

## Неупругое поведение монокристаллов гидрофталата калия при деформации ультразвуком

© М.В. Колдаева<sup>1</sup>, Г.В. Бушуева<sup>2</sup>, Г.М. Зиненкова<sup>2</sup>, Е.К. Наими<sup>3</sup>, Т.Н. Турская<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

E-mail: mkoldaeva@ns.crys.ras.ru

(Поступила в Редакцию 29 апреля 2015 г.  
В окончательной редакции 17 июня 2015 г.)

Исследовано влияние ультразвуковой деформации на неупругое поведение образцов монокристаллов гидрофталата калия с различной кристаллографической ориентацией при частотах  $\sim 10^5$  Hz. Показано, что неупругое поведение кристаллов гидрофталата калия в процессе деформации ультразвуком определяется не дислокационными механизмами. Установлено, что основной механизм, определяющий потери энергии механических колебаний в этих кристаллах, — механизм ионно-релаксационной поляризации. Найдены характерные времена релаксации данного процесса, составившие  $10^{-8}$ – $10^{-7}$  s.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 10-02-01099-а).

### 1. Введение

Интерес к кристаллам гидрофталата калия (ГФК) обусловлен тем, что они являются пьезоэлектриками, используются в качестве анализаторов в длинноволновой области рентгеновского спектра и монохроматоров в рентгеновской аппаратуре высокого разрешения, считаются перспективными для разработки различного рода акустооптических устройств (модуляторов света, рефлекторов, дефлекторов, оптических усилителей и стабилизаторов света), управляющих элементов адаптивной оптики.

Монокристаллы ГФК —  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  — относятся к ромбической сингонии (точечная группа симметрии  $mm2$ , пространственная группа  $Pca2_1$ ), имеют ионные, ковалентные, ван-дер-ваальсовы и водородные связи. Упругие, пьезоэлектрические и оптические свойства кристаллов ГФК проявляют заметную анизотропию [1], что обусловлено наличием у этих кристаллов полярной оси  $\langle 001 \rangle$  и плоскости спайности  $(010)$ .

Анизотропия механических свойств кристаллов ГФК исследовалась методами активной деформации, релаксации напряжений и микроиндентирования (см. работы [2–4] и ссылки в них). Все виды деформации этих кристаллов сопровождаются образованием трещин по плоскостям спайности. Активная деформация вдоль кристаллографических осей  $\langle 100 \rangle$  приводила либо к частичному (вблизи пуансонов), либо к полному („расслоение“ на тонкие пластинки по всей длине) разрушению образцов ГФК. Пластическое течение наблюдалось только в том случае, если плоскость спайности  $(010)$  составляла угол  $45^\circ$  с осью деформации [2]. Форма кривой деформации в этом случае была необычной: после затяжной площадки текучести отсутствовала стадия деформационного

упрочнения. Трактовка результатов испытаний кристаллов ГФК в режимах активной деформации и релаксации механических напряжений [2,3] сводилась к обсуждению движения дислокаций, имеющих плоскость скольжения  $(010)$ , совпадающую с плоскостью спайности, через лес дислокаций, пересекающих ее. С одной стороны, действительно, при росте кристаллов ГФК образуются дислокации разных типов (см., например, [5,6]), но плотность их невелика ( $10^2$ – $10^3$   $\text{cm}^{-2}$ ) [7]. С другой стороны, нами были выявлены некоторые дополнительные факты, не упомянутые в [2–4]. Так, в проходящем свете оптического микроскопа видно, что при индентировании  $X$ -среза кристаллов ГФК трещины около отпечатка также образуются [8]. Ранее считалось, что только индентирование плоскости спайности идет с трещинообразованием. Кроме того, как показали проведенные нами эксперименты, при активной деформации под углом  $45^\circ$  к плоскости спайности стадия упрочнения вообще не достигается: площадка текучести длится вплоть до разрушения кристалла на тонкие плоскопараллельные пластины. По-видимому, это течение не является пластическим, а движение и размножение дислокаций не основная причина неупругого поведения кристаллов ГФК при активной деформации. Таким образом, вопрос о пластичности кристаллов ГФК остается открытым.

В связи с этим представляет интерес изучение неупругих свойств кристаллов ГФК методами, позволяющими сравнивать получаемые результаты испытаний с аналогичными результатами для кристаллов, в которых неупругая деформация заведомо протекает при активном участии дислокаций, например для щелочно-галоидных кристаллов (ЩГК) [9]. В настоящей работе для этого использован метод ультразвуковой (УЗ) деформации при

частотах  $\sim 10^5$  Hz, хорошо и надежно апробированный и успешно применяемый для изучения движения дислокаций во многих кристаллах [10].

## 2. Исследованные образцы

Исследование неупругих свойств ГФК проводилось на монокристаллах, выращенных из водных растворов методом понижения температуры от 45 до 30°C. Образцы заданной кристаллографической ориентации вырезались с помощью нитяной пилы в форме прямоугольных стержней с квадратным сечением, грани образцов выводились полировкой на гладком увлажненном шелке.

Поскольку кристаллы ГФК являются пьезоэлектриками, важна ориентация полярной оси образца по отношению к оси деформации. Были приготовлены образцы четырех ориентаций, имевшие поперечную, продольную и смешанную поляризацию (табл. 1): в образце № 1 две параллельные боковые грани являлись плоскостями (001), продольная ось образца соответствовала направлению [100], плоскость спайности (010) была параллельна продольной оси образца; в образце № 2 две параллельные боковые грани являлись плоскостями (001), продольная ось образца располагалась в этой плоскости и составляла углы 45° с осями [100] и [010], при этом плоскость спайности также составляла угол 45° с продольной осью образца; в образце № 3 две параллельные боковые грани являлись плоскостями (100), продольная ось образца соответствовала направлению [001], плоскость спайности (010) была параллельна продольной оси образца; в образце № 4 две параллельные боковые грани являлись плоскостями (100), продольная ось образца располагалась в этой плоскости и составляла углы 45° с осями [001] и [010], плоскость спайности также составляла угол 45° с продольной осью образца.

Испытания проводились на двух-трех образцах каждой ориентации, их поведение было схожим. Представленные в настоящей работе результаты получены на одном из образцов избранной ориентации.

