

Наблюдение низкотемпературных аномалий стекольного типа при изучении акустических свойств наноструктурных металлов

В.Д. Нацик^{1,2}, Е.Н. Ватажук¹, П.П. Паль-Валь¹, Л.Н. Паль-Валь¹, В.А. Москаленко¹

¹Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: vatazhuk@ilt.kharkov.ua

²Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина

Статья поступила в редакцию 9 июля 2013 г.

Методом составного вибратора с частотой $\omega \approx 5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ в интервале температур 2–20 К измерены значения и температурные зависимости динамического модуля Юнга $E(T)$ двух металлов (Ti, Zr) в кристаллическом (CR) и наноструктурном (NS) состояниях. Переход от CR (крупнозернистые поликристаллы) к NS (ультрамелкозернистые поликристаллы) реализован методами интенсивной пластической деформации (ИПД). Показано, что переход металлов в состояние NS сопровождается смягчением модуля на несколько процентов и появлением на зависимостях $E^{\text{NS}}(T)$ специфической особенности — перехода при увеличении температуры от логарифмического к степенному закону с температурой кроссовера $T_c \approx 6\text{--}8 \text{ К}$, такая особенность характерна для модулей упругости стекол. Структурные искажения в NS состоянии, проявляющие свойства атомного беспорядка (стекольная подсистема или «фаза»), интерпретированы в рамках дислокационных представлений как следствие накопления в металлах под действием ИПД больших плотностей дислокаций со случайными конфигурациями дислокационных линий. В Приложении проведено детальное сопоставление и установлены аналогии динамических свойств фрагментов дислокационных линий с динамикой квазилокальных возбуждений в стеклах — так называемых двухуровневых туннельных систем, релаксационных систем и гармонических осцилляторов, которые в теории стекол привлекаются для описания их свойств при низких температурах.

Методом складового вибратора з частотою $\omega \approx 5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ у температурному інтервалі 2–20 К виміряні значення та температурні залежності динамічного модуля Юнга $E(T)$ двох металів (Ti, Zr) у кристалічному (CR) і наноструктурному (NS) станах. Перехід від CR (крупнозернисті полікристали) до NS (ультрадрібнозернисті полікристали) реалізовано методами інтенсивної пластичної деформації (ІПД). Показано, що перехід металів у стан NS супроводжується пом'якшенням модуля на декілька процентів та появою на залежностях $E^{\text{NS}}(T)$ специфічної особливості — переходу при зростанні температури від логарифмічного до степеневого закону з температурою кросовера $T_c \approx 6\text{--}8 \text{ К}$, така особливість характерна для модулів пружності стекол. Структурні спотворення у NS стані, які мають властивості атомного безладу (скловидна підсистема або «фаза»), інтерпретовано у рамках дислокаційних уявлень як наслідок накопичення у металах під дією ИПД великих густин дислокацій з випадковими конфігураціями дислокаційних ліній. У Додатку проведено детальне співставлення та встановлено аналогії динамічних властивостей фрагментів дислокаційних ліній з динамікою квазілокальних збуджень у стеклах — так званих дворівневих тунельних систем, релаксаційних систем і гармонійних осциляторів, які у теорії скла залучаються для опису його властивостей при низьких температурах.

PACS: **62.25.-g** Механические свойства наноразмерных систем;

63.22.-m Фононы или колебательные состояния в низкоразмерных структурах и малых частицах;

63.50.-x Колебательные состояния в неупорядоченных системах.

Ключевые слова: наноструктурные металлы, стекла, акустические свойства, низкие температуры, дислокации, квазилокальные возбуждения.

1. Введение

Стекла — твердые тела с предельно разупорядоченной атомной структурой. В области низких температур они имеют характерные и достаточно универсальные особенности физико-механических свойств, которые при сравнении со свойствами кристаллов воспринимаются как аномалии. В настоящее время считается общепринятым, что такие стекольные аномалии и универсальность (подобие) свойств стекол находят естественное объяснение в рамках модели мягких атомных потенциалов (МАП) [1,2]. Согласно этой модели, в атомной динамике структур с сильным геометрическим беспорядком наряду с обычными делокализованными и способными распространяться колебательными модами (фононными возбуждениями) имеется также несколько типов квазилокальных колебательных мод: двухуровневые системы (ДУС), релаксационные системы (РС), низкочастотные гармонические осцилляторы (ГО). Еще одно важное следствие сильного атомного беспорядка — появление в низкоэнергетической части колебательного спектра достаточно широких интервалов с почти постоянной плотностью состояний, что является следствием равномерного статистического разброса параметров МАП и собственных частот квазилокальных мод. Вклад возбуждений с таким спектром в низкотемпературную термодинамику стекол существенно отличается от вклада фононов: например, появляются аномалии температурных зависимостей теплоемкости или статических модулей упругости.

Кроме того, в отличие от фононов и электронов проводимости (в металлических стеклах), которые способны переносить энергию или заряд, квазилокальные возбуждения играют в процессах переноса роль центров неупругого рассеяния для фононов и электронов. Тем самым они могут оказывать специфическое влияние на низкотемпературные процессы переноса — теплопроводность и электропроводность стекол. Взаимодействие квазилокальных возбуждений с упругими деформациями определяет также универсальные температурно-частотные зависимости скорости распространения и поглощения звука в стеклах при низких температурах.

На протяжении последних лет повышенный интерес исследователей вызывает новый класс материалов, так называемые наноструктурные металлы и сплавы [3–7]. В современной литературе под наноструктурными материалами подразумеваются ультрамелкозернистые поликристаллы с размером зерен $d \leq 100$ нм. Часть из них имеет зерна нанометрового масштаба $d \approx 10$ нм, а в поликристаллах с $d \approx 100$ нм значительную долю объема занимают фрагменты с размерами порядка и меньше 10 нм, в которых кристаллическая структура сильно и случайным образом искажена: границы и

тройные стыки между зернами, а в объеме зерен — предельно малые двойники или сегменты дислокационных линий со случайным и достаточно большим разбросом размеров.

Таким образом, наноструктурные материалы занимают промежуточное положение между кристаллами (монокристаллами или крупнозернистыми поликристаллами) и стеклами, их можно рассматривать как своеобразную смесь кристаллической и разупорядоченной (стеклоподобной) подсистем или «фаз» [7]. Естественно предположить, что в этих материалах в областях с разупорядоченной атомной структурой также реализуются квазилокальные колебательные состояния, соответствующие модели МАП, а их физико-механические свойства могут иметь характерные аномалии стекольного типа.

Основная цель данного исследования — проверка сформулированного выше предположения. Как один из ярких примеров стекольных аномалий в литературе часто обсуждается универсальный вид температурной зависимости динамических модулей упругости стекол (или скорости звука в них) в области низких температур [1,2,8,9], которая качественно иная, чем для достаточно совершенных кристаллов [10,11]. В связи с этим нами проведены измерения и выполнен сравнительный анализ низкотемпературных значений динамических модулей упругости двух металлов в кристаллическом и наноструктурном состояниях. Объектами исследования были чистые металлы с ГПУ кристаллической структурой Zr и Ti. Для этих металлов ранее разработаны и реализованы различные методы интенсивной пластической деформации (ИПД), позволяющие получить образцы в наноструктурном состоянии с размером зерна порядка 100 нм (Zr) [12] или даже 35 нм (Ti) [13,14], а после рекристаллизации в процессе отжига получить из них крупнозернистые поликристаллы с размерами зерен более 10^3 нм.

В температурном интервале 2–20 К методами акустической спектроскопии зарегистрированы температурные зависимости динамического модуля Юнга $E(T)$ образцов крупнозернистых поликристаллов и соответствующих им наноструктурных образцов. Установлено, что переход Zr и Ti в наноструктурное состояние приводит к качественному изменению зависимости $E(T)$. Для ультрамелкозернистых образцов при $T < 20$ К она приобретает «стекольный» характер и соответствует теоретическим предсказаниям, полученным в рамках модели МАП.

2. Образцы и методика эксперимента

2.1. Характеристика образцов

В качестве объектов исследования были выбраны образцы двух достаточно чистых металлов, имеющих ГПУ кристаллическую структуру: иодидный цирконий

после двойной электронно-лучевой переплавки и иодидный титан после тройной электронно-лучевой переплавки.

Поликристаллы наноструктурного и крупнозернистого Zr приготовлены в Национальном научном центре Украины «Харьковский физико-технический институт». Их акустические свойства в области умеренно низких температур ранее изучены в работе [12], в которой также детально описаны технологическая процедура многоступенчатой ИПД для получения наноструктурного состояния, методы структурного анализа и основные характеристики структурного состояния этих материалов. Для данного исследования были приготовлены образцы в трех структурных состояниях, будем обозначать их Zr-NS1, Zr-NS2 и Zr-CR:

— Zr-NS1 получен в результате большой многоступенчатой пластической деформации ($e \approx 7$) исходных поликристаллов, полученных после электронно-лучевой переплавки, в нем создано наноструктурное состояние со средним размером зерна около 10^2 нм и с высокой однородностью размеров зерен (в статье [12] этот материал обозначен как Zr-02CE);

— Zr-NS2 получен на первой стадии ИПД после сравнительно небольшой деформации ($e \approx 0,6$), зерна в нем имели средний размер около 10^3 нм и достаточно сильно искаженную внутризеренную структуру;

— Zr-CR представлял собой крупнозернистый поликристалл с размером зерна около 10^4 нм, который получен в результате рекристаллизации при отжиге наноструктурного состояния (отжиг при температуре 580°C в течение 3 ч).

Наноструктурный Ti приготовлен в Физико-техническом институте низких температур НАН Украины методом криопротатки, описанном в [13,14]. В данной работе изучен Ti в трех структурных состояниях, которые будем обозначать как Ti-NS1, Ti-NS2 и Ti-CR:

— Ti-CR представлял собой крупнозернистый поликристалл с размером зерна около $2 \cdot 10^4$ нм, он получен в результате теплой прокатки ($e \approx 1,2$) после электронно-лучевой переплавки исходного сырья;

— Ti-NS1 получен после криопротатки Ti-CR в среде жидкого азота, при этом деформация утонения ($e \approx 1$) привела к измельчению зерен исходного поликристалла вследствие множественного двойникования и формированию наноструктурного состояния со средним размером зерен (двойников) около 35 нм;

— Ti-NS2 получен в результате отжига Ti-NS1 в вакууме при температуре 250°C в течение 1 ч, в нем реализовано стабилизированное наноструктурное состояние с размером зерна около 45 нм.

Краткая характеристика акустических свойств этих образцов в области умеренно низких температур приведены в [14].

