

Воронежский государственный педагогический университет

На правах рукописи

Гончарова Евгения Васильевна

**Межузельные дефекты в простых металлических кристаллах и их
идентификация в твердом некристаллическом состоянии**

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,

профессор Хоник В.А.

Воронеж – 2018

Оглавление

Введение.....	5
Глава I. Основные положения межузельной теории и ее применение для интерпретации релаксационных явлений в металлических стеклах (литературный обзор)	10
1.1. Общие положения межузельной теории	11
1.1.1. Представления о плавлении простых металлов	11
1.1.2. Предпосылки возникновения межузельной теории.....	15
1.1.3. Содержание межузельной теории	20
1.2. Интерпретация релаксационных явлений в металлических стеклах на основе межузельной теории.....	25
1.2.1. Релаксация модуля сдвига и спектры энергий активации.....	25
1.2.2. Релаксация модуля сдвига в процессе линейного нагрева.....	28
1.2.3. Связь модуля сдвига стекла и материнского кристалла	30
1.2.4. Влияние высокотемпературного отжига на модуль сдвига при комнатной температуре.....	32
1.2.5. Тепловые эффекты, возникающие при структурной релаксации и кристаллизации металлических стекол	34
1.2.6. Энтальпия формирования межузельных дефектов	37
1.3. Факторы, препятствующие распространению и развитию межузельной теории	38
Выводы из литературного обзора.....	44
Глава II. Методика эксперимента и компьютерного моделирования	46
2.1. Подготовка образцов и измерение модуля сдвига	46
2.1.1. Подготовка образцов металлических кристаллов	46

2.1.2 Измерение модуля сдвига с помощью методики бесконтактного электромагнитно-акустического преобразования	48
2.2. Методика молекулярно-динамического и статического моделирования точечных дефектов в алюминии и индии	54
2.3. Методика определения тензоров диаэластической поляризуемости и податливости в компьютерной модели монокристаллического и аморфного алюминия	56
Глава III. Экспериментальные свидетельства тепловой генерации межузельных дефектов в металлических кристаллах вблизи температуры плавления	61
3.1. Предплавильная генерация межузельных дефектов в монокристаллическом алюминии	61
3.1.1. Экспериментальное исследование диаэластического эффекта в монокристаллическом алюминии	61
3.1.2. Определение концентрации межузельных дефектов в монокристаллическом алюминии	66
3.1.3. Расчет сдвиговой восприимчивости и концентрации межузельных дефектов в компьютерной модели монокристаллического алюминия.....	71
3.2. Предплавильная генерация межузельных дефектов в поликристаллическом индии	73
3.3. Вклад межузельных дефектов в предплавильный рост теплоемкости алюминия	80
Выводы по главе III.....	86
Глава IV. Компьютерное моделирование межузельных дефектов в кристаллическом и некристаллическом алюминии.....	88
4.1. Структурные дефекты в кристаллическом состоянии	88
4.2. Структурные дефекты в твердом некристаллическом состоянии	92

4.3. Колебательные спектры структурных дефектов	98
Выводы по главе IV	101
Глава V. Интерпретация на основе межузельной теории изменений плотности, возникающих при структурной релаксации и кристаллизации металлических стекол.....	103
Выводы по главе V.....	112
Общие выводы по работе	113
Список литературы	115

Введение

Актуальность темы исследования. Известно, что единственными точечными дефектами, возникающими при тепловой активации в моноатомных кристаллах, являются вакансии и межузельные атомы [1]. Механизмы образования этих дефектов, кинетика их движения и роль в формировании физических свойств широко обсуждались в научной литературе в 60-х и 70-х годах прошлого века. Имеющиеся представления в настоящее время подробно излагаются во многих учебниках по физике твердого тела. Считается, что равновесные вакансии в металлах являются преобладающими точечными дефектами, а их концентрация вблизи температуры плавления достигает $10^{-4} - 10^{-3}$. В то же время, доминирует мнение о том, что равновесные межузельные атомы в измеримых количествах в кристаллах не возникают [2].

Несмотря на многолетние исследования точечных дефектов в металлах, вопрос об их равновесной концентрации остается по-прежнему актуальным, в частности, в связи с межузельной теорией, предложенной Гранато [3, 4]. Согласно межузельной теории, концентрация межузельных дефектов в кристалле вблизи температуры плавления должна быть лишь на порядок меньше, чем концентрация вакансий. Первоначально эта теория была разработана для интерпретации термодинамических свойств простых металлических кристаллов. Как оказалось впоследствии, межузельная теория применима не только для кристаллов, но и для некристаллических материалов. Межузельная теория удивительно точно описывает многочисленные релаксационные явления в металлических стеклах (см., например, обзоры [5, 6]), правильно интерпретирует теплоемкость равновесных и переохлажденных жидкостей [7], объясняет широко известное эмпирическое уравнение Фогеля-Фулчера-Таммана для вязкости переохлажденных жидкостей [8], а также объясняет изменение «хрупкости» (fragility – параметр, связанный с температурной зависимостью вязкости стекла в окрестности

температуры стеклования) жидкости и ее связь со скачком теплоемкости при переходе в стекло [7, 9]. Межузельная теория позволяет также объяснить эмпирическое правило плавления Линдемана и устанавливает связь между температурой плавления и модулем сдвига [10].

Многочисленные успехи межузельной теории, в особенности применительно к некристаллическим материалам, определили необходимость более тщательной проверки ее исходных гипотез. Основная идея межузельной теории состоит в том, что плавление простых металлических кристаллов происходит в результате лавинообразной тепловой генерации межузельных атомов в наиболее устойчивой гантельной конфигурации [3]. Эти межузельные гантели остаются идентифицируемыми объектами в жидком и стеклообразном состояниях, сохраняя при этом свои основные свойства. Тогда релаксационные явления в твердом некристаллическом состоянии, полученном закалкой расплава, будут определяться релаксационным изменением концентрации этих дефектов. Именно в этом состоит общая идеология межузельной теории, которая обеспечивает единый взгляд на структуру и термодинамические свойства кристаллического, жидкого и стеклообразного состояний.

С учетом вышеизложенного, **цель работы** состояла в независимой оценке базисных идей межузельной теории, а именно: а) определение возможности генерации равновесных межузельных дефектов в предплавильной области простых металлических кристаллов, б) анализ возможности существования в твердом некристаллическом состоянии структурных объектов, подобных межузельным дефектам в кристалле.

Для достижения поставленной цели были определены следующие **задачи**:

- Проведение прецизионных измерений высокочастотного модуля сдвига простых металлических кристаллов, являющихся по существу единственным косвенным методом, который может дать информацию о предплавильной генерации межузельных дефектов.

- Поиск возможной взаимосвязи интенсивной генерации межузельных дефектов с предплавильным нелинейным ростом теплоемкости кристаллов.

- Разработка метода идентификации «дефектов», подобных межузельным гантелям в кристалле, в компьютерной модели стеклообразного алюминия.

- Интерпретация на основе межузельной теории изменений плотности, возникающих при структурной релаксации и кристаллизации металлических стекол.

Научная новизна работы определяется тем, что в ней **впервые**:

- Показано, что прецизионные измерения модуля сдвига кристаллов алюминия и индия свидетельствуют о генерации межузельных гантелей в предплавильной области.

- Рассчитана концентрация межузельных дефектов в монокристалле алюминия и поликристалле индия вблизи температуры плавления.

- Оценен вклад межузельных дефектов в высокотемпературную теплоемкость. Показано, что наблюдаемый предплавильный нелинейный рост теплоемкости алюминия может быть обусловлен интенсивной генерацией межузельных дефектов.

- На основе анализа компьютерной модели стеклообразного алюминия предложен метод идентификации «дефектов», подобных межузельным гантелям в кристалле. Показано, что стеклообразный алюминий, полученный закалкой расплава, содержит значительное количество «дефектов» со свойствами, характерными для межузельных гантелей в кристалле.

- На основе межузельной теории объяснены изменения плотности, возникающие при структурной релаксации и кристаллизации металлических стекол. Показано, что эти изменения могут быть интерпретированы как

результат изменения концентрации межзельных дефектов, замороженных при закалке расплава.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные в работе экспериментальные и теоретические результаты подтверждают базисные идеи межзельной теории. Это позволяет приблизиться к пониманию фундаментальных вопросов о микроскопическом механизме плавления металлов и релаксационных явлений в некристаллических твердых телах. Непосредственное практическое значение имеет разработанная с помощью компьютерного моделирования методика идентификации в стеклообразном состоянии структурных «дефектов», подобных межзельным гантелям в кристаллическом состоянии.

На защиту выносятся:

- Совокупность экспериментальных результатов изучения кинетики высокочастотного модуля сдвига кристаллов алюминия и индия в предплавильной области температур.
- Результаты расчета сдвиговой восприимчивости вакансий и межзельных дефектов в алюминии и индии, полученные с помощью компьютерного моделирования. Оценка концентрации межзельных дефектов в предплавильной области температур.
- Связь интенсивной генерации межзельных дефектов с резким нелинейным ростом теплоемкости алюминия вблизи температуры плавления.
- Результаты идентификации структурных «дефектов», подобных межзельным гантелям, в компьютерной модели стеклообразного алюминия.
- Интерпретация на основе межзельной теории изменений плотности, возникающих при структурной релаксации и кристаллизации металлических стекол.

Апробация работы. Полученные в работе результаты были представлены на XIX Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов» (г. Самара, 8-11 июня 2015 г.), XXIII Международной научной конференции «Релаксационные явления в твердых

телах» (RPS-23) (г. Воронеж, 16-19 сентября 2015 г.), VIII Международной конференции «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений (MPFP-2016)» (Тамбов, 27 июня – 1 июля 2016 г.), VIII Международной школе «Физического материаловедения» (Тольятти, 3-8 сентября 2017 г.), IX Международной конференции «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений (MPFP-2018)» (Тамбов, 25 июня – 29 июня 2018 г.).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 5 статьях [11-15], опубликованных в российских и международных физических журналах, входящих в перечень ВАК рецензируемых научных журналов для опубликования основных научных результатов диссертаций и индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus.

Личный вклад автора. Автор лично выполнила все измерения высокочастотного модуля сдвига исследуемых металлических кристаллов. Анализ высокотемпературного роста теплоемкости, компьютерное моделирование, а также интерпретация изменений плотности металлических стекол были выполнены совместно с соавторами по публикациям. Автор принимала участие в обсуждении и анализе результатов, формулировке выводов исследований и подготовке всех публикаций в печать. Постановка целей и задач исследований осуществлена научным руководителем проф. В.А. Хоником. Приготовление исходных образцов, а также контроль их структурного состояния были выполнены соавторами по публикациям.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, общих выводов по работе и списка литературы, содержащего 169 наименований. Объем диссертации составляет 131 страницу текста, включая 41 рисунок и 3 таблицы.

Глава I. Основные положения межузельной теории и ее применение для интерпретации релаксационных явлений в металлических стеклах (литературный обзор)

Как было отмечено выше во Введении, основанный на межузельной теории (МТ) подход дает весьма точное описание целого ряда релаксационных явлений в металлических стеклах. Этот подход обеспечивает единый взгляд на структуру и термодинамические свойства кристаллического, жидкого и стеклообразного состояний и, несомненно, является в настоящее время одним из наиболее перспективных в физике некристаллических материалов.

Основная идея этого подхода, как также отмечалось выше, вытекает из главной гипотезы МТ о том, что плавление кристаллов связано с быстрой генерацией межузельных атомов в гантельной конфигурации в предплавильной области температур. Эти межузельные гантели остаются идентифицируемыми объектами в жидком состоянии, сохраняя при этом свои основные свойства. Тогда релаксационные явления в твердом некристаллическом состоянии (металлическое стекло) будут определяться релаксационным изменением концентрации этих дефектов. Именно в этом состоит идеология вышеуказанного подхода.

Успехи в реализации этого подхода определили необходимость более тщательной проверки исходных гипотез МТ. Прежде всего это относится к двум вопросам:

1. Действительно ли плавление кристаллов связано с быстрой генерацией межузельных гантелей в предплавильной области.
2. Действительно ли твердое некристаллическое металлическое вещество содержит идентифицируемые области, которые по своим свойствам сходны с основными свойствами межузельных гантелей.

Решению этих вопросов посвящена настоящая диссертация. Исходя из вышеизложенного, литературный обзор диссертации посвящен рассмотрению

самой МТ и интерпретации релаксационных явлений в металлических стеклах на ее основе.

1.1. Общие положения межузельной теории

1.1.1. Представления о плавлении простых металлов

Плавление является фундаментальным процессом, при котором кристалл испытывает фазовый переход первого рода и из твердого состояния переходит в жидкость. Несмотря на то, что это универсальное физическое явление свойственно всем веществам, в настоящее время не существует общепризнанной микроскопической теории плавления. Ряд теорий, объясняющих механизм плавления кристаллов, были предложены в течение прошлого столетия. Так, в 1910 г. Линдемман (Lindemann) опубликовал свою знаменитую работу [16], в которой предположил, что плавление происходит тогда, когда среднеквадратичная амплитуда колебаний атомов $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ достигает определенной критической величины, составляющей некоторую долю межатомного расстояния, т.е.

$$\sqrt{\langle u^2 \rangle} = aC, \quad (1.1)$$

где a – среднее межатомное расстояние и C – некоторая неопределенная константа, называемая константой Линдемана. Уравнение (1.1) было принято позже как «критерий плавления Линдемана». Развитие этой идеи привело Линдемана к выражению для температуры плавления T_m , которое в современных обозначениях можно записать как

$$T_m = const \times \Theta^2 m \Omega^{2/3}, \quad (1.2)$$

где Θ – температура Дебая, m – атомная масса и Ω – объем, приходящийся на атом. Уравнение (1.1) приблизительно эквивалентно соотношению

$$\alpha T_m = C, \quad (1.3)$$

где α – коэффициент линейного теплового расширения, который принимается независимым от температуры. Экспериментальные исследования разных веществ показали, что уравнение (1.3) действительно приблизительно справедливо [17, 18]. Это соотношение называют «правилом плавления Линдемана», в то время как критерий Линдемана (1.1) в настоящее время считается одним из основных критериев плавления [19-22]. Несмотря на широкое применение критерия Линдемана существует некоторая неопределенность в отношении этого критерия. Так в соответствии с критерием Линдемана (1.1) плавление происходит, когда амплитуда колебаний атомов достигает примерно одной двадцатой доли от межатомного расстояния [18]. При этом непонятным является то, что такое небольшое увеличение амплитуды колебаний атомов может вызвать плавление. Более того, в литературе отсутствуют общие признаки того, что критическая амплитуда колебаний действительно может существовать.

Другая теория плавления была предложена Борном [23] в 1937 г., который утверждал, что плавление обусловлено уменьшением модуля сдвига из-за механической неустойчивости кристаллической решетки, возникающей при некоторой температуре. Согласно теории Борна, разница между твердым телом и жидкостью заключается в том, что твердое тело обладает упругим сопротивлением по отношению к сдвиговым деформациям, в то время как у жидкости его нет. Эта теория нашла подтверждение в компьютерном моделировании [21, 24], результаты которого показали, что механическое плавление происходит в соответствии с моделью Борна, когда один из упругих модулей твердого тела обращается в нуль.

Последующие представления о механизме плавления были основаны на тепловой генерации точечных дефектов вблизи температуры плавления. Единственными точечными дефектами, возникающими при тепловой активации в одноатомных кристаллах, являются вакансии и межузельные атомы [1]. Первоначально информация о свойствах межузельных атомов была минимальной. Поэтому Френкель в 20-х – 40-х годах XX века построил

теорию плавления, основанную на вакансиях («дырках» по Френкелю). Теория Френкеля не получила сколько-нибудь значительного признания, поскольку, как выяснилось впоследствии, предполагала, что для плавления требуется концентрация дефектов порядка 50%, что несовместимо с наблюдаемым изменением объема [25].

Леннард-Джонс (Lennard-Jones) и Девоншир (Devonshire) [26] разработали теорию плавления, обусловленную точечными дефектами. Дефектами в этом случае являлись пары Френкеля (вакансия и межузлие), приводящие к гомогенному плавлению. Стиллингер (Stillinger) и Вебер (Weber) [27] выполнили компьютерное моделирование ОЦК кристаллов и обнаружили термически возбужденные состояния, которыми являются пары Френкеля с межузлиями в расщепленной конфигурации. В результате была разработана статистическая модель плавления, основанная на совместном образовании пар Френкеля.

Некоторые особенности процесса плавления были обнаружены с помощью компьютерного моделирования путем применения метода повторной закалки и релаксации [28]. Согласно результатам моделирования, плавление начинается с последовательности перемещений атомов между тремя ближайшими соседними парами атомов, что приводит к образованию вакансии и пары расщепленных межузлий. Впоследствии эта последовательность перемещений атомов увеличивается с обоих концов. Затем появляется все больше таких последовательностей. Некоторые из них становятся замкнутыми, когда вакансия и межузлие, расположенные на обоих концах последовательности, встречаются и происходит их аннигиляция. Во время этих процессов перемещения всегда обнаруживались дефекты кристалла в виде вакансий или расщепленных межузельных пар. Были обнаружены и другие формы межузлий, такие как собственные междоузлия и множество расщепленных межузельных пар. Последовательности перемещения атомов продолжают расти до тех пор, пока не будет достигнута критическая конфигурация, после чего закаленная структура перестает быть

кристаллической и становится похожей на жидкость. Эта критическая конфигурация называется точкой невозврата, потому что после этого система полностью забывает исходную ГЦК структуру и атомы беспорядочно перемещаются в этой системе. Таким образом, на основе компьютерного моделирования получены некоторые особенности процесса плавления, характеризующегося потерей дальнего ориентационного межатомного порядка в кристалле с переходом к «жидкоподобному» беспорядку.

Ключевая роль межузельных дефектов, которые вызывают плавление свободной поверхности кристалла, была исследована в работе [29]. Авторы с помощью молекулярно-динамического моделирования обнаружили, что вблизи температуры плавления так называемые «сферические области неустойчивости» образуются за счет взаимодействия межузельных атомов в результате тепловых колебаний и релаксации. В свою очередь, процесс образования этих областей устанавливает связь между критерием плавления Борна и критерием плавления Линдемана.

Применение лазерно-ультразвуковой установки для изучения поведения твердого и жидкого металла в зависимости от температуры показано в работе [30]. С помощью лазерного ультразвука измерялись скорости объемной и поверхностной волны. На основе этих измерений определялся модуль сдвига. Так, например, для олова была получена температурная зависимость модуля сдвига, показывающая его резкое падение в области температуры плавления. Кроме того, были выполнены точные измерения скорости волны Рэлея для алюминия в связи с высокой чувствительностью по сравнению с измерениями объемной волны и независимостью от коэффициента теплового расширения.

Плавление является одним из важнейших фазовых переходов. Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования совместно с компьютерным моделированием по плавлению твердых тел, от объемных форм до наноразмерных кластеров, значительно улучшили понимание природы плавления. Современные результаты исследований по этой теме отображены в фундаментальном обзоре Мей (Mei) и Лу (Lu) [31]. В

этом обзоре особое внимание уделено плавлению и перегреву наноразмерных частиц и тонких пленок, включая термодинамические и кинетические анализы размерного эффекта и влияния межфазной структуры на процессы плавления.

Оригинальные данные о гомогенном (однородном) плавлении, при котором небольшая концентрация межузельных дефектов оказывает сильное влияние на устойчивость кристаллической решетки, были получены с помощью компьютерного моделирования в работе [32]. Обнаружено, что эти точечные дефекты распространяются по струнам, подобным солитонам, тем самым инициируя коллективное движение атомов.

Из вышеизложенного следует, что, действительно, понимание процесса плавления значительно улучшилось после обширных и интенсивных исследований, в результате чего были разработаны различные теории и модели плавления твердых тел. Но, несмотря на многочисленные успехи, достигнутые в изучении процесса плавления, вопрос о механизме плавления твердых тел остается по-прежнему широко обсуждаемым, и до сих пор не существует какой-либо общепризнанной теории, объясняющей этот механизм.

1.1.2. Предпосылки возникновения межузельной теории

В настоящее время межузельный механизм плавления является одним из наиболее перспективных подходов, поскольку приводит к успешной интерпретации закономерностей, связанных с плавлением элементарных веществ [9, 10]. Для описания основных термодинамических и кинетических свойств кристаллического, жидкого и стеклообразного состояний в 1992 г. профессор Гранато (Granato) предложил межузельную теорию (МТ) [3]. Созданию этой теории способствовало обнаружение сильного диаэластического эффекта, возникающего в результате генерации межузельных гантелей [33-36]. Холдер (Holder), Гранато и Рен (Rehn) проводили облучение монокристаллов меди тепловыми нейтронами при $T = 4 \text{ K}$ и одновременно измеряли три упругих модуля (C_{11} , C_{12} и C_{44}). При

таким облучением образуются изолированные пары Френкеля (вакансия + межузельный атом), которые приводят к изменению упругих модулей. Низкая температура была необходима для обеспечения малой подвижности межузельных атомов, которые в противном случае аннигилируют с вакансиями. На рис. 1.1. показано обнаруженное ими изменение упругих констант меди при облучении тепловыми нейтронами от времени облучения (нижняя шкала) и концентрации дефектов (верхняя шкала), соответственно. Видно, что объемный модуль $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ и модуль сдвига C_{44} снижаются с ростом концентрации пар Френкеля, но снижение C_{44} происходит намного быстрее. В литературе это явление получило название диаэластического эффекта (англ. «diaelastic effect»). Величина, анизотропия и температурные зависимости упругих констант свидетельствуют о том, что за быстрое снижение модуля сдвига C_{44} в монокристалле меди ответственны в основном межузельные гантели ориентации $\langle 100 \rangle$ [35].

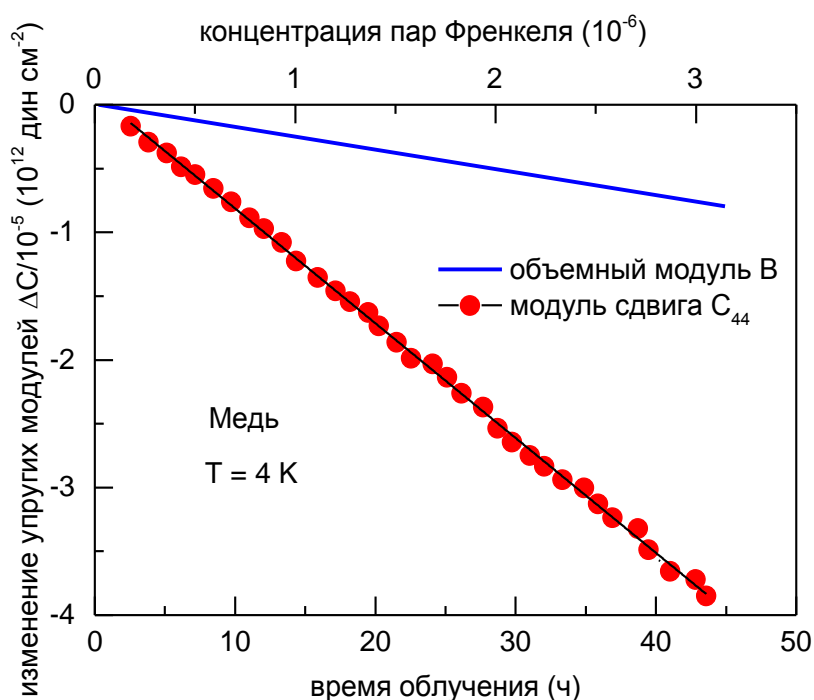


Рис. 1.1. Влияние низкотемпературного облучения тепловыми нейтронами на модуль сдвига и модуль объемной упругости монокристаллов меди. На нижней шкале показано время облучения, на верхней шкале - концентрация пар Френкеля [37].

Аналогичные эксперименты с похожими результатами были позднее выполнены на монокристаллах алюминия, подвергнутых электронному облучению при $T = 4.5 K$ [38]. В недавней работе [39] с помощью компьютерного моделирования показано, что введение межузельных атомов в гантельной конфигурации в кристалл меди приводит к значительно более сильному снижению модуля сдвига, чем введение вакансий.

Представленные на рис. 1.1 данные получены при концентрации дефектов $\sim 10^{-6}$ (см. верхнюю шкалу на рис. 1.1). При этом экстраполяция модуля сдвига C_{44} в область больших концентраций приводит к выводу о том, что если бы оказалось возможным каким-то образом создать концентрацию пар Френкеля около 2-3%, то модуль сдвига обратился бы в нуль. Нулевой (или очень малый) модуль сдвига характерен для жидкого состояния [23]. По-видимому, этот факт привел Гранато к мысли о том, что плавление простых металлов связано с генерацией межузельных дефектов в гантельной (расщепленной) конфигурации.

В настоящее время известно, что межузельные гантели существуют во всех кристаллических структурах и представляют собой основное состояние межузельных дефектов в металлах [40, 41]. Примеры межузельных гантелей в различных кристаллических решетках показаны на рис. 1.2. Видно, что во всех случаях межузельные гантели состоят из двух атомов, стремящихся занять один и тот же узел решетки.

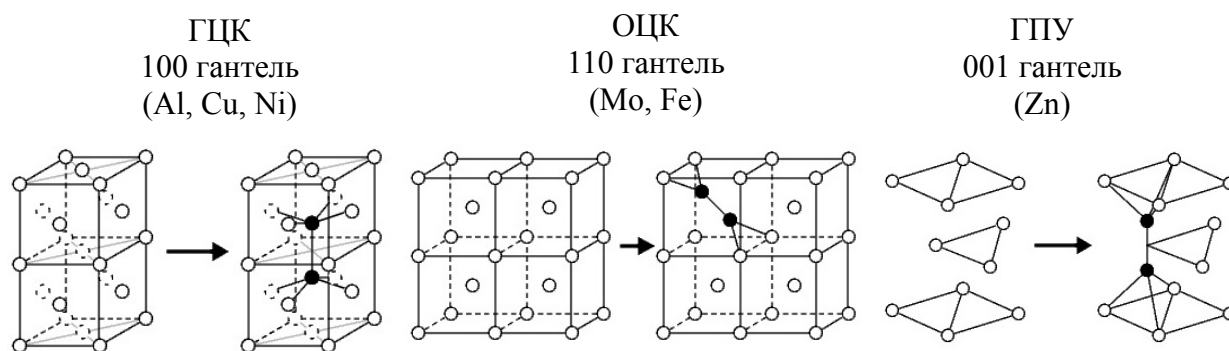


Рис. 1.2. Образование равновесных конфигураций межузельных гантелей в различных кристаллических решетках [42].

К основным свойствам межузельных гантелей относят [3]:

- Высокую чувствительность к сдвиговому напряжению. Внешнее сдвиговое напряжение приводит в струноподобное движение около двух десятков атомов вокруг ядра гантели (см. рис. 1.3), вызывая сильное неупругое снижение модуля сдвига. На рис. 1.3 схематически показана гантельная конфигурация межузельного дефекта и ее изменение при приложении сдвигового напряжения [9].

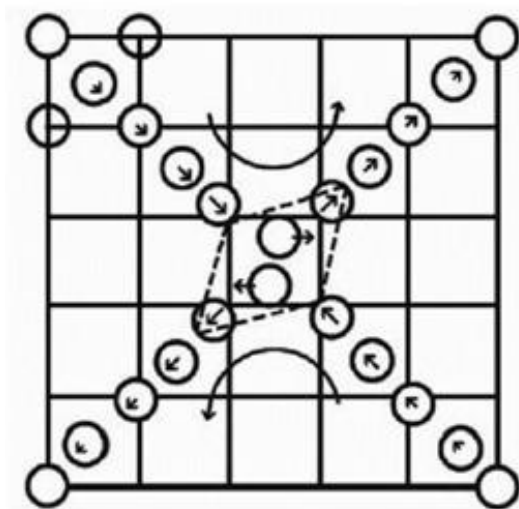


Рис. 1.3. Конфигурация межузельной гантели в ГЦК металлах. Стрелками обозначены смещения атомов в плотноупакованном направлении $\langle 110 \rangle$ при приложении внешнего сдвигового напряжения [9].

- Наличие низкочастотных и высокочастотных резонансных мод колебательной плотности состояний. Низкочастотные резонансные моды возникают за счет большой эффективной массы межузельного дефекта в гантельной конфигурации. Первые экспериментальные доказательства наличия низкочастотных резонансных мод (в несколько раз ниже дебаевской частоты ω_D) были получены в работах Холдера [34, 35] и Рена [36]. Существование резонансных мод было также подтверждено более поздними экспериментальными работами [43, 44], а также теоретическими расчетами Дедерикса (Dederichs) с соавторами [45, 46]. Расчеты показали, что резонансные колебательные моды всегда приводят к большим отрицательным изменениям модуля сдвига (диаэластический эффект), в соответствии с

экспериментом [34, 36]. На рис. 1.4 в качестве примера сплошной линией показан расчетный колебательный спектр кристаллической решетки меди, содержащей межузельную гантель ориентации $\langle 100 \rangle$, а пунктирной линией – колебательный спектр идеальной решетки кристалла. Видно, что в колебательном спектре, содержащем дефект, присутствуют

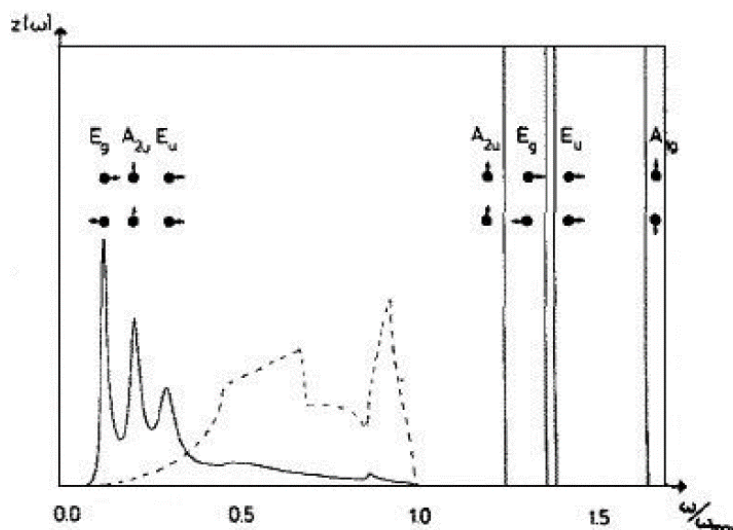


Рис. 1.4. Колебательный спектр кристаллической решетки меди, содержащей межузельную гантель, рассчитанный с помощью потенциала Морзе [46]. ω_{max} – максимальная частота колебательного спектра решетки (---).

низкочастотные и высокочастотные резонансные моды колебаний (см. рис. 1.4). На рис. 1.4 обозначены три различные резонансные моды E_g , A_{2u} и E_u , а стрелками показано движение атомов межузельной гантели при возбуждении этих мод.

Наличие низкочастотных колебательных мод в колебательном спектре приводит к тому, что энтропия формирования межузельной гантели S_i^f является положительной и большой величиной (определяющей теплоту, требуемую для плавления, если плавление действительно обусловлено генерацией межузельных гантелей), в несколько раз превышающей энтропию формирования вакансии S_v^f . Например, для меди энтропия формирования межузельной гантели $S_i^f/k_B \approx 15$, а для вакансии $S_v^f/k_B \approx 2.4$ [47].

Высокая энтропия формирования межузельных гантелей означает, что свободная энергия Гиббса формирования межузельной гантели $G_i^f = H_i^f - TS_i^f$, несмотря на большую энтальпию формирования H_i^f , может быть сопоставимой со свободной энергией Гиббса для вакансии G_v^f . Поэтому концентрация межузельных гантелей $c_i = \exp(-G_i^f/k_B T)$ при достаточно высоких температурах может быть значительной в противоположность тому, что обычно предполагается в литературе [2].

1.1.3. Содержание межузельной теории

В рамках МТ плавление простых металлических кристаллов происходит в результате лавинообразной тепловой генерации межузельных дефектов в гантельной (расщепленной) конфигурации [3].

Основное предположение МТ заключается в том, что изменение свободной энергии формирования межузельных гантелей df_w при изменении их концентрации на dc_i может быть представлено в виде [3]

$$\frac{df_w}{dc_i} = \alpha_1 \Omega G + \alpha_2 \Omega B, \quad (1.4)$$

где G – модуль сдвига, B – модуль объемной упругости, α_1 и α_2 – безразмерные константы, Ω – объем, приходящийся на атом. Гранато показал, что сдвиговая энергия $\alpha_1 \Omega G$ в правой части уравнения (1.4) является доминирующей, так что вторым членом, связанным с дилатационной энергией, т.е. обусловленной изменением объема, можно пренебречь. Это согласуется с известным теоретическим результатом [48] о том, что упругая энергия изолированного точечного дефекта представляет собой в основном сдвиговую упругую энергию, которая контролируется модулем сдвига. Гранато оценил, что безразмерная константа $\alpha = \alpha_1 \approx 1$ (для ясности опустим нижний индекс 1). Так, например, для меди $\alpha = 0.94$ [3]. Он также показал, что из периодичности кристаллической решетки следует экспоненциальная

зависимость модуля сдвига от концентрации межузельных гантелей c_i , которая может быть представлена как

$$G = G_0 \exp(-\alpha\beta_i c_i), \quad (1.5)$$

где G_0 – модуль сдвига бездефектного кристалла и β_i – сдвиговая восприимчивость для межузельных гантелей, которая была оценена как $\beta_i = 4\pi^2 \approx 40$ [10]. Для малых c_i уравнение (1.5) можно разложить в ряд как $\Delta G/G_0 \approx -\beta_i c_i$, где $\Delta G = G - G_0$. Видно, что это уравнение дает линейное уменьшение модуля сдвига с концентрацией c_i , в соответствии с вышеописанными экспериментальными результатами [34, 36], то есть описывает диаэластический эффект.

С учетом того, что дилатационный вклад в свободную энергию несущественен, с помощью уравнения (1.4) несложно получить выражение для энтальпии формирования межузельной гантели [3]

$$H = \alpha G \Omega. \quad (1.6)$$

Поскольку модуль сдвига в этом соотношении зависит от концентрации межузельных гантелей, то и энтальпия формирования тоже зависит от их концентрации.

Для описания термодинамических свойств кристаллов Гранато рассчитал зависимость свободной энергии Гиббса от концентрации межузельных гантелей для меди при различных температурах. Полученные результаты показаны на рис. 1.5, где по оси абсцисс отложена нормированная концентрация межузельных гантелей, а по оси ординат - нормированная свободная энергия Гиббса.

