

## Низкотемпературная неустановившаяся ползучесть монокристаллов параводорода

Л. А. Алексеева, А. В. Пустовалова, В. И. Хатунцев, Ю. В. Бутенко

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

Статья поступила в редакцию 24 мая 2001 г., после переработки 23 августа 2001 г.

Исследована низкотемпературная пластичность монокристаллов твердого параводорода (концентрации ортоводорода  $\sim 0,2\%$ , неводородных примесей  $\sim 1,5 \cdot 10^{-4}\%$  и содержание примесей изотопа водорода — дейтерия —  $[D]/[H] \sim (5-6) \cdot 10^{-3}\%$ ) в области температур 1,8–4,2 К в условиях ползучести образцов под действием постоянного механического напряжения  $\sigma$ . Обнаружен сложный характер зависимости константы логарифмической ползучести  $p$ -H<sub>2</sub> от напряжения и температуры, а также ее аномальные особенности, которые указывают на возможное участие вакансионных в кинетике неустановившейся ползучести монокристаллов параводорода при малых  $\sigma$  или на когерентное движение перегингов на дислокациях.

Досліджено низькотемпературну пластичність монокристалів твердого параводню (концентрації ортоводню  $\sim 0,2\%$ , неводневих домішок  $\sim 1,5 \cdot 10^{-4}\%$  та вміст домішок ізотопу водню — дейтерію —  $[D]/[H] \sim (5-6) \cdot 10^{-3}\%$ ) в області температур 1,8–4,2 К в умовах повзучості зразків під впливом постійної механічної напруги  $\sigma$ . Виявлено складний характер залежності константи логарифмічної повзучості  $p$ -H<sub>2</sub> від напруги та температури, а також її аномальні особливості, які вказують на можливу участь вакансіонів у кінетиці нестационарної повзучості монокристалів параводню при малих  $\sigma$  або на когерентний рух перегинів на дислокаціях.

PACS: 62.20.-x, 67.80.-s

### 1. Введение

Физика таких явлений, как пластичность и прочность, основана на концепции существования несовершенств кристаллической решетки, которые являются носителями пластической деформации (см., например, [1,2]). Кинетика деформации в случае твердого H<sub>2</sub> представляет большой интерес, поскольку H<sub>2</sub> является представителем необычной группы кристаллических тел — квантовых кристаллов [3]. При достаточно низких температурах низкоразмерные дефекты в них приобретают существенно квантовые свойства и могут перемещаться через потенциальные барьеры, отделяющие одно положение равновесия от другого в решетке, посредством туннелирования. Это обуславливает возможность проявления в поведении таких кристаллов под нагрузкой кванто-

вых особенностей, в частности, их квантовую текучесть при абсолютном нуле температур под действием предельно малых сил [4]. Учитывая малую массу молекул H<sub>2</sub>, высокую амплитуду нулевых решеточных колебаний и слабое межмолекулярное взаимодействие в решетке, а также факт, что температура Дебая H<sub>2</sub> почти на порядок величины превосходит температуру кристаллизации (см. [3] и ссылки в ней), проявление квантовых эффектов (от участия квантовых флуктуаций до когерентного зонного движения дефектов, в том числе дислокационного характера) может быть обнаружено в кинетических свойствах водорода практически во всей области существования кристаллического состояния. Наиболее ярко квантовые эффекты проявляются в таком явлении, как ползучесть, особенно на ее неустановившейся стадии.

Участие квантовых флуктуаций, обусловленных влиянием нулевых колебаний дислокационных струн [5], обеспечивает атермический характер низкотемпературной ползучести металлических кристаллов, которая тем самым приобретает черты квантового процесса. Последнее проявляется в отклонении от характерной для термоактивированного процесса температурной зависимости деформации ползучести с понижением температуры. Неустановившаяся ползучесть водорода была исследована ранее на поликристаллических образцах [6,7]. Монокристалличность образцов способствует выявлению характерных механизмов деформации, а также обнаружению и изучению тонких процессов и явлений дислокационной кинетики, маскируемых в поликристаллах межзеренными границами и структурными дефектами в объеме зерен. В то же время сведения о характере неустановившейся ползучести в монокристаллах  $p\text{-H}_2$  отсутствуют. В данной работе приведены результаты исследования кинетики пластического течения монокристаллов  $p\text{-H}_2$ , деформированных в режиме ползучести под действием постоянного напряжения  $\sigma$  при температурах 1,8–4,2 К и варьировании величин  $\sigma$  и  $T$ . Установлено, что ползучесть монокристаллов  $p\text{-H}_2$  на неустановившейся стадии подчиняется логарифмическому временному закону. Обнаружено аномальное поведение константы логарифмической ползучести и высказано предположение о его связи с проявлением квантовых эффектов в кинетике низкотемпературной пластичности монокристаллов  $p\text{-H}_2$ .

