

09,12

## Соотношения Крамерса—Кронига в модуляционно-поляризационной диагностике стеклокерамики

© Б.В. Дудар, И.Е. Матяш, И.А. Минайлова, О.Н. Мищук, Б.К. Сердега<sup>¶</sup>Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины,  
Киев, Украина<sup>¶</sup> E-mail: bserdega@isp.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 29 марта 2016 г.)

В образце алюмосиликатной стеклокерамики, вырезанном из массивного слитка, обнаружена связь остаточного напряжения с градиентом температуры. Измерением техникой модуляционно-поляризиметрии линейного двойного лучепреломления, индуцированного деформацией, определены величина и координатная зависимость напряжения вдоль градиента температуры. Установлена ее функциональная связь в виде уравнения Пуассона с неоднородностью состава, обусловленной условиями изготовления. Показано, что в условиях отсутствия градиента температуры роль термодинамических переменных играют величина двойного лучепреломления и дихроизма, которые связаны соотношением Крамерса—Кронига.

### 1. Введение

На протяжении последних нескольких десятилетий произошел существенный прогресс в познании такого сравнительно нового явления в области механики, как термоупругость [1,2]. Природа этого явления состоит во взаимодействии многовариантных полей деформации и температуры, связанных двумя отдельными и ранее считавшимися независимыми дисциплинами — теорией теплопроводности и теорией упругости. Как известно [3], эта связь имеет формальное выражение в виде уравнения Пуассона  $\nabla^2\varphi = \sigma(r)$ , описывающего установившийся процесс термоупругости. Здесь  $\sigma(r)$  — механическое напряжение вдоль направления теплового потока,  $\varphi$  — термоупругий потенциал, с помощью которого векторы перемещения  $u_1, u_2, u_3$  определяются в виде:  $u_i = \partial\varphi/\partial x_i$ . Термодинамическими переменными, описывающими состояние упругого тела, являются компоненты деформации  $u_i$  и абсолютная температура  $T + \Delta T$  (здесь  $\Delta T$  — разница температур на крайних вдоль градиента точках образца). Как показано нами ранее [4] на примере термоупругости в стеклянных образцах, экспериментальный результат в виде  $\varphi_r = f(\sigma_r)$  хорошо согласуется с уравнением Пуассона без учета связанной термоупругости. Основанием для ее игнорирования служил факт, который заключается в использовании такой экспериментальной методики, обнаружительная способность которой к величине механического напряжения обеспечивала его достоверную регистрацию при незначительных перепадах температуры  $\Delta T \ll T$  в пределах образца.

В такой же степени актуальной является задача исследования закономерностей в аналогичном типе термоупругости — замороженной (residual stresses в зарубежной литературе). Ее происхождение связано с неоднородностью вещества, фазовый состав которого имеет возможность изменяться в процессе охлаждения материала. В установившемся случае тепловые потоки отсутствуют, а выражением температуры может быть

величина потенциала, связанная с одной из энергий  $E_c$  или  $E_v$  запрещенной зоны конкретного вещества. В неоднородно легированных кристаллах координатная функция такой энергии выступает в роли одной из термодинамических переменных. Опыт исследования в полупроводниковых кристаллах напряжений, индуцированных неоднородным распределением дефектов, показывает [5], что это действительно так, по крайней мере в случае малых концентраций легирующих примесей, как аналог условия  $\Delta T \ll T$ .

Иное дело обстоит с определением природы физического параметра как носителя потенциала  $\varphi_r$  в диэлектриках. Электрические свойства в таких материалах, по которым экспериментально удобно было бы судить о координатной функции химического потенциала (уровня Ферми), слабо выражены. Между тем, имеется настоятельная потребность в определении величины такого параметра, ибо дивергенция его градиента определяет величину термоупругости  $\text{div } \varphi_r \approx \sigma_r$  [6]. Поэтому из многообразия физических характеристик исследуемого материала, связанных с величиной химического потенциала, предстоит выбрать такую, которая была бы его экспериментальным выражением.

