

*Статья написана к юбилею Б. Г. Лазарева*

## Термомеханические эффекты в тепловом расширении твердых криорастворов типа Ar–N<sub>2</sub>

А. Н. Александровский, К. А. Чижко, В. Б. Есельсон, В. Г. Манжелей,  
Б. Г. Удовидченко

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины,  
Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47  
E-mail: aalex@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 20 декабря 1996 г., после переработки 17 марта 1997 г.

Представлены результаты исследования гистерезиса теплового расширения твердых растворов Ar–4,89 мол.% N<sub>2</sub> в интервале температур 1–16 К. Для объяснения обнаруженного явления предложена физическая модель, основанная на предположении о том, что в окрестности примеси азота в матрице кристаллического аргона формируются превращенные области, представляющие собой стопки хаотических дефектов упаковки исходной ГЦК решетки. Гистерезис коэффициента теплового расширения обусловлен механизмами релаксации термонапряжений, возникающих в превращенных областях при нагревах-охлаждениях образца. Полученные в данной модели теоретические оценки верхней и нижней температурных границ проявления эффекта хорошо согласуются с величинами, наблюдаемыми в эксперименте.

Подано результати дослідження гістерезису теплового розширення твердих розчинів Ar–4,89 мол.% N<sub>2</sub> в інтервалі температур 1–16К. Для пояснення виявленого явища запропоновано фізичну модель, побудовану на припущенні, що навколо домішки азоту в матриці кристалічного аргону формуються перетворені області у вигляді стопки хаотичних дефектів пакування початкової ГЦК гратки. Гістерезис коефіцієнта теплового розширення обумовлюється механізмами релаксації термонапружень, що виникають в перетворених областях під час процесів нагріву та охолодження зразка. Одержані в цій моделі теоретичні оцінки верхньої та нижньої температурних меж прояву ефекту добре узгоджуються з величинами, спостережуваними в експерименті.

PACS: 34.90.+q, 44.50.+f

Отвердевшие инертные газы и твердые растворы на их основе представляют собой системы с широким спектром уникальных физических свойств. В частности, тепловое расширение твердых растворов на основе аргона и криптона [1] демонстрирует ярко выраженное аномальное поведение. Суть его заключается в том, что коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР) образца  $\alpha = (1/L)(\Delta L/\Delta T)$  ( $L$  — длина образца;  $\Delta L$  — удлинение образца при изменении его температуры на  $\Delta T$ ) изменяется в процессе термоциклирования при измерении  $\alpha$ . КЛТР предварительно выдержанного при фиксированной температуре в области 4,2–16 К твердого раствора в первом цикле измерений оказывается в три–пять раз меньше, чем КЛТР соответствующей кристаллической матрицы инертного газа, не

содержащей примесей. Последующее термоциклирование образца вблизи температуры измерения приводит к тому, что регистрируемый КЛТР возрастает, превышая после трех–четырёх термоциклов величину КЛТР чистой матрицы инертного газа. Если после описанной процедуры образец вновь выдержать при постоянной температуре ниже 15 К в течение 10–12 ч, то КЛТР восстанавливается. Интересующее нас явление было экспериментально обнаружено достаточно давно [1] и названо авторами «термопластическим эффектом». В работе [1] была также предпринята попытка построить физическую картину наблюдаемого явления и в общих чертах удалось найти разумное истолкование накопленных к тому времени экспериментальных результатов, а в работе [2] обсуждались некоторые теоретические моде-

ли, относящиеся к субструктуре криоматриц инертных газов. Очевидно, мы имеем дело со своеобразным гистерезисом теплового расширения твердого раствора. Тем не менее нельзя утверждать, что на сегодняшний день существует достаточное понимание всех аспектов, связанных с гистерезисом теплового расширения твердых растворов на основе инертных газов. В самом деле, гистерезис теплового расширения типичен для металлических сплавов, имеющих в некоторой области температур устойчивую гетерофазную полидоменную субструктуру [3,4]. Что же касается интересующего нас случая простейших молекулярных криокристаллов, то нам не известны прямые экспериментальные доказательства наличия в них каких-либо полидоменных структур, хотя на основе достаточно надежных косвенных данных можно привести аргументы в пользу их существования [1,2]. Такая ситуация связана прежде всего с тем, что для рассматриваемых систем весьма затруднительно проведение прямых низкотемпературных рентгеноструктурных исследований, точность которых была бы достаточна для обнаружения и идентификации полидоменных образований в матрицах отвердевших инертных газов. В этой связи по-прежнему остается актуальной задача изучения структурно-чувствительных свойств молекулярных криорастворов и получения таким путем новых данных о субструктуре упомянутых систем. В частности, одним из эффективных методов, относящихся к указанному направлению, представляется исследование температурных и концентрационных зависимостей КЛТР криоматриц с примесями.

Целью настоящей работы было получение новых экспериментальных данных, относящихся к аномалиям теплового расширения твердых растворов азота в аргоне в области температур 1–16 К. Наличие таких результатов позволило нам предложить физическую модель, дающую внутренне непротиворечивую интерпретацию явлений, наблюдаемых в растворах подобного типа.

### Методика исследований

Термическое расширение твердого раствора Ag–4,89 мол.% N<sub>2</sub> измерялось низкотемпературным емкостным dilatометром [5]. Используемый аргон предварительно очищался при высокой температуре с помощью специального устройства на основе интерметаллических соединений для сверхтонкой очистки газов. Этот метод обеспечивает очистку аргона до суммарного содержания посторонних примесей порядка 10<sup>-5</sup>–10<sup>-6</sup>%. Контроль чистоты газа осуществлялся хроматографи-

ческим методом, следов посторонних примесей обнаружено не было. Для приготовления раствора аргон–азот использовался азот, содержащий 0,002% примеси кислорода. Исследуемый раствор приготавливался при комнатной температуре в специальном мерном объеме из нержавеющей стали. Расчетный состав раствора контролировался с помощью хроматографа. Твердые образцы выращивались в стеклянной ампуле измерительной ячейки dilatометра методом конденсации непосредственно в твердую фазу при температуре около 49 К. Согласно фазовым диаграммам [6], а также [7], наш кристалл должен находиться в однофазной области и иметь ГЦК решетку. Скорость выращивания образца составляла около 2 мм/ч. Контроль за выращиванием осуществлялся визуально. Образец был прозрачен и не имел видимых дефектов. Путем термического травления исследуемый образец отделялся от стенок стеклянной ампулы и в итоге представлял собой поликристалл цилиндрической формы диаметром около 22 мм, высотой 26 мм с размером зерен порядка 1 мм. Измерения теплового расширения проводились вдоль оси вращения образца в интервале температур 1–16 К. Температура определялась германиевым термометром сопротивления. Для сравнения на этом же dilatометре измерялось тепловое расширение образцов матрицы (чистого твердого аргона), выращенных по той же методике.

