

# Дислокационная аморфизация кристаллов под давлением

П. Н. Тимонин<sup>1)</sup>

НИИ физики Ростовского госуниверситета, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

Поступила в редакцию 21 марта 2002 г.

После переработки 23 мая 2002 г.

В модели упруго-изотропного кристалла показано, что при больших давлениях энергетически выгодно образование плоских слоев, состоящих из скоплений кольцевых краевых дислокаций, если сдвиговый модуль упругости кристалла много меньше объемного. С ростом давления происходит уменьшение радиуса дислокаций, что может приводить к разрушению кристаллической структуры.

PACS: 62.50.+p, 64.70.-p

Разрушение кристаллической структуры (аморфизация) под действием достаточно большого гидростатического давления (1–100 ГПа) наблюдается во многих кристаллах, см. обзоры [1, 2], однако физические причины этого явления остаются во многом неясными. Предложен целый ряд механизмов аморфизации – механическая неустойчивость кристалла [3, 4], химический распад [5], структурные ограничения упаковки молекулярных комплексов [6]. Наиболее популярным объяснением аморфизации под давлением является предположение о наличии структурного фазового перехода первого рода при некотором давлении, так что в кристалле появляются зародыши новой фазы, росту которых препятствует замедленная кинетика сжатого кристалла [1]. Предполагается, что появляющаяся в результате аморфная фаза представляет собой хаотическую смесь мезоскопических кластеров двух устойчивых кристаллических фаз.

Характерной особенностью существующих подходов к объяснению аморфизации является их качественный характер, не позволяющий, в большинстве случаев, сделать количественные предсказания относительно свойств аморфной фазы. Поэтому теоретические исследования аморфизации сводятся, в основном, к численному моделированию молекулярной динамики или динамики кристаллов при высоких давлениях, см., например, [1, 7, 8].

Другим недостатком большинства предложенных механизмов аморфизации является их неспецифичность для сжатого кристалла. Так, механическая неустойчивость может иметь место и при изменении температуры, что приводит к обычным структурным переходам, а двухфазные состояния с замедленной кинетикой могут наблюдаться и при охлаж-

дении в области низкотемпературных структурных переходов. К тому же, во многих кристаллах, испытывающих переход в аморфное состояние, не выявлено существование более плотной кристаллической модификации при высоких давлениях. Поэтому представляет интерес рассмотрение других механизмов аморфизации, не связанных с наличием структурных переходов и свойственных именно сжатому кристаллу.

Несомненным представляется то, что аморфизация связана с необходимостью уменьшить объем и, тем самым, понизить энергию взаимодействия кристалла с внешним давлением [2]. При отсутствии более плотной кристаллической фазы кристалл может уменьшить объем, создавая дефекты структуры, что может быть энергетически выгоднее однородного сжатия. Например, в упруго-изотропном кристалле с объемным модулем упругости  $K$ , много большим сдвигового модуля  $\mu$ , однородное гидростатическое сжатие может быть менее выгодным, чем сжатие в результате образования дислокаций, энергия которых определяется модулем  $\mu$ .

То, что кристалл может сжиматься с помощью рождения дислокаций, было наглядно показано в численных экспериментах по ударному сжатию меди [8]. Было обнаружено появление на начальной стадии дислокационных петель, число которых быстро растет, так что они, сливаясь, приводят к полному разрушению кристаллического порядка. По-видимому, кристалл с плотным распределением дислокаций является промежуточным состоянием на пути к аморфной фазе.

Такую промежуточную фазу дислокационного сжатия нетрудно описать в модели упруго-изотропного кристалла. Согласно [9], смещения атомов, вызываемые плоской дислокационной пет-

<sup>1)</sup>e-mail: timonin@icomm.ru

лей на расстояниях, много больших ее размеров, определяются формулой

$$u_i(\mathbf{r}) = -d_{jk}\partial_j G_{ik}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

$$d_{jk} = c_{jklm}n_l b_m S$$

где  $S$  – площадь петли,  $\mathbf{n}$  – вектор нормали к ее поверхности,  $\mathbf{b}$  – вектор Бюргерса,  $G_{ik}$  – функция Грина уравнений теории упругости,  $c_{jklm}$  – тензор упругих модулей.

