

## ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В НЕКОТОРЫХ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

*Л. Г. Меркулов*

Приведены результаты исследований для кристаллов LiF, NaCl, KCl, KBr. Поглощение продольных и поперечных волн измерено для различных кристаллографических направлений в диапазоне частот 5 ÷ ÷ 200 мегц и интервале температур от -120° до +300°. Измерены также значения скоростей и вычислены упругие постоянные кристаллов. Проводится обсуждение полученных результатов на основе дислокационной теории. Оценивается роль термоупругих потерь и процессов, связанных с изменением в распределении фононов.

Исследование поглощения ультразвуковых волн в различных кристаллах представляет принципиальный интерес для изучения физических свойств кристаллической решетки — в первую очередь несовершенств ее структуры.

В ряде недавних работ [1, 2] делаются попытки связать поглощение высокочастотных ультразвуковых колебаний в твердых телах с дислокационным механизмом\*. На основе модели закрепленной дислокационной петли, предложенной Келером, Гранато и Люкке [2] развили формальную теорию поглощения ультразвука в кристаллах. По их теории, для достаточно малых амплитуд, при которых еще не имеет место отрыв дислокаций от точек закреплений, коэффициент поглощения (в расчете на 1 цикл) выражается в виде

$$\frac{\alpha(\omega)}{f} = \frac{\Omega \Delta_0 \Lambda \eta^2}{v} \left[ \frac{\omega d}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega d)^2} \right], \quad (1)$$

где  $\Omega$  — ориентационный фактор, зависящий от направления распространения и типа волны в кристалле,  $\Lambda$  — плотность дислокаций,  $\Delta_0 = 4 \times \times (1 - \vartheta) / \pi^2$ ,  $\eta = \sqrt{2G / \rho (1 - \vartheta)}$ ,  $\omega = 2\pi f$  — частота ультразвуковых колебаний,  $\omega_0$  — резонансная частота дислокаций (зависящая от длины петли),  $d$  — параметр, пропорциональный величине сопротивления оказываемого движению дислокации и зависящий от конкретного механизма потерь,  $G$  — модуль сдвига,  $\vartheta$  — коэффициент Пуассона,  $\rho$  — плотность.

Количественные расчеты по приведенной формуле затруднительны, так как длина петли, плотность дислокаций и значение параметра  $d$  обычно точно неизвестны, тем не менее оказывается возможным оценить частотную зависимость коэффициента поглощения. Если  $\omega_0 / d \gg 1$ , кривая  $\alpha / f$  должна иметь резко выраженный резонансный характер с максимумом в точке  $\omega_m = \omega_0$ . В обратном предельном случае  $\omega_0 / d \ll 1$ , максимум должен наступать при значительно меньшей частоте  $\omega_m = \omega_0^2 / d$ , причем кривая будет иметь значительную полуширину со слабо выраженным резонансным эффектом. Для достаточно чистых материалов частота  $f_m = \omega_m / 2\pi$  должна лежать в области нескольких десятков или сотен мегагерц. При  $f < f_m$  частотная зависимость  $\alpha / f$  будет линейной.

Наличие дислокаций должно также приводить к появлению так называемых гистерезисных потерь, для которых  $\alpha / f$  не зависит от частоты.

\* Нами совершенно не рассматриваются металлы, для которых существенную роль могут играть также процессы электронной релаксации

Потери этого типа обязаны отрыву отдельных дислокационных петель от точек закреплений (котрелловских атмосфер). Согласно [2], гистерезисные потери обладают амплитудной зависимостью и, при весьма малых амплитудах деформаций (с которыми обычно имеют дело при измерении поглощения в твердых телах на высоких частотах), должны быть ничтожно малы по сравнению с потерями, определяемыми выражением (1). С другой стороны, Мэзоном [1], исходящим из модели Мотта и Набарро для дислокаций, движущихся через потенциальный барьер, было показано, что существенную роль в процессе поглощения в твердых телах могут играть амплитуднонезависимые гистерезисные потери.

Следует заметить, что различные модели, используемые дислокационной теорией при объяснении потерь в твердых телах, приводят в ряде случаев к результатам существенно не совпадающим как качественно, так и количественно.

