Предплавильная генерация межузельных дефектов в поликристаллическом индии

Е. В. Гончарова⁺, А. С. Макаров⁺, Р. А. Кончаков⁺¹⁾, Н. П. Кобелев^{*}, В. А. Хоник⁺

+Воронежский государственный педагогический университет, 394043 Воронеж, Россия

*Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 3 мая 2017 г. После переработки 26 мая 2017 г.

Прецизионные измерения модуля сдвига поликристаллического индия от комнатной температуры до температуры плавления T_m и компьютерное моделирование методом молекулярной статики свидетельствуют о том, что вблизи T_m происходит интенсивная генерация межузельных дефектов в гантельной (расщепленной) конфигурации, концентрация которых может превышать концентрацию вакансий.

DOI: 10.7868/S0370274X17130082

Межузельные атомы в гантельной конфигурации являются ключевым объектом межузельной теории (МТ) [1, 2]. Она построена на оригинальной гипотезе о том, что плавление металлов происходит в результате лавинообразной тепловой генерации межузельных гантелей, являющихся наиболее устойчивой конфигурацией межузельных дефектов в различных кристаллических решетках [3]. Компьютерное моделирование показало, что эти дефекты остаются идентифицируемыми объектами в жидком состоянии [4], будучи скорее неотъемлемыми элементами структуры, нежели дефектами в обычном понимании этого термина. 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 вмороженных дефектов типа межузельных гантелей.

Исследования показали, что, с одной стороны, дефекты типа межузельных гантелей могут быть идентифицированы в твердой некристаллической металлической структуре методами компьютерного моделирования [5, 6], а с другой стороны, вышеуказанная концептуальная картина формирования свойств металлических стекол в сочетании с формализмом МТ дает весьма хорошее количественное описание разнообразных релаксационных явлений в них [7–9]. При этом обнаруживается связь между свойствами металлических стекол и исходных (материнских) кристаллов [10, 11], в полном соответствии с МТ.

Успешная реализация этого подхода обусловила необходимость более тщательной верификации базовой гипотезы МТ о связи плавления с генерацией межузельных гантелей. С этой целью было проведено изучение монокристаллического алюминия, подтвердившее данную гипотезу [12] и позволившее связать предплавильную генерацию межузельных гантелей с высокотемпературным нелинейным ростом теплоемкости [13]. Результаты показали, что, изучая межузельные гантели в кристаллах, можно приблизиться к пониманию микроскопических механизмов структурной релаксации в стеклах.

Задача осложняется из-за сложившегося в литературе мнения о том, что при любой температуре равновесная концентрация межузельных гантелей пренебрежимо мала [14]. Возникновению этого мнения способствовали два основных фактора. Вопервых, энтальпия формирования межузельной гантели обычно в несколько раз больше, чем энтальпия формирования вакансии [3]. Во-вторых, согласно МТ, заметное количество межузельных гантелей должно появляться лишь вблизи температуры плавления T_m [1, 2], а в этом случае экперименты, направленные на оценку концентрации гантелей, являются технически чрезвычайно сложными.

Цель настоящей работы — показать, что в поликристаллическом индии в области предплавильных температур также имеет место генерация межузельных дефектов в значительной концентрации. Индий был выбран для исследований в силу низкой темпе-

 $^{^{1)}{\}rm e\text{-}mail:}$ konchakov.roman@gmail.com

ратуры T_m и относительно невысокого внутреннего трения вблизи T_m . Последнее обстоятельство являлось ключевым для реализации наших экспериментов.

Еще в 70-х годах прошлого столетия было установлено, что межузельные гантели в кристаллах вызывают значительный диаэластический эффект – снижение модуля сдвига по мере роста их концентрации [15]. При этом вакансии вызывают примерно на порядок меньшее снижение модуля сдвига. Этот факт был использован для идентификации генерации межузельных гантелей в алюминии вблизи T_m в вышеупомянутом исследовании [12]. Та же самая методика бесконтактного прецизионного измерения высокочастотного ($\approx 200 \, \mathrm{kTq}$) модуля сдвига посредством электромагнитно-акустического преобразования (ЭМАП) реализована в настоящей работе.

