

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»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Воронеж – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный педагогический университет»

Научный руководитель доктор физико-математических наук, профессор
Хоник Виталий Александрович

Официальные оппоненты: **Глезер Александр Маркович**
доктор физико-математических наук, профессор,
НИТУ «Московский институт стали и сплавов»,
кафедра физического материаловедения,
главный научный сотрудник

Матвеев Данила Викторович
кандидат физико-математических наук, доцент,
ФГБУН «Институт физики твердого тела РАН»,
лаборатория структурных исследований,
старший научный сотрудник

Ведущая организация ФГБОУ ВО «Гамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина»

Защита состоится «6» декабря 2018 года в 16 час. 40 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.038.06 в Воронежском государственном университете по адресу: 394018, Воронеж, Университетская пл. 1, ауд. 428.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Воронежского государственного университета, с авторефератом – на сайте ВУЗа <http://www.vsu.ru> и на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки РФ - <http://vak.ed.gov.ru>

Автореферат разослан «24» октября 2018 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Дрождин Сергей Николаевич

Актуальность темы. Известно, что единственными точечными дефектами, возникающими при тепловой активации в монокристаллах, являются вакансии и межузельные атомы¹. 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 возникают².

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 жидкостей⁷, объясняет широко известное эмпирическое уравнение Фогеля-Фулчера-Таммана для вязкости переохлажденных жидкостей⁸, 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^{6,9}. Межузельная теория позволяет также объяснить эмпирическое правило плавления Линдемана и устанавливает связь между температурой плавления и модулем сдвига¹⁰.

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 конфигурации³. Эти межузельные гантели остаются идентифицируемыми объектами в жидком и стеклообразном

¹ Frenkel J. Kinetic theory of liquids / J. Frenkel // New York: Oxford University Press. - 1946. – P. 485.

² Готтшпайн Г. Физико-химические основы материаловедения / Г. Готтшпайн // 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 model 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.

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 межзельной 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 межзельной теории, а именно: а) определение возможности генерации равновесных межзельных дефектов в предплавленной области простых металлических кристаллов, б) анализ возможности существования в твердом некристаллическом состоянии структурных объектов, подобных межзельным 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 предплавленной генерации межзельных дефектов.

- Поиск возможной взаимосвязи интенсивной генерации межзельных дефектов с предплавленным нелинейным ростом теплоемкости кристаллов.

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

- Интерпретация на основе межзельной 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 межзельных гантелей в предплавленной области.

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

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

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

- На основе межзельной 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 предплавленной области температур.

- Результаты расчета сдвиговой восприимчивости вакансий и межузельных дефектов в алюминии и индии, полученные с помощью компьютерного моделирования. Оценка концентрации межузельных дефектов в предплавленной области температур.
- Связь интенсивной генерации межузельных дефектов с резким нелинейным ростом теплоемкости алюминия вблизи температуры плавления.
- Результаты идентификации структурных «дефектов», подобных межузельным гантелям, в компьютерной модели стеклообразного алюминия.
- Интерпретация на основе межузельной 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 [1-5], 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.

Краткое содержание диссертации

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, поставлены цель и задачи исследования, изложена научная новизна и практическая ценность работы, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В **главе I** представлен литературный обзор по теме диссертации. Изложены общие положения межузельной теории, ее применение для интерпретации релаксационных явлений в металлических стеклах, а также кратко рассмотрены аргументы в пользу межузельной теории, требующие дополнительного подтверждения.

В **главе II** описываются методика подготовки образцов, методика измерения модуля сдвига, а также методика компьютерного моделирования.

Экспериментальные исследования проводились на металлических кристаллах – алюминии (Al) и индии (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 алюминия¹¹ и меди¹². Выбор индия в качестве 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 в использовавшейся методике измерения модуля сдвига (см. ниже) может стать невозможным.

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. Поликристалл In (чистотой 99.99 %) получали кристаллизацией расплава. Зеренная структура крупнозернистых поликристаллов индия исследовалась методом дифракции обратно-рассеянных электронов на электронном микроскопе Zeiss Sigma с детектором EDAX Hikari.