## 2. Методика эксперимента

Для приготовления образцов использовался  $\text{H}_2$ , очищенный в результате диффузионного пропускания через Ni либо генерированный калиброванным источником промышленного типа СХПВ-500. Предельно очищенные фракции  $\text{H}_2$  не использовались в связи с невозможностью получения из них свободных твердых образцов [8]. Образцы выращивали со скоростью 0,2–0,5 мм/мин в охлажденной жидким  $^4\text{He}$  стеклянной ампуле криостата [9] из жидкой фазы  $p\text{-H}_2$  ( $[D]/[H] \sim (5-6) \cdot 10^{-3} \%$ ), достигшего равновесного орто-пара состава ( $\sim 0,2\% o\text{-H}_2$ ) при длительной выдержке в присутствии  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Нагружение отожженных образцов осуществлялось посредством коромысла рычажных весов (чувствительность  $\pm 200$  мг). Изменение длины образцов измеряли индуктивным датчиком перемещений с точностью  $\pm 10^{-5}$  см.

Температура торцов кристаллов контролировалась двумя полупроводниковыми термометрами

сопротивления с точностью  $\pm 2 \cdot 10^{-2}$  К. Монокристалличность образцов подтверждалась их визуальным наблюдением в скрещенных поляроидах. Об отсутствии планарных дефектов судили по характерной необратимости изменения размеров и формы деформированных образцов.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Типичный вид полученных для монокристаллов  $p\text{-H}_2$  зависимостей от времени  $t$  относительно удлинения образцов  $\epsilon$  приведен на рис. 1 для различных значений напряжения и температур 4,2 и 1,8 К. Оказалось, что выдержка монокристаллов  $p\text{-H}_2$  под действием приложенного постоянного напряжения  $\sigma$  (даже малой величины) приводит к непрерывному увеличению во времени их первоначальной длины, ползучесть наблюдается при всех значениях температуры вплоть до 1,8 К. При этом имеет место как мгновенное приращение длины, обнаруживаемое непосредственно в момент приложения нагрузки, так и последующий рост на переходной (неустановившейся) стадии. С течением времени на кривых  $\epsilon(t)$  обнаруживаются стадии установившейся ползучести с постоянной скоростью деформации  $p\text{-H}_2$ . Для больших значений  $\sigma$  быстро достигались стадии ускоренной ползучести с чрезвычайно интенсивным развитием деформации образцов.

Для выявления характера изменения деформации монокристаллов  $p\text{-H}_2$  во времени были использованы логарифмический  $\epsilon = \alpha \ln(\beta t + 1)$  и степенной  $\epsilon = At^n$  законы ползучести с постоянными  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $A$  и  $n$ . Кроме того, экспериментальные кривые ползучести  $\epsilon(t)$  аппроксимировались сум-

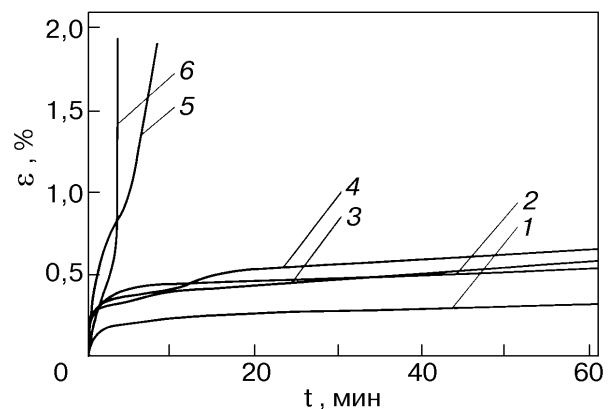


Рис. 1. Кривые ползучести монокристаллов  $p\text{-H}_2$ , полученные при температурах 4,2 К (кривые 1, 3, 5) и 1,8 К (кривые 2, 4, 6) и при разных значениях напряжения  $\sigma$ , гс/мм<sup>2</sup>: 1,0 (1); 0,9 (2); 0,8 (3); 0,7 (4); 2,1 (5, 6).

