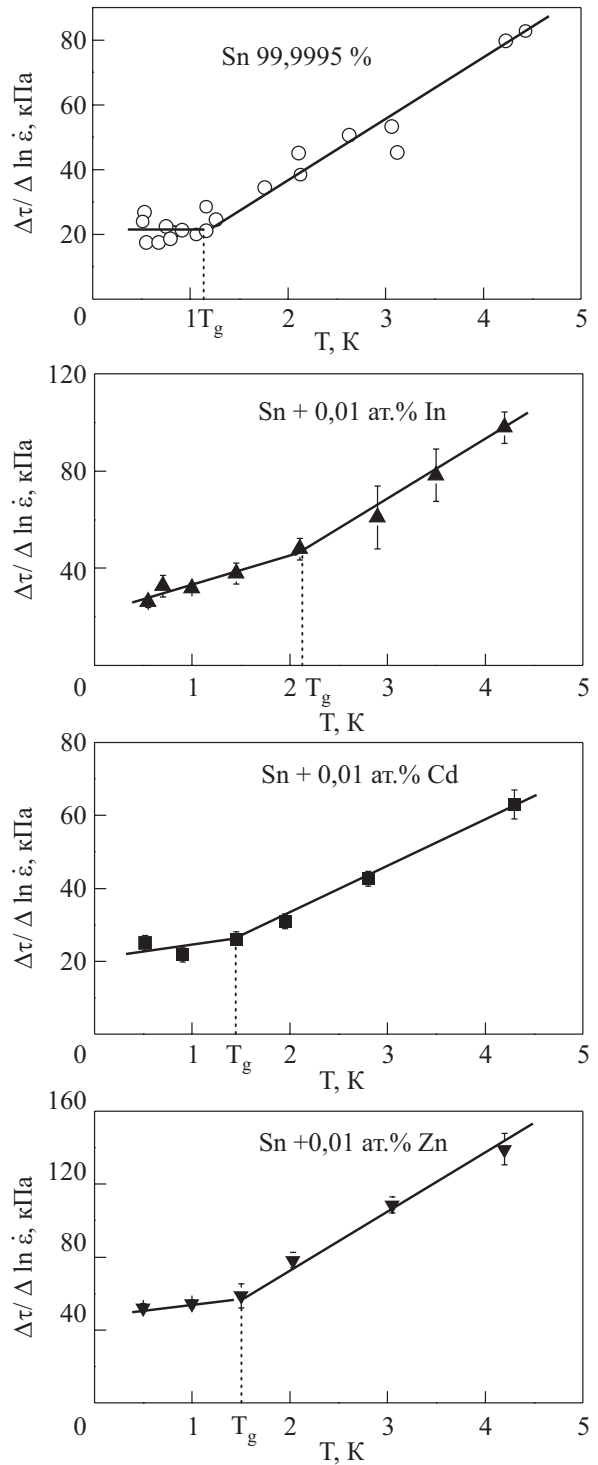


Рис. 4. Температурные зависимости чувствительности деформирующего напряжения к скорости деформации для чистого β -олова и его сплавов с индием, кадмием, цинком.

Здесь G_{Sn} и G_i — модули сдвига олова и легирующего элемента; R_{Sn} и R_i — атомные радиусы олова и примеси; коэффициент $s = 16$ для винтовых и $s = 3$ для краевых дислокаций. Расчет значения q по формуле (1) показывает, что мощность примесных барьеров для перемещения винтовых дислокаций в системе сколь-

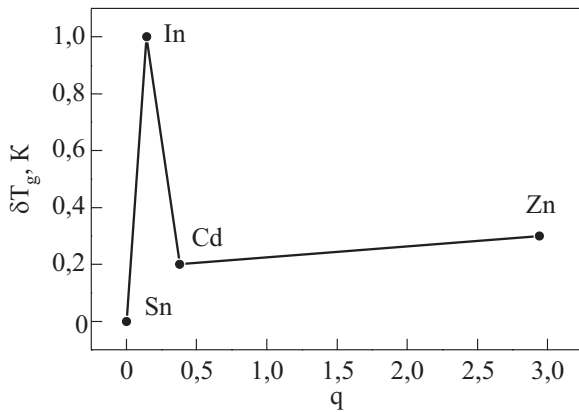


Рис. 5. Зависимость смещения пороговой температуры δT_g от мощности примесных барьеров q .