Прецизионные измерения модуля сдвига проводились *in situ* (т.е. непосредственно в процессе нагрева) с помощью метода электромагнитного акустического преобразования (ЭМАП), основанного на лоренцевом взаимодействии поверхностных токов в металлическом образце, индуцированных возбуждающей катушкой, с внешним магнитным полем. Возбуждение и регистрация резонансных сдвиговых колебаний на частотах около 200 кГц (для In) и 890 кГц (для Al) осуществлялись с помощью автоматизированного аппаратно-программного комплекса. Относительная точность определения изменения модуля сдвига составляла $\sim 10^{-5}$. Модуль сдвига монокристалла алюминия рассчитывался как

$$C_{44} = C_{44}^{RT} \frac{h_0 f^2}{h f_0^2}, \quad (1)$$

где модуль сдвига при комнатной температуре $C_{44}^{RT} = 28.23$ ГПа, взят из работы¹³, а величины h_0 , f_0 и h , f представляют толщину образца и резонансную частоту при комнатной температуре и текущей температуре T , соответственно. Абсолютное значение модуля сдвига поликристалла индия рассчитывалось как

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

где $f(T)$ и f_0 – текущая и начальная (при $T = 390$ К) резонансные частоты, определяемые по максимумам соответствующих резонансных кривых при частотном сканировании, $G_{R(T=390\text{ K})} = 2.0$ ГПа – модуль сдвига, полученный путем усреднения модулей сдвига монокристалла¹⁴ по Ройсу.

Моделирование точечных дефектов выполнялось с помощью классического молекулярно-динамического пакета LAMMPS с межатомным потенциалом типа EAM¹⁵ и MEAM¹⁶. Оценка сдвиговой восприимчивости проводилась с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной статистики.

Методика определения тензоров диаэластической поляризуемости и податливости в компьютерном моделировании основана на одном из основных свойств межузельных

¹¹ 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.

¹² 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.

¹³ 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.

¹⁴ 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.

¹⁵ 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.

¹⁶ 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.

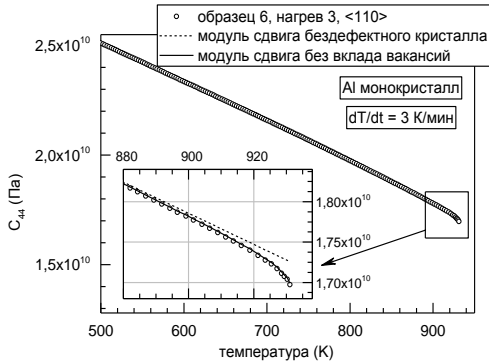


Рис. 1. Температурные зависимости модуля сдвига C_{44} монокристалла алюминия. На вставке показана высокотемпературная часть данных в увеличенном масштабе. Сплошной линией обозначена температурная зависимость модуля сдвига $C_{44}^{vf}(T)$ без вклада вакансий, а пунктирной - обозначена температурная зависимость модуля сдвига $C_{44}^{df}(T)$ кристалла без точечных дефектов [1]. (В квадратных скобках здесь и далее цитируются публикации автора по списку в конце реферата).

обнаружен диаэластический эффект, свидетельствующий о генерации межузельных гантелей.

Известно, что из-за высокой податливости межузельных гантелей к внешнему сдвиговому напряжению их концентрация может быть определена с помощью прецизионных измерений модуля сдвига.

На рис. 1 показана 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. 1).

Основными причинами падения модуля сдвига C_{44} являются ангармонизм межатомного потенциала и наличие свободных электронов. Кроме того, снижение модуля сдвига может быть вызвано как вакансиями, так и межузельными дефектами (диаэластический эффект). Для того чтобы выделить вклад межузельных дефектов в модуль сдвига необходимо 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.

Модуль сдвига без вклада вакансий был определен как $C_{44}^{vf} = C_{44} - \Delta C_{44}^v$. Снижение модуля сдвига, обусловленное генерацией вакансий, можно оценить как $\Delta C_{44}^v = -C_{44}\beta_v c_v$, где сдвиговая восприимчивость для вакансий $\beta_v = 2$ (см. работу¹⁷) и c_v - концентрация вакансий, взятая из работы¹⁸. Величина модуля сдвига без вклада вакансий показана сплошной линией на вставке рис. 1. Видно, что C_{44}^{vf} очень близок к экспериментальному модулю сдвига C_{44} , т.е. вклад вакансий в модуль сдвига очень мал.

дефектов в кристаллах - их способности эффективно взаимодействовать с внешним сдвиговым напряжением. Это взаимодействие, помимо однородной деформации, приводит к появлению дополнительной неоднородной (индуцированной) деформации, связанной с локальным нарушением симметрии кристалла вблизи дефекта. Наоборот, при наличии однородной деформации возникают дополнительные неоднородные (индуцированные) напряжения.