Исследования проводились в изотермическом режиме, так как хладопритоки к образцу в процессе измерений изменялись очень слабо и подача на нагреватель образца достаточно стабильной мощности обеспечивала необходимую точность поддержания его температуры. Особенностью данной методики было то, что изменение температуры образца производилось скачкообразным изменением подаваемой на его нагреватель мощности, которая в дальнейшем поддерживалась постоянной. Время установления нового значения температуры и длины образца определялось в основном его температуропроводностью и в данной области температур составляло от 0,5 до 1,5 ч. Таким образом нами были выполнены измерения КЛТР при повышении и понижении температуры. Данные о температуре и длине образца с частотой один раз в минуту фиксировались приборами и в реальном режиме времени обрабатывались компьютером, отображаясь в виде графической и цифровой информации на дисплее. Переход к новому значению температуры происходил автоматически после достижения такого «стабильного» состояния образца, при котором

его температура изменялась не более чем на 0,01 К в течение 10 мин. При измерениях, как правило, осуществлялся процесс термоциклирования, т.е. производились последовательные измерения КЛТР при нагреве и охлаждении образца в фиксированном интервале температур, ширина которого в разных термоциклах варьировалась в пределах 0,2–0,5 К (но оставалась неизменной для одного и того же термоцикла). В каждом случае после изменения температуры образца достигалось его «стабильное» состояние. Важно подчеркнуть, что выход на конечную температуру образца при каждом шаге термоцикла производился путем только нагревания (или только охлаждения). Таким образом мы исключили возможность паразитного термоциклирования, которое имело бы место в процессе установления температуры при использовании применяемых обычно устройств с пропорционально-интегрально-дифференциальным режимом поддержания температуры образца.

## Результаты измерений

На рис. 1 и 2 представлены значения коэффициентов теплового расширения твердого раствора  $\text{Ag}-4,89 \text{ мол. \% N}_2$ , полученные в различных режимах измерения; для сравнения сплошной линией показаны результаты наших экспериментальных исследований коэффициента теплового расширения чистого твердого аргона; треугольниками обозначено изменение полученных значений КЛТР раствора в процессе термоциклирования (первый ход термоцикла во всех измерениях всегда соответствовал нагреву образца). Самые маленькие величины КЛТР соответствуют первому измеренному значению на начальной ветви термоцикла. На рис. 1 точками обозначены окончательные значения КЛТР раствора, полученные после четырех–пяти циклов, когда значения КЛТР раствора в пределах погрешности эксперимента остаются уже неизменными при последующем термоциклировании. Окончательные значения КЛТР при температурах выше 12 К были получены после термоциклирования в интервале

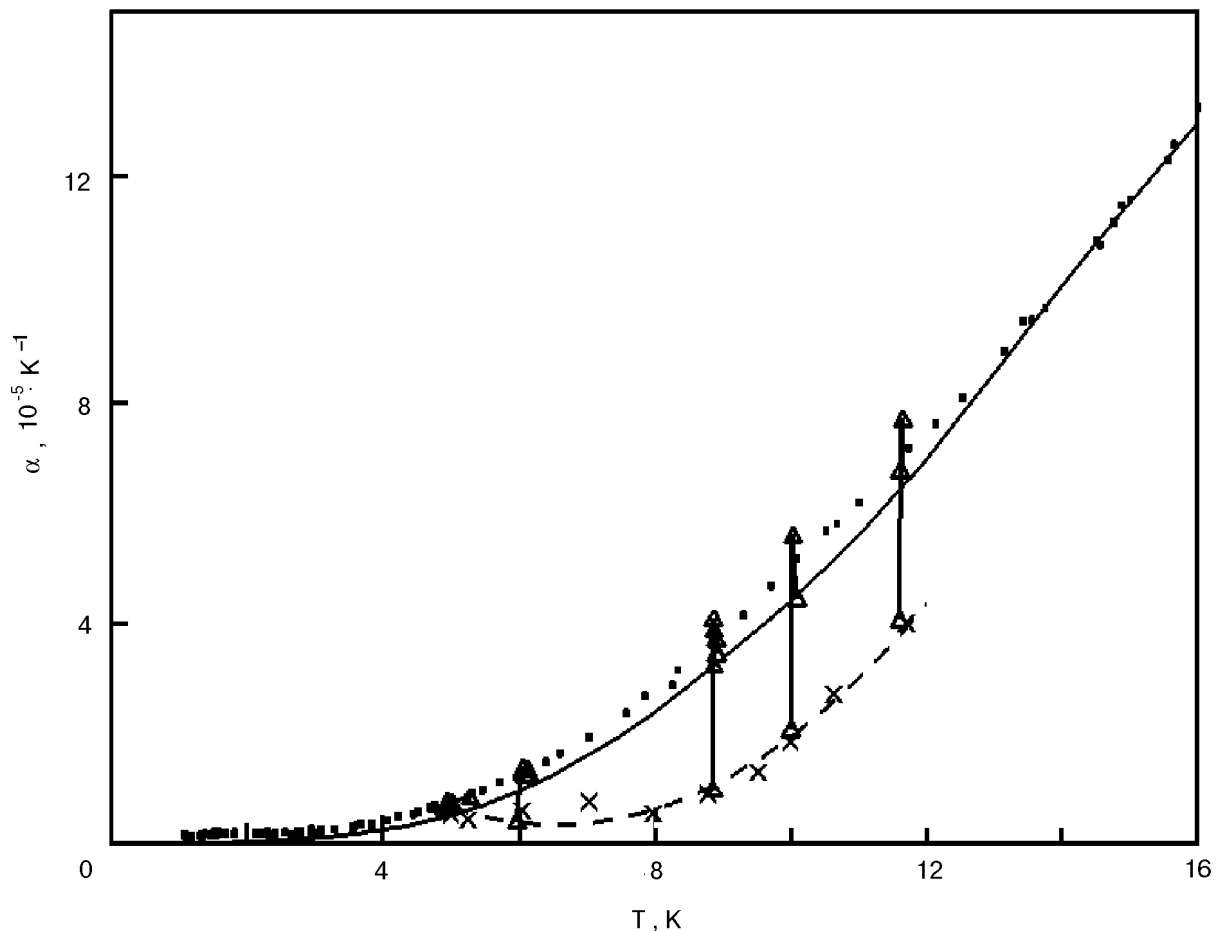


Рис. 1. Значения коэффициентов теплового расширения твердого раствора  $\text{Ag}-4,89 \text{ мол. \% N}_2$ , полученных в различных режимах измерения: первичные значения КЛТР раствора (ступенчатый нагрев без термоциклирования) ( $\times$ ); их сглаженные значения (— — —); в процессе термоциклирования ( $\Delta$ ); установившиеся после термоциклирования значения КЛТР этого твердого раствора ( $\blacksquare$ ). Для сравнения сплошной линией показаны КЛТР чистого твердого  $\text{Ag}$ .