Ограниченность и крайняя разобщенность имеющихся экспериментальных сведений \* делает необходимым проведение систематических исследований по изучению поглощения ультразвуковых волн в различных кристаллах.

Нами были взяты искусственно выращенные кристаллы LiF, NaCl, KCl, KBr и естественный кристалл NaCl, из которых вырезались образцы, ориентированные по направлениям  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 110 \rangle$ . Эти направления для кубических кристаллов являются особенными направлениями, вдоль которых могут распространяться независимо друг от друга чисто продольные и поперечные волны, причем скорости распространения даются уравнениями: для направлений  $\langle 100 \rangle$

$$v_l = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}}; \quad v_t = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}, \quad (2)$$

для направлений  $\langle 110 \rangle$

$$v_l = \sqrt{\frac{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}{2\rho}}; \quad v_t \langle 001 \rangle = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}; \quad v_t \langle 110 \rangle = \sqrt{\frac{c_{11} - c_{12}}{2\rho}}. \quad (3)$$

Изготовленные нами образцы имели размеры от 50 до 90 мм. В целях устранения внутренних напряжений и последствий механической обработки все образцы были подвергнуты отжигу в течение 24 часов с последующим медленным охлаждением (см. табл. 1)

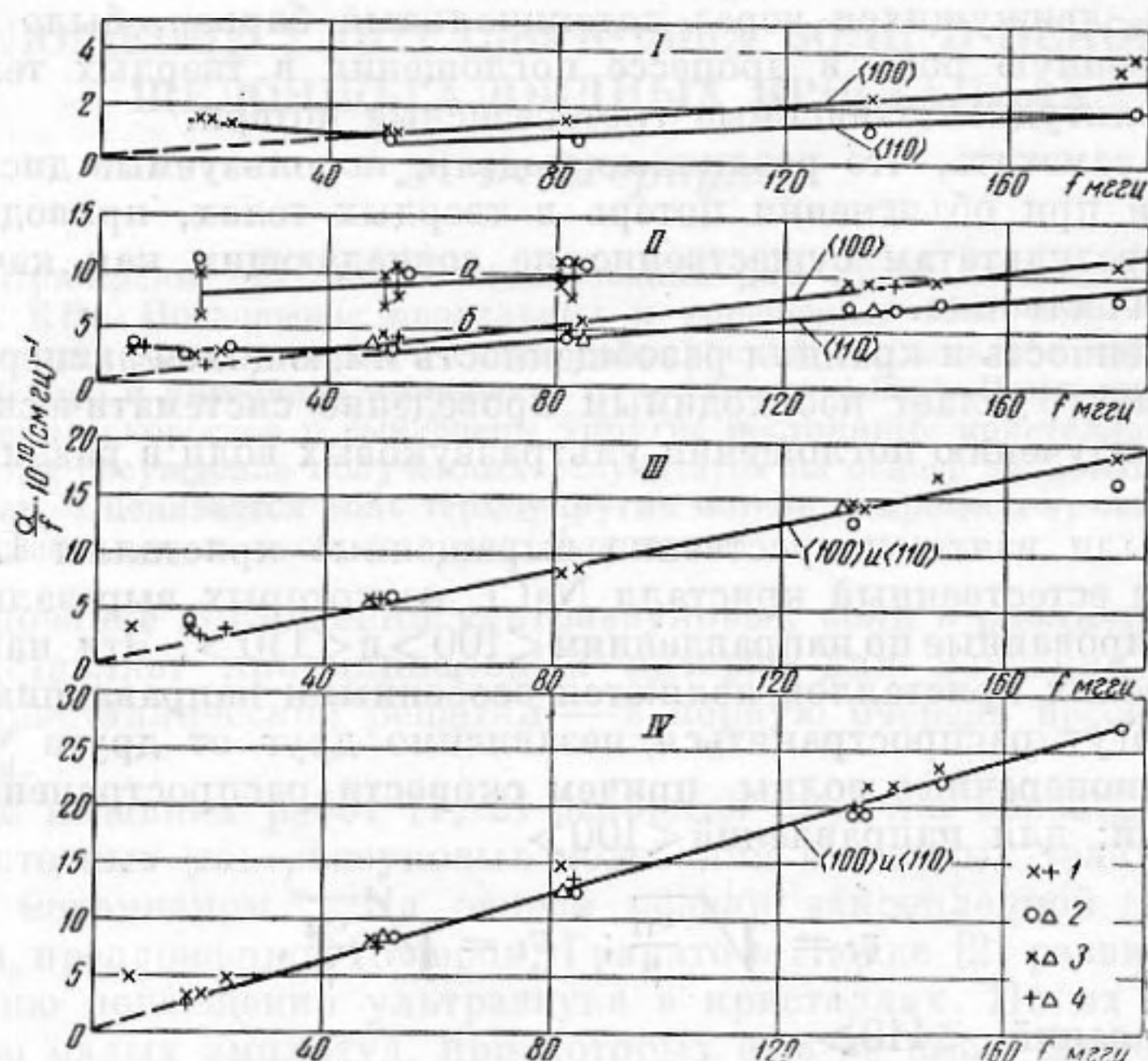
Таблица 1

Кристалл	Чистота исходного материала, из которого выращивался кристалл %	Отжиг образцов, t °C	Скорость охлаждения после отжига град/час	Примечание
