

УДК 535.853.3 : 539.27

© 1990

ОБНАРУЖЕНИЕ ВКЛАДА АНГАРМОНИЧНОСТИ В МЯГКИЕ МОДЫ СПЕКТРА ВОЗБУЖДЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА $Zr_{67}Cu_{33}$

Г. Ф. Сырых, А. П. Жернов, Н. А. Черноплеков

Исследовано влияние процессов структурной релаксации на колебательный спектр стекла $Zr_{67}Cu_{33}$. Обнаружено, что низкочастотная и высокочастотная части спектра, а также фактор Дебая—Валлера свежеприготовленного образца нестандартным образом зависят от температуры. Полученные экспериментальные данные качественно объясняются в кластерной модели стекла с мягкими ангармоническими конфигурациями.

Свежеприготовленные металлические стекла, получаемые методом быстрой закалки из расплава, попадают в состояние, далекое от равновесия. Со временем структура стекла релаксирует к более стабильному состоянию. Такой переход сопровождается изменением многих физических свойств. Релаксационные процессы могут быть ускорены кратковременным отжигом при температурах ниже температуры кристаллизации стекла T_x .

При сравнении свойств свежеприготовленных и отожженных образцов значительный интерес вызывают вопросы эволюции колебательных спектров. В существующих моделях [1, 2] предполагают, что структурно и динамически стекло можно рассматривать как систему кластеров. При этом расположенные в «буферной зоне» между кластерами атомы находятся в динамически мягких конфигурациях, которые сравнительно легко перестраиваются. Эффективные потенциалы для атомов в мягких конфигурациях являются ангармоническими, вследствие чего стеклу наряду с обычными колебательными возбуждениями присущи туннельные моды, а также моды с низкими частотами ангармонического типа. При отжиге свежеприготовленных систем, как правило, плотность образцов увеличивается за счет частичного уменьшения избыточного объема (по сравнению с кристаллом). При этом должна происходить некоторая перестройка мягких атомных конфигураций, приводящая к изменению колебательного спектра. Естественен вопрос: в какой степени в рамках этих моделей описывается изменение свойств стекол при структурной релаксации?

Многочисленные эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов и измерения температурной зависимости теплоемкости показали, что при аморфизации (переходе в стеклообразное состояние) растет плотность колебательных состояний в области низких частот, замираются характерные для кристалла особенности спектра и смещается его верхняя граница в сторону более высоких частот (см., например, [3-6]).

Сведения о влиянии структурной релаксации на спектр колебаний металлического стекла заметно скромнее и не однозначны. Например, согласно данным для систем $Zr_{70}Cu_{30}$ и $La_{70}Cu_{30}$ по измерениям теплоемкости и теплопроводности [7, 8] при низких температурах в спектрах колебаний отожженных образцов по сравнению с неотожженными деформи-

фрется их низкоэнергетическая часть. Непосредственное рассмотрение влияния релаксации на колебательный спектр стекла было проведено в работе [9], где система $Mg_{70}Zn_{30}$ исследовалась методом неупругого рассеяния нейтронов. Однако в этой работе не было выявлено изменения спектра при низких частотах.

Интересно, что, согласно экспериментам, низкоэнергетическая часть спектра стекла напоминает колебательный спектр кристалла из легких атомов, содержащих тяжелые (или динамически слабо связанные) примеси. Однако основываясь на имеющихся данных, затруднительно ответить на вопрос, в какой степени подобная низкоэнергетическая особенность соответствует модели, предполагающей существование ангармонических локальных атомных потенциалов в условиях специфической флуктуации структурных параметров.

В данной работе методом рассеяния холодных нейтронов изучено проявление релаксационных процессов в колебательном спектре металлического стекла на примере системы $Zr_{67}Cu_{33}$, имеющей температуру кристаллизации $T_x \approx 600$ К. Получены спектры неупругого рассеяния в широком интервале энергий от ~ 1.5 до ~ 70 мэВ для свежеприготовленных и отожженных образцов. С целью возможного обнаружения роли ангармонических эффектов спектры сняты при трех значениях температур: 135, 300 и 450 К. Кроме того, с использованием данных по упругому рассеянию определена интегральная по спектру характеристика — фактор Дебая—Валлера (ФДВ).

