

05

## Эмиссионная активность при ударном разрушении керамик $A_2B_6$

© И.П. Щербаков<sup>1</sup>, А.А. Дунаев<sup>2</sup>, А.Е. Чмель<sup>1,¶</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: chmel@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 14 июля 2017 г.

В окончательной редакции 27 февраля 2018 г.

Представлены результаты исследования генерации электромагнитной эмиссии при ударном нагружении керамик ZnS и ZnSe, полученных по различным технологиям. Выбор способа механического воздействия связан с типичными приложениями этих керамик. Показаны отдельные вклады в эмиссионную активность от движения дислокаций и развития микротрещин, зависящих от размеров кристаллитов в керамике. Проведено сопоставление электромагнитной эмиссии с параллельными временными рядами импульсов механолюминесценции и акустической эмиссии. Эмиссионная активность во всех трех случаях регистрировалась с временным разрешением 10 ns.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.15.46441.16971

Электромагнитная эмиссия (ЭМЭ) из деформируемых ионных кристаллов [1,2] и ковалентно-ионного кристалла ZnSe [3] была экспериментально обнаружена в 80-х годах прошлого века. Впоследствии был предложен ряд моделей явления, в основе которых лежали поляризационные эффекты при движении дислокаций и их взаимодействие со „стопорами“ [3–6]. Эффект ЭМЭ также хорошо известен в сжатых горных породах, где он связывался с накоплением микротрещин [7,8]. В то же время, насколько нам известно, ЭМЭ никогда не наблюдалась в высокопластичных поликристаллах, в частности в полупроводниковых соединениях  $A_2B_6$ . В настоящей работе представлены результаты исследования ЭМЭ, возникающей при ударном повреждении керамик ZnS и ZnSe. Выбор типа механического воздействия на образцы связан с тем, что кроме расширения понимания природы пластической

деформации в твердых телах актуальность проблемы обусловлена широким использованием указанных пластичных керамик в оптических устройствах ИК-диапазона, эксплуатируемых вне помещений, где они подвергаются ударам твердых пылевых частиц и атмосферных осадков, повреждающих оптическую поверхность изделий [9,10], в особенности приборов, установленных на мобильных носителях.

При исследовании динамического нагружения поликристаллических материалов важную роль играет определение момента вязкоупругого перехода [11], а в случае высокопластичных керамик — перехода от необратимой деформации к разрушению. Поэтому в целях надежной интерпретации результатов параллельно с ЭМЭ регистрировались механолюминесценция (МЛ) и акустическая эмиссия (АЭ) из повреждаемых образцов; эти методы имеют различную чувствительность к пластической деформации и генерации разрывов сплошности (микротрещин) в твердых телах.

Для определения зависимости эффекта ЭМЭ в керамиках  $A_2B_6$  от их химического состава, механических свойств и структурных особенностей образцы изготавливались по различными технологиям: использованы методы горячего прессования (hot pressing, HP), физического парового осаждения (physical vapor deposition, PVD) и химического парового осаждения (chemical vapor deposition, CVD). В зависимости от метода получения средний размер зерен в образцах составлял от  $\sim 1$  до  $\sim 10^3 \mu m$  (см. таблицу). Некоторые образцы подвергались дополнительной обработке методом горячего изостатического прессования (hot isostatic pressing, HIP), которая посредством рекристаллизации почти устраняет межкристаллитные границы, при этом формируются тонкие равновесные слои между крупными зёрнами [12].

Повреждение образцов, изготовленных в виде полированных дисков диаметром 20–30 mm и толщиной 1–2 mm, производилось ударом груза, падающего на заостренный стальной боек, поставленный на поверхность образца. ЭМЭ регистрировалась с помощью диполя Герца. Свечение МЛ собиралось кварцевой линзой и направлялось на фотоумножитель ФЭУ-136. Поскольку соединения  $A_2B_6$  обладают пьезоэлектрическими свойствами, детектором АЭ служила пластина из высокочувствительной пьезокерамики  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ , пьезоэлектрический коэффициент которой более чем на два порядка величины превышает таковой для исследованных керамик. Сигналы ЭМЭ, МЛ и АЭ поступали на вход аналогово-цифрового преобразователя АСК-3106

Приблизительный размер зерен в керамиках ZnS и ZnSe, полученных различными методами