Так как  $G_{ik} \propto r^{-1}$ , то смещения (1) подобны полю электрического заряда, поэтому плотный плоский слой дислокационных петель будет создавать постоянное смещение атомов в своей окрестности. Действительно, для смещений, порожденных таким слоем, получим

$$\begin{aligned} u_i(\mathbf{r}) &= -\partial_j \int_{|z|<l/2} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') d_{jk}(\mathbf{r}') G_{ik}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \approx \\ &\approx -\rho \langle d_{jk} \rangle \partial_j \int_{|z|<l/2} d\mathbf{r}' G_{ik}(\mathbf{r}-\mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь мы положили постоянной плотность числа дислокаций  $\rho(\mathbf{r}) = \text{const}$  и пренебрегли флуктуациями тензора  $d_{jk}$ , заменив его средним по объему значением  $\langle d_{jk} \rangle$ ,

$$\langle d_{jk} \rangle = c_{jklm} \langle S n_l b_m \rangle.$$

Если размер слоя  $D$  велик по сравнению с его толщиной,  $D \gg l$ , то, полагая  $S = \text{const}$ , получим из (2) при  $l/2 < |z| \ll D$

$$\begin{aligned} u_i(\mathbf{r}) &= \frac{S\rho l}{2} \times \\ &\times \left( \delta_{i,z} \frac{\sigma \langle n_j b_j \rangle - \langle n_z b_z \rangle}{1-\sigma} + \langle n_i b_z \rangle + \langle n_z b_i \rangle \right) \text{sign}(z), \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\sigma = \frac{1}{2}[(3K - 2\mu)/(3K + \mu)]$  – коэффициент Пуассона.

Таким образом, образование слоя дислокационных петель приводит к однородному (с точностью до случайных флуктуаций) смещению атомов в прилегающих к нему областях кристалла. При этом существенно деформируется лишь слой с дислокациями, так что затраченная в этом процессе энергия определяется энергией дислокаций. В зависимости от знака коэффициента перед  $\text{sign}(z)$  в (3) это выражение описывает сжатие или растяжение кристалла. Наибольшее сжатие имеет место в случае чисто краевых дислокаций с  $\mathbf{b} = -n\mathbf{b}$  и  $\mathbf{n}$ , параллельным оси  $z$ . Здесь

мы, однако, рассмотрим изотропное распределение их ориентаций (и  $b = \text{const}$ ), когда

$$\langle b_j n_k \rangle = b\delta_{j,k}/3.$$

В этом случае средняя энергия взаимодействия дислокаций равна нулю. Действительно, для средней плотности энергии взаимодействия получим

$$\begin{aligned} W_{\text{int}} &= - \left( \frac{\rho^2}{2V} \right) \langle d_{ij} \rangle \langle d_{kl} \rangle \times \\ &\times \int_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|>b} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \partial_i \partial_k G_{jl}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \propto \\ &\propto \int_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|>b} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Delta |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^{-1} = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Для изотропного распределения ориентаций краевых дислокаций выражение (3) приобретает вид

$$u_i(\mathbf{r}) = -\frac{Sb\rho l(1+\sigma)}{6(1-\sigma)} \delta_{i,z} \text{sign}(z). \quad (5)$$

Рассмотрим одноосное сжатие кристалла под действием давления  $p$  вдоль оси  $z$ , происходящее с образованием слоев таких краевых дислокаций. Плотность энергии кристалла, содержащего серию дислокационных слоев толщиной  $l$ , находящихся на расстоянии  $l'$ , имеет вид

$$W = (\rho l U_d + l W_{\text{int}} - 2|u_z|p)/(l+l'). \quad (6)$$

Здесь  $U_d$  – собственная энергия одиночной дислокации,  $W_{\text{int}} = 0$  согласно (4), а  $u_z$  определяется формулой (5).