марной функцией  $\epsilon = \alpha \ln(\beta t + 1) + At^n$  по методу Левенберга – Марквардта [10,11]. Сопоставление среднеквадратичного отклонения экспериментальных кривых от теоретических показало, что ход наблюдаемых зависимостей  $\epsilon(t)$  при исследованных значениях  $T$  и  $\sigma$  в широком интервале их значений описывается логарифмической функцией. Роль степенного слагаемого при этом незначительна и им можно полностью пренебречь.

Для получения зависимости величины константы  $\alpha$  от температуры и напряжения монокристаллы  $p\text{-H}_2$ , подвергнутые при  $T = \text{const}$  действию напряжения  $\sigma$ , нагревались до более высокой температуры или приложенное напряжение увеличивалось до более высокого уровня. Эксперименты показали, что изменение значений  $T$  или  $\sigma$  приводит к изменению константы  $\alpha$ . Знак этого изменения определяется температурой и величиной напряжения. Обнаруженная аномальная направленность хода зависимости  $\alpha(\sigma)$  (по сравнению с традиционным нарастанием величины константы логарифмической ползучести с напряжением) показана на рис. 2\*. При сравнительном анализе использована выборка идентичных монокристаллов с примерно одинаковой ориентацией оси  $s$  относительно оси растяжения с учетом анизотропии механических свойств ГПУ  $p\text{-H}_2$  [8]. Видны области нагрузок, которые характеризуются выполнением для величины  $\alpha$  неравенств  $\alpha_{\sigma_2} < \alpha_{\sigma_1}$  (при условии  $\sigma_2 > \sigma_1$ ) и  $\alpha_{4,2\text{K}} < \alpha_{1,8\text{K}}$ . Примечательна тождественность сложного вида и воспроизводимость характера полученных для  $T = 1,8$  и  $4,2$  К зависимостей, что свидетельствует о несомненной достоверности экспериментальных результатов.

Учитывая, что приведенные на рис. 2 зависимости получены на краях исследованного температурного интервала, можно предполагать наличие тех же особенностей и внутри интервала. Общность полученных для разных температур кривых  $\alpha(\sigma^*)$  указывает на общность механизмов, определяющих развитие деформации монокристаллического  $p\text{-H}_2$  во времени в условиях  $T, \sigma = \text{const}$  для каждой из трех областей: область 1 – падение  $\alpha$  с ростом  $\sigma$  при малых  $\sigma$ ; область 2 – последующее возрастание  $\alpha$  с повышением  $\sigma$ ; область 3 – уменьшение константы логарифмической

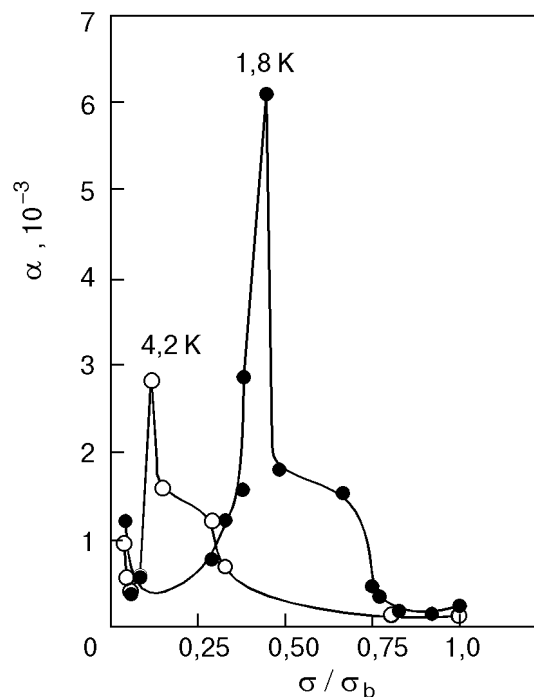


Рис. 2. Зависимости константы логарифмической ползучести  $\alpha$  монокристаллов  $p\text{-H}_2$  от приведенного напряжения в нормированных координатах при  $T = 4,2$  (○) и  $1,8$  (●) К.

кой ползучести  $\alpha$  с увеличением  $\sigma$ . В первой области значения  $\alpha$  не зависят от температуры. Для второй и третьей областей характерно явное температурное влияние и наблюдается тенденция к смещению с изменением температуры критических величин напряжения смены областей. «Фоновые» значения  $\alpha$  (и некоторые фрагменты зависимости) близки к наблюдавшимся в случае поликристаллов  $\text{H}_2$  (подробнее см. [6,7]).