а LiF	99,1	750	10	
а NaCl	99,8 (хим. чист.)	650	10	естественный кристалл
б NaCl (ест.)	—	не отжигался		имел сильно выраженную мозаичную структуру
KCl	99,8 (чист. для анализа)	650	10	
KBr	99,8 (чист. для анализа)	630	10	

Для ультразвуковых измерений использовалась импульсная методика, уже примененная нами ранее при исследовании металлов [3]. При

\* Обобщение некоторых ранее полученных экспериментальных данных имеется в работе [2].

работе с продольными волнами употреблялись пластинки X-среза, а в качестве промежуточного слоя между вибратором и образцом — трансформаторное масло, для температурных измерений использовались кремнеорганические соединения. При работе с поперечными волнами применялись пластинки BT-среза, которые приклеивались к образцам канадским бальзамом; применение других склеивающих материалов давало худшие результаты за счет больших потерь в переходном слое. Особое



Фиг. 1. Коэффициент поглощения (в расчете на 1 цикл) продольных волн:

1 — направление распространения вдоль  $\langle 100 \rangle$ ; 2 — направление распространения вдоль  $\langle 110 \rangle$  (3—1-й образец; 4—2-й образец); I — LiF; II — NaCl; а — естественный кристалл, б — искусственные кристаллы; III — KCl; IV — KBr

внимание было обращено на тщательность склейки и постоянство акустического контакта. В целях уменьшения разброса экспериментальных данных, измерения на поперечных волнах при различных частотах обычно осуществлялись без переклейки пьезопластинок (при этом использовались гармоники основной частоты).