## 3. Методики проведения испытаний и обработки результатов

Для осуществления УЗ-деформации кристаллов ГФК использовался метод составного пьезоэлектрического вибратора (СПЭВ) [10]. Оптимальным для применения этого метода является диапазон частот 20–200 kHz. Метод СПЭВ выгодно отличается от других методов тем, что с его помощью можно получить в образце колебания практически одной моды. Резонансный способ возбуждения колебаний, используемый в методе СПЭВ, позволяет варьировать амплитуду относительной деформации в стоячей УЗ-волне в весьма широких пределах (от  $10^{-7}$  до  $10^{-3}$ ), т.е. от значений амплитуд, при которых практически не происходит необратимых изменений в системе структурных дефектов кристалла,

до значений, при которых может иметь место размножение дислокаций. Важно подчеркнуть, что деформация образцов ультразвуком и измерения осуществляются в ходе одного и того же эксперимента, что исключает неконтролируемые воздействия на образец. Кроме того, метод позволяет увидеть результат УЗ-воздействия при разных амплитудах на одном и том же образце.

Составной пьезоэлектрический вибратор представлял собой стержень, состоящий из пьезокварца и приклеенного к нему исследуемого образца. Акустический контакт между кварцем и образцом осуществлялся через промежуточный склеивающий слой. Вибратор закреплялся в вертикальном положении с помощью специальных проводящих зажимов, установленных в геометрических центрах напыленных серебром двух боковых сторон пьезокварца, перпендикулярных его электрической оси  $X$ . Для возбуждения чисто продольных колебаний, согласно [11], использовался кварц  $X$ -среза в форме прямоугольного стержня, вырезанного под углом  $\sim 18^\circ$  к механической оси  $Y$  при сохранении ориентации относительно электрической оси  $X$ . Модуль Юнга  $E$  образцов в направлении продольной оси (табл. 1) рассчитывался для каждой ориентации. Необходимые для расчета значения упругих постоянных брались из литературных данных [1,12].

Амплитуда относительной деформации образца в пучности стоячей УЗ-волны вычислялась по формуле

$$\varepsilon^0 = \frac{l_{Qu}}{l_S} \varepsilon_{Qu}^0, \quad (1)$$

где  $l_{Qu}$  и  $l_S$  — длины кварцевого стержня и образца соответственно;  $\varepsilon_{Qu}^0$  — амплитуда относительной деформации кварца, рассчитываемая по методу [13], которая прямо пропорциональна  $V_r$  — эффективному напряжению, снимаемому с измерительного сопротивления  $R_1 = 1.2 \text{ k}\Omega$  при резонансе (подробнее см. [10]);

$$l_{Qu}/l_S = \sqrt{\frac{E_{Qu}/\rho_{Qu}}{E/\rho}}; \quad (2)$$

$E_{Qu} = 69.2 \text{ GPa}$  — модуль Юнга 18-градусного кварца  $X$ -среза [11];  $\rho_{Qu} = 2.65 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ ,  $\rho = 1.64 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  — плотности кварца и кристалла ГФК соответственно [12]. Из выражений (1), (2) видно, что амплитуда деформации  $\varepsilon^0$  пропорциональна  $V_r$ .

За изменением состояния образцов в процессе испытаний следили *in situ* по вольтамперным характеристикам (ВАХ) составного вибратора — по зависимостям напряжения  $V_r$ , пропорционального току  $I$  в цепи вибратора, от напряжения  $V$ , подаваемого на обкладки пьезокварца. Тангенс угла наклона ВАХ к оси напряжений  $V$  пропорционален добротности  $Q$  СПЭВ [10]. При измерении ВАХ осуществлялись постоянный контроль и подстройка рабочей частоты подаваемого на кварц сигнала с тем, чтобы она совпадала с резонансной частотой системы  $f_r$ .

В процессе УЗ-деформации в образце возникают потери механической энергии, вызванные внутренним трением (ВТ), что приводит к ухудшению добротности системы и отклонению ВАХ от линейной зависимости. За меру ВТ принималась величина, обратная добротности составного вибратора  $Q^{-1}$ . Определяемое экспериментально значение  $Q^{-1}$  представляет собой средневзвешенную сумму обратных добротностей ненагруженного кварца  $Q_{Qu}^{-1}$  и исследуемого образца  $Q_S^{-1}$ . Применявшиеся в настоящей работе кристаллы кварца имели добротность не хуже  $2 \cdot 10^5$ , что при общем фоне ВТ  $\sim 10^{-4}$  позволяет считать, что именно образец вносит основной вклад в величину  $Q^{-1}$ . ВТ рассчитывалось по формуле [10]

$$Q^{-1} = 2 \frac{f_a - f_r}{f_r} \sqrt{\frac{V_a}{V_r}}, \quad (3)$$

где  $V_a$  и  $f_a$  — амплитуда напряжения на  $R_1$  и частота при антирезонансе соответственно.

УЗ-деформация оказывает, как правило, влияние и на упругие свойства образца, что сопровождается изменением эффективного модуля упругости (в нашем случае модуля Юнга). Отклонение модуля Юнга, вызванное УЗ-воздействием на реальную структуру кристалла, от модуля Юнга идеального кристалла принято называть дефектом модуля Юнга (ДМЮ) —  $\Delta E/E$ . ДМЮ, обусловленный неупругим поведением образца в процессе УЗ-воздействия, определяется, согласно [10], по изменению резонансной частоты составного вибратора  $\Delta f_r$  с ростом деформации относительно начального значения  $f_{r0}$ , измеренного при малой амплитуде входного напряжения  $V$ :

$$\frac{\Delta E}{E} = 2 \frac{\Delta f_r}{f_{r0}}, \quad (4)$$

где положено, что  $\Delta f_{Qu} = 0$  и  $f_{r0} \approx f_{Qu}$ . Независимо от природы действующего механизма диссипации энергии ДМЮ и ВТ связаны между собой универсальной функциональной зависимостью [14], поэтому, как и ВТ, ДМЮ является адекватной мерой неупругого поведения образца.

Погрешности определения величин  $Q^{-1}$ ,  $\Delta E/E$  и  $\varepsilon^0$  зависят от точности выполнения резонансных условий и погрешностей прямых измерений величин  $f_r$ ,  $f_a$ ,  $V_r$ ,  $V_a$ , определяемых классом точности соответствующих измерительных приборов. В наших экспериментах длина образцов подбиралась такой, чтобы резонансная частота системы кварц-образец отличалась от собственной частоты ненагруженного кварца не более чем на  $\pm 2$  kHz. С учетом всех факторов верхняя оценка результирующей погрешности измерений  $Q^{-1}$  составила 16%, а  $\Delta E/E$  — 10%. Максимальная погрешность определения амплитуды деформации образца  $\varepsilon^0$  с учетом приближенного выполнения резонансных условий равнялась 9%.

