Изв. АН Армянской ССР, Физика, 8, 343—349 (1973)

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ *LiF*

А. А. ТАДЕВОСЯН, А. А. БЛИСТАНОВ, А. А. ДУРГАРЯН, М. П. ШАСКОЛЬСКАЯ

В работе изучается внутреннее трение в кристаллах *LiF* на частоте $\sim 10^3$ *гц* в температурном интервале 300—500°К. Как показали исследования, на кривой температурной зависимости внутреннего трения наблюдается ряд пиков. Изучено влияние термообработки и примесей Mg^{++} на эти пики. Показано, что изменение высоты пиков при температурах 350—450°К в *LiF* связано с растворением и образованием выделений примесной фазы.

Имеющиеся в литературе сведения о температурной зависимости внутреннего трения (ВТ) в щелочногалоидных кристаллах [1—5] относятся, главным образом, к низким температурам и не позволяют пока составить надежного представления о механизме затухания упругих колебаний, определяющих эту зависимость.

В данной работе изучается ВТ в кристаллах фтористого лития при температурах 300—500°К. Характерной особенностью этого интервала температур является растворение примесных коагулянтов, возможное в легированных кристаллах при 400—550°К и приводящее к термическому раскреплению дислокаций и снижению предела текучести легированных кристаллов [6, 7].

Измерения ВТ проводились при затухании свободных изгибных колебаний на частоте 10^3 *гц* на кристаллах *LiF* двух типов: *LiF* (I), выращенных методом Киропулоса на воздухе, содержание примесей $\sim 10^{-3}$ % *вес.*, предел текучести $\tau = 200$ *г/мм²*; *LiF* (II), выращенных в вакууме методом Стокбаргера, содержание примесей менее 10^{-3} % *вес.*, предел текучести $\tau = 100$ *г/мм²*. Плотность дислокаций в кристалле I составляла 10^4 *см*$^{-2}$, а в кристалле II — 10^5 *см*$^{-2}$. Образцы выкалывались по спайности и подвергались предварительной деформации изгибом до степени деформации $\sim 1\%$.

Температурная зависимость ВТ для кристалла I показана на рис. 1. Кроме пиков при 350 и 390° К, отмечавшихся ранее [5], на рис. 1 видны пики при 320 и 440°К. Эти пики очень нестабильны. В ряде случаев вместо одного пика при 440°К наблюдалась группа узких пиков в интервале от 420 до 460°К. На температурную зависимость ВТ сильно влияет предыстория образца—термообработка и деформация. Длительный отжиг образцов (в течение 48 часов при 750°С) с последующим медленным охлаждением (50 *град/час*) приводил к полному исчезновению пиков ВТ в кристалле I (рис. 1).

В более чистых кристаллах II наблюдались три пика при 320, 350 и 440°К (рис. 2). Из рис. 2 видно, что отжиг кристаллов II не

приводит к исчезновению пиков, как это имело место для I, а лишь меняет их высоту. В результате отжига уменьшается высота низкотемпературных пиков и возрастает высокотемпературный пик при 440°К. Быстрое охлаждение (закалка на воздухе) образцов от температуры 700°С, наоборот, приводит к росту низкотемпературных пиков и уменьшению высокотемпературного пика.

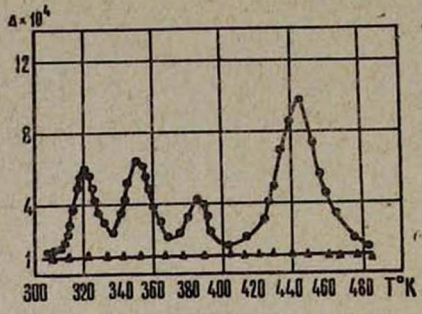

Рис. 1. Температурная зависимость внутреннего трения в кристаллах *LiF* (I) с концентрацией примесей ионов двухвалентных металлов ~10⁻³ %: ● — после пластической деформации ~1%, ▲ — после отжига при 750°С с последующим медленным охлаждением.

