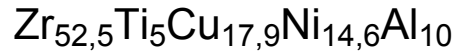


# О низкотемпературном поглощении продольного ультразвука в объемном металлическом стекле



С.А. Бакай, А.С. Булатов, В.С. Ключко, А.В. Корниец, М.П. Фатеев

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»*

*ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина*

E-mail: mfateev@kipt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 16 марта 2012 г., после переработки 11 апреля 2012 г.

В объемном металлическом стекле  $\text{Zr}_{52,5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$  проведены исследования поглощения ультразвука для частот 20, 50 и 150 МГц в области температур 80–300 К. На основании полученных данных оценен спектр энергий активации дефектов, ответственных за затухание. Результаты обсуждаются в рамках релаксационной модели Дебая.

В об'ємному металевому склі  $\text{Zr}_{52,5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$  проведено дослідження поглинання ультразвуку для частот 20, 50 та 150 МГц в області температур 80–300 К. На підставі отриманих даних оцінено спектр енергій активації дефектів, які відповідальні за поглинання. Результати обговорюються в рамках релаксаційної моделі Дебая.

PACS: 61.43.Dg Аморфные полупроводники, металлы и сплавы;

62.80.+f Релаксация ультразвука.

Ключевые слова: объемное металлическое стекло, затухание ультразвука, релаксация.

## 1. Введение

Объемные металлические стекла (ОМС) являются предметом самых пристальных исследований в течение последних двадцати лет [1,2]. Обладая всем комплексом уникальных физических характеристик, присущим обычным металлическим стеклам, они, благодаря более высокой стеклообразующей способности, могут быть получены в виде полноразмерных образцов. Наряду с тем, что некоторые из этих сплавов уже имеют широкое практическое применение, их открытие предоставляет новые возможности для исследования природы аморфного состояния. Снижение на два-три порядка скорости охлаждения по сравнению с известными аморфными сплавами может приводить к формированию особой структуры ближнего порядка, изменению кинетики процессов структурной релаксации и ряда других важных физических свойств ОМС.

Особый интерес представляют исследования процессов переноса и структурной релаксации для создания теории динамических свойств аморфных систем, особенно в области температур вблизи и выше «плато теплопроводности» (10–80 К) [3]. В ОМС, так же, как и

в кристаллических металлах и сплавах, в области упругих деформаций, где действует закон Гука, наблюдается ряд отклонений от чисто упругого поведения. Неупругие эффекты, наблюдаемые при низких напряжениях, являются основной причиной внутреннего трения (ВТ), которое характеризует необратимые потери энергии внутри твердого тела при механических колебаниях. На данный момент методом низкочастотного внутреннего трения уже исследованы процессы структурной релаксации в ОМС  $\text{Zr}_{52,5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$  в области температур от комнатной до температуры стеклования  $T_g$  [4–6]. Был выделен вклад обратимой и необратимой структурной релаксации в поведение затухания, а также предложена феноменологическая модель структурной релаксации, основанная на наличии в структуре ОМС особых центров, обладающих конфигурацией с несимметричным «двухямным потенциалом». Однако низкотемпературные данные, а также данные, полученные высокочастотными методами при низких температурах, отсутствуют.

Наряду с исследованием низкочастотного ВТ, одним из эффективных методов изучения релаксационных процессов в твердых телах является поглощение

ультразвука. Несмотря на повышенное внимание к исследованию поглощения звука в аморфных структурах, до сих пор нет ясности в понимании основных механизмов этого явления. Было предложено несколько моделей для объяснения наблюдаемых частотных и температурных зависимостей поглощения ультразвука в аморфных телах. Для температур выше квантового режима наиболее важными являются процессы термически-активированной релаксации, взаимодействие с тепловыми колебаниями (фононами) и электронами проводимости (механизм Ахиезера), а также рассеяние на флуктуациях неоднородностей упругой среды. Выявление каждого из механизмов в зависимости от частоты звука и температуры представляет собой непростую задачу, до конца не разрешенную до настоящего времени.

Поэтому цель настоящей работы — изучение температурных зависимостей поглощения ультразвука для частот 20, 50 и 150 МГц в объемном металлическом стекле  $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$  (ат.%) в области температур 80–300 К и интерпретации на основе полученных данных физических механизмов, ответственных за эти процессы.