В главе III представлены экспериментальные свидетельства тепловой генерации межузельных дефектов в металлических кристаллах вблизи температуры плавления.

В § 3.1 показано, что в монокристаллическом алюминии в области предплавления температур

¹⁷ 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.

¹⁸ Siegel R.W. Vacancy concentrations in metals / R.W. Siegel // Journal of Nuclear Materials. - 1978. - Vol. 69-70. - P. 117-146.

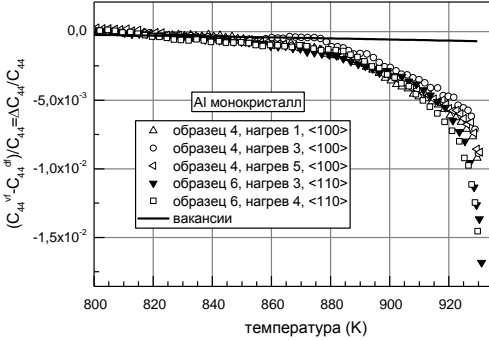


Рис. 2. Диаэластический эффект в алюминии, обусловленный генерацией межузельных дефектов (различные символы) и вакансий (сплошная линия) [1].

дом наименьших квадратов в температурном диапазоне $500 \text{ K} \leq T \leq 850 \text{ K}$. Низкотемпературный предел был взят выше температуры Дебая (430 K^{13}). Высокотемпературный предел существования бездефектного кристалла был принят равным 850 K поскольку падение второй производной модуля сдвига, обусловленное генерацией межузельных дефектов, начинается около 900 K . Температурная зависимость C_{44}^{df} для бездефектного кристалла показана пунктирной линией на вставке рис. 1. Видно, что уменьшение модуля сдвига в результате генерации межузельных гантелей становится значительным при температурах $T > 900 \text{ K}$.

Результат расчета величины $\Delta C_{44}/C_{44} = (C_{44}^{vf} - C_{44}^{df})/C_{44}$ показан на рис. 2 для пяти нагретов на двух разных образцах. Видно, что выше 900 K наблюдается существенное снижение модуля сдвига, обусловленное генерацией межузельных дефектов. Это снижение (диаэластический эффект) достигает величины -1.5% при максимальной температуре измерения, равной 931 K . На рис. 2 видно, что межузельные дефекты дают наибольший вклад в модуль сдвига по сравнению с вакансиями.

Диаэластический эффект характеризуется сдвиговой восприимчивостью $\beta = -\frac{1}{C_{44}} \frac{dC_{44}}{dc}$. Методом молекулярной статистики были определены значения сдвиговой восприимчивости для вакансий $\beta_v = 2.2 \pm 0.1$ (не зависит от ориентации образцов) и 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.

Концентрация межузельных дефектов c_i рассчитывалась как

$$\Delta C_{44}/C_{44} \approx -\beta_i c_i, \quad (4)$$

где сдвиговая восприимчивость $\beta_i = 25$ (см. работу¹⁷) для $\langle 100 \rangle$ - и $\beta_i = 34.1$ для $\langle 110 \rangle$ -ориентированных образцов.

На рис. 3 приведены результаты расчета концентрации межузельных дефектов, полученные на основе измерений модуля сдвига для двух образцов, в зависимости от обратной температуры. Усредненная по всем измерениям концентрация межузельных дефектов (см. рис. 3, темные квадраты) в диапазоне $880\text{-}925 \text{ K}$ соответствует соотношению Аррениуса с энтропией формирования $S_i^f/k_B \approx 22.0 \pm 0.4$ и энтальпией формирования $H_i^f \approx 2.42 \pm 0.03 \text{ эВ}$. Полученные значения S_i^f/k_B и H_i^f близки к оценкам, полученным Гордоном и Гранато¹⁷.

С учетом ангармонизма и вклада свободных электронов, модуль сдвига кристалла, свободного от точечных дефектов (при комнатной температуре и выше), должен описываться полиномом второй степени¹⁷,

$$C_{44}^{df}(T) = C_{44}^0(1 - \alpha_1 T - \alpha_2 T^2), \quad (3)$$

где C_{44}^0 , α_1 и α_2 – константы. Это уравнение показывает, что если кристалл свободен от точечных дефектов, то вторая производная модуля сдвига должна быть константой, независимой от температуры. Константы C_{44}^0 , α_1 и α_2 в уравнении (3) определялись мето-

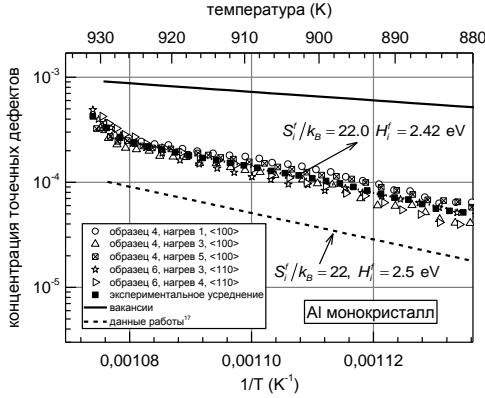


Рис. 3. Концентрация межузельных дефектов и вакансий в монокристалле алюминия в зависимости от обратной температуры [1].

