

УДК 539.1

В.Л.УЛЬЯНОВ, А.А.БОТАКИ, А.А.ГУРЧЕНОК, Э.В.ПОЗДЕЕВА

ФИЗИЧЕСКАЯ АКУСТИКА ИОННЫХ И КЕРАМИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Приведены результаты экспериментальных исследований упругих и неупругих свойств ионных кристаллических диэлектриков со структурой NaCl и керамических диэлектриков при тепловых, радиационных воздействиях и всестороннем сжатии. Показано изменение акустических характеристик диэлектриков под действием этих факторов. Рассмотрены теоретические модели для оценки упругих и неупругих свойств кристаллических диэлектриков.

Введение

Среди большого класса кристаллических диэлектриков особый интерес представляет изучение ионных (в частности, монокристаллов галогенидов щелочных металлов) и керамических диэлектриков. Это прежде всего объясняется тем, что они служат идеальными объектами для построения и проверки различных теорий дислокационной неупругости (как соединения с низким барьером Пайерлса) и являются модельными объектами в радиационном материаловедении. Для ионных кристаллов (в области механических напряжений, меньших предела текучести $\sigma \leq \sigma_m$) исследования акустических свойств определяются проблемами динамического поведения дислокаций и взаимодействия их с различными барьерами и физической акустики анизотропных кристаллов.

На кафедре общей физики ТПУ исследования упругих и акустических свойств диэлектриков начали проводиться с 1960 г. Обзор результатов данных исследований за период 1960–1980 гг. опубликован в [1].

В настоящей работе дан обзор основных результатов исследований упругих и неупругих свойств ионных (с решеткой типа NaCl) и керамических (высокоглиноземистых, глиноземистых и стеатитовых) диэлектриков при тепловых, радиационных воздействиях и всестороннем сжатии, полученных авторами за период с 1981–1999 гг.

Исследования модулей упругости ионных диэлектриков

Были проведены экспериментальные исследования модулей упругости C_{ik} монокристаллов галогенидов натрия и калия при гидростатическом сжатии с использованием эхо-метода. Установлено, что с увеличением давления модули упругости C_{11} и C_{12} монотонно возрастают, тогда как C_{44} для монокристаллов NaCl, NaBr возрастают, а для NaI, KCl, KBr, KI убывают. Причем скорость изменения с давлением у C_{11} и C_{12} больше, чем у C_{44} . Зависимости модулей упругости от давления близки к линейным. Оценка величин модулей Юнга и сдвига в кристаллографических направлениях [100], [110], [111] по данным $C_{ik}(p)$ для исследованных кристаллов приводит к соотношениям $E_{100} > E_{110} > E_{111}$ и $G_{100} < G_{110} < G_{111}$ при любом давлении до 0,1 ГПа. Коэффициенты $\Delta_c = C_{44} - C_{12}$, характеризующие отклонение от соотношения Коши, для исследованных монокристаллов возрастают (по абсолютной величине) с ростом давления. Следовательно, при всестороннем сжатии возрастает роль нецентральных взаимодействий ионов с решеткой типа NaCl. Фактор упругой анизотропии для монокристаллов галогенидов натрия и калия монотонно возрастает с ростом давления, оставаясь меньше 1: с ростом давления анизотропия упругих свойств исследованных кристаллов возрастает.

Для теоретического описания экспериментальных результатов $C_{ik}(p)$ применялись модель поляризуемых ионов и различные аппроксимации короткодействующих сил отталкивания. Были выполнены расчеты модулей упругости деформированных всесторонним сжатием 16 монокристаллов галогенидов щелочных металлов по модели решетки с деформируемыми ионами, используя экспоненциальную и степенную аппроксимации. На основании результатов расчетов $C_{ik}(p)$ были сделаны следующие выводы:

1. Модули упругости C_{11} и C_{12} при сжатии возрастают, тогда как C_{44} уменьшаются. Уменьшение C_{44} при сжатии говорит о том, что у кристаллов уменьшается сопротивление по отношению к деформации сдвига. Решетка теряет устойчивость вследствие потери сопротивления сдвиговым деформациям.