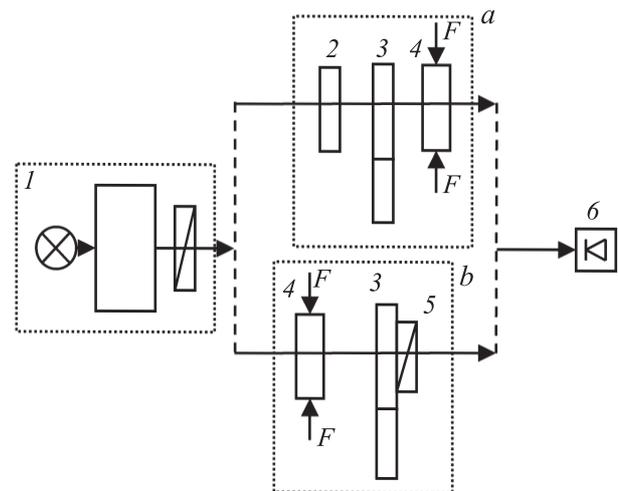
Необходимость в таком действии диктуется задачей получения стеклокерамических материалов с заданными свойствами. Типичная микроструктура таких материалов состоит из кристаллических фаз, диспергированных в стекловидной матрице [7]. Технология их получения неизбежно сопряжена с процессом затвердевания расплава, главной особенностью которого является наличие градиентов температуры в отливках и возникающих в связи с этим соответствующих остаточных напряжений [8]. Получение сведений о величине и структуре напряжений в исходном состоянии, так и об их эволюции при использовании различных методов отжига и упрочнения стекол [9] является важнейшей задачей, решение которой зависит от эффективности выбранного метода измерения.

Среди множества методов регистрации термонапряжений, изложенных в [10], оптико-поляризационный занимает лидирующее положение как по историческому происхождению [11], так и по результативности, в особенности с учетом современного исполнения [12]. Будучи усовершенствованным, за счет модуляции поляризации зондирующего излучения [13], метод стал применим для регистрации небольших изменений величин компонент комплексного показателя преломления  $N = n - ik$  в материале. Если обнаружится, что эти параметры связаны с координатной функцией величины остаточного напряжения уравнением Пуассона, тогда можно их использовать в качестве эквивалента химического потенциала в устройствах диагностики термоупругости. Установление этой возможности на примере стеклокерамических образцов с использованием техники модуляционной поляриметрии (МП) является задачей данной работы.

Разрешение этой задачи представляется возможным в двух вариантах при использовании одного из двух отмеченных параметров. Будучи альтернативными, каждый из них может играть роль термодинамического при наличии соответствующего обоснования. В связи с этим отметим, что для характеристики остаточных напряжений принято использовать константу Брюстера  $C_{br}$  (коэффициент оптического напряжения) [14], параметр, определяющий величину относительного изменения показателя преломления вещества  $\Delta n$  под действием механического напряжения. Однако в такой же степени эта роль может быть отведена и параметру дихроизма  $\Delta k$ , который является мерой относительного изменения поглощения излучения, вызванного упругой деформацией. Основанием для такого вывода служит тот факт, что  $\Delta n(\omega)$  и  $\Delta k(\omega)$ , где  $\omega$  — частота излучения, описывают спектральный ход линейного двулучепреломления и дихроизма и связаны между собой дисперсионными соотношениями, аналогичными соотношениям Крамерса–Кронига (К–К) [15,16]. Что же касается оптико-поляризационных спектров материалов, подобных тем, которые используются в данной работе, то нам известна только одна работа [17], содержащая сведения о функции  $C_{br}(\lambda)$ . В связи с этим содержание работы предполагает наличие двух частей. Во-первых, установление информационной способности соотношений К–К в стеклокерамических материалах, обладающих не только частотной, но и пространственной дисперсией. Во-вторых, с использованием полученных сведений об информационной способности параметров  $\Delta n(\omega)$  и  $\Delta k(\omega)$ , оптимизировать регистрацию координатных функций константы Брюстера  $C_{br}(x)$  и остаточного напряжения в образце  $\sigma(x)$ , а также установить их соответствие.

