

УДК 539.67:621.315.592

О МЕХАНИЗМЕ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ РЕЗОНАТОРОВ ИЗ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Б. С. Лунин, С. Н. Торбин

(кафедра физической химии)

Резонансным методом исследовано внутреннее трение в нарушенном поверхностном слое механических резонаторов из кварцевого стекла КУ-1 и Suprasil-300 в диапазоне температур $-100 \dots +300^\circ$. Показано, что внутреннее трение в поверхностном слое шлифованных резонаторов протекает по модели Зинера. Тонкая полировка поверхности снижает внутреннее трение в поверхностном слое при комнатной температуре, но в то же время инициирует взаимодействие микрочастиц слоя как между собой, так и с монолитом стекла, что приводит к другим диссипативным процессам. Диссипативный процесс, характеризующийся энергией активации около 5 ккал/моль, авторы относят к конформационным колебаниям молекул поликремниевых кислот в слабосвязанной гелеобразной зоне поверхностного слоя, а процесс с энергией активации около 12 ккал/моль – к взаимодействию гидроксильных покровов микрочастиц слоя и монолита стекла.

Высокочастотные механические резонаторы из кварцевого стекла широко применяются в ряде современных приборов, таких, как волновые твердотельные гироскопы, элементы гравитационных антенн и др. Добротность этих резонаторов должна быть очень высокой. Однако при изготовлении резонаторов на их поверхности возникает нарушенный слой, состоящий из нескольких зон, отличающихся между собой по толщине, составу, структуре и зависящий от качества обработки поверхности. Диссипативные процессы, протекающие в этом поверхностном слое существенно снижают добротность резонатора.

Проблема внутреннего трения в поверхностном нарушенном слое рассматривалась в ряде работ. Зинер [1] предложил модель внутреннего трения в поверхностном слое, основанную на возникновении тепловых потоков в беспорядочно расположенных в нем кристаллитах. Восстановление теплового равновесия приводит к необратимым диссипативным процессам. Эта теория, предложенная для металлов, позже нашла подтверждение и для описания внутреннего трения в поверхностном слое кристаллического кварца [2]. Автору этой работы удалось свести к минимуму поверхностные потери путем асимптотической полировки, химическим удалением адсорбированных слоев и пленок и термообработкой в вакууме. В результате добротность кварцевых линз достигала $(12-14) \cdot 10^6$, при этом отмечается квадратичная зависимость между коэффициентом поглощения энергии упругих колебаний и размерами дефектов поверхностного слоя. Роль нарушенного поверхностного слоя резонаторов из кварцевого стекла обсуждается в работах [3–7]. Фрезер [5] и Митрофанов [3] указывают на влияние поверхностных диссипативных процессов, но не исследуют подробно этот процесс. Даринский и др. [4] исследовали внутреннее трение в кристаллических и аморфных твердых телах, включая кварцевое стекло, и пришли к выводу, что независимо от структуры внутреннее трение связано с диффузионным движением кончиков микротрещин по-

верхностного слоя. В работе [7] сравниваются акустические характеристики цилиндрических и прямоугольных резонаторов с промышленной полировкой. Они оказались достаточно близкими, несмотря на большое различие в соотношении *поверхность/объем*. Это позволило сделать вывод о том, что вклад поверхностного слоя не очень велик. Однако следует учитывать, что в этом эксперименте уровень шероховатости поверхности не контролировался, а качество полировки плоских поверхностей, как правило, гораздо выше, чем для цилиндрических, что делает проведенное сравнение не совсем корректным. В работе [6] продемонстрирована эффективность химической обработки поверхности резонаторов из кварцевого стекла для достижения максимальной добротности. Ее максимальная величина составила свыше $2 \cdot 10^7$. Обнаруженное изменение скорости химического травления материала, расположенного на различных глубинах поверхностного слоя, позволило сделать выводы о неоднородной структуре поверхностного нарушенного слоя и наличия в нем нескольких зон с различными реологическими свойствами.

