

УДК 539.67:621.315.592

АКУСТИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ В НЕКОТОРЫХ МАРКАХ КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ

Б. С. Лунин, С. Н. Торбин

(кафедра физической химии)

Экспериментально исследовано внутреннее трение в механических резонаторах, изготовленных из четырех марок чистых кварцевых стекол резонансным методом на частоте около 30 кГц в диапазоне температур от -100 до $+300^\circ$. Максимум акустической добротности достигает $5 \cdot 10^7$ при температуре около 100° . Предложен простой метод оценки структурной температуры кварцевого стекла по интенсивностям линий 495 и 606 см^{-1} спектра комбинационного рассеяния, который позволяет оценить влияние термической предыстории кварцевого стекла на внутреннее трение.

Механизмы процессов внутреннего трения в кварцевых стеклах изучали многие исследователи на протяжении нескольких последних десятилетий [1–12]. Наибольшие успехи были достигнуты при изучении низкотемпературных аномалий акустических свойств. Открытое Андерсоном и Беммелем [1] явление структурной релаксации позволило объяснить ряд особенностей стеклообразного состояния. В области средних и высоких температур серия интересных работ была выполнена Фрезером [6–8]. Эти и другие исследования позволяют достаточно хорошо понять картину внутреннего трения в чистых кварцевых стеклах. На рис. 1 показана взятая из работы [8] характерная температурная зависимость внутреннего трения в резонаторе из кварцевого стекла.

Рост внутреннего трения при высоких температурах связан с влиянием разного рода дефектов структурной сетки кварцевого стекла, а также с взаимодействием упругой волны с тепловыми фононами. Согласно теории, разработанной Ахиезером [13], вызываемая этой волной деформация среды приводит к изменению частоты фононов и отклонению их распределения от равновесного

распределения Планка. Процесс восстановления теплового равновесия сопровождается рассеянием энергии волны. Рост внутреннего трения в кварцевом стекле при низких температурах связан с упомянутым выше явлением структурной релаксации. Как известно, структура кварцевого стекла описывается беспорядочной сеткой пространственных Si-O_4 -тетраэдров. Для части атомов кислорода существуют два или несколько положений равновесия с различными потенциальными энергиями. Глубины потенциальных ям и высоты разделяющих их потенциальных барьеров зависят от угла связи Si-O-Si . При прохождении волны энергия атомов кислорода изменяется, что приводит к перераспределению их по положениям равновесия. Этот процесс, происходящий за конечный промежуток времени, и приводит к появлению неупругой деформации. Максимум внутреннего трения, обусловленного этим процессом, имеет место примерно при 50 К, однако оно хорошо заметно и при средних температурах.

Как видно из рис. 1, минимум внутреннего трения в кварцевом стекле приходится на средние температуры. Его положение на температурной оси зависит от частоты колебаний: в данном случае при частоте 1,6 МГц такой минимум имеет место при $\approx 400^\circ$, в килогерцовом диапазоне частот он наблюдается примерно при 100° [14]. Минимальное значение внутреннего трения зависит также от частоты, а кроме того, следует учитывать акустические потери, вносимые нарушенным поверхностным слоем, образующимся при изготовлении резонаторов. В цитированных работах это влияние поверхности (иногда весьма существенное) не учитывалось [15], что не позволяло точно измерять внутреннее трение вблизи минимума. Следует отметить, что акустические свойства кварцевого стекла в области средних температур представляют не только фундаментальный, но и практический интерес, так как существует ряд приборов, использующих в качестве чувствительных элементов механические резонаторы (пробные массы гравитационных антенн, волновые твердотельные гироскопы и т.д.). Потенциальные характеристики этих приборов определяются значением минимума внутреннего трения в кварцевом стекле, использованном для изготовления резонаторов.

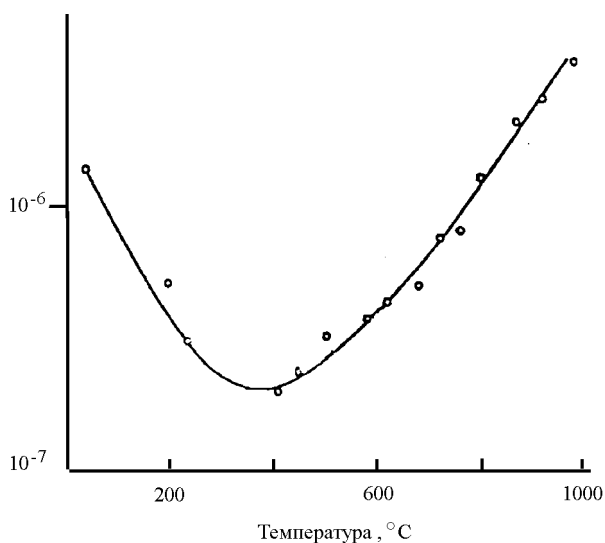


Рис. 1. Внутреннее трение в кварцевом стекле Suprasil с низким содержанием OH-групп