Таким образом, из полученных данных следует: 1) с понижением температуры величина деформации равнонагруженных кристаллов  $p\text{-H}_2$  увеличивается, т.е. ведет себя аномально с точки зрения представлений о термоактивируемой пластичности; 2) при достижении некоторого порогового значения нагрузки в деформируемом кристалле  $p\text{-H}_2$  возникает неустойчивое (по отношению к последующему росту деформирующего усилия) состояние повышенной пластичности, обнаруживаемое по появлению на зависимости  $\alpha(\sigma)$  острого и узкого пика.

\* В качестве параметра приведения по оси абсцисс использованы величины  $\sigma^*$ , нормированные на предельные нагрузки  $\sigma_b$ , соответствующие максимальной деформации  $p\text{-H}_2$ , достигнутой при последующем растяжении. Анализ показал, что величина  $\sigma_b$  практически не зависит от температуры:  $\sigma_{b(4,2\text{K})} = 8,6$  гс/мм<sup>2</sup>;  $\sigma_{b(1,8\text{K})} = 8,9$  гс/мм<sup>2</sup>.

Логарифмический закон ползучести характерен для низкотемпературной дислокационной ползучести [5,12]. При этом монокристаллы с ГПУ решеткой представляют собой, с точки зрения движения дислокаций и дислокационных потоков, наиболее легко анализируемую систему [1,12]. При сравнительно высоких  $\sigma$  уменьшение  $\alpha$  с ростом  $\sigma$  в  $p$ -H<sub>2</sub> обусловлено, по-видимому, не только уменьшением длины свободного пробега дислокаций, но и изменением их плотности, как правило [12], в результате накопления перед субграницами в монокристалле. Из рис. 2 следует, что критическое напряжение вступления в действие этого процесса растет с понижением температуры.

Подвижность дислокаций в области 2 для монокристаллов  $p$ -H<sub>2</sub> определяется наличием в образцах изотопической примеси и остаточной примеси ортомодификации. На эффективную длину свободного пробега дислокаций при этом могут влиять как одиночные ортомолекулы, так и возникающие в результате электростатического квадруполь-квадрупольного взаимодействия между молекулами  $o$ -H<sub>2</sub> ортопары [13] (вероятность появления более крупных кластеров при рассматриваемых температурах при содержании  $o$ -H<sub>2</sub>  $\sim 0,2\%$  пренебрежимо мала [14]). Для случая взаимодействия краевой дислокации с молекулами HD или D<sub>2</sub> энергии взаимодействия составляют 4,45 или 9,04 К соответственно [15]. Наиболее труднопреодолимые из парных кластеров также требуют затрат энергии порядка 3,2 К [14]. Как и молекулы изотопов, эти препятствия могут преодолеваются дислокациями либо чисто механически за счет приложенного напряжения, либо с помощью квантовых флуктуаций [5,16].

При низких напряжениях (область 1) развитие деформации обусловлено либо движением вакансий [17], либо дислокационными перегибами в рельефе Пайерлса [18–20], искаженном орто- и изотопической примесью. Учитывая аномальное понижение  $\alpha$  с ростом  $\sigma$ , наблюдаемые особенности деформации  $p$ -H<sub>2</sub> могут быть описаны в терминах квантового движения дефектов. Можно предполагать, что движение дислокационных перегибов носит когерентный характер [20–22] и осуществляется в основном во вторичном рельефе Пайерлса в условиях слабонерегулярного кристалла. Из рис. 2 следует, что рождение «квазиперегибов» не происходит с ростом  $\sigma$  и развитие деформации  $p$ -H<sub>2</sub> осуществляется только за счет существующих дислокационных конфигураций.

Узкий острый максимум на кривых  $\alpha(\sigma)$  может свидетельствовать о нарастании эффектов корре-

лированного движения дислокаций в результате эволюции дефектной структуры образцов  $p$ -H<sub>2</sub> с ростом  $\sigma$ . Наличие параллельного организующего процесса, приводящего к фрагментации образцов  $p$ -H<sub>2</sub>, конкурирует с основными, обеспечивающими его низкотемпературную пластичность.

В заключение отметим, что присутствие примесей в  $p$ -H<sub>2</sub>, как оказалось, способствует реализации в  $p$ -H<sub>2</sub> необратимых изменений размеров и формы образцов, которые и наблюдались в эксперименте. Это отчасти аналогично наблюдаемому в [19] расширению температурного интервала проявления макроскопических квантовых эффектов в пластической деформации монокристаллов  $\beta$ -Sn, содержащих малое (0,01 ат.%) количество примеси кадмия.

