Физика низких температур, 1997, т. 23, № 4, с. 448–457

Низкотемпературная пластичность разбавленных твердых растворов Ne в n-H_2

Л. А. Алексеева, М. А. Стржемечный, Ю. В. Бутенко

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

Статья поступила в редакцию 18 июля 1996 г., после переработки 28 октября 1996 г.

Образцы сильно разбавленных твердых растворов Ne в n-H_2 были испытаны в режиме ступенчатого одноосного растяжения при температурах 1,8–4,2 K. Наблюдалось четко выраженное пластифицирующее влияние примеси неона: при фиксированной температуре для получения одной и той же деформации требовались более низкие нагрузки в кристаллах с более высоким содержанием неона. Предел прочности легированных неоном кристаллов оказался заметно ниже, чем для чистых кристаллов нормального водорода. Исследована также ползучесть указанных твердых растворов. Понижение прочности n-H_2 может быть связано со спецификой механизма преодоления дислокациями кристаллического барьера вблизи примеси, которая, по-видимому, образует вандерваальсовый комплекс с кристаллическим окружением.

Зразки дуже розбавлених твердих розчинів Ne в n-H_2 досліджено у режимі ступеневого одновісного розтягу при температурах 1,8–4,2 K. Виявлено чіткий пластифікуючий вплив домішки неону: при фіксованій температурі для отримання тієї ж самої деформації потрібні нижчі навантаження в кристалах з більшим вмістом неону. Границя міцності легованих неоном кристалів виявилась значно нижчею, ніж в чистих кристалах нормального водню. Досліджено також повзучість вказаних твердих розчинів. Зниження міцності n-H_2 може бути пов'язано із специфікою механізму подолання дислокаціями кристалічного бар'єру біля домішки, котра, можливо, утворює вандерваальсовий комплекс з кристалевим оточенням.

PACS: 62.20.–x, 67.80.–s

1. Введение

Дислокации в квантовых кристаллах изотопов гелия (^{3}He, ^{4}He) [1] и водорода [2] обнаруживают немало свойств, которые можно объяснить исходя из предположения, что динамика дислокаций в заметной степени имеет туннельную природу. Есть все основания ожидать [3], что динамика дислокационных перегибов в квантовых кристаллах носит ярко выраженный туннельный характер. Одна из наиболее важных задач физики пластичности квантовых кристаллов состоит в извлечении информации о дислокационной динамике на микроскопическом уровне (подвижность индивидуальных дислокаций и перегибов на них) из макроскопических характеристик и их зависимости от варьируемых параметров опыта. Удобным приемом в этом отношении является введение малых контролируемых концентраций примесей и исследование явлений пластичности в режимах, когда определенную роль играют барьеры примесного происхождения, о природе и силе которых известно с достаточной надежностью. В этом случае возмущения, привносимые примесями, являются известными, что увеличивает шансы восстановления деталей картины квантового движения дислокации в совместно действующих полях пайерлсовского рельефа и примесных центров торможения.

Исследование влияния примесей на пластические свойства твердого нормального водорода имеет свою историю [4,5]. Неон может быть отнесен к группе изотопических примесей. Работа с неоном имеет те преимущества, что, во-первых, из всех «изотопических» примесей он должен оказывать самое сильное пиннингующее действие и, во-вторых, есть основания получить однородный раствор не исчезающе малой равновесной концентрации. По разным данным, предельная растворимость неона в твердом параводороде составляет от 0,05 до 0,2% [6,7]. Именно в растворах водорода с неоном мы обнаружили довольно сильный пластифицирующий эффект примеси неона предельно малых концентраций [5]. В настоящей работе дано более полное описание пластических свойств этой системы с привлечением данных о ползучести.

© Л. А. Алексеева, М. А. Стржемечный, Ю. В. Бутенко, 1997

Статья имеет следующее построение. В разд. 2 мы приводим оценки параметров, имеющих прямое отношение к проблеме пластичности твердого водорода, в том числе и допированного изотопическими и другими примесями. В разд. 3 содержится краткое описание установки и использованных методик эксперимента и обработки данных. Экспериментальные данные в основном излагаются в разд. 4. Раздел 5 посвящен анализу полученных результатов, тут же сформулированы выводы.

2. Параметры пластичности твердого водорода

Для понимания природы наблюдаемых явлений пластичности твердого водорода приведем оценки основных параметров дислокационной динамики. Следует учесть, что многие величины, имеющие отношение к пластичности чистого твердого водорода, очень сильно зависят от орто-пара состава образца. Будем подробно обсуждать два предельных случая: параводород (с концентрацией ортомодификации x порядка и менее 0,21%) и нормальный водород, у которого x близко к 75%. Хорошо известно, что при $x > 55\%$ твердый водород при некоторой температуре T_c (которая зависит от x) переходит в ориентационно-упорядоченное состояние, в котором пластические свойства могут претерпеть существенные изменения. Мы, однако, не будем обсуждать эти эффекты, так как используемая методика не позволяет опуститься по температуре ниже соответствующей T_c, которая для n-H_2 близка к 1,7 K.

Значения необходимых для дальнейших расчетов модулей упругости μ и λ, а также модуля Юнга E и коэффициента Пуассона ν можно получить из упругих констант c_{ij}, восстановленных из дисперсионных кривых по нейтронным данным [8] и измеренных ультразвуковым методом [9] (см. табл. 1, в которой для полноты картины приведены также упругие модули, полученные в предплавильной области температур [10]). Эффективные значения всех перечисленных упругих характеристик для водородных кристаллов высокотемпературной гексагональной симметрии имеют вид [11]

$$\lambda = 1/15\,(c_{11} + c_{33} + 5c_{12} + 8c_{13} - 4c_{44}) , \quad (1)$$

$$\mu = 1/30\,(7c_{11} + 2c_{33} - 5c_{12} - 4c_{13} + 12c_{44}) , \quad (2)$$

$$\nu = (\lambda/2)(\mu + \lambda)^{-1} , \quad (3)$$

$$E = 2\mu(1 + \nu). \quad (4)$$

Таблица 1

Упругие характеристики твердого водорода.