жидит подтверждением базисной гипотезы межузельной теории.

В § 3.2 показано наличие диаэластического эффекта в поликристаллическом индии, который также свидетельствует о генерации межузельных гантелей в предплавильной области температур.

На рис. 4 показана температурная зависимость модуля сдвига одного из исследованных образцов поликристалла индия совместно с литературными данными для монокристалла¹⁴, усредненными по Ройсу¹⁹. Рис. 4 показывает, что в области на 10-15 К ниже T_m возникает диаэластический эффект – модуль сдвига начинает снижаться быстрее, чем предполагает его чисто ангармоническое уменьшение с температурой.

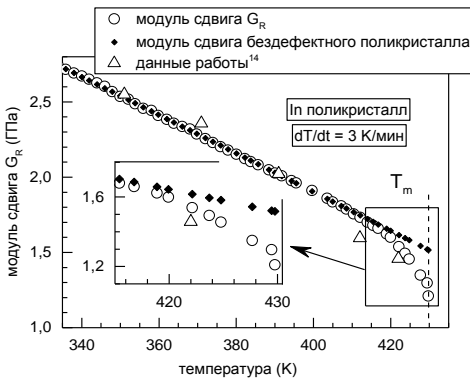


Рис. 4. Температурные зависимости модуля сдвига G_R поликристаллического индия [2].

На рис. 3 также приведена концентрация вакансий c_v , взятая из работы¹⁸, а также концентрация межузельных дефектов, вычисленная на основе данных H_i^f и S_i^f/k_B , полученных в работе¹⁷. Видно, что концентрация межузельных дефектов, рассчитанная Гордоном и Гранато, примерно в два раза меньше, чем полученная в нашем исследовании. Это связано с более высокой точностью нашего эксперимента и тем фактом, что тепловое расширение образца в работе¹⁷ не учитывалось.

Таким образом, обнаружены явные свидетельства быстрого увеличения концентрации межузельных дефектов по мере приближения к температуре плавления, что слу-

Для оценки концентрации межузельных дефектов c_i по формуле (4) необходимо определить относительное изменение модуля сдвига $\Delta G_R/G_R$. Для этого был оценен модуль сдвига поликристалла G_R^{df} , не содержащего точечных дефектов (рис. 4, темные ромбы). Оценка G_R^{df} выполнялась аналогично вышеописанному случаю алюминия (см. § 3.1).

С учетом вышеизложенного, был рассчитан полный диаэластический эффект $(G_R - G_R^{df})/G_R^{df}$ и его составляющие, обусловленные вакансиями и межузельными дефектами (рис. 5). Вклад межузельных дефектов определялся как разница между

¹⁹ 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.

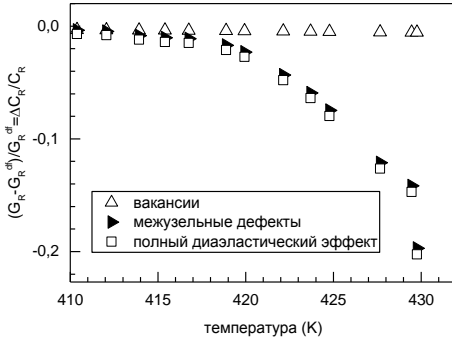


Рис. 5. Диаэластический эффект в поликристаллическом индии и его составляющие, обусловленные вакансиями и межузельными дефектами [2].

С помощью компьютерного моделирования методом молекулярной статистики были определены значения значовой сдвиговой восприимчивости для вакансий $\beta_v = 10 \pm 1$ и межузельных дефектов $\beta_i = 93 \pm 10$.

На рис. 6 показаны температурные зависимости концентрации межузельных дефектов, рассчитанные из данных рис. 4 по формуле (4) и вакансий, определенных по формуле (5). Из рис. 6 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 алюминия вблизи T_m (см. § 3.1)), но даже ее превосходит.