Все испытания проводились на основной резонансной частоте СПЭВ  $f_r \approx 80$ – $120$  kHz (в зависимости от исследуемого образца и используемого кварца) при комнатной температуре на воздухе в интервале амплитуд относительной деформации  $10^{-6}$ – $10^{-3}$ .

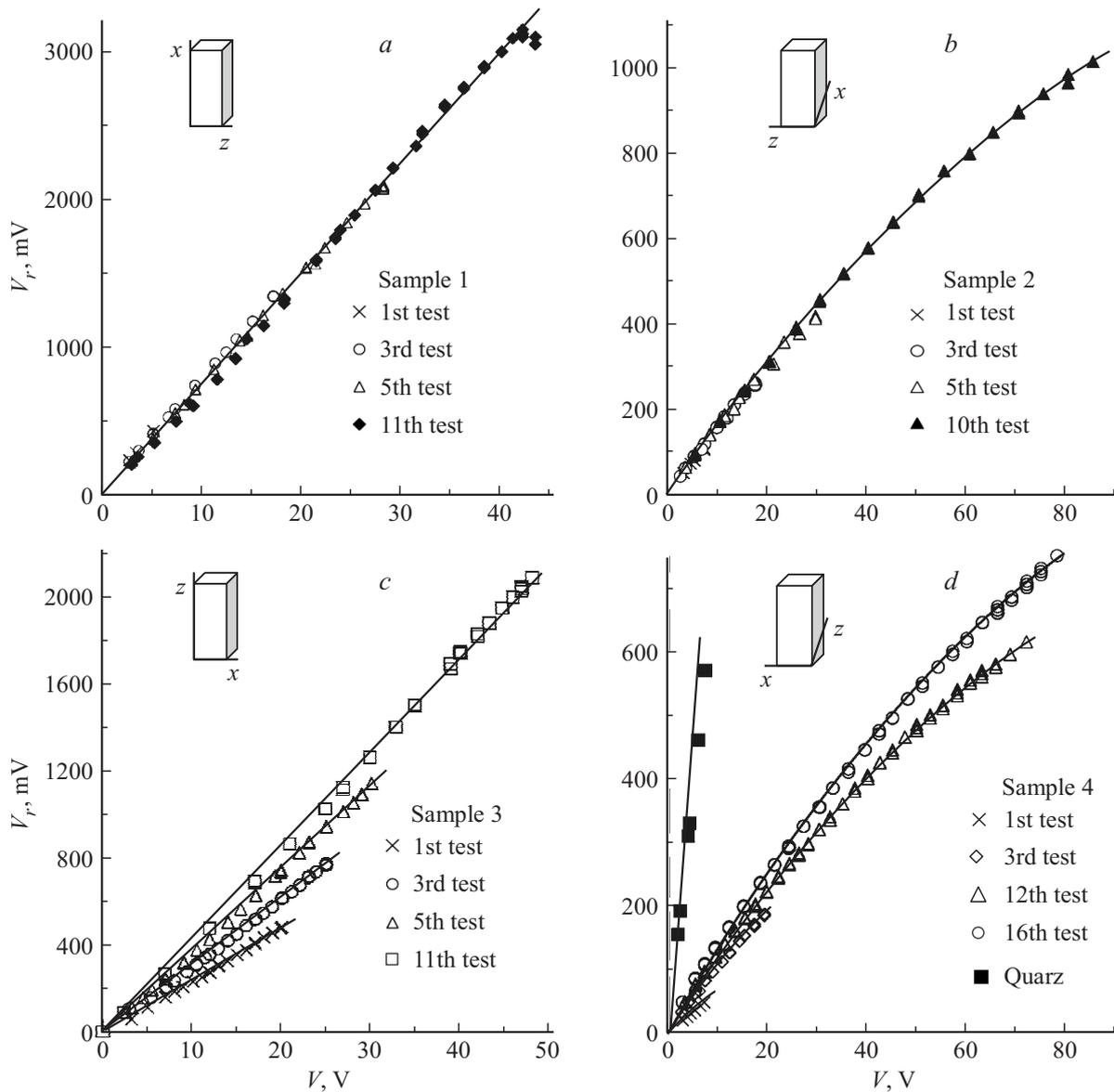
#### 4. Результаты ультразвукового испытания образцов ГФК и их интерпретация

На рис. 1 показаны ВАХ составного вибратора при многократных испытаниях образцов ГФК различных ориентаций. В каждом испытании напряжение  $V$  на обкладках пьезокварца нарастало медленно, его значение фиксировали не менее чем на 5 min в каждой точке. От испытания к испытанию постепенно увеличивалась максимальная амплитуда деформации образца. Такой режим нагружения позволяет избежать разрушения образца, кварца или места их склейки, что случается при резком повышении амплитуды деформации. Кроме того, небольшой шаг между точками в пределах одного испытания позволяет системе „отработать“ максимальный отклик на увеличенное воздействие практически немедленно. При большем шаге изменения амплитуды деформации на это требуется несколько минут.

Из сравнения кривых, приведенных на рис. 1, видно, что в процессе УЗ-обработки наклон ВАХ к оси напряжений  $V$  (а следовательно, добротность  $Q$ ) практически не меняется для образца № 1 (рис. 1, *a*) вплоть до амплитуд напряжения  $V \approx 40$  V ( $\varepsilon^0 \approx 1.2 \cdot 10^{-3}$ ), т.е. образец в этом случае ведет себя квазиупруго. При  $V > 40$  V наблюдается электрический пробой образца (см. далее), и его поведение становится существенно неупругим: на ВАХ (рис. 1, *a*) появляется характерный загиб. Начальный наклон ВАХ составного вибратора с образцом № 2 также практически не меняется от испытания к испытанию (рис. 1, *b*). ВАХ этого образца при  $V > 40$  V нелинейная, причем ее наклон к оси напряжений уменьшается с ростом  $V$ , что свидетельствует о росте затухания. Добротность СПЭВ с образцами № 3 (рис. 1, *c*) и 4 (рис. 1, *d*) возрастает от испытания к испытанию, т.е. УЗ-воздействие на эти образцы ГФК приводит к их упрочнению. Для сравнения на рис. 1, *d* приведена ВАХ одного из использованных в работе кристаллов кварца без образца, имевшего добротность  $2 \cdot 10^5$ . Для образца № 4 также характерна нелинейная зависимость  $V_r$  от  $V$ .