Метод ЭМАП состоит в возбуждении механических резонансов образца посредством лоренцева взаимодействия внешнего магнитного поля с переменным током в скин-слое образца, создаваемым возбуждающей катушкой [16]. Частоты резонансов при этом определяются соотвествующими упругими модулями и могут быть определены с высокой точностью.

В настоящем исследовании из всего набора резонансов образца, отвечающих разным упругим модулям и их комбинациям, был выбран резонанс, отвечающий модулю сдвига G поликристаллического индия. Частота этого резонанса определяется с погрешностью 10 ppm [12]. Образцы размером 5 × $\times 5 \times 2$ мм (чистота 99.99) вырезали из слитка, полученного кристаллизацией расплава. Абсолютное значение модуля сдвига рассчитывали как $G_R(T) =$ $= G_{R(T=390 \text{ K})} f^2(T) / f_0^2$, где $G_{R(T=390 \text{ K})} = 2.0 \, \Gamma \Pi a$ – модуль сдвига при 390 К, полученный путем усреднения модулей сдвига монокристалла [17] по Ройсу (см. далее), f(T) и f_0 – текущая и начальная (при $T = 390 \,{\rm K}$) резонансные частоты, определяемые по максимумам соответствующих резонансных кривых при частотном сканировании. Полуширина этих кривых позволяла рассчитать внутреннее трение. Измерения проводили в вакууме 0.13 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 $T \approx T_m - 3 \,\mathrm{K}$ от 10 до 14 раз. Последний нагрев осуществлялся вплоть до плавления. Зеренную структуру изучали методом дифракции обратно-рассеянных электронов (EBSD) [18] на электронном микроскопе Zeiss Sigma с детектором EDAX Hikari.

Исходные образцы имеют высокое (и экспоненциально возрастающее с температурой) внутреннее трение, так что измерительная аппаратура теряет сигнал ЭМАП при температурах на 15–20 К ниже $T_m = 429.8$ К. Отжиг при 420–425 К в течение 300–480 мин приводит к рекристаллизации и снижению внутреннего трения, поэтому измерения модуля сдвига оказываются возможными вплоть до T_m . На рис. 1 показана карта EBSD образца после та-



Рис. 1. (Цветной онлайн) Зеренная структура образца поликристаллического индия после термообработки

кой термообработки, демонстрирующая его крупнозернистую структуру, когда размер некоторых зерен достигает одной трети от размера образца.

На рис. 2 изображена температурная зависимость модуля сдвига одного из исследованных образцов (данные для других образцов вполне аналогичны) совместно с литературными данными для монокристалла [17], усредненными по Ройсу (именно это усреднение наиболее оптимально соответствует использованной схеме измерений, форме образцов и соотношению между их толщиной и размером зерен) согласно уравнению [19]:

$$\frac{15}{G_R} = \frac{18K_V + C_{33}}{C^2} + \frac{6}{C_{11} - C_{12}} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}}, \quad (1)$$

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 (1) являются модулями упругости монокристаллического индия и были взяты из работы [17]. Рис. 2 показывает, что примерно в области на 10–15 К ниже T_m возникает диаэластический эффект – модуль сдвига



Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурные зависимости модуля сдвига G_R поликристаллического индия по данным настоящего исследования (а) и по данным работы [17] для монокристалла, усредненным по Ройсу (b). (c) – Ожидаемая зависимость $G_R(T)$ для поликристалла, не содержащего точечных дефектов

начинает снижаться быстрее, чем предполагает его чисто ангармоническое уменьшение с температурой. Относительное изменение модуля C_{kl} при диаэластическом эффекте можно представить в виде [12]:

$$\frac{\Delta C_{kl}}{C_{kl}} = -\beta_i c_i - \beta_v c_v, \qquad (2)$$

где c_i , c_v – концентрации межузельных гантелей и вакансий, безразмерные величины $\beta_i = \frac{\partial ln C_{kl}}{\partial c_i}$ и $\beta_v = \frac{\partial ln C_{kl}}{\partial c_v}$ их сдвиговые восприимчивости соответственно. Сдвиговая восприимчивость межузельных гантелей β_i входит в основное уравнение межузельной теории Гранато [1, 2]:

$$G = G^{df} \exp(-\beta_i c_i) = G^{df} \exp(-\alpha_i B c_i), \qquad (3)$$

которое связывает модуль сдвига G поликристалла, содержащего межузельные гантели концентрации c_i , и модуль сдвига бездефектного кристалла G^{df} . Величины B и α_i характеризуют ангармонизм потенциала межатомного взаимодействия и упругое поле межузельной гантели соответственно [20], причем по оценке Гранато $\alpha_i \approx 1$ [1].

