

Акустическая эмиссия и тепловое расширение кристаллов $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ в области фазовых переходов

© Е.А. Дулькин, И.П. Раевский, С.М. Емельянов

Научно-исследовательский институт механики и прикладной математики при Ростовском-на-Дону государственном университете, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

(Поступила в Редакцию 6 августа 1996 г.)

Феррониобат свинца $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (ФНС) — тройной оксид со структурой типа перовскита — долгое время считался классическим сегнетоэлектриком с размытым фазовым переходом (ФП). Результаты ранних дилатометрических измерений керамических образцов привели к выводу об отсутствии у ФНС низкотемпературных ФП [1].

Однако в последние годы появились данные о том, что природа ФП в ФНС намного сложнее, чем предполагалось на первых этапах его исследований. Помимо сегнетоэлектрического–параэлектрического (СЭ–ПЭ) ФП в области 100–110°С как в кристаллах, так и в керамиках ФНС был обнаружен ФП между двумя СЭ-фазами в области 81–87°С [2,3]. В последней работе на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ кристаллов ФНС в области СЭ–ФП помимо размытого максимума обнаружен скачок ϵ , температура которого не зависит от частоты измерительного поля и который связывается со спонтанным ФП из релаксационного в СЭ-состояние.

Кроме того, в области 185°С в керамике ФНС наблюдались небольшие аномалии температурных зависимостей параметра элементарной ячейки и излом на зависимости $\epsilon(T)$, которые первоначально связывались с СЭ-температурой Кюри (T_C) [4].

В ряде последних работ [5,6] установлено, что ФНС испытывает как СЭ–ПЭ–ФН при $T_C = 110^\circ\text{C}$, так и низкотемпературный СЭ–СЭ–ФП при $T = 87^\circ\text{C}$, сложность исследования электрофизических свойств которых во многом обусловлена разбросом величин проводимости образцов.

Ранее нами на примере полупроводниковой позисторной сегнетокерамики была показана перспективность метода акустической эмиссии (АЭ) для исследований ФП в материалах с высокой электропроводностью [7].

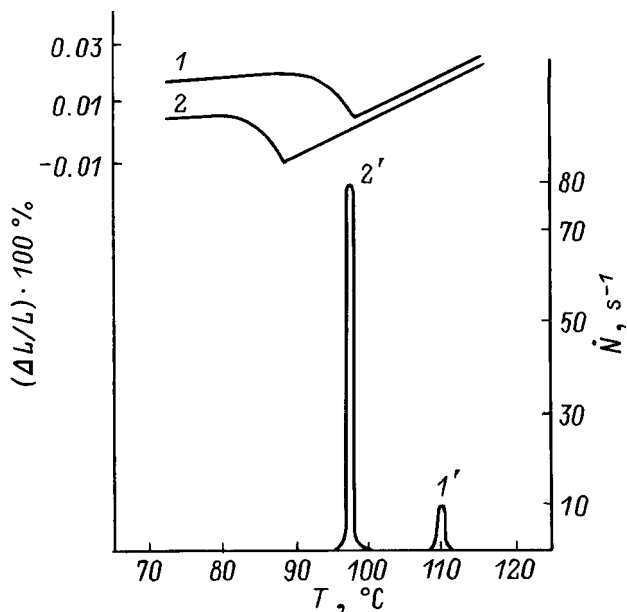
Целью настоящей работы являлось комплексное исследование кристаллов ФНС в области ФП методами дилатометрии и АЭ. Сротки кубических кристаллов ФНС черного цвета размером ребра до 3–5 мм были получены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве в интервале температур 1010–850°С (растворитель — смесь PbO и Ba_2O_3 в соотношении 0.35:0.65). Для проведения измерений отдельные сротки полировались с двух сторон до

получения пластин толщиной 1–1.5 мм и площадью 20–40 мм².

Исследования проводились по комплексной методике [8]. Одновременно измерялись активность \dot{N} АЭ и относительная дилатация $\Delta L/L$ образцов в процессе их термоциклирования в области температур 70–120°С со скоростью 1–2°С/min.

