

Акустическая эмиссия при спонтанной поляризации в монокристаллах триглицинсульфата

© Ш.Ш. Азимов,¹ В.Н. Петухов,¹ А.Н. Лакаев,¹ А.М. Лексовский²

¹ Физико-технический институт им. С.У. Умарова АН Республики Таджикистан, 734063 Душанбе, Республика Таджикистан

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: sazimov@tajik.net

(Поступило в Редакцию 28 сентября 2015 г.)

Представлены результаты изучения акустической эмиссии (АЭ) при термическом воздействии на кристалл триглицинсульфата $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Выращенные из раствора и не подвергавшиеся механической обработке монокристаллы триглицинсульфата нагревались до температуры выше точки Кюри ($T_c = 49^\circ\text{C}$). В процессе естественного остывания кристалла переход из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую фазу сопровождался интенсивной АЭ. В области температур $\sim 28\text{--}30^\circ\text{C}$ на фоне монотонного характера накопления событий АЭ обнаружен аномальный спад среднеквадратичного напряжения сигналов АЭ.

Введение

Физические исследования фазовых переходов в кристаллах, в частности, с применением акустических методов ведутся на протяжении многих лет [1–6]. Основными изучаемыми параметрами были скорость и коэффициент поглощения ультразвука [2,3]. С привлечением метода акустической эмиссии (АЭ) анализировалась активность (число импульсов за интервал времени) и амплитудные спектры АЭ вблизи фазового перехода в бакминстерфулленере [4], в монокристаллах полтораоксида ванадия [5] и в кристаллах $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ [6].

Триглицинсульфат (TGS), как пьезоэлектрик, используется для создания тепловых датчиков и приемников, в частности, для регистрации инфракрасного и СВЧ-излучения. Он также и по настоящее время является объектом многочисленных исследований как сегнетоэлектрик. Сегнетоэлектрические свойства TGS были открыты в конце пятидесятих годов прошлого века, а его кристаллографические параметры были впервые представлены в [7]. Особым свойством монокристаллических пьезоэлектриков является то, что они чувствительны к внешним воздействиям: величина и направление спонтанной поляризации довольно легко могут изменяться под влиянием электрического поля, давления и температуры. К тому же монокристаллы, выращенные различными методами, имеют разные сравнительные характеристики в зависимости от дефектов роста, включений, микротрещин и участков непрозрачности [8]. В [9] методом измерения временных зависимостей статического пьезоэлектрического коэффициента изучалась релаксация доменной структуры в кристаллах группы TGS. Были обнаружены аномалии, вызванные спонтанными перестройками доменной структуры, в температурных зависимостях времен релаксации, отвечающих разным этапам ее эволюции. Также было показано, что времена релаксации при одинаковой температуре в чистых и

дефектных кристаллах могут находиться в разном соотношении, зависящем от концентрации дефектов и от силы их взаимодействия с доменными стенками.

Впервые акустоэмиссионные эксперименты с монокристаллами TGS, выращенными в параэлектрической фазе методом понижения температуры раствора, были проведены в 1989 г. [10]. Нагрев свежеразращенных кристаллов до точки Кюри сопровождался АЭ. При повторном нагреве кристаллов АЭ отсутствовала. Это дало основания считать причиной генерации АЭ процесс отжига дефектов роста. В подтверждение после искусственного внесения дефектов в кристалл при третьем нагреве АЭ регистрировалась вновь. В указанных экспериментах процесс естественного остывания кристаллов TGS после нагрева выше точки Кюри остался без внимания и не контролировался аппаратурой регистрации АЭ. В настоящей работе поставлена цель — провести анализ акустической эмиссии в тех же кристаллах не только при их нагреве до температур выше точки Кюри, но и при последующем их охлаждении до комнатной температуры.