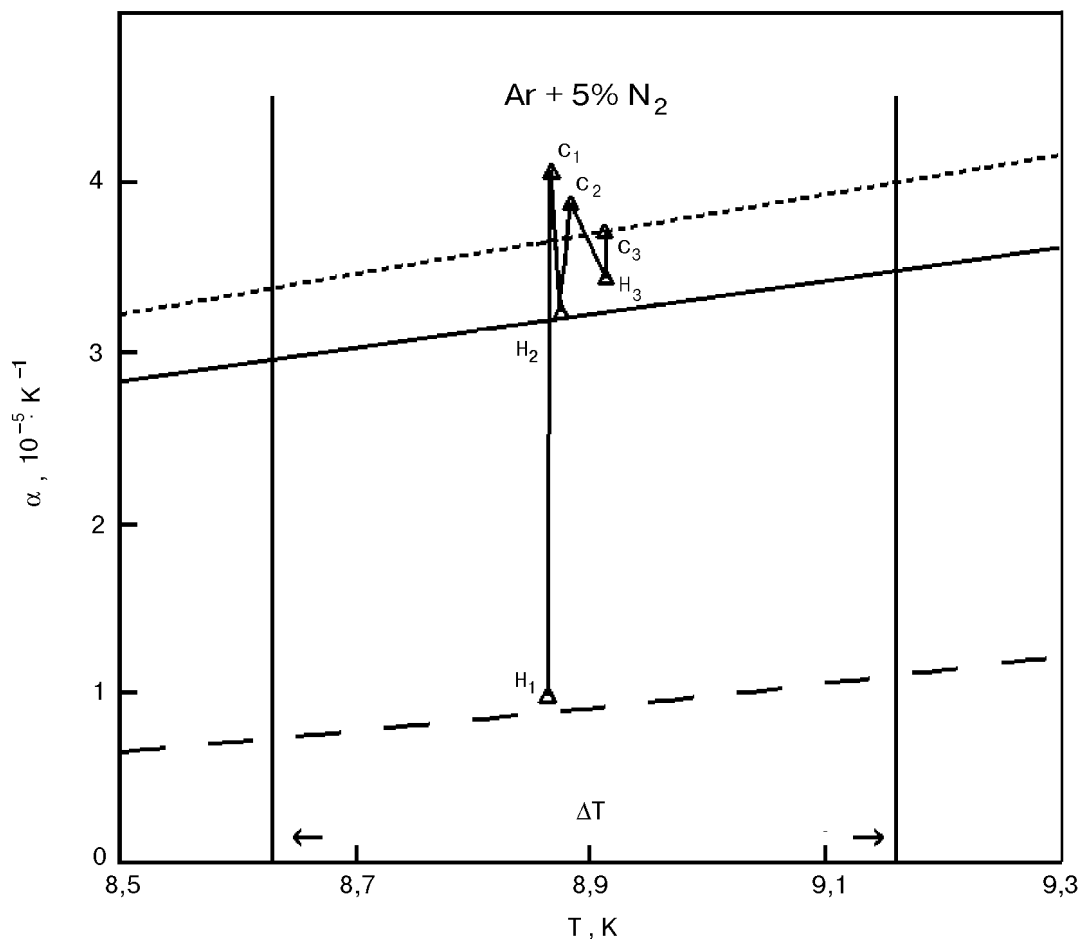


Рис. 2. Фрагмент рис. 1. Пунктирная линия — установившиеся после термоциклирования значения КЛТР твердого раствора  $\text{Ar}-\text{N}_2$ .  $H$  и  $C$  — значения КЛТР, полученные в процессе термоциклирования при нагреве и охлаждении твердого раствора  $\text{Ar}-4,89$  мол. %  $\text{N}_2$ . Остальные обозначения соответствуют рис. 1. Вертикальными линиями показаны температурные границы термоциклов.

4,2–16 К, поэтому на рис. 1 не приведены начальные значения  $\alpha$  для  $T > 12$  К. Крестиками обозначены «первичные» значения КЛТР раствора, полученные в режиме измерений без циклирования при ступенчатом температурном ходе при нагреве. Такие измерения проводились нами только при  $T < 12$  К. На рис. 2 представлен в увеличенном масштабе фрагмент рис. 1, на котором треугольниками показаны последовательно полученные при термоциклировании значения КЛТР при температуре около 8,9 К. Буквами  $H_1, C_1, H_2, C_2, H_3, C_3$  обозначены значения КЛТР раствора во время термоциклирования при нагревах ( $H_1, H_2, H_3$ ) и охлаждениях ( $C_1, C_2, C_3$ ) образца. Вертикальными прямыми линиями на этом же рисунке показаны границы интервала термоциклирования  $\Delta T$ , при котором были получены эти значения. На рис. 2 штриховая линия, так же как и на рис. 1, соответствует первичным значениям КЛТР, а пунктирная линия соответствует установившимся значениям КЛТР, обозна-

ченным на рис. 1 точками. На рис. 2 видно также, что в результате термоциклирования средняя температура образца повысилась примерно на 0,05 К. Можно предположить, что это связано с процессами внутреннего трения в образце.