Лит. данные	c_{11}	c_{33}	c_{44}	c_{12}	c_{13}	μ	λ	E	B	ν
	10^9 дн/см^2								кбар	
[8]*	4,2	5,1	1,1	1,8	0,5	1,39	1,19	3,42	2,1	0,231
[9]**	3,22	3,94	0,72	1,05	0,34	1,08	0,82	2,63	1,54	0,215
[10]***	3,34	4,08	1,04	1,3	0,56	1,18	0,95	2,88	1,73	0,223

* Упругое рассеяние нейтронов; $T = 5{,}4$ K; параводород ($x \simeq 2\%$ o-H_2).

** Получено экстраполяцией к $P = 0$ значений элементов тензора c_{ij}, полученных акустическим методом для двух значений давления $P = 37$ и 200 бар; $T = 4{,}2$ K; нормальный водород.

*** Бриллюэновское рассеяние; $T = 13{,}2$ K; параводород ($x = 1\%$ o-H_2).

Значения всех величин из (1)–(4) приведены в табл. 1.

В дальнейших расчетах будем пренебрегать зависимостью молярного объема V (и объема на регулярную частицу v_0) от температуры, считая $V_0 = 23{,}06$ см^3/моль [12] ($v_0 = V/N = 38{,}29$Å^3, N — число Авогадро) для p-H_2 и $V = 22{,}82$ см^3/моль [13] ($v_0 = 37{,}89$Å^3) для n-H_2 ; $\Delta V \equiv V - V_0 = 0{,}24$ см^3/моль ($\Delta v_0 = 0{,}40$Å^3). Из приведенных данных следует, что различие между объемами p-H_2 и n-H_2 незначительно (чуть больше 1%) и само по себе не является фактором, существенно влияющим на пластичность.

Оценим вклад ортомодификации в величину E нормального водорода по сравнению с параводородом. Модуль Юнга может служить мерой межмолекулярного взаимодействия в кристалле, и поэтому можно считать, что он пропорционален энергии связи. Вклад квадрупольного взаимодействия в энергию связи (и в так называемое квадрупольное давление) довольно заметно зависит от температуры. Этот вклад можно оценить следующим образом. Дополнительными составляющими энергии кристалла, обязанными присутствию ортомодификации, являются прямое электростатическое квадруполь-квадрупольное (ЭКК) взаимодействие E_Q и сопутствующая упругая энергия сжатия кристалла E_{el}. Энергия E_{el} для одного моля имеет вид $(B/2V_0)(V - V_0)^2$, где B — модуль всестороннего сжатия, зависимостью которого от объема для

нормального водорода можно пренебречь. Квадрупольная энергия на моль может быть представлена в виде $E_Q = \varepsilon_Q V^{-\gamma_0}$, где ε_Q — соответственный нормировочный коэффициент (зависящий от температуры, концентрации ортомодификации и симметрии решетки) и $\gamma_0 = 5/3$ — константа Грюнайзена для квадрупольного взаимодействия. Варьируя по V, находим, что избыточная энергия моля кристалла может быть оценена из выражения $E_{el} \simeq B\Delta V/\gamma_0$. Зная разность объемов $\Delta V = 0{,}24$ см^3/моль и сжимаемость твердого параводорода $B^{-1} = \chi = 54{,}1 \cdot 10^{-10}$ Па$^{-1}$ [14] (ср. с данными в табл. 1), найдем квадрупольную добавку ΔU к энергии связи на частицу в нормальном водороде при $T \to 0$: $\Delta U = E_Q N_A^{-1} = B \cdot \Delta v_0/\gamma_0 \simeq 3{,}2$ K.

Важной характеристикой пластичности кристалла является напряжение Пайерлса σ_P. За неимением лучшего для его оценки воспользуемся классическим выражением [11], которое приводит обычно к разумным величинам σ_P:

$$\sigma_P = \frac{2\mu}{1-\nu} \exp(-4\pi\zeta/b) , \qquad (5)$$

где $\zeta = d/[2(1-\nu)]$; d — расстояние между плоскостями скольжения; b — длина вектора Бюргерса. Известно [11,15], что в гексагональных плотноупакованных кристаллах преобладающими плоскостями скольжения являются базисная (0001) и призматические типа (1010); при этом b для преобладающих систем скольжения совпадает с расстоянием a до ближайшего соседа, а $d = a\sqrt{3}/2$ в первом случае и $a\sqrt{2/3}$ — во втором. Тогда из (5) следует, что напряжение Пайерлса составляет 30–40 гс/мм^2 или $3\text{–}4 \cdot 10^6$ дн/см^2, т.е. в рамках этой оценки предпочтительным оказывается призматическое скольжение. Следует отметить, что указанные величины пайерлсовского напряжения для водорода должны значительно уменьшиться при учете квантовокристаллических перенормировок.

Оценим величину энергии взаимодействия краевой дислокации с уединенными примесями HD, D_2 и Ne. В приближении теории упругости, которое обычно дает хорошее полуколичественное согласие с экспериментом, энергия взаимодействия краевой дислокации с примесью (дилатационным центром) U описывается выражением [16]

$$U = U_0(a/R) \sin\Psi . \qquad (6)$$

Здесь R — расстояние от дислокации до точечного дефекта; Ψ — угол между направлением вектора Бюргерса и направлением на дефект;

$$U_0 = \frac{\Delta v}{v_0} \frac{1}{3\pi\sqrt{2}} \frac{2\mu + 3\lambda}{2\mu + \lambda} \mu b^3 , \qquad (7)$$

где Δv — изменение объема в результате введения одной примеси. Амплитуда взаимодействия «примесь–дислокация» U_0 может быть использована для оценки стопорящей силы дефекта. В дальнейшем нас будет интересовать избыточный объем для примесей D_2, HD и Ne. Из электронографических данных [17] следует, что в системе n-H_2–n-D_2 хорошо выполняется правило аддитивности для объема смесей. Можно предположить, что аналогичный закон выполняется для смесей других изотопов и модификаций водорода. Тогда, используя рентгеновские данные для молярных объемов различных водородов (см., например, [17]), получаем, что избыточный объем на примесь D_2 в водороде $\Delta v(D_2)$ равен $v_0(D_2) - v_0(H_2)$, где $v_0(D_2)$ — объем на частицу в твердом ортодейтерии. Таким образом, $\Delta v(D_2)/v_0(H_2) \simeq -0{,}138$ для параводорода и $-0{,}127$ для n-H_2. Аналогично, используя данные [18] для HD, $\Delta v(HD)/v_0(H_2) \simeq -0{,}068$ для p-H_2 и $-0{,}055$ для n-H_2. Для примесей Ne имеются прямые экспериментальные данные [19], из которых получаем $\Delta v(Ne)/v_0(H_2) \simeq 0{,}60$ для p-H_2. Вычисленные амплитуды взаимодействия краевой дислокации с уединенными примесями замещения в n-H_2 и p-H_2 приведены в табл. 2.