жения $(100)\langle 010 \rangle$ β -олова увеличивается при переходе от индия к кадмию и цинку (см. табл. 1).

Таблица 1. Вычисленные согласно формулам (1) значения параметров примесных атомов в матрице β -олова и соответствующие им экспериментальные значения пороговой температуры T_g

Элемент	Значение параметра			
	δ_R	$ \delta_G $	q	T_g, K
Sn (матрица)	0	0	0	1,2
In	0,024	0,53	0,15	2,2
Cd	0,031	0,122	0,38	1,4
Zn	0,154	0,48	2,94	1,5

Примечание: δ_R — величина размерного несоответствия; $|\delta_G|$ — величина модульного несоответствия; q — комбинированный параметр мощности.

На рис. 5 показана зависимость величины смещения температуры δT_g от мощности барьера q . Главная особенность этой зависимости — аномально высокое увеличение температуры T_g , вызванное атомами индия, которые создают наиболее слабые барьеры для движения дислокаций.

Согласно [19,26], примесные атомы в кристаллической решетке пайерлсовского кристалла выполняют двойную роль: с одной стороны, они могут облегчать зарождение парных кинков, а с другой — препятствовать их перемещению вдоль холмов кристаллического рельефа. Удовлетворительное теоретическое описание влияния каждого из этих элементарных механизмов на пороговую температуру T_g в настоящее время отсутствует. Первый и пока единственный шаг в этом направлении сделан в работе [19]. Рассмотрена упрощенная модель дислокационно-примесного взаимодействия: локальные дефекты рассматривались только как центры, облегчающие зарождение кинков, но полностью игнорировалась их роль как центров торможения. По-

казано, что слабые барьеры практически не изменяют температуру T_g , а сильные облегчают туннельный процесс, но сужают температурный интервал его проявления. Результаты настоящего исследования противоречат этому заключению: при легировании β -олова небольшими добавками примесей наблюдается обратный эффект — расширение температурного интервала квантовой пластичности, которое максимально для примесей малой мощности. Этот экспериментальный факт указывает на более сложную картину влияния локальных барьеров на кинковый процесс в реальном пайерлсовском кристалле, чем рассмотрено в работе [19].

Заключение

1. Результаты данного исследования вместе с результатами ранее выполненных работ [8,18] позволяют сделать вывод, что кинковый механизм движения дислокаций, определяющий низкотемпературную пластичность монокристаллов чистого β -олова, сохраняет контролируемую роль и в слаболегированных сплавах на основе олова.

2. Влияние малых добавок примесей на пороговую температуру T_g , разделяющую области термически активированной ($T > T_g$) и квантовой ($T < T_g$) пластичности, следует рассматривать как результат их воздействия на зарождение и расширение парных кинков.

3. Современное состояние теории не позволяет однозначно интерпретировать зависимость пороговой температуры T_g от мощности примесных барьеров, наблюдаемую в эксперименте.

Авторы выражают глубокую благодарность Ю.Г. Казарову, который вырастил исследованные в работе монокристаллы сплавов, а также Н.В. Исаеву за интерес к работе и полезное обсуждение результатов исследования.

1. Г.И. Кириченко, В.П. Солдатов, *ФММ* **54**, 560 (1982).
2. Г.И. Кириченко, В.П. Солдатов, Н.М. Чайковская, *ФММ* **58**, 169 (1984).
3. Г.И. Кириченко, В.Д. Нацик, В.П. Солдатов, *ФММ* **63**, 386 (1987).
4. Г.И. Кириченко, В.В. Пустовалов, В.П. Солдатов, С.Э. Шумилин, *ФНТ* **11**, 1206 (1985) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **11**, 666 (1985)].
5. В.Д. Нацик, В.П. Солдатов, Л.Г. Иванченко, Г.И. Кириченко, *ФНТ* **30**, 340 (2004) [*Low Temp. Phys.* **30**, 253 (2004)].
6. В.Д. Нацик, В.П. Солдатов, Г.И. Кириченко, Л.Г. Иванченко, *ФНТ* **32**, 1566 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 1194 (2006)].
7. Б.В. Петухов, В.Л. Покровский, *ЖЭТФ* **63**, 634 (1972).
8. В.Д. Нацик, Г.И. Кириченко, В.В. Пустовалов, В.П. Солдатов, С.Э. Шумилин, *ФНТ* **22**, 965 (1996) [*Low Temp. Phys.* **22**, 733 (1996)].