Из рисунков следует, что различие между окончательными и «первичными» значениями (гистерезис) возникает при температурах выше 5 К и достигает весьма заметной величины. Эффект наблюдается при  $T > 5$  К вплоть до 16 К. Если же повторно проводить исследования КЛТР в той области температур, где ранее уже проводилось термоциклирование, то различия между «первичными» и окончательными значениями КЛТР не наблюдается. В наших экспериментах гистерезис КЛТР восстанавливался каждый раз после продолжительной (около 10–12 ч) выдержки образца при температуре измерения в интервале 4,2–15 К. Иными словами, выдерживая образец после каждого термоциклирования, мы можем восстанавливать гистерезис КЛТР. Этот процесс может

быть повторен многократно, и картина всегда будет воспроизведена точно в том виде, как и в предыдущей серии измерений. При исследовании теплового расширения емкостный датчик изменения длины образца оказывал давление вдоль оси цилиндрического образца, которое можно было варьировать в пределах 0,2–1 гс/мм<sup>2</sup>. Измерения КЛТР проводились при различных давлениях в указанном выше интервале, и мы не обнаружили влияния этого давления на измеряемые значения. Кроме этого, мы проводили контрольную выдержку образца в течение 10 ч при температуре 4,2 К в различных режимах осевого давления на образец (от 0 до 1 гс/мм<sup>2</sup>) и не обнаружили какого-либо влияния внешнего давления на величину и температуру границы проявления гистерезиса. Дополнительно в некоторых экспериментах перед термоциклированием предварительно выдержанных образцов производилось их «обжатие» штоком в указанном выше интервале давлений. Нами не было отмечено какого-либо влияния такой процедуры на величину гистерезиса КЛТР. Это позволяет сделать вывод, что наблюдаемые явления не связаны с какими-либо аппаратными эффектами.

Наряду с этим нами была предпринята попытка исследования гистерезиса путем термоциклирования, в котором первый ход соответствовал охлаждению образца от температуры 16 К после 10 ч выдержки его при этой температуре. Однако в этом случае в процессе соприкосновения емкостного датчика с образцом и выхода установки в рабочий режим происходило неконтролируемое понижение температуры и соответственно изменение длины образца, так что нам не удалось получить достаточно надежное «первичное» значение КЛТР. Для температур выше 12 К на рис. 1 не приведены точки, отвечающие значениям КЛТР на различных ветвях термоцикла, а представлены лишь окончательные экспериментальные значения КЛТР твердого раствора, полученные после предварительного термоциклирования в расширенном интервале температур 4,5–18 К. Подчеркнем, что при исследовании теплового расширения чистого твердого аргона в температурном интервале 1–18 К мы не обнаружили признаков гистерезиса. При термоциклировании температура образца изменялась на величину  $\Delta T$ , значение которой, как указывалось выше, составляло 0,2–0,5 К в разных циклах измерений, но оставалось фиксированным при прохождении всех ветвей одного термоцикла. Таким образом, в первом ходе термоцикла мы изменяли температуру от  $T_0$  до  $T_1 = T_0 + \Delta T$  и получали значение КЛТР  $\alpha = \alpha_1$ .

Во втором ходе образец возвращался к температуре  $T_2 = T_0$ , в результате чего находилось значение  $\alpha = \alpha_2$ . После этого процесс повторялся циклически необходимое количество раз, и регистрировались значения КЛТР  $\alpha_3, \alpha_4, \dots, \alpha_n$ . Таким образом, точки, обозначенные на рис. 2 как  $H_1, C_1, H_2, C_2$  и т.д., соответствуют КЛТР  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4 \dots$  и т.д. Измеряемый КЛТР, как правило, достигает насыщения после двух полных термоциклов (после четырех ветвей нагрева-охлаждения), т.е.  $\alpha_4 = \alpha_\infty$ . При этом первое значение, ( $\alpha_1$ ) всегда получалось очень малым по сравнению с КЛТР чистой аргоновой матрицы:  $\alpha_1 \approx 0,3 \alpha_{\text{Ar}}$  в интервале температур 5–9 К при температурах 9–13 К  $\alpha_1 \approx 0,5 \alpha_{\text{Ar}}$ . Значения  $\alpha_2$  в интервале температур 5–9 К отличается от  $\alpha_\infty$  не более чем на 15%, а если после выхода КЛТР на насыщение в цикле измерений при температуре  $T_0$  продолжить термоциклирование с новым температурным шагом  $\Delta T_1$ , то при  $\Delta T_1 < \Delta T$  значение КЛТР не изменится, а при  $\Delta T_1 > \Delta T$  вновь появится гистерезис, амплитуда которого будет отлична от нуля в меру различия температурных шагов  $\delta T = \Delta T_1 - \Delta T > 0$ .

При переходе к новой более высокой температуре измерений, лежащей за пределами интервала термоциклирования при предшествующем измерении, гистерезис теплового расширения наблюдался вновь в виде, аналогичном описанному выше. Специальный интерес представляет полученное нами распределение значений  $\alpha_i$  при прямом и обратном ходе термоциклов. Величины  $\alpha_{2k+1}$ , соответствующие нечетным ветвям термоцикла (нагрев образца на  $\Delta T$ ), оказались в проведенных экспериментах меньше по величине, чем конечное значение КЛТР ( $\alpha_{2k+1} < \alpha_\infty$ ). Четные же ветви термоцикла (охлаждение) дали  $\alpha_{2k} > \alpha_\infty$ . При этом с ростом номера термоцикла  $i$  в процессе термоциклирования не нарушалось соотношение

$$|\alpha_{i+1} - \alpha_i| < |\alpha_i - \alpha_{i-1}| \quad (1)$$

при обязательном выполнении условия  $|\alpha_i - \alpha_\infty| \rightarrow 0$ , когда  $i \rightarrow \infty$ . Обратим внимание на то, что полученный здесь результат отличается от результатов работы [1]: измеренные в [1] значения (как на четных, так и на нечетных ветвях термоцикла) всегда отвечали условию

$$\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3 \dots < \alpha_n \dots < \alpha_\infty \quad (2)$$

Отметим, что гистерезис КЛТР наблюдался ранее в [1] для твердых растворов аргона с 1; 2; 3 мол.% примеси азота, а также для аргона, со-

держашего 0,5; 1; 2 мол.% СО. В случае примеси окиси углерода эффект оказался несколько меньше, чем для примеси  $N_2$ . В [1] отмечено, что для обеих систем амплитуда гистерезиса не зависела от концентрации примеси, и утверждается, что нижняя температурная граница эффекта ( $\sim 8$  К) не зависит от концентрации примеси. Результаты настоящей работы показывают, однако, что последнее утверждение должно быть подвергнуто ревизии: увеличение концентрации примеси до 5 мол.%, как легко видеть, смещает границу эффекта в сторону низких температур (до  $\sim 4$  К).

### Обсуждение результатов

Суммируя изложенные выше экспериментально установленные особенности изучаемого нами явления, можно предположить, что гистерезис теплового расширения примесных кристаллов аргона обязан своим существованием определенным структурным преобразованиям, происходящим в твердом растворе в процессе термоциклирования. Действительно, гистерезис теплового расширения типичен, например, для металлических сплавов, склонных к мартенситному превращению и образующих в ненапряженном состоянии сложную полидоменную субструктуру [4]. Такая субструктура обладает дополнительными внутренними степенями свободы, которые возбуждаются при изменении температуры или внешнего давления, что может приводить в итоге к уменьшению КЛТР макроскопического образца.