Исследования [1–5, 7] проводили без удаления нарушенного слоя с поверхности резонаторов, поэтому наблюдаемое внутреннее трение может быть отнесено как к поверхностному слою, так и к собственно материалу. Отделить релаксационные процессы, происходящие только в поверхностном слое, можно, измерив внутреннее трение для системы *поверхностный слой – материал*, и затем, удалив этот слой, измерить внутреннее трение только для материала. Тогда разность коэффициентов поглощения будет описывать внутреннее трение в удаленном нарушенном слое. Проводя эти измерения в достаточно широком диапазоне температур, на разных частотах, можно определить энергию активации релаксационного процесса по сдвигу пика потерь на температурной зависимости внутреннего трения при изменении частоты [8].

Проведение таких измерений с целью выявления механизма диссипативных процессов в поверхностном нарушенном слое и было предметом настоящей работы.

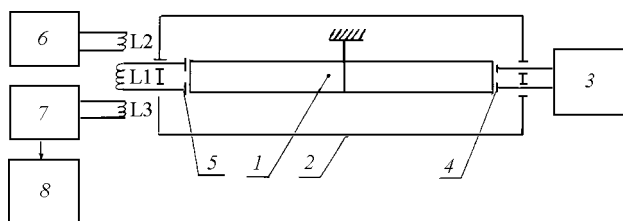


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки

Экспериментально исследовали температурную зависимость модельных цилиндрических резонаторов из кварцевого стекла. Для исследования были использованы резонаторы, изготовленные из кварцевого стекла КУ-1 [9], с концентрацией ОН-групп около 1300 ppm и безводного (менее 1ppm) высокочистого кварцевого стекла Suprasil-300 [10].

Блок-схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Цилиндрический резонатор 1 подвешивался горизонтально в вакуумной термокамере 2 на петле из тонкой вольфрамовой проволоки диаметром 50 мкм. Плоскость подвеса проходит через геометрический центр резонатора и совпадает с узловой плоскостью колебаний. В резонаторе возбуждались продольные упругие колебания на низшей, $n = 1$, моде колебаний, когда длина резонатора соответствует половине длины волны ($f \approx 27$ кГц), либо на моде $n = 3$, при этом длина резонатора соответствует $3/2$ длины волны ($f \approx 81$ кГц). Возбуждение колебаний осуществлялось переменным электрическим полем, создаваемым парой емкостных электродов 4, на которые подавалось напряжение от звукового генератора 3. Другая емкость, образованная второй парой электродов 5, входила в цепь колебательного контура L1. Для независимого возбуждения контура (частота возбуждения 15 МГц) использовался высокочастотный генератор 6. Колебания торца резонатора приводят к изменению емкости контура, его резонансной частоты и соответственно к изменению напряжения на нем. Этот амплитудно-модулированный сигнал выделялся детектором 7 и измерялся селективным вольтметром 8. Величину добротности резонатора Q определяли по времени затухания τ свободных продольных колебаний в стержне после отключения возбуждения

$$Q = \pi \cdot f \cdot \tau.$$

Исследования проводили в диапазоне температур от -100 до $+300^\circ$. Перед измерениями исследуемый резонатор отжигали в вакууме при температуре $+300^\circ$ в течение 1 ч для удаления адсорбированной воды и снятия возможных механических напряжений.

С каждым резонатором эксперимент проводили дважды: добротность измеряли до и после химического удаления нарушенного дефектного слоя. На рис. 2 показаны в качестве примера экспериментальные данные, полученные для одной из мод колебаний.

Коэффициент поглощения энергии упругих колебаний в нарушенном слое определяли по формуле

$$\psi = 2\pi(Q_{\text{нач}}^{-1} - Q_{\text{кон}}^{-1}),$$

где: $Q_{\text{нач}}$ – начальная добротность резонатора; $Q_{\text{кон}}$ – добротность резонатора после удаления нарушенного слоя.