2.2. Акустические измерения

Для измерений динамического модуля Юнга $E(T)$ изучаемых материалов был использован метод двойного составного вибратора с пьезоэлектрическим возбуждением. Образцы вырезали с помощью электроискровой резки в виде стержней с поперечными размерами 3×3 мм и длинами 30 мм (Zr) и 35 мм (Ti), их торцы притирались с применением абразива до достижения требуемых размеров и формы. В образцах возбуждались стоячие продольные волны на основной частоте вибратора $f \approx 75$ кГц ($\omega = 2\pi f \approx 5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$) при достаточно малой амплитуде ультразвуковой деформации $\epsilon_0 \approx 1 \cdot 10^{-7}$. Регистрировалась резонансная частота вибратора $f(T)$, по которой определялся динамический модуль Юнга образца $E(T)$ [15].

Измерения выполнены в температурном интервале $2 \text{ K} < T < 20 \text{ K}$ с шагом около 0,5 К при скорости изменения температуры 1 К/мин.

3. Результаты экспериментов

Измерения модуля Юнга крупнозернистых поликристаллов Zr-CR и Ti-CR привели к температурным зависимостям $E^{\text{CR}}(T)$, показанным на рис. 1. В обоих

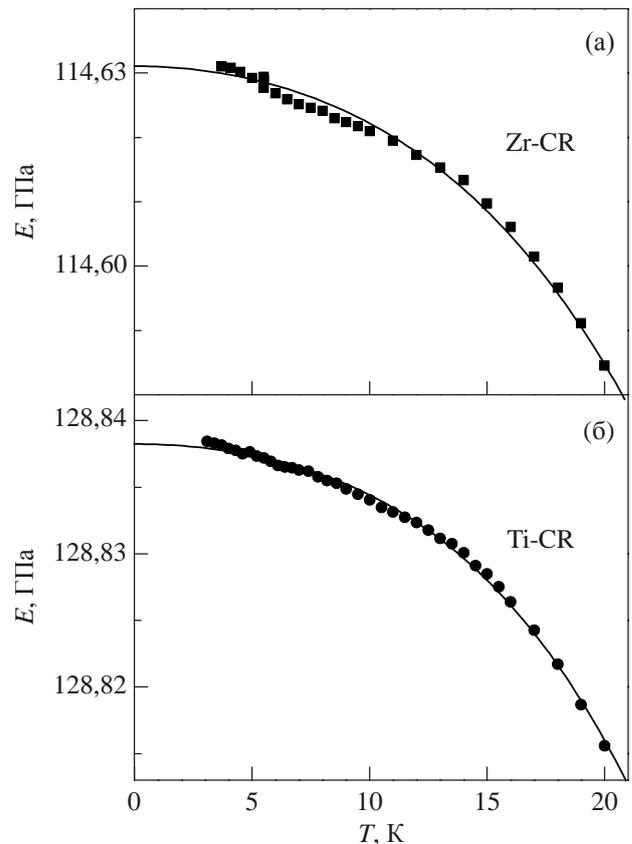


Рис. 1. Температурные зависимости динамического модуля Юнга $E^{\text{CR}}(T)$ для крупнозернистых поликристаллов Zr-CR (а) и Ti-CR (б) в области низких температур и их аппроксимации (сплошные линии) выражением (1).

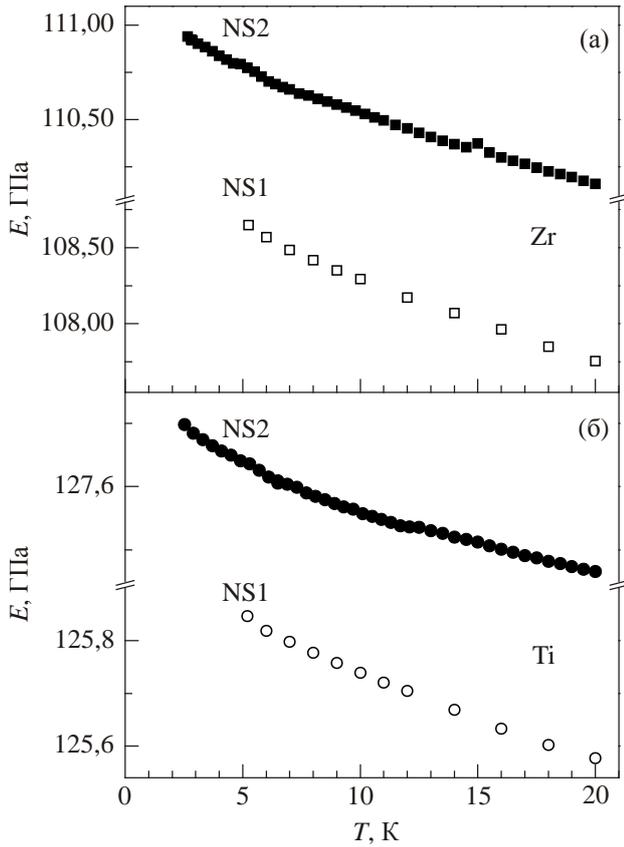


Рис. 2. Температурные зависимости динамического модуля Юнга $E^{NS}(T)$ для наноструктурных образцов: Zr-NS1, Zr-NS2 (а), Ti- NS1, Ti-NS2 (б).

случаях наблюдается монотонное уменьшение модуля при увеличении температуры и отрицательная кривизна графика $E^{CR}(T)$, так как

$$\frac{d^2}{dT^2} E^{CR}(T) < 0.$$

Аналогичные измерения на образцах обоих металлов в наноструктурных состояниях выявили качественно иной характер зависимости $E(T)$: для Zr-NS1 и Zr-NS2 эта зависимость показана на рис. 2(а), а для Ti-NS1 и Ti-NS2 — на рис. 2(б). В наноструктурном состоянии сохраняется монотонный характер убывания модуля Юнга при повышении температуры, но кривизна графиков функций $E^{NS}(T)$ приобретает положительный знак, так как

$$\frac{d^2}{dT^2} E^{NS}(T) > 0.$$

Сравнивая результаты измерений, приведенных на рис. 1 и рис. 2, приходим к заключению, что переход металлов из кристаллического в наноструктур-

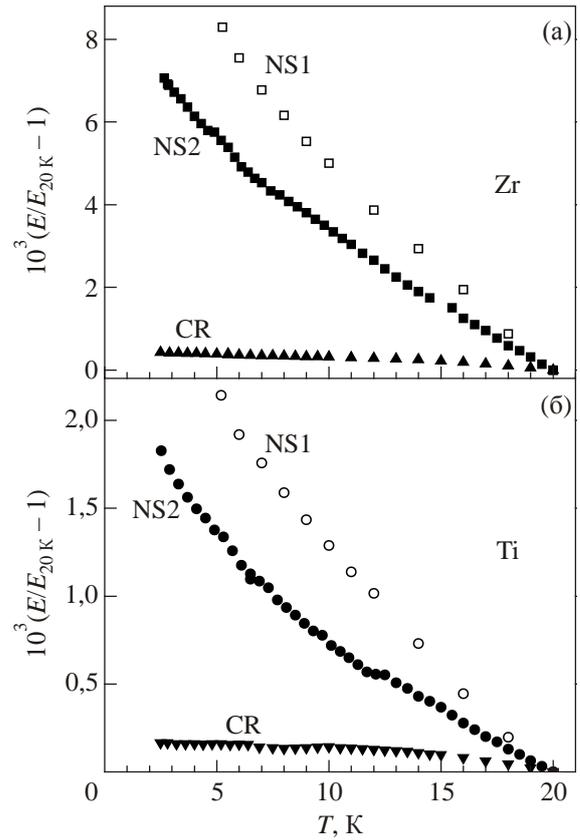


Рис. 3. Температурные зависимости динамического модуля Юнга $E(T)$ для всех изученных кристаллических и наноструктурных образцов (рис. 1 и рис. 2), приведенные к значению $E(20\text{ K})$: цирконий (а), титан (б).

ное состояние приводит к заметному уменьшению модуля Юнга (смягчению металлов) во всем изученном интервале температур. Относительное смягчение $(E^{CR} - E^{NS})/E^{CR} > 0$ для Zr-NS1 имеет величину порядка $5 \cdot 10^{-2}$, а для Ti-NS1 — порядка $2 \cdot 10^{-2}$.

Для дальнейшего обсуждения и сравнительного анализа температурных зависимостей модуля Юнга металлов в кристаллическом $E^{CR}(T)$ и наноструктурном $E^{NS}(T)$ состояниях удобно выполнить нормировку измеренных значений модуля на его величину $E(20\text{ K})$, соответствующую правому краю интервала температур экспериментов, и представить результаты в виде температурных зависимостей относительной величины $[E(T) - E(20\text{ K})]/E(20\text{ K})$. Для всех изученных нами структурных состояний Zr и Ti такие зависимости показаны на рис. 3. На этом рисунке хорошо видно, что переход металла из кристаллического в наноструктурное состояние значительно увеличивает чувствительность модуля Юнга к изменению температуры:

$$\left| \frac{d}{dT} E^{NS}(T) \right| \gg \left| \frac{d}{dT} E^{CR}(T) \right|,$$

значения производных отличаются более чем в 10 раз.

4. Обсуждение результатов

4.1. Температурная зависимость модуля Юнга крупнозернистых образцов

Модули упругости кристаллических металлов при увеличении температуры T понижаются из-за теплового возбуждения электронов проводимости и фононов [16]. Строго говоря, обусловленная ими температурная зависимость различна у термодинамически равновесных (квазистатических) составляющих модулей и динамических добавок к ним [10,17,18]. Эти добавки возникают вследствие релаксационных процессов в электронной и фононной подсистемах металла, их величина зависит как от температуры, так и от скорости деформирования (в акустических экспериментах — от частоты колебаний). Характерное время тепловой релаксации $\tau_\chi = \chi(T)/c_l^2$ (χ — коэффициент температуропроводности, c_l — скорость продольного звука) для стандартных металлов с умеренно низкой концентрацией примесей при $T > 1$ К имеет значения $\tau_\chi(T) < 10^{-7}$ с [17–19]. Поэтому при измерениях динамического модуля Юнга методом составного вибратора с круговой частотой колебаний $\omega \approx 5 \cdot 10^5$ с⁻¹ с большим запасом выполняется условие $\omega\tau_\chi \ll 1$. С этой точностью акустические деформации исследуемых образцов являются адиабатическими, и в экспериментах регистрируется адиабатический модуль Юнга.