## 2. Образцы и методика

Исходный аморфный сплав  $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$  готовился прямым сплавлением компонент (чистотой ~99,95%) в атмосфере чистого аргона. Сплав переходил в стеклообразное состояние при струйной закалке со скоростью 10 К/с в охлажденной медной матрице. Процедура в деталях описана в работе [7]. Полученный сплав имел размер 3 мм в диаметре и 75 мм длиной, из которого электроискровым способом вырезался образец размером  $\varnothing 3 \times 5$  мм, далее он подвергался механической шлифовке и полировке для получения необходимых плоскопараллельных поверхностей. Аморфное состояние образца контролировалось на рентгеновском дифрактометре ДРОН 4-07 с использованием  $CoK_\alpha$  излучения. На рис. 1 показана дифрактограмма исследуемого объемного металлического стекла, свидетельствующая об отсутствии в нем кристаллической фазы.

Образец обладал плотностью равной  $6,68 \text{ г/см}^3$  при комнатной температуре. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) установлено, что температура стеклования и температура кристаллизации составляют  $T_g = 702 \text{ К}$  и  $T_c = 755 \text{ К}$  соответственно. Для измерения коэффициента поглощения продольного ультразвука применялась импульсная методика в схеме на прохождение [8]. Продольные ультразвуковые волны возбуждались пьезопреобразователями из ниобата лития диаметром 3 мм и собственными резонансными частотами 20 и 50 МГц. Акустический контакт образец–пьезопреобразователь обеспечивался при помощи силиконового масла. Из-

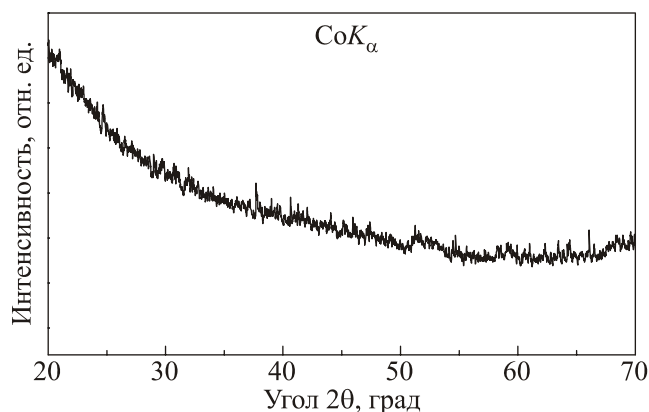


Рис. 1. Дифрактограмма сплава  $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$  при комнатной температуре.

мерения выполнялись в интервале температур 80–300 К при нагреве со скоростью 50 К/ч и температурным шагом 1 К. Скорость нагрева контролировалась прецизионным терморегулятором РИФ 101.

## 3. Результаты эксперимента

На рис. 2 представлена температурная зависимость изменения коэффициента поглощения  $\Delta\alpha_L(T)$  продольного ультразвука частотой 20 МГц, выраженного в относительных единицах. Как видно на рисунке, изменение коэффициента поглощения в исследуемом интервале температур имеет немонотонный характер. В интервале температур 120–290 К (рис. 2) наблюдается широкий несимметричный максимум, который не имеет определенной температуры локализации. Это означает, что обнаруженная экстремальная зависимость коэффициента поглощения продольного ультразвука

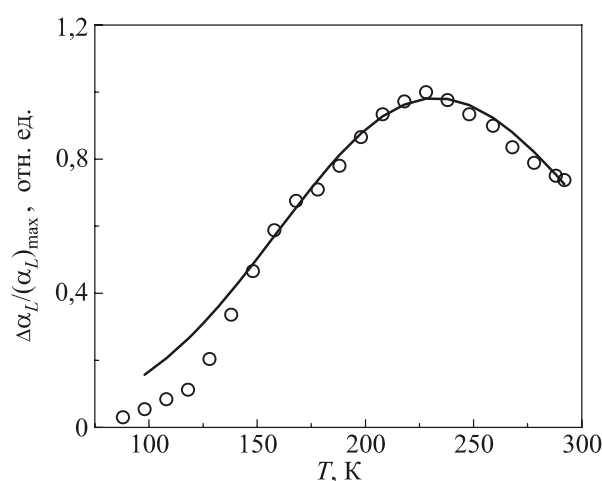


Рис. 2. Изменение коэффициента поглощения продольного ультразвука в зависимости от температуры для частоты  $f = 20 \text{ МГц}$ . Светлые значки — экспериментальные данные, сплошные кривые — результаты расчетов в модели Дебая.