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

В § 3.3 исследована взаимосвязь между предплавиальным нелинейным ростом теплоемкости алюминия и генерацией межузельных дефектов.

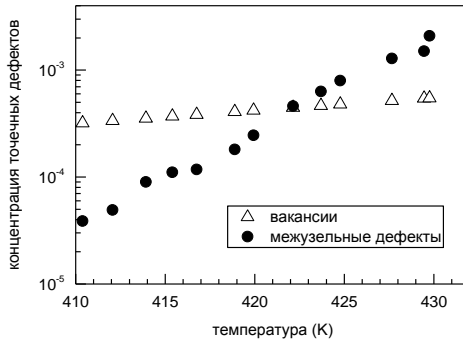


Рис. 6. Температурные зависимости концентраций межузельных дефектов и вакансий в индии, рассчитанные по формулам (4) и (5), соответственно [2].

полным диаэластическим эффектом и вкладом вакансий. Вклад вакансий в модуль сдвига оценивался как $\Delta G_R / G_R = -\beta_v c_v$ со сдвиговой восприимчивостью $\beta_v = 10$ (см. ниже) и концентрацией вакансий, вычисленной как

$$c_v = \exp(S_v^f / k_B) \exp(-\frac{H_v^f}{k_B T}), \quad (5)$$

где энтропия формирования $S_v^f / k_B = 3.95$ и энтальпия формирования $H_v^f = 0.425$ эВ были взяты из работы²⁰, k_B – постоянная Больцмана. Из рис. 5 следует, что диаэластический эффект начинает быстро расти при температуре $T \approx 420$ К, а его значение достигает -20 % вблизи T_m .

Надежно установленным фактом является значительный нелинейный рост теплоемкости простых металлов вблизи их температуры плавления, природа которого остается невыясненной. Известно, что предплавиальный нелинейный рост теплоемкости, помимо очевидных вкладов – квазигармонического C^{qh} и электронного C^{el} , связывают лишь с вкладом, обусловленным вакансиями C^{vac} , и ангармоническим вкладом C^{ah} . При этом все попытки интерпретации нелинейного роста теплоемкости в области предплавиальных температур полностью

²⁰ Kraftmakher Y. Equilibrium vacancies and thermophysical properties of metals / Y. Kraftmakher // Physics Reports. – 1998. – Vol. 299. – P. 79-188.

игнорируют межузельные дефекты, аргументируя это слишком малой их концентрацией.

Теплоемкость C_p при постоянном давлении можно представить в виде суммы различных вкладов²¹:

$$C_p = C^{qh} + C^{ah} + C^{el} + C^{vac} + C^{int} + VT\gamma^2 K_T, \quad (6)$$

где V – молярный объем, T – абсолютная температура, γ – коэффициент объемного расширения и K_T – изотермический модуль всестороннего сжатия.

Вклад межузельных дефектов в теплоемкость можно оценить в рамках межузельной теории, согласно которой энтальпия формирования межузельных дефектов H_f^{int} связана с их концентрацией n^{int} соотношением

$$dH_f^{int}/dn^{int} = \alpha\Omega G, \quad (7)$$

где α – безразмерная константа, Ω – объем, приходящийся на атом, G – модуль сдвига. Тогда межузельные дефекты дают добавку в молярную теплоемкость, которую можно представить в виде

$$C^{int} = \alpha\Omega N_a \frac{dn^{int}}{dT}, \quad (8)$$

где N_a – число Авогадро. Концентрация межузельных дефектов n^{int} была определена на основе измерений модуля сдвига (см. § 3.1). Вклад в теплоемкость, обусловленный вакансиями, можно оценить аналогичным способом

$$C^{vac} = H_f^{vac} N_a \frac{dn^{vac}}{dT}, \quad (9)$$

где H_f^{vac} – энтальпия формирования вакансий, n^{vac} – концентрация вакансий, взятая из работы¹⁸.

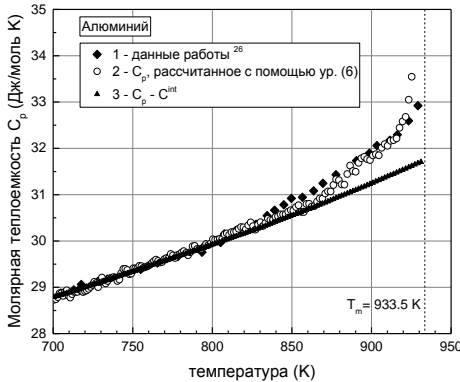


Рис. 7. Сравнение расчетных температурных зависимостей молярной теплоемкости алюминия (кривые 2 и 3) с литературными данными²⁶ [3].