Было обнаружено, что, в зависимости от T/T_m (T_m - температура плавления), возможны различные равновесные и метастабильные термодинамические состояния. При температурах, значительно меньших температуры плавления ($T/T_m < 0.85$), имеется только один минимум свободной энергии Гиббса, который соответствует равновесному кристаллическому состоянию с очень низкой концентрацией межузельных гантелей c_i (см. вставку на рис. 1.5). В температурном диапазоне

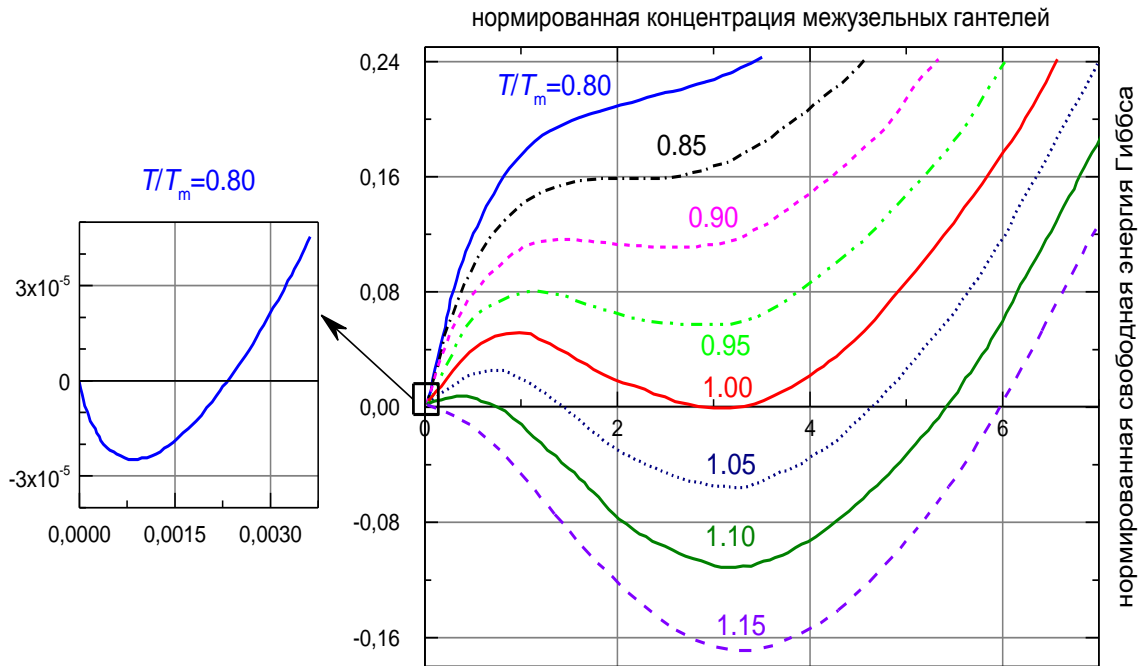


Рис. 1.5. Нормированная свободная энергия Гиббса в зависимости от нормированной концентрации межзельных гантелей при различных значениях температуры T/T_m . На вставке показан минимум свободной энергии Гиббса при $T/T_m = 0.80$ [3].

$0.85T_m < T < T_m$ имеется два разных по глубине минимума при малых и больших концентрациях c_i , соответственно. Первый минимум соответствует равновесному кристаллическому состоянию, второй интерпретируется как ответственный за метастабильное переохлажденное жидкое состояние. При $T = T_m$ наблюдается два равных минимума, соответствующих термодинамическому равновесию между кристаллом и жидкостью при малых и больших концентрациях c_i , соответственно. В температурном диапазоне $T_m < T < 1.15T_m$ имеется минимум при малых концентрациях c_i и минимум при больших концентрациях c_i , которые интерпретируются как метастабильный перегретый кристалл и равновесная жидкость, соответственно. Наконец, при $T/T_m > 1.5$ имеется только один минимум при больших концентрациях c_i , отвечающий равновесному жидкому состоянию. Таким образом, в зависимости от температуры и концентрации межзельных гантелей, которую в некотором смысле можно рассматривать как

конфигурационную координату, МТ предсказывает равновесные и метастабильные кристаллические и жидкие состояния.

МТ содержит предположения и приближения, поддающиеся экспериментальной проверке. Одним из наиболее важных предположений является то, что плавление связано с быстрой генерацией межузельных гантелей, что имеет место вследствие большой энтропии их формирования S_i^f . Насколько нам известно, в литературе приводятся данные об энтропии формирования межузельных гантелей только для меди, алюминия и твердого криптона (см. табл. 1.1).

Таблица 1.1. Известные значения энтропии формирования межузельных гантелей.

Металл	S_i^f / k_B
Cu	15 ± 2 [43, 47]
Al	22 [49]
Kr (твердый)	16 [50]

Высокая энтропия формирования S_i^f позволяет объяснить правило плавления Ричарда (англ. «Richards rule»), согласно которому энтропия плавления в расчете на атом приближенно равна $1.2k_B$ для всех элементарных веществ Периодической таблицы, лишь с небольшими исключениями [7, 9].

Согласно МТ плавление металлических кристаллов вызвано быстрой генерацией межузельных дефектов. Компьютерное моделирование меди показало, что эти дефекты остаются идентифицируемыми объектами в жидком состоянии и сохраняют свойства межузельных гантелей в материнском кристалле [51]. Таким образом, если металлическое стекло получено закалкой расплава, оно должно содержать определенное количество дефектов, подобных межузельным гантелям.

Концентрацию межузельных дефектов в жидком состоянии можно оценить как $c_i = \Delta S_m / S_i^f$, где ΔS_m - энтропия плавления. Так, например, для алюминия $\Delta S_m / k_B \approx 1.38$, а энтропия формирования межузельной гантели

$S_i^f/k_B = 22$ (примерно на порядок больше, чем у вакансии), следовательно, для жидкого состояния $c_i \approx 0.06$, что сопоставимо с оценкой Гранато для жидкой меди $c_i \approx 0.09$ [3]. Далее, используя уравнение (1.5) со сдвиговой восприимчивостью для алюминия $\beta = 27$ [38] и принимая $\alpha \approx 1$, можно оценить уменьшение модуля сдвига жидкого алюминия в точке плавления $G/G_0 = 0.183$. Это хорошо согласуется с компьютерным моделированием Al [52], показавшим, что $G/G_0 = 0.163$ при $T = T_m$. Модуль сдвига в жидком состоянии является малой, но не нулевой величиной, как и предполагает МТ.

МТ обеспечивает единый взгляд на структуру и термодинамические свойства кристаллического, аморфного и жидкого состояний простого конденсированного вещества. Она рассматривает жидкости как кристаллы (не имея при этом в виду различие их структур), содержащие несколько процентов межузельных гантелей в тепловом равновесии, а стекла как замороженные жидкости. Таким образом, следует ожидать наличия органической связи между физическими свойствами стекла и материнского кристалла.

Подход, основанный на МТ, позволяет объяснить эмпирическое правило плавления Линдемана и устанавливает связь между температурой плавления и модулем сдвига [10]. Кроме того, МТ правильно интерпретирует теплоемкость равновесных и переохлажденных жидкостей [7], объясняет знаменитое уравнение Фогеля-Фулчера-Таммана (Vogel–Fulcher–Tammann) для вязкости переохлажденных жидкостей [8], а также объясняет «хрупкость» (fragility – параметр, связанный с вязкостью стекла в окрестности температуры стеклования) жидкости и ее связь со скачком теплоемкости при переходе в стекло [7, 9]. В частности, МТ позволяет объяснять многочисленные релаксационные явления в металлических стеклах, как рассматривается ниже.

1.2. Интерпретация релаксационных явлений в металлических стеклах на основе межузельной теории

МТ построена на гипотезе о том, что плавление простых металлических кристаллов происходит из-за сдвиговой неустойчивости кристаллической решетки, вызванной лавинообразной тепловой генерацией межузельных дефектов в гантельной конфигурации. Компьютерное моделирование показало, что эти дефекты остаются идентифицируемыми объектами в жидком состоянии [51]. В этом случае закалка расплава приведет к сохранению части этих дефектов в твердом некристаллическом состоянии. Соответственно, изменение свойств полученного таким способом металлического стекла при термообработке, вызывающей его структурную релаксацию и/или кристаллизацию, может быть интерпретировано как результат изменения концентрации замороженных дефектов типа межузельных гантелей.

Отметим, что «дефект» в жидком и твердом некристаллическом состояниях не есть отклонение от некоторой идеальной структуры (как в кристалле), а является скорее неотъемлемой частью структуры.

1.2.1. Релаксация модуля сдвига и спектры энергий активации

Поскольку основным состоянием для стекла является материнский кристалл, уравнение (1.5) следует переписать как

$$G = \mu \exp(-\alpha \beta c_i), \quad (1.7)$$

где μ - модуль сдвига материнского кристалла. Как видно из этого соотношения, нерелаксированный модуль сдвига G однозначно связан с концентрацией дефектов c_i , модулем сдвига материнского кристалла μ и энтальпией формирования межузельных гантелей H (уравнения (1.6) и (1.7)) и в силу этого он фактически представляет собой центральную физическую величину МТ. Поэтому важно исследовать изменения модуля сдвига при

структурной релаксации и кристаллизации. В свою очередь, прецизионные измерения G обеспечивают эффективный способ оценки концентрации дефектов и связанной с ними кинетики релаксации.

При термообработке стекло испытывает непрерывное изменение структуры, вызывающее изменение свойств. Это явление получило обобщенное название «структурная релаксация». В рамках МТ структурная релаксация интерпретируется как изменение концентрации замороженных дефектов. На рис. 1.6 в качестве примера показано изменение модуля сдвига

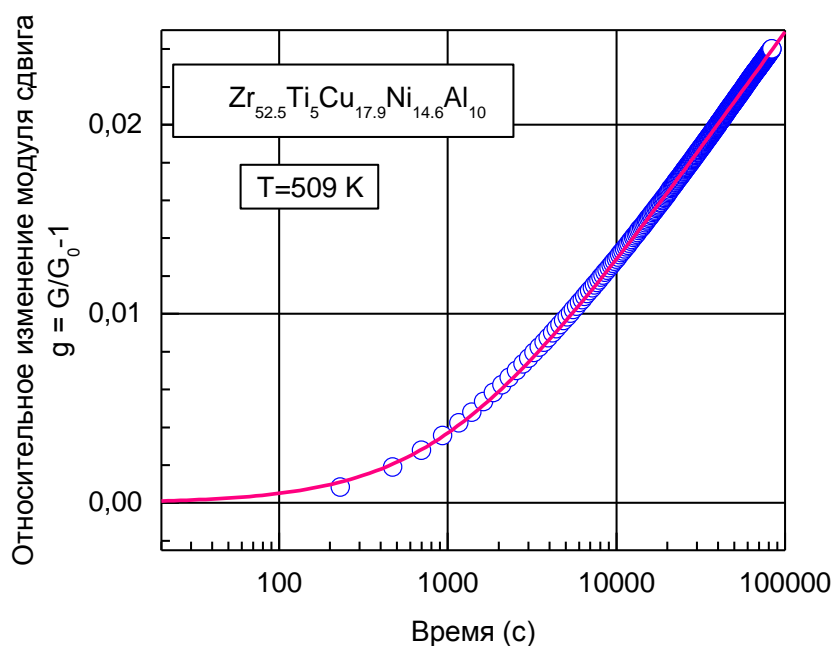


Рис. 1.6. Временная зависимость изменения модуля сдвига при изотермическом отжиге объемного стекла $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ при $T = 509\text{ K}$ [53]. Сплошной кривой показан расчет кинетики релаксации с помощью уравнения (1.8).

стекла на основе Zr при $T = 509\text{ K}$ в течение $\approx 10^5\text{ с}$, демонстрирующее его монотонный рост. Такое поведение может быть интерпретировано как результат уменьшения концентрации межузельных дефектов в результате структурной релаксации.

Известно, что структурная релаксация металлических стекол реализуется как совокупность процессов с непрерывным распределением энергий активации E [54, 55]. Структурную релаксацию удобно описать с помощью характеристической энергии активации E_0 , которая соответствует

максимальной скорости релаксации в данный момент времени. При постоянной температуре T характеристическая энергия активации $E_0 = k_B T \ln \nu(\tau + t)$, где частота попыток преодоления активационного барьера $\nu \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$ и τ – эффективное время предварительного отжига. При линейном нагреве $E_0 = AT$, где $A \approx 3.1 \times 10^{-3} \text{ eV/K}$ слабо (логарифмически) зависит от скорости нагрева \dot{T} и ν [56]. С помощью уравнения (1.7) можно показать, что кинетика изотермической релаксации модуля сдвига будет иметь вид [53]

$$g(t) = G(t)/G_0 - 1 = \beta k_B T n_0 \ln(1 + t/\tau), \quad (1.8)$$

где $G_0 = G(t=0)$ и n_0 с хорошей точностью можно рассматривать как константу при $T = \text{const}$. Результат расчета с помощью уравнения (1.8) показан сплошной кривой на рис. 1.6, откуда видно, что оно дает хорошее описание кинетики релаксации, включая линейный рост модуля сдвига с логарифмом времени после некоторого переходного периода, определяемого условием $t \gg \tau$ [53].

На основе измерений модуля сдвига, выполненных при постоянной скорости нагрева в исходном и релаксированном состоянии, можно рассчитать энергетический спектр структурной релаксации как [57]:

$$n_0(E_0) = \beta^{-1} \frac{d}{dE_0} \ln \frac{G(E_0)}{G_{\text{rel}}(E_0)}, \quad (1.9)$$

где функции $G(E_0)$ и $G_{\text{rel}}(E_0)$ могут быть определены из температурных зависимостей $G(T)$ и $G_{\text{rel}}(T)$. На рис. 1.7 в качестве примера показан спектр энергий активации для металлического стекла $Zr_{46}Cu_{45}Al_7Ti_2$. Низкоэнергетическая часть спектра ($E_0 < 1.3 \text{ эВ}$) соответствует началу структурной релаксации, тогда как высокоэнергетическая часть ($E_0 > 2.2 \text{ эВ}$) соответствует ее концу.

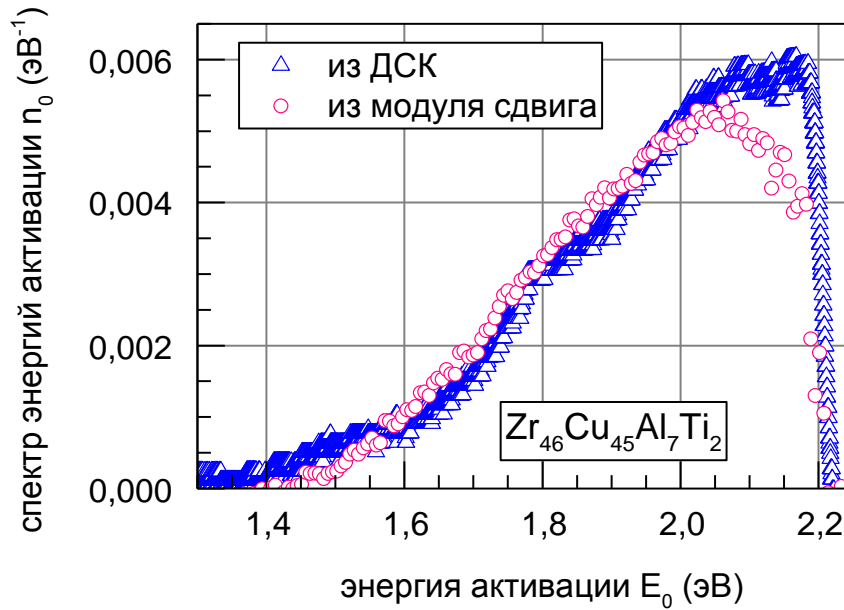


Рис. 1.7. Спектр энергий активации структурной релаксации объемного стекла на основе Zr , полученный из данных по релаксации модуля сдвига и калориметрии [58].

1.2.2. Релаксация модуля сдвига в процессе линейного нагрева

Типичная картина эволюции модуля сдвига G металлического стекла на основе Pd при линейном нагреве в область стеклования и охлаждении до комнатной температуры показана на рис. 1.8. Красными квадратами на этом рисунке показаны значения модуля сдвига G_{eq} в метастабильном равновесии, полученные многократным изотермическим отжигом стекла при разных температурах [59]. На рис. 1.8 видно, что уменьшение G с температурой становится намного быстрее в области T_g . Охлаждение после нагрева выше T_g ведет к большому гистерезису, так что G увеличивается на $\approx 4\%$ в результате всего цикла нагрев→охлаждение. Изменения G при нагреве и охлаждении содержат как мгновенную ангармоническую, так и зависящую от времени релаксационную компоненты. Из рисунка 1.8 видно, что релаксация исходного стекла при нагреве и охлаждении всегда направлена в сторону метастабильного равновесия.

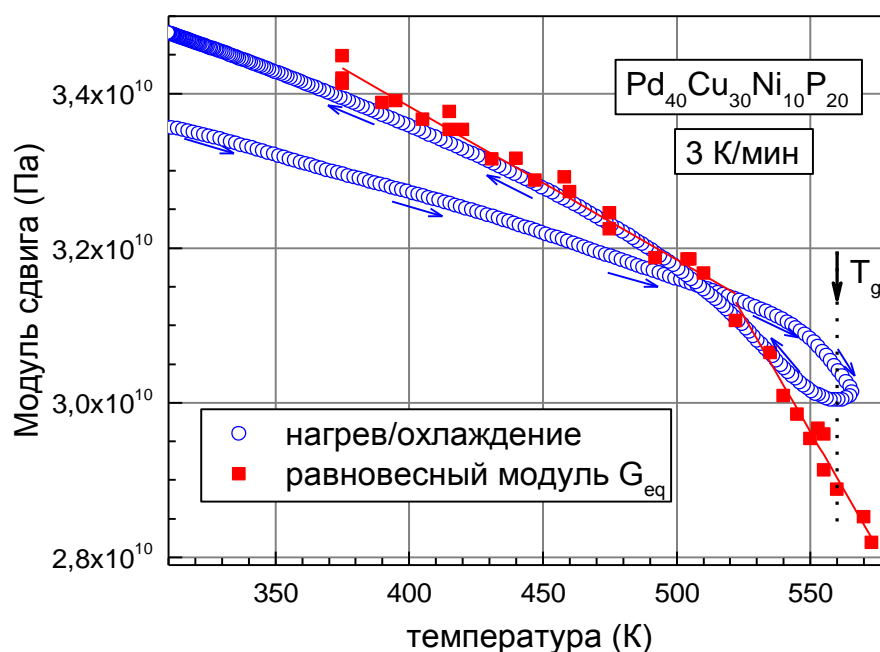


Рис. 1.8. Температурные изменения модуля сдвига объемного стекла $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ при нагревании в область стеклования и последующее охлаждение. Красные квадраты представляют собой температурную зависимость модуля сдвига в метастабильном равновесии, полученную по результатам изотермических измерений [59, 60].

Релаксационную компоненту модуля сдвига (см. рис. 1.9) можно выделить из данных, представленных на рис. 1.8. Используя уравнение (1.7) и предполагая, что энергия активации элементарных сдвиговых перестроек при структурной релаксации пропорциональна модулю сдвига, в рамках МТ можно рассчитать кинетику релаксации модуля сдвига [60]. Результат расчета показан на рис. 1.9 совместно с экспериментальными данными. Видно, что при нагреве и охлаждении реализуется вполне удовлетворительное соответствие между расчетом и экспериментом. Уменьшение (рост) модуля сдвига в сторону метастабильного равновесия обусловлено увеличением (уменьшением) концентрации межузельных дефектов. Соответственно, резкое падение производной dG/dT при нагреве в области T_g , наблюдаемое для всех металлических стекол [57, 59, 61, 62], в действительности является результатом возросшей скорости релаксации в сторону метастабильного равновесия. Аналогичные результаты были

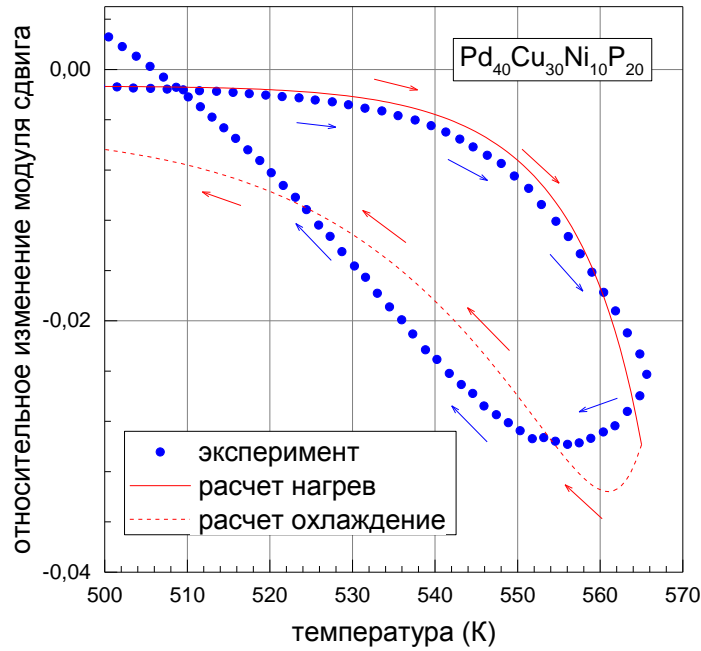


Рис. 1.9. Релаксационная компонента (сплошные синие кружки) модуля сдвига объемного стекла $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$, полученная из данных рис. 1.8. Сплошная и штриховая кривые дают расчет кинетики релаксации в рамках МТ [60].

получены при измерениях модуля сдвига G , выполненных при разных скоростях нагрева [63].

1.2.3. Связь модуля сдвига стекла и материнского кристалла

Основное уравнение МТ для стеклообразного состояния (1.7) накладывает определенные ограничения на модули сдвига стекла G и материнского кристалла μ и их температурные зависимости. Действительно, это уравнение может быть переписано в виде

$$\frac{d}{dT} \ln \frac{\mu(T)}{G(T)} = \alpha\beta \frac{dc}{dT}. \quad (1.10)$$

Формула (1.10) показывает, что если структурная релаксация отсутствует и, следовательно, $c = const$, то выражение в левой части уравнения должно быть равно нулю, что приводит к равенству $\frac{1}{G} \frac{dG}{dT} = \frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{dT}$. Последнее соотношение означает, что температурные коэффициенты модуля сдвига в стеклообразном и кристаллическом состояниях должны быть равны. С другой стороны,

структурная релаксация значительно ниже температуры стеклования T_g вызывает рост модуля сдвига и, в соответствии с уравнением (1.7), концентрация дефектов c должна уменьшаться. Тогда, согласно уравнению (1.6), это должно привести к выделению тепла. В противоположном случае, структурная релаксация в области T_g снижает модуль сдвига вследствие увеличения концентрации c и, в соответствии с уравнением (1.6), тепло будет поглощаться. Таким образом, можно наблюдать отрицательное или положительное изменение производной $\frac{1}{G} \frac{dG}{dT}$, связанное с экзотермическими или эндотермическими тепловыми реакциями. Проверка этих предположений может быть выполнена с помощью данных, показанных на рис. 1.10, которые были получены для стекла на основе Zr в исходном и релаксированном состояниях. Видно, что производная $\frac{d}{dT} \ln \frac{\mu(T)}{G(T)} = 0$ ниже $T \approx 440 \text{ K}$, где структурная релаксация отсутствует. При более высоких температурах эта производная становится сначала отрицательной (в области, соответствующей экзотермической тепловой реакции ниже T_g), а затем положительной (при

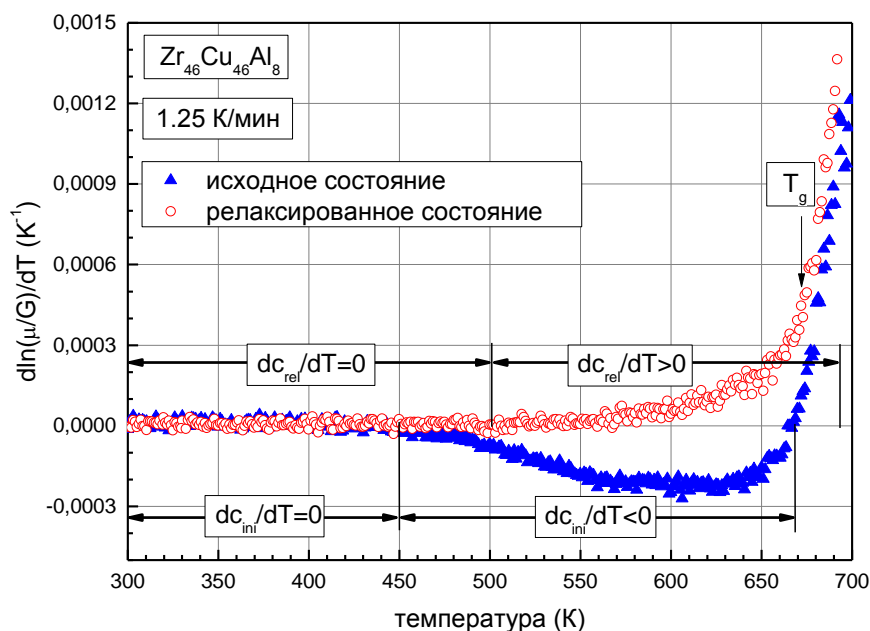


Рис. 1.10. Температурная зависимость производной $d \ln(\mu/G)/dT$ для исходного и релаксированного состояний, полученная для металлического стекла на основе Zr [64].

приближении к T_g , где наблюдается эндотермическая тепловая реакция) [64]. Было также установлено, что температурные коэффициенты G в релаксированном стеклообразном состоянии (в отсутствие структурной релаксации) и μ в кристаллическом состоянии равны [5], в соответствии с указанным выше предположением. Аналогичные результаты были получены для металлического стекла на основе Pd [57].

1.2.4. Влияние высокотемпературного отжига на модуль сдвига при комнатной температуре

Экспериментальное исследование влияния структурной релаксации на модуль сдвига объемного стекла $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ было проведено в работе [65]. Авторы подвергали образцы сложной высокотемпературной термообработке, закаливали их в воду и затем измеряли модуль сдвига при комнатной температуре G^{rt} . Полученные результаты показаны разными символами на рис. 1.11. Видно, что отжиг при последующем увеличении температуры T_a

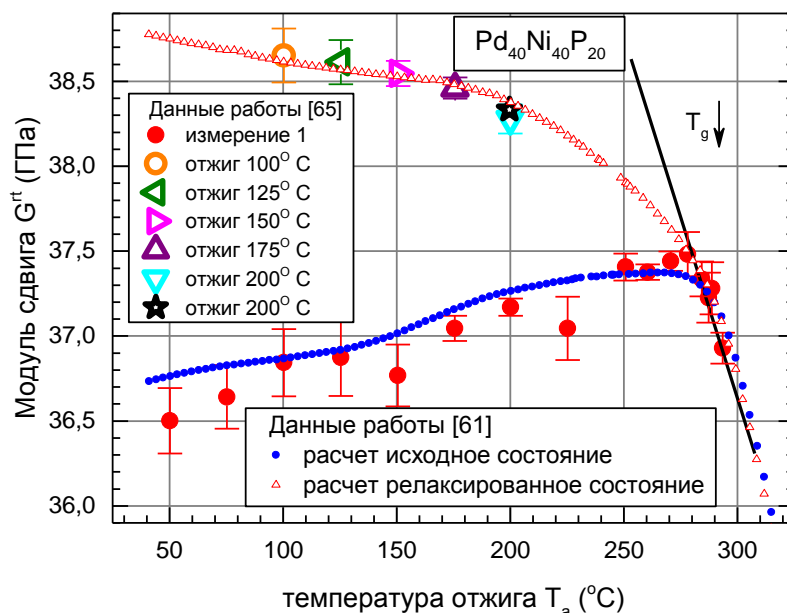


Рис. 1.11. Модуль сдвига объемного стекла $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$, измеренный при комнатной температуре после различных термообработок [65] и рассчитанный по формуле (1.7) с использованием независимых данных по измерению модуля сдвига в процессе нагрева с постоянной скоростью, показанных на рис. 1.12 [61].

приводит к монотонному увеличению G^{rt} и, далее, при $T_a > T_g$ вызывает его быстрое снижение (красные сплошные кружки). Последующий длительный отжиг ниже T_g приводит к увеличению G^{rt} по мере уменьшения T_a .

Несмотря на довольно сложную зависимость $G^{rt}(T_a)$, показанную на рис. 1.11, ее можно легко объяснить с помощью МТ [66]. Для этого следует определить температурную зависимость концентрации межузельных дефектов из независимых измерений модуля сдвига того же стекла. Соответствующие данные модуля сдвига исходного, релаксированного и полностью кристаллизованного состояний представлены в работе [61] и показаны на рис. 1.12 (а). Результат расчета концентрации межузельных дефектов с помощью уравнения (1.7) приведен на рис. 1.12 (б). Видно, что концентрация дефектов в исходном состоянии сначала немного уменьшается с ростом температуры, а вблизи T_g быстро начинает возрастать. В

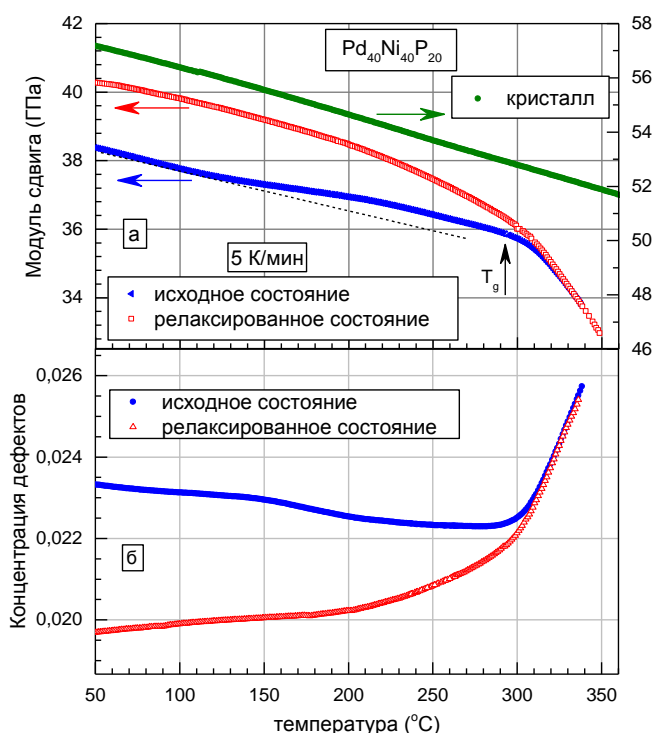


Рис. 1.12. (а) Температурные зависимости модуля сдвига стекла $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ в исходном состоянии, после нагрева в область переохлажденной жидкости и после полной кристаллизации. (б) Температурные зависимости концентрации межузельных дефектов, рассчитанные по формуле (1.7) [61].

релаксированном состоянии c постепенно увеличивается с ростом температуры при $T < T_g$, а затем быстро растет выше T_g .

Теперь учтем тот факт, что образец закаливался от некоторой температуры T_a до комнатной температуры с большой скоростью. Тогда концентрация дефектов при комнатной температуре остается точно такой же, как и до закалки, и модуль сдвига можно представить как $G^{rt}(T_a) = \mu^{rt} \exp[-\beta c(T_a)]$. Зависимость $G^{rt}(T_a)$, рассчитанная таким образом, показана на рис. 1.11 теми же символами, которые использовались на рис. 1.12 (б) для зависимостей $c(T)$. Видно, что расчет очень хорошо воспроизводит эксперимент. Полученный результат дает явное подтверждение связи модулей сдвига стекла и материнского кристалла, описываемое уравнением (1.7).

1.2.5. Тепловые эффекты, возникающие при структурной релаксации и кристаллизации металлических стекол

Согласно основному уравнению МТ (1.7) для стеклообразного состояния, изменение концентрации межузельных дефектов c приводит к изменению модуля сдвига G . В свою очередь, изменение G вызывает изменение энтальпии (теплосодержания) H , как предполагается уравнением (1.6). Поэтому очевидно, что все релаксационные явления в стекле должны быть неотъемлемо связаны с тепловыми эффектами.

Тепловые эффекты в металлических стеклах обычно изучаются методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), в котором измеряется тепловой поток W . Объединяя уравнения (1.6) и (1.7), можно получить выражение для W при нагреве с постоянной скоростью \dot{T} [67]:

$$W = \frac{\dot{T}}{\beta \rho} \left[\frac{G^{rt}}{\mu^{rt}} \frac{d\mu}{dT} - \frac{dG}{dT} \right], \quad (1.11)$$

где ρ – плотность, G^{rt} и μ^{rt} – модули сдвига стекла и материнского кристалла при комнатной температуре, другие величины имеют то же значение, что и выше.

Уравнение (1.11) неоднократно проверялось на разных металлических стеклах [61, 62, 67-70]. Было установлено, что оно дает довольно хорошее описание кинетики теплового потока при структурной релаксации и кристаллизации. На рис. 1.13 показаны экспериментальная кривая ДСК для стекла на основе *Zr* и кривая ДСК, вычисленная с помощью уравнения (1.11) со сдвиговой восприимчивостью $\beta = 18$ [71]. Видно хорошее соответствие между экспериментальным и расчетным тепловым потоком как в стеклообразном состоянии, так и при кристаллизации. Уравнение (1.11) служит подтверждением того, что тепловые эффекты при структурной релаксации и кристаллизации контролируются модулями сдвига стекла и материнского кристалла.

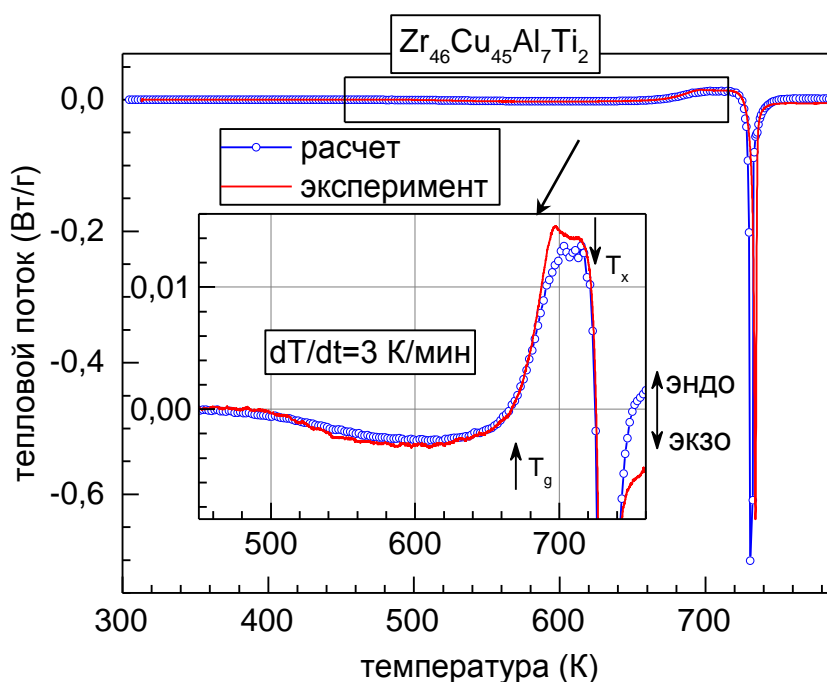


Рис. 1.13. Экспериментальная кривая ДСК для объемного стекла $Zr_{46}Cu_{45}Al_7Ti_2$ совместно с кинетикой теплового потока, рассчитанной по формуле (1.11). На вставке показан экзотермический тепловой поток ниже T_g и эндотермический тепловой поток вблизи T_g в увеличенном масштабе [71].