Сопоставление ВАХ, снятых в испытании с максимальной амплитудой деформации (рис. 2), показывает, что наименьшая добротность соответствует образцам № 2 и 4, в которых плоскость спайности ориентирована под углом  $45^\circ$  к продольной оси образца, когда фактор Шмида максимален. Для этих же образцов характерен и нелинейный характер ВАХ. Образцы № 1 и 3 имеют линейные ВАХ (рис. 2) независимо от типа поляризации. Таким образом, положение плоскости спайности относительно оси деформации определяет характер ВАХ.

Рост наклона ВАХ (и соответственно добротности  $Q$ ) составного вибратора от испытания к испытанию, заметный на рис. 1, *c, d*, связан с влиянием УЗ-воздействия на ВТ образцов ГФК. Об этом же свидетельствует зависимость  $Q^{-1}$  от амплитуды предварительной деформации



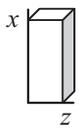
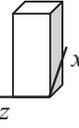
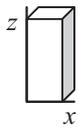
**Рис. 1.** Результаты УЗ-испытаний образцов ГФК различной ориентации: ВАХ составного вибратора с образцами № 1 (а), № 2 (b), № 3 (с), № 4 и кварца (d).

образца  $\epsilon_{pr}$  (рис. 3).  $Q^{-1}$  измерялось в первой точке каждого из испытаний (при  $V = 5$  В), а кривые на рис. 3 строились в зависимости от максимальной амплитуды деформации образца, достигнутой в предыдущем испытании  $\epsilon_{pr}$ . Как видно из рис. 3,  $Q^{-1}$  уменьшается с ростом  $\epsilon_{pr}$  для образцов № 3, 4, достигая некоторого установившегося значения, не обязательно наименьшего за все время испытаний, но значительно ниже исходного. Для образцов № 1 и 2 с чисто поперечной поляризацией ВТ, так же как и добротность (по данным рис. 1) практически не меняются с ростом  $\epsilon_{pr}$ . Таким образом, наиболее восприимчивыми к изменению ВТ оказались образцы № 3 и 4, имеющие продольную и смешанную поляризацию соответственно (табл. 1), при этом положение плоскости спайности относительно оси деформации не имеет значения. Уменьшение ВТ является

необратимым: к исходным величинам  $Q^{-1}$  система кварц-образец не возвращается даже после длительного (более 30 дней) отдыха. Следовательно, УЗ-воздействие на эти образцы ГФК приводит к их упрочнению. На основании этих наблюдений можно предположить, что именно продольная поляризация способствует снижению ВТ, что может быть вызвано релаксационными процессами в реальной структуре кристаллов ГФК.

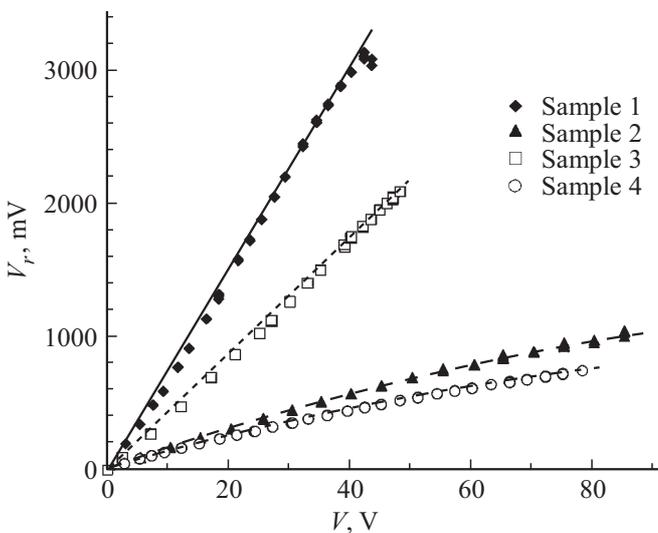
Поскольку кристаллы ГФК являются пьезоэлектриками, в процессе УЗ-деформации на некоторых гранях образцов вследствие прямого пьезоэффекта появляются связанные заряды: в образцах № 1 и 2 на двух параллельных боковых плоскостях (поперечная поляризация), в образце № 3 на торцах образца (продольная поляризация), в образце № 4 как на торцах, так и на двух параллельных боковых плоскостях (смешанная

**Таблица 1.** Характеристики исследованных образцов монокристаллов ГФК

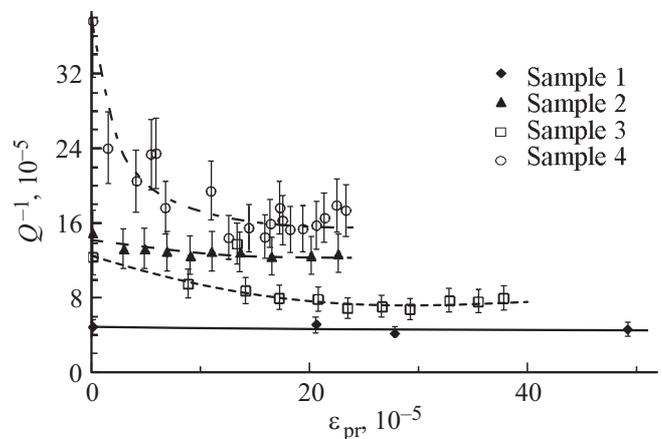
Образец	Ориентация	Поляризация	$E$ , GPa
№ 1	 $\mathbf{l} \parallel x; \mathbf{l} \perp z$	Поперечная ( $\mathbf{p} \parallel z$ )	9.63
№ 2	 $\angle(\mathbf{l}, x) = 45^\circ, \mathbf{l} \perp z$	То же	13.92
№ 3	 $\mathbf{l} \perp x, \mathbf{l} \parallel z$	Продольная ( $\mathbf{p} \parallel z$ )	10.79
№ 4	 $\angle(\mathbf{l}, z) = 45^\circ, \mathbf{l} \perp x$	Смешанная ( $\mathbf{p}_1 \perp \mathbf{l}; \mathbf{p}_1 \perp x; \mathbf{p}_2 \parallel \mathbf{l}$ )	10.38

Примечание.  $\mathbf{l}$  — единичный вектор в направлении продольной оси образца (оси деформации),  $\mathbf{p}$  — единичный вектор вдоль полярной оси кристалла,  $E$  — модуль Юнга образца.

поляризация). При больших амплитудах деформации пьезоэлектрическая поляризация может быть весьма значительной и приводить к возникновению вблизи поверхности кристалла электрического поля  $E_{\text{piezo}}$ , способного ионизовать воздух (так называемый светящийся резонатор [15]). Действительно, такое свечение (светлая область в центре образца на рис. 4, а) наблюдалось на образце № 1 вблизи пучности стоячей УЗ-волны



**Рис. 2.** Сравнение ВАХ составных вибраторов с образцами ГФК различных ориентаций для испытаний с максимальной деформацией.