обусловлена термически активированными релаксационными процессами, которые возбуждаются в исследуемых образцах акустическими колебаниями.

На рис. 3 приведены температурные зависимости изменения коэффициента поглощения упругого продольного ультразвука частотой 50 (1) и 150 МГц (2). Как видно, кривые температурной зависимости, в отличие от представленных выше данных, не имеют экстремальной зависимости, а представляют собой только характерную S-образную форму. Мы предполагаем, что участок крутой температурной зависимости  $\Delta\alpha_L(T)$  является восходящей ветвью широкого релаксационного пика внутреннего трения. При этом область экстремума  $\Delta\alpha_L(T)$  сдвинута в сторону более высоких температур.

#### 4. Обсуждение результатов

Проанализируем вклад различных механизмов затухания ультразвука в ОМС в исследуемом интервале температур и частот.

1. Как известно, механизм Ахиезера хорошо описывает поглощение ультразвука в кристаллических материалах. Звуковая волна рассматривается как макроскопическое внешнее поле, которое модулирует частоты квазичастиц за счет механизма ангармоничности, что приводит к нарушению их равновесности. Когда выполняется условие  $\omega\tau \ll 1$ , где  $\tau$  — время релаксации фононной подсистемы, имеем [9]:

$$\alpha = (\gamma^2 C_V T / 3\rho V_L^3) \omega^2 \tau,$$

где  $\gamma$  — параметр ангармоничности, аналогичный параметру Грюнайзена для кристаллических тел,  $C_V$  —

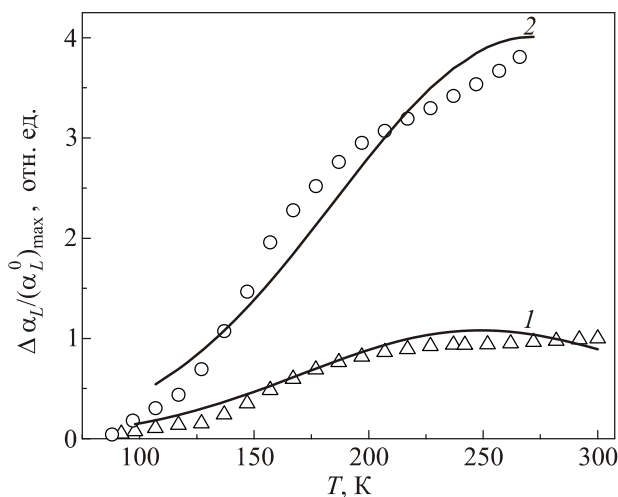


Рис. 3. Изменение коэффициента поглощения продольного ультразвука в зависимости от температуры для частоты 50 МГц (1) и 150 МГц (2),  $\alpha_L^0$  — значение изменения коэффициента поглощения для  $f=50$  МГц при температуре 300 К, светлые значки — экспериментальные данные, сплошные кривые — результаты расчетов в модели Дебая.

удельная теплоемкость,  $V_L^3$  — продольная скорость ультразвука и  $\omega$  — его угловая частота. Время тепловой релаксации фононов обычно оценивается из выражения для теплопроводности

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V V_L^2 \tau.$$

Этот механизм приводит к квадратичной зависимости  $\alpha \approx \omega^2$  коэффициента поглощения от частоты и слабой его зависимости от температуры выше плато теплопроводности.

2. Рэлеевское рассеяние звука на статических неоднородностях не зависит от температуры и имеет сильную зависимость поглощения от частоты  $\alpha \approx \omega^4$ . Оно наблюдается у однородных аморфных стекол, как правило, в терагерцевом диапазоне и исчезающе мало при частотах в сотни мегагерц.

3. Известно, что релаксационные процессы могут давать заметный вклад в поглощение звука при низких температурах от 10 до 300 К в диапазоне частот от десятков до сотен мегагерц. Поглощение, связанное с релаксационными процессами, можно описать в рамках феноменологической модели Дебая:

$$\alpha_L = \frac{\Delta}{2V_L^3} \int \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} f(\tau) d\tau, \quad (1)$$

где  $f(\tau)$  — функция распределения времен релаксации,  $\Delta$  — параметр, описывающий взаимодействие упругого поля с релаксационными модами.