Поскольку рассматриваемые результаты относятся к нормальному водороду, для полного анализа нам понадобятся оценки энергии взаимодействия краевой дислокации с вращательной подсистемой модификации с $J = 1$. Мы имеем дело с нормальным водородом с высокой (75%) концентрацией

Таблица 2

Амплитуды U_0 (в K) взаимодействия краевой дислокации с уединенными примесями в нормальном и параводороде.

Примесь	Матрица	
	p-H_2 *	n-H_2 **
HD	4,45	2,68
D_2	9,04	6,20
Ne	39,3	29,3

* Упругое рассеяние нейтронов; $T = 5{,}4$ K; $x \simeq 2\%$ o-H_2.

** Получено экстраполяцией к $P = 0$ значений элементов тензора c_{ij}, полученных акустическим методом для двух значений давления $P = 37$ и 200 бар; $T = 4{,}2$ K.

ортомодификации в ориентационно-разупорядоченном состоянии, поэтому задача взаимодействия движущейся дислокации с вращательной подсистемой вполне аналогична проблеме пластичности магниторазупорядоченных систем. При этом характер взаимодействия дислокации с ансамблем взаимодействующих квадруполей зависит от скорости дислокации. Если дислокация движется достаточно быстро, т.е. если время прохождения дислокацией группы квадруполей мало настолько, что их ориентация не меняется за это время, мы имеем дело с дислокацией, движущейся в непрерывно распределенном квазистатическом поле. При медленном движении дислокации ее торможение будет определяться релаксацией локального порядка, возмущаемого дислокацией. Решение такой теоретической задачи в общем виде отсутствует. Есть надежда, что релаксационный механизм может быть качественно описан в рамках подхода [20], использованного для расчета дислокационного трения в ориентационно-упорядоченном фуллерене C_{60}. Торможение дислокаций в случае квазистатического распределения ориентаций должно быть связано с активированной переориентацией квадруполей в областях ближнего ориентационного порядка. Энергией активации в этом случае будет выступать характерная энергия ЭКК взаимодействия $4\Gamma \simeq 3{,}2$ K.

3. Методика эксперимента

Образцы выращивались из жидкой фазы смесей с 0,01% Ne и 0,001% Ne [5]. Сначала готовилась более грубая смесь 0,1% Ne–n-H_2, состав которой контролировался с высокой точностью (0,005–0,01%) с помощью масс-спектрометрического и хроматографического методов анализа. Последующее ее разбавление требуемым количеством газообразного водорода позволило получить более тонкую смесь 0,01% Ne–n-H_2. Всего было приготовлено около 600 литров указанной смеси. Точность ее приготовления определялась чувствительностью образцового манометра. Примерно треть указанного количества в дальнейшем была разбавлена еще раз водородом с целью получения менее концентрированной смеси с расчетной концентрацией неона $c_{Ne} = 0{,}001\%$. Учитывая, что равновесная концентрация неона в водороде, по разным данным, составляет от 0,05% до 0,2% [6,7], были основания предполагать, что после замораживания твердые растворы оказывались практически однородными.

Выращивание образцов осуществлялось в стеклянной ампуле, окруженной кожухом из того же стекла с отверстием в нижней части. Кожух и ампула при этом образовывали систему сообщающихся сосудов. Тонкое регулирование уровня жидкого гелия в кожухе с помощью патрубка в его верхней части, а также мощности, подводимой к проволочным нагревателям на боковой поверхности ампулы, позволяло создать необходимую для выращивания температуру в ее центре. Откачка паров над жидким гелием позволяла понизить температуру до 1,75 K. Получение образцов твердых растворов Ne–n-H_2 производилось в соответствии с принятой нами [21] процедурой приготовления немонокристаллических водородных кристаллов. Выращенные поликристаллы (длиной 3 см, диаметром ~ 0,6 см) освобождались от стенок ампулы откачкой паров над образцом с одновременным прогревом стенок ампулы и оказывались свободно «висящими» на двух вмороженных в них сверху и снизу захватах. Затем они отжигались при температурах вблизи 11–12 K, медленно охлаждались и выдерживались при температуре испытания в течение 40–50 мин. Образцы состояли из достаточно крупных (до 1,5 мм) зерен. Поликристалличность образцов подтверждалась наблюдениями в скрещенных поляроидах.

Образцы испытывались при гелиевых температурах (1,8–4,2 K) в условиях одноосного ступенчатого растяжения малыми догрузками $\Delta\sigma_i$ (0,2–0,6 гс/мм^2) через равные промежутки времени (2 мин) [5]. Нагрузка прикладывалась к образцам посредством кварцевого штока, соединенного с заведенным в вакуумную часть криостата плечом рычажных весов тонкой юстировки. При этом после каждого догружения образцы оказывались в режиме кратковременной ползучести (т.е. под действием постоянно приложенного напряжения). Удлинение $\Delta\varepsilon_i$, достигнутое в конце промежутка времени t_i, суммировалось со всеми предшествующими значениями $\Delta\varepsilon_i$ и принималось за результирующее, соответствующее данной суммарной нагрузке. Абсолютные значения приращений длины кристаллов непрерывно регистрировались с помощью электронного потенциометра КСП-4, на вход которого подавался преобразованный и усиленный сигнал с индуктивного датчика перемещений. Погрешность определения удлинения кристаллов составляла $\pm 10^{-4}$ см, величины σ не превышала $\pm 5 \cdot 10^{-2}$ гс/мм^2. Температура торцов кристаллов измерялась двумя полупроводниковыми датчиками с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-2}$ K.