1. Эксперимент. Основные результаты

Образец $Zr_{67}Cu_{33}$ приготовлен методом быстрой закалки из расплава на вращающемся медном барабане в атмосфере очищенного аргона. Исходные металлы Zr и Cu имели чистоту 99.88 и 99.90 %. Термообработка свежеприготовленного образца выполнялась в вакуумной камере при 450 К в течение 1 ч (проведены два цикла). С использованием методов дифракции рентгеновских лучей и нейтронов было установлено, что образец до и после термообработки находился в аморфном состоянии.

Дважды дифференциальное сечение рассеяния нейтронов на металлическом стекле $Zr_{67}Cu_{33}$ измерялось с помощью спектрометра по времени пролета с источником холодных нейтронов [10]. Энергия падающих нейтронов $E_0 \approx 4.8$ мэВ, $\Delta E_0/E_0 \approx 10$ %. Процесс термообработки проводился непосредственно на нейтронном пучке, чтобы не нарушить положения образца. Интенсивность потока нейтронов оставалась неизменной. Отметим, что на используемом нами спектрометре регистрация рассеянных нейтронов ведется под углами 15, 30, 45, 60, 75 и 90° к направлению падающего пучка. Вследствие этого существует возможность определить изменение статического структурного фактора в некотором интервале переданных импульсов ($0.8—2.1 \text{ \AA}^{-1}$) слева от первого пика (он находится вблизи 2.62 \AA^{-1}). Оказалось, что после первого цикла термообработки интенсивность упругого рассеяния нейтронов понизилась на ≈ 8 %. Второй цикл уменьшил интенсивность еще на ≈ 1.5 % (подобный характер деформации структурного фактора согласуется с данными других работ (см., например, [11]). Таким образом, можно считать, что в рассматриваемом случае после двух циклов термообработки при 450 К структура стекла практически стабилизируется.

При обработке экспериментальных данных мы ограничились рассмотрением квазигармонической модели для динамического межатомного взаимодействия. Предполагалось также, что дважды дифференциальное сечение рассеяния нейтронов можно записать в виде, отвечающем некогерентному приближению, т. е.

$$\frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} = \frac{k}{8\pi k_0} \frac{\chi^2}{E} \frac{1}{\exp(E/kT) - 1} \sum_i c_i \sigma_i \exp(-2W_i) \langle u_i(t) u_i(0) \rangle_E, \quad (1)$$

c_i, σ_i — концентрации и сечения рассеяния ядер, входящих в состав образца элементов. Параметр $2W_i$ представляет собой ФДВ. Через $\langle u_i(t) u_i(0) \rangle_E$ обозначена временная Фурье-компонента парного коррелятора, собранного на операторах динамических атомных смещений. Эта величина с точностью до обратной массы совпадает с парциальным колебательным спектром i -го атома $2Eg_i(E)/M_i = \langle u_i(t) u_i(0) \rangle_E$.

С использованием (1) из экспериментальных данных определялся спектр $G(E)$, который является суммой парциальных плотностей колебательных состояний Zr и Cu с весовыми факторами $(c_i \sigma_i / M_i) / \sum_i (c_i \sigma_i / M_i)$. В рассматриваемом случае оказывается, что $G(E) = 0.52g_{Zr}(E) + 0.48g_{Cu}(E)$.