Для учета всех слагаемых в формуле (6) были использованы данные по электронному C^{el} и ангармоническому C^{ah} вкладам в теплоемкость, представленные в работе²². Для расчета величины $VT\gamma^2 K_T$ были использованы температурные зависимости молярного объема V , коэффициента объемного расширения γ и изотермического модуля всестороннего сжатия K_T для алюминия из работ^{23,24} и²⁵, соответственно.

На рис. 7 показаны экспериментальная зависимость теплоемкости от температуры (кривая 1) из работы²⁶ и теплоемкость, рассчитанная по формуле (6) с учетом вклада межузельных дефектов C^{int} (кривая 2). Там же приведена теплоемкость, вычисленная по формуле

²¹ 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.

²² 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.

²³ 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.

²⁴ Debernardi A. *Ab initio* thermodynamics of metals: Al and W / A. Debernardi, M. Alouani, H. Dreyse // Physical Review B. – 2001. – Vol. 63. – P. 064305.

²⁵ 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.

²⁶ Kramer W. Anomale spezifische wärmen und fehlordnung der metalle indium, zinn, blei, zink, antimon und aluminium / W. Kramer, J. Nolting // Acta Metallurgica. – 1972. – Vol. 20. – P. 1353-1359.

(6) без учета вклада межузельных дефектов (кривая 3). Видно, что при температурах более 850 К наблюдается расхождение кривых 1 и 3, которое растет по мере приближения к температуре плавления T_m . Это расхождение в основном устраняется путем учета вклада в теплоемкость от межузельных дефектов (кривая 2).

Таким образом, рассчитан вклад в теплоемкость от межузельных дефектов, обеспечивающий нелинейное увеличение теплоемкости вблизи температуры плавления. Полученные результаты являются косвенным подтверждением межузельного механизма плавления простых металлических кристаллов.

В **главе IV** предложен метод идентификации «дефектов», подобных межузельным гантелям в кристалле, в компьютерной модели стеклообразного алюминия. Этот метод основан на выявлении у отдельных атомных конфигураций в стекле свойств, присущих межузельным дефектам в кристалле.

В § 4.1 представлены результаты расчетов тензоров диаэластической поляризуемости и матриц сдвиговой восприимчивости для межузельной гантели и вакансии в компьютерной модели кристаллического алюминия.

Компьютерное моделирование показало, что компоненты тензора диаэластической поляризуемости для вакансии на порядок меньше, чем для межузельной гантели. Установленная связь тензора диаэластической поляризуемости со сдвиговой восприимчивостью позволила определить величину сдвиговой восприимчивости как для межузельной гантели $\beta_i = 26.5$, так и для вакансии $\beta_v = 1.96$. Эти значения хорошо согласуются с экспериментальными оценками сдвиговой восприимчивости, полученными в работах^{11,17}, а также очень близки к величинам β_i и β_v , полученным выше (см. § 3.1).

В § 4.2 представлены результаты расчетов тензоров локальной диаэластической податливости для дефектов в компьютерной модели стеклообразного алюминия.

Расчеты тензоров локальной диаэластической податливости для кристаллического и стеклообразного алюминия показали, что среднее значение сдвиговых компонент примерно в 11-12 раз превышает значение дилатационных компонент. Этот факт еще раз подтверждает, что соответствующие области в стекле демонстрируют высокую чувствительность к сдвигу, что является одним из основных свойств межузельной гантели в кристалле.

В § 4.3 показано, что локальные спектры колебательной плотности состояний для дефектных атомов в стеклообразном алюминии имеют те же характерные особенности, что и атомы, образующие межузельную гантель в кристалле.

Характерным свойством межузельных гантелей в кристалле является наличие низкочастотных и высокочастотных мод в спектре колебательной плотности состояний. На рис. 8 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) моды в отличие от спектра колебательной плотности состояний для атома, принадлежащего идеальной решетке.

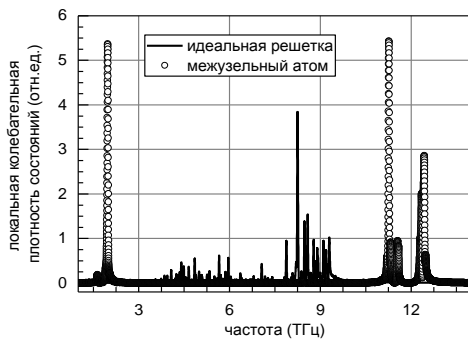


Рис. 8. Локальные спектры колебательной плотности состояний для атомов, принадлежащих идеальной решетке и межузельной гантели в кристаллическом алюминии [4].