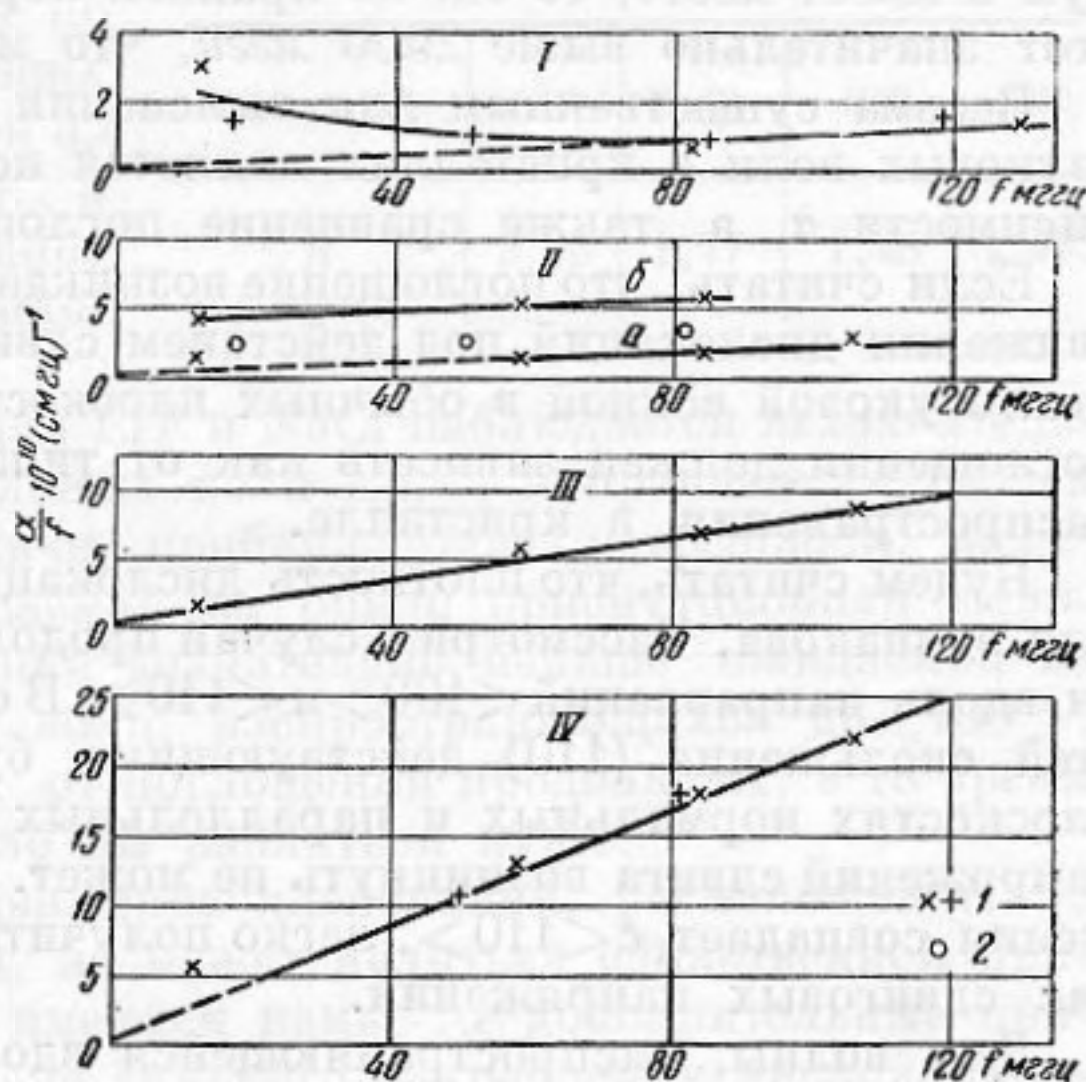
Как известно, точность измерений коэффициентов поглощения ультразвука на высоких частотах сильно зависит от того, насколько точно ориентирован образец по отношению к кристаллографическим осям, а также от параллельности и качества рабочих граней образца [4]. Ориентировка образцов производилась по отношению к плоскостям спайности  $\{100\}$ . Бралась кристаллы с совершенными плоскостями спайности. Погрешность ориентировки окончательно приготовленных образцов не превышала  $\pm 15'$ . Рабочие грани образцов имели тонкошлифованную поверхность, в отдельных случаях применялась дополнительная полировка. Угловая погрешность на параллельность граней не превышала  $\pm 10''$ .

На фиг. 1 и 2 представлены результаты измерений коэффициентов поглощения продольных и поперечных волн в исследованных кристаллах. Для продольных волн повторные измерения на данном образце давали практически совпадающие результаты (с точностью до 5%), за исключением естественного кристалла NaCl, у которого в разных местах образца поглощение оказывалось резко различным. При измерениях на поперечных волнах для всех образцов наблюдался значительный разброс,

поэтому на графиках фиг. 2 приведены лишь минимально измеренные значения  $\alpha/f$ , как наиболее достоверные.

Результаты измерений температурной зависимости коэффициента поглощения для NaCl и KBr в интервале от  $-120^\circ$  до  $+300^\circ$  С даны на фиг. 3.