В структурно совершенных нормальных металлах с простым электронным и фононным спектрами температурная зависимость адиабатического модуля Юнга $E^{CR}(T)$ в области низких температур описывается выражением, в котором электронный и фононный вклады пропорциональны T^2 и T^4 соответственно [16]:

$$E^{CR}(T) = E_0^{CR} - \beta_e T^2 - \beta_{ph} T^4. \quad (1)$$

Здесь E_0^{CR} — модуль упругости при $T \rightarrow 0$ К, а коэффициенты β_e и β_{ph} зависят от параметров электронного и фононного спектров конкретного металла. На рис. 1 видно, что функция (1) — достаточно хорошая аналитическая аппроксимация экспериментальных данных, полученных при изучении модуля Юнга крупно-

зернистых образцов Zr-CR и Ti-CR в температурном интервале $3 \text{ К} < T < 20 \text{ К}$. Значения параметров аппроксимации приведены в табл. 1.

В отсутствие дефектов кристаллической структуры в металле существенное изменение величины E_0^{CR} и отклонение зависимости $E^{CR}(T)$ от простой функции (1) может быть обусловлено несколькими причинами. Отклонение зависимости электронного вклада от квадратичной возможно, если энергетический спектр электронов проводимости имеет сильную аномалию в окрестности уровня Ферми (такая аномалия возникает, например, при сверхпроводящем переходе [17,20]). Аппроксимация фононного вклада последним слагаемым в (1) невозможна, если в решетке имеются фононные колебательные моды с аномально низкими частотами (например, решетки слоистого типа и присутствующие им изгибные колебания), а также в случае сильного ангармонизма решетки (например, ее неустойчивость вблизи решеточного фазового перехода).

Введение в металл достаточно большого количества структурных дефектов, если они имеют высокую динамическую или термически активированную подвижность при низких температурах, также может привести к значительным изменениям как температурной зависимости $E(T)$, так и предельного значения E_0 [10,11].

4.2. Низкотемпературные аномалии модуля Юнга наноструктурных образцов и модель мягких атомных потенциалов

Трансформация зависимостей $E^{CR}(T)$ на рис. 1 в зависимости $E^{NS}(T)$ на рис. 2 произошла вследствие интенсивной пластической деформации (ИПД) кристаллов, которая сопровождается сильными искажениями кристаллической структуры и возрастающим беспорядком атомных конфигураций. Такие искажения можно интерпретировать как появление в кристалле стекольной подсистемы или «фазы» [7]. Поэтому целесообразно сравнить зарегистрированную в наших экспериментах зависимость $E^{NS}(T)$ с соответствующими зависимостями для стекол $E^{GL}(T)$, которые достаточно хорошо описываются в рамках модели МАП [1,2].

Таблица 1. Эмпирические значения параметров, определяющих низкотемпературные акустические свойства изучаемых кристаллических и наноструктурных материалов

Материал	$10^{-5} \omega$, с ⁻¹	E_0^{CR} , ГПа	β_e , кПа/К ²	β_{ph} , Па/К ⁴	T_c , К	$10^{-12} \omega_{P2}$, с ⁻¹	$10^3 C_{TLC}$	$10^4 C_{RS}$
Zr-CR	5,1	114,631	79,8	90,1	—	—	—	—
Zr-NS1	4,7	—	—	—	8	2,1	11,6	2,0
Zr-NS2	4,6	—	—	—	6	1,5	5,2	1,3
Ti-CR	4,7	128,838	32,4	58,1	—	—	—	—
Ti-NS1	5,2	—	—	—	8	2,1	3,0	0,5
Ti-NS2	5,2	—	—	—	6	1,5	1,5	0,3

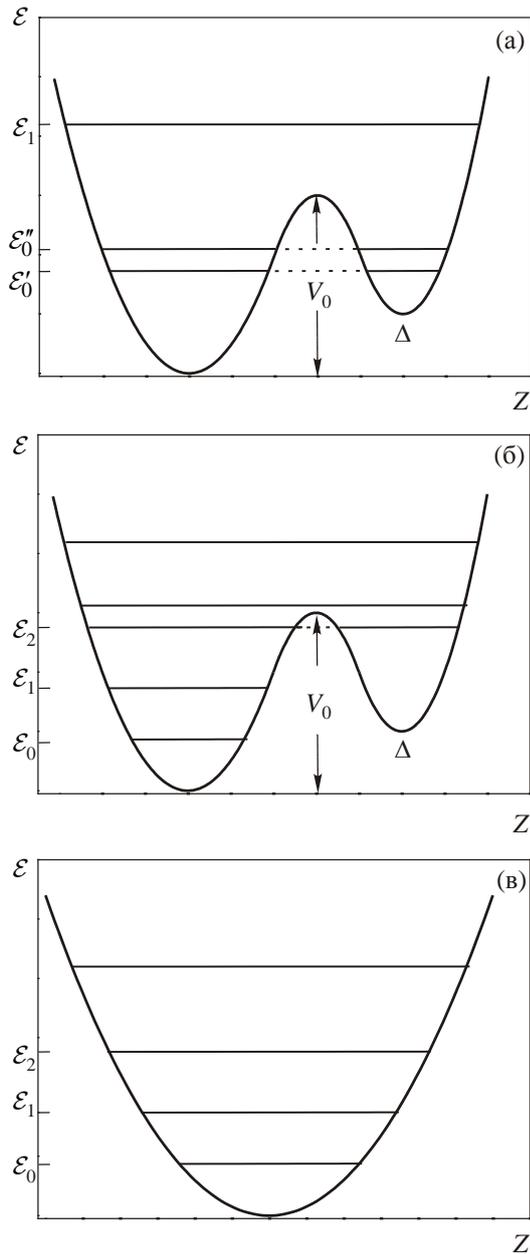


Рис. 4. Схематические изображения энергетических диаграмм мягких осцилляторов трех типов: ДУС (а), РС (б), ГО (в); V_0 и Δ — соответственно величина барьера и его асимметрии в двухъямном потенциале, ε_n ($n = 0, 1, 2, \dots$) — нижние уровни энергетического спектра.

Модель МАП базируется на предположении, что в твердых телах с сильным атомным беспорядком при анализе малых колебаний локальных атомных групп нанометровых размеров можно выделить коллективную динамическую переменную и сопоставить этой степени свободы псевдочастицу, которая имеет эффективную массу и совершает одномерное колебательное движение в потенциальной яме достаточно сложного профиля, но «мягкой» в масштабе энергий межатомного взаимодействия. Динамика такой псевдочастицы

определяется гамильтонианом мягкого нелинейного осциллятора с характерной частотой собственных колебаний $\omega_0 \ll \omega_D$, где ω_D — частота Дебая, сопоставимая с максимальной частотой фононного спектра. В динамике твердотельных атомных систем подобные колебания классифицируются как «квазилокальные». Предполагается также, что параметры осциллятора имеют весьма широкий статистический разброс вследствие флуктуаций атомной структуры в объеме стекла. Более детальное описание модели МАП приведено в Приложении.

В реальных стеклах из совокупности всех квазилокальных колебаний со случайными параметрами можно выделить достаточно представительную выборку так называемых двухъямных осцилляторов: для них потенциальная энергия имеет вид ямы с двумя минимумами и разделяющим их барьером V_0 (рис. 4). Именно эти осцилляторы ответственны за главные особенности температурно-частотных зависимостей акустических свойств стекол при низких температурах.

Те из двухъямных осцилляторов, у которых асимметрия Δ и высота барьера V_0 сопоставимы с характерной энергией нулевых колебаний $\varepsilon_0 = \hbar\omega_0$ (\hbar — постоянная Планка), имеют ярко выраженные квантовые свойства вследствие достаточно высокой туннельной прозрачности барьера и туннельного расщепления нижнего энергетического уровня (рис. 4(а)). Эти осцилляторы получили название двухуровневых систем. Взаимодействие ДУС с упругими колебаниями стекла дает основной вклад в динамический дефект модулей упругости в области предельно низких температур $T < T_c \approx \hbar\omega_0 / k_B$ (k_B — постоянная Больцмана).

В интересующем нас пределе низкочастотного звука $\omega \ll \omega_0$ и низких температур $T < T_c$ действие упругой деформации на ДУС приводит к нарушению равновесного заполнения уровней ε'_0 и ε''_0 квантами возбуждений и последующей релаксацией такого возмущения с участием туннелирования и тепловых фононов. В результате температурная зависимость модулей упругости (или скоростей звука) при $T < T_c$ приобретает характерный и универсальный для всех стекол вид:

$$\frac{E^{GL}(T) - E^{GL}(T_0)}{E^{GL}(T_0)} = -C_{TLC} \ln \frac{T}{T_0}, \quad T \ll T_c. \quad (2)$$

Здесь T_0 — некоторая реперная температура, а C_{TLC} — константа, величина которой пропорциональна объемной концентрации ДУС и зависит от их параметров. Для большинства изученных стекол получены эмпирические оценки: $T_c \approx 10$ К и $\omega_0 \approx 10^{12}$ с⁻¹.

У двухъямных осцилляторов с асимметрией $\Delta > \varepsilon_0$ и высокими барьерами $V_0 \gg \varepsilon_0$ расщепление нижних энергетических уровней отсутствует, и соответствующие квазилокальные колебания при малых возбужде-

ниях приобретают свойства почти гармонического осциллятора с интервалом между уровнями порядка ϵ_0 (рис. 4(б)). При низких температурах ($T < T_c$) влияние этих осцилляторов на низкочастотные ($\omega \ll \omega_0$) акустические свойства стекла также определяется описанным выше релаксационным механизмом (без туннелирования). В этом случае их вклад в динамический дефект модуля упругости линейно зависит от температуры, но он мал по сравнению с (2). В области более высоких температур ($T > T_c$) на релаксационные свойства рассматриваемых осцилляторов определяющее влияние оказывают термически активированные переходы между потенциальными ямами через барьер V_0 ; такие осцилляторы получили название «релаксационные системы» (РС). Вычисление вклада РС в динамический дефект модуля упругости стекла приводит к универсальному выражению вида

$$\frac{E^{GL}(T) - E^{GL}(0)}{E^{GL}(0)} = -C_{RS} \left(\ln \frac{\omega_0}{2\pi\omega} \right)^{3/4} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/4}, \quad T \gg T_c. \quad (3)$$

Величина константы C_{RS} определяется концентрацией и параметрами РС.

Параметр T_c назван температурой кроссовера, она разделяет область низких температур на два интервала, в каждом из которых стекла имеют универсальные температурные зависимости акустических свойств (2) или (3). Численные значения параметров T_c , ω_0 , C_{TLC} и C_{RS} являются индивидуальными характеристиками конкретного стекла, они определяются его атомной структурой и параметрами существующих в нем квазилокальных возбуждений.