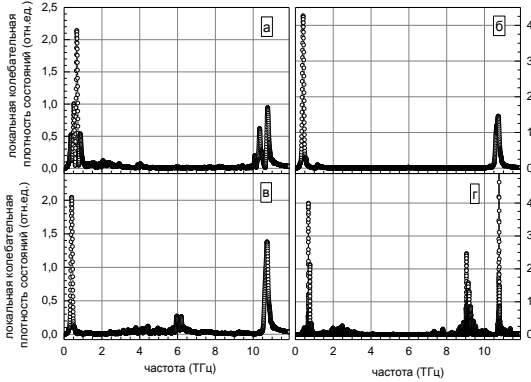


Рис. 9. Локальная колебательная плотность состояний для атомов ((а)-(г)), принадлежащих к четырем различным дефектам в стеклообразном алюминии [4].

которые проявляют свойства, характерные для межузельной гантели в кристаллическом состоянии.

В главе V на основе межузельной теории рассмотрена интерпретация изменений плотности, возникающих при структурной релаксации и кристаллизации металлических стекол. Полученные результаты служат еще одним примером успешного применения межузельной теории для металлических стекол.

Согласно межузельной теории относительное изменение плотности при кристаллизации стекла можно определить как [5]

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{cryst} = (\alpha_i - 1)c = \frac{(\alpha_i - 1)}{\alpha\beta} \ln \frac{\mu}{G}, \quad (10)$$

где $\Delta\rho = \rho_{cryst} - \rho$, ρ и ρ_{cryst} - плотность стекла и материнского кристалла, соответственно, α_i - релаксационный объем, отражающий изменение объема после образования межузельного дефекта, c - концентрация вмороженных дефектов, α - безразмерная константа ≈ 1 , β - сдвиговая восприимчивость, μ - модуль сдвига материнского кристалла, G - модуль сдвига стекла.

Аналогичное соотношение было получено для случая структурной релаксации [5]:

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_0}\right)_{rel} \approx (\alpha_i - 1)\Delta c = \frac{(\alpha_i - 1)}{\alpha\beta} \ln \frac{G}{G_0}, \quad (11)$$

где $\Delta\rho = \rho - \rho_0$, плотности ρ и ρ_0 соответствуют модулям сдвига G и G_0 , соответственно, G_0 - модуль сдвига, полученный после очень короткого отжига при температуре T_a и последующей закалки до комнатной температуры (T_{rt}), G - модуль сдвига, полученный после дальнейшего отжига (релаксации) при той же температуре T_a и закалки до T_{rt} , Δc - изменение концентрации дефектов в результате отжига при температуре T_a .

С целью апробации уравнения (11) были взяты экспериментальные данные модуля сдвига и плотности объемного стекла $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$, полученные Harms с соавторами²⁷. Они подвергли образец долговременному отжигу (до 10000 мин) при $T = 533\text{ K}$ (что на 40K ниже T_g). В ходе отжига образец периодически закаливался до комнатной температуры, и выполнялись точные измерения плотности и модуля сдвига с помощью

На рис. 9 приведены локальные спектры колебательной плотности состояний для четырех атомов в стеклообразном алюминии, которые были идентифицированы как дефектные, т.е. испытывающие большие неоднородные смещения при сдвиговой деформации. Видно, что эти спектры также имеют ярко выраженные низкочастотные и высокочастотные пики, полностью аналогичные пикам в кристаллическом состоянии.

Таким образом, стеклообразный алюминий содержит наноразмерные дефекты,

²⁷ Harms U. Effects of plastic deformation on the elastic modulus and density of bulk amorphous $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ / 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.

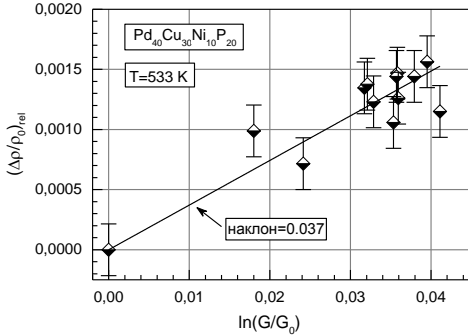


Рис. 10. Зависимость относительного изменения плотности от величины $\ln(G/G_0)$ при структурной релаксации объемного стекла $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ при $T = 533$ K [5]. Данные рассчитаны с использованием измерений плотности и модуля сдвига, выполненных Нармс с соавторами²⁷.