## 2. Методика эксперимента

Образец для исследований в виде прямоугольной пластинки с размерами  $x \times y \times z = 30 \times 10 \times 4$  mm был



**Рис. 1.** Оптическая схема установки для измерения линейных дихроизма (а) и двойного лучепреломления (b). 1 — источник света (галогенная лампа, монохроматор и поляризатор); 2 —  $\lambda/4$ -фазовая пластинка; 3 — фотоупругий модулятор поляризации; 4 — образец под действием силы сжатия  $F$ ; 5 — линейный поляризатор; 6 — фотодетектор.

вырезан из отливки литиевоалюмосиликатного стекла с соблюдением в ней определенной ориентации. Один из  $x$ -торцов образца совпадал с его свободной поверхностью, а длинный  $x$ -размер был ориентирован в направлении теплового потока, который имел место при охлаждении. В этом же направлении прикладывалась сжимающая сила контролируемой величины для измерения величины диэлектрического отклика вещества на это воздействие. Все поверхности образца подвергались оптической полировке для уменьшения механических напряжений от поверхностного натяжения, а широкие поверхности и для минимизации рассеяния зондирующего излучения.

Оптическая схема установки для регистрации спектральных характеристик двулучепреломления и дихроизма техникой МП приведена на рис. 1. Основным компонентом установки — модулятор поляризации (3) — располагался между источником линейно поляризованного излучения (галогенная лампа, монохроматор, призма Франка–Риттера — 1) и Si-фотодетектором — (6). Функционирование модулятора поляризации подробно дано в [5], а здесь только отметим, что его расположение относительно одноосно сжатого внешней силой  $F$  образца (4) имеет два варианта. В первом варианте (а) при измерении дихроизма  $\Delta k$  образец располагается после модулятора поляризации. Тогда циркулярно поляризованное излучение из фазовой  $\lambda/4$ -пластинки (2) направляется на модулятор поляризации, после чего на протяжении периода модуляции становится линейно поляризованным с азимутами поля волны  $E_x$  и  $E_y$ , попеременно параллельными осям оптической индикатрисы образца. Si-фотодетектор преобразует переменную во времени интенсивность прошедших излучений в сиг-

нал  $I(\lambda)$  как разность интенсивностей ( $Q$  — параметр Стокса)  $I_Q \sim (E_{ix}^2 - E_{iy}^2) \sin \omega t$ . Во втором варианте (b) образец располагается перед модулятором поляризации, а линейно поляризованное излучение, с азимутом поля волны, ориентированным под углом  $\theta = \pm 45^\circ$  относительно оптической оси образца, направляется на его  $y$ -поверхность. В этом случае измеряемый сигнал  $I_V \sim E_{ix}^2 E_{iy}^2 \sin(\delta) \sin(\omega t)$  выражает интенсивность циркулярно поляризованной компоненты ( $V$  — параметр Стокса), которая при малых величинах анизотропии  $\delta \ll 1$  является линейной мерой деформации. Отсюда была получена величина  $\Delta n$ , поскольку она связана с разностью фаз между ортогональными компонентами  $\delta = \varphi_x - \varphi_y = (2\pi/\lambda)d_z(n_x - n_y)$ . В обоих случаях использовалась частота модуляции  $f = 5 \cdot 10^5$  Hz, а регистрация сигналов производилась lock-in-нановольтметром.

Величина силы сжатия  $F$  выбиралась из соображений минимального воздействия, достаточного для получения соответствующего сигнала, превышающего уровень помех, и составляла единицы бар. Для исключения влияния спектральной характеристики модулятора поляризации, который является по свойству хроматической фазовой пластинкой, измеренные результаты нормировались при необходимости на интенсивность падающего на образец или прошедшего сквозь него излучения.

