

Акустическая эмиссия и тепловое расширение кристаллов $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ и $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$

© Е. Дулкин, И.П. Раевский*, С.М. Емельянов*

Advanced School of Applied Science, The Hebrew University,
Jerusalem 91904, Israel
E-mail: dulkin@pob.huji.ac.il

* Научно-исследовательский институт физики Ростовского государственного университета,
344090 Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: rip@ip.rsu.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 3 апреля 2002 г.)

При термоциклировании не отжигавшихся после выращивания и механической обработки кристаллов $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ обнаружено, что характерное для релаксоров отклонение температурной зависимости относительного удлинения от линейности ниже 350°C при первом цикле очень мало и увеличивается по мере роста числа циклов n , достигая насыщения при $n \geq 3$. При первом цикле в области 350°C наблюдается узкий максимум активности акустической эмиссии (АЭ), величина которого уменьшается по мере термоциклирования вплоть до полного исчезновения при $n > 3$. В кристаллах $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ зависимость температуры этого максимума АЭ от x имеет минимум. Предполагается, что наблюдаемые явления связаны с фазовым наклепом, обусловленным локальными фазовыми переходами, происходящими в композиционно-упорядоченных и полярных нанобластях.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-03-33119) и Министерства образования Российской Федерации (грант № E00-3.4-287).

Магнониобат свинца $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) является типичным представителем сегнетоэлектриков (СЭ)-релаксоров, интенсивно исследуемых в последние годы [1–3]. Эти соединения характеризуются наличием размытого максимума диэлектрической проницаемости ϵ , температура T_m и высота ϵ_m которого зависят от частоты измерительного поля. В отличие от СЭ с четким фазовым переходом в области T_m макроскопических изменений структуры в релаксорах не наблюдается. Особенности свойств релаксоров связываются с их неоднородностью на мезоскопическом уровне: наличием в параэлектрической матрице полярных и композиционно-упорядоченных областей нанометрового масштаба [2–11]. Полярные области возникают в ходе охлаждения при температуре $T_d \approx 350^\circ\text{C}$, т.е. значительно выше T_m (в PMN $T_m \approx -10^\circ\text{C}$). Их количество и средний размер постепенно увеличиваются с понижением температуры [2–4,8,9]. Напротив, средний размер (2–5 nm) и объемное содержание (по разным оценкам, 20–30% [5,8]) композиционно-упорядоченных областей практически не изменяются с температурой в диапазоне 200–800 K [8]. Долгое время считалось, что упорядоченные области являются нестехиометрическими с соотношением $\text{Mg}:\text{Nb} = 1:1$, причем наличие некомпенсированного заряда является одной из основных причин, ограничивающих их размеры [2,3,5]. В последние годы получен ряд доказательств того, что, хотя в PMN соотношение $\text{Mg}:\text{Nb} = 2:1$, композиционное упорядочение в нанобластях происходит по типу 1:1 в соответствии с моделью случайных узлов [3,10,11]. Согласно этой модели, в упорядоченном состоянии кристаллическая решетка PMN состоит из двух подрешеток:

V' , содержащей только катионы Nb^{5+} и V'' , в узлах которой случайным образом расположены катионы Nb^{5+} и Mg^{2+} в соотношении 1:2, так что формула PMN приобретает вид: $\text{Pb}(\text{Nb})_{1/2}(\text{Nb}_{1/3}\text{Mg}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$.

Ниже T_d в PMN наблюдается отклонение температурных зависимостей величины двупреломления и относительного удлинения $\Delta L/L$ от линейного закона, характерного для более высоких температур, которое связывается с возникновением полярных нанобластей и увеличением их суммарного объема при понижении температуры [2–4,12–18]. Максимальное отклонение $\Delta L/L(T)$ от линейности ниже T_d по порядку величины согласуется с величинами электрострикционных констант PMN [2,4,18]. Если выше T_d величины коэффициента линейного теплового расширения α , полученные как dilatометрическим методом [2,12,14,17], так и из температурных зависимостей постоянной решетки [15,16,18], хорошо согласуются, то ниже T_d dilatометрические данные, полученные в различных работах, сильно отличаются [2,12,14,17].