9. В.Д. Нацик, В.П. Солдатов, Г.И. Кириченко, Л.Г. Иванченко, *ФНТ* **29**, 451 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 340 (2003)].
10. Г.И. Кириченко, В.Д. Нацик, В.П. Солдатов, *ФНТ* **18**, 1270 (1992) [*Low Temp. Phys.* **18**, 887 (1992)].
11. А.Н. Диулин, Г.И. Кириченко, В.Д. Нацик, В.П. Солдатов, *ФНТ* **23**, 1122 (1997) [*Low Temp. Phys.* **23**, 843 (1997)].
12. В.П. Солдатов, В.Д. Нацик, А.Н. Диулин, Г.И. Кириченко, *ФНТ* **26**, 214 (2000) [*Low Temp. Phys.* **26**, 160 (2000)].
13. G.T. Horne, B.B. Roy, and H.W. Paxton, *J. Iron Steel. Inst.* **201**, 161 (1963).
14. R.J. Arsenault, *Acta Metall.* **14**, 831 (1966).
15. D.J. Quesnel, A. Sato, and M. Meshii, *Mater. Sci. Eng.* **18**, 199 (1975).
16. J.P. Cotten, J.P. Peyradle, P. Chomel, and P. Groh, *Acta Metall.* **26**, 1179 (1978).
17. L.P. Kubin and F. Louchet, *Acta Metall.* **27**, 337 (1979).
18. А.Н. Диулин, Г.И. Кириченко, В.Д. Нацик, В.П. Солдатов, *ФНТ* **24**, 695 (1998) [*Low Temp. Phys.* **24**, 452 (1998)].
19. Б.В. Петухов, В.Я. Сухарев, *ФНТ* **9**, 520 (1983) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **9**, 264 (1983)].
20. М. Хансен, К. Андерко, *Структура двойных сплавов*, Мир, Москва (1962).
21. R.L. Fleisher, *Acta Metall.* **9**, 996 (1961).
22. R.L. Fleisher, *Acta Metall.* **11**, 203 (1963).
23. Ю.Г. Казаров, в сб. *Физика конденсированного состояния*, Харьков (1973), вып. 11, с. 100.
24. И.Н. Кузьменко, В.В. Пустовалов, С.Э. Шумилин, *ПТЭ*, №1, 196 (1988).
25. Б.В. Петухов, *ФММ* **60**, вып. 2, 255 (1985).
26. Б.В. Петухов, *ФТТ* **13**, 1445 (1971).

The influence of impurities on quantum plasticity of β -Sn single crystals

G.I. Kirichenko, V.D. Natsik, V.V. Pustovalov, V.P. Soldatov, and S.E. Shumilin

The influence of slight In, Cd, and Zn dopes (0.01 at.%) on the temperature dependences of plasticity properties of β -Sn single crystals was studied in the range $0.5 \text{ K} < T < 4.2 \text{ K}$. The plastic deformation of the samples was responsible for by dislocation slipping in the $(100)\langle 010 \rangle$ system. It has been previously found that in pure β -Sn the main obstacles to dislocation motion in this slip system are Peierls barriers. Moreover, there exists a threshold temperature $T_g \approx 1.2 \text{ K}$ above which the dislocation surmount the barriers owing to thermal fluctuations (thermal activated plasticity) and below which — by way of quantum mechanical tunneling (quantum plasticity). The investigation under consideration demonstrates that a slight doping of β -Sn with different impurities retains the determining effect Peierls relief on dislocation mobility at low temperatures. At the same time it results in a considerable shift of T_g towards higher temperatures ($\delta T_g \approx 0.2\text{--}1 \text{ K}$), that is the temperature range of quantum plasticity becomes broader. The threshold temperature shift depends in a complicated way on power of impurity atoms that create local barriers to dislocation slip. The modern theory state makes it impossible to interpret this dependence unambiguously.

PACS: 62.20.Hg Creep;

67.90.+z Other topics in quantum fluids and solids.

Keywords: β -Sn, plasticity, low temperatures, impurity.