Измерения  $\Delta k$  и  $\Delta n$  проводились в двух вариантах. В первом — при фиксированной координате регистрировались характеристики поляризационных разностей в диапазоне длин волн 350–1000 nm. Результаты измерений в последующем пересчитывались для сопоставления с частотным спектром модельного осциллятора. В другом варианте пространственные распределения величин  $\Delta k$  и  $\Delta n$  были получены при сканировании зондирующим излучением фиксированной длины волны  $\lambda = 630$  nm одноосно сжатого образца вдоль  $x$ -координаты, в направлении градиента температуры, при охлаждении слитка. Известные размеры образца и величина контролируемой внешней деформирующей силы  $F$  с учетом измеренных величин поляризационных разностей показателей преломления  $\Delta n$  и поглощения  $\Delta k$  позволяли вычислить величины констант Брюстера  $C_{br} = \Delta n/\sigma$  и дихроизма  $K = \Delta k/\sigma$ , а также получить их спектральные характеристики.

### 3. Результаты и их обсуждение

Для обсуждения результатов измерений полезной будет графическая модель компонентов комплексного показателя преломления (рис. 2), которые связаны соотношениями К–К в виде частотных амплитудной и фазовой характеристик классического осциллятора, полученных в модели классической дисперсии. На ней ради упрощения рисунка показана только одна из симметричных половин резонансного контура, ограниченного прозрачностью реального образца. В этой части спектра будет размещаться край поглощения и, следовательно, диапазон резонансно взаимодействующих излучений.

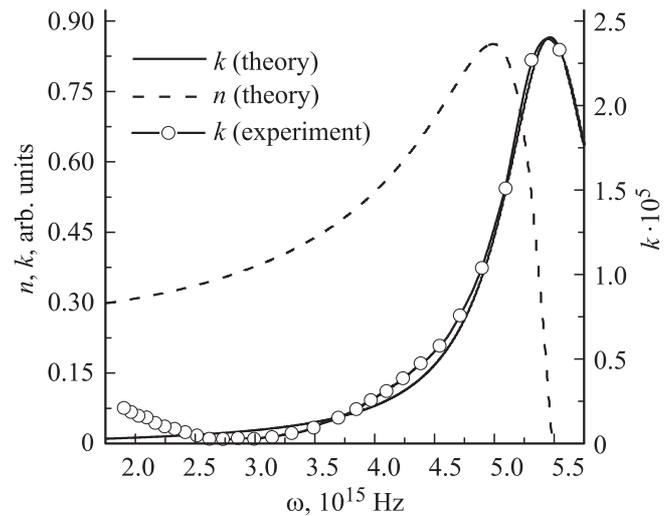
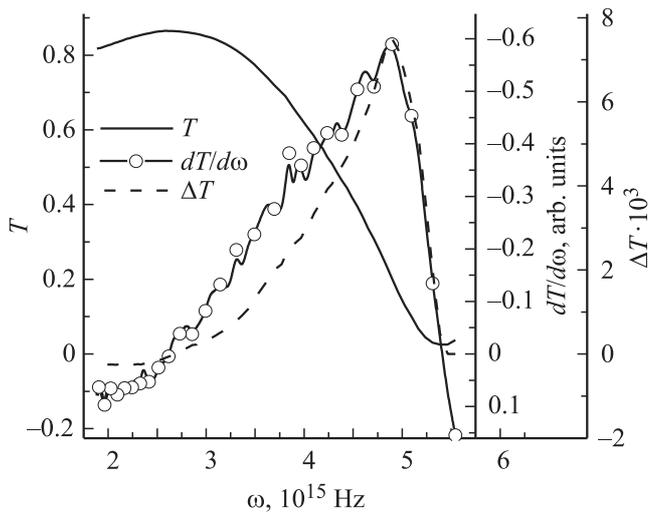