Анализ возможных механизмов поглощения, их количественного и качественного соответствия нашим данным показывает, что все наблюдаемые особенности не могут быть объяснены типичным ахиезеровским механизмом, отражающим взаимодействие звука с тепловыми фононами.

Чтобы объяснить наблюдаемую в настоящей работе зависимость поглощения ультразвука от температуры и частоты (см. рис. 2 и 3), необходимо предположить, что процесс поглощения связан главным образом с термически-активированными перестройками атомов, вызванными внешним упругим полем. Природа этих дефектов до сих пор остается невыясненной. Затухание в релаксационной модели зависит, прежде всего, от плотности, распределения и степени взаимодействия этих дефектов со звуком. Экспериментальные данные, полученные при изучении внутреннего трения, показали, что на температурной зависимости (ВТ) многих аморфных металлических стекол в области температур 200–400 К наблюдаются максимумы затухания релаксационного типа, высота и положение которых зависят от состава сплава и структурного состояния материала [10]. Существование пиков внутреннего трения для многих аморфных сплавов является доказательством существования атомных конфигураций с ближним по-

рядком, отличающимся от среднего (дефекты аморфной структуры), которые создают отклик на воздействие внешних механических напряжений путем локальной перестройки атомов. Элементарными актами такой перестройки являются атомные скачки, о чем свидетельствует величина частотного фактора  $\tau_0 = 10^{-13} - 10^{-14}$  с [10]. Уширение релаксационных пиков в 2–3 раза (по сравнению с дебаевским) свидетельствует об энергетическом разбросе параметров фиксируемых атомных конфигураций, что является следствием распределения «точечно-подобных» дефектов по размерам. Термическая обработка приводит к уменьшению высоты пиков ВТ, что связывается с протеканием структурной релаксации и уменьшением концентрации дефектных конфигураций.

В рамках поликластерной модели [11] элементарные перестройки атомных конфигураций под действием внешних напряжений и тепловых флуктуаций происходят, прежде всего, на межкластерных границах. Именно здесь происходит сравнительно быстрая диффузия атомов и легко образуются сдвиговые дислокационные петли. Согласно оценки [11], величина среднего размера кластеров составляет  $\sim 10$  нм. Следовательно, согласно этой модели, концентрация атомов на межкластерных границах в металлических стеклах исключительно высока (порядка 10%), и они должны играть определяющую роль в процессах обратимой и необратимой перестройки их микроструктуры.

Время релаксации, связанное с энергией активации  $E$ , можно описать арениусовской зависимостью:

$$\tau = \tau_0 \exp(-E/k_B T). \quad (2)$$

Распределение времен релаксации, очевидно, связано с распределением энергий активации дефектов структуры. В результате коэффициент поглощения ультразвука можно представить в виде

$$\alpha = \frac{B^2}{2V_L^3 \rho k_B T} \int P(E) \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} dE, \quad (3)$$

$B$  — усредненный деформационный потенциал, который описывает взаимодействие между полем звуковой волны и системой дефектов структуры,  $\rho$  — плотность материала,  $P(E)$  — функция распределения по энергиям. Вполне правдоподобно предположить, что распределение энергетических барьеров имеет гауссовский вид:

$$P(E) = \frac{N_g}{\sqrt{2\pi} E_0} \exp\left(-\left[\frac{E - E_m}{\sqrt{2} E_0}\right]^2\right), \quad (4)$$

где  $N_g$  — концентрация перестраивающихся атомов,  $E_m$  и  $E_0$  — наиболее вероятная энергия миграции и ширина распределения. Из (3) следует, что темпера-