Определенный таким образом для двух низших колебательных мод коэффициент поглощения характеризует температурную зависимость внутреннего трения в удаленном слое. Чтобы изучить влияние качества обработки поверхности на внутреннее трение в этом слое, были исследованы резонаторы с различным состоянием поверхности.

Рассмотрим наиболее существенные результаты этого исследования.

На рис. 3 представлены данные о внутреннем трении в поверхностном слое на низшей моде колебаний для трех цилиндрических резонаторов, изготовленных из стекла КУ-1, с различным качеством обработки поверхности. Резонатор № 1 имел шлифованную поверхность (последнюю стадию обработки проводили алмазным порошком с зернистостью 14/10), поверхность резонатора № 2 на последней стадии обрабатывали алмазным порошком с зернистостью 5/3, а резонатор № 3 подвергали тщательной полировке.

Сравнение этих данных позволяет сделать несколько выводов. Внутреннее трение в нарушенном слое (особенно в области отрицательных температур) сильно зависит от качества обработки поверхности. Для резонатора № 1 с сильно шероховатой поверхностью зависимость $\psi(t)$ представляет собой протяженный континуум, с широким распределением дефектов по энергии активации. Можно предположить, что внутреннее трение в поверхностном слое при этом описывается моделью Зинера и связано с взаимодействием микрочастиц стекла с образованием локальных тепловых потоков.

При улучшении качества полировки и уменьшении шероховатости поверхности внутреннее трение быстро убывает (рис. 3, резонатор № 2). Отметим, что при комнатных температурах последовательное улучшение качества обработки уменьшает размер микрочастиц в поверхностном слое и снижает внутреннее трение. Этот результат хорошо согласуется с данными других авторов [2, 7]. Вместе с тем из рис. 3 хорошо видно, что при других температурах дальнейшее улучшение полировки приводит к появлению нескольких хорошо выраженных пиков внутреннего трения.

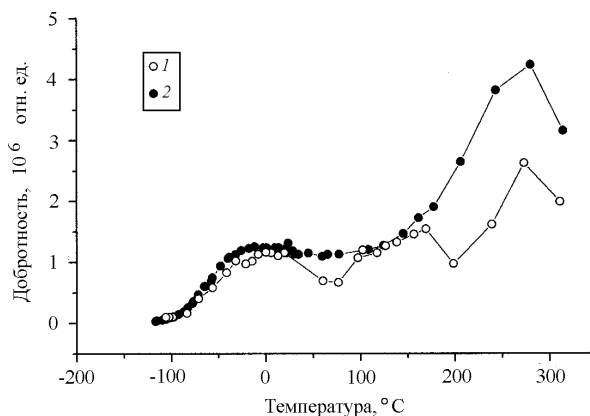


Рис. 2. Добротность цилиндрического резонатора из стекла КУ-1 до (1) и после (2) химического удаления поверхностного слоя для низшей ($n=1$) моды продольных колебаний

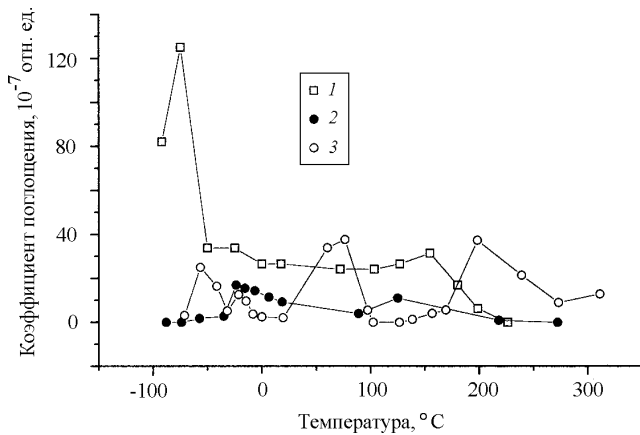


Рис. 3. Внутреннее трение в поверхностном слое при разной обработке поверхности для резонатора: 1 – №1, 2 – №2, 3 – №3