1. Экспериментальная часть

Монокристалл триглицинсульфата, установленный на цилиндрическом волноводе из кварцевого стекла, через акустическую смазку, соединенном с датчиком акустической эмиссии R-151-AST (РАС), помещался в электрическую печь, подключенную к источнику стабилизированного постоянного тока ТЕС 88 (рис. 1, а). Сигналы АЭ усиливались встроенным в датчик усилителем и системой регистрации PCI-2 (РАС), что обеспечивало полный коэффициент усиления — 46 dB. В соответствии со стандартом ASTM E976-10 [11] опыты начинались с калибровки тракта — Calibrating Pencil Led Break test. Амплитуда калиброванных сигналов 92.5 dB гарантиро-

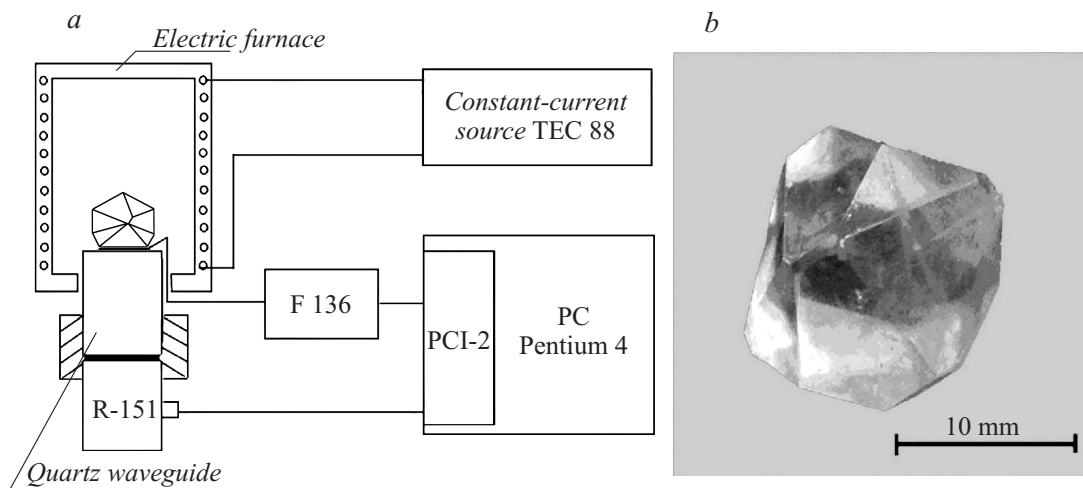


Рис. 1. *a* — схема эксперимента, *b* — кристалл TGS.

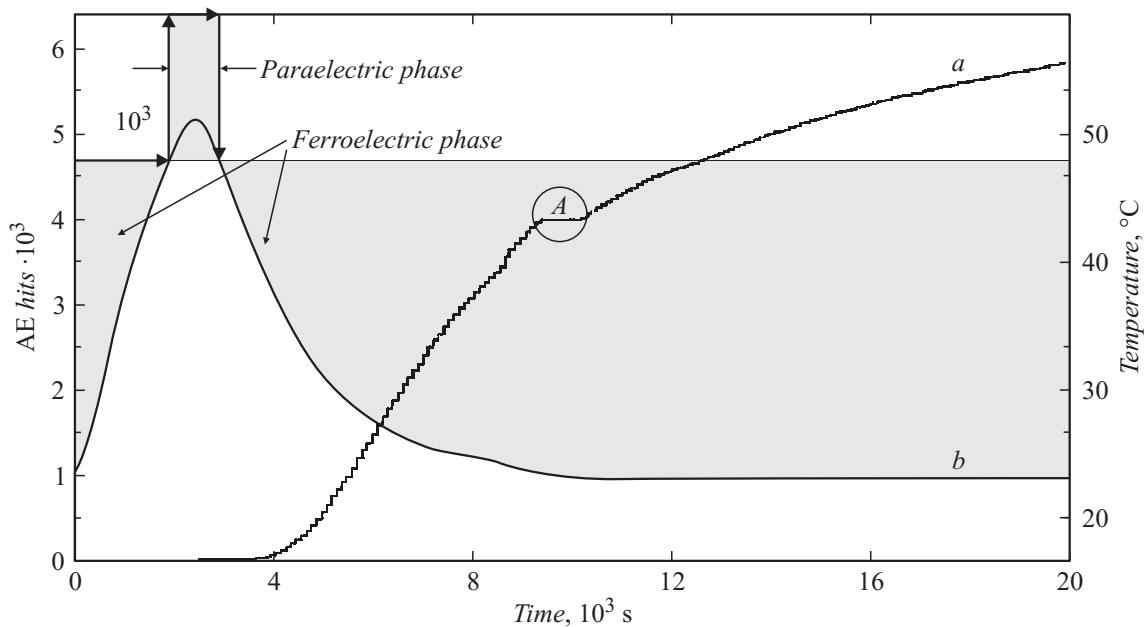


Рис. 2. Накопление событий АЭ (*a*) по мере изменения температуры в ходе эксперимента (*b*).