**Рис. 3.** Зависимость внутреннего трения  $Q^{-1}$  образцов ГФК от амплитуды предварительной деформации ультразвуком. Для образца № 1 приведен фрагмент кривой.

при амплитуде деформации  $\epsilon^0 = 1.5 \cdot 10^{-3}$ , что соответствует  $E_{\text{piezo}} \approx 9.8 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ . Амплитуда деформации, при которой начинает наблюдаться свечение, является предельно возможной для испытаний в воздухе. Дальнейшее повышение амплитуды входного напряжения  $V$  не приводит к росту тока (напряжения  $V_r$ ) в системе и соответственно деформации образца. На рис. 1, а и 2 этим условиям соответствует горизонтальный участок ВАХ для образца № 1. Пробой воздуха вблизи образца вызывает постепенное разрушение его поверхности на плоскости спайности (рис. 4, б).

**Таблица 2.** Время релаксации  $\tau$  для кристаллов ГФК и кварца

Образец	Поляризация	Экспериментальные параметры для расчета по формуле (8)		$\tau, 10^{-8} \text{ s}$
		$r$	$f_{r0}, \text{ kHz}$	
№ 1	Поперечная	0.0090	82.620	1.7
№ 2		0.0600	101.988	9.4
№ 3	Продольная	0.0250	90.383	4.4
№ 4	Смешанная	0.1430	100.083	23.0
Кварц	Поперечная	0.0175	82.688	3.4

**5. Определение времени релаксации**

Будем считать, что ВТ и ДМЮ в кристаллах ГФК обусловлены потерями энергии механических колебаний на переполяризацию образца при смещении связанных зарядов в пределах каждой элементарной ячейки. Допустим также, что этот вид потерь, определяемый изменением молекулярного деформационного потенциала решетки, может быть описан простым релаксационным процессом зинеровского типа с одним временем релаксации  $\tau$ . В этом случае имеем соответственно для ВТ и ДМЮ (см., например, [16])

$$Q^{-1}(\omega, \epsilon^0) = Q_0^{-1} + \left| \frac{\Delta E(\epsilon^0)}{E} \right| \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (5)$$

$$\frac{\Delta E(\omega, \epsilon^0)}{E} = \frac{\Delta E(\epsilon^0)}{E} \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (6)$$

где  $\Delta E(\epsilon^0)/E = [E(\infty, \epsilon^0) - E(0)]/E$  — степень релаксации упругого модуля (в нашем случае дефект ста-

тического (релаксированного) модуля Юнга  $E(0) \cong E$ ,  $E(\infty, \epsilon^0)$  — нерелаксированный модуль Юнга,  $\omega$  — циклическая частота,  $Q_0^{-1}$  — амплитудно-независимый фон ВТ, обусловленный нерелаксационными механизмами.

Из (5) и (6) следует, что  $Q^{-1}(\omega, \epsilon^0)$  и  $|\Delta E(\omega, \epsilon^0)/E|$  связаны между собой линейной зависимостью

$$Q^{-1}(\omega, \epsilon^0) = Q_0^{-1} + \omega\tau |\Delta E(\omega, \epsilon^0)/E|. \quad (7)$$

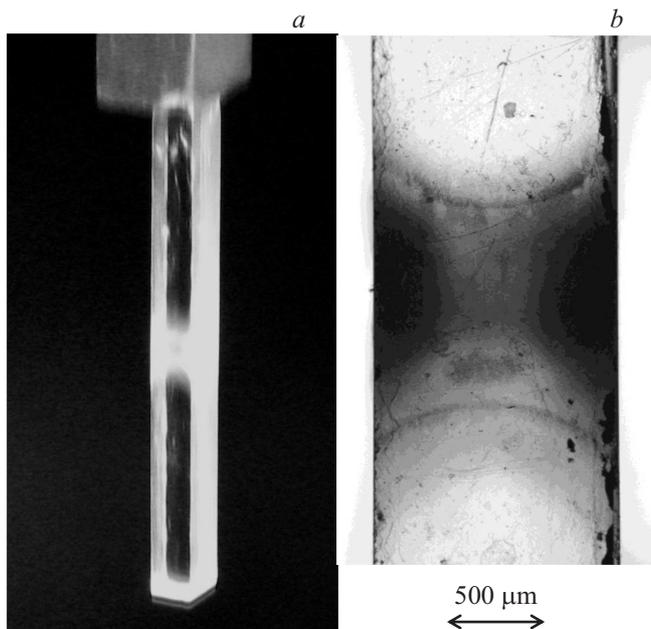
Соотношение (7) позволяет по тангенсу угла наклона  $r = \omega\tau$  прямых зависимости  $Q^{-1}(\omega, \epsilon^0)$  от  $|\Delta E(\omega, \epsilon^0)/E|$ , взятых при одной и той же амплитуде деформации  $\epsilon^0$ , определить время релаксации  $\tau$  данного процесса

$$\tau = r/2\pi f_{r0}. \quad (8)$$

Изменение резонансной частоты в наших экспериментах связано только с ростом амплитуды деформации и незначительно ( $< 0.5\%$ ), поэтому для расчетов  $\tau$  пользовались начальным значением  $f_{r0}$ .

На рис. 5 показаны экспериментальные зависимости  $Q^{-1}$  и  $|\Delta E/E|$  от текущей амплитуды деформации образцов ГФК различной ориентации. Оказалось, что перестроенные в координатах  $Q^{-1}-|\Delta E/E|$ , они имеют вид прямых линий (рис. 6), наклон которых зависит только от ориентации образца. Значения  $r, f_{r0}$  для этих прямых и рассчитанные по формуле (8) времена релаксации  $\tau$  исследованных образцов ГФК приведены в табл. 2. Видно, что времена релаксации лежат в интервале  $10^{-8}-10^{-7} \text{ s}$ , что по порядку величины соответствует временам ионно-релаксационной поляризации для диэлектриков [17]. Наибольшее время релаксации имеет место в образцах № 2 с поперечной и № 4 со смешанной поляризацией, в которых плоскость спайности расположена под углом  $45^\circ$  к продольной оси образца. Определяющим фактором здесь является положение плоскости спайности, а не тип поляризации. Точность определения  $\tau$  описанным методом составляет около 26%.