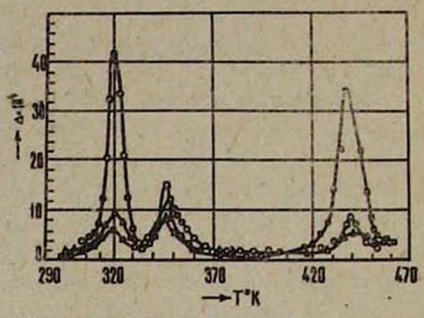

Рис. 2. Температурная зависимость внутреннего трения в кристаллах *LiF* (II) с содержанием примесей <10⁻³ %: △ — после деформации ~1%, □ — после отжига при 750°С, ○ — после закалки от 450°С.

Чтобы установить влияние чистоты кристалла на способность пиков исчезать под действием отжига, в кристалл II диффузией была введена примесь магния [8]. Образец *LiF* (II), на поверхность которого был нанесен слой MgF_2, отжигался в течение 100 часов при температуре 1000°К.

Для выяснения распределения примеси *Mg* в кристалле после диффузии было использовано измерение длин лучей звезды фигур травления (ЗФТ), возникающей на поверхности кристалла при действии сосредоточенной нагрузки. Зависимость между длиной лучей ЗФТ и концентрацией примеси *Mg* в *LiF* приведена в [8]. Распределение примеси *Mg* было проверено на контрольном образце *LiF*, который отжигался в тех же условиях, что и образец, предназначенный для измерения ВТ. После диффузии контрольный образец раскалывался по спайности для получения свежей поверхности так, чтобы поверхность скола была перпендикулярна к поверхности, на которую был нанесен слой MgF_2. На свежей поверхности ставились отпечатки алмазного индентора на приборе ПМТ—3, после чего образец подвергался избирательному травлению в растворе $FeCl_3$. Возникающие при этом у отпечатка индентора звезды фигур травления имели различные размеры в зависимости от расстояния соответствующего отпечатка до поверхности, с которой шла диффузия примеси (рис. 3). Изменение длины лучей ЗФТ наблюдалось на расстояниях до 3 *мм* от поверхности, с которой шла диффузия. Так как толщина образца крис-

талла II, на котором измерялось ВТ, составляла 6 *мм*, а MgF_2 наносился на обе противоположные поверхности, можно считать, что примесь *Mg* распространялась за время диффузии на весь объем образца.

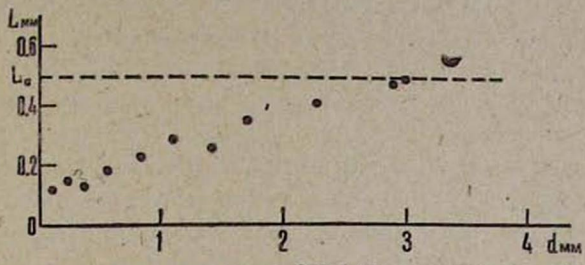

Рис. 3. Относительная длина лучей ЭФТ (L) в кристаллах *LiF* (II), в которые введена примесь магния с помощью диффузии. L_0 — длина лучей ЭФТ до диффузии Mg^{+2} в тех же кристаллах, d — расстояние от поверхности кристалла, с которой шла диффузия примесей.

Влияние примеси *Mg* на температурную зависимость ВТ показано на рис. 4. Длительный отжиг образцов *LiF* (II) в процессе диффузии приводил к полному исчезновению пиков. Пики при 350 и 450°К возникали вновь после дополнительной деформации и увеличивались после закалки на воздухе от температуры ~700°К. Пик, наблюдавшийся ранее при 320°К, после диффузии не появлялся.

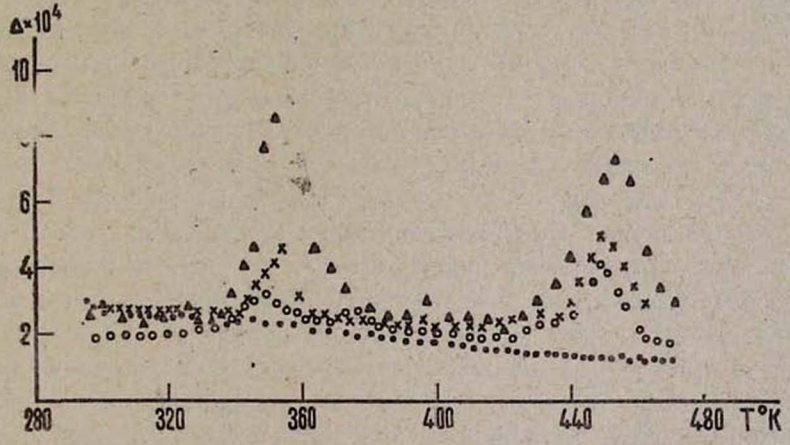

Рис. 4. Температурная зависимость внутреннего трения в кристаллах *LiF* (II) после диффузии в них примесей Mg^{+2}: ▲ — после деформации ~1%, ● — после отжига при 750°С, ○ — после закалки от 450°С, × — после повторной деформации.