вала надежный и качественный прием сигналов АЭ в эксперименте. Сигнал от прижатой к кристаллу дифференциальной термопары Cu-K через наноампервольтметр Ф136 подавался на параметрический вход системы PCI-2. Амплитуда, количество событий АЭ, прошедших через полосовой фильтр (100 kHz–1 MHz), а также среднеквадратичное напряжение (RMS) в выборке и ряд других характеристик, регистрировались в реальном масштабе времени и сохранялись в памяти системы для последующей обработки. Монокристалл TGS (рис. 1, *b*) нагревался от комнатной (22°C) до температуры выше точки Кюри (55–56°C). Затем печь выключалась, и кристалл естественным образом охлаждался до комнатной температуры.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведены временные зависимости накопления АЭ событий (AE Hits) (*a*) и температуры (*b*) в процессе нагревания кристалла TGS выше точки Кюри и последующего естественного охлаждения до комнатной температуры. Можно видеть, что АЭ практически отсутствует в процессе нагрева кристалла, в приведенном опыте зарегистрировано всего 6 событий за 40 min. Из них половина едва превысила порог в 22 dB и может быть отнесена к шумам, а остальные 3 сигнала амплитудой 27, 32 и 47 dB можно объяснить отжигом единичных дефектов, на которых были закреплены границы доменов. Когда кристалл остывает ниже точки Кю-

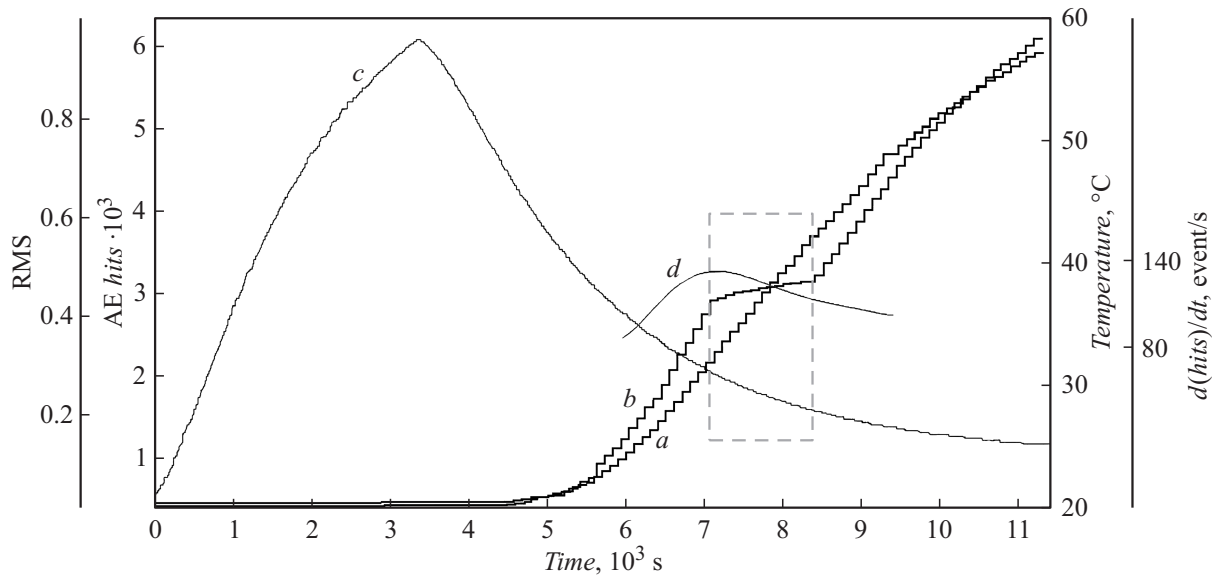


Рис. 3. Временные зависимости накопления событий АЭ (а), среднеквадратичного значения напряжения сигнала АЭ (б), температуры (с) кристалла TGS и скорости накопления событий АЭ (активности АЭ) (д).