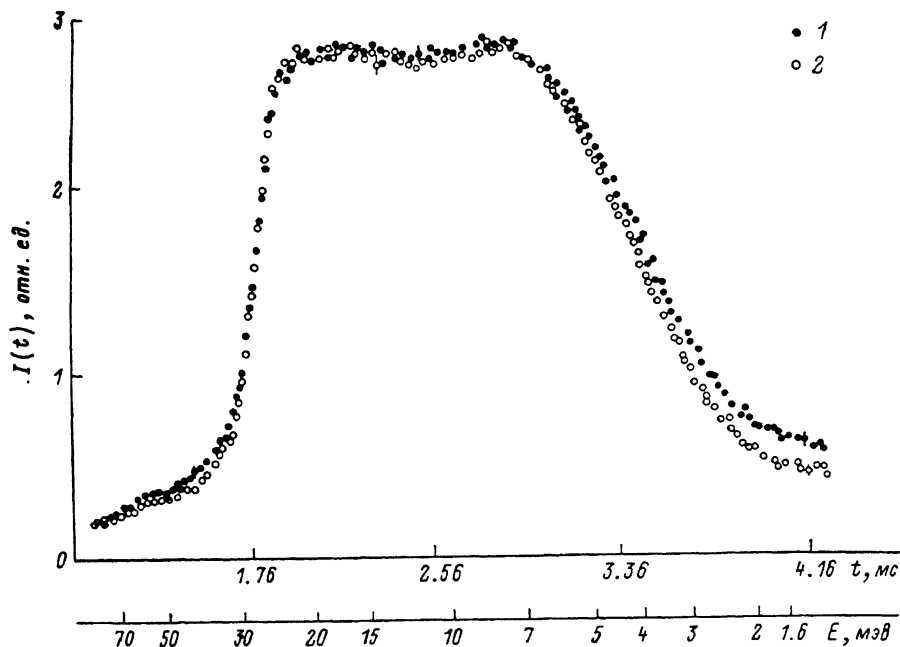


Рис. 1. Времяпролетные спектры рассеяния нейтронов $I(t)$ на металлическом стекле $Zr_{67}Cu_{33}$.

1 — свежеприготовленный образец; 2 — образец, подвергнутый термообработке (450 К, 1_{24} ч).

В то же время плотность колебательных состояний системы $Zr_{67}Cu_{33}$ имеет вид $g(E) = 0.67g_{Zr}(E) + 0.33g_{Cu}(E)$. Отсюда следует, что измеряемая функция $G(E)$ близка к функции $g(E)$ и отражает ее характерные особенности.

Основные результаты представлены на рис. 1—4. Времяпролетные спектры нейтронов (рис. 1), рассеянных на стекле $Zr_{67}Cu_{33}$ для угла рассеяния 90° и температуры 300 К получены для образцов до и после термообработки. На рис. 2, а показаны соответствующие спектры $G_c(E)$ и $G_p(E)$. Они найдены в результате совместной обработки времяпролетных спектров для всех шести углов рассеяния. Рис. 2, б иллюстрирует в более крупном масштабе относительное изменение спектров за счет релаксации $\alpha(E) = (G_c(E) - G_p(E)) / G_p(E)$ в области низких и высоких частот. Заметим, что из-за энергетического размытия линии падающих нейтронов восстановленный колебательный спектр со стороны низких частот ограничен значением $E_{\min} \approx 1.5$ мэВ. На рис. 3 сведены кривые, характеризующие нетривиальную зависимость спектров от температуры. На рис. 4 приводятся в относительных единицах величины $I(T)$, которые задают температурное поведение интенсивности упругого рассеяния нейтронов. По определению, $I(T) = I_0 \exp(-2W)$, где I_0 — статическая амплитуда рассеяния, $2W$ — ФДВ. Фактор I_0 не зависит от T , а $2W$ зависит.

Из рис. 1 видно, что после термообработки сечение неупругого рассеяния существенным образом изменяется в низкочастотной области вблизи энергии 5 мэВ. Кроме того, заметным образом меняется величина сечения и в области энергий, лежащих за пределами однофононного спектра с граничной энергией $E_{\max} \approx 30$ мэВ. В интервале от ≈ 5 до ≈ 30 мэВ спектры до и после релаксации практически совпадают. Повторный цикл термообработки не вносит каких-либо изменений. Заметим, что в работе [9], где исследовалась система $Mg_{70}Zn_{30}$, была обнаружена перестройка $G(E)$ в результате термообработки только в интервале промежуточных частот. Она прогрессировала с увеличением длительности отжига. По характеру