Гипотеза о том, что разность внутренней энергии между стеклообразным и кристаллическим состояниями определяется в основном упругой энергией межузельных дефектов, замороженных при закалке расплава, была впервые сформулирована в работе [72]. В рамках МТ разница $\rho\Delta U$ внутренних энергий на единицу объема исходного стекла и материнского кристалла может быть рассчитана как [68]

$$\rho\Delta U = \frac{\mu}{\beta} \left[1 - \frac{G}{\mu} \right]. \quad (1.12)$$

Эта разность $\rho\Delta U$ может быть интерпретирована как теплота кристаллизации на единицу объема, т. е. $\rho\Delta U = \rho Q_{cr}$, где Q_{cr} – теплота кристаллизации. В работе [73] были измерены изменения модуля сдвига только при кристаллизации и определена соответствующая теплота кристаллизации Q_{cr} . Результаты этого эксперимента показывают что, действительно, $\rho\Delta U \approx \rho Q_{cr}$ и, следовательно, теплота кристаллизации в основном определяется диссипацией упругой энергии, связанной с системой межузельных дефектов, замороженных в стекло при закалке расплава [73].

Уравнение (1.11) для теплового потока позволяет восстановить энергетический спектр, ответственный за структурную релаксацию. Соответствующий расчет для спектра энергий активации дает

$$n_0(E_0) = \frac{\rho}{\dot{T}_{AGrt}} \Delta W(E_0), \quad (1.13)$$

где $\Delta W = W_{rel} - W$, W и W_{rel} – тепловые потоки в исходном и релаксированном состояниях. Пример восстановления спектра энергий активации приведен на рис. 1.7 совместно со спектром энергий активации, восстановленным по данным релаксации модуля сдвига (формула (1.9)). Видно, что два независимых метода восстановления спектра энергий активации с применением данных по калориметрии и по релаксации модуля сдвига дают практически один и тот же результат. Этот факт еще раз подчеркивает общую связь тепловых эффектов в металлических стеклах со сдвиговой упругостью материнских кристаллов.

1.2.6. Энтальпия формирования межузельных дефектов

Спектры энергий активации, рассчитанные с помощью уравнений (1.9) или (1.13), позволяют определить изменение концентрации дефектов как $\Delta c = \int n_0(E_0)dE_0$. Затем можно рассчитать абсолютное число дефектов в расчете на моль, отжигающихся в процессе структурной релаксации $\Delta N_\mu = \Delta c N_A$, где N_A - число Авогадро. Тогда теплота структурной релаксации определится как $Q_{sr} = \int [W(t) - W_{rel}(t)]dt$, где W и W_{rel} - тепловые потоки исходного и релаксированного состояний, соответственно. Наконец, можно рассчитать тепловыделение в расчете на один дефект $Q_d = Q_{sr}/N_\mu$, которое фактически представляет «экспериментальную» энтальпию формирования дефектов.

Эти расчеты были выполнены в работах [58] и [74], а соответствующие результаты для разных металлических стекол приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2. Параметры структурной релаксации металлических стекол: изменение концентрации дефектов Δc , количество отоженных дефектов в расчете на моль N_μ , теплота структурной релаксации в расчете на один дефект Q_d и энтальпия формирования межузельных дефектов H [58].

Стекло	Δc	$N_\mu/10^{20} \text{ mole}^{-1}$	Q_d/eV	H/eV
$La_{55}Al_{25}Co_{20}$	0.00246	14.8	2.65	2.63
$Zr_{46}Cu_{46}Al_8$	0.00215	13.0	3.79	3.69
$Zr_{46}Cu_{45}Al_7Ti_2$	0.00230	13.9	3.66	3.63
$Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$	0.00238	14.3	4.07	3.89
$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$	0.00318	19.2	3.04	3.08
$Pd_{41.25}Cu_{41.25}P_{17.5}$	0.00170	10.3	2.63	2.73
$Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$	0.00208	14.1	2.85	2.77

Видно, что во всех случаях «экспериментальная» энтальпия формирования дефекта очень близка к энтальпии формирования межузельных дефектов, определенной из уравнения (1.6). Таким образом, подтверждается идея о

механизме тепловыделения, обусловленном изменением концентрации дефектов типа межузельных гантелей при структурной релаксации металлических стекол.

Помимо вышеизложенного, в рамках МТ интерпретируется ряд важных явлений, таких как ангармонизм потенциала межатомного взаимодействия, играющего ключевую роль в формировании дефектной структуры, диаэластического эффекта и тепловых явлений в металлических стеклах [5, 62, 69]. МТ позволяет также объяснить тепловыделение вследствие дилатации, обусловленной структурной релаксацией [75, 76], а также интерпретировать низкотемпературный (бозонный) пик теплоемкости металлических стекол [77]. Таким образом, подход, основанный на МТ, дает последовательную интерпретацию многочисленных релаксационных явлений в металлических стеклах, точное описание кинетики экзо- и эндотермических тепловых реакций при структурной релаксации и кристаллизации, а также объясняет природу теплоты кристаллизации.

1.3. Факторы, препятствующие распространению и развитию межузельной теории

Несмотря на достигнутые успехи МТ в описании многочисленных релаксационных явлений в металлических стеклах, ее распространению и развитию препятствуют некоторые факторы. Во-первых, обычно считается, что при любой температуре равновесная концентрация межузельных дефектов пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией вакансий [2]. Поэтому основная гипотеза МТ о том, что плавление металлических кристаллов происходит в результате лавинообразной генерации межузельных дефектов требует тщательного экспериментального подтверждения. С другой стороны, предположение о существовании в твердом некристаллическом состоянии структурных объектов, подобных межузельным дефектам в кристалле, также требует доказательств. Другими словами, необходимо подтвердить, что после

плавления кристалла и закалки расплава межузельные дефекты остаются идентифицируемыми структурными объектами в твердом некристаллическом состоянии. Проанализируем перечисленные факторы.

Свободная энергия Гиббса, связанная с точечными дефектами кристалла, $G^f = H^f - TS^f$ (H^f и S^f – энтальпия и энтропия формирования дефектов, соответственно, T – абсолютная температура), достигает минимума при определенной концентрации дефектов и, следовательно, равновесные точечные дефекты – вакансии и межузельные атомы существуют при любой температуре [78]. До середины 70-х годов и даже позже предполагалось, что энтропия межузельных гантелей S_i^f отрицательна [78, 79], в отличие от положительной энтропии формирования вакансий S_v^f . Поскольку энтальпия формирования межузельных гантелей H_i^f в несколько раз больше энтальпии формирования вакансий H_v^f , можно сделать вывод о том, что энергия Гиббса формирования межузельных гантелей G_i^f намного больше, чем энергия Гиббса формирования вакансий G_v^f . Следовательно, равновесная концентрация вакансий $c_v = \exp(-G_v^f/k_B T)$ должна быть намного больше, чем равновесная концентрация межузельных гантелей $c_i = \exp(-G_i^f/k_B T)$, где k_B - постоянная Больцмана. Соответственно, был сделан вывод о том, что в тепловом равновесии концентрация межузельных гантелей должна быть пренебрежимо малой [78]. Действительно, утверждение о пренебрежимо малой равновесной концентрации межузельных дефектов вошло даже в современные учебники по физическому материаловедению (см., например, [2]).

Симмонс (Simmons) и Баллуффи (Balluffi) [80] в своих ставших классическими экспериментах по одновременному измерению длины и параметра решетки пришли к выводу о том, что преобладающим типом дефектов в алюминии являются вакансии с концентрацией около 9.4×10^{-4} вблизи температуры плавления T_m . В настоящее время принято считать, что концентрация вакансий c_v в металлах вблизи T_m составляет $10^{-4} - 10^{-3}$, в то

время как равновесная концентрация межузельных дефектов c_i незначительна даже вблизи температуры плавления [2, 78].

В табл. 1.3 приведены экспериментальные значения равновесной концентрации вакансий вблизи температуры плавления для нескольких металлов. Видно, что равновесная концентрация вакансий имеет порядок $10^{-4} - 10^{-3}$, несмотря на различия в структуре кристаллов и температуре плавления.

Таблица 1.3. Равновесная концентрация вакансий вблизи температуры плавления для различных металлов.

Металл		$c_v(T_m) (\times 10^{-4})$
ГЦК	Al	9.4 [80]
	Au	7.2 [81]
	Cu	2.0 [82]
ОЦК	W	1.0 [83]
ГПУ	Cd	5.0 [84, 85]

Одним из неожиданных предсказаний МТ является то, что концентрация межузельных дефектов вблизи температуры плавления должна быть лишь на порядок меньше, чем концентрация вакансий. Гордон (Gordon), Гранато и Симмонс [50] выполнили проверку этой гипотезы, проанализировав измерения параметра решетки твердого криптона. Оказалось, что концентрация межузельных дефектов вблизи тройной точки оказалась довольно высокой, $c_i \approx 7 \times 10^{-4}$.

Равновесная концентрация межузельных гантелей c_i в кристалле при температуре T может быть представлена как

$$c_i = \exp\left(\frac{S_i^f}{k_B} - \frac{H_i^f}{k_B T}\right). \quad (1.14)$$

В работе [86] Гранато оценил энтропию формирования межузельной гантели в алюминии $S_i^f/k_B = 10 - 20$ по сравнению с энтропией формирования вакансии $S_v^f/k_B \approx 2.4$. Затем Гранато, предполагая, что энтальпия и энтропия формирования межузельной гантели принимают значения $H_i^f = 2$ эВ и

$S_i^f/k_B = 16$, соответственно, оценил концентрацию межузельных гантелей в алюминии при температуре плавления как $c_i = 1.4 \times 10^{-4}$ [49]. Таким образом, сравнивая концентрацию межузельных гантелей с концентрацией вакансий для алюминия, полученной в работе [80], можно сделать вывод о том, что концентрация межузельных гантелей при высоких предплавильных температурах может быть сопоставимой с концентрацией вакансий. Этот результат может быть проверен экспериментально.

Рассмотрим теперь аргумент в пользу того, что плавление может происходить в результате лавинообразной генерации межузельных дефектов в гантельной (расщепленной) конфигурации. Высокая энтропия формирования S_i^f , обусловленная низкочастотными модами в спектре колебательной плотности состояний межузельных гантелей, приводит к существенному уменьшению свободной энергии Гиббса формирования межузельных гантелей G_i^f при приближении к температуре плавления (см. формулу (1.14)). Уменьшение свободной энергии Гиббса приводит к быстрому увеличению концентрации межузельных гантелей. Рост концентрации c_i , в свою очередь, способствует снижению энтальпии формирования межузельных гантелей H_i^f , вызывая дальнейшее снижение G_i^f и ускорение роста c_i с температурой. Вследствие экспоненциального падения модуля сдвига C_{44} с ростом c_i (см. уравнение 1.5) кристалл теряет устойчивость к сдвигу и плавится.

Источником большого диаэластического эффекта являются низкочастотные моды колебаний, связанные с межузельными гантелями. Величина диаэластического эффекта, т.е. снижение модуля сдвига C_{44} , вызванное точечными дефектами кристалла (вакансиями и межузельными гантелями), может быть определена как

$$\frac{\Delta C_{44}}{C_{44}} = \frac{\Delta C_{44}^i + \Delta C_{44}^v}{C_{44}} = -\beta_i c_i - \beta_v c_v, \quad (1.15)$$

где ΔC_{44}^i и ΔC_{44}^v - изменения модуля сдвига, обусловленные межузельными гантелями и вакансиями с концентрациями c_i и c_v , соответственно, β_i и β_v - соответствующие безразмерные константы, называемые сдвиговыми восприимчивостями (англ. «shear susceptibilities»). Влияние межузельных гантелей на модуль сдвига весьма велико, $\beta_i = 31$ [34] и 27 ± 2 [38] для меди и алюминия, соответственно. При этом влияние вакансий на модуль сдвига на порядок меньше (например, для алюминия $\beta_v = 2$ [49]).

Низкочастотные колебательные моды межузельных гантелей определяют дополнительную неупругую деформацию при внешней нагрузке, что уменьшает модуль сдвига C_{44} . Поскольку модуль сдвига C_{44} экспоненциально зависит от концентрации межузельных гантелей c_i (см. уравнение (1.5)), прецизионные измерения C_{44} позволяют определить c_i . Гордон и Гранато [49] выполнили измерения модуля сдвига C_{44} на монокристаллах алюминия и получили концентрацию межузельных гантелей $c_i = 1.7 \pm 0.6 \times 10^{-4}$ чуть ниже температуры плавления. Они также получили оценку энтропии формирования межузельных гантелей $S_i^f/k_B = 22$. Таким образом, можно действительно ожидать, что концентрация межузельных гантелей при температуре плавления весьма велика.

Прецизионные измерения модуля сдвига, направленные на оценку концентрации межузельных гантелей, являются технически чрезвычайно сложными. Нам неизвестно о каких либо других попытках определения c_i в других материалах, хотя, как говорилось в разделе 1.1, межузельные гантели существуют во всех кристаллических структурах.

Важная роль межузельных гантелей в процессе плавления была отмечена в работе [87], в которой плавление легкоплавкого металла (индий чистоты 99.999 %) изучали методом механической спектроскопии в килогерцевом диапазоне частот. Результаты этой работы показали, что межузельные гантели и вакансии играют существенную роль в плавлении металлов. Авторы приходят к выводу, что преобладающим механизмом

плавления металлов является вакансионный механизм, а межузельные гантели играют роль пускового механизма, обеспечивающего генерацию вакансий.

В отличие от кристаллов, структура некристаллических материалов из-за отсутствия периодичности кристаллической решетки кардинально сложнее для понимания и описания. Существует довольно много разных точек зрения о микроскопической природе структурных дефектов в некристаллических средах. Так, например, распространено мнение о том, что равновесные и переохлажденные жидкости содержат нанометровые атомные кластеры с высокой подвижностью, называемые «динамическими неоднородностями» (англ. «dynamical heterogeneities») или «кооперативно перестраивающимися областями» (англ. «cooperatively rearranging regions») [88, 89]. Кроме того, дефекты рассматриваются как «струноподобные конфигурации атомов» (англ. «string atoms») или «струноподобные солитоны» (англ. «string-like solitons») [32], подобные межузельным гантелям в кристаллах, неоднократно отмеченные в компьютерном моделировании жидкостей и стекол [90, 91]. Вопрос о том, связаны ли «струноподобные конфигурации атомов» с межузельными гантелями, был подробно изучен в работе [51]. Авторы показали, что с увеличением концентрации c_i свойства межузельных атомов в компьютерной модели кристаллической меди плавно приближаются и в конечном итоге полностью соответствуют свойствам «струноподобных конфигураций атомов» в жидком состоянии. Таким образом, авторы пришли к выводу, что «струноподобные конфигурации атомов», замеченные много раз при компьютерном моделировании жидкостей и стекол [90, 92], подобны межузельным дефектам в кристаллах.

Теоретический подход, основанный на предположении о том, что стекло исходно содержит упругие диполи, замороженные при закалке расплава, был реализован в работе [62]. Известно, что межузельные гантели являются частным случаем «упругих диполей» - локальных атомных конфигураций, взаимодействующих с внешним полем упругих напряжений [93]. Упругие диполи со свойствами, аналогичными свойствам расщепленных межузельных

гантелей в кристаллической меди, были обнаружены в компьютерной модели аморфной меди [94, 95]. Таким образом, дефекты, подобные межузельным гантелям в кристалле, могут быть идентифицированы в некристаллических материалах.

Из вышеизложенного можно сделать вывод о том, что подтверждение основных идей МТ, а именно подтверждение межузельного механизма плавления простых металлических кристаллов, и доказательство существования в твердом некристаллическом состоянии структурных объектов, подобных межузельным дефектам в кристалле, будет способствовать ее дальнейшему распространению и развитию.

Выводы из литературного обзора

Несмотря на то, что плавление является фундаментальным процессом, в настоящее время не существует общепризнанной микроскопической теории плавления. Одним из перспективных подходов, успешно интерпретирующих закономерности, связанные с плавлением элементарных веществ является подход, основанный на межузельной теории (МТ). Согласно МТ, плавление простых металлических кристаллов происходит в результате лавинообразной тепловой генерации межузельных дефектов в гантельной (расщепленной) конфигурации. Проверка этой гипотезы представляет собой актуальную научную задачу.

Межузельная теория приводит к довольно многочисленным успешным интерпретациям ряда свойств равновесных и переохлажденных жидкостей, а также позволяет описать целый ряд релаксационных явлений в металлических стеклах. Модуль сдвига является центральной физической величиной межузельной теории и прямо связан с концентрацией межузельных дефектов. Это позволяет относительно просто отслеживать изменение их концентрации путем прецизионных измерений модуля сдвига.

Принципиальной особенностью межузельной теории является то, что она описывает свойства кристаллического, жидкого и стеклообразного состояний на общей основе. Таким образом, если плавление кристаллов связано с генерацией межузельных дефектов, то следует ожидать, что при закалке расплава определенное количество дефектов остается в структуре металлических стекол. Идентификация таких дефектов в стекле, полученном закалкой расплава, может служить, с одной стороны, косвенным подтверждением межузельного механизма плавления кристаллов. С другой стороны, эта идентификация будет являться дальнейшим обоснованием применимости МТ к анализу релаксационных явлений в твердых некристаллических веществах.

С учетом вышеизложенного были определены цели и задачи исследования, сформулированные во Введении. Они направлены на дальнейшую апробацию и развитие межузельной теории.

Глава II. Методика эксперимента и компьютерного моделирования

2.1. Подготовка образцов и измерение модуля сдвига

Согласно основному уравнению МТ (см. уравнение (1.5) или (1.7)) модуль сдвига однозначно связан с концентрацией межузельных дефектов. Прецизионные измерения модуля сдвига позволяют рассчитать концентрацию межузельных дефектов в предплавленной области. Ниже изложена методика этих измерений.

2.1.1. Подготовка образцов металлических кристаллов

Для исследований использовались два металла - алюминий (Al) и индий (In). Выбор первого обусловлен тем, что, во-первых, этот металл имеет относительно низкую температуру плавления T_m , ГЦК кристаллическую решетку и низкое внутреннее трение вблизи T_m . Во-вторых, экспериментальные оценки сдвиговой восприимчивости межузельных гантелей, необходимой для расчета их концентрации, до сих пор известны только для алюминия [38] и меди [34]. Выбор второго металла обусловлен тем, что он имеет низкую T_m и относительно невысокое внутреннее трение вблизи T_m . Последний фактор принципиально важен в силу того, что внутреннее трение по мере приближения к T_m экспоненциально увеличивается, так что автоматическое измерение резонансной частоты колебаний образца может стать невозможным. Для исследований также пробовались и другие металлы (поликристаллическое олово и монокристаллический свинец), но высокое внутреннее трение вблизи T_m приводило к потере резонансной частоты, что не позволило провести эксперименты.

Монокристалл Al (чистотой 99.996 %) был выращен с использованием модифицированной методики Бриджмена из зерен ориентации $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ вдоль направления роста. Для подтверждения монокристалличности применялся метод Лауэ. Выращенный монокристалл алюминия разрезали электроискровой резкой на образцы размерами $5 \times 5 \times 2$ мм³. Сдвиговая деформация при измерении модуля сдвига происходила в плоскости стороны 5×5 мм², совпадающей с кристаллографической плоскостью (100) или (110).

Поликристалл In (чистотой 99.99 %) получали кристаллизацией расплава. Зеренная структура поликристаллов индия исследовалась методом дифракции обратно-рассеянных электронов (EBSD) [96] на электронном микроскопе Zeiss Sigma с детектором EDAX Hikari. Для изучения зеренной структуры поликристаллов было выполнено электрополирование образцов. Методика электрополирования состояла в следующем:

1. приклеивание к образцу электропроводящего медного провода на серебряную пасту;
2. заливка полученной конструкции в эпоксидную смолу;
3. ручное шлифование образца по шлифовальной бумаге с зерном P-2500;
4. подпаивание спирального медного провода к выходу залитого в шлиф медного провода;
5. электрополирование образца.

В ванну с электролитом погружали два электрода: полируемый образец (анод) и металлическую пластину (катод). В состав электролита входили азотная кислота и этанол в соотношении 1:2. При температуре 20 °С через электролит пропускали постоянный ток низкого напряжения – 6-8 В. Продолжительность полирования составляла от 30 до 60 с.

Исходные образцы индия имели высокое (экспоненциально возрастающее с температурой) внутреннее трение, не позволяющее измерять модуль сдвига вблизи $T_m = 429.8$ К. Отжиг при 420-425 К в течение 300-480 мин приводил к рекристаллизации и снижению внутреннего трения, поэтому измерения модуля сдвига оказались возможными вплоть до T_m . На рис. 2.1 ((a)

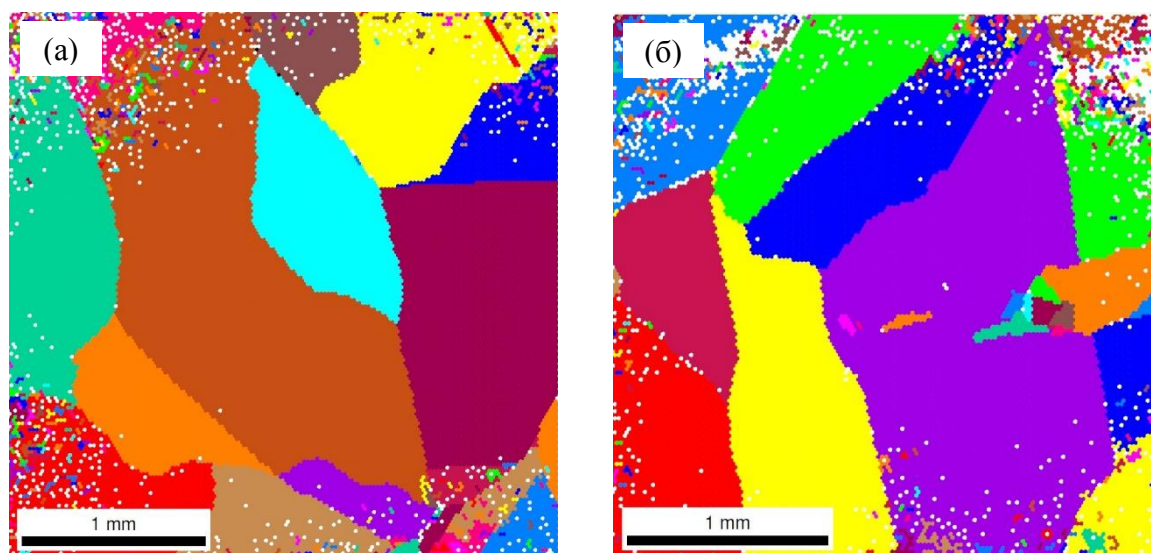


Рис. 2.1. (а) и (б) Зеренная структура образцов поликристаллического индия после термообработки.

и (б)) показана карта EBSD образца после такой термообработки, демонстрирующая его крупнозернистую структуру, когда размер зерен достигает одной трети от размера образца. Отметим, что вклад в модуль сдвига могут также давать границы зерен. Этот вклад, однако, представляется несущественным в силу, прежде всего, крупнозернистости исследованных образцов (см. рис. 2.1).

2.1.2 Измерение модуля сдвига с помощью методики бесконтактного электромагнитно-акустического преобразования

Прецизионные измерения модуля сдвига проводились *in situ* (т.е. непосредственно в процессе термической обработки) с помощью метода электромагнитного акустического преобразования (ЭМАП) [97-102], основанного на лоренцевом взаимодействии поверхностных токов в металлическом образце, индуцированных возбуждающей катушкой, с внешним магнитным полем. Основное преимущество этого метода заключается в отсутствии прямого акустического контакта между образцом и возбуждающей катушкой. На рис. 2.2 представлена блок-схема

автоматизированного аппаратно-программного комплекса ЭМАП [102], осуществляющего измерения резонансной частоты сдвиговых колебаний. Исследуемый образец 1 помещается в возбуждающую 2 и приемную 3 катушки (как показано на рис. 2.2), расположенные в постоянном магнитном поле (магнитная индукция $B \approx 1$ Тл). С генератора Agilent 33220А на возбуждающую катушку 2 подается синусоидальное высокочастотное переменное напряжение около 5 В. В результате явления индукции в поверхностном слое образца 1 течет переменный ток с плотностью \vec{j} . Сила Лоренца, возникающая при взаимодействии тока \vec{j} с постоянным магнитным полем, вызывает периодическую деформацию образца. В зависимости от расположения вектора плотности тока \vec{j} по отношению к вектору магнитной индукции \vec{B} будут возбуждаться поперечные или продольные акустические колебания. Если частота возбуждающего переменного тока совпадает с собственной резонансной частотой колебаний образца, возникает механический резонанс. В такой ситуации при частоте акустического резонанса f на толщине образца h будет укладываться целое число полуволн и в результате возникает стоячая звуковая волна со скоростью распространения $v = 2h \cdot f$. В приемной катушке 3 при этом вследствие взаимоиндукции наводится ЭДС ε , которая после усиления при помощи синхронного усилителя eLockIn 204 считывается мультиметром Keithley 2700. Далее оцифрованный сигнал по интерфейсу IEEE-448 поступает в персональный компьютер (ПК №1).

Дистанционное управление амплитудой и частотой подаваемого сигнала на возбуждающую катушку 2 осуществляется генератором Agilent 33220А, подключенным через интерфейс IEEE-488 к ПК №1. Для измерения частоты возбуждающего сигнала используется частотомер ЧЗ-85/3, данные с которого через СОМ-порт поступают в ПК №1. Для управления приборами, обработки и записи результатов измерений, автоматического поиска и подстройки резонансной частоты используется специальное приложение, которое

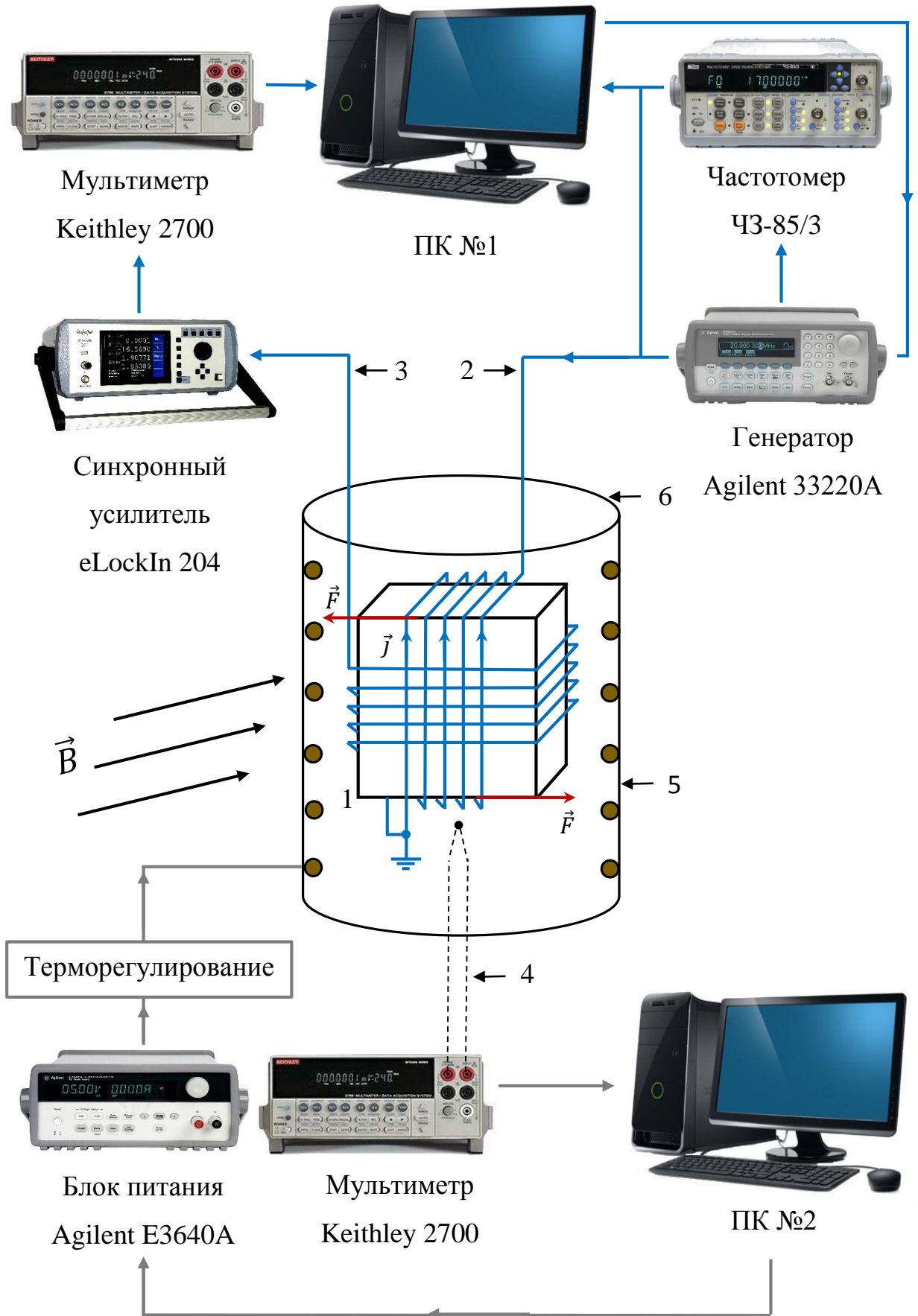


Рис. 2.2. Блок-схема экспериментальной установки по измерению резонансной частоты сдвиговых колебаний. Обозначения на схеме: 1 – образец исследуемого материала, 2 – возбуждающая катушка, 3 – приемная катушка, 4 – термопара, 5 – молибденовая печь, 6 – вакуумная камера.

осуществляет построение амплитуды сигнала ε приемной катушки в зависимости от частоты сигнала f , подаваемого на возбуждающую катушку. Далее из массива данных происходит выборка значения f при котором амплитуда ε достигает экстремального (максимального или минимального) значения. Таким способом происходит определение резонансной частоты f_r колебаний образца [102]. Пример зависимости амплитуды сигнала приемной катушки от частоты показан на рис. 2.3.

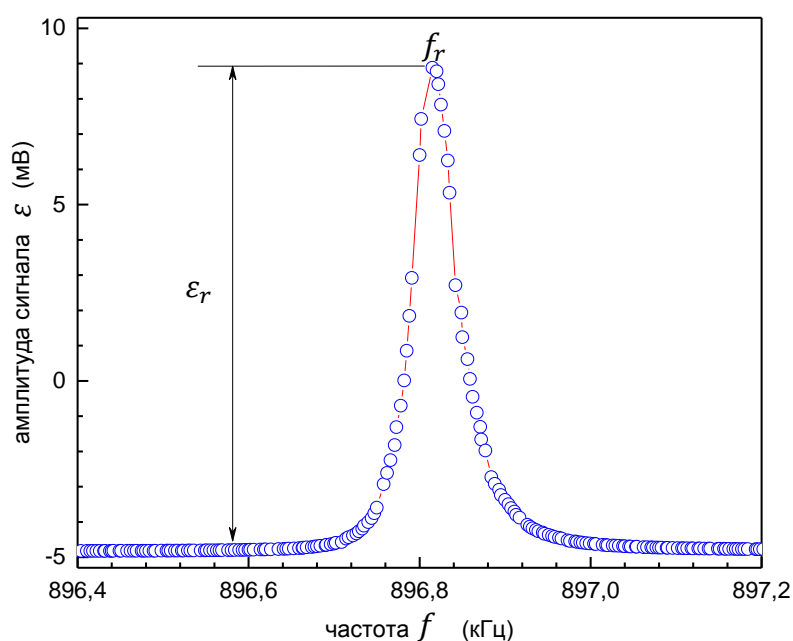


Рис. 2.3. Амплитуда сигнала ε приемной катушки в зависимости от частоты f . f_r – резонансная частота сдвиговых колебаний, ε_r – амплитуда колебаний на резонансной частоте.

В аппаратно-программном комплексе ЭМАП реализована схема терморегулирования (рис. 2.2), позволяющая исследовать температурные зависимости резонансной частоты сдвиговых колебаний исследуемого материала. На рис. 2.4 изображен внешний вид экспериментальной установки. Внутри вакуумной камеры 1, расположенной между полюсами электромагнита 2, находится держатель 3, к которому подведены провода 4 возбуждающей и приемной катушек. Температура в системе измеряется с помощью двух хромель-константановых термопар 10, закрепленных в медном основании 8 с помощью винтов 11 чуть выше и ниже катушек 9.

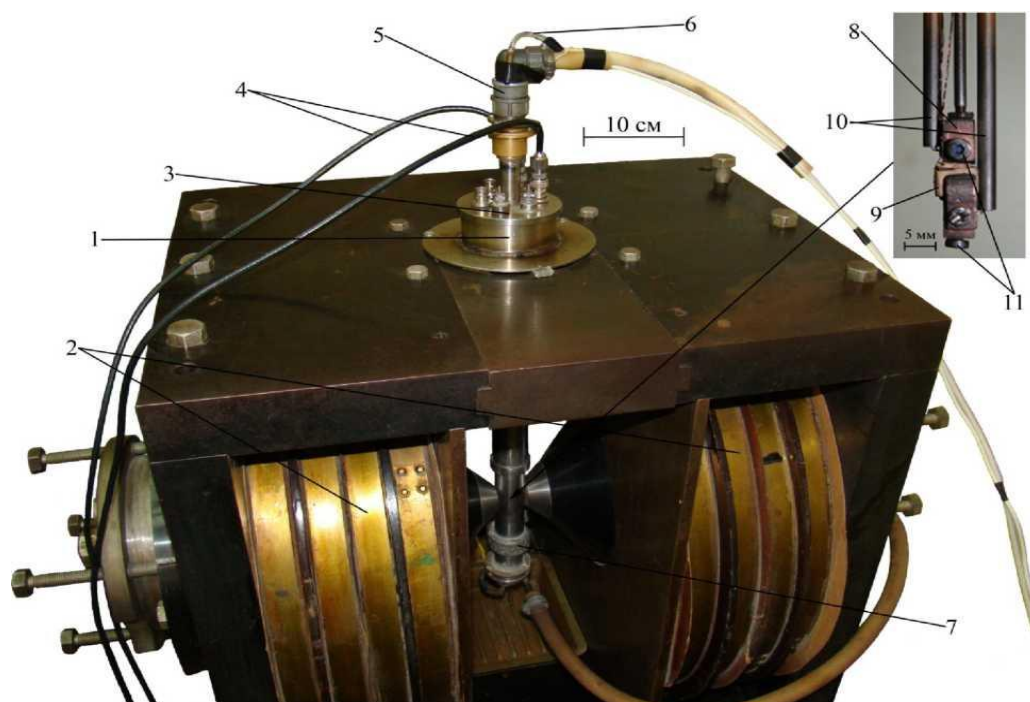


Рис. 2.4. Внешний вид экспериментальной установки: 1 - вакуумная камера, 2 - электромагнит, 3 - держатель, 4 - провода возбуждающей и приемной катушек, 5 - разъем для термопар, 6 - платиновый термометр сопротивления, 7 - кожух проточного водяного охлаждения. На вставке изображено медное основание 8, в котором располагается образец с катушками 9 и крепятся две хромель-константановые термопары 10 с помощью винтов 11 [102].