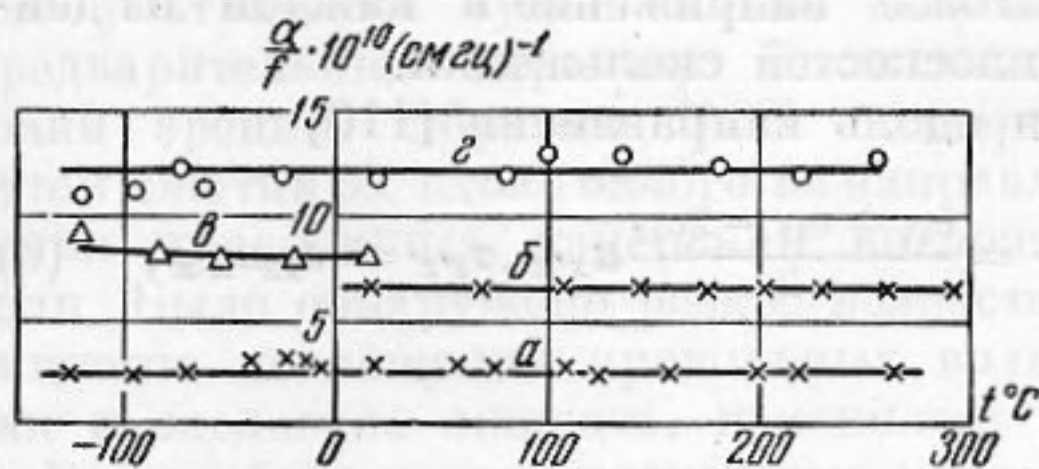
Для проверки возможного влияния вакансий в решетке на поглощение ультразвука были проведены опыты с окрашенными кристаллами (облучение дозой  $10^6$  рентген от источника  $Co^{60}$ , 160 экв). В процессе окрашивания и дальнейшего обесцвечивания кристаллов не было замечено какого-либо изменения в поглощении продольных волн. Были также измерены скорости распространения продольных и поперечных волн. Скорости измерялись при  $t = 20 \pm 2^\circ$  на частотах 5 и 85 мГц. При точно-



Фиг. 2. Коэффициент поглощения поперечных волн:

1 — направление распространения вдоль  $\langle 100 \rangle$ , поляризация произвольная; 2 — направление распространения вдоль  $\langle 110 \rangle$ , поляризация по  $\langle 001 \rangle$ ; I — LiF; II — NaCl; а — искусственные кристаллы, б — естественный кристалл; III — KCl; IV — KBr

сти абсолютных измерений порядка  $0,2 \div 0,5\%$ , не было обнаружено дисперсионной зависимости ни в одном из кристаллов. Не было также замечено никакого различия в скоростях для разных образцов из данного материала. В таблице 2 приведены результаты измерений и вычисленные по ним значения упругих постоянных, которые несколько отличаются от имеющих в литературе [5]. Мы считаем наши данные для  $c_{ik}$  более точными.



Фиг. 3. Температурная зависимость коэффициента поглощения продольных волн:

а, б — NaCl искусственные кристаллы, направление распространения вдоль  $\langle 100 \rangle$ , а — 17 мГц, б — 85 мГц; в — NaCl естественный кристалл, вдоль  $\langle 110 \rangle$ ,  $f = 17$  мГц; г — KBr, вдоль  $\langle 110 \rangle$ ,  $f = 85$  мГц

Таблица 2

Кристалл	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Скорость, $10^{-5}$ см/сек				Вычисленные упругие постоянные, $10^{-11}$ дин/см <sup>2</sup>			
		Направление распространения $\langle 100 \rangle$		Направление распространения $\langle 110 \rangle$		$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$	$c_{44}/c_{12}$
		$v_e$	$v_l$	$v_e$	$v_l \langle 110 \rangle$				
LiF	2,60	6,58	4,90	7,40	3,54	11,3	4,80	6,25	1,3
NaCl	2,17	4,79	2,44	4,50	2,92	4,96	1,24	1,29	1,04
KCl	1,98	4,52	1,77	3,89	2,90	4,04	0,70	0,62	0,89
KBr	2,76	3,56	1,35	3,05	2,28	3,50	0,62	0,506	0,82

Как видно из фиг. 1 и 2, коэффициент поглощения для всех кристаллов оказывается пропорциональным квадрату частоты ( $\alpha/f$  линейно меня-

ется с частотой). Начальные участки кривых обнаруживают отступление от квадратичной зависимости, что обусловлено дифракционными эффектами у излучателя, а также возможным диффузным рассеянием на мозаичной структуре. Указанные эффекты сказываются особенно сильно, если измеряемый коэффициент поглощения мал. Ни в одном из исследованных кристаллов не обнаруживается максимума в кривых  $\alpha/f$ , предсказываемых на основе теории резонансного поглощения [2]. Если такой максимум и имеет место, то он, по крайней мере, должен лежать в области частот значительно выше 2000 мггц, что маловероятно\*.