Ранее неоднократно отмечалась сильная зависимость свойств релаксоров от предыстории образцов, в частности, от условий предварительного отжига и механических воздействий [2]. Хотя имеющиеся данные о такой зависимости относятся к области температур ниже T_m , можно предполагать, что подобное влияние имеет место и при более высоких температурах. Следует отметить, что значительное отличие зависимостей $\Delta L/L(T)$, измеренных на разных кристаллах и даже на одном и том же кристалле при различных циклах нагрев–охлаждение, иногда наблюдается и в сегнетоэлектриках с четким ФП. Одной из причин таких отличий является фазовый

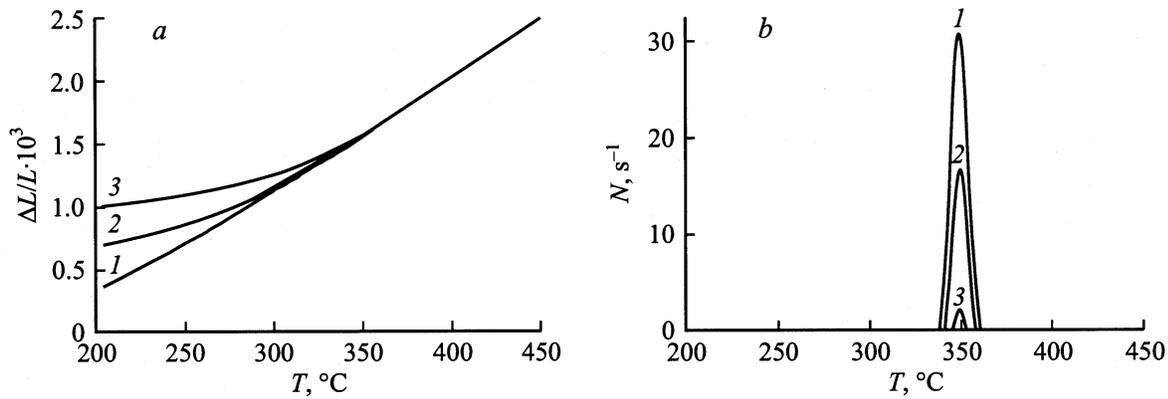


Рис. 1. Температурные зависимости относительного удлинения (а) и активности акустической эмиссии \dot{N} (б) кристалла $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, измеренные в ходе охлаждения при различных циклах нагрев–охлаждение. Цифры у кривых — номер цикла.

наклеп, заключающийся в генерации дислокаций несоответствия вследствие нарушения когерентности на межфазных границах зародышей СЭ или антисегнетоэлектрической фазы с параэлектрической матрицей при ФП первого рода [19–21]. Как правило, в кристаллах имеются постростовые дислокации. В процессе термоциклирования они взаимодействуют (в том числе — аннигилируют) с дислокациями несоответствия, что сопровождается акустической эмиссией (АЭ) [19–22]. Часто максимумы АЭ наблюдаются даже в тех случаях, когда аномалии $\Delta L/L$ отсутствуют или слабо выражены [22]. Величина \dot{N} активности АЭ (число импульсов в единицу времени) пропорциональна количеству аннигилирующих дислокаций, поэтому максимум активности АЭ хорошо выражен, как правило, только при первых циклах нагрев–охлаждение, и по мере развития фазового наклепа, он уменьшается. Применение метода АЭ позволяет определить температуру ФП и исследовать проявление фазового наклепа.

Целью данной работы было исследование теплового расширения и АЭ кристаллов PMN и $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) в процессе их термоциклирования в области T_d в неравновесных условиях релаксации ростовых дефектов и дефектов, обусловленных механической обработкой.

1. Методика эксперимента

Прозрачные кристаллы PMN и $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($x = 0.25; 0.40$) желтого цвета в виде кубов с ребром до 6 мм, имевших огранку по плоскостям (001) перовскитовой базиса, были получены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве с использованием в качестве растворителя смеси $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_5$ [23]. Состав кристаллов PMN-PT определялся с помощью растрового микроскопа-микрoанализатора „Сamebaх-Micro“. Образцы для исследований в виде пластин $4 \times 4 \times 1$ мм вырезались параллельно естественным (001) граням кристалла

и шлифовались. Следует отметить, что в соответствии с поставленной целью, в отличие от общепринятой практики кристаллы после роста и механической обработки перед измерениями не отжигались.

Исследования проводились по комплексной методике [24]. Кристалл устанавливался на полированную поверхность цилиндрического кварцевого акустического волновода, введенного снизу вертикально в печь. К нижней холодной поверхности волновода приклеивался датчик АЭ из пьезокерамики ЦТС-19. Сверху в печь вводились два штока дифференциального dilatометра с чувствительностью не хуже 10^{-7} . Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой, спай которой находился в непосредственном контакте с кристаллом. Одновременно измерялись относительное тепловое расширение $\Delta L/L$ и активность АЭ при охлаждении кристаллов в процессе их термоциклирования в интервале $200-500^\circ\text{C}$ со скоростью $1-2\text{ K/min}$.