турный пик поглощения ультразвука с частотой  $\omega$  связан с энергией миграции  $E_m$  простым соотношением:  $\omega \tau_m = 1$ ,  $\tau_m = \tau_0 \exp(E_m/k_B T_{\text{peak}})$ . Выбирая параметр  $\tau_0 \approx 10^{-14}$  с,  $\omega = 4\pi \cdot 10^7$  с $^{-1}$ ,  $T_{\text{peak}} \approx 220$  К, имеем  $E_m \approx 0,3$  эВ. Энергии такого порядка наблюдались во время экспериментов по высокотемпературному фону внутреннего трения [12]. Для более точного определения параметров релаксационной модели рассматриваемого ОМС была осуществлена подгонка оптимальных значений этих параметров с целью наилучшего совпадения экспериментальных кривых поглощения для частот 50 и 150 МГц в интервале температур 100–280 К с зависимостью (3). При этом были выбраны следующие значения:  $B \approx 1$  эВ,  $N_g \approx 3 \cdot 10^{20}$  см $^{-3}$ . Из графика зависимости поглощения от температуры для 20 МГц были определены энергетические параметры  $E_m$  и  $E_0$ , которые оказались равны 0,276 эВ и 0,082 эВ соответственно. Результаты расчетов с использованием простейшей релаксационной модели (1)–(4) приведены на рис. 2 и 3. Отметим, что релаксационная теория приводит к линейной зависимости коэффициента поглощения от частоты для восходящей ветви поглощения.

## 5. Заключение

Приведенный анализ показывает, что все наблюдаемые особенности не могут быть объяснены типичным (для кристаллов в этой области частот и температур) ахизеровским механизмом поглощения. Затухание звука в ОМС имеет близкую к линейной (отличную от квадратичной ахизеровской) частотную зависимость и на один–два порядка больше поглощения, обусловленного ангармонизмом фононной подсистемы. Зависимость от температуры демонстрирует немонотонный характер с широким несимметричным максимумом. Это, по-видимому, является следствием специфического строения аморфного сплава, обладающего системой дефектов с широким распределением времен релаксации.

Таким образом, экспериментальные результаты для ОМС  $\text{Zr}_{52,5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$  показывают, что затухание продольного ультразвука в диапазоне частот 20–150 МГц в температурном интервале 100–300 К можно вполне адекватно описать с помощью простейшей релаксационной модели Дебая с распределенными энергиями активации. В рамках поликластерной модели такие процессы можно отождествить с термоактивированными перескоками атомов, находящихся на межкластерных границах, под действием знакопеременных механических напряжений [9]. К сожалению, полученных экспериментальных данных недостаточно, чтобы сделать заключение о характере энергетического спектра дефектов исследуемого ОМС. Для этого необходимо провести исследования поглощения ультразвука в более широком интервале частот и температур.

Работа выполнена в рамках проекта (№1.1.1.48) государственной целевой научно-технической программы «Нанотехнологии и наноматериалы».

Авторы выражают особую признательность А.С. Бакаю за ценные дискуссии и замечания.

1. *Amorphous and Nanocrystalline Materials: Preparation*, A. Inoue and K. Hashimoto (eds.), *Properties and Applications*, Springer-Verlag, Berlin (2001).
2. A. Inoue, X.M. Wang, and W. Zhang, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **18**, 1 (2008).
3. R.O. Pohl, X. Liu, and E. Thompson, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 991 (2002).
4. Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник, *ФТТ* **45**, 2124 (2003).
5. Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник, *ФТТ* **47**, 400 (2005).
6. Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник, *ФТТ* **47**, 646 (2005).
7. A.S. Bakai, S.A. Bakai, J. Eckert, I.M. Neklyudov, and V.I. Savchenko, *J. Non-Crystalline Solids* **353**, 3754 (2007).
8. В.Д. Филь, П.А. Безуглый, Е.А. Масалитин, В.И. Денисенко, *ИТЭ*, № 3, 210 (1973).
9. T.O. Woodruff and H. Ehrenreich, *Phys. Rev.* **123**, 1553 (1961).
10. И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, *УФН* **160**, 75 (1990).
11. А.С. Бакай, *Поликластерные аморфные тела*, Энергоатомиздат, Москва (1987).
12. И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, *ФТТ* **37**, 536 (1995).

### About low-temperature attenuation of longitudinal ultrasound in bulk $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ metallic glass

S.A. Bakai, A.S. Bulatov, V.S. Klochko, A.V. Korniets, and M.P. Fateev

Ultrasonic attenuation in  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$  bulk metallic glass has been investigated at frequencies of 20, 50 and 150 MHz and temperatures from 80 to 300 K. Using of the obtained data the activation energy spectrum of defects responsible for the ultrasonic attenuation is estimated. The results are discussed in the framework of Debye relaxation model.

PACS: 61.43.Dq Amorphous semiconductors, metals, and alloys;

**62.80.+f** Ultrasonic relaxation.

Keywords: bulk amorphous glass, ultrasonics attenuation, relaxation.