2. В области малых деформаций всестороннего сжатия использование экспоненциальной и степенной аппроксимаций короткодействующих сил приводит к практически совпадающим результатам расчета $C_{ik}(p)$. В области больших деформаций сжатия расхождение между вычисленными в разных аппроксимациях короткодействующих сил значениями модулей упругости может достигать 15–20%. Следовательно, при использовании различных моделей решетки для описания упругих свойств нагруженных кристаллов необходимо обращать внимание на выбор потенциала короткодействующих сил.

3. Фактор упругой анизотропии A с увеличением деформации сжатия для всех монокристаллов галогенидов щелочных металлов уменьшается и, следовательно, эти соединения становятся более анизотропными. Однако для галогенидов лития увеличение деформации всестороннего сжатия приводит к тому, что фактор упругой анизотропии A становится меньше единицы: при всестороннем сжатии эти анизотропные соединения можно перевести в состояние упругой изотропии с $A = 1$. Для галогенидов натрия, калия и рубидия (при $T < 300$ К) всегда $A < 1$.

С использованием приведенных выше данных $C_{ik}(p)$ были найдены зависимости модулей Юнга E_{100} , E_{110} , E_{111} и сдвига G_{110} , G_{111} от давления в двух аппроксимациях короткодействующих сил для 16 монокристаллов галогенидов щелочных металлов при $T = 300$ и 4,2 К. Для галогенидов лития, у которых в определенной области давлений фактор упругой анизотропии $A > 1$, соотношения между модулями Юнга и сдвига в указанных кристаллографических направлениях следующие: $E_{100} < E_{110} < E_{111}$ и $G_{100} > G_{110} > G_{111}$. В случае $A < 1$ $E_{100} > E_{110} > E_{111}$ и $G_{100} < G_{110} < G_{111}$. Таким образом, с увеличением давления у галогенидов лития возможен переход в состояние упругой изотропии при некотором давлении p_i , когда $A = 1$ и $E_{100} = E_{110} = E_{111}$, $G_{100} = G_{110} = G_{111}$. Установлено, что для LiF $p_i = 12,69$ ГПа, LiCl $p_i = 3,92$ ГПа, LiBr $p_i = 4,46$ ГПа. Для галогенидов натрия, калия и рубидия, у которых $A < 1$ в фазе B1 (со структурой решетки типа NaCl), имеют место соотношения для модулей Юнга вида $E_{100} > E_{110} > E_{111}$ и соотношения $G_{100} < G_{110} < G_{111}$. Однако скорости изменения этих модулей упругости с давлением в различных кристаллографических направлениях разные. В частности, модули Юнга E_{100} монотонно возрастают с давлением, модули Юнга E_{111} и сдвига G_{100} убывают при сжатии, а модули Юнга E_{110} и сдвига G_{110} , G_{111} возрастают при сжатии в области малых давлений и убывают в области давлений, близких к давлению полиморфного перехода из фазы B1 (со структурой типа NaCl) в фазу B2 (со структурой типа CsCl). Влияние всестороннего сжатия на модули Юнга сильнее, чем на модули сдвига для всех исследованных кристаллов галогенидов щелочных металлов.

Были построены указательные поверхности модулей Юнга и сдвига. Показано, что возрастание E и G с давлением для галогенидов лития во всех направлениях (но с различной скоростью) приводит к тому, что при $p > p_i$ изменяются направления максимального и минимального значений модулей Юнга и сдвига. Для галогенидов натрия, калия и рубидия бóльшим значениям модулей Юнга и сдвига соответствуют и бóльшие значения их производных по давлению. Если для галогенидов лития и натрия в плоскостях (001) и (011) модули E и G возрастают во всех направлениях, то для галогенидов калия и рубидия в этих плоскостях имеются направления, в которых модули Юнга и сдвига как возрастают, так и убывают при сжатии. Это приводит к тому, что в некоторых кристаллографических направлениях наблюдается пересечение указательных поверхностей модулей Юнга или сдвига.