Результаты измерений представлены на рисунке. На стадии нагрева величина $\Delta L/L$ незначительно возрастая, проходит точку перегиба и следующий за ней пологий минимум, после завершения которого при $T = 97.5^\circ\text{C}$ возрастает практически линейно (кривая 1). Обозначенный минимум не сопровождается АЭ, проявившей себя при дальнейшем нагреве образцов при $T_C = 110^\circ\text{C}$ (кривая 1'), отвечающей ФП в ПЭ-фазу [2]. Этот ФП, напротив, не сопровождается дилатационной аномалией.

На стадии охлаждения величина $\Delta L/L$ уменьшается вдоль линии своего возрастания в ходе нагрева (кривая 2). При $T = 97^\circ\text{C}$ была зарегистрирована АЭ, но не дилатационная аномалия (кривая 2''). Продолжая линейно уменьшаться, величина $\Delta L/L$



Результаты измерений температурных зависимостей величин относительной дилатации $\Delta L/L$ (1, 2) и активности \dot{N} АЭ (1', 2'') кристаллов $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ в области ФП.

достигает минимума при $T = 88^\circ \text{C}$, не сопровождаемого АЭ, и продолжает пологий подъем, повторяя свое поведение в ходе нагрева в обратном порядке. Из рисунка так же видно, что кривые дилатационной зависимости $\Delta L/L(T)$ идентичны в обоих минимумах, температуры которых смещены относительно друг друга на 9.5°C .

Таким образом, полученные результаты dilatометрических измерений подтверждают данные [2,3] о том, что в ФНС ниже СЭ–ПЭ–ФП имеет место ФП между двумя СЭ-фазами. Наличие температурного гистерезиса позволяет классифицировать данный ФП как ФП первого рода.

Необходимо отметить, что обнаруженный ФП, вызывающий дилатационные аномалии, не сопровождается АЭ. Напротив, СЭ–ПЭ–ФП протекает без заметных дилатаций, но сопровождается интенсивной АЭ. Ситуация, аналогичная последней, наблюдалась при исследовании ФП в кристаллах PbTiO_3 [9]. Оптические наблюдения показали, что в PbTiO_3 сформировавшаяся доменная структура состояла только из 90° двойников, возникших благодаря его полупроводниковым свойствам.

Отсутствие дилатационного скачка в полупроводниковых кристаллах PbTiO_3 и $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ подтверждает представления о том, что свободные заряды экранируют дальнедействующие деполяризационные поля и СЭ–ФП протекают в условиях лишь релаксации дальнедействующих упругих механических полей, приобретая черты мартенситных ФП [10].

Список литературы

- [1] В.А. Исупов, А.И. Аграновская, Н.П. Чухуа. Изв. АН СССР. Сер. физ. **24**, 10, 1271 (1960).
- [2] I.H. Brunskill, H.Z. Schmid. *Ferroelectrics* **37**, 547 (1981).
- [3] K.H. Ehses, H.Z. Schmid. *Krist.* **162**, 64 (1983).
- [4] В.В. Кочетков, Ю.Н. Веневцев. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **15**, 10, 1833 (1979).
- [5] И.П. Раевский, С.Т. Кириллов, М.А. Малицкая и др. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **24**, 2, 286 (1988).
- [6] I.P. Raevsky, A.A. Vokov, A.S. Bogatin et al. *Ferroelectrics* **126**, 191 (1992).
- [7] Е.А. Дулькин, И.П. Раевский. Письма в ЖТФ **22**, 5, 49 (1966).
- [8] Е.А. Дулькин. СФХТ **5**, 1, 103 (1992).
- [9] Е.А. Дулькин. Кристаллография **40**, 2, 375 (1995).
- [10] Е.Г. Фесенко, В.Г. Гавриляченко, А.Ф. Семенчев. Доменная структура многоосных сегнетоэлектрических кристаллов. Изд-во Рост. ун-та. Ростов н/Д (1990). 192 с.