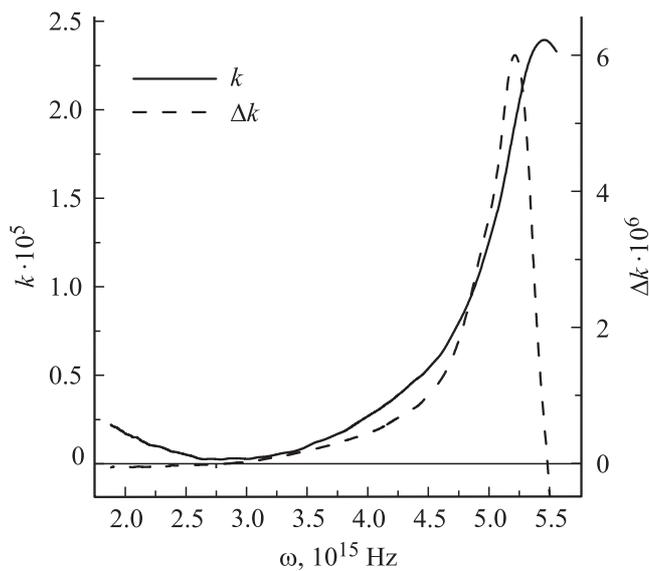
Рис. 2. Кривые  $n$  и  $k$ , полученные из модели классического осциллятора с параметрами  $\omega_0 = 5.485 \cdot 10^{15}$  Hz,  $\gamma = 0.95 \cdot 10^{15}$ , в сравнении с коэффициентом поглощения  $k$ , определенным из пропускания.

Целесообразность использования этого рисунка диктуется обстоятельством, связанным со сложной структурой спектров поглощения в многокомпонентном по составу исследуемом материале. Более того, как показано в [14], параметры контура резонансной характеристики зависят не только от состава вещества, но также и от параметров изготовления материала или его термической обработки. Кроме того, нам понадобится в дальнейшем то свойство теоретических кривых рис. 2, которое заключается не только в форме интегральных взаимоотношений, но и в виде взаимных производных.

С целью установления спектральной локализации особенностей диэлектрических свойств, определяемых соотношениями К–К, был измерен спектр пропускания электромагнитного излучения образца. Эта характеристика, представленная на рис. 3, демонстрирует сильное поглощение в окрестности  $\lambda = 350$  nm ( $\omega \sim 5.5 \cdot 10^{15}$  Hz). Кривая  $\Delta T$  на этом же рисунке, полученная в соответствии с изложенной методикой, равна поляризационной разности двух коэффициентов пропускания  $T_{\parallel} - T_{\perp}$ , измеренных практически мгновенно. Форма зависимости  $\Delta T(\omega)$ , а также малая величина амплитуды дают основания для ее интерпретации как производной спектра пропускания  $T(\omega)$ , полученной его физическим дифференцированием. Доказательством дифференциальной природы этой кривой служит ее наложение на зависимость производной пропускания, полученной математическим дифференцированием. Из сравнения следует, что характеристика  $\Delta T(\omega)$  действительно удовлетворительно согласуется с производной  $dT/d\omega$  (рис. 3), несмотря на наличие шумов, свойственных процедуре дифференцирования экспериментальных кривых. Что же касается несовпадения характеристик в диапазоне  $(2-4.7) \cdot 10^{15}$  Hz, то его можно понять, если



**Рис. 3.** Спектральные зависимости величин пропускания  $T$ , ее производной по энергии и дихроизма  $\Delta T = T_{\perp} - T_{\parallel}$ , индуцированного одноосным сжатием образца.