Нами были проведены экспериментальные исследования (импульсным эхо-методом) скоростей распространения упругих волн в монокристаллах NaCl, NaBr, NaI, KCl, KBr, KI в кристаллографических направлениях [100] и [110] в области давлений до 10^8 Па при комнатной температуре. Для исследованных кристаллов скорости продольных упругих волн в [100] и [110] возрастают с давлением и имеют место соотношения $V_{l[100]} > V_{l[110]} > V_{l[111]} > V_{t[110]} > V_{t[100]}$.

Для неограниченного кристалла в зависимости от фактора упругой анизотропии A возможны следующие соотношения между скоростями продольных и поперечных упругих волн в направлениях [100], [110] и [111]: при $A > 1$ (например, для галогенидов лития в области давлений $0 < p < p_i$, где p_i – давление, соответствующее $A = 1$) $V_{l[100]} < V_{l[110]} < V_{l[111]}$, $V_{t[100]} > V_{t[111]} > V_{t[110]}$ и при $A < 1$ (например, для галогенидов лития в области $p > p_i$ и галогенидов натрия, калия и рубидия в области $0 < p < p_n$ – давление перехода из фазы B1 в фазу B2) $V_{l[100]} > V_{l[110]} > V_{l[111]}$, $V_{t[100]} < V_{t[111]} < V_{t[110]}$.

В произвольном направлении в кристалле распространяются квазипродольные и квазипоперечные упругие волны, и имеет место отклонение потока энергии упругой волны от волновой

нормали. Показано, что характер изменения теоретических и экспериментальных фазовых скоростей в плоскости (001) одинаковый, но для большинства кристаллов расчетные значения скоростей упругих волн в степенной аппроксимации короткодействующих сил превышают экспериментальные по всем направлениям. Наилучшее согласие с экспериментом наблюдается для фазовых скоростей нагруженных кристаллов, вычисленных в экспоненциальной аппроксимации короткодействующих сил. С ростом деформации всестороннего сжатия величина скорости квазипродольной волны возрастает во всех направлениях и увеличивается отклонение вектора поляризации этой волны от волновой нормали. Для галогенидов лития наблюдается изменение знака отклонения δ_i : при некоторой деформации всестороннего сжатия $x = x_i$ (соответствующего p_i) квазипродольная волна становится чисто продольной. С ростом радиуса аниона величина V_i уменьшается, а δ_i возрастает.

Для квазипоперечной волны наблюдается увеличение скорости в одних кристаллографических направлениях и уменьшение в других. Это приводит к тому, что в некоторых точках наблюдается пересечение кривых $V_i(x)$, полученных при разных значениях параметра всестороннего сжатия. Поэтому должны существовать такие направления φ_i в кристалле, в которых фазовая скорость квазипоперечной упругой волны не меняется в определенной области деформации всестороннего сжатия. Из решения нелинейного уравнения

$$\rho V_i^2(\varphi, x=1) - \rho x V_i^2(\varphi, x=0.95) = 0$$

по методу касательных Ньютона были найдены значения углов φ_i , определяющих такие направления. В частности, для галогенидов калия были получены следующие значения углов φ_i :

$$15^\circ 53' \text{ (KF); } 15^\circ 30' \text{ (KCl); } 15^\circ 35' \text{ (KBr); } 15^\circ 24' \text{ (KI).}$$

С помощью полученных значений углов было установлено, что в этой области деформаций изменения фазовой скорости квазипоперечной волны в исследованных соединениях не превышают $\pm 0,2\%$.