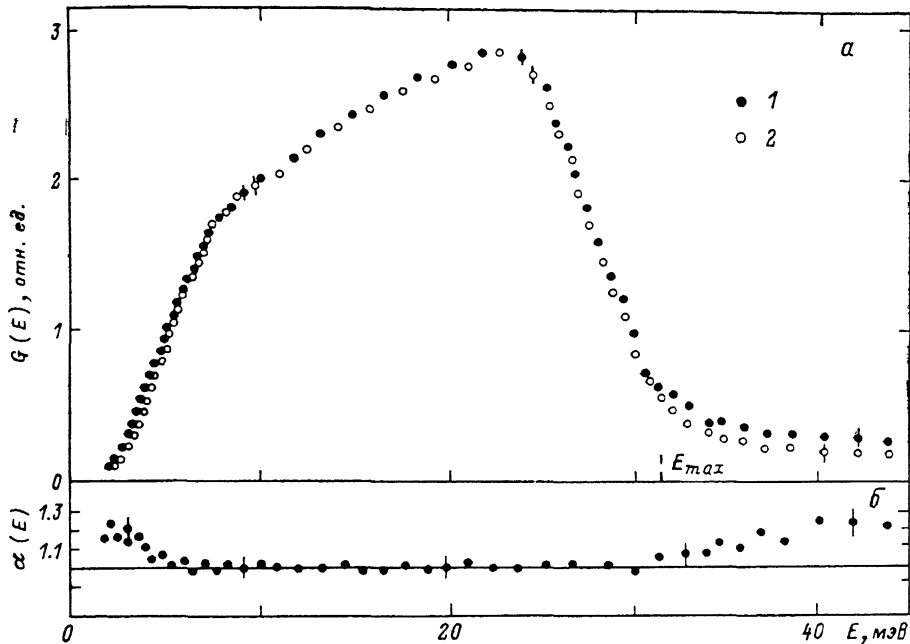


Рис. 2. Обобщенная плотность колебательных состояний металлического стекла $Zr_{67}Cu_{33}$, (300 К) (а) и относительное изменение обобщенной плотности колебательных состояний в результате релаксации (б).

1 — свежеприготовленный образец $G_c(E)$; 2 — образец, подвергнутый термообработке $G_p(E)$.

наблюдаемые изменения $G(E)$ в [9] сходны с имеющими место при переходе аморфное состояние — кристалл.

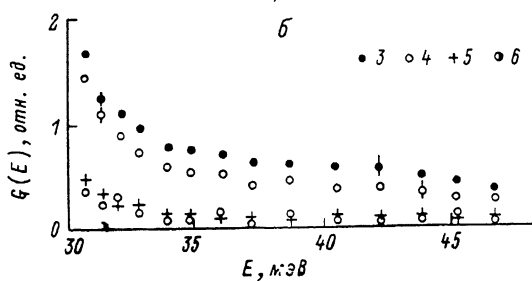
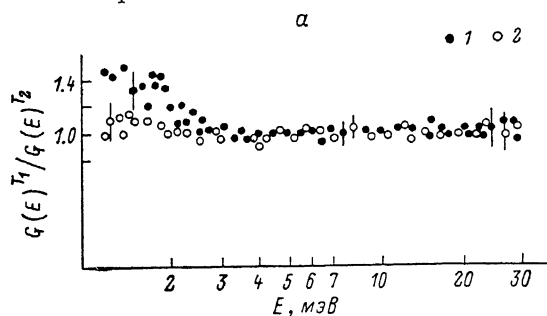
Рассмотрим экспериментальные данные по обобщенным колебательным спектрам $G(E)$ (рис. 2). Во-первых, анализ спектров показал, что свежеприготовленный образец обладает избыточной низкочастотной плотностью

состояний (рис. 2, б) и за счет ее интегральная величина $\int_{E_{\min}}^{E_{\max}} G(E) dE$

больше на $\approx 2\%$, чем в случае образца, подвергнутого термообработке. Этот результат нельзя объяснить влиянием эффектов, связанных с изменением объема и погрешностями при оценках роли когерентного рассеяния. Во-вторых, в гармоническом приближении восстановленный колебательный спектр, который пропорционален $(n(E)-1)^{-1} d^2\sigma/dE d\Omega$, должен не зависеть от T . Однако из рис. 3 видно, что спектр перестраивается при варьировании величины T . При этом, согласно рис. 3, а, с ростом T увеличивается число низкоэнергетических возбуждений. Подобная картина особенно четко прослеживается для свежеприготовленного образца при сопоставлении данных для $G_c(T_1=300\text{ К})$ и $G_c(T_2=135\text{ К})$. Отношение $G_p(T_1=300\text{ К})$ и $G_p(T_2=135\text{ К})$ после термообработки также отличается

от 1, но отклонение существенно меньше. Кроме того, при возрастании температуры изменяется и число состояний, принадлежащих высокоэнергетической части спектра (ВЧС) рассеяния нейтронов, лежащей выше границы колебательного спектра гармонической системы, т. е. при $E > E_{\max}$ (рис. 3, б). В основном интервале частот зависимость $G(E)$ от T весьма слабая.