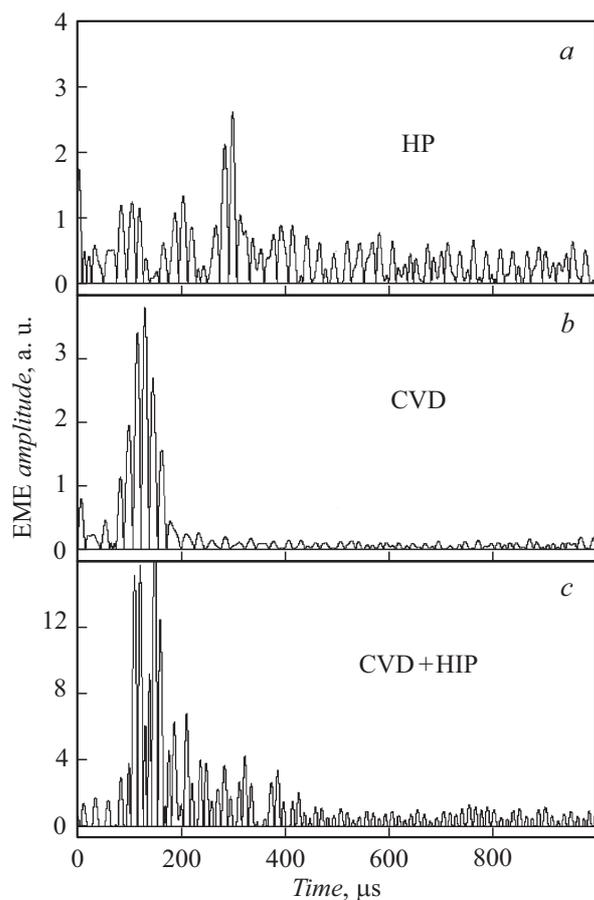
Материал	Метод получения	Размер зерен, $\mu\text{m}$
ZnS	HP	$\sim 1$
ZnS	CVD	10–20
ZnS	CVD + HIP	100–250*
ZnSe	PVD + HIP	1000–1500*

\* Границы между кристаллитами выражены слабо.

и в цифровой форме сохранялись в компьютере. Продолжительность сбора сигналов всех типов составляла 1 ms. Временное разрешение 10 ns.

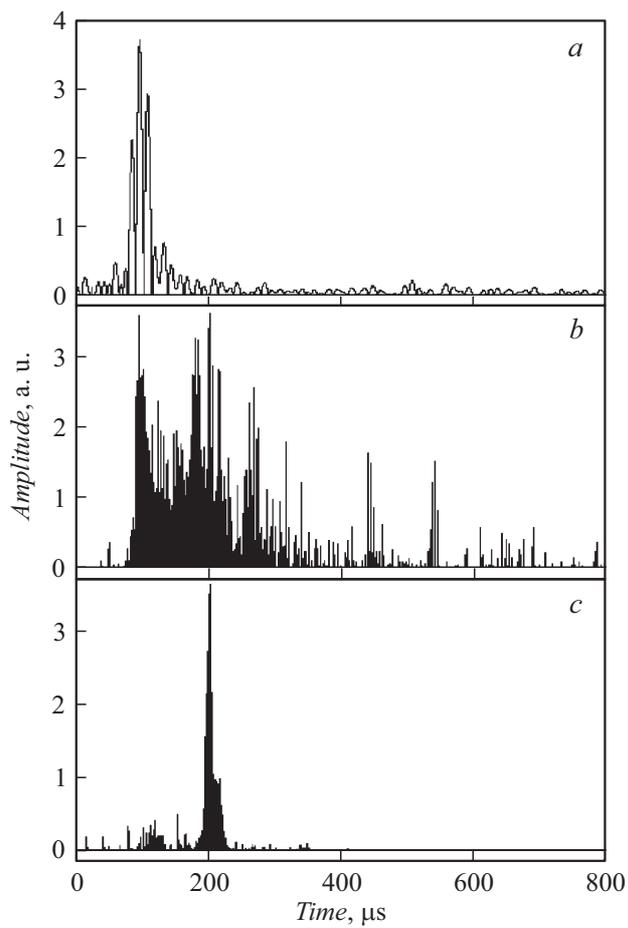
На рис. 1 показаны временные развертки абсолютной амплитуды ЭМЭ из керамики ZnS, полученных различными методами. Можно видеть, что амплитуда сигнала в ряду  $\text{ZnS}^{\text{HP}} - \text{ZnS}^{\text{CVD}} - \text{ZnS}^{\text{CVD+HIP}}$  растет с увеличением размера зерна (см. таблицу). В пластичных кристаллах первичная деформация при разрушении начинается с движения заряженных дислокаций [13–15]. Межзеренные границы являются для них барьером [16,17], поэтому изменение размера кристаллитов в различных керамических материалах одного и того же химического состава отражается на движении дислокаций. Самая высокая амплитуда ЭМЭ наблюдалась в керамике  $\text{ZnS}^{\text{CVD+HIP}}$ , имеющей весьма слабо выраженные границы между зернами [12].