В случае кольцевых дислокаций радиуса  $R$  [9]

$$U_d = \frac{\mu b^2 R}{2(1-\sigma)} \ln \frac{R}{b}, \quad (7)$$

так что, оценивая максимальную плотность числа хаотически ориентированных дислокаций как  $(2R)^{-3}$ , из (4)–(7) получим

$$W = \frac{l}{l+l'} \frac{\mu}{16(1-\sigma)} \left( \frac{b^2}{R^2} \ln \frac{R}{b} - \frac{2bp}{Rp_0} \right), \quad (8)$$

$$p_0 \equiv 3\mu/\pi(1+\sigma).$$

Область применимости (8) ограничена условиями, при которых справедливы формулы (1), (3) и (7), то есть  $D \gg (l, l') \gg R \gg b$ .  $W$  имеет наименьшее значение для дислокаций с радиусом, удовлетворяющим соотношению

$$\frac{b}{R} \ln \frac{R}{\sqrt{eb}} = \frac{p}{p_0}. \quad (9)$$

При  $p \ll p_0$  существует решение этого уравнения  $R \gg b$ :

$$R \approx \frac{bp_0}{p} \ln \frac{p_0}{\sqrt{ep}}, \quad (10)$$

и соответствующее этому  $R$  значение  $W$  имеет вид

$$W \approx -\frac{l}{l+l'} \frac{\mu}{16(1-\sigma)} \frac{p^2}{p_0^2 \ln \frac{p_0}{\sqrt{ep}}} = -\frac{l}{l+l'} \frac{\alpha p^2}{2E \ln \frac{p_0}{\sqrt{ep}}},$$

$$\alpha \equiv \frac{\pi^2 (1+\sigma)^3}{36(1-\sigma)},$$

$E$  – модуль Юнга. Сравнивая полученное значение  $W$  при  $l' \ll l$  с плотностью энергии однородно сжатого кристалла  $W_0 = -p^2/2E$ , находим, что дислокационное сжатие более выгодно при  $p > p_c$ ,

$$p_c = p_0 e^{-\alpha-1/2}.$$

Критическое давление удовлетворяет условию  $p_c \ll p_0$ , если  $\alpha$  близко к своему максимальному значению

$$\alpha_c = \frac{3\pi^2}{16} \approx 1.85,$$

которое достигается при  $\mu \ll K$ ,  $\sigma = 1/2$ . Таким образом, в кристаллах с  $\mu \ll K$  возможно образование дислокационных слоев при давлении, большем

$$p_c = p_0 e^{-\alpha_c-1/2} \approx 0.1p_0 \approx 0.06\mu.$$

При типичных  $\mu \approx 10-100$  ГПа,  $p_c$  имеет порядок 1–10 ГПа, что близко к экспериментальным значениям [1, 2]. При этом средний радиус образующих слоев дислокаций, см. (9),

$$R_c = \alpha_c e^{\alpha_c+1/2} b \approx 20b.$$

Макроскопическая деформация в дислокационной фазе

$$\varepsilon_{zz} = -2|u_z|/(l+l') \approx -\frac{\pi b}{8R} = -\frac{\pi}{8} \frac{p}{p_0 \ln \frac{p_0}{\sqrt{ep}}}$$

совпадает при  $p = p_c$  с однородной деформацией  $-p_c/E \approx -0.02$ , так что объем непрерывен в точке образования дислокационных слоев.

Можно ввести эффективный модуль Юнга для дислокационной фазы

$$E_a \equiv -p/\varepsilon_{zz} = \frac{E}{\alpha_c} \ln \frac{p_0}{\sqrt{ep}},$$

он равен  $E$  при  $p = p_c$  и убывает с ростом давления. Последнее означает, что дислокационная фаза имеет

большую плотность и меньшую энергию, чем однородно сжатый кристалл при том же давлении.