4. Экспериментальные результаты

Нагрузка на образцы монотонно наращивалась ступенями $\Delta\sigma_i$ и держалась постоянной на протяжении соответствующих отрезков времени Δt_i; такое ступенчатое нагружение осуществлялось вплоть до разрушения кристаллов. В результате были получены кривые упрочнения — зависимости относительного удлинения кристаллов от нагрузки σ для различных температур и для двух указанных концентраций неона (под ε и σ подразумеваются соответственно $\varepsilon = \sum_j \Delta\varepsilon_j$ и $\sigma = \sum_j \Delta\sigma_j$). При вычислении действующего напряжения учитывалось условие постоянства объема образца. Кроме того, при некоторых нагрузках записывались кривые ползучести. Варьирование всех параметров эксперимента (в том числе и длительности времени постоянства нагрузки Δt_i, от которого зависело, успевала ли ползучесть достигать установившегося режима) позволило получить набор данных по ползучести, достаточный для оценки значений активационных объемов и энергий активации.

Типичные кривые нагружения приведены на рис. 1, где смещение стрелки самописца по вертикальной оси соответствует деформации, а по горизонтальной оси — времени. На рис. 2 приведены типичные кривые упрочнения для двух исследованных концентраций неона и двух температур (вблизи 2 и 4,2 К). Как видно, это довольно сложные кривые, содержащие, как правило, три стадии, различающиеся скоростью нарастания деформации с напряжением. Здесь же приведена кривая упрочнения, полученная тем же методом ранее [22] для чистого n-H_2 при $T = 2$ К. Кривые $\sigma(\varepsilon)$ на рис. 2 чувствительны к содержанию малого количества неона. Величина тангенса угла наклона начальных участков $\sigma(\varepsilon)$ кривых явно ниже, чем для n-H_2 и теоретической оценки. С ростом температуры образцы обеих концентраций становились более пластичными. Кривые $\sigma(\varepsilon)$ имеют ряд отличий от характерных для чистых n-H_2 [22] и p-H_2 [23] в их поликристаллической форме. Прежде всего, кроме обычного перегиба, связанного с переходом к режиму пластического течения, имеется перегиб при сравнительно низких (5–8 гс/мм^2) напряжениях. Предел прочности σ_{fr} примесных образцов оказывается почти в полтора раза ниже значения для твердого нормального водорода. Величина полной деформации ε_{fr} растворов Ne–n-H_2 по сравнению с аналогичной характеристикой для n-H_2 возрастает в несколько раз (причем в основном за счет стадий, на которых зависимость между приложенной нагрузкой и удлинением кристаллов предельно ослабевает). Сильно уменьшаются также коэффициенты упрочнения примесных образцов $d\sigma/d\varepsilon$ по сравнению с характерными для чистого n-H_2. Отметим ряд других особенностей. Несмотря на более сложный характер кривых упрочнения примесных образцов, предельное напряжение перехода к разупрочению (см. рис. 2) оказывается практически не подверженным влиянию концентрации примеси (и температуры). Наблюдается явный пластифицирующий эффект примеси неона, т.е. при фиксированной температуре для достижения одной и той же деформации в кристалле с большей концентрацией Ne требовались более низкие нагрузки. Для всех кривых деформации твердых растворов были характерны участки, на которых скорость

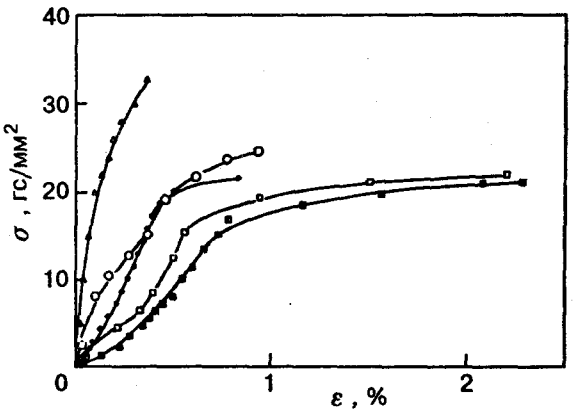

Рис. 2. Кривые упрочнения [5] для слабых растворов Ne в n-H_2 с концентрациями неона 10^{-2}% (□, ■) и 10^{-3}% (○, ●) для температур вблизи 2 К (светлые символы) и 4,2 К (темные символы). Для сравнения показана кривая упрочнения для чистого n-H_2 [22] при $T = 2$ К (△).

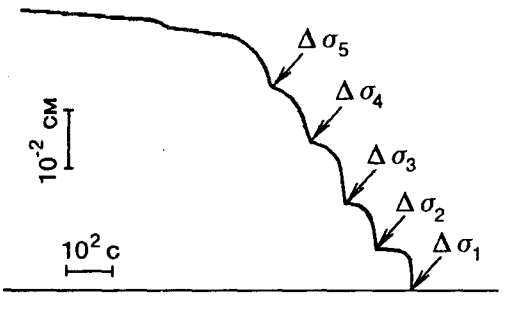

Рис. 1. Типичная запись растяжения образца как функции времени (горизонтальная ось — перемещение стрелки самописца, пропорциональное времени); масштабы осей указаны на рисунке. Догрузки одинаковы и равны 0,46 гс/мм^2.

нарастания деформации с нагрузкой была весьма велика.

Характер неустановившейся ползучести образцов растворов Ne–n-H_2 анализировался на каждой из наблюдавшихся в процессе растяжения [5] трех стадий деформационных кривых. Кривые ползучести (зависимости удлинения ε от времени t), полученные при постоянной температуре, сопоставлялись с известными (см., например, [11]) эмпирическими зависимостями, хорошо описывающими ползучесть твердых тел в области низких ($\varepsilon = \alpha \ln(\beta t + 1)$) и высоких ($\varepsilon = At^m$) температур. Входящие в эти выражения константы α, β, A и m определялись методом наименьших квадратов. Обработка экспериментальных кривых показала, что при низких напряжениях все они успешно аппроксимируются логарифмической функцией с постоянными α, изменяющимися от 10^{-5} до 10^{-3}. Величина β при этом определялась не столь точно и находилась в интервале 0,2–10 $с^{-1}$. При больших напряжениях ($\sigma \gtrsim$ 20 гс/мм^2) экспериментальные кривые лучше аппроксимировались степенной функцией для обеих концентраций Ne и обеих температур. Величина константы степенной ползучести оказалась порядка 10^{-4}–10^{-3}, в то время как значение показателя степени m, как правило, было вблизи 0,3–0,5. Таким образом, анализ выявил в основном логарифмический характер ползучести слабых растворов Ne–n-H_2 для низких концентраций Ne и гелиевых температур (1,8–4,2 K).