Для оценки концентрации межузельных гантелей c_i по формуле (2) нужно знать относительное изменение модуля сдвига $\triangle G_R/G_R$, для чего, в свою очередь, необходимо оценить модуль сдвига поликристалла G_R^{df} , не содержащего точечных дефектов (defect free). Для этого был использован метод, апробированный в работе [12]. Экспериментальная завивисимость $G_R(T)$ (см. рис. 2) была аппроксимирована полиномом второго порядка в интервале температур от 310 до 410 K, в котором вторая производная

Письма в ЖЭТФ том 106 вып. 1-2 2017

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. 2. Концентрацию вакансий c_v вычисляли как

$$c_v = \exp(S_v^f/k_{\rm B}) \exp\left(-\frac{H_v^f}{k_{\rm B}T}\right),\tag{4}$$

где энтропия формирования $S_v^f/k_{\rm B} = 3.95$ и энтальпия формирования $H_v^f = 0.425$ эВ были взяты из работы [21], $k_{\rm B}$ – постоянная Больцмана.

Изложенное позволяет рассчитать полный диаэластический эффект $(G_R - G_R^{df})/G_R^{df}$ и его составляющие, обусловленные вакансиями и межузельными гантелями. Вклад межузельных гантелей в диаэластический эффект определяют как разницу между полным эффектом и вкладом вакансий. Соответствующие результаты показаны на рис. 3, из которо-



Рис. 3. (Цветной онлайн) Диаэластический эффект в поликристаллическом индии и его составляющие, обусловленные вакансиями и межузельными гантелями

го следует, что диаэластический эффект быстро растет с температурой при T > 420 K, а его значение достигает 20 % вблизи T_m . Подчеркнем, что это примерно на порядок больше диаэластического эффекта в монокристаллическом алюминии [12].

Отметим, что вклад в диаэластический эффект могут также давать границы зерен. Этот вклад, однако, представляется несущественным в силу, прежде всего, крупнозернистости исследованных образцов (см. рис. 1). С другой стороны, полученные результаты указывают на отсутствие релаксационных процессов, которые можно было бы связать с границами зерен. Действительно, во-первых, внутреннее трение, уменьшаясь в процессе первых термоциклов, выходит на постоянный (температурно-зависимый) уровень, свидетельствуя о стабилизации дефектной структуры. При этом, однако, величина диаэластического эффекта не зависит от числа термоциклов и скорости нагрева, указывая на отсутствие какихлибо релаксационных вкладов. С другой стороны, расчет времени релаксации по формуле Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp[(H - TS)/k_{\rm B}T]$, 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 ваканский до равновесных значений, так что соответствующие релаксационные процессы не должны проявляться, в соответствии с экспериментом. Об этом же свидетельствуют результаты работ [22, 23], в которых плавление легкоплавких чистых металлов (в том числе In) изучали методом механической спектроскопии в килогерцевом диапазоне частот. Авторы установили, что, как и в наших экспериментах, диаэластический эффект в In начинает наблюдаться за 10- $12 \,\mathrm{K}$ ниже T_m , что прямо указывает на его частотную независимость. При этом был сделан вывод о важнейшей роли межузельных гантелей в процессе плавления.

Для расчета абсолютных значений концентрации межузельных гантелей по формуле (2) необходимо знать сдвиговые восприимчивости вакансий β_v и межузельных гантелей β_i . Оценка этих величин была выполнена с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной статики, т.е. путем релаксации потенциальной энергии модельной системы при нулевой температуре. Моделирование было реализовано в пакете LAMMPS [24] с межатомным потенциалом типа MEAM (modified embedded atom method), определенным для индия в работе [25]. В модельный кристалл (31250 атомов) вводили последовательно по четыре межузельных гантели с ориентацией их осей вдоль эквивалентных кристаллографических направлений – [111], [111], [111] и [111]. Дефекты вводили путем замены одного атома парой с ориентацией вдоль одного из этих направлений. Положение гантелей внутри модельной системы выбирали случайным образом, но так, чтобы они не располагались в соседних узлах кристаллической решетки. Гантели ориентировали вдоль одного из указанных направлений, поскольку именно эта конфигурация оказалась наиболее устойчивой (энтальпия формирования 1.39 эВ). Вакансии вводили путем удаления атома из узла решетки. Затем выполняли процедуру минимизации энергии методом наискорейшего спуска, упругую деформацию модели и расчет упругих модулей.