Весьма существенным для выяснения механизма поглощения ультразвуковых волн в кристаллах является исследование ориентационной зависимости  $\alpha$ , а также сравнение поглощений различных типов волн.

Если считать, что поглощение возникает только за счет колебательного движения дислокаций под действием сдвиговых напряжений, возбуждаемых звуковой волной в обычных плоскостях скольжения, то коэффициент поглощения должен зависеть как от типа волны, так и от направления распространения в кристалле.

Будем считать, что плотность дислокации во всех плоскостях скольжения одинакова. Рассмотрим случай продольных волн, распространяющихся вдоль направлений  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 110 \rangle$ . В обоих случаях из шести плоскостей скольжения  $\{110\}$  действующими будут только четыре, так как в плоскостях нормальных и параллельных направлениям распространения напряжений сдвига возникнуть не может. Считая, что направление скольжения совпадает с  $\langle 110 \rangle$ , легко получить выражения для интересующих нас сдвиговых напряжений.

Для волны, распространяющейся вдоль направления  $[100]$  (фиг. 4), связь между компонентами напряжений и деформацией имеет вид:

$$\sigma_{xx} = c_{11}u_{xx}; \quad \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = c_{12}u_{xx}, \quad (4)$$

на основании чего

$$\tau = \frac{c_{11} - c_{12}}{2} u_{xx}; \quad \frac{\tau}{\sigma_{xx}} = \frac{c_{11} - c_{12}}{2c_{11}}, \quad (5)$$

где  $\tau$  — сдвиговое напряжение в каждой из действующих плоскостей скольжения.

Для волны распространяющейся вдоль направления  $[110]$

$$\sigma_{x'x'} = \frac{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}{2} u_{x'x'}, \quad \sigma_{y'y'} = \frac{c_{11} + c_{12} - 2c_{44}}{2} u_{x'x'}, \quad \sigma_{z'z'} = c_{12}u_{x'x'}, \quad (6)$$

на основании которых

$$\tau' = \frac{1}{2} \cdot \frac{(c_{11} - c_{12})}{2} u_{x'x'}; \quad \frac{\tau'}{\sigma_{x'x'}} = \frac{c_{11} - c_{12}}{2(c_{11} + c_{12} + 2c_{44})}. \quad (7)$$

Из выражений (5) и (7) следует, что

$$R = \frac{\tau}{\sigma_{xx}} / \frac{\tau'}{\sigma_{x'x'}} = 1 + \frac{c_{12} + 2c_{44}}{c_{11}}.$$

Вычисленные значения  $R$  даны в таблице 3.

\* Наши измерения на кристаллическом кварце, выполненные до частот 1500 мггц, также показали квадратичную зависимость коэффициента поглощения от частоты и не обнаружили наличия максимума.

Так как потери пропорциональны квадрату действующих сдвиговых напряжений, то, на основании найденных значений  $R$ , следует ожидать значительно большего поглощения продольных волн при распространении вдоль направлений  $\langle 100 \rangle$  по сравнению с направлениями  $\langle 110 \rangle$ .

Рассмотрим поглощение поперечных волн. Как ясно из геометрических соображений, для волн распространяющихся вдоль  $\langle 100 \rangle$  и имеющих произвольную поляризацию, а также волн распространяющихся вдоль  $\langle 110 \rangle$  и поляризованных по  $\langle 001 \rangle$ , не имеется действующих сдвиговых напряжений ни в одной из плоскостей скольжения  $\{110\}$ , а следовательно, поглощение, связанное с движением дислокаций, в этих плоскостях должно отсутствовать.