Сигнал с термопар измеряется мультиметром Keithley 2700 через разъем 5. Кроме этого, с помощью платинового термометра сопротивления 6 мультиметр измеряет температуру окружающей сферы (комнатную температуру). После чего по интерфейсу IEEE-488 данные поступают в ПК №2 (см. рис. 2.2). Специальное компьютерное приложение осуществляет запись и обработку значения температуры и, в соответствии с режимом испытаний, производит автоматическое PID-терморегулирование. Приложение формирует управляющий параметр, который через COM-порт поступает в цифровой управляемый блок питания Agilent E3640A. Последний, в соответствии со значением этого параметра, подает постоянное электрическое напряжение для управления силовой частью схемы терморегулирования. Силовая часть осуществляет нагрев постоянным электрическим током молибденовой печи, расположенной внутри вакуумной камеры 1. Для

улучшения стабилизации температуры в измерительной системе и для предотвращения нагрева камеры 1 используется медный экран, охватывающий печь. Кроме этого, для снижения нагрева вакуумной камеры 1 на ее внешней поверхности сделан кожух проточного водяного охлаждения 7 [102]. Вышеописанная схема терморегулирования обеспечивает изменение температуры в диапазоне 300-970 К.

Для алюминия все измерения были выполнены в вакууме 0.013 Па при скорости нагрева 3 К/мин. Всего было выполнено около 70 измерений на 15 различных образцах. Поперечная резонансная частота колебаний f_r (около 890 кГц) была определена как частота, соответствующая максимуму амплитуды сдвиговых колебаний при частотном сканировании. Частотное сканирование автоматически выполнялось каждые 10-15 с. Во всех случаях использовались колебательные моды, соответствующие модулю сдвига C_{44} .

Модуль сдвига рассчитывался как

$$C_{44} = C_{44}^{RT} \frac{\rho_0 h^2 f^2}{\rho h_0^2 f_0^2} = C_{44}^{RT} \frac{h_0 f^2}{h f_0^2}, \quad (2.1)$$

где модуль сдвига при комнатной температуре $C_{44}^{RT} = 28.23$ ГПа, взят из работы [103], а величины ρ_0 , h_0 , f_0 и ρ , h , f представляют плотность образца, его толщину и резонансную частоту при комнатной температуре и текущей температуре T , соответственно. Относительное тепловое расширение h/h_0 было определено в диапазоне $300 \text{ K} \leq T \leq 930 \text{ K}$ путем аппроксимации данных о тепловом расширении монокристалла алюминия, полученных в работе [80] в виде полинома $h/h_0 = 0.9948 + 1.4325 \times 10^{-5}T + 1.2397 \times 10^{-8}T^2$.

Абсолютная погрешность измерения модуля сдвига C_{44} оценивалась приблизительно в 5×10^{-3} , в то время как относительная погрешность изменения модуля сдвига составляла $\approx 5 \times 10^{-6}$ при температурах значительно ниже T_m и $\approx 1 \times 10^{-4}$ вблизи T_m . Погрешность измерений температуры составляла менее 1 К. Внутреннее трение было рассчитано как полуширина резонансной кривой [104].

Измерения модуля сдвига индия проводились на образцах $5 \times 5 \times 2$ мм³ с помощью той же самой высокоточной бесконтактной методики ЭМАП, как и в случае с Al. Поперечная резонансная частота колебаний f (около 200 кГц), была определена как частота, соответствующая максимуму амплитуды сдвиговых колебаний при частотном сканировании. Частота этого резонанса определялась с относительной погрешностью $\approx 10^{-5}$. Абсолютное значение модуля сдвига рассчитывалось как

$$G_R(T) = G_{R(T=390\text{ K})} \frac{f^2(T)}{f_0^2}, \quad (2.2)$$

где модуль сдвига $G_{R(T=390\text{ K})} = 2.0$ ГПа, полученный путем усреднения модулей сдвига монокристалла [105] по Ройсу (Reuss, см. далее), $f(T)$ и f_0 – текущая и начальная (при $T=390$ К) резонансные частоты, определяемые по максимумам соответствующих резонансных кривых при частотном сканировании. Измерения проводились в вакууме 0.013 Па при скоростях нагрева 0.5, 1 или 3 К/мин. Погрешность определения температуры оценивалась в 0.2 К. Было исследовано три образца, каждый из которых последовательно нагревали до $T \approx (T_m - 3)$ К от 10 до 14 раз. Последний нагрев осуществлялся вплоть до плавления.

2.2. Методика молекулярно-динамического и статического моделирования точечных дефектов в алюминии и индии

Моделирование точечных дефектов в монокристалле Al было выполнено с помощью классического молекулярно-динамического пакета LAMMPS [106] с межатомным потенциалом типа EAM (метод погруженного атома), описанным в работе [107]. Для расчета сдвиговой восприимчивости использовался кристалл, состоящий из 32000 атомов ($20 \times 20 \times 20$ трансляций элементарной ячейки, периодические граничные условия). В идеальную кристаллическую решетку по очереди вводились 3, 6, 9, 12 и 15 межузельных гантелей или вакансий (чтобы получить равное количество межузельных

гантелей различной ориентации, эти числа кратны 3). Модуль сдвига рассчитывали методом молекулярной статики. Модельная система подвергалась малой сдвиговой деформации около 10^{-6} после релаксации структуры без изменения геометрических размеров, тензор напряжений рассчитывали с помощью встроенного алгоритма LAMMPS. Затем модуль сдвига вычислялся как отношение соответствующих компонент тензоров напряжений и деформаций.

Энтальпия образования дефектов определялась следующим образом. При $T = 0 \text{ K}$ один дефект (межузельный атом или вакансия) вводился в идеальную решетку разных размеров (7, 8, 9 и 10 трансляций элементарной ячейки) и выполнялась процедура структурной релаксации (допускающая изменение объема) путем минимизации потенциальной энергии. Далее энтальпия образования дефектов вычислялась как $H_f = H_{rel} - H_{ini} \frac{N \pm 1}{N}$, где H_{ini} и H_{rel} - энтальпии модельной системы до и после релаксации, N - число атомов, плюс и минус соответствуют междузельным гантелям и вакансиям, соответственно. Энтальпия образования дефектов, вычисляемая таким образом, зависит от размера модельной системы. Для того, чтобы получить предельное значение энтальпии (т.е. для случая $N \rightarrow \infty$), значения энтальпии были построены как функция от $1/N$. Пересечение этой кривой с осью ординат дает энтальпию образования дефектов.

Для определения температурной зависимости концентрации пар Френкеля размер модельной системы был увеличен до 256000 атомов (40 трансляций элементарной ячейки, периодические граничные условия). Интегрирование уравнений движения выполнялось методом Верле (Verlet) [108, 109], шаг интегрирования по времени был выбран 2 фс, что соответствует примерно 0,015 периода колебаний. Контроль температуры и давления проводился термостатом Нозе-Гувера (Nose-Hoover) [110, 111] и баростатом Берендсена (Berendsen) [112], соответственно. Поскольку свободная поверхность из-за периодических граничных условий отсутствует, тепловая

активация приводит к образованию пар Френкеля. Расчет числа пар Френкеля проводился после уравнивания модельной системы в течение 1 нс путем разбиения модельной системы на ячейки Вигнера-Зейтца и подсчета числа атомов в каждой ячейке с помощью программы OVITO [113].

Оценка сдвиговой восприимчивости в индии была выполнена с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной статики, т.е. путем релаксации потенциальной энергии модельной системы при нулевой температуре. Моделирование, как и в алюминии, было реализовано в пакете LAMMPS с межатомным потенциалом типа MEAM, определенным для индия в работе [114]. В кристалл, состоящий из 31250 атомов, вводились последовательно по четыре межузельных гантели (путем замены одного атома парой) с ориентацией их осей вдоль эквивалентных кристаллографических направлений - $[111]$, $[11\bar{1}]$, $[\bar{1}11]$ и $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. Гантели ориентировали вдоль направления $\langle 111 \rangle$, поскольку именно эта конфигурация оказалась наиболее устойчивой (энтальпия формирования 1.39 эВ). Положение гантелей внутри модельной системы выбиралось случайным образом, но так, чтобы они не располагались в соседних узлах кристаллической решетки. Вакансии вводились путем удаления атома из узла решетки. Затем, как и в случае с Al, выполнялись упругая деформация, процедура минимизации энергии методом наискорейшего спуска и расчет упругих модулей.

2.3. Методика определения тензоров диаэластической поляризуемости и податливости в компьютерной модели монокристаллического и аморфного алюминия

Известно, что способность эффективно взаимодействовать с внешним сдвиговым напряжением σ_{ik} является одним из основных свойств межузельных дефектов в кристаллах [46]. Это взаимодействие, помимо однородной деформации, приводит к появлению дополнительной

неоднородной (индуцированной) деформации ε_{ij}^{ind} , связанной с локальным нарушением симметрии кристалла вблизи дефекта,

$$\varepsilon_{ij}^{ind} = c\gamma_{ijkl}\sigma_{kl}, \quad (2.3)$$

где c – концентрация дефектов и γ_{ijkl} – диаэластическая податливость. Наоборот, при наличии однородной деформации возникают дополнительные неоднородные (индуцированные) напряжения,

$$\sigma_{ij}^{ind} = c\alpha_{ijkl}\varepsilon_{kl}. \quad (2.4)$$

В этом уравнении диаэластическая поляризуемость α_{ijkl} характеризует изменение тензора упругости при образовании дефектов [46]:

$$C_{ijkl}^{ind} - C_{ijkl} = c\alpha_{ijkl}, \quad (2.5)$$

где C_{ijkl}^{ind} и C_{ijkl} – тензоры упругости «идеального» (бездефектного) кристалла и дефектного кристалла, соответственно, определяемые с помощью анализа кривых упругой нагрузки модельной ячейки при чистом сдвиге или растяжении. Тензоры α_{ijkl} и γ_{ijkl} связаны соотношением

$$\gamma_{ijkl} = S_{ijnm}\alpha_{nmpq}S_{pqkl}, \quad (2.6)$$

где S_{ijkl} – тензор упругой податливости, полученный для малой концентрации дефектов [95].

Неоднородные деформации в кристалле обратимы, в отличие от некристаллической среды, где эти деформации в области дефектов могут быть как обратимыми, так и необратимыми. Необратимые деформации также называют неаффинными деформациями [115].

Модель аморфного алюминия была получена следующим образом. Монокристалл состоящий из 4000 атомов ($10 \times 10 \times 10$ трансляций элементарной ячейки, периодические граничные условия) плавился и выдерживался при температуре $T = 2000$ К в течение 10 нс. Контроль температуры осуществлялся термостатом Нозе-Гувера, контроль давления производился баростатом Берендсена. Затем осуществлялось охлаждение до 0 К со скоростью 10^{13} К/с. Шаг интегрирования уравнений движения был

принят равным 2 фс. Минимизация потенциальной энергии (структурная релаксация) производилась методом наискорейшего спуска.

Основными характеристиками дефекта являются тензор диаэластической поляризуемости α_{ijkl} и тензор диаэластической податливости γ_{ijkl} , которые можно рассчитать следующим образом. Однородная деформация модели в целом приводит к дополнительной индуцированной деформации вблизи дефекта. На рис. 2.5 показано ближайшее атомное окружение межузельной гантели в монокристалле в случае однородной деформации чистого сдвига без индуцированной деформации ((a), (c)) и с индуцированной деформацией, которая выглядит как дополнительный поворот пары гантельных атомов ((b), (d)).

Для того, чтобы вычислить тензор упругой поляризуемости с помощью уравнения (2.4), необходимо знать тензор индуцированных напряжений, который можно определить как $\sigma_{kl}^{ind} = \sigma_{kl}^{initial} - \sigma_{kl}^{relaxed}$, где $\sigma_{kl}^{initial}$ - тензор напряжений при однородной деформации без структурной релаксации (рис. 2.5 (a) и (c)) и $\sigma_{kl}^{relaxed}$ - тензор напряжений после структурной релаксации без изменений геометрии модельной системы (рис. 2.5 (b) и (d)). В случае монокристалла, тензоры $\sigma_{kl}^{initial}$ и $\sigma_{kl}^{relaxed}$ могут быть рассчитаны следующим образом. Во-первых, создается идеальная кристаллическая решетка с одиночным дефектом, например, гантелью $\langle 010 \rangle$. Затем выполняется релаксация структуры, допускающая изменение объема. Полученная структура подвергается чистому сдвигу на 1% (т. е. в упругом режиме) без

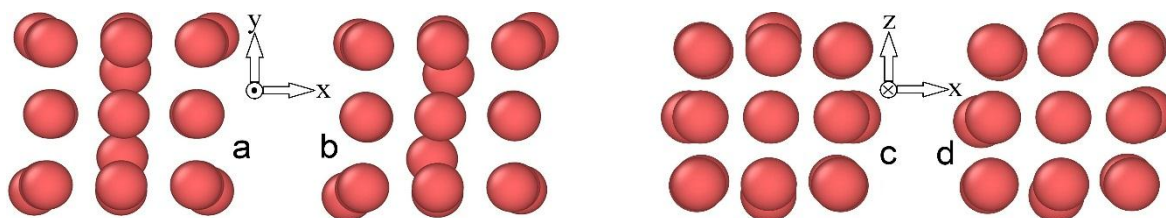


Рис. 2.5. Однородная деформация при чистом сдвиге без ((a), (c)) и с ((b), (d)) индуцированной деформацией вблизи межузельной гантели в компьютерной модели алюминия.

релаксации положения атомов. Результат этого сдвига приведен на рис. 2.5 ((a) и (c)). Тензор $\sigma_{kl}^{initial}$ соответствует такой однородно деформированной структуре. Далее осуществляется релаксация этой структуры без изменения геометрических размеров. В результате происходят некоторые дополнительные изменения в положениях атомов (рис. 2.5 (b) и (d)), которые мы называли индуцированными (неоднородными) смещениями. Компоненты тензора напряжений вычислялись с использованием встроенного алгоритма LAMMPS [116].

Колебательная плотность состояний (vibrational density of states, VDoS) рассчитывалась как квадрат модуля Фурье-преобразования автокорреляционной функции скорости атомов [117], т.е.

$$VDoS(\omega) = \left| \int e^{-i\omega t} \frac{\langle v(t)v(0) \rangle}{\langle v(0)v(0) \rangle} dt \right|^2, \quad (2.7)$$

где $v(t)$, $v(0)$ – скорости атомов, ω – частота, $\frac{\langle v(t)v(0) \rangle}{\langle v(0)v(0) \rangle}$ – нормированная усредненная автокорреляционная функция скорости. Поскольку температура модельной системы составляла 0 К, для вычисления локальной колебательной плотности состояний с помощью уравнения (2.7) дефектному атому была задана определенная начальная скорость. Это оказывает слабое воздействие на систему и поэтому она в первом приближении сохраняет равновесное состояние.

На рис. 2.6 показаны функции радиального распределения (RDF) для жидкого и аморфного алюминия. Для жидкого состояния наблюдается хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными [118] данными. Функция радиального распределения аморфного алюминия показывает характерное расщепление второго пика, что свойственно аморфным металлам [119].

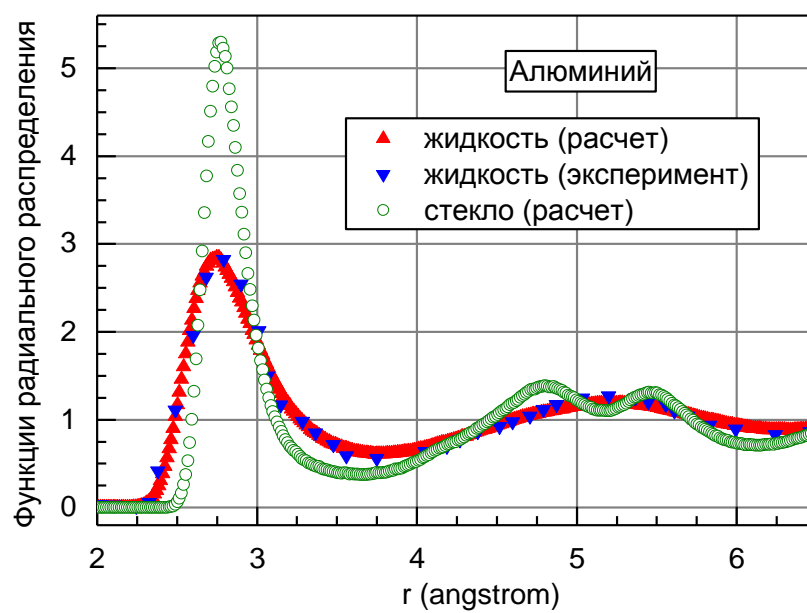


Рис. 2.6. Функции радиального распределения для алюминия в жидком и аморфном состояниях. Экспериментальные данные для жидкого алюминия взяты из работы [118].

Глава III. Экспериментальные свидетельства тепловой генерации межузельных дефектов в металлических кристаллах вблизи температуры плавления

Межузельная теория не только дает последовательную интерпретацию многочисленных релаксационных явлений в равновесных и переохлажденных жидкостях и металлических стеклах, но и связывает тепловые эффекты в стекле со сдвиговой упругостью материнского кристалла [5, 6]. Представленные в настоящей работе эксперименты направлены на подтверждение базисных идей МТ, которые изложены в § 1.1. Плавление металлических кристаллов в рамках этой теории происходит в результате лавинообразной тепловой генерации межузельных гантелей. Из-за высокой податливости межузельных гантелей к внешнему сдвиговому напряжению их концентрация может быть определена с помощью прецизионных измерений модуля сдвига. В настоящей главе диссертации показано, что концентрация межузельных гантелей в области предплавильных температур довольно велика, в соответствии с представлениями МТ о межузельном механизме плавления.

3.1. Предплавильная генерация межузельных дефектов в монокристаллическом алюминии

3.1.1. Экспериментальное исследование диаэластического эффекта в монокристаллическом алюминии

На рис. 3.1 показана типичная температурная зависимость модуля сдвига C_{44} монокристалла алюминия. Видно, что C_{44} плавно уменьшается при повышении температуры, а при приближении к температуре плавления T_m падение модуля сдвига значительно возрастает (см. вставку на рис. 3.1).

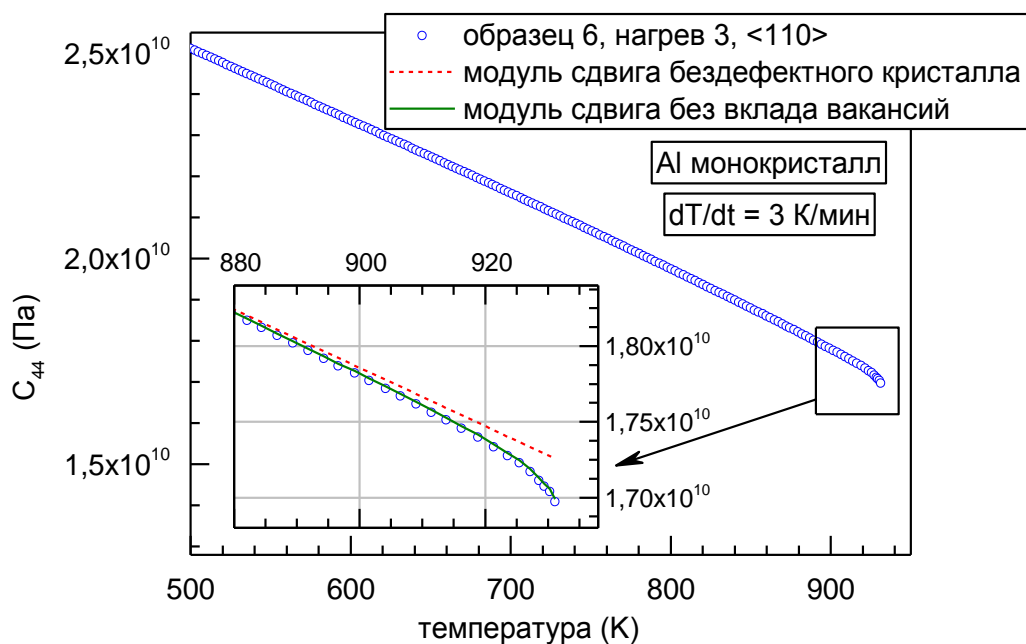


Рис. 3.1. Температурные зависимости модуля сдвига C_{44} монокристалла Al. На вставке показана высокотемпературная часть данных в увеличенном масштабе. Сплошной линией обозначена температурная зависимость модуля сдвига $C_{44}^{vf}(T)$ без вклада вакансий, а пунктирной - обозначена температурная зависимость модуля сдвига $C_{44}^{df}(T)$ кристалла без точечных дефектов [11].

Последняя точка данных в этом измерении соответствует температуре, равной 931.1 К, что на 2.4 К ниже температуры плавления T_m .

Следует отметить, что всего было выполнено около 70 измерений на 15 различных образцах. Для дальнейшего анализа было выбрано 5 измерений, отображающих самые гладкие $C_{44}(T)$ - кривые до температур близких к T_m . Соответствующий выбор обусловлен тем, что приведенный ниже анализ весьма чувствителен к качеству $C_{44}(T)$ - кривых. Небольшие неровности $C_{44}(T)$ - кривых (в основном из-за качества резонансной кривой и/или ее изменения при нагреве) приводят к большому разбросу результатов анализа данных.

Основными причинами падения модуля сдвига C_{44} при нагреве являются ангармонизм межатомного потенциала, который порождает его линейное уменьшение с температурой T и свободные электроны, обеспечивающие вклад, пропорциональный T^2 [49].

Кроме того, снижение модуля сдвига может быть вызвано как вакансиями, так и межузельными дефектами (так называемый диаэластический эффект) [49]. Считается, что в металлах преобладающими точечными дефектами при предплавильных температурах являются вакансии [78]. Согласно уравнению (1.15) уменьшение модуля сдвига, обусловленное генерацией вакансий, можно оценить как $\Delta C_{44}^v = -C_{44}\beta_v c_v$. Концентрация вакансий в Al, определенная экспериментально из дилатометрических измерений и измерений удельного сопротивления, хорошо описывается в широком температурном диапазоне формулой Зигеля [120]

$$c_v = \exp \frac{TS_{1v}^f - H_{1v}^f}{k_B T} + 12 \exp \frac{2S_{1v}^f - S_{2v}^b}{k_B} \exp \frac{H_{2v}^b - 2H_{1v}^f}{k_B T}. \quad (3.1)$$

Здесь S_{1v}^f и H_{1v}^f – энтропия и энтальпия формирования моновакансий, соответственно, S_{2v}^b и H_{2v}^b – энтропия и энтальпия связи вакансий. Для алюминия, $H_{1v}^f = 0.66$ эВ, $S_{1v}^f = 0.7k_B$, $H_{2v}^b = 0.28$ эВ и $S_{2v}^b = -1.2k_B$ [120]. Используя приведенные выше параметры и сдвиговую восприимчивость для вакансий $\beta_v = 2$ [49], можно определить модуль сдвига без вклада вакансий как $C_{44}^{vf} = C_{44} - \Delta C_{44}^v$. Эта величина показана сплошной линией на вставке рис. 3.1. Видно, что C_{44}^{vf} очень близок к экспериментальному модулю сдвига C_{44} , т.е. вклад вакансий в модуль сдвига очень мал.

В связи с этим возникает вопрос о влиянии межузельных дефектов на модуль сдвига. МТ утверждает, что плавление кристаллов связано с термоактивированным ростом межузельных дефектов в гантельной конфигурации.

С учетом ангармонизма и вклада свободных электронов, модуль сдвига кристалла, свободного от точечных дефектов (при комнатной температуре и выше), должен описываться полиномом второй степени [49, 87],

$$C_{44}^{df}(T) = C_{44}^0(1 - \alpha_1 T - \alpha_2 T^2), \quad (3.2)$$

где α_1 , α_2 и C_{44}^0 – константы. Это уравнение показывает, что если кристалл свободен от точечных дефектов, то вторая производная C_{44} должна быть

константой, независимой от температуры. Высокое качество полученных данных позволило нам вычислить вторую производную от модуля сдвига. Было обнаружено, что резкое падение $d^2C_{44}^{vf}/dT^2$ начинается около 900 К, как показано на рис. 3.2. Исходя из этого, высокотемпературный предел существования бездефектного кристалла можно принять равным 850 К. Чтобы полностью избежать влияния квантовых эффектов на модуль сдвига, соответствующий низкотемпературный предел должен быть взят выше температуры Дебая (430 К [103]). Соответственно, в качестве этого предела была выбрана температура 500 К. В температурном диапазоне $500\text{ К} \leq T \leq 850\text{ К}$ производная $d^2C_{44}^{vf}/dT^2$ действительно постоянна с хорошей точностью, как показано на вставке рис. 3.2.

Параметры C_{44}^0 , α_1 и α_2 в уравнении (3.2) определялись в температурном диапазоне $500\text{ К} \leq T \leq 850\text{ К}$ путем применения метода наименьших квадратов. Например, для образца 6 было получено, что $C_{44}^0 = 3.291 \times 10^{10}$ Па, $\alpha_1 = 4.324 \times 10^{-4}\text{ К}^{-1}$ и $\alpha_2 = 8.414 \times 10^{-8}\text{ К}^{-2}$ [11].

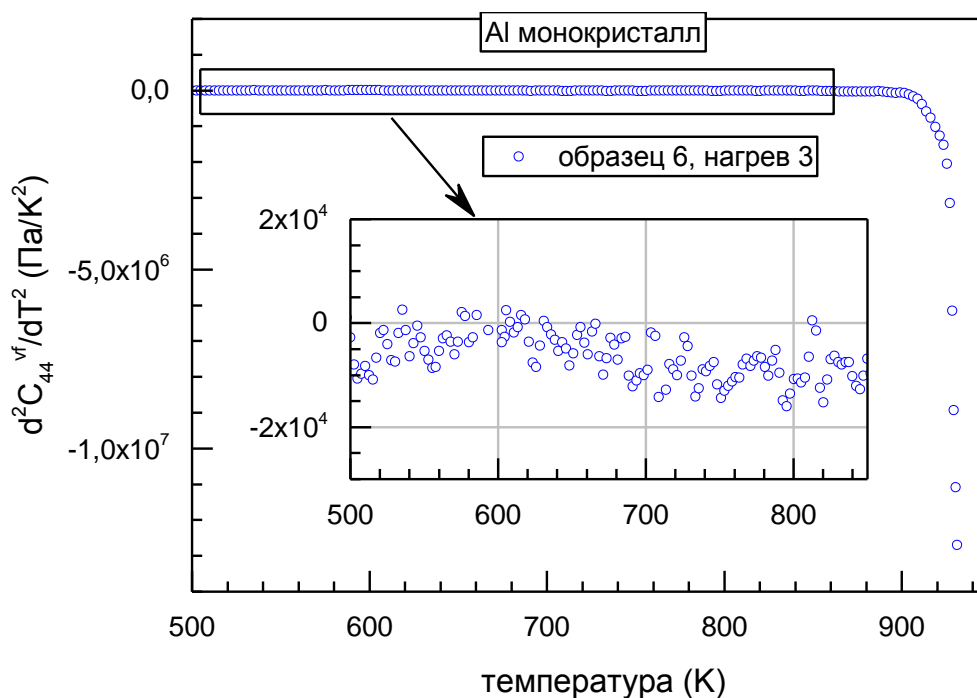


Рис. 3.2. Температурная зависимость второй производной модуля сдвига. Резкое падение $d^2C_{44}^{vf}/dT^2$ при температуре около 900 К обусловлено тепловой генерацией межузельных дефектов [11].

Температурная зависимость C_{44}^{df} для бездефектного кристалла показана пунктирной линией на вставке рис. 3.1. Видно, что уменьшение модуля сдвига в результате генерации межузельных гантелей становится значительным при температурах $T > 900$ К.

На рис. 3.3 показано отношение экспериментального модуля сдвига C_{44} к величине C_{44}^0 в зависимости от температуры. Для сравнения на рис. 3.3 представлены также данные, полученные Гордоном и Гранато [49]. Видно, что существует хорошее соответствие между этими двумя наборами данных, однако наши измерения обеспечивают значительно более высокую плотность точек и лучшую точность данных. Это особенно заметно в области температур чуть ниже T_m , а именно этот интервал представляет наибольший интерес. Следует также отметить, что данные Гордона и Гранато [49] при высоких температурах немного выше данных, полученных в настоящем исследовании. Возможно, это связано с тем, что тепловое расширение образца не учитывалось в работе [49].

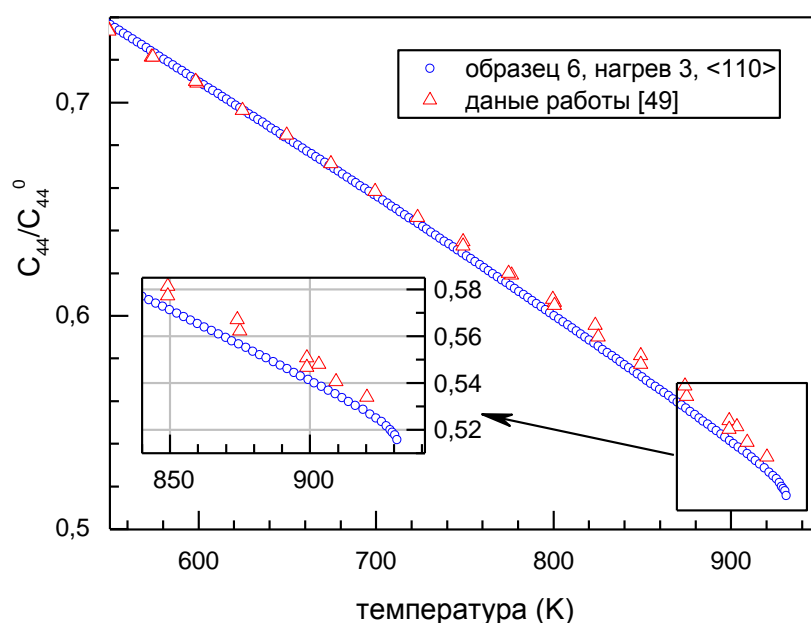


Рис. 3.3. Сравнение измерений модуля сдвига, полученных в настоящем исследовании и выполненных Гордоном и Гранато [49]. На вставке показана высокотемпературная часть данных в увеличенном масштабе [11].

Таким образом, с помощью прецизионных измерений модуля сдвига, выполненных в настоящем исследовании, мы обнаружили диаэластический эффект, обусловленный генерацией межузельных дефектов.

3.1.2. Определение концентрации межузельных дефектов в монокристаллическом алюминии

Чтобы показать наличие или отсутствие межузельных дефектов, необходимо выделить их вклад в модуль сдвига. Для этого достаточно вычислить величину $\Delta C_{44}/C_{44} = (C_{44}^{vf} - C_{44}^{df})/C_{44}$, где C_{44} - экспериментальный модуль сдвига, C_{44}^{vf} - модуль сдвига без вклада вакансий и C_{44}^{df} - модуль сдвига бездефектного кристалла (см. выше п. 3.1.1). Результат расчета показан на рис. 3.4 для пяти нагревов на двух разных образцах. Видно, что выше 900 К наблюдается существенное снижение модуля сдвига, обусловленное генерацией межузельных дефектов. Это снижение (диаэластический эффект) достигает величины -1.5 % при максимальной температуре измерения, равной 931 К. На рис. 3.4 также показано, что диаэластический эффект значительнее для образцов с ориентацией $\langle 110 \rangle$. Это может быть связано с тем, что межузлия представляют собой тетрагональные дефекты, которые по-разному ориентированы относительно приложенного сдвигового напряжения для вышеуказанных ориентаций образцов. Для сравнения на рис. 3.4. сплошной линией представлен вклад в относительное изменение модуля сдвига за счет генерации вакансий, рассчитанный как $\Delta C_{44}^v/C_{44} = -\beta_v c_v$ с $\beta_v = 2$ и концентрацией вакансий c_v , вычисленной по формуле Зигеля (3.1). Видно, что вакансии дают небольшой вклад в модуль сдвига по сравнению с межузельными дефектами.

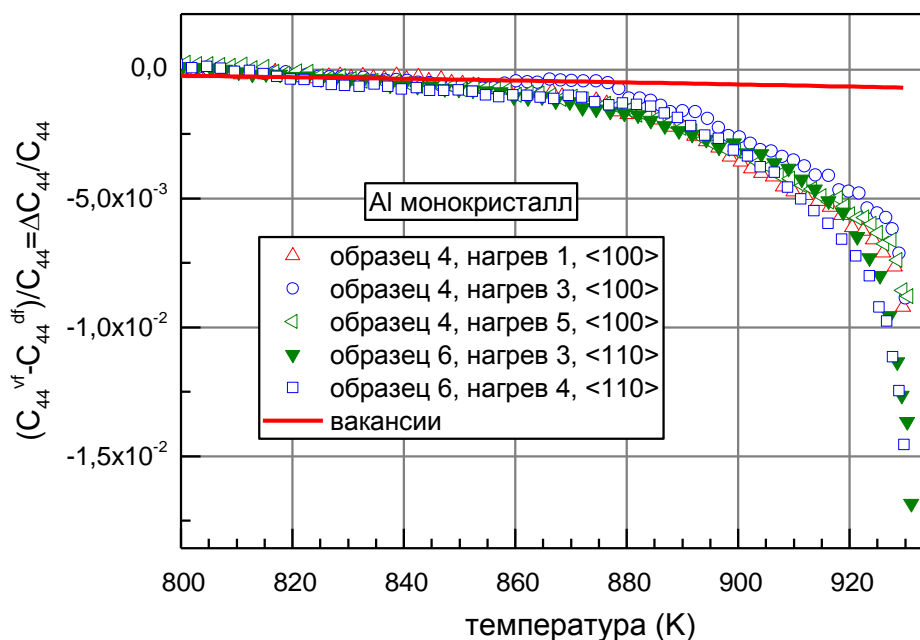


Рис. 3.4. Диаэластический эффект, обусловленный генерацией межузельных дефектов (различные символы) и вакансий (сплошная линия) [11].

Обнаруженный диаэластический эффект, обусловленный генерацией межузельных дефектов, может быть определен как $\Delta C_{44}/C_{44} \approx -\beta_i c_i$. Однако необходимо учитывать, что литературные данные по концентрации вакансий при температурах выше 700 К были получены в предположении, что межузельные дефекты отсутствуют. Фактически, величина диаэластического эффекта зависит как от концентрации вакансий, так и от концентрации межузельных дефектов, т.е. $\frac{\Delta l}{l} - \frac{\Delta a}{a} = (c_v - c_i)/3$, где $\frac{\Delta l}{l}$ - относительное изменение длины образца и $\frac{\Delta a}{a}$ - соответствующее изменение параметра решетки (подробнее см. [50]). Вычитание вклада вакансий в диаэластическом эффекте, используя соотношение (3.1), немного увеличивает возможный вклад межузельных дефектов на величину, пропорциональную $\beta_v c_i$. Поэтому, чтобы правильно оценить вклад межузельных дефектов, следует использовать формулу

$$\Delta C_{44}/C_{44} \approx -(\beta_i + \beta_v)c_i. \quad (3.3)$$

Однако, поскольку $\beta_i \gg \beta_v$ (для алюминия значение β_i на порядок превосходит β_v), это слабо влияет на конечный результат.