Следует отметить, что для стекол, как и для кристаллов, происходит также смягчение динамических модулей вида (1), обусловленное взаимодействием звука с тепловыми фононами и электронами проводимости (в металлических стеклах). Обращает на себя внимание качественное отличие зависимости (1) (ее график имеет отрицательную кривизну) от зависимостей (2) и (3) (их графики имеют положительную кривизну). Однако вклад электронных и фононных возбуждений на один–два порядка меньше вклада квазилокальных возбуждений (эмпирические оценки дают значения коэффициентов C_{TLC} , $C_{RS} \sim 10^{-4} - 10^{-3}$), поэтому при анализе результатов экспериментов выделить слабую зависимость (1) на фоне зависимостей (2) и (3) практически невозможно.

Сравнение зарегистрированных в наших экспериментах температурных зависимостей динамических модулей Юнга наноструктурных металлов (рис. 2 и рис. 3) с формулами (2) и (3) показано на рис. 5 и рис. 6. Хорошо видно, что для наноструктурных образцов обоих металлов на зависимостях $E^{NS}(T)$ наблюдается кроссовер от зависимости (2) к зависимости (3) с граничной температурой $T_c \approx 7$ К. Этому значению T_c

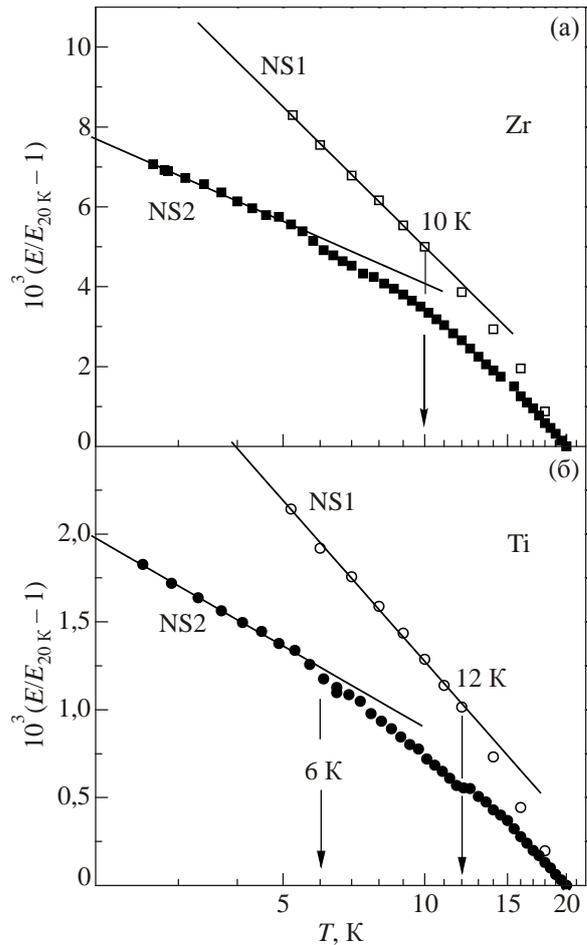


Рис. 5. Температурные зависимости динамического модуля Юнга $E(T)$ (рис. 3), перестроенные относительно логарифмической шкалы температур $\ln T$.

соответствует оценке для характерной частоты осцилляторов $\omega_0 = k_B T_c / \hbar \approx 10^{12} \text{ с}^{-1}$. Уточненные значения этих параметров и коэффициентов C_{TLC} и C_{RS} для всех изученных наноструктурных материалов приведены в табл. 1.

Таким образом, полученные нами экспериментальные результаты и их анализ подтверждают справедливость исходного предположения о появлении в кристаллических металлах после ИПД значительного числа структурных искажений и обусловленных ими квазилокальных колебаний с широким статистическим разбросом параметров. Это дает основания интерпретировать созданные действием ИПД наноструктурные состояния как своеобразную смесь кристаллической и стекольной подсистем или «фаз».

Вместе с тем нет оснований говорить о полной идентичности атомных конфигураций в наноструктурных материалах и стеклах или буквальной идентичности микроскопических моделей квазилокальных колебаний в них. Основными дефектами кристаллической структуры, которые возникают, размножаются и могут накапливаться в большом количестве в процессе пла-

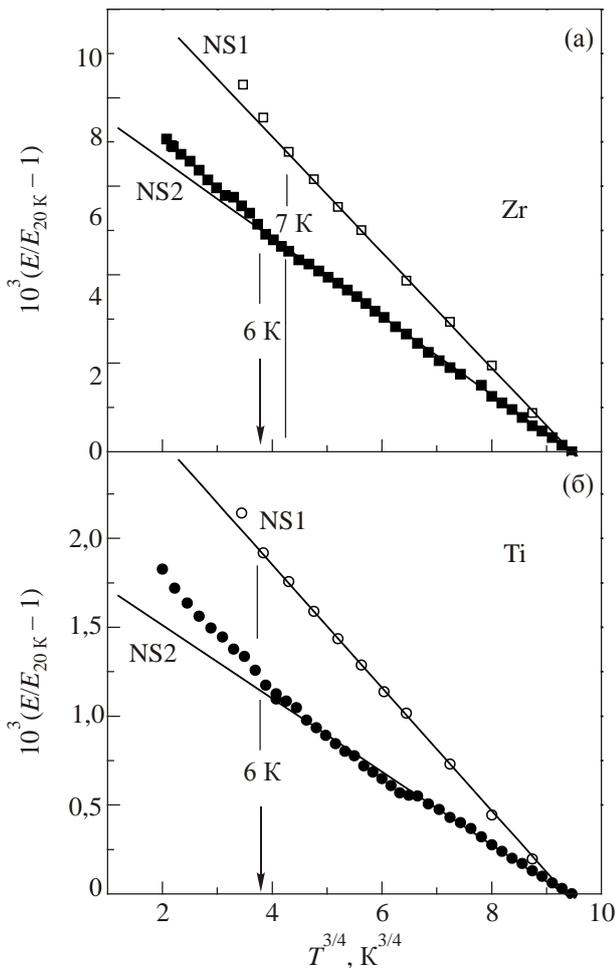


Рис. 6. Температурные зависимости динамического модуля Юнга $E(T)$ (рис. 3), перестроенные относительно степенной шкалы температур $T^{3/4}$.

стической деформации кристаллов, являются дислокации различных типов. Дислокации также определяют фрагментацию и дробление крупных кристаллов в поликристалле. В современной физике кристаллов дислокационные представления привлекаются для описания как структуры некогерентных межзеренных и двойниковых границ, так и структурных искажений в объеме кристаллитов. Поэтому стекольные аномалии физических свойств наноструктурных материалов должны в конечном итоге быть следствием динамических и кинетических свойств дислокаций. Более детальное обсуждение этой проблемы вынесено нами в Приложение.

В Приложении показано, что малые фрагменты дислокационных линий в кристаллах (рис. 7) во многих отношениях идентичны нелинейным осцилляторам в феноменологической модели МАП, предложенной для описания стекол. В частности, оказалось, что движение дислокационных кинков в потенциальном рельефе Пайерлса II рода при слабых тепловых и механических возбуждениях аналогично квантово-туннельной динамике ДУС, а при более сильных возбуждениях

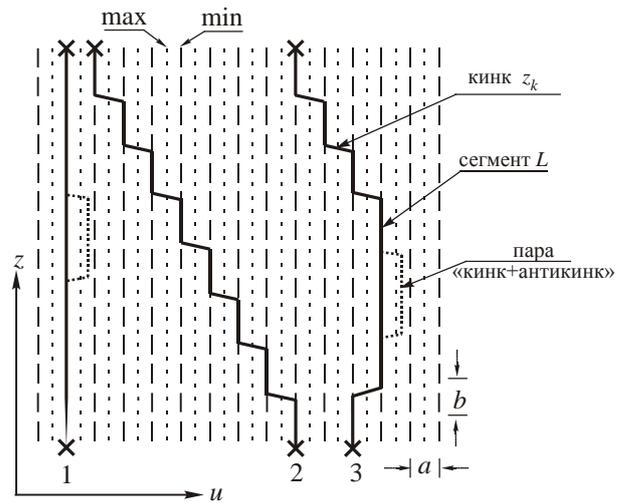


Рис. 7. Схематическое изображение типичных конфигураций дислокационных линий (—) между точками закрепления (x) в кристалле с умеренно высокими барьерами Пайерлса I рода; (.....) — максимумы и (---) — минимумы рельефа Пайерлса I рода; точками закрепления (x) могут служить места выхода дислокационных линий на границы зерен, узлы дислокационной сетки, точечные дефекты. Другие обозначения: 1 — прямолинейный сегмент дислокации, 2 — цепочка дислокационных кинков, 3 — смешанная конфигурация из прямолинейного сегмента L и совокупности кинков z_k , b и a — соответственно параметры решетки вдоль и поперек рельефа, z и u — координатные оси в этих направлениях.

оно происходит как термически активированный процесс в РС (рис. 8). В сильно искаженном кристалле после ИПД параметры таких фрагментов также имеют статистический разброс в широких пределах, поэтому их вклад в физико-механические характеристики материала определяет появление аномалий стекольного типа — в данном случае перехода на зависимости $E^{NS}(T)$ при повышении температуры от логарифмического закона (2) к степенному закону (3). Для кинков, как мягких нелинейных осцилляторов, роль характерной энергии ϵ_0 играет величина $\epsilon_0 = \hbar\omega_0 = 0,5\hbar\omega_{P2}$, а температура кроссовера T_c определяется соотношением $k_B T_c = 0,5\hbar\omega_{P2}$; здесь $2\omega_0 = \omega_{P2}$ — собственная частота гармонических колебаний кинка вблизи минимума рельефа Пайерлса II рода (см. формулы (П.13) в Приложении). Барьеры рельефа намного меньше энергии межатомного взаимодействия, поэтому $\omega_{P2} \ll \omega_D$; эмпирические оценки значений частоты ω_{P2} приведены в табл. 1.

Значительное влияние на динамические модули упругости наноструктурных металлов оказывает также движение сегментов L в потенциальном рельефе Пайерлса I рода. Эти сегменты аналогичны мягким локализованным на длине L гармоническим осцилляторам с характерной частотой $\omega_{P1} \ll \omega_D$ (см. формулы (П.6)).