В образце  $\text{ZnS}^{\text{HP}}$  с наименьшим средним размером зерен интенсивность пиков была наименьшей, и основной максимум появлялся с наибольшей временной задержкой (рис. 1). По-видимому, это связано с тем, что в мелкозернистом материале пластическая деформация незначительна из-за проскальзывания кристаллитов, и после достижения предельной деформации в межзеренном пространстве зарождаются и растут трещины, на противоположных границах которых возникает постепенно релаксирующий излучающий диполь [8]. Чтобы проверить это предположение, временные развертки ЭМЭ из образца  $\text{ZnSe}^{\text{PVD+HIP}}$  были сопоставлены с параллельными временными сериями сигналов МЛ и АЭ (рис. 2). В сериях ЭМЭ и АЭ имелось по одному пику, тогда как сигнал МЛ представлял собой дублет. При этом положе-



**Рис. 1.** Индуцированная ударом ЭМЭ из керамик ZnS, полученных методами HP (a), CVD (b) и CVD + HIP (c).

ние пика ЭМЭ приблизительно совпало с положением первого по времени пика МЛ, а положение пика АЭ — с положением второго пика МЛ. Подобный результат также был получен на образцах керамики  $ZnS^{CVD+HIP}$ , имеющих наиболее совершенную кристаллическую структуру.



**Рис. 2.** Индуцированные ударом ЭМЭ (a), МЛ (b) и АЭ (c) из керамики  $\text{ZnSe}^{\text{PVD+HIP}}$ .

Эффект МЛ при пластическом деформировании  $\text{A}_2\text{B}_6$  также обусловлен движением заряженных дислокаций, создающих сильное электрическое поле, в котором происходит туннелирование электронов из ловушек в зону проводимости; люминесценция возникает при реком-

бинации электрон–дырка [15,18]. Этот процесс совпадает по времени с сигналом ЭМЭ и первым пиком МЛ на рис. 2. Второй пик МЛ, приблизительно совпадающий по времени с максимальной амплитудой АЭ, вызван массовым разрывом межатомных связей при зарождении и росте трещин [9].

Обобщая полученные результаты, приходим к заключению, что при ударном разрушении керамик  $A_2B_6$  имеет место значительная пластическая деформация материала с генерацией ЭМЭ. При достижении предельной деформации возникают трещины, регистрируемые методами МЛ и АЭ, но ЭМЭ из них наблюдалась только в мелкозернистом материале, имеющем благоприятные условия для зарождения микро-трещин в межкристаллитных прослойках с множественными разрывами межатомных связей.

## Список литературы

- [1] Головин Ю.И., Шибков А.А. // ФТТ. 1986. Т. 28. В. 11. С. 3492–3500.
- [2] Альшиц В.И., Даринская Е.В., Казакова О.Л. // ФТТ. 1987. Т. 29. В. 2. С. 1821–1825.
- [3] Головин Ю.И., Шибков А.А. // Кристаллография. 1987. Т. 32. В. 2. С. 413–416.
- [4] Chishko K.A., Charkina O.V. // Mater. Sci. Eng. A. 1997. V. 234-236. P. 361–364.
- [5] Hadjicontis V., Mavromatou C., Ninos D. // NHESS. 2004. V. 4. N 5/6. P. 633–639.
- [6] Hadjicontis V., Mavromatou C., Antsygina T.N., Chishko K.A. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. N 2. P. 024106.
- [7] Ogawa T., Oike K., Miura T. // J. Geophys. Res. 1985. V. 90. N D4. P. 6245–6249.
- [8] Eftaxias K.A., Panin V.E., Deryugin Ye.Ye. // Tectonophysics. 2007. V. 431. N 1-4. P. 273–300.
- [9] Щербаков И.П., Дунаев А.А., Кадомцев А.Г., Чмель А.Е. // ФТТ. 2016. Т. 58. В. 10. С. 1969–1972.
- [10] Jilbert G.H., Field J.E. // Wear. 2000. V. 243. N 1-2. P. 6–17.
- [11] Савельева Н.В., Баяндин Ю.В., Савиных А.С., Гаркушин Г.В., Ляпунова Е.А., Разоренов С.В., Наймарк О.Б. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 12. С. 32–39.
- [12] Щуров А.Ф., Гавришук Е.М., Иконников В.Б., Яшина Э.В., Сысоев А.Н., Шеваренков Д.Н. // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. В. 4. С. 400–403.
- [13] Бредихин С.И., Шмурак С.З. // ЖЭТФ. 1977. Т. 73. В. 4. С. 1460–1469.

- [14] *Бредихин С.И., Шмурак С.З.* // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. В. 3. С. 1028–1037.
- [15] *Tiwari R., Dubey M.V., Ramrakhiani M., Chandra B.P.* // Luminescence. 2015. V. 30. N 6. P. 883–890.
- [16] *Pelleg J.* // Mechanical properties of materials. Dordrecht, Netherlands: Springer Science + Business Media, 2013. Ch. 3. P. 188.
- [17] *Kondo S., Mitsuma T., Shibata N., Ikuhara Y.* // Sci. Adv. 2016. V. 2. N 11. P. e1501926.
- [18] *Thaker S., Shukla V.K., Baghel R.N.* // J. Pure Appl. Ind. Phys. 2012. V. 2. N 3A. P. 390–397.