Другим важным моментом является то, что сдвиговая восприимчивость для $\langle 100 \rangle$ - и $\langle 110 \rangle$ - ориентированных образцов может быть разной, как следует из данных рис. 3.4. Предположение о том, что сдвиговая восприимчивость может зависеть от ориентации образцов, было проверено с помощью молекулярно-динамического (МД) моделирования (см. ниже). В результате было обнаружено, что сдвиговая восприимчивость для $\langle 100 \rangle$ -ориентированных образцов $\beta_i = 22.9$, а для ориентации $\langle 110 \rangle$ эта величина в 1,5 раза больше, $\beta_i = 34.1$ [11]. Поэтому была вычислена концентрация межузельных дефектов c_i , используя уравнение (3.3) с $\beta_i = 25$ для $\langle 100 \rangle$ - (это экспериментальное значение согласуется с ошибкой в нашем МД вычислении) и $\beta_i = 34.1$ для $\langle 110 \rangle$ - ориентированных образцов (какие-либо экспериментальные данные для этого случая отсутствуют). Для вакансий было принято значение $\beta_v = 2$.

На рис. 3.5 приведены результаты расчета концентрации межузельных

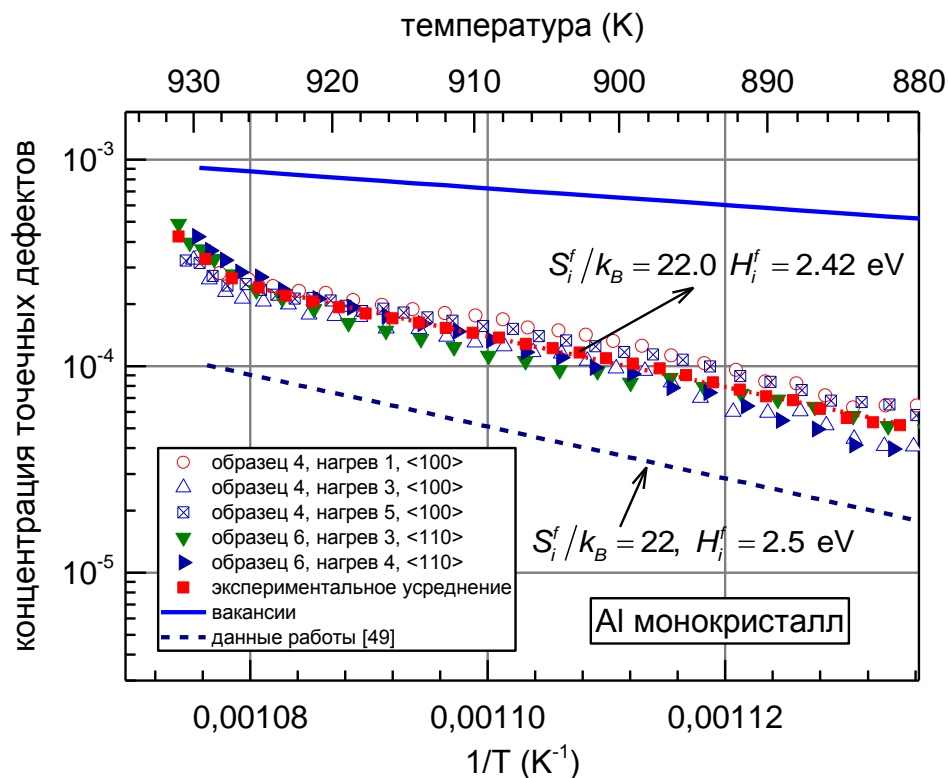


Рис. 3.5. Концентрация точечных дефектов в монокристалле алюминия в зависимости от обратной температуры [11].

дефектов, полученные на основе измерений модуля сдвига для двух образцов, а также усредненная по всем измерениям (красные квадраты) концентрация межузельных дефектов в зависимости от обратной температуры. Усредненная концентрация межузельных дефектов в диапазоне 880-925 К соответствует соотношению Аррениуса с энтропией формирования $S_i^f/k_B \approx 22.0 \pm 0.4$ и энтальпией формирования $H_i^f \approx 2.42 \pm 0.03$ эВ [11]. Последнее значение очень близко к оценке, полученной Гордоном и Гранато [49] (2.5 эВ).

На рис. 3.5 также приведена концентрация вакансий c_v , рассчитанная с помощью уравнения Зигеля (3.1), а также концентрация межузельных дефектов, вычисленная на основе данных H_i^f и S_i^f/k_B , полученных Гордоном и Гранато [49]. Видно, во-первых, что концентрация вакансий всегда в несколько раз превышает концентрацию межузельных дефектов, хотя последняя быстро приближается к c_v выше 925 К. В целом, это согласуется с результатом эксперимента Симмонса и Балуффи [80], показывающим, что концентрация вакансий должна быть в несколько раз больше. Отметим, что в настоящем исследовании фактическая концентрация вакансий больше из-за межузельных дефектов, чем c_v , полученная из дилатометрических измерений и измерений параметров решетки [80, 120].

Во-вторых, на рис. 3.5 показано, что концентрация межузельных дефектов, рассчитанная Гордоном и Гранато [49], примерно в два раза меньше, чем полученная в нашем исследовании. Возможно это связано с более высокой точностью нашего эксперимента и тем фактом, что тепловое расширение образца не учитывалось в эксперименте Гордона и Гранато.

Из рис. 3.5 видно, что c_i при высоких температурах (выше 925 К) быстро увеличивается, при этом возникает вопрос: какова энергия Гиббса формирования межузельных дефектов? С учетом уравнения (1.14) свободную энергию Гиббса формирования межузельных дефектов можно оценить как $G_i^f = -k_B T \ln c_i$. Результат расчета представлен на рис. 3.6, который показывает уменьшение G_i^f с температурой и демонстрирует четкую

тенденцию ее быстрого падения вблизи T_m . Снижение G_i^f можно объяснить высокой энтропией формирования межузельных дефектов, которая увеличивает произведение TS_i^f (см. уравнение (1.14)) и, следовательно, уменьшает G_i^f . Падение G_i^f вблизи температуры плавления также может быть связано с взаимодействием межузельных дефектов при высоких концентрациях, что уменьшает их энтальпию формирования, как предполагается МТ [3] и подтверждается расчетами МД моделирования [51, 94]. Отметим, что вычисления свободной энергии Гиббса формирования вакансий в Al, согласно теории функционала плотности, дают значение $G_v^f = 0.56$ эВ чуть ниже T_m [121], что ненамного меньше свободной энергии Гиббса формирования межузельных дефектов $G_i^f = 0.62$ эВ [11]. Это согласуется с выводом о том, что концентрация межузельных дефектов, полученная в нашем исследовании, чуть меньше, чем концентрация вакансий вблизи T_m (рис. 3.5).

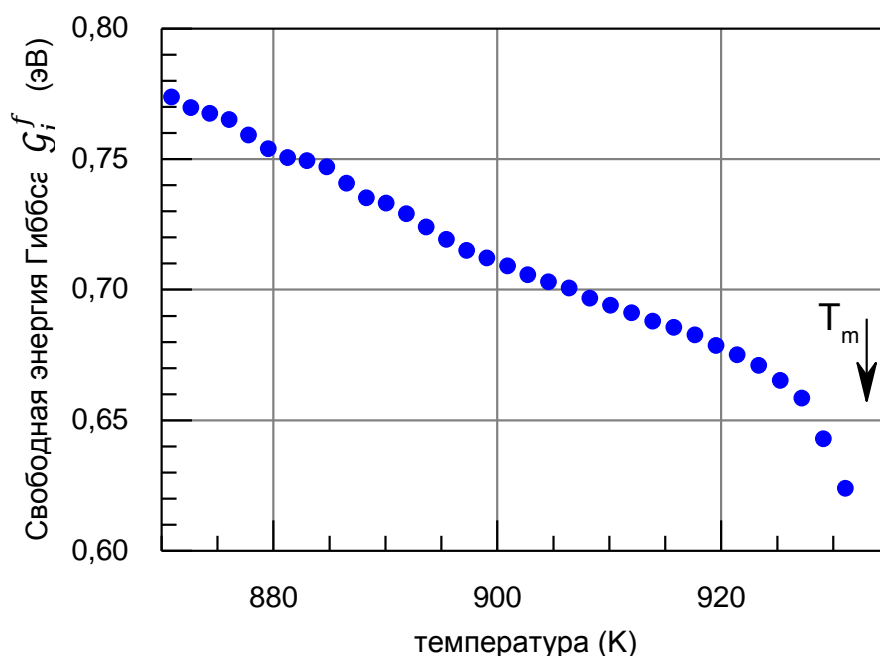


Рис. 3.6. Температурная зависимость свободной энергии Гиббса формирования межузельных дефектов. Стрелкой показана температура плавления [11].

Таким образом, нами обнаружены явные свидетельства быстрого увеличения концентрации межузельных дефектов по мере приближения к T_m , что обусловлено уменьшением их энергии Гиббса. Этот результат является важным свидетельством справедливости межузельной теории.

3.1.3. Расчет сдвиговой восприимчивости и концентрации межузельных дефектов в компьютерной модели монокристаллического алюминия

Сравним полученные экспериментальные данные с результатами нашего молекулярно-динамического моделирования. Для модельной системы было установлено, что при $T = 0$ К энтальпия формирования вакансий $H_v^f = 0.67$ эВ, а энтальпия формирования межузельных дефектов $H_i^f = 2.27$ эВ [11]. Первое значение практически совпадает с экспериментальными данными [120], а второе примерно на 10% меньше, чем $H_i^f = 2.42$ эВ, полученная из усредненных данных c_i , показанных на рис. 3.5.

Методом молекулярной динамики была рассчитана зависимость модуля сдвига от концентрации дефектов (вакансий и межузельных гантелей) в случае $\langle 110 \rangle$ - и $\langle 100 \rangle$ - ориентированных образцов. На рис. 3.7 представлен нормированный модуль сдвига C_{44}/C_{44}^{df} как функция концентрации точечных дефектов c . Видно, что как вакансии, так и межузельные дефекты приводят к линейному уменьшению модуля сдвига, но для межузельных дефектов эта зависимость намного сильнее, в соответствии с ожиданиями, рассмотренными выше. Диаэластический эффект характеризуется сдвиговой восприимчивостью $\beta = -\frac{1}{C_{44}} \frac{dC_{44}}{dc}$. Из рис. 3.7 следует, что для вакансий $\beta_v = 2.2 \pm 0.1$ и она не зависит от ориентации образцов. С другой стороны, для межузельных дефектов $\beta_i = 34.1 \pm 0.5$ и 22.9 ± 0.4 для $\langle 110 \rangle$ - и $\langle 100 \rangle$ - ориентированных образцов, соответственно. Сравнивая эти величины с экспериментальными значениями, $\beta_i = 25 \pm 2$ (для $\langle 100 \rangle$ ориентации) и $\beta_v = 2$ [49], можно сделать вывод, что наше МД моделирование дает

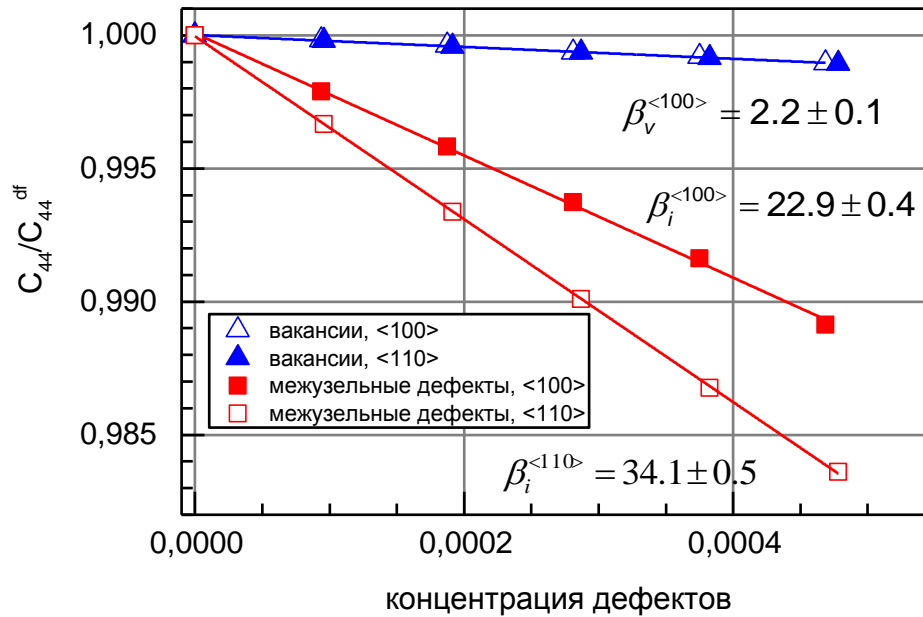


Рис. 3.7. Нормированный модуль сдвига в зависимости от концентрации вакансий и межузельных дефектов, определенный для $\langle 110 \rangle$ - и $\langle 100 \rangle$ - ориентированных образцов в МД моделировании. Указаны соответствующие сдвиговые восприимчивости [11].

практически такую же сдвиговую восприимчивость для вакансий и в пределах погрешности согласуется с экспериментальной сдвиговой восприимчивостью для межузельных дефектов.

С помощью компьютерного моделирования нами была определена температурная зависимость концентрации межузельных дефектов, которая показана на рис. 3.8 в сравнении с усредненными экспериментальными данными c_i , взятыми из рис. 3.5. Температура плавления модельной системы несколько меньше (898 К), чем T_m алюминия, что приводит к горизонтальному смещению c_i -кривых. Обычно это связано с периодическими граничными условиями, которые с точки зрения фононного спектра приводят к образованию «квази-зерен» с характерным размером около 16 нм, предотвращающих распространение колебаний с большими длинами волн.

Из рис. 3.8 видно, что МД моделирование дает концентрацию межузельных дефектов c_i довольно близкую к экспериментальным значениям. Энтропия формирования межузельных дефектов S_i^f/k_B была определена как

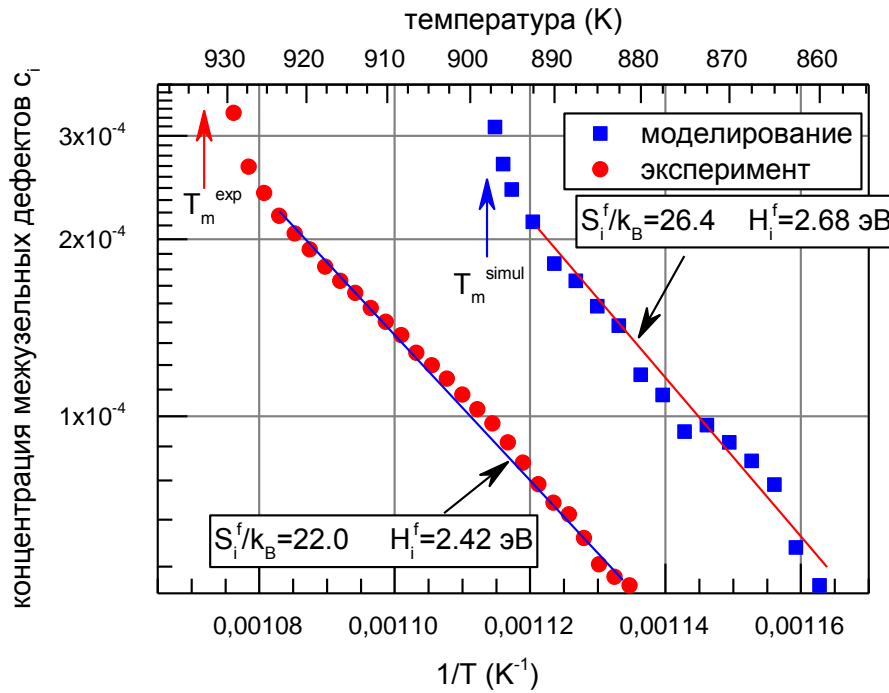


Рис. 3.8. Концентрация межузельных дефектов, полученная из измерений модуля сдвига и МД моделирования, как функция обратной температуры. Показаны экспериментальная температура плавления T_m^{exp} и температура плавления МД моделирования T_m^{simul} [11].

26.4 ± 1.4 , тогда как энтальпия формирования $H_i^f = 2.68 \pm 0.10$ эВ, что близко к экспериментальным S_i^f и H_i^f - значениям (рис. 3.8). Отметим также, что моделирование воспроизводит тенденцию быстрого увеличения концентрации при приближении к температуре плавления. С учетом вышеизложенного, можно сделать вывод о том, что результаты компьютерного моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными в нашем исследовании.

3.2. Предплавильная генерация межузельных дефектов в поликристаллическом индии

Гипотеза МТ о связи плавления металлических кристаллов с генерацией межузельных дефектов требует дальнейшей проверки. С этой целью, помимо

исследований монокристаллического алюминия, было проведено изучение поликристаллического индия.

На рис. 3.9 показана температурная зависимость модуля сдвига одного из исследованных образцов (всего было исследовано три образца) поликристалла индия (данные для других образцов вполне аналогичны) совместно с литературными данными для монокристалла [105], усредненными по Ройсу (именно это усреднение наиболее оптимально соответствует использованной схеме измерений, форме образцов и соотношению между их толщиной и размером зерен) согласно уравнению [122]:

$$\frac{15}{G_R} = \frac{18K_V + C_{33}}{C^2} + \frac{6}{C_{11} - C_{12}} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}}, \quad (3.8)$$

где $9K_V = 2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}$, $C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2$. Величины C_{kl} в формуле (3.8) являются модулями упругости монокристаллического индия и были взяты из работы [105]. Рис. 3.9 показывает, что в области на 10-15 К ниже T_m возникает диаэластический эффект – модуль сдвига начинает

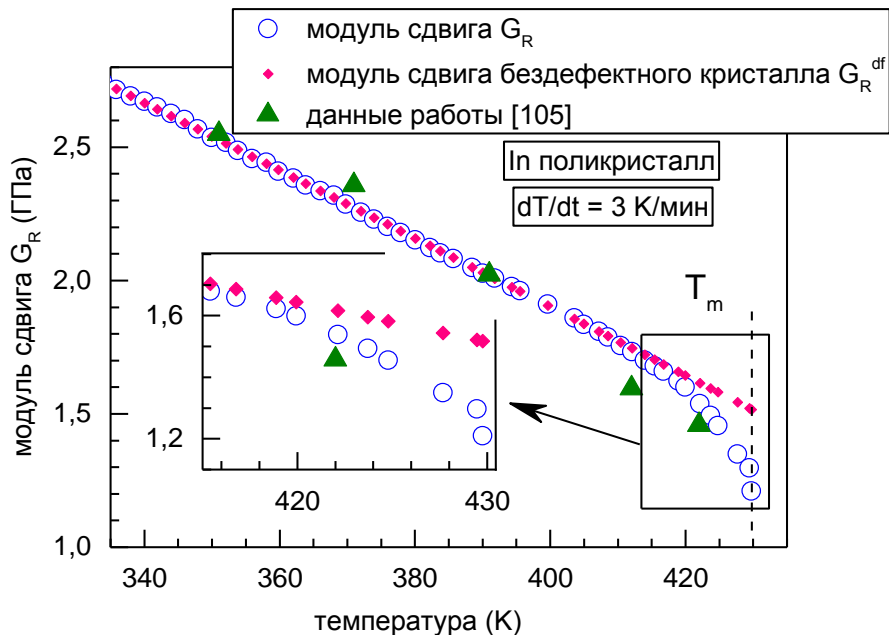


Рис. 3.9. Температурные зависимости модуля сдвига G_R поликристаллического индия по данным настоящего исследования (а) и по данным работы [105] для монокристалла, усредненным по Ройсу (б). (в) – Ожидаемая зависимость $G_R(T)$ для поликристалла, не содержащего точечных дефектов. На вставке показана высокотемпературная часть данных в увеличенном масштабе [12].

снижаться быстрее, чем предполагает его чисто ангармоническое уменьшение с температурой.

Для оценки концентрации межузельных дефектов c_i по формуле (3.3) необходимо знать относительное изменение модуля сдвига $\Delta G_R/G_R$, для чего, в свою очередь, необходимо оценить модуль сдвига поликристалла G_R^{df} , не содержащего точечных дефектов. Для этого был использован метод, апробированный в работе [11] для монокристалла алюминия (см. выше). Экспериментальная зависимость $G_R(T)$ (см. рис. 3.9) была аппроксимирована полиномом второго порядка в интервале температур от 310 до 410 К, в котором вторая производная модуля сдвига по температуре близка к константе. В этом интервале концентрация дефектов еще достаточно мала и дает пренебрежимо малый вклад в снижение модуля сдвига с ростом температуры. Полученная кривая $G_R^{df} = (6.713 - 0.0111T - 2.164 \times 10^{-6}T^2)$ ГПа (T – абсолютная температура) показана на рис. 3.9. Концентрация вакансий c_v была вычислена как

$$c_v = \exp(S_v^f/k_B)\exp(-\frac{H_v^f}{k_B T}), \quad (3.9)$$

где энтропия формирования $S_v^f/k_B = 3.95$ и энтальпия формирования $H_v^f = 0.425$ эВ были взяты из работы [123], k_B – постоянная Больцмана.

Изложенное позволяет рассчитать полный диаэластический эффект $(G_R - G_R^{df})/G_R^{df}$ и его составляющие, обусловленные вакансиями и межузельными дефектами. Вклад межузельных дефектов определялся, как разница между полным диаэластическим эффектом и вкладом вакансий. Соответствующие результаты показаны на рис. 3.10, из которого следует, что диаэластический эффект начинает быстро расти при температуре $T > 420$ К, а его значение достигает -20 % вблизи T_m .

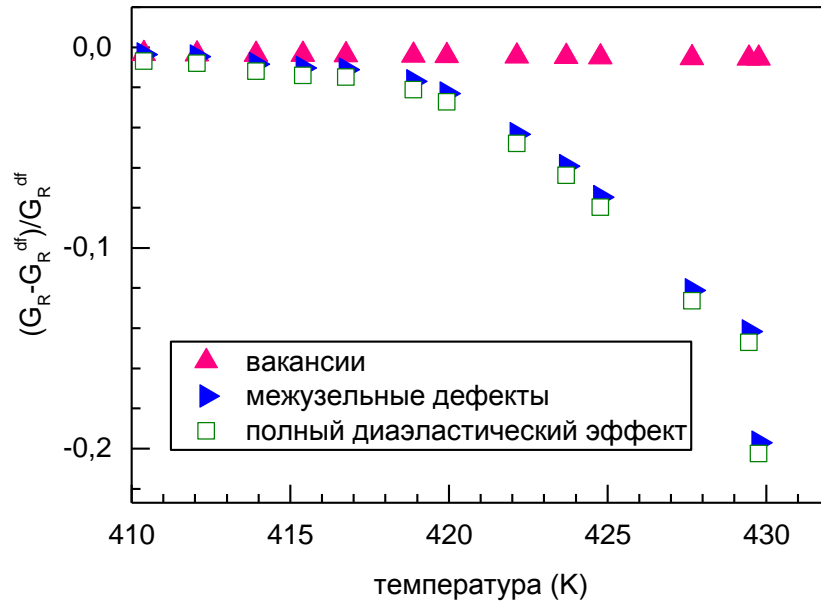


Рис. 3.10. Диаэластический эффект в поликристаллическом индии и его составляющие, обусловленные вакансиями и межузельными дефектами [12].

Отметим, что вклад в диаэластический эффект могут также давать границы зерен. Однако, этот вклад представляется несущественным в силу, прежде всего, крупнозернистости исследованных образцов (см. рис. 2.3 (а) и (б)). С другой стороны, полученные результаты указывают на отсутствие релаксационных процессов, которые можно было бы связать с границами зерен. На отсутствие каких-либо релаксационных вкладов указывает величина диаэластического эффекта, не зависящая от числа термоциклов и скорости нагрева. Кроме того, расчет времени релаксации по формуле Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp[(H - TS)/k_B T]$, где τ_0 имеет порядок обратной дебаевской частоты, дает при использовании указанных выше активационных параметров для вакансий и межузельных атомов значения τ вблизи T_m , которые на 3-4 порядка меньше, чем период нагружения. Из этого следует, что изменение температуры приводит к практически мгновенному изменению концентрации межузельных атомов и вакансий до равновесных значений, так что соответствующие релаксационные процессы не должны проявляться, в соответствии с экспериментом. Об этом же свидетельствуют результаты работ [87, 124], в которых плавление легкоплавких чистых металлов (в том числе In)

изучали методом механической спектроскопии в килгерцевом диапазоне частот. Авторы установили, что, как и в наших экспериментах, диаэластический эффект в In начинает наблюдаться за 10-12 К ниже T_m , что прямо указывает на его частотную независимость.

Для расчета абсолютных значений концентрации межузельных дефектов по формуле (3.3) необходимо знать сдвиговые восприимчивости вакансий β_v и межузельных дефектов β_i . Оценка этих величин была выполнена с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной статики. Сдвиговая восприимчивость определялась по наклону линейного участка зависимости упругого модуля от концентрации дефектов. При этом сначала были рассчитаны зависимости упругих модулей монокристаллического In от концентрации дефектов, а затем выполнено усреднение по Ройсу. На рис. 3.11 показан рассчитанный модуль сдвига G_R в зависимости от концентрации дефектов, нормированный на модуль сдвига бездефектного поликристалла. Как следует из рис. 3.11, модуль G_R в обоих случаях линейно уменьшается с ростом концентрации дефектов, хотя межузельные дефекты вызывают гораздо более сильный эффект в отличие от

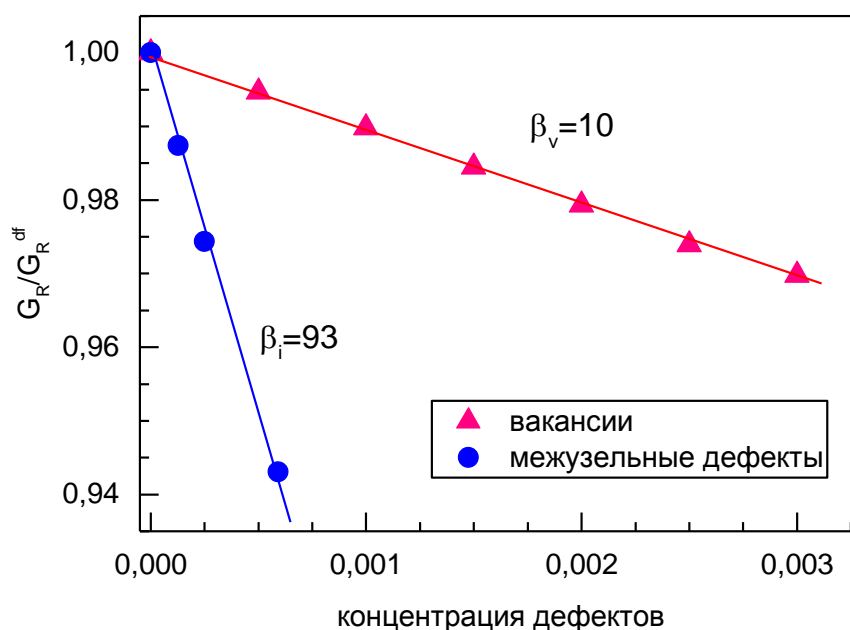


Рис. 3.11. Зависимости нормированного модуля сдвига поликристаллического индия G_R от концентраций вакансий и межузельных дефектов [12].

вакансий. По наклону полученных зависимостей были вычислены значения сдвиговой восприимчивости для вакансий $\beta_v = 10 \pm 1$ и для межузельных гантелей $\beta_i = 93 \pm 10$ [12]. Как и в случае монокристаллического Al [11], значение β_i на порядок превосходит β_v . Полученные абсолютные значения β_i примерно в 5 раз больше таковых для Al и Cu [11], что свидетельствует, по-видимому, о существенно большем ангармонизме межатомного взаимодействия в In.

На рис. 3.12 показаны температурные зависимости концентрации межузельных дефектов, рассчитанные из данных рис. 3.10 по формуле (3.3) и вакансий, определенных по формуле (3.9). Из рис. 3.12 следует, что концентрация межузельных гантелей быстро растет с температурой, так что за 8-10 К до T_m эта концентрация становится не только сопоставимой с концентрацией вакансий (как в случае монокристаллического Al [11] вблизи T_m), но даже ее превосходит. Очевидно, это связано в основном с более быстрым снижением энергии Гиббса $G^f = H^f - TS^f$ формирования

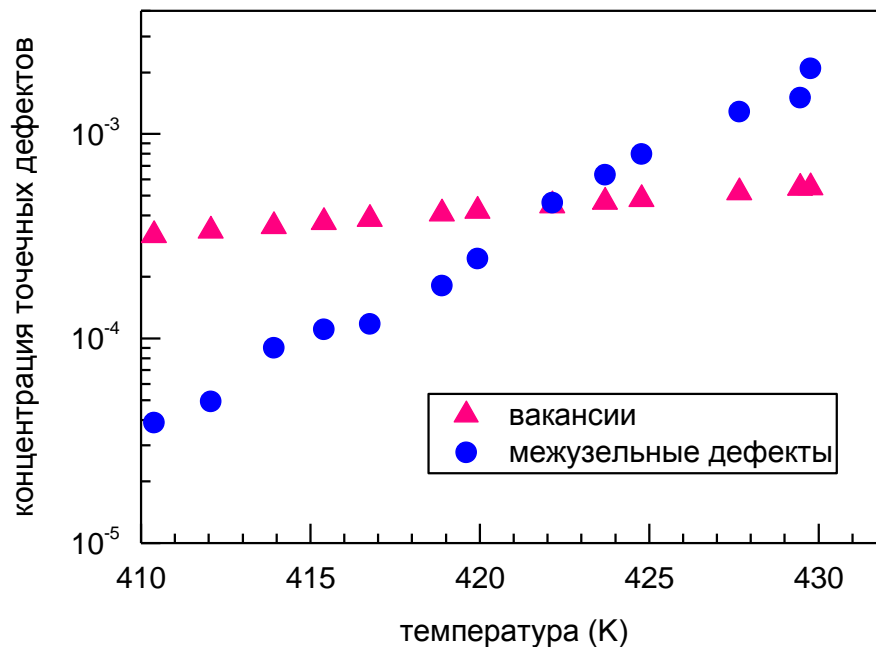


Рис. 3.12. Температурные зависимости концентраций межузельных дефектов и вакансий, рассчитанные по формулам (3.3) и (3.9), соответственно [12].

межузельных дефектов с температурой, чем в случае вакансий. Здесь одновременно играют роль два фактора.

Во-первых, энтальпия формирования межузельного дефекта согласно МТ [3] пропорциональна модулю сдвига: $H_i^f = \alpha \Omega G_R$ ($\Omega = 2.51 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ - объем, приходящийся на атом индия, $\alpha \approx 1$). Усреднение по Ройсу дает оценку нижней границы истинного значения модуля сдвига поликристалла. Расчет по этой формуле с использованием зависимости $G_R(T)$ (см. рис. 3.9) дает $H_i^f \approx 0.2$ эВ вблизи T_m . Усреднение по Фойгту [122] представляет оценку верхней границы истинного значения G , что приводит к $H_i^f \approx 0.7$ эВ. Между тем, энтальпия формирования вакансий в In вплоть до T_m лежит в интервале $H_v^f = 0.42 - 0.55$ эВ [125]. Таким образом, энтальпия формирования межузельных дефектов вблизи T_m сопоставима с таковой для вакансий или даже меньше ее. Кроме того, H_i^f может быть даже еще меньше, вследствие взаимодействия между межузельными дефектами вблизи T_m [51].

Второй фактор заключается в том, что, как известно для Al и Cu, энтропия формирования межузельных дефектов в разы или даже на порядок превышает энтропию формирования вакансий [47, 49, 11]. Поскольку этот факт, очевидно, отражает общие структурные свойства межузельных дефектов, идентичные для разных кристаллических решеток (два атома, стремящиеся занять один и тот же узел кристаллической решетки), следует ожидать, что аналогичная ситуация имеет место и в случае In. Тогда энергия Гиббса формирования межузельных дефектов при нагреве может стать меньше таковой для вакансий, и их концентрация будет превышать концентрацию вакансий, что и имеет место.

Полученные в данном параграфе результаты являются еще одним свидетельством в пользу гипотезы межузельной теории о том, что плавление кристаллов связано с интенсивной генерацией межузельных дефектов.

3.3. Вклад межузельных дефектов в предплавильный рост теплоемкости алюминия

В настоящее время надежно установленным фактом является значительный нелинейный рост теплоемкости простых металлов вблизи их температуры плавления [126-132]. Это утверждение справедливо как для легкоплавких, так и для тугоплавких металлов. На рис. 3.13 в качестве примера приведены несколько температурных зависимостей молярной теплоемкости алюминия. Несмотря на заметный разброс экспериментальных данных, связанный, по-видимому, с методиками измерения теплоемкости (например, адиабатическая [128, 130] и изотермическая [131] калориметрия) и разной степенью чистоты экспериментальных образцов, указанный рост при температурах $T > 800 \text{ K}$ виден вполне отчетливо. Природа этого роста, как неоднократно отмечалось, остается в целом невыясненной [133].

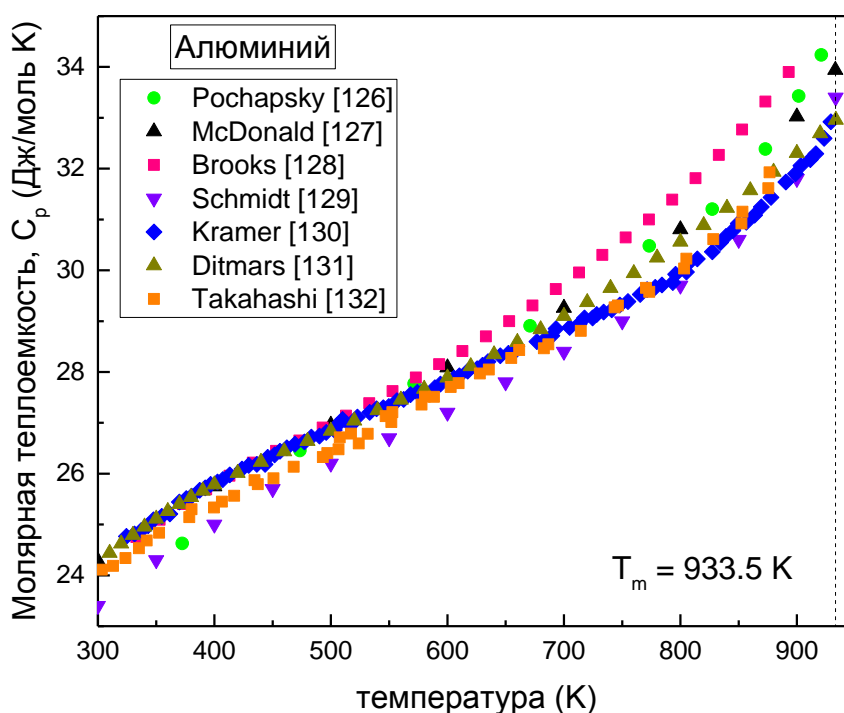


Рис. 3.13. Температурная зависимость молярной теплоемкости C_p алюминия, взятая из работ [126-132]. Пунктирной линией показана температура плавления алюминия [13].