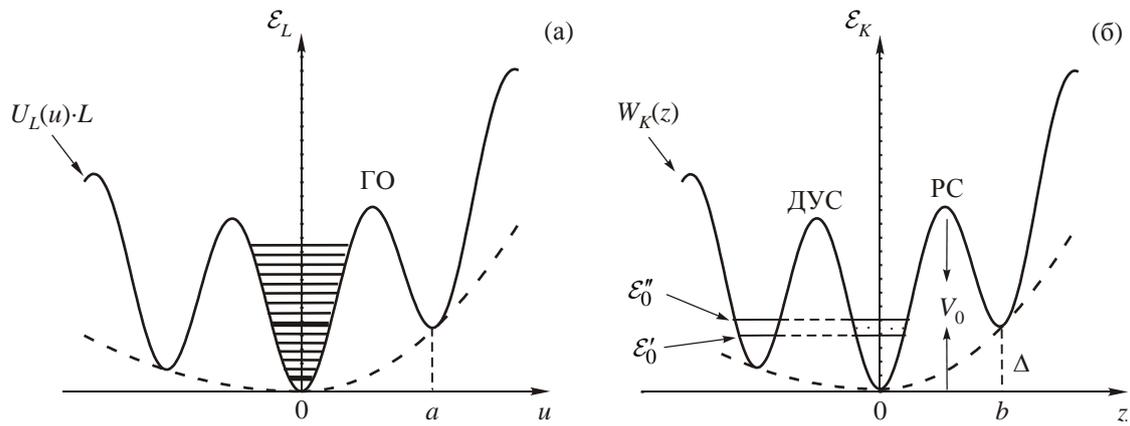


Рис. 8. Схематические изображения энергетических диаграмм мягких дислокационных осцилляторов двух типов: потенциальный профиль и энергетический спектр сегмента L как совокупности гармонических осцилляторов (а); потенциальный профиль и энергетический спектр дислокационного кинка как ДУС или РС; ε'_0 и ε''_0 — результат туннельного расщепления нижнего энергетического уровня; на обоих рисунках (----) изображает профиль потенциала внутренних напряжений (б).

Взаимодействие малоамплитудной и низкочастотной звуковой волны ($\sigma_0 \ll \sigma_{P1}$, $\omega \ll \omega_{P1}$) с такими сегментами приводит к смягчению динамических модулей упругости металла, которое при низких температурах имеет атермический характер. Вклад системы одинаковых сегментов в дефект модуля Юнга определяется формулой (П.9). С точностью до малого параметра $(\omega\tau)^2$ дефект модуля реального образца состоит из суммы таких вкладов по всем сегментам внутризеренных систем легкого скольжения, а также по сегментам зернограничных или двойникующих дислокаций:

$$\frac{E^{NS} - E^{CR}}{E^{CR}} = - \sum_L \frac{E^{CR}(\theta\Lambda b^2)_L}{U'_L(0)} \approx -C_{HO} \langle \Lambda \rangle \left\langle \frac{Gb^2}{\sigma_{P1}} \right\rangle. \quad (4)$$

Здесь $\langle \dots \rangle$ — символ усреднения по сегментам (дислокационным ГО) всех видов, а C_{HO} — безразмерная константа порядка 0,1–1.

Отметим, что благодаря мягким осцилляторам модуль упругости многих стекол имеют величину на 10–30% меньше, чем их кристаллические аналоги [1,2].

В наших экспериментах зарегистрировано атермическое смягчение модуля Юнга порядка $5 \cdot 10^{-2}$ (см. разд. 3). Если принять для межатомных расстояний характерные значения $a \approx b \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см, а для напряжения Пайерлса воспользоваться полученной для Тi эмпирической оценкой $\sigma_{P1} \approx 1,5 \cdot 10^{-3} G$ (G — модуль сдвига) [30], то такое смягчение может быть обеспечено эффективной плотностью дислокаций $\langle \Lambda \rangle \approx (10^{11} - 10^{12}) \text{ см}^{-2}$. Вместе с тем при обсуждении этого вопроса необходима определенная осторожность: так как монокристаллы ГПУ металлов имеют довольно высокую анизотропию модулей упругости, то возможное образование текстур в процессе ИПД может также приводить к значительным изменениям модулей — как к их уменьшению, так и увеличению [12].

5. Заключение

1. В данном исследовании выполнены измерения и проведен сравнительный анализ низкотемпературных значений динамического модуля Юнга кристаллических (CR) (крупнозернистые поликристаллы) и наноструктурных (NS) (ультрамелкозернистые поликристаллы) металлов с ГПУ решеткой — Zr и Ti. Показано, что переход этих металлов из кристаллического в наноструктурное состояние в результате интенсивной пластической деформации приводит к качественному изменению температурной зависимости модуля Юнга $E(T)$ в интервале температур 2–20 К и уменьшению его величины на несколько процентов.

2. На температурной зависимости модуля Юнга наноструктурных образцов $E^{NS}(T)$ зарегистрирована особенность, характерная для низкотемпературных модулей упругости стекол — переход при повышении температуры от логарифмической к степенной зависимости, разделенных температурой кроссовера $T_c \approx 6-8$ К. Это позволяет заключить, что ИПД создает в металлах значительный структурный беспорядок — стекольную подсистему или «фазу».

3. Известно, что ИПД кристаллических металлов сопровождается накоплением в них больших плотностей дислокаций со случайными конфигурациями дислокационных линий. Поэтому естественно предположить, что основной причиной появления стекольных свойств у NS металлов являются структурные искажения, создаваемые дислокациями.

4. В современной теории стекол показано, что главные особенности физико-механических свойств этих материалов при низких температурах обусловлены наличием в их энергетическом спектре квазилокальных возбуждений трех типов — двухуровневых туннельных систем, релаксационных систем и гармонических

осцилляторов. В Приложении к основной части статьи проведено сопоставление этих возбуждений с линейными и нелинейными колебаниями дислокаций в кристаллических материалах. Установлено, что типичные фрагменты дислокационных линий имеют динамические и кинетические свойства, аналогичные свойствам ДУС, РС и ГО в стеклах.

5. Зарегистрированные в экспериментах особенности стекольного типа на зависимости $E^{NS}(T)$ для Zr и Ti можно интерпретировать как следствие взаимодействия акустических колебаний с дислокационными ДУС, РС и ГО. Этот вывод подтверждает гипотезу о дислокационной природе стекольной подсистемы (или «фазы») в наноструктурных металлах, полученных методами ИПД.

Авторы выражают благодарность М.А. Тихоновскому, А.Н. Великодному, П.А. Хаймовичу и А.Р. Смирнову за приготовление и паспортизацию образцов наноструктурного циркония и титана, а также С.Н. Смирнову за интерес к работе и полезные обсуждения.

Приложение.

Модель мягких атомных потенциалов и дислокационные модели квазилокальных колебаний в наноструктурных металлах

В.Д. Нацик

Предлагаемая в данной работе физическая интерпретация аномалий стекольного типа, наблюдаемых при экспериментальном изучении наноструктурных материалов, основана на двух базовых предположениях:

— стекольная подсистема, возникающая в кристаллах после ИПД, непосредственно связана с его дислокационной структурой;

— в наноструктурном материале существует система дислокаций с большой плотностью, а динамические свойства отдельных малых фрагментов дислокационных линий аналогичны свойствам нелинейных осцилляторов в модели мягких атомных потенциалов (МАП), которая предложена для описания стекол.

Чтобы выявить и последовательно описать такую аналогию, целесообразно остановиться на более детальном, чем в основном тексте статьи, обсуждении основных положений и результатов модели МАП [1,2] и теории колебаний дислокационных сегментов [10,11,21].

П.1. Квазилокальные колебания в стеклах

В результате длительных экспериментальных и теоретических исследований стекол установлено, что общей причиной существования ряда универсальных свойств стекол при низких температурах является наличие в них низкочастотных квазилокальных колебаний с широким статистическим разбросом их параметров. Предложенная для описания таких колебаний модель МАП основана на феноменологическом предположении, что при анализе динамики малых локаль-

ных атомных групп в стеклах можно выделить некоторую коллективную степень свободы $z(t)$ (z — динамическая переменная с размерностью длины) и сопоставить ей обобщенную скорость $\dot{z}(t) = dz/dt$ и эффективную массу μ . Динамика этой степени свободы эквивалентна колебаниям частицы с гамильтонианом «мягкого» нелинейного осциллятора вида:

$$H(z, \dot{z}) = \frac{1}{2}\mu(\dot{z})^2 + V(z) + V_\sigma(z), \quad (\text{П.1})$$

$$V(z) = \varepsilon_0 \left[\left(\frac{z}{a} \right)^4 + \xi \left(\frac{z}{a} \right)^3 + \eta \left(\frac{z}{a} \right)^2 \right], \quad V_\sigma(z) = h\sigma \frac{z}{a}.$$

Предполагается также, что энергетический параметр модели ε_0 имеет величину порядка энергии межатомного взаимодействия ($\varepsilon_0 \approx 10$ эВ), пространственный параметр a — величину порядка межатомного расстояния ($a \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см), а вариации безразмерных параметров ξ и η позволяют изменять свойства осциллятора в широких пределах, если даже ограничиваться достаточно малыми значениями $|\xi|, |\eta| \ll 1$, которые позволяют считать потенциал $V(z)$ в (П.1) мягким. Слагаемое V_σ с параметром h в гамильтониане (П.1) описывает действие на осциллятор малых упругих деформаций, создающих механическое напряжение σ .

В качестве микроскопического обоснования модели МАП можно рассматривать результаты компьютерного моделирования атомной структуры и динамики стекла [22,23]. В этих работах выявлено существование квазилокальных мод, сформированных разомкнутыми или замкнутыми цепочками примерно из двух десятков атомов, их коллективные колебания подобны движению «квазимолекулы», относительно слабо связанной со своим окружением.

Квантовомеханический анализ динамики осциллятора в отсутствие внешнего возмущения ($\sigma = 0$) позволяет получить оценки для энергии ε_0 и амплитуды $z_0 = a\sqrt{\eta_0}$ нулевых колебаний при ξ и $\eta \rightarrow 0$:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_0 \eta_0^2, \quad \eta_0 = \left(\frac{\hbar^2}{2\mu a^2 \varepsilon_0} \right)^{1/3}. \quad (\text{П.2})$$

При описании низкоэнергетических возбуждений осциллятора эти величины удобно рассматривать как характерные масштабы для его энергии и параметра η . Модель МАП дает достаточно хорошее описание низкотемпературных физико-механических свойств большинства изученных стекол, если принять $\eta_0 \approx 10^{-2}$ и $\varepsilon_0 \approx k_B \cdot 10$ К (k_B — постоянная Больцмана), а статистический разброс значений ξ и η в объеме стекол описывать функцией распределения вида $P(\xi, \eta) = \text{const} \cdot |\eta|$.