Таблица 3

Кристалл	LiF	NaCl	KCl	KBr
$R$	2,53	1,77	1,48	1,47

Из кривых фиг. 1 видно, что для LiF и NaCl наблюдается незначительное различие поглощения продольных волн вдоль направлений  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 110 \rangle$ ; для KCl и KBr это различие приближается к погрешности эксперимента. Таким образом, наблюдаемая на опыте ориентационная зависимость коэффициента поглощения значительно меньше ожидаемой из теории. Поглощение поперечных волн, распространяющихся по  $\langle 100 \rangle$ , лишь незначительно отличается от поглощения продольных, в то время как теоретически оно должно было бы равняться нулю.

Все это говорит за то, что движение дислокаций, расположенных в обычных плоскостях скольжения, не может являться единственной причиной поглощения ультразвука; имеются какие-то дополнительные причины потерь. Возможно, вследствие сильного закрепления дислокационных петель, их подвижность при комнатных температурах (и тех сравнительно малых напряжениях, которые создаются звуковой волной в кристалле) весьма ограничена, а следовательно вклад в поглощение данного механизма невелик. Наблюдение оптическим методом движения отдельных дислокаций в LiF при разных нагрузках говорит в пользу такого предположения [6].

Следует ожидать, что при деформировании кристалла, когда в нем создаются легкоподвижные (лишенные атмосфер) дислокации, поглощение ультразвука будет сильно возрастать. В опытах, носивших пока предварительный характер, были получены подтверждения указанной точки зрения. Образцы NaCl подвергались пластической деформации путем сжатия их вдоль одного из направлений  $\langle 100 \rangle$ , для того же направления проводились измерения поглощения продольных и поперечных волн. Было обнаружено резкое возрастание (до порядка величины) коэффициента поглощения продольных волн. Поглощение поперечных волн, как и следовало ожидать, изменялось крайне незначительно.

Рассмотрим другие возможные механизмы поглощения. Как известно, процесс распространения звука в твердом теле происходит не вполне адиабатично, благодаря чему часть энергии диссипируется в виде так называемых термоупругих потерь. Потери этого вида существенны лишь для продольных волн. При расчете коэффициентов поглощения в кубических кристаллах необходимо учесть анизотропию упругих свойств, что приводит к следующим выражениям [7]: для направлений  $\langle 100 \rangle$

$$\alpha_{T \langle 100 \rangle} = \frac{2\pi^2 f^2 \chi T \beta^2}{\rho C_p^2 v_e \langle 100 \rangle} \cdot \frac{(c_{11} + 2c_{12})^2}{c_{11}^2}, \quad (8)$$

для направлений  $\langle 110 \rangle$

$$\alpha_{T \langle 110 \rangle} = \frac{2\pi^2 f^2 \chi T \beta^2}{\rho C_p^2 v_e \langle 110 \rangle} \cdot \frac{4(c_{11} + 2c_{12})^2}{(c_{11} + c_{12} + 2c_{44})^2}, \quad (9)$$

где  $\chi$  — коэффициент теплопроводности,  $\beta$  — коэффициент линейного расширения,  $C_p$  — теплоемкость на 1 г,  $T$  — температура.

Оценка поглощения по приведенным формулам для NaCl и KCl дает значения, меньшие экспериментальных более чем на один порядок величины. Таким образом, потери за счет теплопроводности обуславливают лишь незначительную часть общего поглощения звука.

Однако термоупругие потери не являются единственным механизмом, посредством которого энергия звуковых колебаний может передаваться тепловым колебаниям решетки. Звуковое поле изменяет постоянную решетки, приводя к изменению в распределении дебаевских фононов (при условии наличия в выражении для потенциальной энергии кристалла членов более высокого порядка, чем квадратичные относительно тензора деформации), вследствие этого возникает дополнительное поглощение звука [8]. Коэффициент поглощения оказывается пропорциональным  $f^2$  и практически не зависящим от температуры (исключая область низких температур). Формально потери этого вида возможно описать, вводя в уравнения движения компоненты некоторого тензора вязкости. Приближенная оценка для щелочно-галогидных кристаллов показывает, что поглощение звука за счет данного механизма по порядку величины такое же, как и вследствие теплопроводности [8]. Количественный учет этих потерь возможно позволит улучшить совпадение теоретических и экспериментальных результатов.