2. Экспериментальные результаты

Результаты dilatометрических исследований кристаллов PMN при первых трех термоциклах представлены на рис. 1. При первом цикле отклонение зависимости $\Delta L/L(T)$ от линейности очень мало. При втором и третьем циклах зависимость $\Delta L/L(T)$ отклоняется от линейного закона, причем величина отклонения увеличивается по мере возрастания числа термоциклов. После третьего термоцикла вид зависимости $\Delta L/L(T)$ кристаллов PMN от линейности стабилизируется. Величина отклонения зависимости $\Delta L/L(T)$ кристаллов PMN от линейности после третьего термоцикла по форме и порядку величины удовлетворительно согласуется с результатами [2,12–14]. Наблюдаемые отклонения dilatометрических кривых от линейности начинаются в области 350°C и сопровождаются резким всплеском активности АЭ, величина которой уменьшается по мере возрастания числа термоциклов. После третьего термоцикла АЭ практически отсутствует.

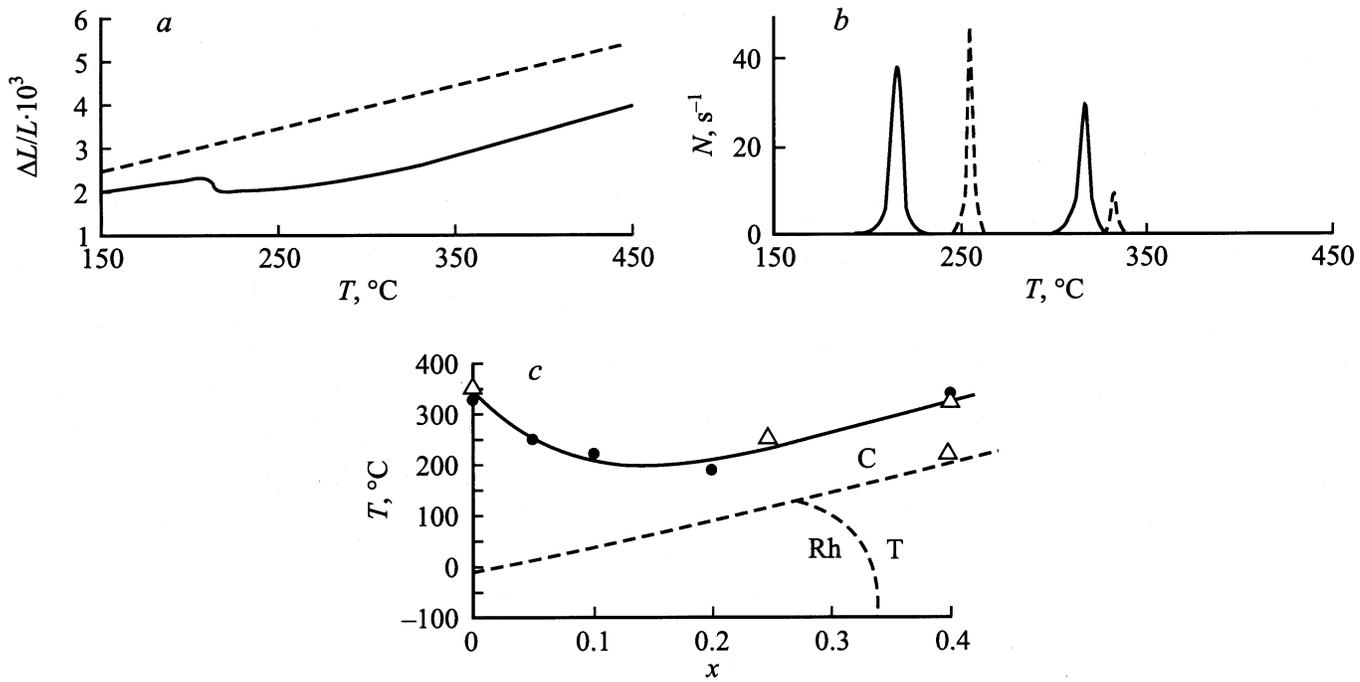


Рис. 2. Температурные зависимости относительного удлинения (a) и активности акустической эмиссии \dot{N} (b) кристалла $(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xPbTiO_3$ с $x = 0.25$ (штриховые линии) и 0.40 (сплошные линии), измеренные в ходе охлаждения при первом цикле нагрев–охлаждение. c — температуры отклонения зависимостей $a^*(T)$ от линейности по данным [16] (темные точки) и температуры максимумов АЭ (светлые треугольники) в зависимости от содержания $PbTiO_3$ в кристаллах $(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xPbTiO_3$. Штриховой линией показана фазовая $x-T$ диаграмма $(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xPbTiO_3$ по данным [16,25,26]. С — кубическая фазы, Rh — ромбоэдрическая, T — тетрагональная.