ри, начинается интенсивная генерация АЭ, являющаяся отражением динамики релаксационного поведения доменной структуры при переходе кристалла из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу. Известно, см., например [12], что спонтанная поляризация возникает неравномерно по объему кристалла. В [13] отмечается, что формирование доменной структуры в сегнетоэлектрическом кристалле является сложным процессом, развитие которого зависит от величины и направления электрического поля относительно кристаллографических осей, а также от степени дефектности кристалла, которые могут быть достаточно велики. Дефекты роста в кристалле не могут быть полностью отождествлены в процессе нагрева и представляют собой препятствия для роста и переключения доменов. Вследствие этого процесс достижения кристаллом равновесия и генерация АЭ затягиваются из-за дефектной структуры образца. В наших опытах АЭ регистрировалась не менее 5 h непрерывного наблюдения, а также в течение нескольких суток при последующих включениях аппаратуры. Для проверки того, что АЭ генерируется исключительно кристаллом, он временно (на 14 min) удалялся с поверхности волновода. Выделенная на рис. 2 область „А“ соответствует данному контрольному промежутку и свидетельствует об отсутствии АЭ. Возвращенный на место кристалл продолжал генерировать АЭ, поскольку спонтанная поляризация с ростом и взаимодействием в нем доменов не прекращалась. Проведенный для полной уверенности в достоверности данных „холостой“, т.е. без кристалла, прогон системы во всем температурном диапазоне испытаний показал полное отсутствие АЭ.

Впервые в наших экспериментах контролировалось также RMS — среднеквадратичное значение напряжения акустоэмиссионного сигнала. Этот термин, заимствован-

ный из электротехники, в данном случае определяется как детектированный, усредненный АЭ сигнал, измеряемый по линейной шкале и отсчитываемый в вольтах. Мгновенное значение RMS вычисляется и запоминается по мере возникновения АЭ интервалом усреднения, задаваемым системой регистрации (в наших опытах — от 10 ms до 10 s) [14]. В настоящей работе (рис. 3) обнаружен новый и пока не имеющий окончательного физического объяснения экспериментальный факт аномального спада в темпах изменения RMS (б) в процессе остывания кристалла в диапазоне температур $\sim (28-30)^\circ\text{C}$. Технически это означает, что в указанном диапазоне доля сигналов АЭ с большими и средними амплитудами снижается. Примечательно, что при этом кривая накопления событий АЭ (а) изменяется монотонно, а на границе этого участка скорость накопления событий АЭ (д) достигает максимума. При дальнейшем остывании кристалла, аномалия прекращается, и по форме кривая изменения RMS повторяет кривую накопления событий АЭ. Если анализировать процесс спонтанной поляризации в кристалле по графику общего счета событий АЭ, который имеет характерный s-образный вид, то можно сделать вывод о трех стадиях процесса. В начале — зарождение отдельных доменов, затем — бурный рост их количества и размеров и, наконец, — взаимное торможение доменов и закрепление их границ, сопровождаемое затухающим процессом генерации слабых сигналов АЭ, соответствующих незначительным перестройкам на границах доменов. При анализе динамики среднеквадратичного напряжения событий АЭ (RMS) обнаруживаются более резкие границы между стадиями процесса. Сначала бурное образование и рост доменов с широким амплитудным спектром АЭ. Затем спад скорости изменения RMS, возникающий за счет

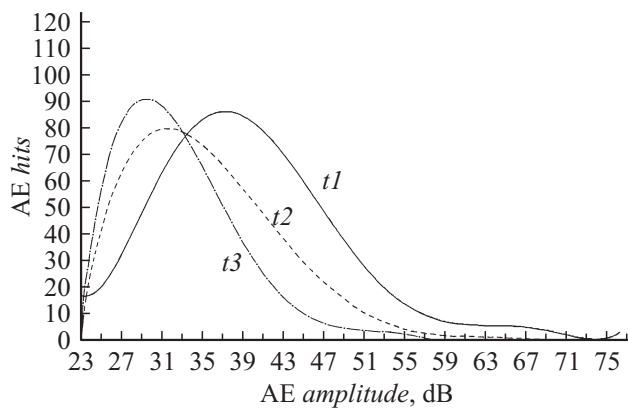


Рис. 4. Амплитудно-временные спектры АЭ: t_1 — 20 min до 1-го излома RMS; t_2 — участок минимального роста RMS (20 min); t_3 — 20 min после 2-го излома RMS.