В цилиндрических стержнях (пространственно ограниченных средах) на низких частотах ($\omega d/V_i \ll 1$, где d – диаметр стержня; $d \leq 0,3\lambda$, λ – длина акустической волны) распространяются упругие волны, называемые нормальными. Скорости распространения нормальных волн продольного и крутильного типов могут быть найдены из решения уравнения Кристоффеля. Нами получены зависимости скоростей нормальных упругих волн продольного и крутильного типов от давления в соответствующих кристаллографических направлениях (ось цилиндрического стержня-образца, вырезанного из монокристалла, ориентирована в этом направлении) для монокристаллов галогенидов щелочных металлов. Для галогенидов лития имеют место соотношения типа $V_{[100]} < V_{[110]} < V_{[111]}$, $V_{[100]} > V_{[110]} > V_{[111]}$ при $0 < p < p_i$ (давление p_i соответствует $A = 1$) и $V_{[100]} > V_{[110]} > V_{[111]}$, $V_{[100]} < V_{[110]} < V_{[111]}$ при $p > p_i$. Для галогенидов натрия, калия и рубидия при любом давлении наблюдается: $V_{[100]} > V_{[110]} > V_{[111]}$ и $V_{[100]} < V_{[110]} < V_{[111]}$. Модель решетки с поляризуемыми ионами правильно описывает изменения скоростей нормальных волн обоих типов при всестороннем сжатии.

Исследования внутреннего трения в ионных диэлектриках

Были проведены экспериментальные исследования амплитудных зависимостей внутреннего трения (ВТ) $\delta(\epsilon_0)$ в необлученных монокристаллах NaCl, KCl, KBr в интервале температур 150–300 К. Результаты измерений $\delta(\epsilon_0)$ амплитудно-зависимого ВТ представлены на рис.1. В процессе экспериментальных исследований дислокационного ВТ в предварительно пластически деформированных монокристаллах с решеткой типа NaCl было установлено:

1. Амплитудно-независимое ВТ δ_i в пластически недеформированных кристаллах в интервале амплитуд $\epsilon_0 = 10^{-6} - 10^{-4}$ практически не зависит от ϵ_0 .

2. Предварительная пластическая деформация приводит к возникновению амплитудных зависимостей $\delta(\epsilon)$.

3. С течением времени затухание в исследуемых образцах уменьшается и критическая амплитуда $\epsilon_{кр}$, после которой появляется амплитудно-зависимое ВТ, смещается в сторону больших амплитуд ϵ_0 (последеформационное старение).

4. Тепловое воздействие (в области 150–300 К) практически не влияет на $\epsilon_{кр}$ (например, $\epsilon_{кр} = 1 \cdot 10^{-5}$ для KCl и $2 \cdot 10^{-5}$ для KBr).