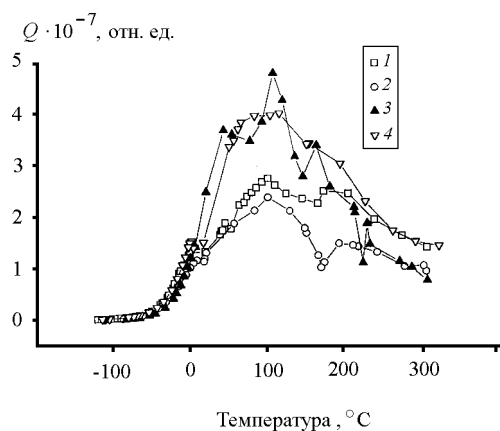


Рис. 2. Добротность резонаторов в диапазоне температур от -100 до $+300^{\circ}\text{C}$: 1 – Suprasil-300, 2 – КУВИ, 3 – Р, 4 – КС4В

Цель данной работы состояла в исследовании акустических потерь в механических резонаторах, изготовленных из некоторых марок чистого кварцевого стекла, с удаленным нарушенным поверхностным слоем, в области минимума внутреннего трения при температурах от -100 до $+300^{\circ}\text{C}$.

В эксперименте исследовали добротность цилиндрических резонаторов длиной $100\text{--}120$ мм и диаметром $17\text{--}20$ мм, изготовленных из различных марок кварцевого стекла, резонансным методом на частоте около 30 кГц. Методика эксперимента подробно описана в [15]. Нарушенный поверхностный слой удаляли химическим способом.

Были исследованы следующие кварцевые стекла:

- 1) Suprasil-300 («Heraeus») (содержание минеральных примесей менее $0,3$ ppm, ОН-групп – менее 1 ppm);
- 2) КУВИ – кварцевое стекло, полученное окислением SiCl_4 в высокочастотной кислородной плазме (содержание минеральных примесей менее $1,5$ ppm, ОН-групп – менее $3,2$ ppm);
- 3) Р – экспериментальное кварцевое стекло, полученное гидролизом SiCl_4 в водородно-кислородном пламени осаждением аэросила на подложку с последующим остекловыванием и плавлением в электропечи (содержание минеральных примесей менее 2 ppm, ОН-групп – около 100 ppm);
- 4) КС4В – кварцевое стекло, полученное плавлением в электропечи крупки аморфного кристобалита (содержание минеральных примесей около $7,5$ ppm и ОН-групп – менее $0,1$ ppm).

На рис. 2 представлены результаты, полученные для всего исследованного диапазона температур, а на рис. 3 – только для низких температур. Из рис. 2 видно, что общий характер акустических потерь соответствует описанному в литературе, максимальное значение добротности резонатора с удаленным нарушенным поверхностным слоем составило около $5 \cdot 10^7$.

Рассмотрим эти данные более подробно. На рис. 2 показано, что при температуре свыше 300°C , когда внутреннее трение определяется только высокотемпературными

релаксационными процессами, внутреннее трение в стеклах различно. Как уже говорилось, диссипационные процессы в этой области зависят от уровня примесей, уровня внутренних напряжений, дефектов структуры кварцевого стекла и высокотемпературного фона. Можно предположить, что более низкая добротность резонаторов, изготовленных из кварцевых стекол марок КУВИ и Р, связана с присутствием в структуре этих стекол ОН-групп. Однако однозначно установить механизм диссипации энергии упругих колебаний в этой температурной области на основе полученных данных не представляется возможным.

В низкотемпературной области наименьшую добротность имеет стекло Р, а наиболее высокую – стекла КС4В и Suprasil (рис. 3). Акустические свойства кварцевых стекол в этой области температур определяются параметрами высокотемпературного крыла пика структурной релаксации. Внутреннее трение поэтому будет зависеть как от концентрации О-атомов, имеющих несколько положений равновесия, так и от распределения энергий потенциальных барьеров, разделяющих эти положения. Согласно данным работы [1], энергия активации процесса структурной релаксации имеет широкое распределение и достигает $3,5$ ккал/моль. Вклад структурной релаксации в диссипативный процесс при средних температурах будет возрастать при смещении этого распределения в область более высоких значений энергий активации.