Отметим, что возникновение ВЧС при $E > E_{\max}$ в обобщенном спектре нельзя приписать только влиянию двух- и



многофононных процессов рассеяния. Данная ВЧС содержит некоторую избыточную плотность. Как и для низкочастотной части, ее интегральная величина уменьшается после отжига.

Появление избыточной низкочастотной плотности состояний в спектре све-

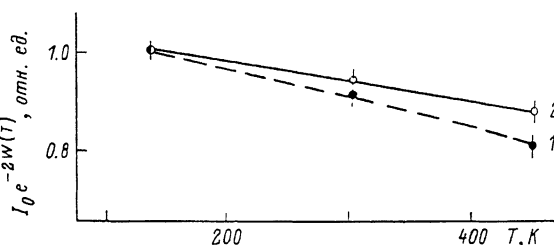
Рис. 3. Температурная зависимость обобщенной плотности колебательных состояний металлического стекла (а) и высокоэнергетическая часть спектра рассеяния нейтронов на металлическом стекле (б).

1, 3, 5 — свежеприготовленные образцы; 2, 4, 6 — образцы, подвергнутые термообработке. 3, 4 — $T=300$; 5, 6 — 135 К.

жеприготовленного образца $Zn_{67}Cu_{33}$ находит объяснение в рамках теоретических представлений о существовании в стеклах мягких локальных атомных конфигураций между кластерами. Как уже отмечалось, потенциалы атомов, принадлежащих мягким конфигурациям, являются сильно ангармоническими. Амплитуды колебаний атомов в ангармонических модах могут на порядок и более превышать амплитуды гармонических смещений. Поскольку неупругая часть сечения рассеяния нейтро-

Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности упругого рассеяния нейтронов на металлическом стекле $I(T)$.

1 — свежеприготовленный образец; 2 — образец, подвергнутый термообработке.



нов пропорциональна квадрату смещений атомов, то за счет большой амплитуды мягкие моды даже при относительно малой их концентрации (10^{-3} — 10^{-4}) проявляются в сечении рассеяния нейтронов и в обобщенном спектре в рассматриваемом конкретном случае при $1.5 < E < 5$ мэВ. При этом после релаксации доля атомов, участвующих в ангармонических колебаниях, естественно уменьшается, что и проявляется в ослаблении интенсивности неупругого рассеяния при низких частотах. Затем ангармонические потенциалы мягких конфигураций должны перестраиваться при изменении температуры. Принято считать, что мера ангармоничности колебаний возрастает при росте температуры [12]. Поэтому результаты по зависимости низкочастотной части $G(E)$ от T укладываются в обсуждаемую схему. Что касается ВЧС $G(E)$ и ее температурного поведения,

то они связаны с проявлением ангармонизма, по-видимому, в колебаниях атомов, принадлежащих кластерам. В такой ситуации

$$G(E) \sim \sum_{\lambda} \frac{\Gamma_{\lambda}(\omega)}{(\omega - \omega_{\lambda})^2 + \Gamma_{\lambda}^2(\omega)},$$

где $\Gamma_{\lambda} = 1/\tau_{\lambda}$ — затухание фононной моды с частотой ω_{λ} . В случае ангармонического механизма рассеяния фононных мод $G(E)$ отлично от нуля вплоть до $2E_{\max}$. При этом уменьшение в ходе релаксации числа мягких конфигураций увеличивает время жизни возбуждений фононного типа τ_{λ} , т. е. уменьшает Γ_{λ} . Вследствие этого интенсивность ВЧС падает (относительно роли ангармонических процессов в формировании ВЧС нейтронного сечения см. [13]).