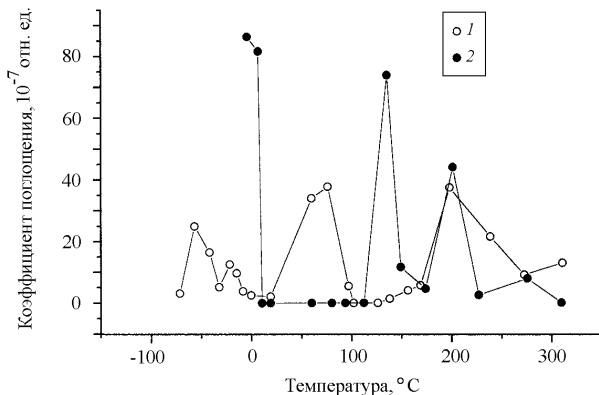


Рис. 4. Внутреннее трение в поверхностном слое резонатора №3 для первых двух низших мод продольных колебаний: 1 – $n=1$, 2 – $n=3$

Низкотемпературный пик внутреннего трения с максимумом вблизи -55° (резонатор № 3), возможно, связан с ростом взаимодействия между микрочастицами поверхностного слоя, инициированного мехобработкой. Судя по его ширине, распределение энергий активаций дефектов достаточно широкое. В области повышенных температур, наряду с уменьшением общего уровня внутреннего трения при полировке, появляются пики с максимумами при температурах ≈ 70 и $\approx 200^\circ$. На рис. 4. показано изменение положения этих пиков на температурной оси для двух ($n=1$ и $n=3$) мод колебаний.

Значение энергии активации дефекта, ответственного за пик 70° (для моды $n=1$), рассчитанное по величине температурного сдвига пика, составляет $\approx 4,6$ ккал/моль. Учитывая результаты наших предыдущих исследований [6], которые показали наличие в поверхностном слое внешней слабосвязанной гелеобразной зоны, состоящей в основном из поликремниевых кислот, можно связать данный диссипативный процесс с рассеянием энергии колебаний, обусловленным изменением конформации молекул поликремниевых кислот в этой зоне.

Небольшая величина температурного сдвига (несколько градусов) при смене частот для второго пика (вблизи 200°) не позволяет определить энергию активации этого дефекта с приемлемой точностью, однако она велика и, по-видимому, близка к значению разрыва связи Si–O. Авторы полагают, что этот пик внутреннего трения соответствует взаимодействию микрочастиц нарушенного слоя (с размером $\ll 1$ мкм) с монолитом стекла. Очевидно, что характер этого взаимодействия будет зависеть не только от характеристик микрочастиц, но и от свойств самого стекла и прежде всего от его состава. С этой точки зрения можно ожидать различия во взаимодействии (и соответственно во внутреннем трении) микрочастиц и монолита безводного и водосодержащего кварцевого стекла.

На рис. 5 показаны экспериментальные результаты для полированного резонатора из чистого безводного кварцевого стекла Suprasil-300. В этом случае также можно видеть пик с очень большой энергией активации, расположенный (для обеих колебательных мод) вблизи 280° , пик вблизи 155° (для моды $n=1$; для моды $n=3$ он расположен при 186°) с энергией активации ≈ 12 ккал/моль, пик вблизи 63° (для моды $n=1$ и 119° для моды $n=3$), с энергией активации 5,2 ккал/моль, а также низкотемпературное внутреннее трение. Таким образом, к уже наблюдавшимся дефектам добавился дефект с энергией активации 12 ккал/моль, что близко к значению энергии разрыва водородной связи. Известно, что механообработка кварцевого стекла сопровождается интенсивным гидролизом диоксида кремния вплоть до образования поликремниевых кислот в зонах значительных механических воздействий. Кроме того, происходит гидроксильное свежеобразованных поверхностей стекла в результате сколов микрочастиц и развития микротрещин в монолите стекла. Этот последний процесс будет различаться для безводного кварцевого стекла Suprasil и водосодержащего КУ-1. Поверхность безводного стекла должна иметь гораздо большее число свободных активных центров для фиксации гидроксильных групп, что приводит в итоге к усилению взаимодействия гидроксильного покрова монолита, его микротрещин и микропор, с гидроксильным покровом сколотых микрочастиц и соответственно к диссипа-