Отжиг снижал высоту пиков, причем, в отличие от рис. 2, уменьшались как низкотемпературный, так и высокотемпературный пики. Длительный отжиг приводил к полному исчезновению пиков. Можно полагать, что причиной уменьшения пиков является сегрегация примеси в результате отжига.

Как показывает измерение температурной зависимости рассеяния света в кристаллах *LiF*, при 350—480°К идет перестройка примесных

ассоциаций, являющаяся начальной стадией процесса перехода примеси в твердый раствор [9]. Примесные ассоциации, в частности, ассоциации примеси *Mg* в *LiF*, контролируют движение дислокаций при температурах 220—500°К [7]. Растворение ассоциаций влияет на закрепленность дислокаций и на обусловленное их движением внутреннее трение [9].

Влияние деформации и отжига на высоту наблюдаемых пиков позволяет предположить, что пики обусловлены движением дислокаций и их взаимодействием с примесью. Пики ВТ, возникающие из-за термоактивационного отрыва дислокаций от локальных центров закрепления, которыми могут быть и примесные ассоциации, рассмотрены в работах Хасигути [10]. Такие пики являются релаксационными и их положение на температурной шкале определяется условием $\omega\tau = 1$ (ω — частота измерения, τ — время релаксации, зависящее от температуры). Наблюдавшиеся в данной работе пики были весьма неустойчивы: соответствующие им температуры менялись в пределах 5—10° при повторных измерениях и от образца к образцу. Неустойчивость пиков сильно затрудняла обнаружение их сдвигов по шкале температур при изменении частоты измерения.

При многократных измерениях температурной зависимости на образцах, выколотых из одного массивного монокристалла и имеющих различные собственные частоты изгибных колебаний, смещение пиков по температурной шкале при изменении частоты измерения также, как и в [5], обнаруживалось для пиков, наблюдавшихся при $T \leqslant 350$°К. Закономерного смещения пиков, возникавших при $T > 350$°К, замечено не было. По-видимому, положение высокотемпературных пиков ВТ на шкале температур определяется не условием $\omega\tau = 1$, а температурами, при которых происходят термические изменения состояний примесных ассоциаций в кристалле, так, как это предполагалось ранее [9].

Модель процесса, определяющего ВТ в этом случае, и его теоретическое описание пока отсутствуют. Можно предположить, что появление пиков связано с термическим растворением примесных центров определенного типа, закрепляющих дислокацию локально. Как показано в [7], макроскопическая пластичность при динамическом нагружении (предел текучести) кристаллов *LiF* с *Mg* при температурах, больших комнатной, определяется атермическим процессом преодоления дислокациями центров закрепления, возникающих в результате образования примесных ассоциаций.

Движение дислокации, закрепленной такими термически непреодолимыми центрами, при малых амплитудах напряжения, возникающих при измерении ВТ, в соответствии с [11] может рассматриваться как движение струны с закрепленными концами в вязкой среде. На вязкость среды, на диссипативную константу B в [11] может влиять, в частности, взаимодействие движущегося дислокационного сегмента с термически преодолимыми мелкими центрами закрепления, для которых выполняется условие $\omega\tau \ll 1$. Такими центрами могут быть про-

стые точечные дефекты — ионы примеси, находящиеся в твердом растворе, или простейшие их ассоциации, например, диполи" ион Mg^{+2} плюс вакансия Li^{+}.

Растворение термически непреодолимых для дислокаций примесных ассоциаций при повышении температуры должно влиять на внутреннее трение за счет изменения длин дислокационных петель вследствие изменения концентрации термически непреодолимых центров закрепления дислокаций.

Пики ВТ могут возникать, если растворение примесных центров происходит через ряд промежуточных стадий. Можно предположить, что с ростом температуры определенный тип примесных ассоциаций становится неустойчивым и растворяется с переходом примеси в твердый раствор.