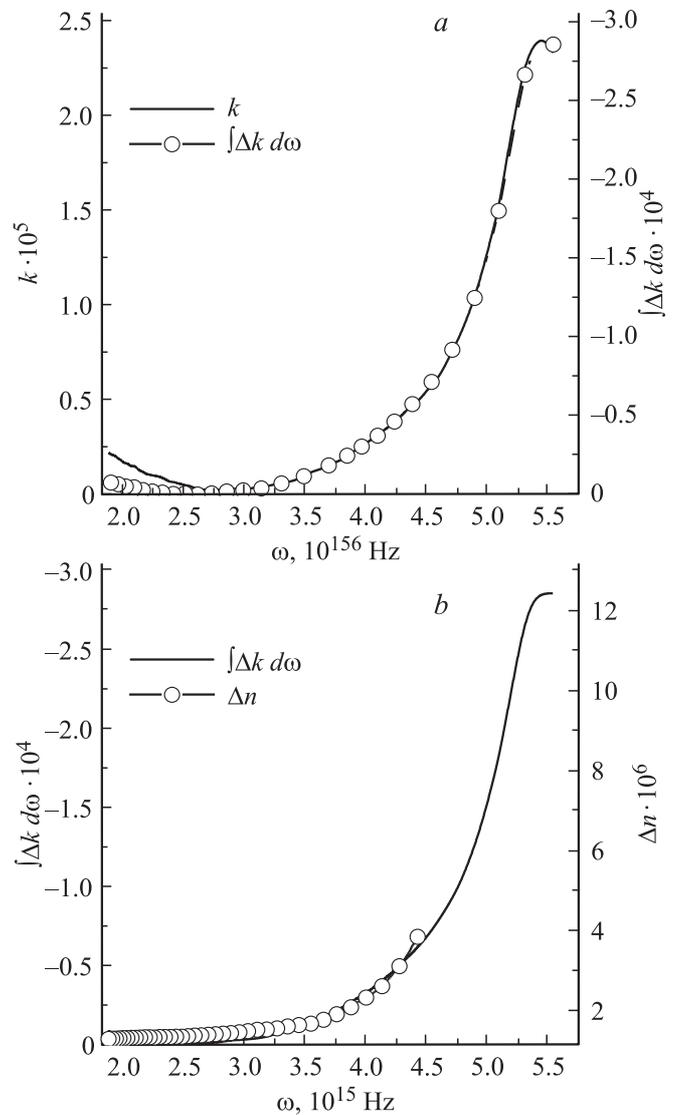


**Рис. 4.** Экспериментальные спектры коэффициента поглощения  $k$  и величины дихроизма  $\Delta k$ , определенной из отношения  $\Delta T/T$ .

учесть, что функция  $\Delta T(\omega)$  содержит кроме сведений о частотной дисперсии также компоненту другой природы. По крайней мере величина несовпадения, как и ее происхождение, связано с деформационным изменением отклика вещества на электромагнитное взаимодействие.

Воспользуемся тем обстоятельством, которое позволяет на основании закона Бугера–Ламберта и с учетом толщины образца получить из спектра пропускания зависимость коэффициента/показателя поглощения. Этот параметр  $k(\omega)$ , являющийся одним из двух субъектов соотношения К–К, на рис. 2 показан в сравнении с расчетной кривой, полученной в упоминавшейся модели

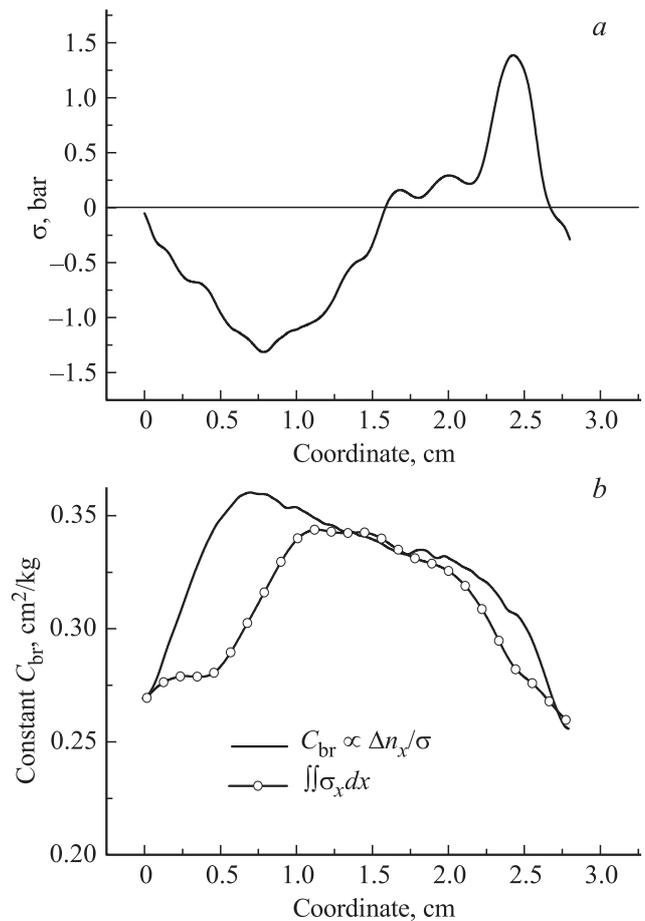
классического осциллятора. Совпадение с экспериментальной и теоретической кривой получено подгонкой последней значением коэффициента затухания. Если кривую  $\Delta T(\omega)$  из рис. 3 нормировать на спектральную характеристику пропускания, то по аналогии со спектром  $T(\omega)$  мы получим разность коэффициентов поглощения  $\Delta k(\omega) \approx (T_{\parallel} - T_{\perp})/T$  (рис. 4) как величину поляризационной анизотропии. Этот параметр, являясь по сути мерой величины дихроизма, индуцированного одноосной деформацией образца, в свою очередь есть производная по частоте показанной на том же рисунке кривой  $k(\omega)$ . Чтобы убедиться в этом, достаточно подвергнуть кривую  $\Delta k$  процедуре графического интегрирования. Практически отсутствующее расхождение между кривыми, изображенными на рис. 5, *a*, не должно вызывать сомнений в достоверности, ибо они получены различными путями.