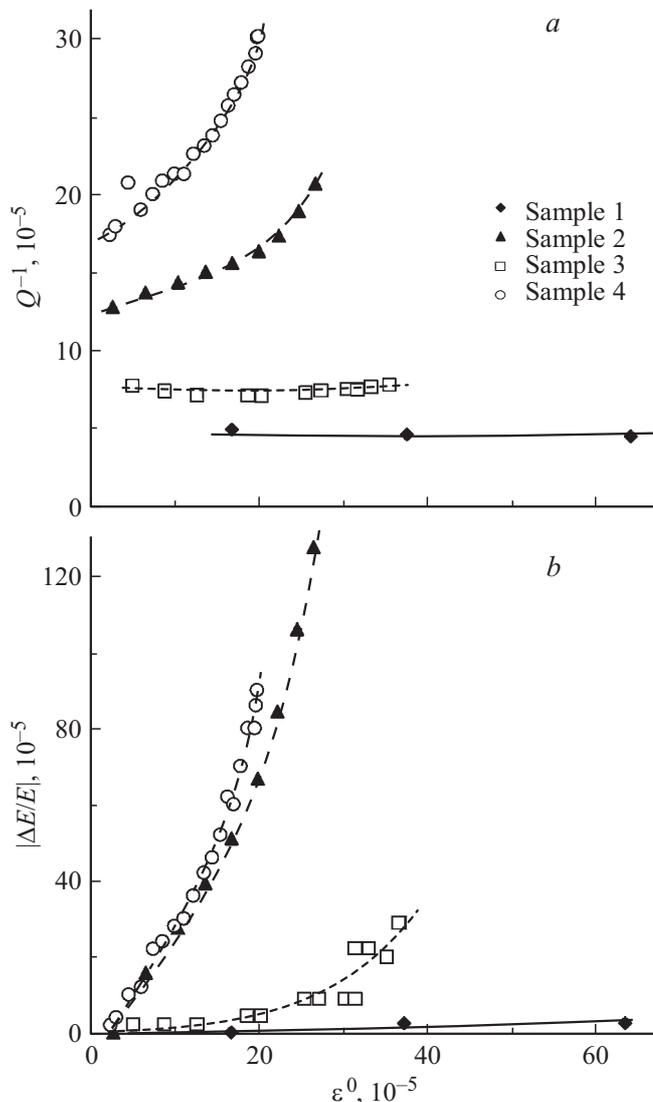
Дополнительно были проведены исследования неупругих характеристик пьезокварца X-среза, используемого в качестве образца (пример ВАХ пьезокварца без приклеенного к нему образца представлен на рис. 1, d). Для системы СПЭВ кварц-кварц при тех же предположениях было определено значение  $\tau$ , указанное в табл. 2. Видно,



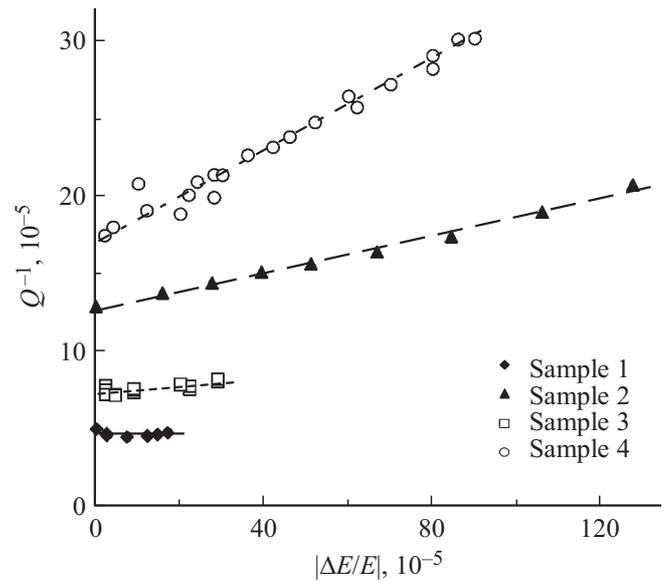
**Рис. 4.** Светящийся резонатор с кристаллом ГФК (образец № 1,  $\epsilon^0 = 1.5 \cdot 10^{-3}$ ) (a) и фотография центральной части образца в проходящем свете (b).

что оно находится в том же интервале величин, что и  $\tau$  для кристаллов ГФК. Это дает основание полагать, что потери энергии механических колебаний в пьезоэлектрических кристаллах кварца и ГФК обусловлены одним и тем же механизмом ионно-релаксационной поляризации.

Как было отмечено выше, УЗ-деформация образцов ГФК приводит к их упрочнению. Вероятный механизм деформационного упрочнения кристаллов ГФК может быть связан с перестройкой их дислокационной структуры в процессе УЗ-деформации, сопровождаемой закреплением дислокаций образующимися новыми центрами закрепления. По данным [5] в кристаллах ГФК имеются следующие активные системы скольжения дислокаций: 1 — (010)[1 $\bar{1}$ 0]; 2 — (010)[110]; 3 — (001)[1 $\bar{1}$ 0], способные в принципе влиять на неупругое поведение образцов ГФК при УЗ-деформации. В связи с этим представляло интерес наряду с потерями на ионно-релаксационную поляризацию оценить вклад дислокаций



**Рис. 5.** Зависимости внутреннего трения  $Q^{-1}$  (a) и дефекта модуля Юнга  $|\Delta E/E|$  (b) от текущей деформации в кристаллах ГФК. Для образца № 1 приведены фрагменты кривых.



**Рис. 6.** Зависимости  $Q^{-1}$  от  $|\Delta E/E|$  для образцов ГФК различных ориентаций.

в неупругое поведение кристаллов ГФК, сопоставив между собой соответствующие времена релаксации. Для этого отдельно были проведены УЗ-испытания образцов ЩГК, в которых, как известно, ВТ и ДМЮ при частотах  $\sim 10^5$  Hz обуславливаются дислокационными механизмами [9,10].

## 6. Сопоставление с результатами ультразвукового испытания образцов ЩГК

УЗ-испытаниям по методике, описанной в разделе 3, были подвергнуты образцы ЩГК NaCl трех ориентаций, вырезанные из монокристаллов так, что продольные оси образцов составляли углы  $\alpha = 0, 30$  и  $45^\circ$  с направлением  $\langle 100 \rangle$ . Исследовалось по два образца кристаллов NaCl каждой ориентации. Испытания проводились при комнатной температуре на воздухе.