Если состояние кристалла с примесью в твердом растворе еще не является равновесным при данной температуре, то примесь может вновь ассоциировать, образуя новые ассоциации другого типа, которые также могут быть термически непреодолимыми для дислокаций. Смена типа примесных ассоциаций, являющихся центрами закрепления дислокаций, должна приводить к немонотонному изменению закрепленности дислокаций и проявляться в виде пика при измерении температурной зависимости ВТ. Различие типов примесных ассоциаций может состоять в их размере, геометрии, кристаллографической ориентации и т. д. Число наблюдаемых пиков будет определяться числом возможных состояний примеси, числом возможных примесных ассоциаций, которое, в свою очередь, зависит от концентрации примеси.

Отжиг кристаллов с последующим медленным охлаждением приводит к сегрегации примесей на линиях дислокации. В тех кристаллах, в которых концентрация примеси достаточно велика, например, в *LiF* (I) или в *LiF* (II) после диффузии *Mg*, возможна полная блокировка дислокаций при отжиге, приводящая к исчезновению пиков. Если концентрация примеси мала, как в *LiF* (II), то примеси может быть недостаточно для полной блокировки дислокаций и их закрепление остается локальным и после отжига.

Количественную информацию о процессах термической перестройки примесных ассоциаций можно получить, изучив изменение высоты соответствующих пиков во времени. Если считать, что декремент колебаний Δ связан со средней длиной l дислокационных петель степенной зависимостью, то Δ связан с числом N центров закрепления на линии дислокации как

$$\Delta \sim N^{-m}, \qquad (1)$$

где m — некоторая постоянная.

Полагая, что выделение примеси из твердого раствора приводит к изменению N, можно приравнять скорости изменения N и изменения числа атомов примеси n_p в твердом растворе. Кинетику распада

твердого раствора с образованием мелкодисперсной примесной фазы можно описать реакцией первого порядка

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{dn_p}{dt} = n_p\tau^{-1}, \tag{2}$$

где τ — характеристическое время процесса.

Отсюда находим

$$\frac{dN}{n_0 - \alpha N} = \tau^{-1}\,dt, \tag{3}$$

где α — среднее число атомов примеси, входящих в один центр закрепления, n_0 — общее число атомов примеси в единице объема.

Решая (3), получим

$$\frac{n_0 - \alpha N}{n_0 - \alpha N_0} = \exp\left(\frac{t}{\tau}\right), \tag{4}$$

где N_0 — число центров закрепления на линии дислокации при $t = 0$.

В кристаллах LiF при температурах 350—450°К большая часть двухвалентных катионных примесей находится в ассоциированном состоянии, на что указывают опыты по измерению рассеяния света в $LiF:Mg$ [9]. Поэтому в (4) $\alpha N \gg n_0$ и $\alpha N_0 \gg n_0$. Учитывая это и используя уравнение (1), получим

$$\left(\frac{\Delta}{\Delta_0}\right)^{1/m} = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \tag{5}$$

На рис. 5 показана зависимость $\ln\Delta$ от времени изотермической выдержки для пика при 380°К. Используя эту зависимость и приняв, как в [11], $m=4$, получим $\tau=2500$ *сек*.

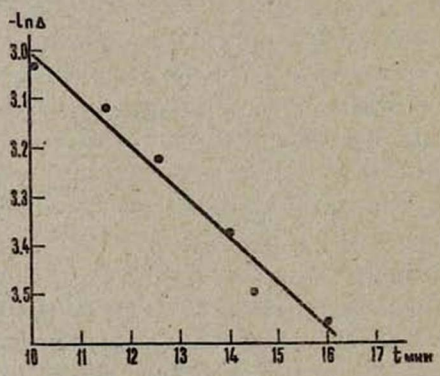

Рис. 5. Зависимость высоты пика Δ, наблюдаемого при 380°К в LiF (I), от времени выдержки при температуре пика.

Для термоактивационного процесса $\tau = \tau_0 e^{-H/kT}$, где H — энергия активации процесса, τ_0 — некоторая константа. Рассматривая дислокации как цилиндрические стоки для точечных дефектов [12], для τ_0 имеем

$$\tau_0^{-1} = \rho\gamma a^2 \nu_0 \exp\left(-\frac{H}{kT}\right), \tag{6}$$

где ρ — плотность дислокаций, γ — константа порядка единицы, a — константа решетки — наименьшее расстояние между положениями равновесия соответствующих точечных дефектов, ν_0 — частота попыток.