**Рис. 5.** Спектр коэффициента поглощения  $k$  в сравнении с: *a*) интегралом  $\Delta k$  из рис. 4, *b*) измеренной величиной двулучепреломления  $\Delta n$ .

Второй измеряемой компонентой соотношений К–К является величина изменения показателя преломления  $\Delta n(\omega)$  под действием внешней деформации, полученная по описанной ранее процедуре. Этот параметр, по аналогии с величиной изменения показателя поглощения  $\Delta k(\omega)$ , является в свою очередь экспериментальным результатом физического дифференцирования другой соответствующей функции  $n(\omega)$ . В этом можно было бы убедиться при ее наличии, однако техника МП не обладает для этого регистрационной способностью, по крайней мере в приведенном здесь варианте. В таком случае, на основании того свойства соотношений К–К, которое выражается в их интегральных взаимоотношениях, величину  $\Delta n(\omega)$  можно интерпретировать как дифференциальный аналог зависимости  $\Delta k(\omega)$ . Свидетельством такой связи является рис. 5, *b*, на котором приведен спектр  $\Delta n(\omega)$  в сравнении с функцией  $k(\omega)$ , полученной интегрированием спектра  $\Delta k(\omega)$  из рис. 4. Обе функции в ординатах отличаются различными масштабами и, соответственно, различными значениями, но безукоризненное их согласие свидетельствует об их общем функциональном происхождении.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что каждый из поляризационных параметров анизотропии  $\Delta n$  и  $\Delta k$  имеет основания представляться термодинамическим параметром, связанным с остаточным механическим напряжением, как величиной, так и ее пространственным распределением. При одинаковой информационной способности они все же отличаются значением частоты/длины волны зондирующего излучения, при которых наклон соответствующей характеристики принимает максимальное значение. Однако с практической точки зрения более удобным представляется параметр  $\Delta n$ , не без оснований используемый в виде константы Брюстера  $C_{br}$ , как нормативный критерий величины индуцированного двулучепреломления в стеклокерамических материалах [14]. Его суть состоит в величине разности фаз  $\Delta\varphi$  между ортогональными компонентами линейно поляризованного излучения, отнесенной к единице напряжения (деформации):  $I_V \propto \Delta\varphi \propto \Delta n \propto C_{br}\sigma$ . Количественные значения этой константы существенно отличаются не только в разных типах материалов, но и, как показывает опыт, в пределах одного и того же образца. Если причиной этого является неоднородность их состава, то остаточные напряжения также являются их следствием. Для доказательства этого факта было измерено распределение величины остаточного напряжения  $\sigma(x)$  в образце (рис. 6, *a*). Затем на основании уравнения Пуассона двойным интегрированием распределения напряжения  $\sigma(x)$  с выполнением соответствующих граничных условий была получена функция состава (рис. 6, *b*, кривая с точками). На этом же рисунке сплошная кривая выражает координатную функцию константы Брюстера, полученную из измерения  $\Delta n$  при калиброванной дополнительной внешней деформации. Их согласие могло быть более удовлетворительным, если бы исключить влияние поверхностных напряжений на торцах



**Рис. 6.** Измеренные на длине волны 630 nm ( $3.7 \cdot 10^{15}$  Hz) *a*) — величина остаточного напряжения  $\sigma(x)$  образца вдоль направления бывшего теплового потока при его термообработке; *b*) — координатные зависимости двойного интеграла  $\sigma(x)$  рис. 6, *a* и константы Брюстера  $C_{br}$ .