Говоря о реальных кристаллах, следует также указать на возможное влияние примесей в решетке. Благодаря большой энергии активации обычные диффузионные процессы не могут играть здесь сколько-нибудь существенной роли, по крайней мере при не слишком высоких температурах, когда  $f \gg f_0 e^{-u/RT}$  ( $f_0 \approx 10^{12}$  гц;  $u$  — энергия активации в кал/моль). Температурная независимость поглощения (фиг. 3) подтверждает это. Однако наличие примесей может изменять распределение дислокации, а также обуславливать появление мозаичной структуры кристалла. Угловая дезориентация отдельных блоков мозаики имеет величину порядка нескольких градусов. При распространении ультразвуковых волн через такой кристалл должно наблюдаться некоторое дополнительное ослабление звукового луча за счет диффузионного рассеяния энергии от границ блоков — явление, аналогичное тому, которое имеет место в поликристаллических металлах [9]. Коэффициент затухания за счет диффузного рассеяния не зависит от частоты, поэтому существенную роль оно будет играть в области частот, где собственное поглощение в кристалле мало (начальные участки кривых фиг. 1 и 2). Мозаичность структуры и неодинаковый ее характер в различных частях образца вероятно объясняют некоторый разброс значений  $\alpha$ , наблюдаемый на опыте, особенно для естественных кристаллов.

Остановимся на результатах измерений упругих постоянных кристаллов. Наличие точных значений упругих постоянных представляет интерес в вопросах, связанных с изучением внутрикристаллических сил. Например, для щелочно-галогидных кристаллов, при условии центрального характера сил между ионами, должно выполняться  $c_{44} = c_{12}$  (соотношение Коши); отклонение от последнего обуславливается частью энергии, не связанной с парными взаимодействиями [10]. Наши измерения (табл. 2) дают заметные отклонения  $c_{44}/c_{12}$  от единицы, при этом величина отклонения оказывается пропорциональной разности дебаевской температуры данного кристалла и комнатной (при которой велись измерения). Температурные зависимости для  $c_{44}$  и  $c_{12}$  приводят к тому же заключению.

Автор выражает благодарность Л. А. Яковлеву, Г. Е. Грачеву и О. Г. Страховой за помощь в проведении некоторых измерений и подготовку работы к печати.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. P. M a s o n. Relaxations in the attenuation of single crystal lead at low temperatures and their relation to dislocation theory. J. Acoust. Soc. America, 1955, 27, 643—653.
2. A. C r a n a t o, K. L ü c k e. Theory of mechanical damping due to dislocations. J. Appl. Phys., 1956, 27, 583—593; Application of dislocation theory to internal friction phenomena at high frequencies, 789—805.
3. Л. Г. М е р к у л о в. Исследование рассеяния ультразвука в металлах. Ж. техн. физ., 1956, 26, 64—75.
4. Л. Г. М е р к у л о в. Исследование поглощения и рассеяния ультразвука в металлах (диссертация). ЛЭТИ, 1954.
5. Л. Б е р г м а н. Ультразвук, М., ИЛ, 1956.
6. J. Y. G i l m a n, W. G. J o h n s t o n. Observations of dislocation movement in LiF crystals, Конференция по механическим свойствам неметаллических твердых тел. Ленинград, 1958.
7. K. L ü c k e. Ultrasonic attenuation caused by thermoelastic heat flow. J. Appl. phys., 1956, 27, 1433—1438.
8. А. А х и е з е р. О поглощении звука в твердых телах. Ж. эксп. и теор. физ., 1938, 8, 1318—1329.
9. Л. Г. М е р к у л о в. Поглощение и диффузное рассеяние ультразвука в металлах. Ж. техн. физ., 1957, 27, 1045—1050.
10. М. Б о р н и Х у а н К у н ь. Динамическая теория кристаллических решеток. М., ИЛ, 1958.

Ленинградский электротехнический институт им. В. И. Ульянова (Ленина)

Поступила в редакцию 11 февраля 1959 г.