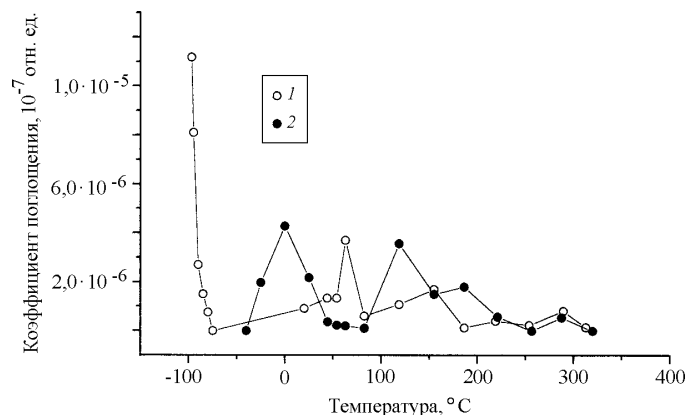


Рис. 5. Внутреннее трение в поверхностном слое кварцевого стекла Suprasil-300 для моды колебаний: 1 – $n=1$, 2 – $n=3$

тивному процессу, характерному для этого типа кварцевых стекол.

Таким образом, исследование внутреннего трения в поверхностном слое показало, что этот процесс включает ряд релаксационных процессов, связанных с взаимодействием микрочастиц слоя как между собой, так и монолитом стекла.

Полировка поверхности снижает внутреннее трение в поверхностном нарушенном слое при комнатных температурах и одновременно механохимически инициирует взаимодействие чрезвычайно малых микрочастиц поверхностного слоя как с монолитом стекла так и между собой.

Авторы относят широкий континуум внутреннего трения в поверхностном нарушенном слое шлифован-

ных резонаторов из кварцевого стекла к взаимодействию микрочастиц по модели Зинера; внутреннее трение с максимумом при температуре 60–70° и с энергией активации около 5 ккал/моль – к конформации молекул поликремниевых кислот во внешней слабосвязанной гелеобразной зоне и высокотемпературный пик внутреннего трения с высокой энергией активации – к разрыву связи Si–O на границе *микрочастица – монолит стекла*. В безводном кварцевом стекле наблюдается также пик внутреннего трения с энергией активации около 12 ккал/моль, связанный с взаимодействием гидроксильного покрова микрочастиц слоя и монолита стекла, возникший в результате интенсивных гидролитических процессов при механообработке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zener. C. Elasticity and anelasticity of metals // Chicago, 1948.
2. Смагин А.Г. //Кристаллография. 1959. 4. С. 862.
3. Митрофанов В. П., Фронтов В.Н. //Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физика и астрономия. 1974. С. 478.
4. Даринский Б.М., Измайлов Н.В., Логинов В.А. //Физика твердого тела. 1987. 29. С. 3529.
5. Fraser D.B. // J. Appl.Phys. 1970. 41. Р. 6.
6. Лунин Б.С., Торбин С.Н., Данчевская М.Н., Батов И.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1994. 35. С. 24.
7. Startin W.J., Beilby M.A., Saulson P.R. //Rev. Sci. Instr. 1998. 69. P. 3681.
8. Physical acoustics. Principles and methods / Ed. W.P. Mason. Vol. III. Part A. N. Y., 1966.
9. Стекло кварцевое оптическое. ГОСТ 15130-86. М., 1987.
10. Heraeus Quartz Glass for Optics. Data and Properties. 1994. POL-0/107E.

Поступила в редакцию 05.09.99