Разный уровень низкотемпературного внутреннего трения связан, очевидно, с различиями в структуре исследованных стекол, и их причину следует, по-видимому, искать в их термической предыстории, для чего необходимо иметь какой-либо критерий, характеризующий процесс стеклообразования.

Одним из таких параметров является структурная (или фиктивная) температура T_f (термин, предложенный Тулом [16]) – температура, при которой вещество с данной структурой должно находиться в равновесном состоянии. Так как интервал стеклования достаточно широкий, то в зависимости от скорости охлаждения стекло одинакового химического состава может иметь разную структуру,

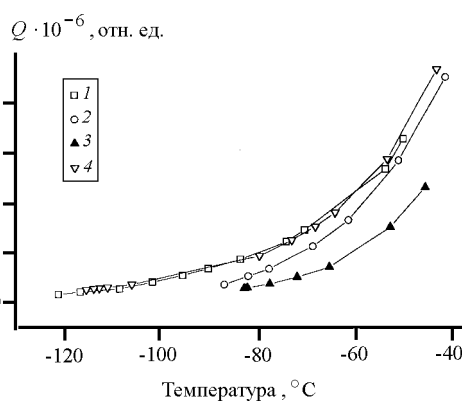


Рис. 3. Добротность резонаторов при низких температурах: 1 – Suprasil-300, 2 – КУВИ, 3 – Р, 4 – КС4В

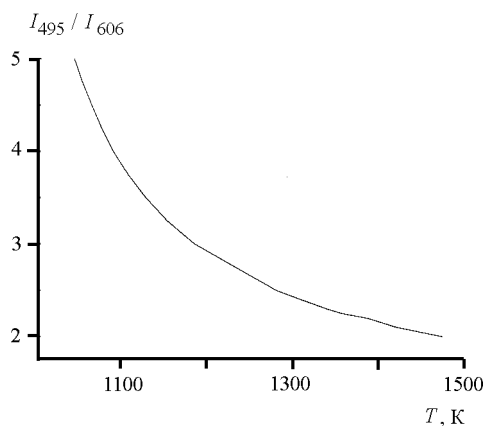


Рис. 4. Зависимость отношения интенсивностей линий КР спектра 495 и 606 см⁻¹ от структурной температуры

соответствующую разной структурной температуре. Структурная температура является подходящим критерием, характеризующим процесс стеклообразования, однако для того чтобы сопоставить исследованные кварцевые стекла по структурной температуре, необходим корректный метод ее оценки. Одна из возможностей определения структурной температуры заключается в исследовании спектров комбинационного рассеяния кварцевых стекол. По комбинационному рассеянию света в кварцевых стеклах имеется достаточно обширная литература [17–23].

Одной из характерных черт спектров комбинационного рассеяния кварцевого стекла является наличие узких полос вблизи 495 и 606 см⁻¹. Ясного понимания природы этих полос нет; обычно их связывают с существованием в кварцевом стекле структурных образований типа трех- и четырехчленных колец. Наиболее важным является то обстоятельство, что интенсивности этих полос КР-спектра (и соответственно концентрация соответствующих дефектов) являются функцией структурной температуры. В работе [22] определены энергии активации распада структурных групп, ответственных за эти линии КР-спектра (45 и 84 ккал/моль соответственно). Наличие двух процессов, имеющих различную температурную зависимость, позволяет использовать их в качестве своеобразного «термометра». Такой прием хорошо известен в лазерной химии, когда в качестве «химического термометра» используется вещество-метка, распадающееся по двум каналам с разными энергиями активации. Отношение выходов продуктов такой двухканальной реакции является функцией температуры [24], что и позволяет легко ее рассчитать. Легко видеть, что и в данном случае отношение интенсивностей этих двух линий КР-спектра будет являться монотонной функцией структурной температуры. На рис. 4 показана зависимость, связывающая отношение интенсивностей линий 495 и 606 см⁻¹ и структурную температуру кварцевого стекла, рассчитанную нами на основе данных

Структурная температура кварцевых стекол

Марка стекла	I_{495} / I_{606}	Структурная температура, К
Suprasil-300	3,52	1128
КС4В	3,26	1154
КУВИ	3,05	1186
P	2,90	1206

работы [22]. Таким образом, определение структурной температуры сводится к измерению спектров комбинационного рассеяния кварцевых стекол, выделению пиков 495 и 606 см⁻¹ и к определению по приведенному графику их структурной температуры. Сразу оговоримся, что для нас важно не столько абсолютное значение этой температуры, сколько возможность сравнить исследованные стекла по этому параметру.