Эта модель, реальность которой не вызывает сомнения для классических твердых растворов, вполне законно может быть распространена и на кристаллы инертных газов. Имеются прямые экспериментальные подтверждения существования структурно-превращенных областей в чистом аргоне и в растворах  $Ar-N_2$  [8,9]. Включения метастабильной ГПУ фазы в чистом аргоне наблюдаются рентгенографически, что позволяет непосредственно измерить ее кристаллографические параметры [8]. Экспериментально доказано, что введение двухатомных примесей в ГЦК матрицу аргона стабилизирует ГПУ фазу в окрестности примесей [9]. Указанные факты подтверждают реальность существования равновесной полидоменной структуры в твердых растворах на основе аргона. Дополнительные аргументы в пользу наличия такой структуры дают эксперименты по низкотемпературному хрупкому разрушению монокристаллов чистого аргона [10], анализ которых [2] позволяет сделать вполне определенные заключения о роли дефектов упаковки в формировании пластических свойств кристаллов.

Наиболее показательными в этом плане можно считать результаты экспериментов по активной деформации монокристаллов сверхчистого водорода с малыми скоростями [11]. Авторы [11] показали, что в этих условиях начальный участок деформационной кривой  $H_2$  является квадратичным, после чего следует горизонтальное плато, переходящее при деформациях, превышающих 0,5–1%, в стадию упрочнения. Замечательно при этом, что снятие нагрузки на любом участке деформационной кривой приводило к стопроцентному возврату образца. Причина такого сверхупругого поведения монокристалла  $H_2$ , не содержащего примесей, может, очевидно, заключаться в наличии термодинамически равновесной полидоменной субструктуры, аналогичной тем, которые наблюдаются в классических системах, демонстрирующих эффекты памяти формы [12].

Обратим внимание на то, что и обсуждаемый нами механизм гистерезиса КЛТР должен быть следствием проявления свойств субструктуры, которая является термодинамически равновесной в твердом растворе  $Ar-N_2$ . Это непосредственно следует из того, что гистерезис, исчезающий в процессе термоциклирования, восстанавливается вновь всякий раз после длительной изотермической выдержки образца. Таким образом, поиск возможных причин наблюдаемого явления следует начинать с анализа субструктуры смешанного кристалла  $Ar-N_2$ . Прямым указанием на решающую роль структурных факторов в эффекте гистерезиса КЛТР является то, что качественный характер гистерезиса несколько изменяется в зависимости от концентрации  $x_{N_2}$  в растворе. Так, для растворов с 1–3%  $N_2$  [1] коэффициенты  $\alpha_i$ , получаемые на последних ветвях термоцикла, в отличие от (1), образуют монотонно растущую последовательность (2), сходящуюся к предельному значению  $a$  снизу. Кроме того, как показывают результаты недавней работы [13], конечное значение избыточного КЛТР твердого раствора  $Ar-N_2$  в области температур 1–7 К перестает зависеть от концентрации  $x_{N_2}$  молекул азота при  $x_{N_2} > 2,5\%$ . Все это наводит на мысль, что начиная с концентрации  $N_2$  порядка нескольких процентов субструктура твердого раствора претерпевает определенные качественные изменения по сравнению с субструктурой слабых растворов  $Ar-N_2$ .

Обратимся теперь к вопросу о том, какого типа равновесная субструктура может возникать в твердых растворах  $N_2-Ar$ . Двухатомные примеси азота в атомарной решетке аргона являются силовыми диполями, создающими вокруг себя

дальнодействующие упругие поля. Упругая энергия примесной подсистемы представляет собой атермическую (с точностью до слабой температурной зависимости упругих модулей) часть полной энергии твердого раствора и, таким образом, должна особенно проявляться при низких температурах. Оценим энергию примесного центра  $W$  в рамках изотропного упругого континуума [14], предполагая, что примесь  $N_2$  представляет собой помещенный в начале координат точечный дипольный источник сил, объемная плотность которых равна [15]

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}) = -K\Omega_{ik} \nabla_k \delta(\mathbf{r}), \quad (3)$$

где  $K$  — модуль всестороннего сжатия матрицы аргона;  $\nabla_k = \partial/\partial x_k$  — оператор дифференцирования по координате; тензор  $\Omega_{ik}$  имеет вид [15]

$$\Omega_{ik} = \Omega_0 \delta_{ik} + \Omega_1 \left( l_i l_k - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right), \quad (4)$$

причем  $\mathbf{l}$  — единичный вектор в направлении оси диполя. Параметры  $\Omega_0$  и  $\Omega_1$  задают соответственно дилатационную и девиаторную (собственно дипольную) части силового воздействия примеси на решетку. По порядку величины  $\Omega_0 \approx \Omega_1 \approx k(V_{Ar} - V_{N_2})$  ( $V_{Ar}$  и  $V_{N_2}$  — удельные объемы аргона и азота, а параметр  $k$  определяется характером упругой релаксации матрицы в окрестности примеси; оценка порядка величины этого коэффициента будет дана ниже). Поскольку нас интересует энергия примеси в нерелаксированном растворе, можно считать среду неограниченной. Используя стандартные соотношения теории упругости [14], найдем тензор деформаций  $\epsilon_{ik}(\mathbf{r})$  кристалла с примесью:

$$\epsilon_{ik}(\mathbf{r}) = -\frac{K}{8\pi G} \left\{ \frac{1-2\nu}{1-\nu} \left( \Omega_0 - \frac{\Omega_1}{3} \right) \nabla_i \nabla_k \frac{1}{r} + \Omega_1 l_j (l_i \nabla_k \nabla_j + l_k \nabla_i \nabla_j) \frac{1}{r} - \frac{\Omega_1}{2(1-\nu)} l_j l_m \nabla_i \nabla_k \nabla_j \nabla_m r \right\}. \quad (5)$$

Здесь  $G$  — модуль сдвига;  $\nu$  — коэффициент Пуассона матрицы. С использованием (5) можно вычислить упругую энергию примеси [14]:

$$W = \frac{3K}{2(1+\nu)} \int_a^\infty r^2 dr \int do \left[ \nu \epsilon_{ii}^2(\mathbf{r}) + (1-2\nu) \epsilon_{ik}^2(\mathbf{r}) \right] \quad (6)$$