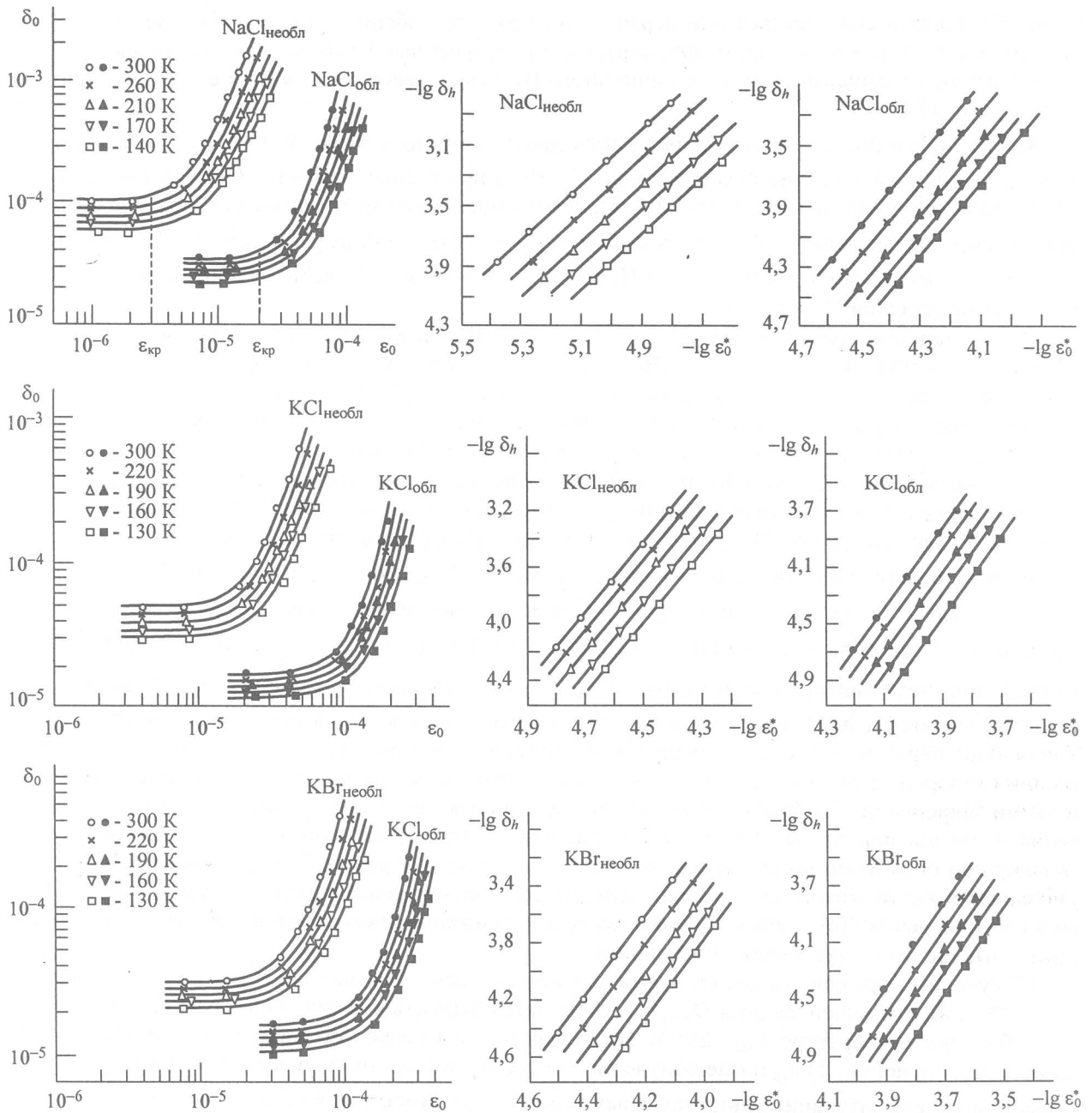


Рис. 1. Амплитудные зависимости внутреннего трения в необлученных и подвергнутых рентгеновскому облучению ионных монокристаллических диэлектриках

Было также установлено, что наблюдается совпадение кривых $\delta(\epsilon)$ в области амплитудно-зависимого ВТ (в пределах погрешности измерений) при последовательных увеличении и уменьшении амплитуды ϵ_0 . Поэтому, согласно [2], можно считать, что а) имеет место постоянство дислокационной структуры (в смысле отсутствия размножения дислокаций) при воздействии колебательной нагрузки с амплитудой напряжения ультразвуковых волн, меньших σ_m ; б) центры закрепления дислокаций неподвижны в течение времени измерения $\delta(\epsilon)$; в) в процессе измерения $\delta(\epsilon)$ анизотропные центры торможения не изменяют свою ориентацию относительно дислокационной линии; г) для анализа процесса отрыва дислокаций от точек их закрепления можно применять теории дислокационного гистерезисного ВТ, основанные на модели дислокационной струны [2].

На рис.1 представлены зависимости $\delta(\epsilon^*)$, построенные в логарифмическом масштабе, где $\epsilon^* = \epsilon_0 - \epsilon_{кр}$. Видно, что зависимости $\delta(\epsilon^*)$ являются степенными $\delta \approx (\epsilon^*)^n$. По теории гистерезисного ВТ В.Инденбома и В.Чернова [2], зависимости $\delta(\epsilon^*)$ при разных температурах в логарифмическом

масштабе должны совмещаться при переносе их вдоль оси абсцисс, что и наблюдается в наших экспериментах. Следовательно, можно считать, что полученные нами экспериментальные данные по амплитудным зависимостям дислокационного ВТ лучше всего согласуются с этой теорией гистерезисного ВТ.