образца, например удлинением размера в  $x$ -направлении. Не исключено также и то, что рассогласование кривых рис. 6, *b*, как и кривых  $\Delta T(\omega)$  и  $dT/d\omega$  рис. 3, могут не иметь отношение к частотной дисперсии.

#### 4. Заключение

В работе показано, что соотношения Крамерса–Кронига могут быть правомочны не только в виде комплексных диэлектрической восприимчивости, диэлектрической проницаемости и показателя преломления, но и в виде комплексной поляризационной разности показателя преломления  $\Delta N = \Delta n - i\Delta k$ . Этот вариант соотношений К–К по сравнению с несколькими остальными интересен тем, что обе их компоненты практически одновременно измеряются техникой МП. Такое обстоятельство позволяет совмещением пространственных и спектральных характеристик повысить обнаружительную способность метода и достоверность полученных результатов. На примере исследования такого сложного объекта, как

алюмосиликатная стеклокерамика, в котором резонансный контур поглощения создается многокомпонентным составом вещества, продемонстрировано взаимное преобразование спектральных характеристик показателей преломления и поглощения.

На этом основании делается вывод о том, что каждая из координатных функций  $\Delta n(x)$  и  $\Delta k(x)$  в одинаковой степени имеет основания выражать величину химического потенциала вещества или его неоднородность в пространстве. Показано удовлетворительное согласие координатной функции константы Брюстера  $C_{br}$  с аналогичной зависимостью, полученной из уравнения Пуассона двойным интегрированием координатной зависимости величины остаточного напряжения.

## Список литературы

- [1] J.N. Sneddon, D.S. Berry. The Classical Theory of Elasticity. Springer-Verlag, Berlin (1958). 219 p.
- [2] W. Nowacki. Dynamiczne Zagadnienia Termosprezystosci. Warszawa. (1966). 256 p.
- [3] L.I. Berezhinsky, I.L. Berezhinsky, O.N. Grigorev, B.K. Serdega, V.A. Ukhimchuk. J. Eur. Ceram. Soc. **27**, 2513 (2007).
- [4] И.Е. Матяш, И.А. Минайлова, О.Н. Мищук, Б.К. Сердега. ФТТ **55**, 1003 (2013).
- [5] B.K. Serdega, Ye.F. Venger, Ye.V. Nikitenko. Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectr. **2**, 153 (1999).
- [6] R. Feynman, R. Leighton, M. Sands, The Feynman Lectures on Physics. V. 5 (1964). P. 242.
- [7] V.R. Mastelaro, E.D. Zanotto. J. Non-Cryst. Solids **194** (1996) 297 (1996).
- [8] SCHOTT Technical Information TIE-27: Stress in optical glass. July (2004).
- [9] S. Karlsson, B. Jonson. Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A **51** (2), 41 (2010).
- [10] J.R. Pinky, S. Islam, N.K. Alam, M. A. Hossain, R. Islam. Mater. Sci. Appl. **5**, 223 (2014).
- [11] E.G. Coker, L.N.G. Filon. A Treatise on Photoelasticity. Cambridge University Press, London (1931). 185 p.
- [12] R.J. Greene, E.A. Patterson. Exp. Mech. **46**, 19 (2006).
- [13] Б.К. Сердега. Способ измерения величины двойного лучепреломления. Авт. свид. № 19983А (1997).
- [14] Цветное оптическое стекло и особые стекла. Каталог / Под ред. Г.Т. Петровского. Дом оптики, М. (1990). 229 с.
- [15] R. de L. Kronig. Opt. Soc. Am. **12**, 547 (1926).
- [16] H.A. Kramers. Atti Cong. Int. Fisica. **2**, 545 (1927).
- [17] ISO 7884-8. Glass — Viscosity and viscometric fixed points. Determination of (dilatometric) transformation temperature. ANSI (1987).