На рис. 3 представлена зависимость константы логарифмической ползучести $\alpha(\sigma^*)$, полученная в результате анализа всех измеренных кривых $\varepsilon(t)$. На оси абцисс указаны не истинные значения приложенного напряжения, а его приведенные величины, нормированные на предельное напряжение

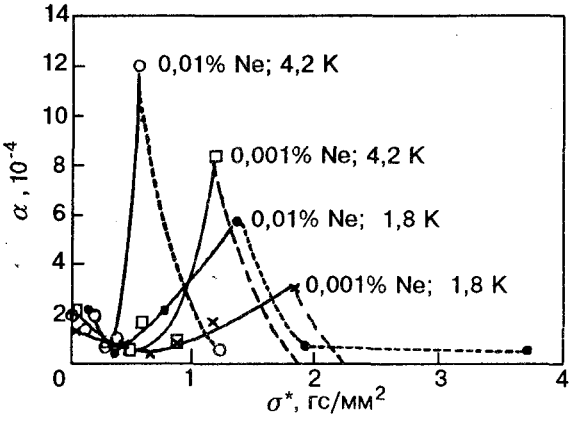

Рис. 3. Зависимость константы логарифмической ползучести α от приведенного напряжения σ^*.

σ_{fr}, выдерживаемое образцом до разрушения: $\sigma^* = (\sigma/\sigma_{fr})\Delta\sigma$. Кривые $\alpha(\sigma^*)$ позволили сопоставить данные для разных σ и $\Delta\sigma$. Анализ показал, что логарифмический характер ползучести сохраняется для обеих концентраций неона лишь до некоторого значения напряжения σ^*. Приведенная на рис. 3 зависимость имеет достаточно сложный вид: в области малых напряжений для всех температур и концентраций наблюдается тенденция некоторого спада α с нагрузкой, при этом температурная зависимость α отсутствует (стадия I). Затем следует область сравнительно высоких напряжений, в которой величина α резко возрастает с увеличением напряжения (стадия II). Наконец, по достижении критических нагрузок отмечается резкий спад α, который связан с вступлением в действие степенной ползучести.

Таким образом, стандартный логарифмический характер кривых $\varepsilon(t)$ для слабых твердых растворов Ne–n-H_2 был установлен для стадий I и II; при более высоких нагрузках логарифмическую ползучесть сменяет степенная; при малых σ кривая $\varepsilon(t)$ имеет логарифмический вид, а ее характеристические параметры обычно сложным образом зависят от T и σ.

5. Обсуждение и выводы

На рис. 2 видно, что на кривых $\sigma(\varepsilon)$ имеются области, в которых происходит существенное и достаточно резкое изменение характера деформирования. Сложное поведение константы логарифмической ползучести (рис. 3) также указывает на смену механизмов, которые контролируют развитие деформации. Представление кривых $\sigma(\varepsilon)$ в двойном логарифмическом масштабе (рис. 4) показало, что все стадии k хорошо описываются зависимостями $\sigma = \sigma_0^{(k)} + K_k \varepsilon_k^{n(k)}$ (K_k — константа, характеризующая каждую стадию). На самой ранней стадии $n(\mathrm{I}) \simeq 1$, на средней стадии n возрастает до значений 1,8–2,8 и на стадии, непосредственно предшествующей разрушению, n резко падает приблизительно до 0,3.

Наиболее ясной представляется природа механизма деформации на третьей стадии: это стадия развитого пластического течения, когда «включаются» все кристаллиты вне зависимости от их ориентации относительно приложенной нагрузки. На этой стадии контролирующим фактором являются обычно самые мощные барьеры (типа границ зерен). Предполагая, что межзеренные границы имеют примерно одинаковую проницаемость для дислокаций в чистом n-H_2 и его растворах с Ne,

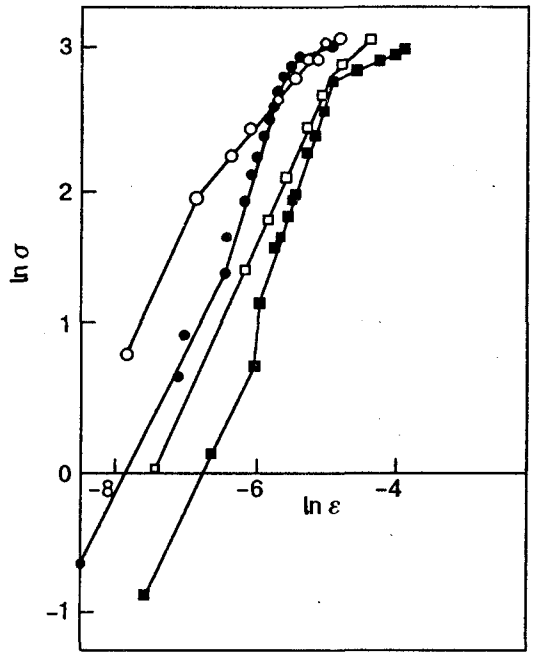

Рис. 4. Кривые упрочнения в двойных логарифмических координатах для слабых растворов Ne в n-H_2. Символы и обозначения те же, что на рис. 2.

различие в значениях деформации при фиксированном σ можем объяснить различием подвижности в них не дислокаций, а вакансий, потоки которых обычно (см., например, [24]) обеспечивают выход дислокаций из одной кристаллографической плоскости в другую. Доказательством активного участия вакансий на этой стадии является степенной характер неустановившейся ползучести растворов, типичный для механизма переползания. При этом сопротивление растворов пластической деформации должно определяться, по сути, разностью энергий вакансий в соседних узлах решетки, которая, по-видимому, в них ниже, чем в n-H_2. Как следует из рис. 2 и 3, на этой стадии, несомненно, существенный вклад вносит термическая активация.