Малым значениям энергии ε_0 соответствует малая величина основной частоты осциллятора $\omega_0 = \varepsilon_0/\hbar \ll \omega_D$, которая попадает в низкочастотную область фонноно-

го спектра ($\omega_D \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$ — предельная частота Дебая для фононов). Согласно существующей классификации колебательных возбуждений, в твердотельных атомных системах такие колебания принято называть квазилокальными.

Температурно-частотные зависимости акустических свойств стекол определяются взаимодействием упругих колебаний образца с осцилляторами трех типов, их можно получить вариациями параметров ζ и η в гамильтониане (П.1). На рис. 4 приведены энергетические диаграммы этих осцилляторов: схематически показаны профили потенциала $V(z)$ и нижние уровни энергетического спектра. Предполагается, что большой статистический разброс параметров ζ и η , а также связанных с ними параметров Δ и V_0 обеспечивает существование в любом макроскопическом объеме стекла достаточно представительной статистической выборки для каждого типа осцилляторов.

В низкотемпературные характеристики стекол основной вклад вносят два типа так называемых двухъямных нелинейных осцилляторов (рис. 4(a), (б)), они реализуются при отрицательных значениях параметра η . Для этих осцилляторов потенциал $V(z)$ имеет вид «ямы» с двумя асимметричными минимумами, которые разделены барьером

$$V_0 = \varepsilon_0 \left(\frac{\eta}{2\eta_0} \right)^2. \quad (\text{П.3})$$

При достаточно малых значениях асимметрии Δ и высоты барьера V_0 между ямами ($\Delta < \varepsilon_0$ и $V_0 \approx \varepsilon_0$) вследствие эффекта туннелирования происходит расщепление нижнего уровня спектра ε_0 на два уровня ε'_0 и ε''_0 ($\varepsilon''_0 - \varepsilon'_0 \ll \varepsilon_0$) (рис. 4(a)). Такие осцилляторы имеют ярко выраженные квантовые свойства, они названы двухуровневыми системами (ДУС). В области предельно низких температур $T < T_c = \varepsilon_0/k_B$ многие из физико-механических свойств стекла определяются, с экспоненциальной точностью, преимущественно тепловым возбуждением уровней ε''_0 и релаксацией этих возбуждений с участием туннелирования и тепловых фононов.

У другой разновидности двухъямных осцилляторов с асимметрией $\Delta > \varepsilon_0$ и высотой барьера $V_0 \gg \varepsilon_0$ расщепление у нижних уровней энергетического спектра отсутствует (рис. 4(б)). Для них интервалы между нижними уровнями порядка ε_0 , и тепловое возбуждение таких осцилляторов оказывает существенное влияние на свойства стекла только в области температур $T > T_c = \varepsilon_0/k_B$. При этом релаксация возбуждений определяется как переходами между нижними уровнями с участием тепловых фононов, так и термически активированными переходами между ямами через барьер V_0 . В теории стекол эти осцилляторы названы релаксационными системами (РС).

Существенное влияние на свойства стекол в области высоких температур ($T \gg T_c$) оказывают также одноямные слабоангармонические осцилляторы с положительными значениями параметра $\eta > 9\zeta^2/32$ в потенциале $V(z)$ (рис. 4(в)). Эти системы названы мягкими гармоническими осцилляторами (ГО), так как их энергетический спектр качественно подобен спектру гармонического осциллятора с интервалом между уровнями

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_0 \approx 2\varepsilon_0 \sqrt{\frac{\eta}{\eta_0}}. \quad (\text{П.4})$$

Взаимодействие ДУС, РС и ГО с акустическими колебаниями стекла описывается слагаемым $V_\sigma(z)$ в гамильтониане (П.1), в котором $\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t)$ (σ_0 — амплитуда механического напряжения в упругой волне), а величина параметра h имеет, вообще говоря, различные значения для продольных, поперечных, изгибных и т.д. колебаний. В реальных акустических экспериментах энергия $\hbar\omega$ всегда на несколько порядков ниже интервалов между уровнями энергетических спектров на рис. 4 ($\omega \ll \omega_0$). Поэтому звуковые колебания не приводят к прямым переходам между уровнями, т.е. резонансное возбуждение осцилляторов отсутствует, а основную роль играет так называемый релаксационный механизм взаимодействия: в классической области частот $\hbar\omega \ll k_B T$ он сводится к модуляции энергетического спектра осцилляторов напряжениями σ , что приводит к отклонениям чисел заполнения уровней от равновесных значений и последующей релаксации такого возмущения с участием тепловых фононов, а также туннельного или термически активированного переходов между ямами. Этот релаксационный процесс сопровождается диссипацией упругой энергии звуковой волны и появлением динамических добавок у скорости волны или соответствующих компонент тензора модулей упругости материала. Вклад осцилляторов конкретного типа (ДУС, РС или ГО) в коэффициент поглощения и динамический дефект модулей упругости имеет специфические температурно-частотные зависимости, что позволяет выявлять и разделять эти вклады при анализе результатов экспериментального изучения стекол методами акустической спектроскопии, а также получать эмпирические оценки для параметров модели МАП.

Экспериментальное изучение акустических колебаний образцов стекла в виде тонких стержней позволяет регистрировать температурно-частотную зависимость модуля Юнга $E^{GL}(T, \omega)$. В области достаточно низких температур эта зависимость должна определяться вкладом ДУС и РС. Эти вклады описываются асимптотическими формулами (2) и (3). Возможность аппроксимации результатов измерений этими зависимостями можно считать достаточно весомым доказательством в пользу применимости модели МАП к описанию дина-

мических и кинетических свойств стекол. Регистрация температуры кроссовера T_c , разделяющей области применимости формул (2) и (3), позволяет получить эмпирическую оценку для одного из важных параметров модели — характерной частоты квазилокальных мод $\omega_0 \approx k_B T / \hbar$.

Другие микроскопические параметры модели, а также объемная плотность мягких осцилляторов фигурируют в этих формулах в виде сложных комбинаций, определяющих значения коэффициентов C_{TLC} и C_{RS} . Поэтому экспериментальное изучение только акустических свойств стекол не дает полной информации, необходимой для получения эмпирических оценок для всех параметров модели МАП. Следует отметить, что мягкие квазилокальные колебательные моды дают существенный вклад не только в акустические свойства стекла, они определяют также специфические особенности ряда других физических свойств стекол — тепловых, электрофизических и т.д. Следовательно, надежная и однозначная идентификация типов и оценка параметров квазилокальных мод возможна только путем комплексного изучения физико-механических свойств стекол различными экспериментальными методами.

П.2. Общая характеристика дислокационной структуры наноструктурных металлов

Интенсивная пластическая деформация, которая используется для получения наноструктурного состояния, сопровождается накоплением в металле весьма значительного количества структурных дефектов: в первую очередь дислокаций, а также вакансий и межузельных атомов. В ультрамелкозернистом поликристалле большинство границ между зернами или двойниковых границ являются некогерентными, для их сопряжения необходимо достаточно большое количество внутриверенных и двойнивающих дислокаций. В объеме отдельного зерна (или двойника) возможно также накопление от одной до нескольких полных дислокаций скольжения [6]. После завершения ИПД происходит частичная релаксация дефектной структуры, однако в металлах с относительно высокими барьерами Пайерлса для внутриверенных и зернограничных дислокаций (например, ОЦК и ГПУ кристаллические решетки) возможно формирование стабильной дислокационной структуры с довольно высокой общей плотностью дислокаций различных типов $\Lambda \approx \approx (10^{11} - 10^{12}) \text{ см}^{-2}$ [6]. Отметим также, что благоприятным фактором для формирования стабильных наноструктур с очень высокой плотностью дислокаций является использование в качестве одной из ступеней ИПД гидроэкструзии, прокатки или волочения при температуре жидкого азота. Именно таким способом были получены изучаемые в данной работе образцы Zr-NS и Ti-NS.

Титан и цирконий относятся к группе металлов с ГПУ кристаллической решеткой (Ti, Zr, Hf, Ru и др.), пластическая деформация которых при низких температурах определяется процессами двух типов [24–30]: зарождением и движением винтовых дислокаций в призматической системе скольжения $\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$; действием нескольких систем двойникового типа $\{11\bar{2}1\}$, $\{10\bar{1}2\}$, $\{11\bar{2}2\}$, $\{11\bar{2}4\}$. Множественное двойникование и взаимодействие двойников различных систем между собой и с границами зерен — один из главных факторов сильной фрагментации и измельчения зерна в этих металлах в процессе ИПД, особенно в условиях низких температур [13].

Эволюция двойниковой структуры в Zr при 77 К изучена методом оптической микроскопии [25]. Методами оптической и просвечивающей электронной микроскопии показано, что основными структурными компонентами в Ti, деформированном при низких температурах, являются равномерно распределенные отрезки винтовых дислокаций и двойники [26,29]. В нанокристаллическом Ti обнаружено также присутствие рентгеноаморфной фазы, которая не является истинно аморфной, а отвечает областям когерентного рассеяния с размерами менее 15 нм [31].

Скольжение винтовых дислокаций в объеме зерен (двойников) способствует гомогенизации формирующейся дефектной структуры и устраняет опасность зарождения и развития нанотрещин. Решеточные барьеры для винтовых дислокаций системы скольжения $\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ имеют довольно большую величину: например, в Ti напряжение Пайерлса $\tau_p \approx 10^{-3} G$, где G — модуль сдвига [30].

Естественно предположить, что после формирования и частичной релаксации наноструктурного состояния барьеры Пайерлса удерживают некоторое количество дислокаций в объеме отдельного зерна (двойника). При этом их линии могут иметь характерные конфигурации, показанные на рис. 7. Внутри зерна на дислокацию действует не только рельеф Пайерлса, но и остаточные внутренние напряжения, возникающие вследствие анизотропии зерен и их разориентации. Поэтому наиболее вероятной должна быть конфигурация 3, где длинные прямолинейные сегменты L , расположенные в долинах рельефа, сопряжены с цепочками дислокационных кинков z_k . Скорее всего, линии зернограничных и двойнивающих дислокаций имеют аналогичные конфигурации.

П.3. Дислокационные модели квазилокальных колебаний

Динамические свойства прямолинейных дислокационных сегментов в рельефе Пайерлса и дислокационных кинков, движение которых также происходит в периодическом рельефе (рельеф Пайерлса второго рода), достаточно подробно описаны в теории дислока-

ций [21]. Эти свойства и учет взаимодействия указанных фрагментов дислокационных линий с упругими напряжениями, примесными атомами, фононами и электронами проводимости служат основой для физической интерпретации значительного количества акустических эффектов в реальных кристаллах при низких температурах [10,11].