На рис. 7 приведены примеры ВАХ составного вибратора с образцами NaCl трех ориентаций. На всех ВАХ отчетливо проявляются две стадии отклика образца на УЗ-деформацию. Начальным линейным участкам ВАХ, имеющим практически одинаковый наклон, отвечает недислокационный фон ВТ. Отклонению ВАХ от линейной зависимости для образцов с ориентацией  $\alpha = 0$  и  $30^\circ$  соответствует, согласно [10], начало надбарьерного движения дислокаций систем легкого скольжения  $\{110\}$   $\langle 110 \rangle$  при преодолении ими стартовых напряжений. ВАХ образцов с ориентацией  $\alpha = 45^\circ$  становится нелинейной лишь в области больших амплитуд деформации, что соответствует началу надбарьерного движения дислокаций вторичных систем скольжения  $\{100\}$   $\langle 110 \rangle$  и  $\{111\}$   $\langle 110 \rangle$ , имеющих более высокий уровень стартовых напряжений. Как видно на рис. 7, ВАХ образца с

ориентацией  $\alpha = 0$  (кривая 1) лежит ниже остальных, а образца с  $\alpha = 45^\circ$  (кривая 3) — выше, при этом изменение наклона ВАХ для образцов с ориентацией  $\alpha = 0$  происходит при меньшей амплитуде. Таким образом, наиболее благоприятной для дислокационного вклада в ВТ оказывается ориентация образца  $\alpha = 0$ , а наименее благоприятной —  $\alpha = 45^\circ$ , что является следствием проявления анизотропии неупругих свойств ЩГК.

В ЩГК дислокационное ВТ является анизотропным вследствие существования в кристаллах дискретного набора выделенных направлений и плоскостей скольжения дислокаций, определяемых внутренней симметрией кристалла [18]. Согласно [18], ориентационная зависимость дислокационного ВТ определяется выражением

$$Q_d^{-1}(\omega, \varepsilon^0) = \sum_{i=1}^n Q_i^{-1}(\omega, \varepsilon^0) \Omega_i, \quad (9)$$

где  $\Omega_i = \frac{Em_i^2}{G_i}$  — ориентационный фактор для  $i$ -й системы скольжения дислокаций,  $m_i$  и  $G_i$  — фактор Шмида и модуль сдвига для данной системы скольжения соответственно,  $E$  — модуль Юнга,  $n$  — общее число систем скольжения.

В кристаллах типа NaCl при комнатной температуре действующими являются, как правило, системы легкого скольжения  $\{110\} \langle 110 \rangle$ . Предполагая, что по-разному ориентированные относительно оси деформации системы скольжения одного типа вносят в среднем одинаковый вклад  $Q_i^{-1}(\omega, \varepsilon^0) = Q_0^{-1}(\omega, \varepsilon^0)$ , имеем

$$Q_d^{-1}(\omega, \varepsilon^0) = \sum_{i=1}^n Q_i^{-1}(\omega, \varepsilon^0) \Omega_i = Q_0^{-1}(\omega, \varepsilon^0) \Omega, \quad (10)$$

где  $\Omega = \sum_{i=1}^n \Omega_i$  — суммарный ориентационный фактор для всех систем скольжения дислокаций, принадлежащих семейству  $\{110\} \langle 110 \rangle$ .

В килогерцевом диапазоне ( $\omega \ll \omega_0$ , где  $\omega_0 \approx 10^9 - 10^{11}$  рад/с — собственная частота колебаний дислокационных сегментов [19]) частотные зависимости ВТ и ДМЮ описываются дебаевскими функциями вида (5) и (6). Тогда с поправкой на фон ВТ ( $Q_{\text{ground}}^{-1}$ ) можем написать с учетом (10)

$$Q^{-1}(\omega, \varepsilon^0) = Q_{\text{ground}}^{-1} + Q_0^{-1}(\varepsilon^0) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \Omega. \quad (11)$$

Соответственно для ДМЮ имеем

$$\left| \frac{\Delta E(\omega, \varepsilon^0)}{E} \right| = Q_0^{-1}(\varepsilon^0) \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} \Omega. \quad (12)$$

В этом случае, как и для кристаллов ГФК, справедливо соотношение, аналогичное (7). Время релаксации  $\tau$  определяется по углу наклона экспериментальных зависимостей  $Q^{-1}$  от  $|\Delta E/E|$ , примеры которых приведены на рис. 8. Видно, что эти зависимости для образцов с ориентациями  $\alpha = 0, 30^\circ$  (кривые 1, 2) состоят из

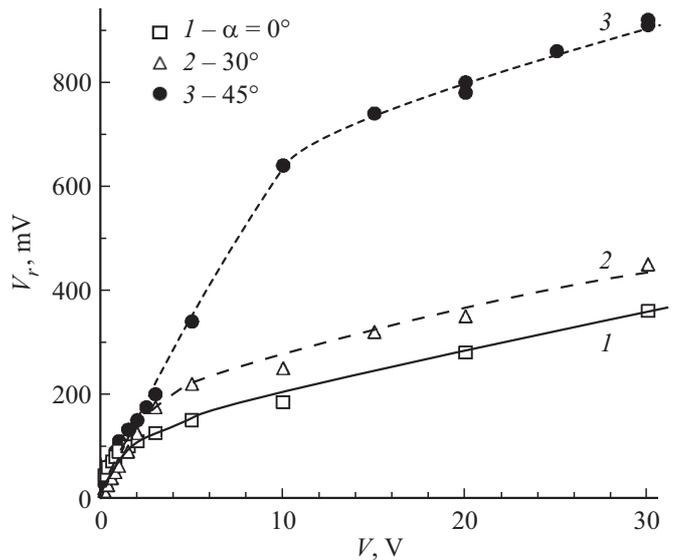


Рис. 7. ВАХ составного вибратора с образцами NaCl различных ориентаций.

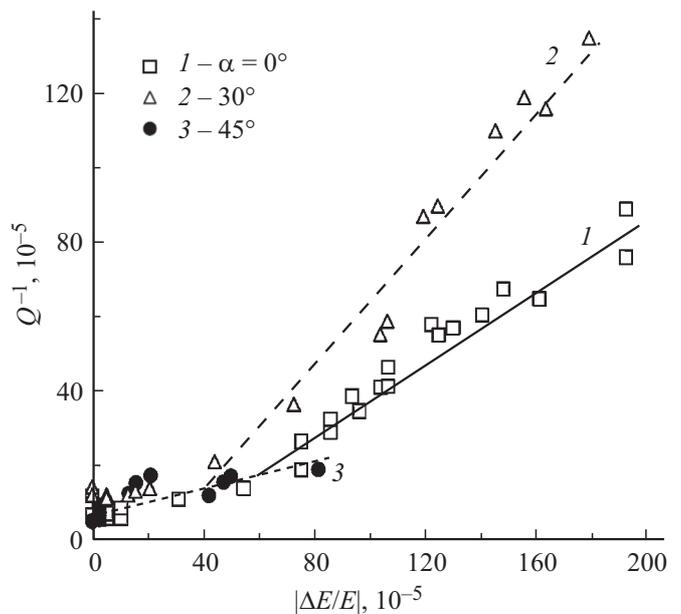


Рис. 8. Зависимости  $Q^{-1}$  от  $|\Delta E/E|$  для образцов NaCl различных ориентаций.