С ростом давления происходит также монотонное уменьшение равновесного радиуса дислокаций вплоть до критического давления

$$p_a = e^{-3/2} p_0 \approx 0.22p_0 \approx 0.13\mu,$$

при котором

$$R = e^{3/2} b \approx 4.5b$$

При  $p > p_a$  уравнение (10) уже не имеет решения и минимум  $W$  имеет место лишь при  $R = 0$ . Таким образом, при  $p > p_a$  неоднородные слои уже не могут быть описаны как скопление дислокаций и естественно предположить, что они становятся аморфными. В самом деле, так как в рассматриваемом распределении дислокаций расстояния между их центрами порядка  $R$ , то при  $R$  порядка  $b$  практически все узлы кристалла оказываются близкими к ядрам дислокаций и испытывают случайные неоднородные смещения, сравнимые с постоянной решетки. Кажется весьма вероятным, что такие сильные неоднородности полностью разрушат дальний кристаллический порядок. При этом аморфная фаза высокого давления будет качественно отличаться от стекловидных фаз, образующихся в переохлажденных жидкостях, у которых меньше плотность и больше энергия, чем у кристалла [2].

Реализация рассмотренного механизма аморфизации в реальных кристаллах с упругой анизотропией представляется довольно вероятной, поскольку и в этом случае плоские слои дислокаций будут вызывать однородные в среднем смещения и дислокационное сжатие может быть выгодно при высоких давлениях, по крайней мере, когда анизотропия не слишком велика, так что  $W_{int} < \rho U_d$ .

Образование плоских слоев аморфной фазы при одноосной ударной нагрузке и при медленном гидростатическом сжатии наблюдалось во многих кристаллах при давлениях 5–20 ГПа: кварце [1, 10, 11], берлините ( $AlPO_4$ ) [11], [12], файалите ( $Fe_2SiO_4$ ) [13], форстерите ( $Mg_2SiO_4$ ) [2], [13]. Вполне возможно, что наблюдаемые аморфные слои образуются в результате эволюции образующихся скоплений дислокаций. Особенно велика вероятность реализации рассмотренного здесь механизма в кварце, где модули  $c_{33}$  и  $c_{11}$  в несколько раз больше сдвиговых модулей  $c_{44}$  и  $c_{66}$  при  $p > 12$  ГПа [4].

Очевидно, что рассмотренная здесь промежуточная дислокационная фаза не является единственной энергетически выгодной при больших давлениях.

Возможно образование слоев из различных типов и форм дислокационных петель с различными распределениями  $S$ ,  $b$  и ориентаций, с различными значениями  $l/l'$ . Обладая разными энергиями, такие состояния будут отделены от однородного состояния и разными энергетическими барьерами, представляющими собой сумму энергий рождающихся дислокаций. При этом вероятность реализации различных фаз в течение экспериментально доступных времен будет существенно зависеть от величины этих барьеров, а также от наличия в кристалле дефектов, которые могут служить источниками дислокаций.

Работа выполнена при поддержке Швейцарского фонда научных исследований, проект SCOPE # 2000-7SUPJO62362.

---

1. S. M. Sharma and S. M. Sikka, *Progress Mat. Science* **40**, 1 (1996).

2. P. Richet and P. Gillet, *Eur. J. Mineral.* **9**, 907 (1997).  
 3. L. L. Boyer, *Phase Transitions* **5**, 1 (1990).  
 4. E. Gregoryanz, R. J. Hemley, H. K. Mao et al., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3117 (2000).  
 5. A. K. Arora, *Sol. St. Comm.* **115**, 665 (2000).  
 6. R. R. Winters, G. C. Serghiou, and W. S. Hammack, *Phys. Rev.* **B46**, 2792 (1992).  
 7. N. Binggeli and J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2220 (1992).  
 8. J. Schiotz, T. Leffers, and B. N. Singh, Preprint cond-mat/0008336 (2000).  
 9. J. P. Hirth and J. Lothe, *Theory of Dislocations*, McGraw-Hill, New York, 1968.  
 10. K. J. Kingma, C. Meade, H. K. Mao et al., *Science* **259**, 666 (1993).  
 11. P. Cordier, J. C. Doukhan, and J. Peyronneau, *Phys. Chem. Minerals* **20**, 176 (1993).  
 12. P. Cordier, A. J. Gratz, J. C. Doukhan et al., *Phys. Chem. Minerals* **21**, 133 (1993).  
 13. F. Guyot and B. Reynard, *Chem. Geol.* **96**, 411 (1992).