В наших кристаллах после деформации ρ составляло 10^6 *см*$^{-2}$. Беря для LiF междуатомное расстояние в направлении [110] $a = 2{,}9\times$ $\times 10^{-8}$ *см* и используя полученное значение τ, с учетом изменения колебательной энтропии $\nu_0 = 10^{14}$ *сек*$^{-1}$, найдем, что $H = 0{,}62$ *эв*. Это

значение энергии активации хорошо соответствует энергии примесной проводимости в *LiF*. Ошибки в выборе констант ρ, γ, ν_0 и, в частности, в выборе константы m в (5) не сильно сказываются на величине H.

Таким образом, сделанные оценки позволяют считать, что изменение высоты пиков при температурах 350—450°К в *LiF* связано с растворением и образованием выделений примесной фазы и контролируется процессом миграции точечных дефектов.

Авторы выражают благодарность Я. М. Сойферу за ценные советы и помощь в работе.

Московский институт стали и сплавов,
Ереванский государственный университет

Поступила 29.IX.1972

ЛИТЕРАТУРА

1. *A. Taylor.* J. Appl. Phys., 32, 1799 (1961).
2. *А. Тэйлор.* Сб. Внутреннее трение и дефекты в металлах, Изд. Металлургия, М., 1965, стр. 361.
3. *Д. Ф. Гиббсон, В. Д. Чирба.* Сб. Внутреннее трение и дефекты в металлах, Изд. Металлургия, М., 1965, стр. 353.
4. *Н. Г. Политов, Д. Н. Дрияев.* ФТТ, 9, 1534 (1967).
5. *А. А. Блистанов, Я. М. Сойфер, М. П. Шаскольская.* ФТТ, 10, 1969 (1968).
6. *W. Johnston.* J. Appl. Phys., 53, 2050 (1962).
7. *А. А. Блистанов, В. Ф. Гайдученя, М. М. Таиева, М. П. Шаскольская.* Кристаллография, 17, 361 (1972).
8. *Л. М. Сойфер.* Монокристаллы и техника, ВНИИМ, Харьков, 1970, вып. I, стр. 100.
9. *А. А. Блистанов, А. Н. Павлов, М. П. Шаскольская.* ФТТ, 13, 1901 (1971).
10. *R. Hasiguti.* Phys. Stat. Sol., 9, 157 (1965).
11. *А. Гранато, К. Люкке.* Сб. Ультразвуковые методы исследования дислокаций, 1963, стр. 27.
12. *Дж. Динс, Дж. Виньярд.* Радиационные эффекты в твердых телах, ИЛ, М., 1960, стр. 158.

ՆԵՐՔԻՆ ՇՓՄԱՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԿԱԽՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ *LiF* ՄՈՆՈԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ

Ա. Հ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ, Ա. Ա. ԲԼԻՍՏԱՆՈՎ, Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Մ. Պ. ՇԱՍԿՈԼՍԿԱՅԱ

Ուսումնասիրվել է ներքին շփումը LiF բյուրեղներում 103Հց հաճախականության դեպքում 300—500°К ջերմաստիճանային տիրույթում։ Ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ LiF–ի ներքին շփման ջերմաստիճանային կախման կորի վրա առաջանում են մի շարք մաքսիմումներ։ Ուսումնասիրվել է ջերմամշակման և Mg^{++} խառնուրդի ազդեցությունը այդ մաքսիմումների վրա։ Ցույց է տրված, որ 350—450°К ջերմաստիճանային տիրույթում դիտվող մաքսիմումների վարքագիծը պայմանավորված է խառնուրդների կոմպլեքսների առաջացման և տրոհման հետ։

THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF INTERNAL FRICTION IN *LiF* MONOCRYSTALS

A. A. TADEVOSIAN, A. A. BLISTANOV, A. A. DURGARIAN, M. P. SHASKOLSKAYA

The internal friction in the *LiF* crystals is investigated at 300—500°K. Some peaks on the temperature curve of internal friction are discovered. It is also investigated the influence of the thermal treatment and Mg^{++} impurities on these peaks. It is shown that the change of peak height at 350—350°K is connected with the formation and dissolving of the impurity complexes.