На рис. 4, где представлены данные для интенсивности упругого рассеяния, обращает на себя внимание их специфическая температурная зависимость (в особенности для $I_a(T)$). Приблизительно выполняется соотношение $I \approx I_0(1 - 2W)$. Однако оказалось, что поведение I не описывается линейным температурным законом, который в рассматриваемом случае должен иметь место, если справедлива гармоническая модель. При этом в относительных единицах величина $2W$ для свежеприготовленного образца на 15—25 % больше, чем для образца, подвергнутого термообработке. Эти результаты также можно качественно объяснить в кластерной модели стекла, основываясь на идее существования сильно ангармонических областей. Напомним, что в общем случае для ангармонической системы фактор $2W$ выражается не только через средний квадрат атомных смещений $\langle u^2 \rangle$, но и содержит члены более высоких порядков по смещениям, которые пропорциональны ангармоническим силовым параметрам. В результате величина $2W$ должна в значительной степени возрасти. Кроме того, зависимость от T оказывается более сильной, чем линейная.

Процессы структурной релаксации влияют на колебательный спектр стекла $Zr_{67}Cu_{33}$ как в его низкочастотной области, так и в районе высокочастотной части спектра. В промежуточном интервале частот спектр перестраивается слабо. В результате релаксации уменьшается плотность специфических мягких мод, присущих свежеприготовленному образцу. Одновременно уменьшается и интенсивность ВЧС в сечении рассеяния. Изменения плотности колебательных состояний стабилизируются после определенной по длительности термообработки, т. е. металлическое стекло переходит в состояние «квазиравновесия». Отметим, что низкочастотная часть спектра, ВЧС в сечении, а также ФДВ нестандартным образом зависят от температуры. Перечисленные экспериментальные результаты находят качественное объяснение в кластерной модели стекла с локальными сильно ангармоническими областями (буферными зонами между кластерами). Для выяснения общности полученных результатов и количественного сравнения с теоретическими моделями необходимы дальнейшие исследования. Мы считаем, что параллельно с изучением динамических свойств следует рассматривать и изменения в электронном спектре. Принято полагать, что в локальных сильно ангармонических областях могут иметь место процессы автолокализации электронных пар, влияющих на эффективную плотность состояний в зоне проводимости. Представляется заманчивым при изучении процессов релаксации в стеклах выявить связь между мерой проявления ангармонизма и процессами автолокализации электронов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Klinger M. I. // Physics Reports. 1988. V. 165. N 5—6. P. 397.
- [2] Бакай А. С. Поликластерные аморфные тела. М., 1987. С. 195.
- [3] Suck J.-B., Rudin H., Güntherodt H.-J. e. a. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1980. V. 13. P. L167.
- [4] Suck J.-B., Rudin H., Güntherodt H.-J. e. a. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1981. V. 14. P. 2305—2308.

- [5] Панова Г. Х., Черноплеков Н. А., Шипов А. А., Савельев Б. И., Хланкин П. Н. // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. № 3. С. 1012—1015.
- [6] Сырых Г. Ф., Землянов М. Г., Черноплеков Н. А. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 42. № 4. С. 176—179.
- [7] Esquinasi P., de la Crus M. E., Ridner A., de la Crus F. // Sol. St. Comm. 1982. V. 44. N 6. P. 941—944.
- [8] Ravex A., Iasjanias J. G., Bethoux O. // Sol. St. Comm. 1981. V. 40. P. 853—859.
- [9] Suck J.-B., Rudin H., Güntherodt H. J. // J. Non-Cryst. Sol. 1984. V. 61—62. P. 295—302.
- [10] Землянов М. Г., Головин А. Е., Миронов С. П., Сырых Г. Ф., Черноплеков Н. А., Шильштейн Ю. Л. // ПТЭ. 1973. № 5. С. 34—38.
- [11] Garoche P., Caluagac Y., Cheng U., Veyssic J. J. // J. Phys. F: Metal Physics. 1982. V. 12. P. 2783—2796.
- [12] Cowley R. A. // Adv. Phys. 1964. V. 12. P. 421—428.
- [13] Каган Ю. М., Жернов А. П. // ЖЭТФ. 1964. Т. 47. № 5 (11). С. 1997—1999.

Институт атомной энергии им. И. В. Курчатова
Москва

Поступило в Редакцию
19 февраля 1990 г.