Далее по наклону линейного участка зависимости упругого модуля от концентрации дефектов определяли соответствующую сдвиговую восприимчивость. При этом сначала были рассчитаны зависимости упругих модулей монокристаллического In от концентрации дефектов, а затем выполнено усреднение по Ройсу. На рис. 4 показан рассчитанный модуль



Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимости нормированного модуля сдвига поликристаллического индия G_R от концентраций вакансий и межузельных гантелей

сдвига G_R в зависимости от концентрации дефектов, нормированный на модуль сдвига бездефектного поликристалла. Как следует из рис. 4, модуль G_R в обоих случаях линейно уменьшается с ростом концентрации дефектов, хотя межузельные гантели вызывают гораздо более сильный эффект, что и следовало ожидать. По наклону полученных зависимостей были вычислены значения сдвиговой восприимчивости: для вакансий $\beta_v = 10 \pm 1$, для межузельных гантелей $\beta_i = 93 \pm 10$. Как и в случае монокристаллического Al [12], значение β_i на порядок превосходит β_v . Полученные абсолютные значения β примерно в 5 раз больше таковых для Al и Cu [12], что свидетельствует, по-видимому, о существенно большем ангармонизме межатомного взаимодействия в In. Аналогичные результаты были получены для сдвиговых восприимчивостей, соответствующих другим упругим модулям.

На рис. 5 показаны температурные зависимости концентрации межузельных гантелей, рассчитанные из данных рис. 3 по формуле (2) и вакансий, определенных по формуле (4). Из рис. 5 следует, что концентрация межузельных гантелей быстро растет с



Рис. 5. (Цветной онлайн) Температурные зависимости концентраций межузельных гантелей и вакансий, рассчитанные по формулам (2) и (4) соответственно

температурой, так что за 8–10 К до T_m их концентрация становится не только сопоставимой с концентрацией вакансий (как в случае монокристаллического Al [12] вблизи T_m), но даже ее существенно превосходит. Очевидно, это связано в основном с более быстрым снижением энергии Гиббса $G^f = H^f - TS^f$ формирования межузельных гантелей с температурой, чем в случае вакансий. Здесь одновременно играют роль два фактора.

Во-первых, энтальпия формирования межузельной гантели согласно МТ [1, 2] пропорциональна модулю сдвига: $H_i^f = \alpha \Omega G_R$, где $\Omega = 2.61 \cdot 10^{-29} \,\mathrm{m}^3$ – объем, приходящийся на атом индия, а параметр α – тот же самый, что и в формуле (3). Усреднение по Ройсу дает оценку нижней границы истинного значения модуля сдвига поликристалла. Расчет по этой формуле с использованием зависимости $G_R(T)$ (см. рис. 2) дает $H_i^f \approx 0.2$ эВ вблизи T_m . Усреднение по Фойгту [19] 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 [26]. Таким образом, энтальпия формирования межузельных гантелей 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 гантелями вблизи T_m [2, 4].

Второй фактор заключается в том, что, как известно для Al и Cu, энтропия формирования межузельных гантелей в разы или даже на порядок превышает энтропию формирования вакансий [12, 28, 27]. Поскольку этот факт, очевидно, отражает общие структурные свойства межузельных гантелей, идентичные для разных кристаллических решеток (два атома, стремящиеся занять один и тот же узел кристаллической решетки) [2], следует ожидать, что аналогичная ситуация имеет место и в случае In. Тогда энергия Гиббса формирования межузельных гантелей при нагреве может стать меньше таковой для вакансий, и их концентрация будет превышать концентрацию вакансий, что и имеет место.