Можно найти вид функции распределения дислокаций по длинам $N(L) \approx (L)^{-(n+4)}$ [2]. Параллельность линий (в логарифмическом масштабе $\delta(\epsilon^*)$) при разных температурах и одинаковый их наклон позволяют сказать о том, что $N(L)$ практически не изменяется с температурой. Экстраполяция зависимости энергии активации от амплитуды колебательной деформации $H(\epsilon^*)$ на нулевое значение ϵ^* дает значение энергии связи H_0 дислокации с закрепляющими ее центрами. Для исследованных кристаллов $H_0 \approx 0,5$ эВ.

Основное внимание в работах было уделено радиационному воздействию на дислокационное ВТ в монокристаллах NaCl, KCl и KBr. Пластически деформированные образцы подвергались рентгеновскому, гамма- и электронному облучению (условия облучения приведены ниже).

Облучение образцов рентгеновскими лучами осуществлялось на установке УРС-70 (катод медный, $U_a = 50$ кВ, $I_a = 10$ мА, время облучения $t_{\text{обл}} = 3$ ч) при температуре $T_{\text{обл}} = 295$ К. Результаты исследований дислокационного ВТ $\delta(\epsilon_0)$ приведены на рис. 1. Установлено, что $\epsilon_{\text{кр}}$ после радиационного воздействия смещается в сторону больших амплитуд при общем снижении ВТ (например, для необлученного NaCl $\epsilon_{\text{кр}} = 2,5 \cdot 10^{-6}$ и облученного рентгеновскими лучами $\epsilon_{\text{кр}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$). Относительное изменение после облучения $\Delta \epsilon_{\text{кр}} / \epsilon_{\text{кр}}^{\text{необл}}$ у NaCl больше, чем у KCl и KBr.

Установлено, что в координатах $\lg \delta - \lg \epsilon^*$ экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые линии. Поэтому можно считать, что зависимости $\delta = f(\epsilon^*)$ для облученных кристаллов с решеткой типа NaCl являются степенными $\delta = (\epsilon^*)^n$ и, следовательно, функция распределения дислокаций по длинам $N(L)$ имеет такой же вид (степенной), как и для необлученных кристаллов. Увеличение параметра n после радиационного воздействия можно связать с увеличением концентрации стопоров на дислокационной линии. Были оценены величины энергии связи дислокации с точками закрепления H_0 . Значения H_0 для исследованных кристаллов увеличиваются после облучения и это увеличение H_0 , по-видимому, связано с изменением типа стопора дислокации. Поскольку при облучении кристаллов наблюдалось совпадение кривых $\delta(\epsilon)$ в процессе увеличения-уменьшения ϵ_0 , то можно считать, что центры закрепления дислокаций неподвижны в течение времени измерения $\delta(\epsilon)$, а анизотропные центры торможения дислокаций не меняют свою ориентацию относительно дислокационных линий.

Облучение образцов гамма-квантами осуществлялось на установке ^{60}Co (энергия γ -кванта $E_\gamma = 1,25$ МэВ; поглощенная доза $D_{\text{полг}} = 1,7$ МДж/кг; мощность поглощенной дозы $P_{\text{полг}} = 29$ Вт/кг; $t_{\text{обл}} = 10$ ч) при температуре $T_{\text{обл}} = 295$ К. Наблюдаются те же закономерности $\delta(\epsilon)$, что и при рентгеновском облучении: 1) $\epsilon_{\text{кр}}$ после облучения смещается в сторону больших амплитуд при общем снижении уровня затухания ультразвуковых волн; 2) зависимости $\delta \approx (\epsilon^*)^n$ и $N(L) \approx L^{-(n+4)}$ – степенные; 3) величины n и H_0 после облучения возрастают.

Таким образом, вследствие воздействия ионизирующего облучения на монокристаллы NaCl, KCl и KBr происходит радиационно-стимулированная перестройка точечных дефектов как в ядре дислокации, так и в дислокационной атмосфере, приводящая к появлению новых (дополнительных) стопоров дислокации, а также к изменению их природы.

Было высказано предположение, что при рентгеновском и γ -облучении химически чистых кристаллов галогенидов натрия и калия в качестве центров торможения могут выступать межугельные молекулы галогена или их комплексы (особенно при больших поглощенных дозах облучения). В пользу этих центров торможения говорят и результаты исследования диэлектрических потерь, предела текучести, микротвердости облученных рентгеновскими лучами и γ -квантами кристаллов галогенидов натрия и калия [1, 2].