уменьшения доли сигналов с большими амплитудами. Можно предположить, что на данной стадии процесса образование крупных доменов заканчивается, идет перестройка границ и взаимное закрепление доменов и даже частичная переполаризация за счет возникшего в кристалле внутреннего электрического поля. Третья стадия, начинающаяся вторым изломом в кривой накопления RMS, отличается активной генерацией низкоамплитудных сигналов АЭ, соответствующих, по-видимому, процессу роста доменов по ширине в рамках сложившихся границ. На рис. 4 показаны огибающие амплитудно-временных спектров АЭ для трех последовательных временных промежутков эксперимента. Данные кривые получены аппроксимацией Excel реальных спектров АЭ с полиномами 6-го порядка с величиной достоверности R^2 , равной соответственно 0.932, 0.972 и 0.978. Можно видеть, как АЭ спектр по мере прохождения аномального участка для динамики RMS смещается влево, в сторону средних и малых амплитуд. А на участке t_3 дальнейший рост RMS происходит за счет увеличения доли малых амплитуд, о чем свидетельствует максимум на спектре t_3 . Представляется, что дополнительная интересная информация может быть получена при изучении степени коррелированности АЭ событий на разных стадиях температурного воздействия, что требует специального рассмотрения.

Заключение

Наличие изломов на кривой накопления RMS свидетельствует о чувствительности данного параметра АЭ к динамике структурных перестроений кристалла. Таким образом, можно сделать вывод о новых, ранее не отмечавшихся возможностях метода АЭ выявлять детали в динамике спонтанной поляризации в реальных кристаллах, а также определять некоторые количественные характеристики процесса.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность А.Г. Джабарову за ценные замечания при написании настоящей работы.

Работа посвящается памяти безвременно ушедших С.Н. Сакиева и Р.М. Ахунова, которые сорок лет назад положили начало исследованиям АЭ в стенах ФТИ АН РТ.

Список литературы

- [1] Ландау Л.Д. Собрание трудов. М.: „Наука“, 1968. Т. 1. 512 с.
- [2] Ландау Л.Д., Халатников И.М. // ДАН СССР. 1954. Т. 96. № 3. С. 469–472.
- [3] Вихнин В.С., Рахимов И.К., Сарнацкий В.М., Чарная Е.В., Шутилов В.А. // Кристаллография. 1986. Т. 31. С. 198–200.
- [4] Braun T., Berenyi P., Ilenyi A., Sakiev S. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994. P. 1613–1614.
- [5] Андреев В.Н., Пикулин В.А., Фролов Д.И. // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 2. С. 322–325.
- [6] Dul'kin E., Kania A., Roth M. // Mater. Resear. Express. 2014. Vol. 1. P. 2053–2091.
- [7] Wood E.A., Holden A.N. // Acta Cryst. 1957. 10. P. 145.
- [8] Senthil Pandian M., et al. // Mater. Res. Bull. 2012.
- [9] Никитина А.Н. Автореферат канд. дисс. Воронеж. Вор.ГУ 20 с.
- [10] Сакиев С.Н., Рахимов И.К., Азимов Ш.Ш., Азимбоев А. // ДАН Таджикской ССР. 1989. Т. XXXII. № 7. С. 451–452.
- [11] ASTM E976-10, Standard Guide for Determining the Reproducibility of Acoustic Emission Sensor Response, ASTM International, West Conshohocken. PA. 2010. Электронный ресурс. Режим доступа: www.astm.org.
- [12] Желудев И.С. Электрические кристаллы. М.: „Наука“, 1969. С. 55.
- [13] Кушнарев П.И., Барышников С.В., Маслов В.В. // Изв. ГПУ 2009. № 7. С. 140–144.
- [14] PCI-2 Based AE System User's Manual. Rev 1a, 2003, Physical Acoustic Corporation, Princeton Junction, NJ, p. 28.