Верхнее критическое напряжение изменения режима деформирования может быть естественным образом интерпретировано как аналог предела текучести σ_y. Такая необычная интерпретация используется для твердого водорода, для которого стандартное определение предела текучести затруднено. Отметим, что в этой же области происходит кроссовер от логарифмической ползучести к степенной. Интересным фактом является то, что σ_y для растворов оказалось практически не отличающимся от этой величины для чистого n-H_2 (чуть менее 20 гс/мм^2).

Вплоть до второго перегиба характер ползучести оказался логарифмическим, что характерно для скольжения дислокаций, преодолевающих существующие препятствия в кристалле с помощью термических или с участием квантовых [25] флуктуаций. Такой характер ползучести наблюдался также в случае n-H_2 [26], для которого величина α была того же порядка. Анализ поведения образцов под действием постоянно приложенного напряжения позволяет определить ряд важнейших параметров, таких как эффективная энергия активации Q и активационный объем γ. Сравнение скоростей установившейся ползучести образца с 0,001% Ne при нагрузке 2,3 гс/мм^2 при температурах 1,8 и 4,2 K (рис. 5) позволило получить оценку $Q \simeq 2$ K, что явно ниже значения $Q = (4{,}0 \pm 0{,}2)$ K для чистого нормального водорода [21]. С другой стороны, сравнение величин α, полученных для одного и того же образца при фиксированной нагрузке, но при различных температурах, позволило определить значение активационного объема: $\gamma = (250-300)b^3$ независимо от c_{Ne}. Интересно, что это значение сохранялось и для ста-

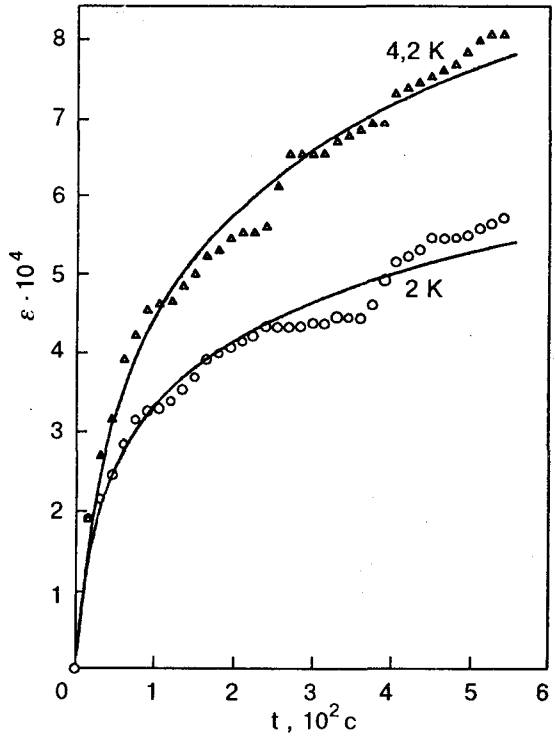

Рис. 5. Временная зависимость относительного удлинения образца с $c_{Ne} = 10^{-5}$ при $\sigma = 2{,}3$ гс/мм^2. Кривые — стандартная аппроксимация логарифмической ползучести, проведенная по экспериментальным точкам методом наименьших квадратов.

дии II. Предполагая, что атомы примеси неона распределены в кристалле n-H_2 хаотически и образуют твердый раствор, можно воспользоваться общим выражением для активационного объема $\gamma = b^3 q^{-1/3} c_{Ne}^{-p}$ ($q = (8U_0/\mu b^3)^{1/2}$ — безразмерная мощность препятствия [27]), непосредственно задействованного при отрыве дислокационного сегмента от примесного атома. Величина p, согласно геометрической интерпретации (см., например, [11,27]), в случае малых концентраций стопоров должна варьироваться от 1/2 до 2/3. Мощность q, которая определяется энергией взаимодействия дислокации с атомом примеси, для примеси неона в n-H_2 составляет, по нашим оценкам, 0,75, если в качестве модуля сдвига взять значение $1{,}08 \cdot 10^9$ дн/см^2. Таким образом, по классификации Нацика [27], взаимодействие дислокации со стопорами в растворах является сильным. Выбор значения $p = 2/3$ оказывается несостоятельным, так как приводит к неразумно высоким значениям γ ($511b^3$ для $c_{Ne} = 10^{-4}$ и $2372b^3$ для $c_{Ne} = 10^{-5}$). Поэтому более реалистичным представляется значение $p = 1/2$, что подтверждается логарифмическим характером ползучести, наблюдаемым экспериментально.

Присутствие на промежуточной стадии на интервалах ε, следующих за квазилинейной стадией, более крутых степенных зависимостей с величиной n(II) порядка 1,8–2,8, т.е. более сильная степенная зависимость $\sigma \propto \varepsilon^n$ для растворов указывает на то, что вместо слабых препятствий большой плотности появились более сильные барьеры, причем (с учетом эффекта разупрочнения), по-видимому, меньшей плотности. Плавное смещение полученных для слабых твердых растворов Ne–n-H_2 экспериментальных кривых деформации в область более низких нагрузок и малое отличие в значениях предела текучести образцов по сравнению с n-H_2 позволяет интерпретировать их в рамках того же самого механизма, который определяет дислокационную подвижность в n-H_2.

Для системы Ne–n-H_2 имеются два фактора, которые определяют динамику дислокаций и которые могут сильно влиять друг на друга, а именно: примеси неона и вращательная подсистема ортомолекул.

Рассмотрим сначала роль примеси Ne. В относительно малодефектных кристаллах, каковыми являются исследованные нами образцы, такие примеси должны быть центрами торможения дислокаций. Для достаточно малых концентраций примесных барьеров теория [11,28] дает следующее выражение для напряжения отрыва дислокации от барьера в ансамбле одинаковых барьеров:

$$\sigma_c = \left(U_0/b^3\right) c_{Ne}^{1/2} . \qquad (8)$$

Величина σ_c равна 2,4 гс/мм^2 для $c_{Ne} = 10^{-5}$ и 7,7 гс/мм^2 для $c_{Ne} = 10^{-4}$, если U_0 взять равной 29,3 К (см. табл. 2).