релаксационный объем равным таковому для кристалла Pd , $\alpha_i = 1.6 \pm 0.3$ (см. работу²⁸), сдвиговую восприимчивость $\beta = 17$ (см. работу²⁹) и $\alpha = 1$, наклон, заданный уравнением (11), становится равным 0.035 ± 0.011 . Это в пределах погрешности совпадает с экспериментальным наклоном 0.037 ± 0.002 на рис. 10.

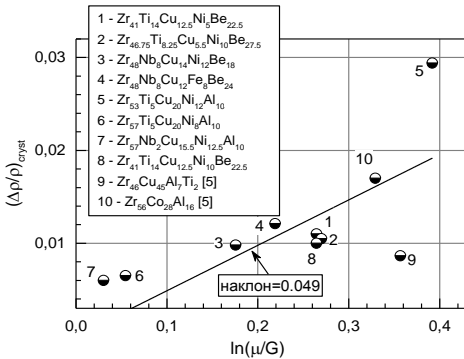


Рис. 11. Относительное изменение плотности при кристаллизации металлических стекол на основе Zr в зависимости от $\ln(\mu/G)$ при комнатной температуре. Данные взяты из работ^{30,31} и получены в настоящем исследовании [5].

резонансной ультразвуковой спектроскопии.

Зависимость модуля сдвига от плотности, полученная Нармс с соавторами, была оцифрована и преобразована в форму, соответствующую уравнению (11), т.е. как $(\Delta\rho/\rho_0)_{rel}$ в зависимости от $\ln \frac{G}{G_0}$. Полученный результат приведен на рис. 10, который показывает, что эта зависимость хорошо аппроксимируется линейной функцией, проведенной через начало координат. Наклон этой зависимости равен 0.037 ± 0.002 . Из рис. 10 также следует, что наклон этих данных, согласно уравнению (11), должен быть равен $\frac{(\alpha_i-1)}{\alpha\beta}$. Тогда, принимая

Для проверки уравнения (10), описывающего кристаллизацию металлических стекол, были взяты данные, полученные для восьми металлических стекол на основе Zr, из работ Wang с соавторами^{30,31}, а также наши собственные экспериментальные данные, полученные для двух других стекол на основе Zr.

Относительное изменение плотности при кристаллизации $(\Delta\rho/\rho)_{cryst}$ в зависимости от $\ln \frac{\mu}{G}$ для десяти стекол на основе Zr при комнатной температуре показано на рис. 11. Данные, представленные на рис. 11 были аппроксимированы с помощью линейной функции с наклоном равным 0.049 ± 0.006 .

²⁸ 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.

²⁹ 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.

³⁰ 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.

³¹ 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.

Наклон экспериментальных данных, показанных на рис. 11, можно также оценить, используя усредненную сдвиговую восприимчивость $\bar{\beta} = 19 \pm 2$ (см. работу²⁹) и усредненное значение релаксационного объема $\alpha_i \approx 1.6 \pm 0.4$ (см. работу³²). Тогда наклон, определяемый уравнением (10), становится равным 0.032 ± 0.011 , что в пределах погрешности включает диапазон экспериментального значения этого наклона (0.049 ± 0.006 , рис. 11).

Из вышеизложенного следует, что в рамках межузельной теории изменения плотности, возникающие как при структурной релаксации, так и при кристаллизации металлических стекол, могут определяться изменением концентрации межузельных дефектов, замороженных при закалке расплава.

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.

³² 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.

Публикации по диссертации

1. Safonova (Goncharova) 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.
2. 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.
3. Сафонова (Гончарова) 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.
4. 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.
5. 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.

Статьи 1-5 опубликованы в изданиях Перечня ВАК РФ, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus.

Научное издание

ГОНЧАРОВА Евгения Васильевна

МЕЖУЗЕЛЬНЫЕ ДЕФЕКТЫ В ПРОСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ И ИХ ИДЕНТИФИКАЦИЯ В ТВЕРДОМ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать 28.09.2018. Формат 60×84¹/₁₆. Печать трафаретная.
Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 0,96. Заказ 186. Тираж 100 экз.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный педагогический университет».
Отпечатано с готового оригинала-макета в типографии университета.
394043, г. Воронеж, ул. Ленина, 86. Тел. (473) 255-58-32, 255-61-83.