Теплоемкость при постоянном давлении C_p можно записать как [131, 134, 135]

$$C_p = C_v + VT\gamma^2 K_T, \quad (3.10)$$

где V – молярный объем, T – абсолютная температура, γ – коэффициент объемного расширения и K_T – изотермический модуль всестороннего сжатия. Теплоемкость одноатомного металла C_v при постоянном объеме можно представить в виде суммы различных вкладов [128, 129]:

$$C_v = C^{qh} + C^{ah} + C^{el} + C^{vac} + C^{int}, \quad (3.11)$$

где C^{qh} – дебаевская теплоемкость, C^{ah} – вклад в теплоемкость, обусловленный ангармонизмом колебательного движения атомов, C^{el} – электронная теплоемкость, C^{vac} и C^{int} – вклады в теплоемкость равновесных точечных дефектов – вакансий и межузельных атомов, соответственно. Подчеркнем, что все попытки интерпретации предплавивильного нелинейного роста теплоемкости полностью игнорируют межузельные дефекты, аргументируя это слишком малой их концентрацией (см. § 1.3). Соответственно, помимо очевидных вкладов C^{qh} и C^{el} , внимание уделяется лишь вкладу, обусловленному вакансиями, и ангармоническому вкладу.

В работах [126, 128, 134] предплавивильный нелинейный рост теплоемкости связывают с ангармонизмом, так как вакансии обеспечивают лишь около 1% наблюдаемого роста теплоемкости сверх вкладов C^{ah} и C^{el} . Соответственно, делается вывод о положительном вкладе ангармонизма в теплоемкость. Наоборот, в работах [129, 136, 137] утверждается, что ангармонический вклад в теплоемкость отрицателен. С другой стороны, авторы молекулярно-динамического моделирования монокристаллического алюминия [135] делают вывод о том, что ангармонический вклад в теплоемкость также мал и не превышает нескольких процентов.

Таким образом, происхождение нелинейного роста высокотемпературной теплоемкости металлов остается предметом дискуссий. Проблема состоит в правильном учете вклада в теплоемкость равновесных

точечных дефектов и ангармонизма. Между тем, различие между этими вкладами определено не вполне четко. Некоторые авторы считают [123], что вклад, обусловленный вакансиями, не может быть отделен от ангармонического вклада. Мы предлагаем способ решения указанной проблемы путем корректного учета вклада межузельных дефектов.

Как было уже отмечено ранее (см. § 1.1), концентрацию межузельных дефектов можно отслеживать посредством прецизионных измерений модуля сдвига. Такие измерения были нами проведены на монокристаллах алюминия [11], позволившие установить, что выше ≈ 870 К начинается интенсивная генерация межузельных дефектов (см. рис. 3.5). При этом вблизи температуры плавления T_m их концентрация оказывается всего лишь в 2-3 раза меньше концентрации вакансий.

Следовательно, необходимость учета вклада межузельных дефектов в теплоемкость становится вполне очевидной. Этот вклад можно оценить в рамках МТ [138], согласно которой энтальпия межузельных дефектов H_f^{int} связана с их концентрацией n^{int} соотношением

$$dH_f^{int}/dn^{int} = \alpha\Omega G. \quad (3.12)$$

Тогда межузельные дефекты дают добавку в молярную теплоемкость, которую можно представить в виде

$$C^{int} = \alpha\Omega GN_a \frac{dn^{int}}{dT}, \quad (3.13)$$

где N_a – число Авогадро. Вклад в теплоемкость, обусловленный вакансиями, можно оценить по формуле

$$C^{vac} = H_f^{vac} N_a \frac{dn^{vac}}{dT}, \quad (3.14)$$

где H_f^{vac} – энтальпия формирования вакансий [120] и n^{vac} – концентрация вакансий.

На рис. 3.14 показаны вклады межузельных дефектов и вакансий в теплоемкость монокристалла алюминия, рассчитанные по формуле (3.13) с

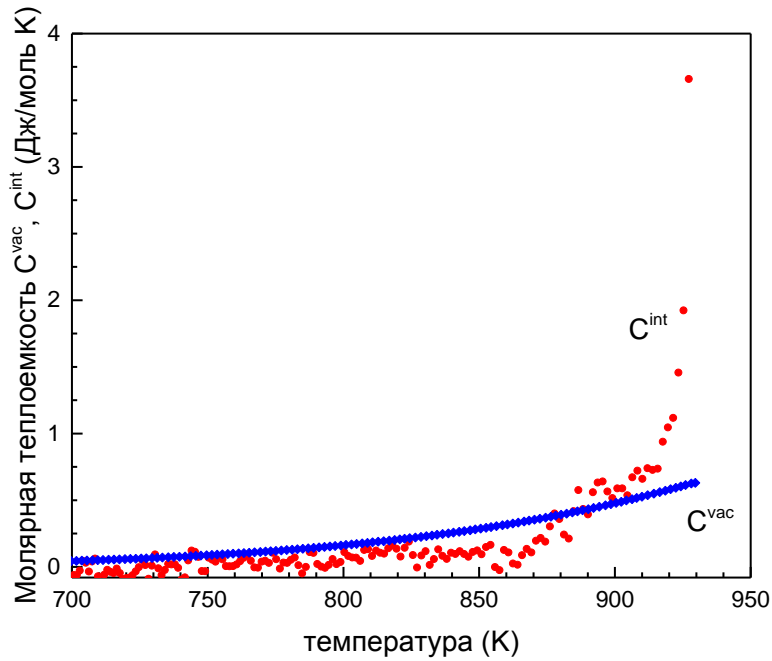


Рис. 3.14. Вклад в молярную теплоемкость алюминия от межузельных дефектов C^{int} и вакансий C^{vac} [13].

учетом температурной зависимости G [11] и по соотношению (3.14) при $H_f^{vac} = 0.67$ эВ, соответственно. Видно, что при $T > 870$ К вклад межузельных дефектов в теплоемкость резко возрастает, что связано с быстрым ростом их концентрации по мере приближения к T_m . Таким образом, пренебрежение вкладом межузельных дефектов в теплоемкость является слишком грубым приближением.

Для учета всех слагаемых в соотношении (3.11) необходимо определить ангармонический C^{ah} и электронный C^{el} вклады в теплоемкость. На рис. 3.15 показаны температурные зависимости C^{ah} и C^{el} для алюминия, взятые из разных источников [129, 137, 139, 140].

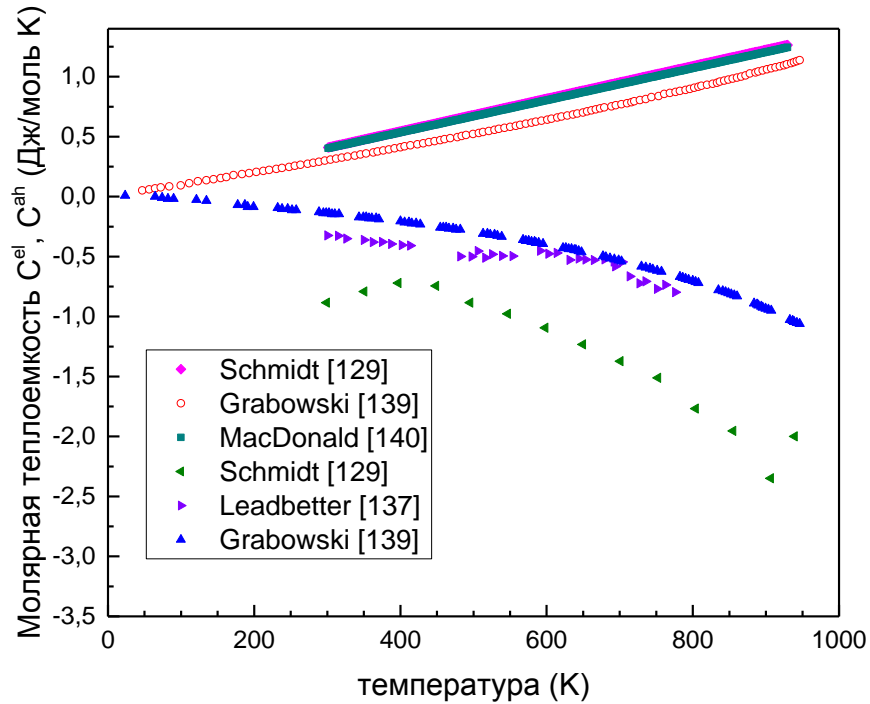


Рис. 3.15. Электронный C^{el} и ангармонический C^{ah} вклады в молярную теплоемкость алюминия [129, 137, 139, 140].

Электронная теплоемкость C^{el} зависит от температуры почти линейно так, что отрицательный ангармонический вклад C^{ah} в основном компенсируется положительным вкладом от электронных возбуждений. В дальнейших расчетах использовались более подробные и точные данные по электронному и ангармоническому вкладам в теплоемкость, представленные в работе [139].

Для расчета величины $VT\gamma^2K_T$ в формуле (3.10) использовались температурная зависимость молярного объема V , коэффициент объемного расширения γ и изотермический модуль K_T для алюминия из работ [141], [142] и [143], соответственно. На рис. 3.16 показаны экспериментальная зависимость теплоемкости от температуры (кривая 1) из работы [130] и теплоемкость, рассчитанная по формуле

$$C_p = C^{qh} + C^{ah} + C^{el} + C^{vac} + C^{int} + VT\gamma^2K_T, \quad (3.15)$$

с учетом вклада междузельных дефектов C^{int} (кривая 2). Там же приведена теплоемкость, вычисленная по формуле (3.15) без учета вклада междузельных дефектов (кривая 3). Видно, что при температурах более 850 К наблюдается

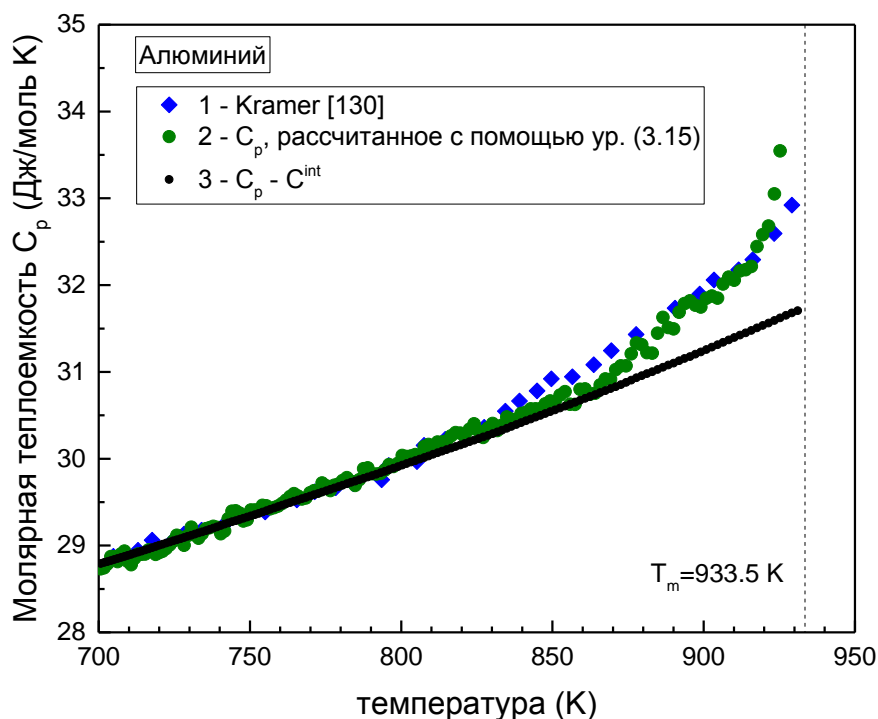


Рис. 3.16. Сравнение расчетных температурных зависимостей молярной теплоемкости алюминия (кривые 2 и 3) с литературными данными [130]. Кривые 2 и 3 получены с помощью формулы (3.15) с учетом вклада межузельных дефектов и без него, соответственно. Пунктирной линией показана температура плавления алюминия [13].

расхождение кривых 1 и 3, которое растет по мере приближения к температуре плавления T_m . Это расхождение устраняется путем учета вклада в теплоемкость от межузельных дефектов (кривая 2).

Некоторое расхождение кривых 1 и 2 непосредственно вблизи температуры плавления можно объяснить следующим образом. Ангармонический вклад в теплоемкость алюминия был взят из работы [139], вычисленный путем *ab initio* моделирования через вторую производную от свободной энергии по температуре. При этом функциональный вид свободной энергии конструировался с учетом только вакансий. При моделировании [139] использовалась система размером 500 атомов, которая представляется недостаточной для полноценного учета теплоемкости межузельных дефектов. Концентрация межузельных дефектов вблизи T_m составляет величину $\approx 10^{-4}$ (рис. 3.5), следовательно, для адекватного учета генерации межузельных дефектов и их вклада в теплоемкость, требуется модельная система не в 500

атомов (которая достаточна для моделирования вклада, обусловленного вакансиями, в теплоемкость), а система значительного большего размера – порядка 10^4 атомов. Вследствие этого, вычисление теплоемкости по формуле (3.15) со вкладом C^{ah} , взятым из работы [139], может давать завышенное в сравнении с экспериментом значение C_p вблизи T_m .

Таким образом, в рамках межузельной теории рассчитан вклад в теплоемкость от межузельных дефектов, обеспечивающий нелинейное увеличение теплоемкости вблизи температуры плавления. Полученные результаты показывают, что при анализе высокотемпературного роста теплоемкости необходимо учитывать межузельные дефекты.

Выводы по главе III

Выполнены высокоточные измерения модуля сдвига монокристаллов алюминия и крупнозернистых поликристаллов индия в диапазоне от комнатных температур до температур, близких к температуре плавления T_m . Обнаружен диаэластический эффект, вызванный тепловой генерацией точечных дефектов, причем влияние межузельных дефектов на модуль сдвига гораздо больше, чем вакансий. Величина диаэластического эффекта для индия примерно на порядок больше, чем для алюминия. На основе МТ рассчитана концентрация межузельных дефектов в алюминии и индии. Установлено, что концентрация межузельных дефектов в монокристаллах алюминия и поликристаллах индия при высоких температурах составляет $10^{-4} - 10^{-3}$, вопреки распространенному мнению о том, что межузельные дефекты не появляются в измеримых количествах в металлах посредством тепловой генерации. Быстрое увеличение концентрации межузельных дефектов вблизи температуры плавления свидетельствует о том, что межузельные дефекты играют важную роль в механизме плавления моноатомных металлических кристаллов.

Компьютерное моделирование методом молекулярной динамики и статистики позволило определить сдвиговые восприимчивости межузельных дефектов и вакансий для алюминия и индия. Для алюминия с помощью молекулярно-динамического моделирования была получена температурная зависимость концентрации межузельных дефектов, вполне сопоставимая с усредненными экспериментальными данными, полученными из измерений модуля сдвига.

На основе экспериментальных данных по температурной зависимости концентрации межузельных дефектов в рамках МТ показано, что предплавильный нелинейный рост теплоемкости алюминия обусловлен интенсивной генерацией межузельных дефектов в гантельной конфигурации. Полученные результаты являются косвенным подтверждением межузельного механизма плавления простых металлических кристаллов, как и предполагает МТ.

Выполненные в настоящей главе исследования опубликованы в работах [11-13].

Глава IV. Компьютерное моделирование межзельных дефектов в кристаллическом и некристаллическом алюминии

Согласно МТ, плавление металлических кристаллов происходит в результате быстрой генерации межзельных дефектов в гантельной конфигурации [3], которые сохраняют свою индивидуальность в расплаве и стекле, полученном закалкой расплава. Экспериментально доказанным является тот факт, что межзельные дефекты существуют в кристаллическом состоянии [49, 11]. Можно ожидать, что стеклообразное состояние, полученное быстрым охлаждением расплава содержит «дефекты», аналогичные межзельным гантелям, что в свою очередь будет являться еще одним подтверждением межзельного механизма плавления. В настоящей главе с помощью компьютерного моделирования показано, что стеклообразный алюминий, полученный закалкой расплава, содержит значительное количество «дефектов», подобных межзельным гантелям в кристаллическом состоянии. Эти «дефекты» были идентифицированы по свойствам, характерным для межзельных дефектов в кристаллической структуре.

4.1. Структурные дефекты в кристаллическом состоянии

В кристаллическом состоянии межзельные гантели имеют четкую топологическую структуру, однако после плавления эта картина исчезает, и дефекты могут быть идентифицированы только по их свойствам. Идентификация в аморфной структуре дефектов, подобных межзельным гантелям в кристалле, выполнялась путем выявления их основных свойств - высокой чувствительности к сдвиговым напряжениям, а также наличия низкочастотных и высокочастотных мод в спектре колебательной плотности состояний [3]. Разработанный нами метод идентификации межзельных

дефектов (или им подобных) основан на вычислениях тензоров диаэластической поляризуемости и диаэластической податливости, а также на вычислениях матрицы сдвиговой восприимчивости. Соответствующие расчеты были выполнены как для кристаллического, так и для аморфного состояний. Рассмотрим межузельные гантели в компьютерной модели кристаллического алюминия. Для всех тензоров использовано Фойгтовское обозначение, т.е. обозначение тензоров второго ранга использует два индекса вместо четырех, например, α_{rs} вместо α_{ijkl} [144].

Расчет тензора диаэластической поляризуемости α_{rs} по формуле (2.4) для наиболее стабильной (гантельной) конфигурации межузельного дефекта в монокристаллическом алюминии дает [14]:

$$\alpha_{rs}^{[010]} = 10^3 \times \begin{pmatrix} 0.61 & -0.14 & -0.17 & & & \\ -0.14 & 0.45 & -0.14 & & & \\ -0.17 & -0.14 & 0.61 & & & \\ & & & 0.58 & & \\ & & & & 1.28 & \\ & & & & & 0.58 \end{pmatrix} \text{ ГПа.} \quad (4.1)$$

В тензоре диаэластической поляризуемости (4.1) опущены малые и несущественные для дальнейшего обсуждения компоненты, верхним индексом [010] обозначена ориентация межузельной гантели. Видно, что тензор $\alpha_{rs}^{[010]}$ имеет тетрагональную симметрию. В кристалле количество дефектов с ориентациями [100], [010] и [001] должно быть примерно одинаковым. Таким образом, эффективное значение этого тензора может быть получено путем усреднения по трем возможным направлениям дефектов, т. е.

$$\langle \alpha_{rs}^{[010]} \rangle = 10^3 \times \begin{pmatrix} 0.56 & -0.15 & -0.15 & & & \\ -0.15 & 0.56 & -0.15 & & & \\ -0.15 & -0.15 & 0.56 & & & \\ & & & 0.83 & & \\ & & & & 0.83 & \\ & & & & & 0.83 \end{pmatrix} \text{ ГПа.} \quad (4.2)$$

Тензор в уравнении (4.2) имеет кубическую симметрию, как и следовало ожидать.

Согласно уравнению МТ, модули сдвига идеального (бездефектного) кристалла и кристалла, содержащего межузельные дефекты, связаны соотношением (1.5). Поскольку можно записать аналогичные соотношения для других модулей (C_{11} и C_{12}), то, с помощью уравнений (1.5) и (2.5) при малых концентрациях c , можно получить выражение для сдвиговой восприимчивости в матричной форме, которое связано с поляризуемостью дефектов [95],

$$(\beta_{rs}) = (\alpha_{rs})(C_{rs})^{-1}. \quad (4.3)$$

Скобки в уравнении (4.3) показывают, что компоненты матрицы сдвиговой восприимчивости равны отношению элементов матрицы диаэластической поляризуемости к элементам матрицы упругого модуля.

Вычисление матрицы сдвиговой восприимчивости с помощью уравнения (4.3) требует определения тензора упругости C_{rs} . Компоненты тензора C_{rs} определялись путем исследования упругой нагрузки модельного идеального кристалла при чистом сдвиге или растяжении. Это дает $C_{11}^{cryst} = 119.4$ ГПа, $C_{12}^{cryst} = 64.1$ ГПа и $C_{44}^{cryst} = 30.5$ ГПа. Тогда матрица безразмерной сдвиговой восприимчивости β_{rs} имеет вид [14]

$$\beta_{rs}^{[010]} = \begin{pmatrix} 5.14 & -2.34 & -2.34 & & & \\ -2.34 & 3.77 & -2.34 & & & \\ -2.34 & -2.34 & 5.14 & & & \\ & & & 18.9 & & \\ & & & & 41.9 & \\ & & & & & 18.9 \end{pmatrix}. \quad (4.4)$$

Для сравнения сдвиговой восприимчивости, заданной матрицей (4.4), с экспериментальными данными необходимо вычислить усредненное по сдвиговым компонентам значение, т.е. $\beta = \frac{1}{3}(\beta_{44} + \beta_{55} + \beta_{66}) = 26.5$ [14].

Это значение в пределах ошибки совпадает с $\beta = 27 \pm 2$, полученным из экспериментов по низкотемпературному электронному облучению алюминия, которое приводит к образованию межузельных дефектов [38]. Кроме того, полученное значение сдвиговой восприимчивости для межузельных дефектов соответствует вышеописанным результатам диссертации (см. п. 3.1.3).

Аналогичные расчеты диаэластической поляризуемости и сдвиговой восприимчивости были выполнены для вакансии. Компоненты тензора α_{rs} оказались на порядок меньше, чем для межузельной гантели [14]:

$$\alpha_{rs}^{vac} = 10^3 \times \begin{pmatrix} 0.16 & -0.03 & -0.03 & & & \\ -0.03 & 0.16 & -0.03 & & & \\ -0.03 & -0.03 & 0.16 & & & \\ & & & 0.06 & & \\ & & & & 0.06 & \\ & & & & & 0.06 \end{pmatrix} \text{ ГПа.} \quad (4.5)$$

Компоненты матрицы сдвиговой восприимчивости для вакансии тоже примерно на порядок меньше, чем для межузельной гантели [14], т.е.

$$\beta_{rs}^{vac} = \begin{pmatrix} 1.34 & -0.47 & -0.47 & & & \\ -0.47 & 1.34 & -0.47 & & & \\ -0.47 & -0.47 & 1.34 & & & \\ & & & 1.96 & & \\ & & & & 1.96 & \\ & & & & & 1.96 \end{pmatrix}. \quad (4.6)$$

Сдвиговые компоненты β_{44}^{vac} , β_{55}^{vac} и β_{66}^{vac} хорошо согласуются с известным экспериментальным значением $\beta \approx 2$ для вакансии в алюминии [49, 11].

Сравнение сдвиговых компонент β_{rs} -матриц (4.4) и (4.6) приводит к выводу о том, что межузельные дефекты вызывают на порядок большее снижение модуля сдвига, чем вакансии, что находится в полном соответствии с экспериментальными данными по алюминию [11, 38, 40]. Аналогичная

ситуация значительного влияния межузельных дефектов на модуль сдвига наблюдается и для меди [34, 36].

4.2. Структурные дефекты в твердом некристаллическом состоянии

При идентификации структурных дефектов в твердом некристаллическом состоянии возникает вопрос: что представляют собой «дефекты» в этом состоянии? Под «дефектами» мы будем понимать атомы или группы атомов, которые при малой однородной деформации испытывают значительные неоднородные смещения, превышающие некоторую характерную величину. Для идентификации дефектов необходимо принять некоторое определение минимального значения этих неоднородных смещений. Это значение было определено таким образом, чтобы обеспечить разумную концентрацию дефектов. Концентрация дефектов в аморфном состоянии была оценена двумя независимыми методами.

Во-первых, сравнивались характерные значения тензора поляризуемости кристалла, содержащего один межузельный дефект, с тензором усредненной интегральной поляризуемости стеклообразного алюминия, рассчитанным так же, как и для монокристалла. Для стекла получаем [14]

$$N^{def} < \alpha_{rs}^{glass} > = 10^3 \times \begin{pmatrix} 102 & -21.4 & -19.1 & & & \\ -21.4 & 101 & -21.4 & & & \\ -19.1 & -21.4 & 103 & & & \\ & & & 61.4 & & \\ & & & & 63.8 & \\ & & & & & 59.2 \end{pmatrix} \text{ ГПа}, \quad (4.7)$$

где N^{def} - число дефектов в стеклообразном алюминии. Небольшое отклонение матрицы в уравнении (4.7) от кубической формы связано с

неполной изотропией распределения ориентации дефектов, возникающей из-за ограниченности размера выборки.

Для монокристаллического алюминия с одним межузельным дефектом среднее значение диагональных компонент тензора поляризуемости $\langle \alpha_{rs}^{[010]} \rangle = 0.69 \times 10^3$ ГПа, а для аморфного алюминия $N^{def} \langle \alpha_{rs}^{glass} \rangle = 82.0 \times 10^3$ ГПа [14]. Концентрация дефектов в стекле была оценена как

$$c = \frac{N^{def} \langle \alpha_{rs}^{glass} \rangle}{N \langle \alpha_{rs}^{[010]} \rangle} = 0.03, \quad (4.8)$$

где N – число атомов в модельной системе. С помощью диагональных компонент тензора поляризуемости можно выполнить Фойгтовскую оценку поляризуемости для поликристалла [122]:

$$\langle \alpha_{44}^{polycr} \rangle = \frac{1}{5} (\alpha_{11}^{cryst} - \alpha_{12}^{cryst} + 3\alpha_{44}^{cryst}).$$

В этом случае, получается примерно такая же концентрация (≈ 0.03) дефектов в аморфном алюминии.

Во-вторых, концентрация дефектов в аморфном алюминии была оценена с помощью уравнения МТ (1.7) для стеклообразного состояния, имеющего вид $G = \mu \exp(-\alpha \beta c_i)$. В этом уравнении модуль сдвига стекла был определен как $G = 11.4$ ГПа, модуль сдвига кристалла $\mu = 30.5$ ГПа, сдвиговая восприимчивость $\beta = 27$ и безразмерный параметр $\alpha \approx 1$. С приведенными выше параметрами уравнение (1.7) дает концентрацию дефектов $c = 0.037$ [14], что довольно близко к расчету концентрации по формуле (4.8).

Предполагая, что дефекты в аморфном алюминии распределены равномерно по объему модельной системы, можно оценить характерный размер дефекта следующим образом. При концентрации $c = 0.03$ на один дефект приходится примерно 33 атома. В этом случае радиус дефектной области составляет около $1.2a$, где постоянная решетки алюминия $a = 0.405$ нм. Для оценки рациональности этого выбора были использованы

данные, показанные на рис. 4.1, в которых определялись сдвиговые компоненты α_{44} и α_{55} локального тензора поляризуемости $\alpha_{rs}^{[010]local}$ в зависимости от радиуса сферы, охватывающей межузельную гантель в кристалле. Для вычисления тензора локальной поляризуемости с помощью уравнения (2.4) необходимо использовать локальный тензор индуцированных напряжений. Это означает, что расчет тензора индуцированных напряжений должен включать суммирование только по локальным атомным напряжениям [116], принадлежащим дефекту, т.е. расположенному внутри сферы с радиусом R_{def} .

Из рис. 4.1 видно, что сдвиговые компоненты этого тензора быстро насыщаются при $R_{def} > 1.2a$, т.е. выбор этого радиуса дефекта позволяет получить разумную оценку (с точностью не хуже 15-20 %) $\alpha_{rs}^{[010]local}$.

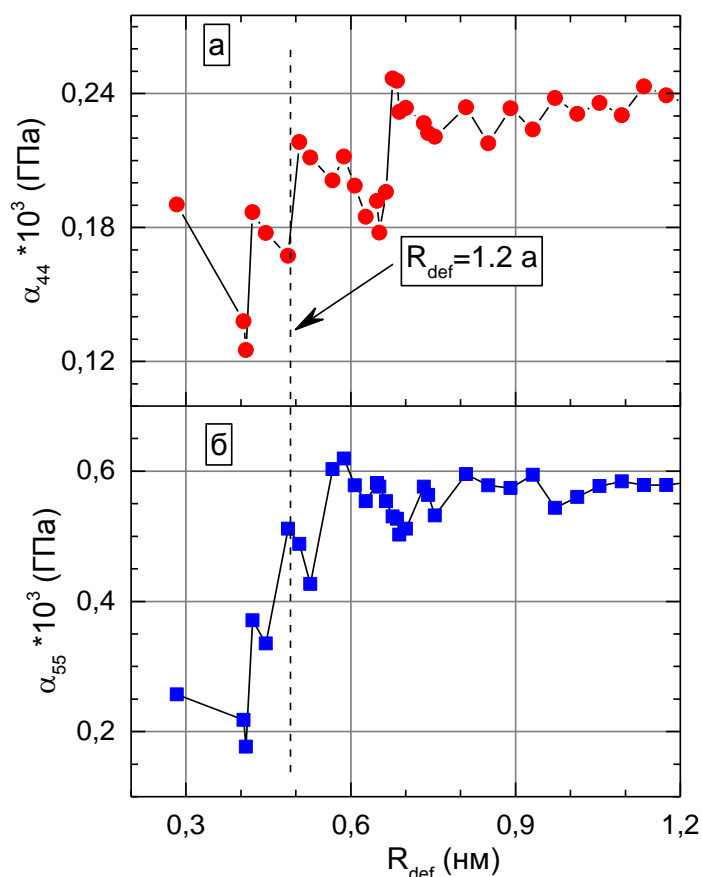


Рис. 4.1. Сдвиговые компоненты α_{44} (а) и α_{55} (б) тензора поляризуемости $\alpha_{rs}^{[010]local}$ в зависимости от радиуса дефекта R_{def} в монокристалле алюминия [14].

Таким образом, для всех оценок компонент локальной диаэластической поляризуемости и податливости, приведенных ниже, был принят $R_{def} = 1.2a$. Для рассмотрения отдельного атома, принадлежащего дефекту, было принято предельное смещение атомов в 2,2 раза больше среднего смещения. При таком выборе предельного смещения концентрация дефектов близка к оценкам концентрации с помощью с уравнений (4.8) и (1.7).

Локальный тензор диаэластической поляризуемости для отдельной межузельной гантели в монокристалле имеет вид [14]

$$\alpha_{rs}^{[010]local} = 10^3 \times \begin{pmatrix} 0.28 & -0.32 & -0.38 & & & \\ -0.32 & 0.14 & -0.32 & & & \\ -0.38 & -0.32 & 0.28 & & & \\ & & & 0.18 & & \\ & & & & 0.55 & \\ & & & & & 0.18 \end{pmatrix} \text{ ГПа.} \quad (4.9)$$

Среднее значение сдвиговых компонент (которые представляют главный интерес) в тензоре, заданном уравнением (4.9), в 2,5 раза меньше, чем в тензоре уравнения (4.1), а их анизотропия (т.е. отношение максимальной компоненты к минимальной) остается примерно одинаковой.

Несмотря на относительно грубую оценку тензора локальной поляризуемости, этот подход позволяет сравнить локальные характеристики дефектов в кристаллическом и аморфном алюминии. Межузельные дефекты проявляют высокую чувствительность к сдвиговому напряжению. Это означает, что сдвиговые компоненты в тензоре диаэластической податливости γ_{rs} должны быть намного больше, чем дилатационные компоненты. Для межузельной гантели в монокристалле, тензор локальной диаэластической податливости был оценен с помощью уравнения (2.6), используя вместо $\alpha_{rs}^{[010]}$ локальную диаэластическую поляризуемость $\alpha_{rs}^{[010]local}$, т.е.

$$\gamma_{rs}^{[010]local} = 10^{-3} \times \begin{pmatrix} 0.13 & -0.06 & -0.08 \\ -0.06 & 0.10 & -0.06 \\ -0.08 & -0.06 & 0.13 \\ & & & 0.79 \\ & & & & 2.4 \\ & & & & & 0.79 \end{pmatrix} \text{ ГПа}^{-1}. \quad (4.10)$$

Видно, что среднее значение сдвиговых компонент в 11 раз больше, чем для дилатационных компонент. Это подтверждает значительно большую восприимчивость межузельных гантелей к сдвиговому напряжению.

Для правильного сравнения тензоров локальной диаэластической податливости необходимо определить эти тензоры в собственных координатных осях. Это автоматически выполняется для межузельной гантели в кристалле. Для некристаллической структуры направления собственных осей неизвестны, и можно использовать приближенную оценку собственных значений компонент, как описано в работе [95]. Тензор локальной диаэластической податливости $\gamma_{rs}^{[glass]def}$ для отдельных дефектов в стекле определялся по формуле, аналогичной уравнению (2.6).

Ниже приведены три примера тензоров локальной диаэластической поляризуемости, рассчитанных для разных дефектов, которые демонстрируют наибольшие неоднородные смещения,

$$\alpha_{rs}^{[glass]def1} = 10^3 \times \begin{pmatrix} 0.59 & -0.35 & -0.28 \\ -0.35 & 0.65 & -0.12 \\ -0.28 & -0.12 & 0.67 \\ & & & 0.61 \\ & & & & 0.23 \\ & & & & & 0.61 \end{pmatrix} \text{ ГПа}, \quad (4.11)$$

$$\alpha_{rs}^{[glass]def2} = 10^3 \times \begin{pmatrix} 0.78 & -0.01 & -0.16 \\ -0.01 & 0.79 & -0.25 \\ -0.16 & -0.25 & 0.50 \\ & & & 0.68 \\ & & & & 0.29 \\ & & & & & 0.43 \end{pmatrix} \text{ ГПа,} \quad (4.12)$$

$$\alpha_{rs}^{[glass]def3} = 10^3 \times \begin{pmatrix} 1.29 & -0.02 & -0.19 \\ -0.02 & 1.04 & 0.11 \\ -0.19 & 0.11 & 0.97 \\ & & & 0.53 \\ & & & & 0.59 \\ & & & & & 0.80 \end{pmatrix} \text{ ГПа,} \quad (4.13)$$

Используя уравнение (2.6) и упругие модули аморфного алюминия, $C_{11}^{glass} = 81.2$ ГПа и $C_{44}^{glass} = 11.4$ ГПа, были вычислены тензоры локальной диаэластической податливости для тех же дефектов,

$$\gamma_{rs}^{[glass]def1} = 10^{-3} \times \begin{pmatrix} 0.53 & -0.24 & -0.25 \\ -0.24 & 0.49 & -0.24 \\ -0.25 & -0.24 & 0.45 \\ & & & 7.00 \\ & & & & 2.60 \\ & & & & & 6.96 \end{pmatrix} \text{ ГПа}^{-1}, \quad (4.14)$$

$$\gamma_{rs}^{[glass]def2} = 10^{-3} \times \begin{pmatrix} 0.44 & -0.23 & -0.21 \\ -0.23 & 0.49 & -0.23 \\ -0.21 & -0.23 & 0.44 \\ & & & 7.74 \\ & & & & 3.38 \\ & & & & & 4.90 \end{pmatrix} \text{ ГПа}^{-1}, \quad (4.15)$$

$$\gamma_{rs}^{[glass]def3} = 10^{-3} \times \begin{pmatrix} 0.67 & -0.31 & -0.22 \\ -0.31 & 0.63 & -0.31 \\ -0.22 & -0.31 & 0.46 \\ & & & 6.11 \\ & & & & 6.69 \\ & & & & & 9.15 \end{pmatrix} \text{ ГПа}^{-1}, \quad (4.16)$$

Как и раньше, малые и несущественные компоненты в тензорах опущены. Видно, что средняя величина сдвиговых компонент в тензорах, определяемых уравнениями (4.14) - (4.16), в 11-12 раз больше, чем для дилатационных компонент, как в случае межзельной гантели в кристалле. Этот факт еще раз подтверждает, что соответствующие области в стекле демонстрируют высокую чувствительность к сдвигу, что является одним из основных свойств межзельной гантели в кристаллах.