Перемещение дислокации представляет собой коллективную согласованную перестройку атомной структуры кристалла и при континуальном описании сводится к движению линии дислокации, которая эквивалентна натянутой струне с линейной плотностью энергии $C \approx 0,5Gb^2$ и массы $M \approx 0,5\rho b^2$ (b — величина вектора Бюргера дислокации, ρ — плотность кристалла). С динамикой дислокационной структуры связано появление в колебательном спектре кристалла специфических низкочастотных линейных и нелинейных колебательных мод со свойствами ГО, РС или ДУС в стеклах, где для их описания использована модель МАП. В частности, такие колебания могут возникать вследствие движения фрагментов дислокационных линий L и z_k , которые показаны на рис. 7: это колебания струны L и кинка (псевдочастицы) z_k соответственно в рельефе Пайерлса I и II рода.

П.3.1. ГО и РС на дислокационных сегментах L

Рассмотрим вначале колебания сегмента L вблизи положения стабильного равновесия в суммарном потенциале $U_L(u) = U_{P1}(u) + U_{is}(u)$, где $u = u(z,t)$ — смещения точек сегмента от равновесной прямолинейной конфигурации, а $U_{P1}(u)$ и $U_{is}(u)$ — соответственно линейные плотности периодического потенциала Пайерлса I рода и дальнедействующего случайного потенциала внутренних напряжений (рис. 8(a)). Функционал полной энергии сегмента $H_L\{u, u', \dot{u}\}$ имеет вид

$$H_L = \int_0^L dz \left[\frac{1}{2} M (\dot{u})^2 + \frac{1}{2} C (u')^2 + U_{P1}(u) + U_{is}(u) + b\sigma u \right], \quad (\text{П.5})$$

где $\dot{u} = \partial u / \partial t$, $u' = \partial u / \partial z$, σ — внешнее напряжение в плоскости скольжения сегмента. В отсутствие внешнего напряжения в гармоническом приближении ($|u| \ll a$) спектр собственных частот сегмента ω_v определяется известными формулами теории дислокаций [21,32]:

$$\omega_v = \sqrt{\omega_{P1}^2 + \omega_{is}^2 + \omega_L^2 v^2}, \quad v = 1, 2, 3, \dots, L/b \gg 1; \quad (\text{П.6})$$

$$\omega_{is}^2 = \frac{1}{M} \left(\frac{d^2 U_{is}}{du^2} \right)_{u=0},$$

$$\omega_{P1}^2 = \frac{1}{M} \left(\frac{d^2 U_{P1}}{du^2} \right)_{u=0} = \omega_{m1}^2 \frac{\sigma_{P1}}{G},$$

$$\omega_L^2 = \frac{\pi^2 C}{L^2 M}, \quad \omega_{m1}^2 = \frac{4\pi G}{ab\rho} \approx \omega_D^2.$$

Здесь σ_{P1} — критическое напряжение для рельефа Пайерлса I рода, ω_{P1} — частота колебаний прямолинейного сегмента в долине рельефа, ω_L и ω_{m1} — соответственно минимальная и максимальная частота изгибных колебаний сегмента, b и a — периоды кристаллической решетки вдоль и поперек долин рельефа. При выводе формул (П.6) предполагалась простейшая синусоидальная форма рельефа.

Таким образом, сегмент L имеет свойства системы гармонических осцилляторов с частотами ω_v , эти осцилляторы локализованы на длине сегмента. В реальных ситуациях $\omega_{is} \ll \omega_{P1} \ll \omega_{m1} \approx \omega_D$. Поэтому нижние частоты $\omega_v \ll \omega_D$ (v порядка единицы), т.е. такие осцилляторы имеют свойства мягких квазилокальных мод. Энергетические диаграммы дислокационных осцилляторов (рис. 8(a)) и ГО в стеклах (рис. 4(в)) качественно подобны. Отметим также, что для наноструктурных металлов имеет место большой статистический разброс значений параметров дислокационных осцилляторов L , ω_L и ω_{is} , поэтому колебательные состояния сегмента L с малыми значениями номера v аналогичны ГО в стеклах, а роль характерной частоты мягкой моды ω_0 играет ω_{P1} .

В квантовом приближении дислокационные ГО имеют стандартный энергетический спектр $\varepsilon_{nm} = \hbar\omega_v(n+1/2)$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$) и дают вклад в низкотемпературную теплоемкость стекольного типа [32].

Действие на дислокационный сегмент L низкочастотного звука $\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t)$ ($\omega \ll \omega_{P1}$) приводит к отклонениям чисел заполнения уровней ε_{nm} квантами возбуждений от равновесных значений и последующей релаксации этого возмущения с участием тепловых фононов и электронов проводимости. В теории дислокаций показано [33,34], что эти релаксационные процессы можно описать с помощью введения в механику струны с гамильтонианом (П.5) линейной плотности диссипативной функции W и эквивалентной силы трения F :

$$W = \frac{1}{2} B(\dot{u})^2, \quad F = -\frac{\partial W}{\partial \dot{u}} = -B\dot{u}, \quad (\text{П.7})$$

здесь $B = B_e + B_{ph}$ — сумма коэффициентов электронного и фононного трения дислокаций. В силу большой величины эффективной массы M ($Mb \approx 0,5\rho b^3 \approx m_a$ — масса атома металла) в низкочастотных механических процессах сегмент L ведет себя как классическая затухающая струна с уравнением движения вида

$$M\ddot{u} + B\dot{u} - Cu'' + \frac{\partial}{\partial u} [U_{P1}(u) + U_{is}(u)] = b\sigma_0 e^{i\omega t}. \quad (\text{П.8})$$

При достаточно малых амплитудах звуковых колебаний $\sigma_0 \ll \sigma_{P1}$ и малых смещениях $|u| \ll a$ вклад системы одинаковых сегментов L в динамический модуль упругости металла определяется основной гармоникой сегмента $\omega_1^2 = \omega_{P1}^2 + \omega_{is}^2 + \omega_L^2$ и описывается формулой

$$\frac{E - E_0}{E_0} \approx -\theta \Lambda b^2 \frac{E_0}{M \omega_1^2} \left[1 + \omega^2 \tau^2(T) \right]^{-1}, \quad \tau = \frac{B_e + B_{ph}(T)}{M \omega_1^2}. \quad (\text{П.9})$$

Здесь E_0 — модуль упругости кристалла без дислокаций, θ — ориентационный фактор, учитывающий разориентацию сегментов и их плоскостей скольжения с поляризацией колебаний, Λ — плотность дислокаций (полная длина сегментов данного типа в единице объема). Еще раз подчеркнем, что роль основной частоты дислокационных ГО играет ω_{P1} , а значения ω_{is} и ω_L в наноструктурных материалах имеют большой статистический разброс.

С точностью до очень малого параметра $(\omega\tau)^2$ динамический дефект модуля не зависит от частоты ω и температуры: стандартные оценки для низкотемпературных значений $B/M \approx (10^{11} - 10^{12}) \text{ с}^{-1}$ и $\omega_{P1}^2 \approx 10^{-3} \omega_D^2 \approx 10^{23} \text{ с}^{-2}$, поэтому $\tau \approx (10^{-11} - 10^{-12}) \text{ с}$. Величина и температурная зависимость коэффициента трения B установлены при изучении низкотемпературной пластичности кристаллического Ti [35].

Формула (П.9) дает на качественном уровне объяснение достаточно сильного влияния ИПД на квазистатические модули упругости металлов: при вполне реалистичных значениях $\Lambda \approx 10^{11} \text{ см}^{-2}$ малые смещения сегментов L в нескольких системах скольжения внутри зерен и в границах зерен могут обеспечить наблюдаемое в экспериментах смягчение модулей металла на относительную величину порядка 10^{-2} .

Кроме описанных выше собственных линейных колебаний, сегмент L имеет также собственную нелинейную моду — появление на нем пары кинков с противоположным знаком «кинк+антикинк» (рис. 7). Такое возбуждение можно также описать на основе гамильтониана (П.5), если рассматривать смещения $-a \leq u \leq a$, оно возникает в результате перемещений малых участков дислокационной струны между соседними долинами рельефа в обе стороны от положения равновесия $u = 0$. Эти нелинейные колебания сопровождаются преодолением энергетического барьера $V_0 \approx 2\varepsilon_k$, где ε_k — энергия единичного кинка:

$$\varepsilon_k = \left(\frac{2}{\pi} \right)^{3/2} \sqrt{a^2 b C \sigma_{P1}} \gg \hbar \omega_{P1}. \quad (\text{П.10})$$

Возбуждения «кинк+антикинк» на сегменте L могут возникать под действием термической активации и оказывать существенное влияние на свойства кристалла с дислокациями в области температур порядка 100 К. В частности, при взаимодействии этих возбуждений с малоамплитудным ($\sigma_0 \ll \sigma_{P1}$) низкочастотным ($\omega \ll \omega_{P1}$) звуком появляются релаксационные резонансы с характерным временем релаксации $\tau(T) \approx \omega_{P1}^{-1} \exp(2\varepsilon_k / (k_B T))$. Такие резонансы недавно наблюдались в наноструктурных образцах Zr-NS [12] и Ti-NS [14], но значительно раньше они зарегистриро-

ваны при изучении акустических свойств ряда пластически деформированных металлов с ГЦК решеткой (так называемые пики Бордони) [10, 11, 36].

Динамические и кинетические свойства нелинейных возбуждений дислокационной струны «кинк+антикинк» аналогичны РС в модели МАП.

П.3.2. Дислокационные кинки как ДУС и РС

Рассмотрим теперь динамические свойства единичного кинка на линии дислокации, который соединяет два ее участка, расположенные в соседних долинах рельефа Пайерлса I рода (рис. 7). Это нелинейное возбуждение солитонного типа на струне с гамильтонианом (П.5), его энергия ε_k определяется формулой (П.7), а пространственный размер l_k в направлении оси z и эффективная масса m_k описываются соотношениями:

$$l_k = b \sqrt{\frac{2aC}{\pi b^3 \sigma_{P1}}} \approx b \sqrt{\frac{G}{\sigma_{P1}}}, \quad m_k = \frac{4Ma^2}{\pi l_k} \approx m_a \sqrt{\frac{\sigma_{P1}}{G}}, \quad (\text{П.11})$$

где $m_a \approx \rho b a^2$ — масса атома кристалла. Если дополнить гамильтониан (П.5) учетом дискретности кристаллической структуры в направлении оси z , то собственная энергия кинка приобретает периодическую с периодом b составляющую — рельеф Пайерлса II рода $W_{P2}(z)$.