Авторы благодарны В. Г. Манжелию, М. А. Стржемечному, К. А. Чишко, А. Н. Александровскому, В. Д. Нацки и А. И. Прохватулову за обсуждение результатов работы и полезные замечания, Д. Н. Казакову (Россия, г. Москва) и Л. А. Ващенко за практическую помощь в получении высокочистого водорода, а также тонкий масс-спектрометрический и хроматографический анализы образцов.

1. А. М. Косевич, *Физическая механика реальных кристаллов*, Наукова думка, Киев (1981).
2. Ван Бюрен, *Дефекты в кристаллах*, Изд-во иностр. лит., Москва (1962).
3. В. Г. Манжелий, М. А. Стржемечный, *Квантовые молекулярные кристаллы*, в кн.: *Криокристаллы*, Б. И. Веркин, А. Ф. Прихотько (ред.), Наукова думка, Киев (1983).
4. А. Ф. Андреев, И. М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **56**, 2057 (1969).
5. V. D. Natsik, A. I. Osetskii, V. P. Soldatov, and V. I. Startsev, *Phys. Status Solidi* **B54**, 99 (1972).
6. Д. Н. Большуткин, Ю. Е. Стеценко, Л. А. Индан, А. А. Худотеplая, в кн.: *Физические процессы пластической деформации при низких температурах*, Наукова думка, Киев (1974), с. 345.
7. Л. А. Алексеева, О. В. Литвин, И. Н. Крупский, *ФНТ* **8**, 211 (1982).
8. Л. А. Алексеева, Л. А. Ващенко, Д. Н. Казаков, В. В. Кароник, О. В. Николаева, *Использование сорбционно-десорбционного цикла в исследованиях механических свойств твердого  $p$ -H<sub>2</sub>*, Препринт 30–89, Харьков (1989).
9. И. Н. Крупский, А. В. Леонтьева, Л. А. Индан, О. В. Евдокимова, *ФНТ* **3**, 933 (1977).
10. Ф. Гилл, У. Мюррей, М. Райт, *Практическая оптимизация*, Мир, Наука, Москва (1987).
11. В. И. Белан, К. В. Маслов, А. А. Моторная, В. И. Хатунцев, *Диалоговая система оптимизации для ЕС ЭВМ*, в кн.: *Пакеты прикладных про-*

грамм. Программное обеспечение оптимизационных задач, Наука, Москва (1987), с. 108.

12. Ж. Фридель, *Дислокации*, Мир, Москва (1967).
13. A. V. Harris, L. I. Amstutz, H. Meyer, and S. M. Myers, *Phys. Rev.* **175**, 603 (1968).
14. С. Е. Кальной, М. А. Стржемечный, *ФНТ* **11**, 803 (1985).
15. Л. А. Алексеева, М. А. Стржемечный, Ю. В. Бутенко, *ФНТ* **23**, 448 (1997).
16. В. Д. Нацик, *ФНТ* **5**, 400 (1979).
17. Л. А. Алексеева, И. Н. Крупский, *ФНТ* **10**, 327 (1984).
18. Б. В. Петухов, В. Л. Покровский, *ЖЭТФ* **63**, 634 (1972).
19. В. Д. Нацик, Г. И. Кириченко, В. В. Пустовалов, В. П. Солдатов, С. Э. Шумилин, *ФНТ* **22**, 965 (1996).
20. М. А. Стржемечный, *ФНТ* **10**, 663 (1984).
21. А. Ф. Андреев, *УФН* **118**, 251 (1976).
22. Ю. Каган, Л. А. Максимов, *ЖЭТФ* **84**, 792 (1983).

#### Low-temperature unsteady creep of parahydrogen single crystals

L. A. Alekseeva, A. V. Pustovalova,  
V. I. Khatunstev, and Yu. V. Butenko

Low-temperature plasticity of solid parahydrogen single crystals (orthohydrogen, nonhydrogen impurities and isotopic impurities (heavy hydrogen) contents being  $\sim 0.2\%$ ,  $\sim 1.5 \cdot 10^{-4}\%$  and  $[D]/[H] \sim (5-6) \cdot 10^{-3}\%$ , respectively) is studied in the temperature range of 1.8 to 4.2 K under constant stress creep of the samples. It is found that the stress and temperature dependences of the constant of logarithmic creep of  $p\text{-H}_2$  are of a complicated behavior. Their anomalies suggest that the vacancies may participate in the kinetics of unsteady creep of the parahydrogen single crystals at low  $\sigma$  or that the coherent motion of dislocation kinks takes place.