4.3. Колебательные спектры структурных дефектов

Характерным свойством межзельных гантелей в кристалле является наличие низкочастотных и высокочастотных мод в спектре колебательной плотности состояний. Покажем, что колебательные спектры дефектных атомов в стеклообразном алюминии имеют в основном те же характерные особенности, что и атомы, составляющие межзельную гантель в кристаллическом состоянии.

На рис. 4.2 приведена колебательная плотность состояний, усредненная по всем атомам модели для кристаллического и аморфного алюминия. Видно, что колебательная плотность состояний сильно изменяется при аморфизации. Стеклообразное состояние отображает размытый куполообразный спектр колебательной плотности состояний, в то время как кристалл имеет два различных максимума колебательной плотности состояний. Причина такого преобразования состоит в наличии атомов с ярко выраженными низкочастотными (ниже 2 ТГц) и высокочастотными (выше дебаевской

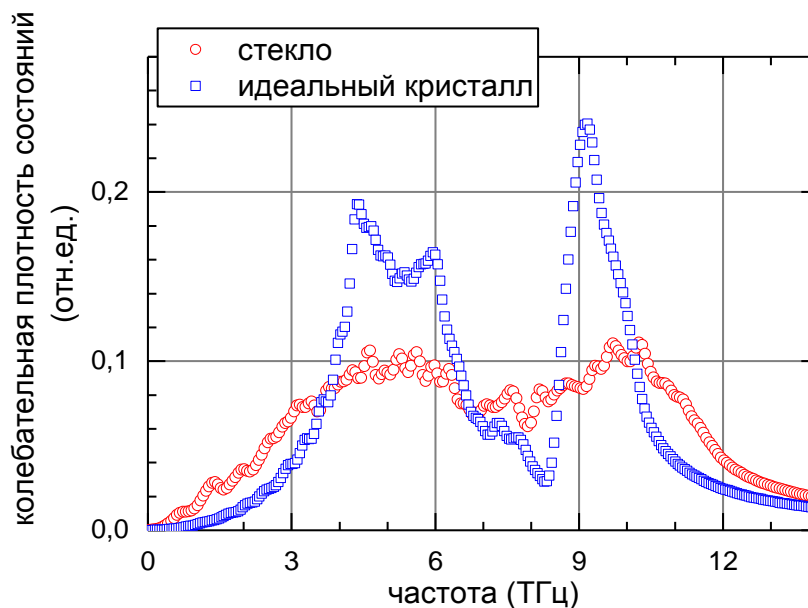


Рис. 4.2. Усредненная колебательная плотность состояний для кристаллического и стеклообразного алюминия [14].

частоты) колебательными модами в стеклообразном состоянии. Аналогичный характерный вид имеет колебательная плотность состояний атомов межузельной гантели в кристалле, как описано ниже.

На рис. 4.3 показан спектр колебательной плотности состояний для одного из атомов, принадлежащих межузельной гантели в кристалле алюминия. Видно, что спектр содержит характерную ярко выраженную низкочастотную (около 2 ТГц) и высокочастотную (около 12 ТГц, выше дебаевской частоты $\omega_D = 8.94$ ТГц) моды. Такие особенности колебательной плотности состояний были предсказаны для ГЦК решетки довольно давно [46, 145]. Было обнаружено, что два атома гантели могут колебаться в двух разных модах. В зависимости от направлений колебания этих атомов (вдоль/перпендикулярно оси гантели) и фазовых соотношений (синфазная/внефазная) встречаются либо низкочастотные резонансные моды ($\frac{\omega}{\omega_D} \approx 0.2 - 0.3$) или высокочастотные локализованные моды ($\frac{\omega}{\omega_D} \approx 1.2 - 1.3$). Сильная поляризуемость гантели происходит от низкочастотных локализованных мод. Видно, что спектры колебаний межузельных атомов в

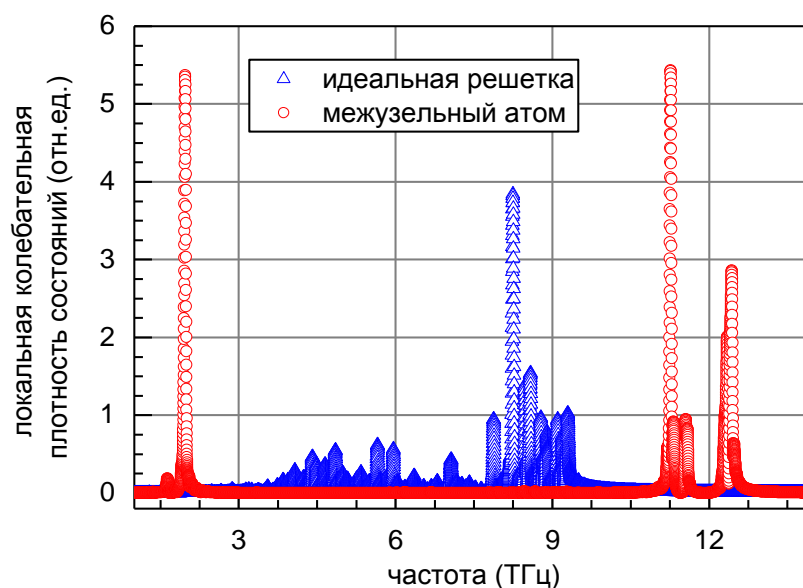


Рис. 4.3. Локальные спектры колебательной плотности состояний для атомов, принадлежащих идеальной решетке и межузельной гантели в кристаллическом алюминии [14].

нашей модели довольно близки к предсказанным ранее [46, 145]. Для сравнения на рис. 4.3 также представлена колебательная плотность состояний для атома, принадлежащего идеальной решетке. В этом случае низкочастотные и высокочастотные пики колебательной плотности состояний, характерные для межузельной гантели, отсутствуют.

На рис. 4.4 в качестве примера приведены локальные спектры колебательной плотности состояний для четырех атомов в некристаллическом алюминии, которые были идентифицированы как дефектные, т.е. испытывающие большие неоднородные смещения при сдвиговой деформации. Хотя эти спектры несколько различны в деталях, их основные особенности весьма схожи: спектры имеют ярко выраженные низко- и высокочастотные пики, полностью аналогичные пикам в кристаллическом состоянии. Характерные низкочастотные и высокочастотные пики колебательной плотности состояний наблюдаются для всех дефектных атомов модельной системы.

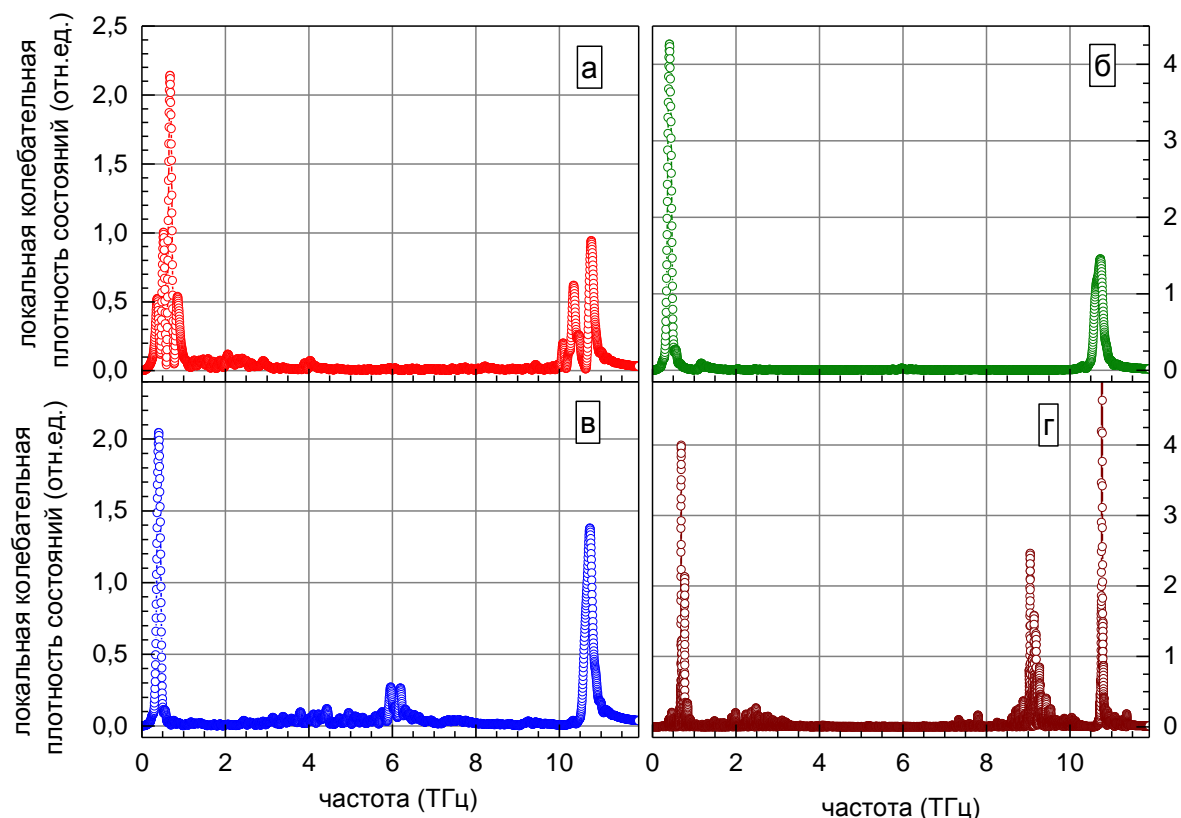


Рис. 4.4. Локальная колебательная плотность состояний для атомов ((а)-(г)), принадлежащих к четырем различным дефектам в стеклообразном алюминии [14].

Таким образом, аморфный алюминий содержит наноразмерные дефекты, которые одновременно характеризуются большими неоднородными смещениями при сдвиговой деформации, высокой чувствительностью к сдвиговому напряжению и ярко выраженными низко- и высокочастотными модами в спектрах колебательной плотности состояний. Эти особенности совпадают с теми, которые имеют место для межузельной гантели в кристаллическом состоянии.

Выводы по главе IV

Методами молекулярной динамики и статики показано, что твердый некристаллический алюминий содержит около 3 % «дефектов» – атомных конфигураций, подобных межузельным гантелям в кристаллическом состоянии.

Показано, что «дефекты» в некристаллическом алюминии проявляют свойства, характерные для межузельных гантелей в кристалле, т.е. сильную чувствительность к внешним сдвиговым напряжениям, характерные низкочастотные и высокочастотные моды в колебательных спектрах атомов, входящих в состав дефектов. Полученные результаты служат подтверждением основной идеи МТ о том, что плавление кристаллов происходит за счет быстрой генерации межузельных гантелей, которые остаются идентифицируемыми структурными объектами в жидком состоянии, а также в твердом некристаллическом состоянии, полученном закалкой расплава.

Выполненные в настоящей главе исследования опубликованы в работе [14].

Глава V. Интерпретация на основе межузельной теории изменений плотности, возникающих при структурной релаксации и кристаллизации металлических стекол

Многочисленные примеры успешного применения межузельной теории к анализу релаксационных явлений в металлических стеклах приведены в литературном обзоре (см. § 1.2). Еще один пример успешного применения межузельной теории представлен в настоящей главе. Так на основе межузельной теории интерпретированы изменения плотности, возникающие при структурной релаксации и кристаллизации металлических стекол. Показано, что эти изменения плотности определяются изменением концентрации межузельных дефектов, замороженных при закалке расплава.

Известно, что плотность металлических стекол в подавляющем большинстве случаев увеличивается при отжиге как из-за структурной релаксации, происходящей ниже температуры стеклования T_g , так и при кристаллизации, происходящей выше T_g . В то время как структурная релаксация приводит к увеличению ρ примерно на 0.1-0.5%, полностью кристаллизованные образцы - на 0.3-3% плотнее по сравнению с их исходным состоянием, в зависимости от химического состава и скорости закалки [146-149]. Однако, некоторые стекла на основе *Pd*-, *Mg*- и *Ce*- проявляют аномальное поведение, так как их плотность *уменьшается* при кристаллизации на 1% [150, 151] или даже больше [152, 153]. Изменение плотности отражает внутренние атомные перестройки, происходящие в некристаллической структуре при старении, и адекватное понимание их природы представляет собой актуальную научную проблему.

Первоначально изменения плотности в аморфном состоянии интерпретировали как изменение топологического ближнего порядка [154] или уменьшение свободного объема (области с уменьшенной локальной плотностью упаковки) [155]. Однако никакого детального понимания

изменений плотности при структурной релаксации/кристаллизации в рамках этих понятий не было достигнуто.

Ванг и его сотрудники предложили феноменологическую модель «дефектов течения», которая предполагает существование «твердоподобных» областей с плотноупакованной структурой и «жидкоподобных» дефектов «без устойчивости к напряжению» [156]. Эти дефекты представляют собой группы атомов, обладающие меньшей плотностью упаковки, высокой скоростью диссипации энергии и меньшим модулем сдвига. Понятие «дефекты течения» использовалось для интерпретации ряда различных релаксационных явлений в металлических стеклах [157-159]. В частности, это понятие было применено к изменениям плотности, наблюдаемым при структурной релаксации [160] и кристаллизации [161]. Недостатком этой модели является то, что концентрация дефектов определяется не исходя из конкретной физической картины релаксации, а на самом деле зависит от функции сглаживания, использованной для анализа экспериментальных результатов.

Объемные эффекты, возникающие при структурной релаксации и кристаллизации, можно интерпретировать в рамках межзельной теории [3]. Как уже неоднократно упоминалось, межзельная теория (МТ) предполагает, что плавление простых металлических кристаллов связано с быстрым увеличением межзельных дефектов. Эта гипотеза была убедительно подтверждена недавними экспериментальными исследованиями [11-13]. В главе IV было показано, что эти дефекты остаются идентифицируемыми структурными объектами в твердом некристаллическом состоянии [14]. Быстрая закалка расплава замораживает часть дефектов в твердом некристаллическом состоянии и его структурная релаксация определяется термоактивированным изменением концентрации дефектов, подобных межзельным гантелям. Такой подход позволяет объяснять различные явления, связанные со структурной релаксацией металлических стекол (см. § 1.2).

Согласно МТ изменение объема ΔV при образовании межузельного дефекта может быть представлено как [50, 75]

$$\frac{\Delta V}{\Omega} = -1 + \alpha_i. \quad (5.1)$$

Здесь α_i – это так называемый релаксационный объем, который отражает изменение объема после образования межузельного дефекта и Ω – объем, приходящийся на атом. Тогда, если создается концентрация дефектов c , объем увеличивается на ΔV и относительное изменение объема принимает вид

$$\frac{\Delta V}{V} = (\alpha_i - 1)c. \quad (5.2)$$

Релаксационный объем α_i для плотноупакованных металлических структур оценивается в диапазоне от 1,3 до 2 [50, 75]. Концентрация замороженных дефектов c может быть определена из основного уравнения МТ, которое связывает ее с нерелаксированным (высокочастотным) модулем сдвига G стекла как $G = \mu \exp(-\alpha\beta c)$ (уравнение (1.7) в § 1.2). Принимая во внимание, что $-\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta\rho}{\rho}$ и объединяя уравнение (5.2) с уравнением (1.7), приходим к относительному изменению плотности при кристаллизации стекла,

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{cryst} = \frac{(\alpha_i - 1)}{\alpha\beta} \ln \frac{\mu}{G}, \quad (5.3)$$

где $\Delta\rho = \rho_{cryst} - \rho$, ρ и ρ_{cryst} – плотность стекла и материнского кристалла, соответственно. Предполагая, что $\alpha \approx 1$ [3] и учитывая, что сдвиговая восприимчивость β известна, а α_i – константа, из уравнения (5.3) следует, что относительное изменение плотности при кристаллизации в зависимости от концентрации замороженных дефектов $c = \frac{1}{\alpha\beta} \ln \frac{\mu}{G}$ должно быть линейной зависимостью с наклоном равным $(\alpha_i - 1)$. После незначительного изменения уравнение (5.3) можно применить для структурной релаксации в стеклообразном состоянии. Анализ имеющихся в литературе экспериментальных данных по изменениям плотности и модулю сдвига показал, что, действительно, уравнение (5.3) может быть использовано для

понимания явления изменения объема, возникающего при структурной релаксации и кристаллизации металлических стекол.

Рассмотрим изменения плотности, возникающие при структурной релаксации ниже T_g . Для этого необходимо преобразовать уравнение (5.3) в случае структурной релаксации. Обозначим G_0 как модуль сдвига при комнатной температуре исходного образца, измеренного после первого (очень короткого) отжига при температуре T_a и последующей закалки до комнатной температуры (T_{rt}). Пусть G - модуль сдвига при комнатной температуре того же образца после дальнейшего отжига (релаксации) при той же температуре T_a и закалки до T_{rt} . Тогда, записывая уравнение (5.3) для состояний, характеризующихся модулями G_0 и G и вычисляя разницу, получаем

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_0}\right)_{rel} \approx (\alpha_i - 1)\Delta c = \frac{(\alpha_i - 1)}{\alpha\beta} \ln \frac{G}{G_0}, \quad (5.4)$$

где $\Delta\rho = \rho - \rho_0$, плотности ρ и ρ_0 соответствуют модулям сдвига G и G_0 , соответственно, и $\Delta c = \frac{1}{\alpha\beta} \ln \frac{G}{G_0}$ представляет собой изменение концентрации дефектов в результате отжига при температуре T_a , которая может определяться измерениями модуля сдвига.

Уравнение (5.4) можно проверить экспериментально. Насколько нам известно, существует единственный эксперимент, описанный в литературе, который подходит для этой проверки. Этот эксперимент был проведен Хармсом (Harms) с соавторами [162] на объемном стекле $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$. Они подвергли образец долговременному отжигу (до 10000 мин) при $T = 533\text{ K}$ (что на 40 К ниже T_g и на 140 К ниже температуры начала кристаллизации). В ходе отжига образец периодически закаливался до комнатной температуры, и выполнялись точные измерения плотности и измерения модуля сдвига с помощью резонансной ультразвуковой спектроскопии. После каждого закаливания и измерения, образец помещали в печь, которая поддерживалась при указанной выше температуре. Таким

образом, авторы получили зависимости модуля сдвига и плотности от времени отжига при $T = 533 \text{ K}$.

Данные модуля сдвига относительно плотности, полученные Хармсом с соавторами [162], были оцифрованы и преобразованы в форму, соответствующую уравнению (5.4), т.е. как $(\Delta\rho/\rho_0)_{rel}$ в зависимости от $\ln \frac{G}{G_0}$. Полученный результат приведен на рис. 5.1, который показывает, что эта зависимость хорошо аппроксимируется линейной функцией, проведенной через начало координат (обеспечивая $\Delta\rho/\rho_0 = 0$ при $\Delta c = 0$), согласно уравнению (5.4). Наклон этой зависимости равен 0.037 ± 0.002 .

Изменения плотности, определяемые уравнением (5.3) при кристаллизации, можно проверить на металлических стеклах различного химического состава. Для проверки линейной зависимости, подразумеваемой этим уравнением, разумно использовать данные, взятые для стеклообразной системы на основе того же металла, поскольку только в этом случае предполагается примерно одинаковое значение релаксационного объема α_i .

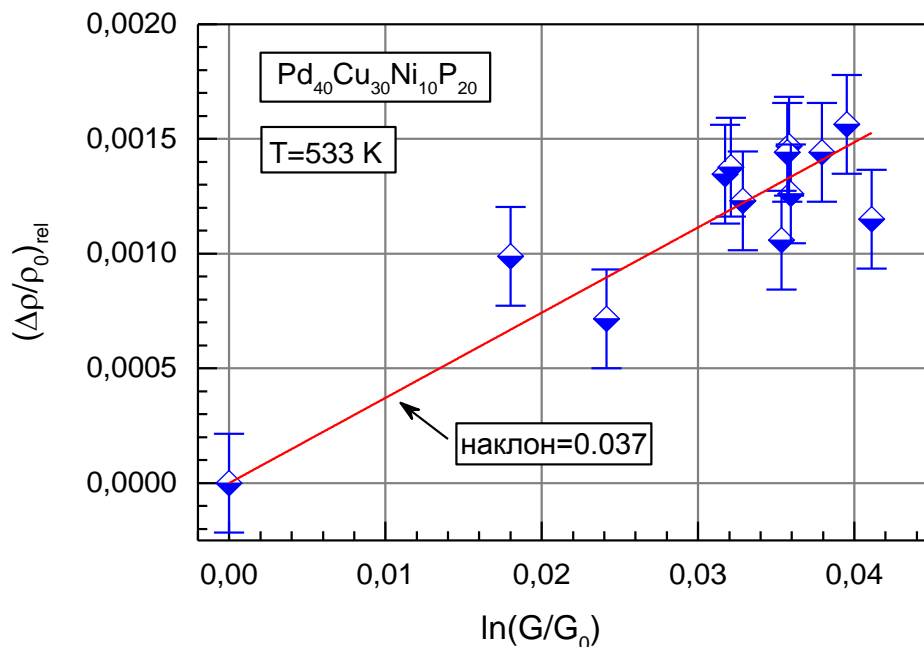


Рис. 5.1. Зависимость относительного изменения плотности от величины $\ln(G/G_0)$ при структурной релаксации объемного стекла $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ при $T = 533 \text{ K}$ [15]. Данные рассчитаны с использованием измерений плотности и модуля сдвига, выполненных Хармсом с соавторами [162]. Погрешность в $\Delta\rho/\rho_0$ соответствует погрешности исходных измерений [162], а погрешность вдоль абсциссы не превышает размер символов.

Среди всех металлических некристаллических систем стекла на основе циркония являются наиболее многочисленными и наиболее исследованными. Для соответствующего анализа предпочтительнее использовать данные плотности и модули сдвига, заданные одним и тем же литературным источником, поскольку в противном случае возможен неконтролируемый разброс, связанный с различными технологиями получения (скорость закалки расплава), процессом отжига, количеством пор в образцах, возможными неоднородностями структуры стекла и т.д. Однако, нам не удалось найти достаточное количество экспериментальных данных об изменениях плотности и модулей сдвига при кристаллизации в одном литературном источнике. Поэтому для исследования были взяты данные, полученные для восьми металлических стекол на основе Zr из работ Ванга с соавторами [149, 163] (измерения модуля сдвига проводились эхо-импульсным методом), а также наши собственные экспериментальные данные, полученные для двух других стекол на основе Zr (измерения модуля сдвига выполнялись методом электромагнитного акустического преобразования).

Относительное изменение плотности при кристаллизации $(\Delta\rho/\rho)_{cryst}$ в зависимости от $\ln\frac{\mu}{G}$ (G и μ - модули сдвига при комнатной температуре приготовленного стекла и после полной кристаллизации, соответственно) для десяти стекол на основе Zr показано на рис. 5.2. Видно, что данные заметно разбросаны, хотя систематические погрешности в этом случае относительно малы и не превышают размер символов. Разброс данных может быть обусловлен различными особенностями технологического приготовления или различными температурами отжига (относительно температур начала кристаллизации), а также погрешностями в измерениях модуля сдвига и плотности. Тем не менее, данные, представленные на рис. 5.2 были аппроксимированы с помощью линейной функции с наклоном равным 0.049 ± 0.006 , что подтверждает справедливость формулы (5.3). Отметим, что нам не удалось найти литературные данные для любой другой системы

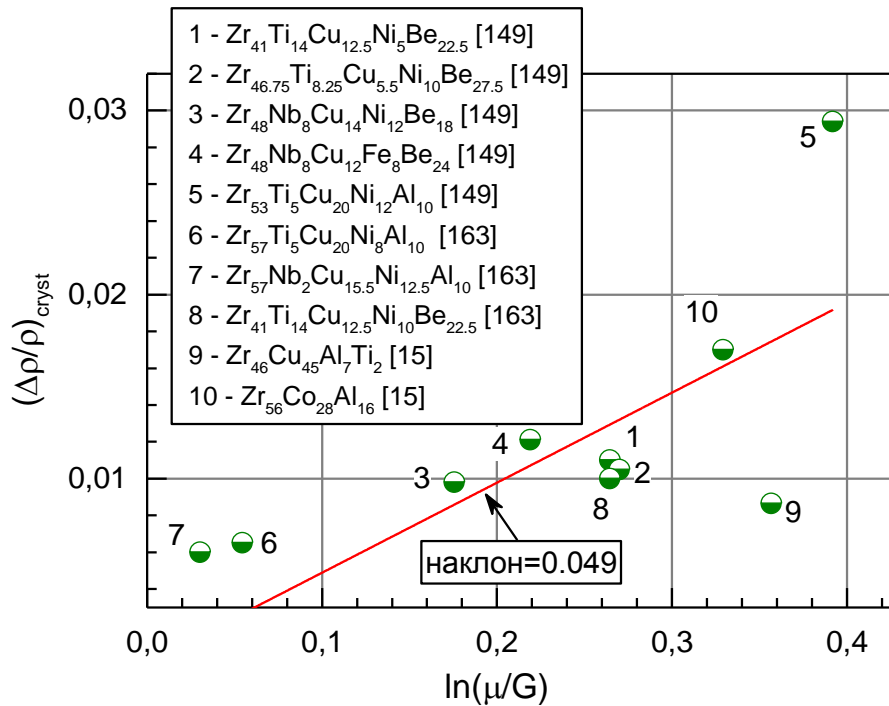


Рис. 5.2. Относительное изменение плотности при кристаллизации металлических стекол на основе Zr в зависимости от $\ln(\mu/G)$. Данные взяты из работ [149, 163] и получены в настоящем исследовании [15]. Погрешности измерения не превышают размер символов.

металлических стекол, подходящей для такого анализа.

Рассмотрим подробнее данные структурной релаксации металлического стекла $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ представленные на рис. 5.1. Из рис. 5.1. следует, что наклон этих данных, согласно уравнению (5.4), должен быть равен $\frac{(\alpha_i - 1)}{\alpha\beta}$. В первом приближении коэффициент релаксации α_i можно принять равным коэффициенту релаксации для кристаллического Pd. Известно, что релаксационный объем для межузельных гантелей в гранцентрированных кубических металлах равен $\alpha_i = 1.6 \pm 0.3$ [37]. Для указанного стекла сдвиговая восприимчивость $\beta = 17$ [58]. Тогда, принимая неопределенность в сдвиговой восприимчивости около 10% и полагая, что $\alpha = 1$, наклон, заданный уравнением (5.4) становится равным 0.035 ± 0.011 . Это в пределах погрешности совпадает с экспериментальным наклоном 0.037 ± 0.002 на рис. 5.1.

С безразмерным параметром $\alpha = 1$ уравнение (5.4) можно преобразовать к следующему виду:

$$\frac{d \ln G}{d \ln V} = \frac{\beta}{\alpha_i - 1}. \quad (5.5)$$

Это отношение показывает относительное изменение модуля сдвига dG/G в результате относительного изменения объема dV/V . Для структурной релаксации стекла $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ с $\beta = 17$ и $\alpha_i = 1.6$ как указано выше, уравнение (5.5) дает $d \ln G/d \ln V \approx 28$, что находится в хорошем согласии с $d \ln G/d \ln V \approx 25$, определенным Хармсом с соавторами [162].

В случае стекол на основе Zr, наклон экспериментальных данных, показанных на рис. 5.2, можно оценить, используя усредненную (по разному химическому составу) сдвиговую восприимчивость β и данные релаксационного объема кристаллического циркония. Между тем, разброс данных по релаксационному объему α_i для межузельных гантелей в гексагональной решетке Zr составляет примерно от 1.1 – 1.3 [164, 165] до 2 [166]. Усредненное значение $\alpha_i \approx 1.6 \pm 0.4$ вместе со сдвиговой восприимчивостью $\bar{\beta} = 19 \pm 2$, усредненной по трем различным стеклам на основе Zr [58], дают наклон 0.032 ± 0.011 . Из вышеизложенного следует, что основным источником большой погрешности этого наклона является большой разброс данных по релаксационному объему для кристаллического циркония. Тем не менее, указанный выше диапазон для этой величины включает диапазон экспериментального значения этого наклона (0.049 ± 0.006 , рис. 5.2), подтверждающий, таким образом, рассматриваемый подход.

Сходство наклонов линейной аппроксимации данных, представленных на рис. 5.1 и 5.2, свидетельствуют в пользу идентичности механизма релаксации - изменение концентрации межузельных дефектов - при старении ниже T_g и кристаллизации, как упомянуто выше во Введении. Такой же вывод был сделан Лейтнером (Leither) с соавторами [167], который изучал структурную эволюцию стекла на основе Zr с помощью рентгеновской фотонной корреляционной спектроскопии и обнаружил, что структурная

релаксация и кристаллизация «...являются проявлениями одного и того же процесса».

Как уже упоминалось во Введении, уплотнение металлических стекол можно также интерпретировать как аннигиляцию (отжиг) свободного объема, замороженного при закалке расплава. Здесь же следует подчеркнуть, что хотя дефекты, подобные вакансиям и межузлиям, дают примерно одинаковое изменение объема [75], анализ показывает, что дефекты, подобные вакансиям, не могут объяснить тепловые эффекты и изменения модуля сдвига, наблюдаемые при структурной релаксации и кристаллизации, поскольку они вызывают на порядок меньшее снижение модуля сдвига [68, 71-73, 75].

Описанный выше подход позволяет качественно объяснить вышеупомянутое anomalous поведение плотности (ее уменьшение) при кристаллизации. Для стекол $Pd_{40}Ni_{40-y}Cu_yP_{20}$ такое поведение наблюдается в диапазоне $30 < y \leq 40$ [150]. В частности, стекло $Pd_{40}Cu_{40}P_{20}$ кристаллизуется в однофазную тетрагональную фазу Pd_2Cu_2P с плотностью равной $\approx 1\%$, которая меньше плотности исходного стекла [151]. Аналогичная ситуация наблюдается для стекла $Pd_{41.25}Cu_{41.25}P_{17.5}$ [70]. В таких случаях релаксация неплотнупакованной кристаллической структуры после введения межузельного дефекта должна быть меньше, чем в плотноупакованной структуре и релаксационный объем α_i в соотношении (5.1) может быть меньше 1, вместо $\alpha_i \approx 1.5$, как было рассмотрено выше. Согласно уравнению (5.3), релаксационный объем $\alpha_i < 1$ приводит к уменьшению плотности при кристаллизации (в то время как эксперимент показывает, что модуль сдвига увеличивается [151]), объясняя таким образом anomalous поведение вышеупомянутых стекол на основе Pd, а также уменьшение плотности стекла $(Mg_{70}Zn_{30})_{95}Pb_5$ [152] и $Ce_{70}Ga_6Cu_{24}$ [153] при кристаллизации. Ситуация со стеклом $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ является несколько противоречивой. В литературе приводится как нулевое изменение плотности [150, 168], так и ее увеличение примерно на 0.5 % при кристаллизации [169].

Выводы по главе V

В рамках межузельной теории изменения плотности, происходящие как при структурной релаксации, так и при кристаллизации металлических стекол, определяются изменением концентрации межузельных дефектов, замороженных при закалке расплава. В этом случае изменения плотности контролируются релаксационным объемом и модулями сдвига исходного и отожденного (конечного) материала. На основе межузельной теории были получены и апробированы соотношения для изменений плотности при структурной релаксации и кристаллизации металлических стекол. Было показано, что эти соотношения дают правильное описание изменений плотности в зависимости от модулей сдвига, характеризующих исходное и конечное состояния. Таким образом, структурная релаксация приводит к относительно небольшому уменьшению концентрации межузельных дефектов, в то время как кристаллизация приводит к их полному исчезновению, что и определяет изменение плотности (положительное или отрицательное, в зависимости от релаксационного объема).

Выполненные в настоящей главе исследования опубликованы в работе [15].

Общие выводы по работе

1. Выполнены прецизионные измерения модуля сдвига монокристаллов алюминия и поликристаллов индия в диапазоне от комнатных температур до температур, близких к температуре плавления T_m . Обнаружен значительный диаэластический эффект, свидетельствующий о тепловой генерации точечных дефектов в предплавильной области температур. При этом влияние межузельных дефектов на модуль сдвига примерно на порядок больше, чем влияние вакансий.

2. Рассчитана концентрация межузельных дефектов в алюминии и индии. Установлено, что концентрация межузельных дефектов в области предплавильных температур составляет $10^{-4} - 10^{-3}$, быстро возрастающая по мере приближения к температуре плавления.

3. Компьютерное моделирование методами молекулярной динамики и статистики позволило определить сдвиговые восприимчивости межузельных дефектов и вакансий для алюминия и индия. Для алюминия с помощью молекулярно-динамического моделирования была получена температурная зависимость концентрации межузельных дефектов, близкая к усредненным экспериментальным данным, рассчитанным на основе измерений модуля сдвига.

4. Рассчитан вклад в теплоемкость, обусловленный межузельными дефектами в алюминии. Показано, что наблюдаемый резкий рост теплоемкости в предплавильной области температур может быть обусловлен тепловой генерацией межузельных атомов.

5. На основе компьютерной модели твердого некристаллического алюминия, полученного закалкой расплава, разработан метод идентификации «дефектов», подобных межузельным гантелям в кристаллическом состоянии. Показано, что твердый некристаллический алюминий содержит около 3 % «дефектов» - атомных конфигураций, подобных межузельным гантелям в

кристалле. Обнаружено, что эти «дефекты» проявляют свойства, характерные для межузельных гантелей в кристалле.

6. На основе межузельной теории объяснены изменения плотности, происходящие при структурной релаксации и кристаллизации металлических стекол. Показано, что эти изменения могут быть интерпретированы как результат изменения концентрации межузельных дефектов, замороженных при закалке расплава.

7. Совокупность полученных результатов служит подтверждением базисных идей межузельной теории, предполагающей, что плавление простых металлических кристаллов происходит в результате лавинообразной генерации межузельных дефектов. Эти дефекты остаются идентифицируемыми структурными объектами в жидком состоянии, а также в твердом некристаллическом состоянии, полученном закалкой расплава.