Таким образом, отдельный кинк имеет механические свойства частицы с массой $m_k \ll m_a$. Если в качестве динамических переменных такой псевдочастицы выбрать координату центра кинка $z_k(t)$ и скорость $\dot{z}_k(t) = dz_k/dt$, то его движение вдоль линии дислокации определяется гамильтонианом

$$H_k(z_k, \dot{z}_k) = \frac{1}{2} m_k (\dot{z}_k)^2 + W_{P2}(z_k) + W_{is}(z_k) + ab\sigma z_k. \quad (\text{П.12})$$

Здесь учтено, наряду с рельефом $W_{P2}(z)$, также присутствие в кристалле внутренних напряжений с потенциалом $W_{is}(z)$ и внешнего напряжения в плоскости скольжения σ с потенциалом $W_{\sigma}(z) = ab\sigma z$.

В отсутствие внешнего напряжения ($\sigma = 0$) отдельный кинк имеет положение механического равновесия $z = 0$ в минимуме потенциала $W_k(z) = W_{P2}(z) + W_{is}(z)$ (рис. 8(б)) и может совершать малые колебания относительно этой точки. В гармоническом приближении ($|z_k| \ll b$) и без учета туннелирования в соседние потенциальные ямы собственная частота кинка ω_{k0} определяется формулами:

$$\omega_{k0}^2 = \omega_{P2}^2 + \omega_{is}^2; \quad (\text{П.13})$$

$$\omega_{is}^2 = \frac{1}{m_k} \left(\frac{d^2 W_{is}}{dz^2} \right)_{z=0},$$

$$\omega_{P2}^2 = \frac{1}{m_k} \left(\frac{d^2 W_{P2}}{dz^2} \right)_{z=0} = \omega_{m2}^2 \frac{\sigma_{P2}}{G} \sqrt{\frac{G}{\sigma_{P1}}}.$$

Здесь σ_{P2} — критическое напряжение для рельефа Пайерлса II рода, $\omega_{m2} \approx \omega_{m1} \approx \omega_D$, ω_{is} — характеристика внутренних напряжений в области локализации кинка (в том числе и напряжений, создаваемых другими кинками). В этом приближении кинк имеет свойства ГО с энергетическим спектром $\varepsilon_{kn} = \hbar\omega_{k0} (n+1/2)$.

Однако поскольку масса кинка намного меньше массы атома, а характерная высота барьеров между ямами (рис. 8(б)) имеет величину $V_0 \approx ab^2\sigma_{P2} \approx \approx \varepsilon_0\sigma_{P2}/G \ll \varepsilon_0 \approx Gb^3$ — энергия межатомного взаимодействия, то часть кинков имеет свойства нелинейного квантового осциллятора, в частности, они могут перемещаться между соседними ямами в результате эффекта туннелирования. При учете туннелирования нижний уровень энергетического спектра $\varepsilon_0 = 0,5\hbar\omega_{k0}$ расщепляется на два уровня ε'_0 и ε''_0 (левая часть рис. 8(б)): такие кинки полностью аналогичны ДУС в модели МАП. Другая часть кинков может перемещаться между ямами в результате термической активации (правая часть рис. 8(б)): эти кинки аналогичны РС в модели МАП. Дислокационные кинки как мягкие нелинейные осцилляторы имеют характерную частоту ω_{P2} , а значения параметров ω_{is} в случае наноструктурных материалов имеют большой статистический разброс, что приводит в конечном итоге к стекольным аномалиям низкотемпературных свойств этих материалов.

Следует отметить, что возможность проявления квантовых свойств дислокационных кинков и их аналогия с ДУС впервые отмечены в работе [37], где эта аналогия использована для интерпретации низкотемпературных аномалий скорости звука в алюминии. Свойства дислокационных кинков как РС детально изучены в работе [38], что позволило объяснить низкотемпературные аномалии акустических свойств ниобия.

1. D.A. Parshin, *Phys. Rev. B* **49**, 9400 (1994).
2. Д.А. Паршин, *ФТТ* **36**, 1809 (1994).
3. H. Gleiter, *Acta Mater.* **48**, 1 (2000).
4. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, and I.V. Alexandrov, *Progr. Mater. Sci.* **45**, 103 (2000).
5. M.A. Meyers, A. Mishra, and D.J. Benson, *Progr. Mater. Sci.* **51**, 427 (2006).
6. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер, *УФН* **179**, 337 (2009).
7. Y. Estrin and A. Vinogradov, *Acta Mater.* **61**, 782 (2013).
8. S. Hunklinger and A.K. Raychaudhuri, *Progress in Low Temp. Phys.*, **IX**, Ch. 3, D.F. Brewer (ed.), Elsevier, Amsterdam, Netherlands (1986), p. 265.
9. В.Е. White and R.O. Pohl, *Z. Phys. B* **100**, 401 (1996).
10. Р. Труэлл, Ч. Элбаум, Б. Чик, *Ультразвуковые методы в физике твердого тела*, Мир, Москва (1972).
11. А. Новик, Б. Берри, *Релаксационные явления в кристаллах*, Атомиздат, Москва (1975).
12. Е.Н. Ватажук, П.П. Паль-Валь, В.Д. Нацик, Л.Н. Паль-Валь, М.А. Тихоновский, А.Н. Великодный, П.А. Хаймович, *ФНТ* **37**, 210 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 169 (2011)].

13. В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, А.В. Moskalenko, *ФНТ* **35**, 1160 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 905 (2009)].
14. Е.Н. Ватажук, П.П. Паль-Валь, В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, *Мат. 9-ї Міжн. конф. «Фізичні явища в твердих тілах»*, Харків (2009), с. 46.
15. В.Д. Нацик, П.П. Паль-Валь, С.Н. Смирнов, *Акустический журнал* **44**, 640 (1998).
16. Дж. Алерс, в кн. *Физическая акустика*, т. IV, ч. А, Мир, Москва (1969).
17. П.П. Паль-Валь, В.Д. Нацик, Л.Н. Паль-Валь, *ФНТ* **32**, 227 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 169 (2006)].
18. V. Natsik and P. Pal-Val, *Z. Metall.* **97**, 217 (2006).
19. Л.А. Новицкий, И.Г. Кожевников, *Теплофизические свойства материалов при низких температурах*, Справочник, Машиностроение, Москва (1975).
20. А.А. Абрикосов, *Основы теории металлов*, Наука, Москва (1987).
21. Дж. Хирт, И. Лоте, *Теория дислокаций*, Атомиздат, Москва (1972).
22. H.R. Shober and B.B. Laird, *Phys. Rev. B* **44**, 6746 (1991); B.B. Laird and H.R. Shober, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 636 (1991); H.R. Shober, C. Oligschleger, and B.B. Laird, *J. Non-Cryst. Solids* **156–158**, 965 (1993).
23. A. Heuer and R.J. Silbey, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3911 (1993).
24. Д. Дуглас, *Металловедение циркония*, Атомиздат, Москва (1975).
25. А.М. Garde, E. Aigeltinger, and R.E. Reed-Hill, *Metall. Trans.* **4**, 2461 (1973).
26. V.A. Moskalenko, V.I. Startsev, and V.N. Kovaleva, *Cryogenics* **20**, 507 (1980).
27. S. Naka, A. Lasalmonie, P. Cost, and L.P. Kubin, *Philos. Mag.* **A57**, 717 (1988).
28. V.N. Kovaleva, V.A. Moskalenko, and V.D. Natsik, *Philos. Mag.* **70**, 423 (1994).
29. V.A. Moskalenko and A.R. Smirnov, *Mater. Sci. Eng. A* **246**, 282 (1998).
30. В.А. Москаленко, В.Д. Нацик, В.Н. Ковалева, *ФНТ* **31**, 1190 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 907 (2005)].
31. И.С. Брауде, Н.Н. Гальцов, В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, *ФНТ* **37**, 1307 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 1042 (2011)].
32. В.Д. Нацик, С.Н. Смирнов, *ФНТ* **14**, 172 (1988) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **14**, 94 (1988)]; *ФНТ* **18**, 185 (1992) [*Low Temp. Phys.* **18**, 128 (1992)].
33. М.И. Каганов, В.Я. Кравченко, В.Д. Нацик, *УФН* **111**, 655 (1973).
34. В.И. Альшиц, В.Л. Инденбом, *УФН* **115**, 1 (1975).
35. В.А. Москаленко, В.Н. Ковалева, В.Д. Нацик, В.В. Пустовалов, С.Э. Шумилин, *ФНТ* **22**, 1459 (1996) [*Low Temp. Phys.* **22**, 625 (1996)].
36. Е.Н. Ватажук, В.Д. Нацик, *ФНТ* **37**, 792 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 625 (2011)].
37. A. Hikata, C. Elbaum, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2418 (1985).
38. В.Д. Нацик, П.П. Паль-Валь, *ФНТ* **23**, 1229 (1997) [*Low Temp. Phys.* **23**, 922 (1997)].

Observation of glass-like low-temperature anomalies when studying the acoustic properties of nanostructured metals

V.D. Natsik, E.N. Vatazhuk, P.P. Pal-Val, L.N. Pal-Val, and V.A. Moskalenko

The values and temperature dependences of the dynamic Young modulus $E(T)$ of two metals (Ti and Zr) in the crystalline (CR) and nanostructured (NS) states were measured by the composite oscillator technique at the frequency $\omega \approx 5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ in the temperature range 2–20 K. The transition from CR (coarse-grained polycrystals) to NS (ultrafine-grained ones) was realized by the severe plastic deformation (SPD) method. It is shown that the transition of the metals into the NS-state is accompanied by softening of the modulus by a few percent and by the appearance in the dependences $E^{\text{NS}}(T)$ of a specific feature, namely, a transition from the logarithmic to a power law temperature dependence when increasing temperature with the crossover point $T_c \approx 6\text{--}8 \text{ K}$: this feature is typical of the elastic modulus behavior in glasses. The structural distortions in the NS-state, responsible for the occurrence of

atomic disorder properties (glass subsystem or “phase”), are interpreted in the context of dislocation concept as a SPD-induced accumulation of large dislocation densities with random configurations of dislocation lines in metals. In Supplement a detailed comparison is given and a clear analogy is established between the dynamic properties of dislocation line fragments and the dynamics of quasi-local excitations in glasses (so-called two-level tunneling systems, relaxation systems and harmonic oscillators), which are involved in the theory of glasses to describe their properties at low temperatures.

PACS: **62.25.-g** Mechanical properties of nanoscale systems;

63.22.-m Phonons or vibrational states in low-dimensional structures and nanoscale materials;

63.50.-x Vibrational states in disordered systems.

Keywords: nanostructured metals, glasses, acoustic properties, low temperatures, dislocations, quasi-local excitations.