Определенная таким образом структурная температура для исследованных нами кварцевых стекол приведена в таблице. Из таблицы видно, что исследованные кварцевые стекла действительно имеют различную структурную температуру, а значит и структуру, что вполне может объяснить различие в концентрациях О-атомов, имеющих несколько положений равновесия и в распределении энергии потенциальных барьеров, разделяющих эти положения, определяющих этот диссипационный процесс.

Сравнение данных по структурной температуре, приведенных в таблице, с величинами добротности тех же кварцевых стекол в области низких температур (рис. 3) показывает, что добротность увеличивается по мере снижения структурной температуры. Как уже говорилось, в области низких температур акустические потери в кварцевом стекле определяются в основном процессом структурной релаксации, и температурная зависимость этих потерь определяется распределением глубин потенциальных ям, соответствующих термодинамически равновесным положениям атома кислорода, распределением высот потенциальных барьеров, разделяющих эти ямы, и концентрацией атомов О в таких конфигурациях. Более широкие распределения этих величин приводят к уширению низкотемпературного пика внутреннего трения и росту внутреннего трения в кварцевом стекле при средних температурах.

Структура стекол с низкой структурной температурой, по-видимому, наиболее близка к модели случайной сетки, и распределение энергии активации потенциальных барьеров для них, очевидно, наиболее узко. Поэтому высокотемпературное крыло пика внутреннего трения, вызванного структурной релаксацией, для таких стекол имеет более резкий спад.

Что касается минимального значения внутреннего трения, то оно определяется совокупностью всех диссипативных процессов. При снижении частоты колебаний до нескольких килогерц можно ожидать значения минимума внутреннего трения на уровне 10⁻⁸.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderson O.L., Vommel H.E.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1955. **38**. P. 125.
2. *Krause J.T.* // J. Appl. Phys. 1971. **42**. P. 3035.
3. *Fine M.F., Duyne H.V., Kenney N.T.* // J. Appl. Phys. 1954. **25**. P. 402.
4. *Marx J.W., Sivertsen J.M.* // J. Appl. Phys. 1953. **24**. P. 81.
5. *Hunklinger S., Arnold W.* // Physical acoustic. 1979. **13**. P. 155.
6. *Fraser D.B., LeCraw R.C.* // Rev. Sci. Instr. 1964. **35**. P. 1113.
7. *Fraser D.B.* // J. Appl. Phys. 1968. **39**. P. 5868.
8. *Fraser D.B.* // J. Appl. Phys. 1970. **41**. P. 6.
9. *Startin W.J., Beilby M.A., Saulson P.R.* // Rev. Sci. Instrum. 1998. **69**. P. 3681.
10. *Митрофанов В.П., Фронтов В.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. Физика и Астрон. 1974. № 4. С. 478.
11. *Паришин Д.А.* // Физика твердого тела. 1994. **36**. С. 1809.
12. *Скрипников В.А., Санин В.Н.* // Физика и химия стекла. 1981. **7**. С. 691.
13. *Ахизер А.* // ЖЭТФ. 1938. **8**. С. 1318.
14. *Лунин Б.С., Торбин С.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. **41**. С. 93.
15. *Лунин Б.С., Торбин С.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия (в печати).
16. *Tool A.O.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1946. **29**. P. 240.
17. *Geissberger A.E., Galeener F.L.* // Phys. Rev. B. 1983. **28**. P. 3266.
18. *Galeener F.L.* // J. Non-Cryst. Solids. 1985. **71**. P. 373.
19. *Sharma S.K., Mammone J.F., Nicol M.F.* // Nature. 1981. **292**. P. 140.
20. *Walrafen G.E., Krishan P.N.* // J. Chem. Phys. 1990. **92**. P. 6987.
21. *Revesz A.G., G.E. Walrafen* // J. Non-Cryst. Solids. 1983. **54**. P. 323.
22. *Сочивкин Г.М., Хотимченко В.С., Чмель А.Е.* // Физика и химия стекла. 1988. **14**. С. 381.
23. *Певницкий И.В., Халилов В.Х.* // Физика и химия стекла. 1990. **16**. С. 668.
24. *Tsang W.* // J. Phys. Chem. 43.1967. P. 2817.

Поступила в редакцию 11.05.2000