Список литературы

1. Frenkel J. Kinetic theory of liquids / J. Frenkel // New York: Oxford University Press. - 1946. – P. 485.
2. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения / Г. Готтштайн // М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. - 2009. – 400 с.
3. Granato A.V. Interstitialcy model for condensed matter states of face-centered-cubic metals / A.V. Granato // Physical Review Letters. — 1992. — Vol. 68, № 7. – P. 974–977.
4. Granato A.V. Interstitialcy theory of simple condensed matter / A.V. Granato // The European Physical Journal B. – 2014. – Vol. 87. – P. 18.
5. Khonik V.A. Understanding of the structural relaxation of metallic glasses within the framework of the interstitialcy theory / V.A. Khonik // Metals. – 2015. – Vol. 5. – P. 504-529.
6. Khonik V.A. Interstitialcy theory of condensed matter states and its application to non-crystalline metallic materials / V.A. Khonik // Chinese Physics B. – 2017. – Vol. 26. – P. 016401.
7. Granato A.V. The specific heat of simple liquids / A.V. Granato // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2002. – Vol. 307-310. – P. 376-386.
8. Granato A.V. A derivation of the Vogel–Fulcher–Tammann relation for supercooled liquids / A.V. Granato // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2011. – Vol. 357. – P. 334-338.
9. Granato A.V. A comparison with empirical results of the interstitialcy theory of condensed matter / A.V. Granato // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2006. – Vol. 352. – P. 4821-4825.
10. Granato A.V. Melting, thermal expansion, and the Lindemann rule for elemental substances / A.V. Granato, D.M. Joncich, V.A. Khonik // Applied Physics Letters. – 2010. – Vol. 97. – P. 171911.
11. Safonova E.V. Experimental evidence for thermal generation of interstitials in a metallic crystal near the melting temperature / E.V. Safonova, Yu.P. Mitrofanov,

- R.A. Konchakov, A.Yu. Vinogradov, N.P. Kobelev, V.A. Khonik // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2016. – Vol. 28, №1. – P. 215401-1-215401-12.
12. Гончарова Е.В. Предплавильная генерация межузельных дефектов в поликристаллическом индии / Е.В. Гончарова, А.С. Макаров, Р.А. Кончаков, Н.П. Кобелев, В.А. Хоник // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2017. – Т. 106, вып. 1. – С. 39-44.
13. Сафонова Е.В. Вклад межузельных дефектов и ангармонизма в предплавильный рост теплоемкости монокристаллов алюминия / Е.В. Сафонова, Р.А. Кончаков, Ю.П. Митрофанов, Н.П. Кобелев, А.Ю. Виноградов, В.А. Хоник // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2016. – Т. 103, вып. 12. – С. 861-865.
14. Goncharova E.V. Identification of interstitial-like defects in a computer model of glassy aluminum / E.V. Goncharova, R.A. Konchakov, A.S. Makarov, N.P. Kobelev, V.A. Khonik // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2017. – Vol. 29, №30. – P. 305701-1-305701-10.
15. Goncharova E.V. On the nature density changes upon structural relaxation and crystallization of metallic glasses / E.V. Goncharova, R.A. Konchakov, A.S. Makarov, N.P. Kobelev, V.A. Khonik // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2017. – Vol. 471. – P. 396-399.
16. Lindemann F.A. The calculation of molecular vibration frequencies / F.A. Lindemann // *Physik. Z.* - 1910. - Vol. 11. - P. 609-612.
17. Ubbelohde A.R. Melting and crystal structure / A.R. Ubbelohde // Clarendon: Oxford. - 1965. – P. 325.
18. Podesta de M. Understanding the properties of matter / de M. Podesta // London, New York: Taylor & Francis. - 2002. – P. 456.
19. Cahn R.W. Melting from within / R.W. Cahn // *Nature*. – 2001. – Vol. 413. – P. 582-583.
20. Gilvarry J.J. The Lindemann and Gruneisen laws / J.J. Gilvarry // *Physical Review*. – 1956. – Vol. 102. – P. 308-316.

21. Jin Z.H. Melting mechanisms at the limit of superheating / Z.H. Jin, P. Gumbsch, K. Lu, E. Ma // *Physical Review Letters*. – 2001. - Vol. 87. – P. 055703.
22. Lepeshkin S.V. Lattice dynamics and melting features of Li and Na / S.V. Lepeshkin, M.V. Magnitskaya, E.G. Maksimov // *Journal of Experimental and Theoretical Physics (JETP) Letters*. – 2009. – Vol. 89. – P. 586-591.
23. Born M. Thermodynamics of crystals and melting / M. Born // *Journal of Chemical Physics*. – 1939. – Vol. 7. – P. 591-603.
24. Kanigel A. Influence of point defects on the shear elastic coefficients and on the melting temperature of copper / A. Kanigel, J. Adler, E. Polturak // *International Journal of Modern Physics C*. – 2001. – Vol. 12. – P. 727-737.
25. Slater J.C. Introduction to chemical physics / J.C. Slater // New York: McGraw-Hill Book Company. – 1939. – P. 521.
26. Lennard-Jones J.E. Critical and co-operative phenomena. III. A theory of melting and the structure of liquids / J.E. Lennard-Jones, A.F. Devonshire // *Proceedings of the Royal Society A*. - 1939. - Vol. 169. - P. 317-338.
27. Stillinger F. Point defects in bcc crystals: Structures, transition kinetics, and melting implications / F. Stillinger, T. Weber // *Journal of Chemical Physics*. - 1984. - Vol.81. - P. 5095–5103.
28. Lee G.C.S. Molecular-dynamics studies of crystal defects and melting / G.C.S. Lee, J.C.M. Li // *Physical Review B*. – 1989. – Vol. 39. – P. 9302-9311.
29. Zhou Y. Bridging Born and Lindeman criteria: The role of interstitial defects / Y. Zhou, X. Jin // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 71. – P. 224113.
30. Nadal M.H. Shear modulus determination versus temperature up to the melting point using a laser-ultrasonic device / M.H. Nadal, C. Hubert, G. Ravel-Chapuis // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – Vol. 444-445. – P. 265-267.
31. Mei Q.S. Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals / Q.S. Mei, K. Lu // *Progress in Materials Science*. – 2007. – Vol. 52. – P. 1175-1262.

32. Zhang H. String-like cooperative motion in homogeneous melting / H. Zhang, M. Khalkhali, Q. Liu, J.F. Douglas // *Journal of Chemical Physics*. – 2013. – Vol. 138. – P. 12A538.
33. Holder J. Thermodynamic properties of solids containing defects / J. Holder, A.V. Granato // *Physical Review*. — 1969. — Vol. 182. – P. 729–741.
34. Holder J. Effects of self-interstitials and close pairs on the elastic constants of copper / J. Holder, A.V. Granato, L.E. Rehn // *Physical Review B*. - 1974. - Vol. 10. - P. 363-375.
35. Holder J. Experimental evidence for split interstitials in copper / J. Holder, A.V. Granato, L.E. Rehn // *Physical Review Letters*. - 1974. - Vol. 32. - P. 1054-1057.
36. Rehn L.E. Effects of thermal-neutron irradiation on the elastic constants of copper / J. Holder, A.V. Granato, R.R. Coltman, F.W. Young // *Physical Review B*. - 1974. - Vol. 10. - P. 349-362.
37. Johnson R.A. Physics of radiation effects in crystals (Modern problems in condensed matter sciences) / R.A. Johnson, A.N. Orlov // Amsterdam, North-Holland: Elsevier Science Publishers. - 1986. – P. 723.
38. Robrock K-H. Diaelastic modulus change of aluminum after low temperature electron irradiation / K-H. Robrock, W. Schilling // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1976. – Vol. 6. – P. 303-314.
39. Кончаков Р.А. Влияние вакансий и межузельных атомов в гантельной конфигурации на модуль сдвига и колебательную плотность состояний меди / Р.А. Кончаков, В.А. Хоник // *Физика твердого тела*. – 2014. – Т. 56, В. 7. – С. 1316-1321.
40. Robrock K-H. Mechanical relaxation of interstitials in irradiated metals / K-H. Robrock // Berlin: Springer. - 1990. – P. 106.
41. Wolfer W.G. Fundamental properties of defects in metals (Comprehensive Nuclear Materials) / W.G. Wolfer // Amsterdam: Elsevier. - 2012. – P. 1-45.
42. Schilling W. Self-interstitial atoms in metals / W. Schilling // *Journal of Nuclear Materials*. – 1978. – Vol. 69-70. – P. 465-489.

43. Ehrhart P. Atomic defects in metals / P. Ehrhart, P. Jung, H. Schultz, H. Ullmaier // Berlin: Springer. - 1991. - Vol. 25. – P. 88.
44. Young Jr. F.W. Interstitial mobility and interactions / Jr. F.W. Young // Journal of Nuclear Materials. – 1978. – Vol. 69-70. – P. 310-330.
45. Dederichs P.H. Resonance modes of interstitial atoms in fcc metals / P.H. Dederichs, C. Lehman, A. Scholz // Physical Review Letters. – 1973. – Vol. 31. - P. 1130.
46. Dederichs P.H. Lattice theory of point defects / P.H. Dederichs, C. Lehmann, H.R. Schober, A. Scholz, R. Zeller R. // Journal of Nuclear Materials. - 1978. - Vol. 69-70. - P. 176-199.
47. Nordlund K. Role of self-Interstitial atoms on the high temperature properties of metals / K. Nordlund, R.S. Averback // Physical Review Letters. – 1998. - Vol. 80. - P. 4201.
48. Dyre J.C. Dominance of shear elastic energy far from a point defect in a solid / J.C. Dyre // Physical Review B. – 2007. – Vol. 75. – P. 092102.
49. Gordon C.A. Equilibrium concentration of interstitials in aluminum just below the melting temperature / C.A. Gordon, A.V. Granato // Materials Science and Engineering A. – 2004. – Vol. 370. – P. 83-87.
50. Gordon C.A. Evidence for the self-interstitial model of liquid and amorphous states from lattice parameter measurements in krypton / C.A. Gordon, A.V. Granato, R.O. Simmons // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1996. – Vol. 205-207. – P. 216-220.
51. Nordlund K. Strings and interstitials in liquids, glasses and crystals / K. Nordlund, Y. Ashkenazy, R.S. Averback, A.V. Granato // Europhysics Letters. – 2005. – Vol. 71. – P. 625-631.
52. Forsblom M. How superheated crystals melt / M. Forsblom, G. Grimvall // Nature Materials. – 2005. – Vol. 4. – P. 388-390.
53. Khonik S.V. Evidence of distributed interstitialcy-like relaxation of the shear modulus due to structural relaxation of metallic glasses / S.V. Khonik, A.V. Granato,

- D.M. Joncich, A. Pompe, V.A. Khonik // *Physical Review Letters*. - 2008. – Vol. 100. – P. 065501.
54. Khonik V.A. The kinetics of irreversible structural relaxation and homogeneous plastic flow of metallic glasses / V.A. Khonik // *Physica Status Solidi (a)*. – 2000. – Vol. 177. – P. 173-189.
55. Gibbs M.R.J. Activation energy spectra and relaxation in amorphous materials / M.R.J. Gibbs, J.E. Evetts, J.A. Leake // *Journal of Materials Science*. – 1983. – Vol. 18. – P. 278-288.
56. Khonik V.A. On the determination of the crystallization activation energy of metallic glasses / V.A. Khonik, K. Kitagawa, H. Morii // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – Vol. 87. – P. 8440-8443.
57. Makarov A.S. Interrelationship between the shear modulus of a metallic glass, concentration of frozen-in defects, and shear modulus of the parent crystal / A.S. Makarov, V.A. Khonik, Yu.P. Mitrofanov, A.V. Granato, D.M. Joncich, S.V. Khonik // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 102. – P. 091908.
58. Mitrofanov Yu.P. Interrelationship between heat release and shear modulus change due to structural relaxation of bulk metallic glasses / Yu.P. Mitrofanov, D.P. Wang, W.H. Wang, V.A. Khonik // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 677. – P. 80-86.
59. Mitrofanov Yu.P. Relaxation of a metallic glass to the metastable equilibrium: Evidence for the existence of the Kauzmann pseudocritical temperature / Yu.P. Mitrofanov, V.A. Khonik, A.V. Granato, D.M. Joncich, S.V. Khonik, A.M. Khoviv // *Applied Physics Letters*. – 2012. – Vol. 100. – P. 171901.
60. Khonik V.A. Structural relaxation and shear softening of Pd- and Zr-based bulk metallic glasses near the glass transition / V.A. Khonik, Yu.P. Mitrofanov, A.S. Makarov, R.A. Konchakov, G.V. Afonin, A.N. Tsyplakov // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 628. - P. 27-31.
61. Makarov A.S. “Defect”-induced heat flow and shear modulus relaxation in a metallic glass / A.S. Makarov, V.A. Khonik, G. Wilde, Yu.P. Mitrofanov, S.V. Khonik // *Intermetallics*. – 2014. – Vol. 44. – P. 106-109.

62. Kobelev N.P. On the nature of heat effects and shear modulus softening in metallic glasses: A generalized approach / N.P. Kobelev, V.A. Khonik, A.S. Makarov, G.V. Afonin, Yu.P. Mitrofanov // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – Vol. 115. – P. 033513.
63. Mitrofanov Yu.P. Relaxation of the shear modulus of a metallic glass near the glass transition / Yu.P. Mitrofanov, V.A. Khonik, A.V. Granato, D.M. Joncich, S.V. Khonik // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol. 109. – P. 073518.
64. Makarov A.S. Dependence of the glass shear modulus on the crystal shear modulus and the structural relaxation kinetics for the $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ system / A.S. Makarov, Yu.P. Mitrofanov, G.V. Afonin, V.A. Khonik, N.P. Kobelev // *Physics of the Solid State*. – 2015. – Vol. 57. – P. 978-982.
65. Kahl A. Dynamical and quasistatic structural relaxation paths in $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ glass / A. Kahl, T. Koeppel, D. Bedorf, R. Richert, M.L. Lind, M.D. Demetriou, W.L. Johnson, W. Arnold, K. Samwer // *Applied Physics Letters*. – 2009. – Vol. 95. – P. 201903.
66. Makarov A.S. Prediction of the annealing effect on room-temperature shear modulus of a metallic glass / A.S. Makarov, V.A. Khonik, Yu.P. Mitrofanov, A.N. Tsyplakov // *Intermetallics*. – 2016. – Vol. 69. – P. 10-12.
67. Mitrofanov Yu.P. On the nature of enthalpy relaxation below and above the glass transition of metallic glasses / Yu.P. Mitrofanov, A.S. Makarov, V.A. Khonik, A.V. Granato, D.M. Joncich, S.V. Khonik // *Applied Physics Letters*. – 2012. – Vol. 101. – P. 131903.
68. Kobelev N.P. Theoretical analysis of the interconnection between the shear elasticity and heat effects in metallic glasses / N.P. Kobelev, V.A. Khonik // *Journal Non-Crystalline Solids*. – 2015. – Vol. 427. – P. 184-190.
69. Makarov A.S. Determination of the susceptibility of the shear modulus to the defect concentration in a metallic glass / A.S. Makarov, V.A. Khonik, Yu.P. Mitrofanov, A.V. Granato, D.M. Joncich // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2013. – Vol. 370. – P. 18-20.

70. Tsyplakov A.N. Relationship between the heat flow and relaxation of the shear modulus in bulk PdCuP metallic glass / A.N. Tsyplakov, Y.P. Mitrofanov, V.A. Khonik, N.P. Kobelev, A.A. Kaloyan // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 618. – P. 449-454.
71. Mitrofanov Yu.P. Towards understanding of heat effects in metallic glasses on the basis of macroscopic shear elasticity / Yu.P. Mitrofanov, D.P. Wang, A.S. Makarov, W.H. Wang, V.A. Khonik // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – P. 23026.
72. Kobelev N.P. On the origin of the shear modulus change and heat release upon crystallization of metallic glasses / N.P. Kobelev, V.A. Khonik, G.V. Afonin, E.L. Kolyvanov // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2015. – Vol. 411. – P. 1-4.
73. Afonin G.V. Universal relationship between crystallization-induced changes of the shear modulus and heat release in metallic glasses / G.V. Afonin, Yu.P. Mitrofanov, A.S. Makarov, N.P. Kobelev, W.H. Wang, V.A. Khonik // *Acta Materialia*. – 2016. – Vol. 115. – P. 204-209.
74. Tsyplakov A.N. Determination of the activation energy spectrum of structural relaxation in metallic glasses using calorimetric and shear modulus relaxation data / A.N. Tsyplakov, Yu.P. Mitrofanov, A.S. Makarov, G.V. Afonin, V.A. Khonik // *Journal Applied Physics*. – 2014. – Vol. 116. – P. 123507.
75. Khonik V.A. Alternative understanding for the enthalpy vs volume change upon structural relaxation of metallic glasses / V.A. Khonik, N.P. Kobelev // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – Vol. 115. – P. 093510.
76. Mitrofanov Yu.P. Densification-induced heat release upon structural relaxation of Zr-based bulk metallic glasses / Yu.P. Mitrofanov, K. Csach, A. Juríková, J. Miškuf, W.H. Wang, V.A. Khonik // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2016. – Vol. 448. – P. 31-35.
77. Vasiliev A.N. Relationship between low-temperature boson heat capacity peak and high-temperature shear modulus relaxation in a metallic glass / A.N. Vasiliev, T.N. Voloshok, A.V. Granato, D.M. Joncich, Yu.P. Mitrofanov, V.A. Khonik // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 80. – P. 172102.

78. Kraftmakher Y. Lecture notes on equilibrium point defects and thermophysical properties of metals / Y. Kraftmakher // Singapore: World Scientific. - 2000. – P. 328.
79. Damask A.C. Point defects in metals / A.C. Damask, G.J. Dienes // London: Gordon and Breach. - 1963. – P. 314.
80. Simmons R.O. Measurements of equilibrium vacancy concentrations in aluminum / R.O. Simmons, R.W. Balluffi // Physical Review. - 1960. - Vol. 117. - P. 52-61.
81. Simmons R.O. Measurement of equilibrium concentrations of lattice vacancies in gold / R.O. Simmons, R.W. Balluffi // Physical Review. – 1962. – Vol. 125. – P. 862-872.
82. Simmons R.O. Measurement of equilibrium concentrations of vacancies in copper / R.O. Simmons, R.W. Balluffi // Physical Review. – 1963. – Vol. 129. – P. 1533-15445.
83. Rasch K.-D. Quenching and recovery experiments on tungsten / K.-D. Rasch, R.W. Siegel, H. Schultz // Journal Nuclear Materials. – 1978. – Vol. 69-70. P. 622-624.
84. Nowick A.S. Dilatometric and x-ray thermal expansion in noncubic crystal. I. Experiments on cadmium / A.S. Nowick, R. Feder // Physical Review B. – 1972. – Vol. 5. – P. 1244-1253.
85. Janot C. Equilibrium concentration of vacancies in hexagonal metals / C. Janot, B. George // Physical Review B. – 1975. – Vol. 12. – P. 2212-2219.
86. Granato A.V. The shear modulus of liquids / A.V. Granato // Journal de Physique IV. – 1996. – Vol. 6. – P. 8.1-8.9.
87. Montanari R. Synergic role of self-interstitials and vacancies in indium melting / R. Montanari, A. Varone // Metals. – 2015. – Vol. 5. – P. 1061-1072.
88. Ediger M.D. Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids / M.D. Ediger // Annual Review Physical Chemistry. – 2000. – Vol. 51. – P. 99-128.

89. Betancourt B.A.P. String model for the dynamics of glass-forming liquids / B.A.P. Betancourt, J.F. Douglas, F.W. Starr // *Journal of Chemical Physics*. – 2014. – Vol. 140. – P. 204509.
90. Oligschleger C. Collective jumps in a soft-sphere glass / C. Oligschleger, H.R. Schober // *Physical Review B*. – 1999. – Vol. 59. – P. 811-821.
91. Schober H.R. Collectivity of motion in undercooled liquids and amorphous solids / H.R. Schober // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2002. – Vol. 307-310. – P. 40-49.
92. Donati C. Stringlike cooperative motion in a supercooled liquid / C. Donati, J.F. Douglas, W. Kob, S.J. Plimpton, P.H. Poole, S.C. Glotzer // *Physical Review Letters*. – 1998. – Vol. 80. – P. 2338-2341.
93. Новик А. Релаксационные явления в кристаллах / А. Новик, Б. Берри // М.: Атомиздат. - 1975. – С. 472.
94. Konchakov R.A. Split interstitials in computer models of single-crystal and amorphous copper / R.A. Konchakov, V.A. Khonik, N.P. Kobelev // *Physics of the Solid State*. – 2015. – Vol. 57. – P. 856-865.
95. Konchakov R.A. Elastic dipoles in the model of single-crystal and amorphous copper / R.A. Konchakov, V.A. Khonik, N.P. Kobelev, A.S. Makarov // *Physics of the Solid State*. – 2016. – Vol. 58. – P. 215-222.
96. Adams B.L. Orientation imaging: The emergence of a new microscopy / B.L. Adams, S.I. Wright, K. Kunze // *Metallurgical Transactions A*. – 1993. – Vol. 24. – P. 819-831.
97. Васильев А.И. Электромагнитное возбуждение звука в металлах / А.И. Васильев, Ю.П. Гайдуков // *Успехи физических наук*. - 1983. - Т. 141, В. 3. - С. 431-467.
98. Kartheuser E. Theory of electromagnetic generation of acoustic waves in metals / E. Kartheuser, L.R. Ram Mohan, S. Rodriguez // *Advances in Physics*. - 1986. - Vol. 35. - P. 423-505.
99. Thompson R.B. Physical principles of measurements with EMAT transducers / R.B. Thompson // *Physical Acoustics*. - 1990. - Vol. 19. - P. 157-200.

100. Васильев А.Н. Электромагнитное возбуждение звука в металлах / А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, М.И. Гуревич, М.И. Каганов, Ю.П. Гайдуков // Челябинск; Москва: ЮУрГУ. - 2001. - С. 338.
101. Hiraо M. EMATs for science and industry: Noncontacting ultrasonic measurements / M. Hiraо, O. Hirotsugu // New York: Springer. - 2003. - С. 372.
102. Митрофанов Ю.П. Релаксация высокочастотного модуля сдвига в объемных металлических стеклах на основе Pd-Cu-P / Ю.П. Митрофанов // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. - Воронеж. – 2010. - С. 97.
103. Kamm G.N. Low-temperature elastic moduli of aluminum / G.N. Kamm, G.A. Alers // Journal of Applied Physics. – 1964. – Vol. 35. – P. 327-330.
104. Nowick A.S. Anelastic relaxation in crystalline solids / A.S. Nowick, B.S. Berry // New York: Academic. - 1972. – P. 694.
105. Vold C.L. The elastic constants for single-crystal lead and indium from room temperature to the melting point / C.L. Vold C.L, M.E. Glicksman, E.W. Kammer, L.C. Cardinal // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1977. – Vol. 38. – P. 157-160.
106. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics / S. Plimpton // Journal of Computational Physics. - 1995. - Vol. 117. - P. 1-19.
107. Sheng H.W. Highly optimized embedded-atom-method potentials for fourteen fcc metals / H.W. Sheng, M.J. Kramer, A. Cadien, T. Fujita, M.W. Chen // Physical Review B. - 2011. - Vol. 83. - P. 134118.
108. Verlet L. Computer “Experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules / L. Verlet // Physical Review. – 1967. – Vol. 159. – P. 98-103.
109. Tuckerman M.E. A Liouville-operator derived measure-preserving integrator for molecular dynamics simulations in the isothermal - isobaric ensemble / M.E. Tuckerman, J. Alejandre, R. López-Rendon, A.L. Jochim, G.J. Martyna // Journal of Physics A: Mathematical and General. – 2006. – Vol. 39. – P. 5629.

110. Nose S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / S. Nose // *Journal of Chemical Physics*. - 1984. - Vol. 81. - P. 511-519.
111. Hoover W.G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions / W.G. Hoover // *Physical Review A*. - 1985. - Vol. 31. - P. 1695-1697.
112. Berendsen H.J.C. Molecular dynamics with coupling to an external bath / H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak // *Journal of Chemical Physics*. - 1984. - Vol. 81. - P. 3684-3690.
113. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO - the Open Visualization Tool / A. Stukowski // *Modeling and Simulation in Materials Science and Engineering*. – 2010. – Vol. 18. – P. 015012.
114. Do E.C. A modified embedded-atom method interatomic potential for indium / E.C. Do, Y.H. Shin, B.J. Lee // *Calphad*. – 2008. – Vol. 32. – P. 82-88.
115. Peng H.L. Structural signature of plastic deformation in metallic glasses / H.L. Peng, M.Z. Li, W.H. Wang // *Physical Review Letters*. – 2011. – Vol. 106. – P. 135503.
116. Heyes D.M. Pressure tensor of partial-charge and point-dipole lattices with bulk and surface geometries / D.M. Heyes // *Physical Review B*. – 1994. – Vol. 49. – P. 755-764.
117. Dickey J.M. Computer simulation of the lattice dynamics of solids / J.M. Dickey, A. Paskin // *Physical Review*. – 1969. – Vol. 188. – P. 1407-1418.
118. Waseda Y. The structure of non-crystalline materials: liquids and amorphous solids / Y. Waseda // New York: McGraw-Hill. - 1980. – P. 326.
119. Lu J. Molecular-dynamics simulation of rapid solidification of aluminum / J. Lu, J.A. Szpunar // *Acta Metallurgica Materialia*. – 1993. – Vol. 41. – P. 2291-2295.
120. Siegel R.W. Vacancy concentrations in metals / R.W. Siegel // *Journal of Nuclear Materials*. – 1978. – Vol. 69-70. – P. 117-146.
121. Glensk A. Breakdown of the Arrhenius law in describing vacancy formation energies: The importance of local anharmonicity revealed by *ab initio* thermodynamics / A. Glensk, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer // *Physical Review X*. – 2014. – Vol. 4. – P. 011018.

122. Meister R. Variational method of determining effective moduli of polycrystals with tetragonal symmetry / R. Meister, L. Peselnick // *Journal of Applied Physics*. – 1966. – Vol. 37. – P. 4121-4125.
123. Kraftmakher Y. Equilibrium vacancies and thermophysical properties of metals / Y. Kraftmakher // *Physics Reports*. – 1998. – Vol. 299. – P. 79-188.
124. Montanari R. Anelastic phenomena preceding the melting of pure metals and alloys / R. Montanari, A. Varone // *Materials Science Forum*. 2017. – Vol. 879. - P. 66-71.
125. Weiler W. Vacancy formation in indium investigated by positron lifetime spectroscopy / W. Weiler, H.E. Schaefer // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1985. – Vol. 15. – P. 1651-1659.
126. Pochapsky T.E. Heat capacity and resistance measurements for aluminum and lead wires / T.E. Pochapsky // *Acta Metallurgica*. – 1953. – Vol. 1. – P. 747-751.
127. McDonald R.A. Enthalpy, heat capacity, and heat of fusion of aluminum from 366° to 1647° K / R.A. McDonald // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 1967. – Vol. 12. – P. 115-118.
128. Brooks C.R. The specific heat of aluminum from 330 to 890° K and contributions from the formation of vacancies and anharmonic effects / C.R. Brooks, R.E. Bingham // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1968. – Vol. 29. – P. 1553-1560.
129. Schmidt U. Thermodynamische analyse kalorimetrischer messungen an aluminium und wolfram im bereich hoher temperaturen / U. Schmidt, O. Vollmer, R. Kohlhaas // *Zeitschrift für Naturforschung A: Journal of Physical Sciences*. – 1970. – Vol. 25. – P. 1258-1264.
130. Kramer W. Anomale spezifische warmen und fehlordnung der metalle indium, zinn, blei, zink, antimon und aluminium / W. Kramer, J. Nolting // *Acta Metallurgica*. – 1972. – Vol. 20. – P. 1353-1359.
131. Ditmars D.A. Aluminum. I. Measurement of the relative enthalpy from 273 to 929 K and derivation of thermodynamic functions for Al(s) from 0 K to its melting

- point / D.A. Ditmars, C.A. Plint, R.C. Shukla // International Journal of Thermophysics. – 1985. – Vol. 6. – P. 499-515.
132. Takahashi Y. Heat capacity of aluminum from 80 to 880 K / Y. Takahashi, T. Azumi, Y. Sekine // Thermochemica Acta. – 1989. – Vol. 139. – P. 133-137.
133. Rogal J. Perspectives on point defect thermodynamics / J. Rogal, S.V. Divinski, M.W. Finnis, A. Glensk, J. Neugebauer, J.H. Perepezko, S. Schuwalow, M.H.F. Sluiter, B. Sundman // Physica Status Solidi B. – 2014. – Vol. 251. – P. 97-129.
134. Shukla R.C. Anharmonic effects in the specific heat of aluminum / R.C. Shukla, C.A. Plint // International Journal of Thermophysics. – 1980. – Vol. 1. – P. 299-315.
135. Forsblom M. Anharmonic effects in the heat capacity of Al / M. Forsblom, N. Sandberg, G. Grimvall // Physical Review B. – 2004. – Vol. 69. – P. 165106.
136. Keller J.M. Anharmonic contributions to specific heat / J.M. Keller, D.C. Wallace // Physical Review. – 1962. – Vol. 126. – P. 1275.
137. Leadbetter A.J. Anharmonic effects in the thermodynamic properties of solids II. Analysis of data for lead and aluminium / A.J. Leadbetter // Journal of Physics C. – 1968. – Vol. 1. – P. 1489-1504.
138. Granato A.V. Self-interstitials as basic structural units of liquids and glasses / A.V. Granato // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1994. – Vol. 55. – P. 931-939.
139. Grabowski B. *Ab initio* up to the melting point: Anharmonicity and vacancies in aluminum / B. Grabowski, L. Ismer, T. Hickel, J. Neugebauer // Physical Review B. – 2009. – Vol. 79. P. 134106.
140. MacDonald R.A. Thermodynamic properties of fcc metals at high temperatures / R.A. MacDonald, W.M. MacDonald // Physical Review B. – 1981. – Vol. 24. – P. 1715.
141. Saunders N. Modelling of the thermo-physical and physical properties for solidification of Al-alloys / N. Saunders, X. Li, A.P. Miodownik, J.P. Schille // Essential Readings in Light Metals. – 2013. - Vol. 3. - P. 519-526.
142. Debernardi A. *Ab initio* thermodynamics of metals: Al and W / A. Debernardi, M. Alouani, H. Dreysse // Physical Review B. – 2001. – Vol. 63. – P. 064305.

143. Tallon J.L. Temperature dependence of the elastic constants of aluminum / J.L. Tallon, A. Wolfenden // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1979. – Vol. 40. – P. 831-837.
144. Voigt W. Lehrbuch der kristallphysik (mit Ausschluss der Kristalloptik) / W. Voigt // Berlin: Springer. – 1966. – P. 979.
145. Scholz A. Stability problems, low-energy-recoil events, and vibrational behavior of point defects in metals / A. Scholz, C. Lehman // *Physical Review B*. – 1972. – Vol. 6. – P. 813-826.
146. Chen H.S. Glassy metals / H.S. Chen // *Reports on Progress in Physics*. – 1980. – Vol. 43. – P. 354-432.
147. Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys / A. Inoue // *Acta Materialia*. – 2000. – Vol. 48. – P. 279–306.
148. Schuh C.A. Mechanical behavior of amorphous alloys / C.A. Schuh, T.C. Hufnagel, U. Ramamurty // *Acta Materialia*. – 2007. – Vol. 55. – P. 4067–4109.
149. Wang W.H. The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses / W.H. Wang // *Progress in Materials Science*. – 2012. – Vol. 57. – P. 487–656.
150. Shen T.D. Correlation between the volume change during crystallization and the thermal stability of supercooled liquids / T.D. Shen, U. Harms, R.B. Schwarz // *Applied Physics Letters*. – 2003. – Vol. 83. – P. 4512–4514.
151. Safarik D.J. Elastic constants of amorphous and single-crystal $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{40}\text{P}_{20}$ / D.J. Safarik, R.B. Schwarz // *Acta Materialia*. – Vol. 55. – P. 5736–5746.
152. Panova G.K.h. Effects of amorphization on the vibrational specific heat of metallic glasses / G.K.h. Panova, N.A. Chernoplekov, A.A. Shikov, B.I. Savel'ev, M.N. Khlopin // *Soviet Physics – JETP*. – 1985. – Vol. 61. – P. 595–598.
153. Zhao Y. Unusual volume change associated with crystallization in Ce-Ga-Cu bulk metallic glass / Y. Zhao, B. Zhang, K. Sato // *Intermetallics*. – 2017. – Vol. 88. – P. 1-5.
154. Egami T. Structural relaxation in amorphous alloys - compositional short range ordering / T. Egami // *Materials Research Bulletin*. – 1978. – Vol. 13. – P. 557–562.

155. van den Beukel A. On the kinetics of structural relaxation in metallic glasses / A. van den Beukel, S. Radelaar // *Acta Metallurgica*. – 1983. – Vol. 31. – P. 419–427.
156. Wang D.P. Structural perspectives on the elastic and mechanical properties of metallic glasses / D.P. Wang, Z.G. Zhu, R.J. Xue, D.W. Ding, H.Y. Bai, W.H. Wang // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 114. – P. 173505.
157. Wang D.P. Understanding the correlations between Poisson's ratio and plasticity based on microscopic flow units in metallic glasses / D.P. Wang, D.Q. Zhao, D.W. Ding, H.Y. Bai, W.H. Wang // *Journal of Applied Physics*. – Vol. 115. – P. 123507.
158. Lu Z. Flow unit perspective on room temperature homogeneous plastic deformation in metallic glasses / Z. Lu, W. Jiao, W.H. Wang, H.Y. Bai // *Physical Review Letters*. – 2014. – Vol. 113. – P. 045501.
159. Shahzad K. Flow units perspective on elastic recovery under sharp contact loading in metallic glasses / K. Shahzad, A. Gulzar, W.H. Wang // *Journal of Applied Physics*. 2014. – Vol. 120. – P. 215104.
160. Xue R.J. Characterization of flow units in metallic glass through density variation / R.J. Xue, D.P. Wang, Z.G. Zhu, D.W. Ding, B. Zhang, W.H. Wang // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 114. – P. 123514.
161. Gulzar A. Correlation between flow units and crystallization in metallic glasses / A. Gulzar, L.Z. Zhao, R.J. Xue, K. Shahzad, D.Q. Zhao, W.H. Wang // *Journal of Non-Crystalline Solids*. - 2017. – Vol. 461. – P. 61–66.
162. Harms U. Effects of plastic deformation on the elastic modulus and density of bulk amorphous $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ / U. Harms, O. Jin, R.B. Schwarz, U. Harms, O. Jin, R.B. Schwarz // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2003. – Vol. 317. – P. 200–205.
163. Wang W.H. Formation and properties of Zr-(Ti, Nb)-Cu-Ni-Al bulk metallic glasses / W.H. Wang, R.J. Wang, G.J. Fan, J. Eckert // *Materials Transactions*. – 2001. – Vol. 42. – P. 587-591.

164. Chulkin D.A. Self-point defects characteristics and their dependence on stress fields of edge and screw basal dislocations with Burgers vector $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ in HCP Zr / D.A. Chulkin, V. Chernov, A.B. Sivak // Electron Microscopy and Multiscale Modeling- EMMM-2007, in: A.S. Avilov, S.L. Dudarev, D.L. Marks (Eds.), AIP Conference Proceeding. – 2008. - P. 146-156.
165. Peng Q. Pressure effect on stabilities of self-interstitials in HCP-zirconium / Q. Peng, W. Ji, J. Lean, X.J. Chen, H. Huang, F. Gao, S. De // Scientific Reports. – 2014. – Vol. 4. - P. 5735.
166. Bacon D.J. A review of computer models of point defects in HCP metals / D.J. Bacon // Journal of Nuclear Materials. – 1988. – Vol. 159. – P.176-189.
167. Leither M. Time-resolved study of the crystallization dynamics in a metallic glass / M. Leitner, B. Sepiol, L.M. Stadler // Physical Review B. – 2012. – Vol. 86. – P. 064202.
168. Abrosimova G.E. Effect of heat treatment on the structure and elastic properties of a bulk Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ metallic glass / G.E. Abrosimova, N.S. Afonikova, N.P. Kobelev, E.L. Kolyvanov, V.A. Khonik // Physics of the Solid State. – 2007. – Vol. 49. – P. 2099–2103.
169. Inoue A. High packing density of Zr- and Pd-based bulk amorphous alloys / A. Inoue, T. Negishi, H.M. Kimura, T. Zhang, A.R. Yavari // Materials Transactions JIM. – 1998. – Vol. 39. – P. 318–321.