Таким образом, проведенные прецизионные измерения модуля сдвига поликристаллического индия в интервале температур от комнатной до температуры плавления Т_т показали возникновение большого диаэластического эффекта за $10-15 \,\mathrm{K}$ ниже T_m . Величина этого эффекта примерно на порядок превышает таковую для монокристаллического алюминия. Компьютерное моделирование методом молекулярной статики позволило определить сдвиговые восприимчивости межузельных гантелей и вакансий, разделить их вклад в диаэластический эффект и рассчитать температурную зависимость их концентраций. Установлено, что концентрация межузельных гантелей c_i быстро растет с температурой, сравниваясь с концентрацией вакансий c_v за 7-8 K ниже T_m (при этом $c_i = c_v \approx 4 \cdot 10^{-4}$) и превышая ее по мере дальнейшего приближения к T_m .

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (задание 3.1310.2017/4.6). Авторы благодарны проф. Д.Л. Мерсону за помощь в изучении зеренной структуры.

- 1. A.V. Granato, Phys. Rev. Lett. 68, 974 (1992).
- 2. A.V. Granato, Eur. J. Phys. 87, 18 (2014).
- W. G. Wolfer, Fundamental properties of defects in metals, In: Comprehensive Nuclear Materials, ed. by R. J. M. Konings, Elsevier, Amsterdam (2012).
- K. Nordlund, Y. Ashkenazy, R. S. Averback, and A. V. Granato, Europhys. Lett. **71** 625 (2005).
- Р. А. Кончаков, В. А. Хоник, Н. П. Кобелев, ФТТ 57, 844 (2015).
- Р. А. Кончаков, Н. П. Кобелев, В. А. Хоник, А. С. Макаров, ФТТ 58, 209 (2015).
- 7. V. A. Khonik, Metals 5, 504 (2015).
- Y. P. Mitrofanov, D. P. Wang, A. S. Makarov, W. H. Wang, and V. A. Khonik, Sci. Rep. 6, 23026 (2016).
- G. V. Afonin, Yu. P. Mitrofanov, A. S. Makarov, N. P. Kobelev, W. H. Wang, and V. A. Khonik, Acta Mater. 115, 204 (2016).
- A.S. Makarov, V.A. Khonik, Yu.P. Mitrofanov, A.V. Granato, D.M. Joncich, and S.V. Khonik, Appl. Phys. Lett. **102**, 091908 (2013).
- А.С. Макаров, Ю.П. Митрофанов, Г.В. Афонин, В.А. Хоник, Н.П. Кобелев, ФТТ 57, 965 (2015).

- E. V. Safonova, Yu. P. Mitrofanov, R. A. Konchakov, A. Yu. Vinogradov, N. P. Kobelev, and V. A. Khonik, J. Phys.: Condens. Matter. 28, 1 (2016).
- Е. В. Сафонова, Р. А. Кончаков, Ю. П. Митрофанов, Н. П. Кобелев, А. Ю. Виноградов, В. А. Хоник, Письма в ЖЭТФ **103**, 861 (2016).
- Г. Готтшейн, Физические основы материаловедения, РФФИ, М. (2006).
- K.-H. Robrock and W. Schilling, J. Phys. F: Met. Phys. 6, 303 (1976).
- А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, С.Ю. Гуревич, М.И. Каганов, Ю.П. Гайдуков, Электромагнитное возбуждение звука в металлах, ЮУрГУ, Челябинск (2001).
- C. L. Vold, M. E. Glicksman, E. W. Kammer, and L. C. Cardinal, J. Phys. Chem. Solids. 38, 157 (1977).
- B. L. Adams, S. I. Wright, and K. Kunze, Metall. Trans. A 24, 819 (1993).

- R. Meister and L. Peselnick, J. Appl. Phys. 37, 4121 (1966).
- N. P. Kobelev and V. A. Khonik, J. Non-Cryst. Sol. 427, 184 (2015).
- 21. Y. Kraftmakher, Phys. Rep. 299, 79 (1998).
- 22. R. Montanari and A. Varone, Metals 5, 1061 (2015).
- R. Montanari and A. Varone, Mater. Sci. Forum 879, 66 (2017).
- 24. J. Plimpton, J. Comp. Phys. 117, 1 (1995).
- E. C. Do, Y. H. Shin, and B. J. Lee, Calphad **32**, 82 (2008).
- W. Weiler and H.E. Schaefer, Phys. F: Met. Phys. 15, 1651 (1985).
- K. Nordlund and R.S. Averback, Phys Rev. Lett. 80, 4201 (1998).
- C. A. Gordon and A. V. Granato, Mater. Sci. Eng. A 370, 83 (2004).