Другим важным фактором для твердого водорода является наличие ближнего ориентационного порядка ансамбля ортомолекул. Как уже указывалось выше, для нормального водорода нет возможности точно рассчитать энергию взаимодействия дислокации с ортоподсистемой, как в случае низких концентраций ортомодификации [16]. Тем не менее характерной величиной изменения энергии взаимодействия с ортоподсистемой при прохождении дислокацией локальной области примесного кристалла должна остаться характерная энергия парного ЭКК взаимодействия 4Г. Поэтому можно ожидать, что характерная энергия активации, связанная исключительно с ортоподсистемой, должна составлять несколько кельвин.

Значительно менее исследован и обсужден вопрос о совместном влиянии примеси и ортоподсистемы, которое может, в принципе, лежать в основе необычного поведения пластических свойств обсуждаемой системы (см. наши рассуждения ниже).

Наиболее важным вопросом, который возник в связи с обнаруженным ранее [5] и исследованным в настоящей работе эффектом сильной пластификации твердого нормального водорода в результате введения примеси неона малых концентраций, является механизм этой пластификации. В настоящее время мы не можем претендовать на полное объяснение этого эффекта. Однако имеется несколько причин, каждая из которых в отдельности, а также их комбинации могут объяснить наблюдаемые аномалии.

Скорость деформирования $\dot{\varepsilon}$ можно представить как произведение средней скорости продвижения дислокаций v на плотность активных дислокаций ρ. Простейшее объяснение эффекта можно искать в резком изменении концентрации дислокаций ρ. Признавая тот факт, что повышение концентрации примеси должно приводить к росту центров образования дислокаций в процессе кристаллизации из жидкости, мы не склонны объяснять весь эффект только этой причиной по следующим соображениям. Во-первых, концентрация примесей настолько мала, что вряд ли они могут быть определяющим фактором в формировании дислокационной структуры, тем более что в данном случае речь идет о нормальном водороде, вращательная

подсистема которого является мощным фактором, определяющим морфологию растущего из расплава образца. На это, в частности, указывает резкое различие в процессах роста и пластических свойствах чистого нормального водорода и параводорода. Во-вторых, и сам рост, и морфологические свойства (внешний вид, прозрачность, размер кристаллитов и пр.) кристаллов с примесью неона мало чем отличались от таковых для кристаллов чистого n-Ne_2 . Поэтому мы должны существенную часть пластифицирующего эффекта приписать изменению средней подвижности дислокаций, вызванному введением примеси неона.

Другая важная величина — средняя скорость продвижения дислокации — зависит от большого числа факторов, среди которых упомянем вероятности зарождения двойного перегиба вдали и вблизи стопора, подвижность перегиба, вероятность (чисто активационная или с участием квантовых эффектов) преодоления дислокацией стопора и др.

Влияние низкоконцентрационного легирования на пластические свойства кристаллов является предметом исследования на протяжении многих лет. Хорошо известный факт упрочнения классических кристаллов при их легировании должен быть дополнен многочисленными примерами обратного воздействия примесей, особенно при малых концентрациях лиганда при низких температурах. Теория [29] объясняет низкотемпературную пластификацию примесями материалов с высокими барьерами Пайерлса как результат увеличения вероятности рождения двойных перегибов вблизи дилатационных центров стопорения. Другим возможным объяснением пластифицирующего влияния примесей является специфический вид энергии взаимодействия дислокации со стопором как функции расстояния (см., например, [30]). Примечателен в этом отношении тот факт, что сама по себе ортоподсистема (особенно при низких концентрациях ортомодификации) может обеспечить эту специфику [16].

Для сравнения эффективности возможных деформационных механизмов перейдем к энергетической шкале. При этом существенным фактором оказывается величина активационного объема γ. Экспериментально полученные значения γ указывают на некий комбинированный механизм, поскольку γ заметно выше, чем для чисто пайерлсовского, но много меньше, чем для движения протяженных дислокационных сегментов как единого целого. Умножая значение γ на характерные напряжения перегибов, получаем энергии 48 K и около 200 K для нижнего и верхнего перегибов соответственно. Первая из энергий близка к теоретической оценке U_0 для примеси неона; вторая близка к энергии самодиффузии. Это еще раз свидетельствует в пользу нашей трактовки перегибов на кривых упрочнения как индикаторов смены механизмов ползучести. Что касается чисто пайерлсовского механизма, то, поскольку активационный объем для него равен $(1-10)b^3$, характерная энергетическая величина составляет 0,5–5 K, что сравнимо и меньше, чем типичная величина локального изменения энергии вращательной подсистемы при прохождении дислокации. Таким образом, в Ne–n-H_2 чисто пайерлсовский механизм торможения дислокаций не реализуется даже при низких нагрузках.

Мы предполагаем, что значительный вклад в пластическое деформирования растворов Ne–n-H_2 вносят механизмы, обязанные квантовой природе этого примесного кристалла. Помимо квантовых эффектов, присущих чистому твердому водороду, следует упомянуть аномальные морфологические свойства примеси неона в водороде, обнаруженные при структурных измерениях [19]. По всей видимости, примесные атомы неона образуют с окружающими их ближайшими молекулами водорода вандерваальсовы комплексы, а остальная часть кристаллического окружения претерпевает сильное размягчение, что может положительно сказаться на вероятности преодоления дислокацией примеси.

Еще один механизм, способствующий преодолению примесного барьера, может быть обязан наличию ортоподсистемы. Ориентации молекул водорода в областях ближнего порядка подвержены изменениям, обусловленным процессами поглощения и испускания фононов, которые при температуре в несколько кельвин происходят с большой частотой [31]. Тем самым изменяется во времени энергия взаимодействия дислокации с окружением (в том числе и с примесью как стопором). Таким образом, частота попыток, благоприятствующих отрыву дислокации, связана не только с колебанием дислокационной струны, но и с частотой сильного флуктуационного понижения барьера в результате указанных переориентаций.