( $do$  — элемент телесного угла). В континуальном приближении силовой диполь считается точечным источником полей, что приводит к расходимости интегралов в (6) при  $r \rightarrow 0$ . По этой причине пределы интегрирования по  $r$  в (6) ограничены снизу параметром  $a$ , равным расстоянию между ближайшими соседями в плотноупакованной (ГЦК или ГПУ) матрице. По этой же причине в подынтегральном выражении (6) должны быть опущены слагаемые, содержащие  $\delta(\mathbf{r})$ . Окончательно имеем

$$W = \frac{K}{36\pi a^3} \frac{1+\nu}{(1-2\nu)^2} \left\{ 3 \left( \frac{1-2\nu}{1-\nu} \right)^2 \Omega_0^2 + \frac{2\Omega_1^2}{15} \left[ 11 + \frac{8\nu}{(1-\nu)^2} \right] \right\} \quad (7)$$

Для получения конкретных оценок необходимо знание величин  $\Omega_0$  и  $\Omega_1$ . Воспользовавшись результатами [16], мы можем записать в принятом нами континуальном приближении

$$\Omega_0 = 3 \frac{1-\nu}{1+\nu} \left( 1 + \frac{4G}{3K_{N_2}} \right)^{-1} (V_{Ar} - V_{N_2}), \quad (8)$$

где  $K_{N_2} = 2,2 \cdot 10^{10}$  дин/см<sup>2</sup> — модуль всестороннего сжатия азота [17]. Далее выберем следующие значения упругих констант для аргоновой ГЦК матрицы [18]:  $c_{11} = 4,34 \cdot 10^{10}$  дин/см<sup>2</sup>,  $c_{12} = 1,82 \cdot 10^{10}$  дин/см<sup>2</sup>,  $c_{44} = G = 1,61 \cdot 10^{10}$  дин/см<sup>2</sup>. Эти данные взяты из ультразвуковых экспериментов, и, как нам представляется, наиболее подходят для оценок упругого отклика среды. Из

перечисленных выше кубических констант нам необходимо скомбинировать два упругих модуля, характеризующих матрицу в используемом здесь приближении изотропной среды. В качестве одного из таких модулей естественно выбрать модуль всестороннего сжатия  $K = (c_{11} - 2c_{12})/3 = 2,66 \cdot 10^{10}$  дин/см<sup>2</sup>. В качестве второго модуля можно выбрать либо модуль сдвига  $G = c_{44}$ , либо

коэффициент Пуассона  $\nu_1 = (c_{12} + c_{11})/c_{12} = 0,296$ . Следует отметить, что если в качестве изотропных модулей выбраны  $K$  и  $G$ , то эффективный коэффициент Пуассона равен

$$\nu_2 = \frac{3K - 3G}{2(3K + G)} = 0,25.$$

Такое несоответствие связано с несовершенством используемой нами процедуры перехода к изотропной среде, однако, как будет показано ниже, относительная погрешность получаемых при этом оценок величины  $W$  не превышает 10%.

Подставляя (8) в (7) и пользуясь приведенными выше значениями упругих модулей, получаем в пересчете на одну примесь  $W_1 = 14,7$  К (для  $\nu = \nu_1$ ) и  $W_2 = 15,8$  К (для  $\nu = \nu_2$ ). Таким образом, вполне достоверной может считаться оценка  $W \approx 15$  К на одну примесную молекулу. Заметим, что это приблизительно та характерная температура, выше которой становится исчезающе малым примесный вклад  $N_2$  в тепловое расширение твердого раствора. Итак, учет статической упругой энергии примесей оказывается существенным во всей области температур  $T < 15$  К, где наблюдается гистерезис теплового расширения. Следует отметить, что предположение о существенной роли упругих полей примесей в формировании наблюдаемых физических свойств твердых растворов  $Ag-N_2$  подтверждается теоретической интерпретацией [19,20] известных экспериментальных результатов [21] исследования теплоемкости указанных систем.

Очевидно, что система стремится к релаксации внутренних напряжений, связанных с наличием центров дилатации. Одним из способов такой релаксации может быть возникновение вокруг примеси структурно-превращенной области, представляющей собой стопку дефектов упаковки (ДУ), лежащих в плотноупакованных плоскостях (111). Эти ДУ оказываются «нанизанными» на перпендикулярное им направление валентной связи примесной двухатомной молекулы  $\langle 111 \rangle$ . Релаксацию внутренних напряжений вокруг примеси посредством образования стопки дефектов упаковки можно трактовать следующим образом: частичные дислокации, ограничивающие плоские ДУ, образуют замкнутое скопление, собственные поля напряжений которого частично компенсируют поле напряжений, создаваемое примесной молекулой. Мы не будем здесь подробно обсуждать вопрос о том, как должны быть распределены дислокационные петли в границе превращенной области для наилучшей релаксации поля напряжений анизотропного центра дилатации, поскольку

он требует самостоятельного рассмотрения. Несмотря на то что некоторые относящиеся сюда результаты могут быть взяты из литературы [22], для получения точного ответа должны быть выполнены специальные расчеты.

Тем не менее можно привести некоторые оценки, иллюстрирующие наши утверждения, для чего примем во внимание то, что образование ДУ в ГЦК структуре связано с элементарным сдвигом плотноупакованной плоскости набора (111), т.е. с возникновением в ГЦК кристалле локальной области с гексагональной симметрией. К сожалению, в литературе отсутствуют надежные экспериментальные или расчетные данные, относящиеся к энергии ДУ в аргоне. Оценки [23], основанные на вычислении разности статических энергий ГЦК и ГПУ решеток  $Ag$  ( $\Delta = (E_{hcp} - E_{fcc})/E_{fcc} \approx 0,01\%$  [24]) с учетом известных параметров потенциала Леннарда-Джонса, дают весьма низкие энергии ДУ  $\gamma_{Ag} \approx 0,22$  эрг/см<sup>2</sup>, что соответствует энергии  $\sim 0,18$  К на атом. Более реалистическую оценку можно получить, воспользовавшись значением  $\Delta \approx 0,065\%$ , найденным в [25]:  $\gamma_{Ag} \approx 0,15$  эрг/см<sup>2</sup>, т.е. около 1,2 К. Экспериментальные наблюдения расщепленных дислокаций в ксеноне [23] приводят к значению  $\gamma_{Xe} \approx 1$  эрг/см<sup>2</sup> (в [26] дается уточненная величина  $\gamma_{Xe} \approx 1,3$  эрг/см<sup>2</sup>), что может служить верхней границей для  $\gamma_{Ag}$ . Авторы [23] обосновывают вывод о том, что реально  $\gamma_{Ag} < 0,7$  эрг/см<sup>2</sup>, т.е. энергия, связанная с образованием ДУ в аргоне, меньше 6 К на атом. Учет вклада нулевых колебаний в энергию межатомного взаимодействия в  $Ag$  должен понизить указанную границу.