Исследования керамических диэлектриков

Использование керамических диэлектриков в устройствах, работающих на растяжение-сжатие и кручение, вызывает необходимость изучения их модулей Юнга и сдвига из кручения. Нами проведены измерения упругих характеристик керамических диэлектриков марок МК, ГБ-7, УФ-46,

СК-1 и СНЦ в интервале температур 100–300 К с помощью резонансного метода (химический и фазово-минералогический состав этих керамических диэлектриков приведен в [3, 4]). Установлено, что у всех керамических диэлектриков скорости упругих волн и модули упругости монотонно изменяются (убывают) с изменением (понижением) температуры. Такой характер изменения модулей упругости с температурой указывает на ослабление сил связи между структурными частями керамических диэлектриков.

Сопоставление с фазово-минералогическим составом керамик марок МК, ГБ-7 и УФ-46 позволило сделать вывод, что значения модулей упругости и скорости их изменения с температурой тем выше, чем больше содержание кристаллической фазы в этих материалах. Поскольку стеатитовые диэлектрики (СК-1, СНЦ) близки по химическому и фазовому составам, то сравнимы по величине и их модули упругости. Коэффициенты Пуассона при переходе от одного состава керамики к другому и тепловом воздействии изменяются незначительно и лежат в пределах 0,2–0,3. Отсутствие экстремумов на температурных зависимостях $V(T)$, $E(T)$ и $G(T)$ свидетельствует о том, что данные материалы не испытывают полиморфных превращений в интервале 100–300 К. Это согласуется с данными исследований температурных коэффициентов линейного расширения и рентгеноструктурного анализа изученных керамических диэлектриков.

Использование керамических материалов в атомной энергетике вызывает необходимость изучения их упругих свойств при радиационном воздействии. Были проведены исследования упругих характеристик керамических диэлектриков марок МК, ГБ-7, УФ-46, СК-1 и СНЦ, подвергнутых предварительному гамма-нейтронному облучению. Установлено: 1) модули Юнга и сдвига керамик всех марок после радиационного воздействия уменьшаются с повышением температуры; 2) линейные зависимости $E(T)$ и $G(T)$ имеют место и для облученных материалов. Облучение нейтронами приводит к уменьшению значений модулей упругости, не превышающему 9% (при флюенсе нейтронов $1,73 \cdot 10^{22}$ нейтр./м²) в области температур 100–300 К. При этом небольшие изменения E и G происходят в интервале флюенсов 0 – $1,20 \cdot 10^{19}$ нейтр./м², а при дальнейшем облучении скорость изменения E и G с флюенсом нейтронов уменьшается. Скорость изменения E и G уменьшается и с ростом содержания стеклофазы в керамике. Это связано с относительным изменением плотности кристалло- и стеклофаз в керамике при облучении. Наименьшие изменения модулей упругости вследствие облучения наблюдаются для керамик марок МК и ГБ-7 (с наибольшим содержанием в кристаллофазе Al_2O_3). Высказано предположение, что уменьшение модулей упругости после радиационного воздействия связано с ослаблением межионного взаимодействия в кристаллофазе, а также с уменьшением прочности межатомных связей по границам кристаллитов и на границах кристалло- и стеклофаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ботаки А.А., Воробьев А.А., Ульянов В.Л. Радиационная физика ионных кристаллов. – М.: Атомиздат, 1980. – 136 с.
2. Никаноров С.П., Кардашев Б.К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. – М.: Наука, 1985. – 250 с.
3. Костюков Н.С., Антонова Н.П., Зильберман М.И., Асеев Н.А. Радиационное электро-материаловедение. – М.: Атомиздат, 1979. – 224 с.
4. Костюков Н.С., Муминов М.И., Ким Ген Чан и др. Радиационные эффекты в керамических диэлектриках. – Ташкент: Фан, 1986. – 160 с.