двух линейных участков. Наклоны начальных участков кривых 1, 2 практически совпадают с наклоном кривой 3, соответствующей ориентации  $\alpha = 45^\circ$ . Выделение двух стадий на этих кривых свидетельствует о смене релаксационного механизма с ростом амплитуды УЗ-деформации. Результаты обработки экспериментальных данных для всех испытанных образцов NaCl различных ориентаций представлены в табл. 3. Для ориентаций  $\alpha = 0, 30^\circ$  значения  $\tau$  соответствуют второму участку зависимостей  $Q^{-1}$  от  $|\Delta E/E|$  (рис. 8), а для образцов с  $\alpha = 45^\circ$  — первому. Усреднение полученных значений  $\tau$  для всех

**Таблица 3.** Время релаксации  $\tau$  для образцов NaCl различной ориентации

$\alpha, ^\circ$	$\Omega$	Экспериментальные параметры расчета по формуле (8)		$\tau, 10^{-7} \text{ s}$
		$r$	$f_{r0}, \text{ kHz}$	
0	2.41	0.4906	76.971	10.1
0	2.41	0.5675	76.947	12.0
30	0.89	0.8330	77.127	17.2
30	0.89	0.5378	77.933	11.0
45	0.48	0.1556	76.101	3.3
45	0.48	0.2923	78.170	6.0

образцов дает для  $\alpha = 0, 30^\circ$

$$\bar{\tau} = 1.3 \cdot 10^{-6} \text{ s},$$

для  $\alpha = 45^\circ$

$$\bar{\tau} = 4.7 \cdot 10^{-7} \text{ s}.$$

Максимальная погрешность определения  $\bar{\tau}$  этим методом составляет 25%, что совпадает с погрешностью определения  $\tau$  для образцов ГФК ( $\sim 26\%$ ).

За исключением образцов с ориентацией  $\alpha = 45^\circ$ , неблагоприятной для движения дислокаций основных систем скольжения, время релаксации  $\bar{\tau}$  в ЦГК на один–два порядка величины больше, чем в образцах ГФК (табл. 2). Отсюда можно заключить, что неупругое поведение кристаллов ГФК в процессе деформации ультразвуком определяется не дислокационными механизмами.

## 7. Заключение

Найденные времена релаксации для исследованных образцов кристаллов ГФК лежат в интервале  $\tau \approx 10^{-8} - 10^{-7} \text{ s}$ , что по порядку величины соответствует временам ионно-релаксационной поляризации в диэлектриках. Обнаружено, что время релаксации зависит от ориентации плоскости спайности относительно оси деформации.

Наибольшее время релаксации отмечалось в образцах ГФК с поперечной и смешанной поляризацией, если плоскость спайности расположена под углом  $45^\circ$  к продольной оси образца, когда фактор Шмида имеет максимальное значение. Дислокационная составляющая неупругой релаксации с типичным временем релаксации  $\tau_d \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ , полученным для ЦГК, в ГФК отсутствует.

Таким образом, можно заключить, что неупругое поведение кристаллов ГФК в процессе деформации ультразвуком определяется механизмом ионно-релаксационной поляризации по плоскостям спайности.

Авторы благодарны В.И. Альшицу за полезные обсуждения и замечания.

## Список литературы

- [1] Л.М. Беляев, Г.С. Беликова, А.Б. Гильварг, И.М. Сильверстова. Кристаллография **14**, 645 (1969).
- [2] В.Р. Регель, Н.Л. Сизова, Г.С. Беликова, Т.Н. Турская. Кристаллография **46**, 894 (2001).
- [3] В.Р. Регель, Н.Л. Сизова, Т.Н. Турская. Кристаллография **41**, 918 (1996).
- [4] Н.Л. Сизова, Н.А. Моисеева. ФТТ **54**, 2298 (2012).
- [5] Q.L. Zhao. J. Appl. Cryst. **26**, 243 (1993).
- [6] G.R. Ester, P.J. Halfpenny. Phil. Mag. A **79**, 593 (1999).
- [7] Т.М. Охрименко, Г.С. Беликова, Л.М. Авдонина, А.М. Аронова, Е.И. Суворова. В сб.: Рост кристаллов. Т. XV / Под ред. Е.И. Гиваргизов, С.А. Гринберг. Наука, М. (1986). С. 102–122.
- [8] М.В. Колдаева, Т.Н. Турская, Р.М. Закалюкин, Е.В. Даринская. Кристаллография **54**, 1009 (2009).
- [9] С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. Наука, М. (1985). 250 с.
- [10] Н.А. Тяпунина, Е.К. Наими, Г.М. Зиненкова. Действие ультразвука на кристаллы с дефектами. Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова, М. (1999). 238 с.
- [11] Л. Бергман. Ультразвук и его применение в науке и технике. ИЛ, М. (1957). С. 78–82; 88–89.
- [12] Акустические кристаллы. Справочник / Под ред. М.П. Шаскольской. Наука, М. (1982). 632 с.
- [13] J. Marx. Rev. Sci. Instrum. **22**, 503 (1951).
- [14] Е.К. Наими. Phys. Status Solidi B **180**, K1 (1993).
- [15] У. Кэди. Пьезоэлектричество и его практические применения. ИЛ, М. (1949). С. 431.
- [16] В.С. Постников. Внутреннее трение в металлах. Металлургия, М. (1974). С. 59–61.
- [17] И.С. Желудев. В кн.: Современная кристаллография. Т. 4. Физические свойства кристаллов. Наука, М. (1981). С. 153.
- [18] Н.А. Тьяпунина, Е.К. Наими, S.V. Gasparyan. Phys. Status Solidi A **46**, 351 (1978).
- [19] А. Гранато, К. Люкке. В кн.: Ультразвуковые методы исследования дислокаций / Под ред. Л.Г. Меркулова. ИЛ, М. (1963). С. 27.