Таким образом, можно сделать вывод, что энергия, необходимая для превращения матрицы вокруг примеси, составляет около 3 К. Это соответствует нижней границе возникновения гистерезиса КЛТР: только при  $T > 3$  К решетка обладает энергией, достаточной для осуществления релаксационных процессов, приводящих к образованию термодинамически равновесной субструктуры твердого раствора.

Укажем, что нижняя температурная граница гистерезиса, оцененная указанным выше способом, нуждается в некоторых комментариях. Как показывают измерения КЛТР твердых смесей  $Ag-N_2$ , температура начала гистерезиса снижается с 8 до 4 К при увеличении концентрации азота от 0,5 до 4–5%. В слабом растворе, в котором примеси можно считать изолированными, размер превращенной области определяется равновесием границы (дислокационного скопления), отделяющей превращенную область от неиска-



женной матрицы, в поле напряжений, создаваемом примесью. Этот размер не зависит от температуры, а определяется только мощностью и анизотропией примесного центра дилатации. При малых концентрациях примеси превращенные области взаимодействуют как отдельные включения «второй фазы» в матрице твердого раствора, а КЛТР на последовательных ветвях гистерезиса удовлетворяют условию (2). Начиная же с концентрации  $N_2$  порядка 5% превращенные области стыкуются друг с другом, и дислокационные скопления, охватывающие отдельные примеси, становятся когерентными границами, разделяющими «территории» соседних примесей. Это приводит к тому, что в твердом растворе  $Ag-N_2$  образуется единая полидоменная субструктура из кристаллографически сопряженных друг с другом превращенных областей, в центре каждой из которых находится молекула  $N_2$ . Таким образом, изменяется характер взаимодействия между примесями: возникает специфическое мезоскопическое упорядочение твердого раствора, в котором примеси оказываются «вмороженными» в кристаллиты аргона, решетка которых не обладает более кубической симметрией (стопка хаотических дефектов упаковки имеет гексагональную симметрию с осью третьего порядка, перпендикулярной базисным плоскостям (111) [4,27]). Это, в свою очередь, приводит к снятию вырождения вращательных состояний примесной молекулы и появлению признаков ориентационного стеклоподобного состояния.

Итак, кристаллит, состоящий из стопки ДУ, может рассматриваться как включение с ГПУ структурой [4,27]. Гексагональные решетки в отличие от кубических, как правило, имеют заметную анизотропию теплового расширения: КЛТР  $\alpha_c$  вдоль  $c$ -оси отличен от КЛТР  $\alpha_b$  в базисной плоскости. Отношение  $\kappa = \alpha_c/\alpha_b$  для различных классических кристаллов гексагональной сингонии имеет абсолютную величину в пределах  $|\kappa| = 0,2-5$ ; для некоторых решеток  $\kappa < 0$  [28]. Естественно поэтому ожидать, что и в рамках нашей модели равновесная субструктура концентрированного твердого раствора представляет собой набор кристаллографически сопряженных доменов, обладающих анизотропией теплового расширения. Понятно, что нагревание или охлаждение такой системы приведет к появлению в образце внутренних напряжений, сконцентрированных преимущественно в окрестности междоменных границ, поскольку  $c$ -оси соседних доменов не параллельны друг другу. Заметим, что внутренние напряжения в пограничной области возникнут и

тогда, когда превращенная область не стыкуется с соседними доменами, а целиком окружена кубической матрицей (последнее обстоятельство существенно для понимания того, что предлагаемый механизм пригоден для интерпретации гистерезиса КЛТР и в сравнительно слабых твердых растворах  $Ag-N_2$ ). При первом ходе термоцикла, когда равновесная субструктура раствора находится в описанном выше состоянии, эти напряжения максимальны.

При их оценке будем считать, что возникающая при изменении температуры образца на  $\Delta T$  средняя деформация  $\epsilon \approx \alpha \Delta T$  происходит в кристаллите, жестко зажато между соседними доменами. В действительности, конечно, благодаря деформации соседних доменов межкристаллитные границы будут испытывать некоторые смещения, однако они будут тем менее существенны, чем сильнее параметр анизотропии  $k$  отличается от единицы. При оценке термонапряжений последним обстоятельством можно пренебречь. Тогда средний уровень напряжений в кристаллите будет иметь порядок величины  $\sigma \approx K\epsilon \approx K\alpha\Delta T$ . Принимая, что в экспериментах  $\Delta T \approx 1$  К, а избыточный КЛТР, наблюдаемый при температурах 4–12 К, есть  $\alpha \approx (4-10) \cdot 10^{-6}$ , находим, что  $\sigma \approx (4-10) \cdot 10^{-6} K \approx (1,2-3) \cdot 10^5$  дин/см<sup>2</sup>  $\approx 1,2-3$  г/мм<sup>2</sup>. Отметим, что оцененный уровень внутренних напряжений превышает типичные давления штока, действующие на образец в процессе измерений. Таким образом, ясно, что наблюдаемый гистерезис КЛТР не связан с какими-либо аппаратными эффектами.

Не менее важно и то, что вследствие чрезвычайно малых размеров превращенных областей, окружающих примеси (три–четыре межатомных расстояния), в них возникают большие градиенты внутренних напряжений. Приведенные оценки показывают, что уровень и структура внутренних напряжений, по-видимому, вполне достаточны для инициации в превращенных областях микропластической деформации. Она заключается в сдвигах базисных плоскостей (111), приводящих к ликвидации дефектов упаковки вокруг примесей и восстановлению однородной кубической структуры решетки матрицы  $Ag$ . При этом анизотропия теплового расширения исчезает и термонапряжения в процессе термоциклирования не возникают.

При первом термоцикле, когда деформации в кристаллитах максимально стеснены наличием соседних областей, избыточный КЛТР  $\alpha_1$  минимален и по порядку величины совпадает с меньшим из значений  $\alpha_b, \alpha_c$ . Поскольку параметры

анизотропии превращенных областей не известны, указанное соображение может служить способом оценки  $\kappa \sim \alpha_1/\alpha_\infty$ . По мере разрушения субструктуры на последовательных ходах термоцикла  $\alpha_n$  возрастает, как описано выше. При этом в низкотемпературной области проявления гистерезиса, где термонапряжения сравнительно невелики, происходит лишь локальное укрупнение и переориентация отдельных доменов. С повышением температуры (при переходе к новому термоциклу) возрастает и  $\alpha_1$ , а внутренние напряжения даже при первом ходе нового термоцикла становятся достаточными для восстановления кубической матрицы в более обширных областях. Гистерезис с повышением температуры от 4 К возрастает по величине, пока объемная доля исходных превращенных областей не уменьшается настолько, что амплитуда гистерезиса начинает падать по мере приближения к верхней границе эффекта (порядка 15 К). Выше 15 К обсуждаемая субструктура в твердом растворе не возникает, поскольку энергия собственных упругих полей примесной подсистемы становится меньше энергии теплового движения атомов матрицы.