Неизменная величина предела текучести по сравнению с чистым n-H_2 также указывает на слабое влияние туннельных эффектов, которые могли бы подавляться с вовлечением фононов в процесс деформирования; в равной степени отсутствие зависимости предела текучести растворов от температуры указывает на квантово-флуктуационный характер движения перегибов. Учитывая

предполагаемую достаточно высокую мощность энергетического барьера, образованного примесным атомом неона для дислокаций в n-H_2 [19] (см. выше), и заметно большую величину деформации примесных образцов при $\sigma < \sigma_0$ для $\sigma = \text{const}$, можно полагать, что повышение вероятности образования двойного перегиба в растворах происходит за счет перенормировки высоты барьера Пайерлса и уменьшения его величины вблизи комплекса Ne–$(n\text{-}H_2)_n$. Рост конечной деформации с повышением температуры указывает на участие, помимо квантовых флуктуаций, термической активации. Установленная в экспериментах более высокая чувствительность параметров кривых $\sigma(\varepsilon)$ растворов Ne–n-H_2 к температуре при $\sigma > \sigma_0$ свидетельствует о значительной роли термической активации при взаимодействии дислокаций с высокоэнергетическими барьерами.

В заключение авторы благодарят Л. А. Ващенко и Т. Ф. Лемзякову за приготовление и анализ разбавленных смесей неон–водород, а также Г. Н. Щербакова и А. И. Прохватилова за участие в получении и обработке экспериментальных данных. Мы признательны Юле Диденко за помощь при обработке результатов экспериментов.

1. I. Iwasa, N. Saito, and H. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 952 (1982).
2. И. Н. Крупский, А. В. Леонтьева, Л. А. Индан, О. В. Евдокимова, *Письма в ЖЭТФ* **24**, 297 (1976).
3. М. А. Стржемечный, *ФНТ* **10**, 663 (1984).
4. Л. А. Алексеева, М. Н. Казеев, *Препринт 5299/7*, ИАЭ, Москва (1991).
5. Л. А. Алексеева, М. А. Стржемечный, Г. Н. Щербаков, *ФНТ* **21**, 983 (1995).
6. Н. Г. Березняк, А. А. Шейнина, Л. В. Карнацевич, *ФНТ* **1**, 780 (1975).
7. Т. Н. Анцыгина, Б. Я. Городилов, Н. Н. Жолонко, А. И. Кривчиков, В. Г. Манжелий, В. А. Слюсарев, *ФНТ* **18**, 417 (1992).
8. M. Nielsen, *Phys. Rev.* **B7**, 1626 (1973).
9. R. Wanner and H. Meyer, *J. Low Temp. Phys.* **11**, 715 (1973).
10. P. J. Thomas, S. C. Rand, and B. P. Stoicheff, *Can. J. Phys.* **56**, 1494 (1978).
11. Дж. Хирт, И. Лоте, *Теория дислокаций*, Атомиздат, Москва (1972).
12. И. Н. Крупский, А. И. Прохватилов, Г. Н. Щербаков, *ФНТ* **9**, 83 (1983).
13. И. Н. Крупский, А. И. Прохватилов, Г. Н. Щербаков, *ФНТ* **9**, 446 (1983).
14. В. Г. Манжелий, Б. Г. Удовидченко, В. Б. Есельсон, *ФНТ* **1**, 799 (1975).
15. А. Келли, Г. Гровс, *Кристаллография и дефекты в кристаллах*, Мир, Москва (1974).
16. С. Е. Кальной, М. А. Стржемечный, *ФНТ* **11**, 803 (1985).
17. И. Н. Крупский, С. И. Коваленко, Н. В. Крайнюкова, *ФНТ* **4**, 1197 (1978).
18. В. Г. Манжелий, М. А. Стржемечный, *Квантовые молекулярные кристаллы*, в кн.: *Криокристаллы* Б. И. Веркин, А. Ф. Прихотько, (ред.) Наукова думка, Киев (1983).
19. А. С. Барыльник, А. И. Прохватилов, М. А. Стржемечный, Г. Н. Щербаков, *ФНТ* **19**, 625 (1993).
20. В. Д. Нацик, С. В. Лубенец, Л. С. Фоменко, *ФНТ* **22**, 337 (1996).
21. И. Н. Крупский, А. В. Леонтьева, Л. А. Индан, О. В. Евдокимова, *ФНТ* **3**, 933 (1977).
22. Л. А. Алексеева, О. В. Литвин, И. Н. Крупский, *ФНТ* **8**, 316 (1982).
23. Л. А. Алексеева, *Дисс... канд. физ.-мат. наук.*, ФТИНТ, Харьков (1986).
24. Ж. Фридель, *Дислокации*, Мир, Москва (1967).
25. V. D. Natsik, A. I. Osetskij, V. P. Soldatov, and V. I. Startsev, *Phys. Status Solidi* **B54**, 99 (1972).
26. Л. А. Алексеева, О. В. Литвин, И. Н. Крупский, *ФНТ* **8**, 211 (1982).
27. В. Д. Нацик, *ФНТ* **1**, 488 (1975).
28. А. И. Ландау, В. Н. Выдашенко, *Препринт 4-81*, ФТИНТ, Харьков (1981).
29. A. Sato and M. Meshii, *Acta Metallurg.* **21**, 753 (1973).
30. Б. В. Петухов, В. Я. Сухарев, *ФНТ* **9**, 520 (1983).
31. М. А. Стржемечный, О. И. Токарь, *ФНТ* **13**, 1225 (1987).

Low-temperature plasticity of dilute solid solutions of Ne in n-H_2

L. A. Alekseeva, M. A. Strzhemechny, and Yu. V. Butenko

Samples of strongly diluted solid solutions of Ne *in* n-H_2 were tested under step-wise uniaxial extension at temperatures 1.8–4.2 K. A distinct plastification effect of neon impurities has been observed: to reach the same strain, lower loads were needed for crystals with higher neon contents at fixed temperature. The ultimate strength of neon-doped crystals was noticeably lower than in pure normal hydrogen samples. We also studied creep in the above-said solid solutions. The lowering of the strength of n-H_2 can be due to a specific barrier overcoming mechanism for dislocations near impurities, which possibly form van der Waals complexes with the crystal environment.