Таким образом, предложенная выше модель позволяет выработать приемлемую физическую концепцию для интерпретации гистерезиса КЛТР в твердых растворах двухатомных молекул в матрицах инертных газов. Разумеется, для завершения работ над указанной моделью необходимо провести ряд теоретических и экспериментальных исследований для внесения окончательной ясности в следующие вопросы.

1. Описанная выше субструктура твердого раствора является устойчивым термодинамически равновесным образованием. Поэтому необходимо получить достоверное теоретическое описание ее свойств не только на уровне оценок, но и в рамках более строго подхода.

2. Независимая экспериментальная проверка достаточных условий существования субструктуры твердого раствора может состоять в проведении контрольных измерений примесного КЛТР в системах со сферически симметричными примесями, например с атомами других инертных элементов. В этом случае можно ожидать заметное уменьшение или вообще исчезновение гистерезиса КЛТР.

3. Наконец, нам представляется, что независимые экспериментальные доказательства существования субструктуры в интересующих нас твердых растворах могут быть получены при исследованиях других физических свойств примесных криокристаллов, например теплоемкости, тепло-

проводности, а также в соответствующих рентгеноструктурных исследованиях.

Авторы выражают благодарность С. Н. Смирнову за обсуждение результатов и полезные замечания.

Данная работа частично финансирована Государственным фондом фундаментальных исследований Министерства Украины по делам науки и технологий, проект № 2.4/117.

1. А. Н. Александровский, К. А. Чижко, Е. А. Кособуцкая, В. Г. Гаврилко, *ФНТ* **12**, 55 (1986).
2. К. А. Чижко, *ФТТ* **31**, 283 (1989).
3. Дж. Кристиан, *Теория превращений в металлах и сплавах*, Мир, Москва (1978).
4. Б. И. Николин, *Многослойные структуры и полупроводники в металлических сплавах*, Наукова думка, Киев (1984).
5. А. В. Солдатов, В. И. Кучнев, А. М. Толкачев, А. Н. Александровский, А. Ю. Иванов, И. Я. Минчина, *ПТЭ* **4**, 237 (1990).
6. Л. Д. Янцевич, А. И. Прохвятилов, И. Н. Крупский, А. С. Барыльник, *ФНТ* **12**, 300 (1986).
7. C. S. Barrett and L. Meyer, *J. Chem. Phys.* **42**, 107 (1965); *ibid.* **42**, 3502 (1965).
8. L. Meyer, C. S. Barrett, and P. Haasen, *J. Chem. Phys.* **40**, 2744 (1964).
9. C. S. Barrett and L. Meyer, *J. Chem. Phys.* **41**, 1078 (1964).
10. А. В. Леонтьева, А. В. Романуша, Л. В. Степанчук, Э. П. Фельдман, *УФЖ* **28**, 1025 (1988).
11. А. Н. Александровский, Е. А. Кирьянова, В. Г. Манжелий, А. В. Солдатов, А. М. Толкачев, *ФНТ* **13**, 1095 (1987).
12. К. А. Чижко, *ФНТ* **15**, 117 (1989); Деп. ВИНТИ 09.08. 1988, N 6367–B88.
13. А. Н. Александровский, В. Г. Манжелий, В. Б. Есельсон, Б. Г. Удовидченко, *ФНТ* **22**, 345 (1996).
14. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория упругости*, Наука, Москва (1965).
15. А. М. Косевич, *Теория кристаллической решетки*, Вища школа, Харьков (1988).
16. Дж. Эшелби, *Континуальная теория дислокаций*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
17. *Cryocrystals*, V. G. Manzhelii and Yu. A. Freiman (eds.), AIP Press (1996).
18. В. М. Powell, G. Dolling, *Neutron Scattering*, in: *Rare gas solids*, M. Klein and A. J. Venables (eds.), Academic Press, London, New York, San Francisco (1976).
19. Т. Н. Анцыгина, В. А. Слюсарев, *ФНТ* **19**, 102 (1993).
20. Т. Н. Antsygina, K. A. Chishko, and V. A. Slusarev, *Phys. Rev.* **B** (1997), in press.
21. П. И. Муромцев, М. И. Багацкий, В. Г. Манжелий, И. Я. Минчина, А. И. Кривчиков, *ФНТ* **16**, 1059 (1990).
22. К. Теодосиу, *Упругие модели дефектов в кристаллах*, Мир, Москва (1985).
23. R. Bullough, H. R. Glyde, and J. A. Venables, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 249 (1966).
24. Л. Иенсен, *Многочастичные атомные силы и стабильность кристаллов*, в кн.: *Современная квантовая химия*, Мир, Москва (1968), т. 2, с. 251.
25. T. Bricheno and A. J. Venables, *J. Phys.* **C9**, 4094 (1976).
26. K. F. Niebel and A. J. Venables, *The Crystal Structure Problem*, in: *Rare Gas Solids*, M. Klein and A. J. Venables

---

(eds.), Academic Press, London, New York, San Francisco (1976).

27. Н. В. Белов, *Структура ионных кристаллов и металлических фаз*, Изд-во АН СССР, Москва (1947).
28. Г. Лейбфрид, *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов*, Государственное изд-во физ.-мат. лит., Москва (1963).

### Thermomechanical effects in a thermal expansion of Ar-N<sub>2</sub> solid solutions

A. N. Aleksandrovskii, K. A. Chishko,  
V. B. Esel'son, V. G. Manzhelii, and  
B. G. Udovidchenko

The results are given of the study of hysteresis of thermal expansion of solid solutions Ar-

4.89 mol.% N<sub>2</sub> in the temperature range 1–16 K. To explain the phenomenon mentioned a physical model is proposed. This model is based on the assumption that transformed regions are formed in the vicinity of nitrogen impurities in a crystalline argon matrix. These regions represent the piles of chaotic stacking faults with hexagonal symmetry in an initial fcc lattice. The hysteresis of thermal expansion is due to relaxation mechanisms of thermal stresses appearing in the boundaries between neighboring transformed regions during thermocycling of a sample. The theoretical evaluations of an upper and lower limits of hysteresis phenomenon obtained from this model agree well with the values observed in the experiment.