На рис. 2 представлены зависимости $\Delta L/L(T)$ и $\dot{N}(T)$ при первом термоцикле кристаллов $(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xPbTiO_3$ ($x = 0.25; 0.40$). Для кристалла с $x = 0.25$, относящегося к релаксорным составам [3], как и в случае PMN, зависимость $\Delta L/L(T)$ при первом термоцикле близка к линейной. Совершенно иной вид имеет зависимость $\Delta L/L(T)$ для кристалла с $x = 0.40$, который по структуре и свойствам близок к обычным СЭ [3,7]. Даже при первом охлаждении наблюдается скачок $\Delta L/L$, соответствующий сегнетоэлектрическому ФП в области 220°C. Кроме того, наблюдается отклонение зависимости $\Delta L/L(T)$ от линейности в области 330°C, т.е. при температуре более низкой, чем в PMN. У обоих кристаллов в отличие от PMN наблюдаются два максимума активности АЭ. У кристалла с $x = 0.40$ один максимум $\dot{N}(T)$ соответствует сегнетоэлектрическому ФП в области 220°C, а второй наблюдается при 330°C, т.е. при более низкой, чем в PMN температуре. Основной максимум $\dot{N}(T)$ в кристалле с $x = 0.25$ наблюдается в области 250°C, т.е. значительно ниже, чем в PMN. Небольшой максимум активности АЭ в области 330°C, по-видимому, обусловлен концентрационными неоднородностями кристалла. Таким образом, зависимость температуры максимума $\dot{N}(T)$ от содержания титана в кристаллах PMN–PT имеет минимум (рис. 2, c).

3. Обсуждение

Сравнение температур максимумов $\dot{N}(T)$ с фазовой $x-T$ диаграммой твердых растворов $(1-x)PMN-xPT$ [16,25,26] показывает, что только низкотемпературный максимум АЭ и соответствующий ему скачок зависимости $\Delta L/L(T)$ у кристаллов с $x = 0.40$ близки к температуре известного ФП перехода из тетрагональной фазы в кубическую. Все остальные наблюдавшиеся аномалии АЭ близки к температурам T_d , при которых в этих кристаллах, согласно данным высокотемпературных рентгенографических исследований [16], наблюдается отклонение от линейной зависимости среднего параметра элементарной ячейки $a^* = V^{1/3}$, где V — объем элементарной ячейки (рис. 2, c).

Уменьшение активности АЭ при термоциклировании наблюдалось ранее при проявлении фазового наклепа в СЭ кристаллах [19] и керамиках [20] с неразмытыми фазовыми переходами. Так, в керамике $(Na,Li)NbO_3$ максимум активности АЭ наблюдался на первом термоцикле, а минимум достигался уже на третьем термоцикле, как и в настоящем случае. Если связывать изменение вида зависимостей $\Delta L/L(T)$ кристаллов PMN с фазовым наклепом, то необходимо предположить, что в области T_d происходит ФП. Это согласуется с имеющимися в литературе сведениями о наличии в кри-

сталлах PMN вблизи T_d аномалий $\varepsilon(T)$ [12], $a^*(T)$ [16] и теплоемкости [15]. Вместе с тем отсутствие в PMN в этой области температур макроскопических изменений структуры, по-видимому, свидетельствует о том, что этот ФП происходит локально. Как уже отмечалось, в PMN имеются нанодомены двух типов: полярные и композиционно-упорядоченные. Поскольку объемное содержание полярных нанодоменов в области T_d близко к нулю [2–4,9], наиболее вероятной кажется связь узкого максимума $\dot{N}(T)$ при 350°C с ФП в композиционно-упорядоченных нанодоменах, объемное содержание которых не зависит от температуры и достаточно велико. Природа этого ФП, скорее всего, антисегнетоэлектрическая, так как в противном случае температурная зависимость двупреломления, пропорционального среднему квадрату поляризации, скачком возрастала бы в области T_d , чего не наблюдается [2,4]. Кроме того, в ряде работ [3,6–8,11] в композиционно-упорядоченных нанодоменах PMN наблюдались смещения ионов антисегнетоэлектрического типа. Прецизионные рентгеноструктурные исследования [16] также показывают, что в кристаллах PMN отклонению $a^*(T)$ от линейности в ходе охлаждения предшествует скачкообразное уменьшение a^* , характерное для антисегнетоэлектрических ФП [1].

Предположение об антисегнетоэлектрической природе ФП в композиционно-упорядоченных нанодоменах при $T \approx T_d$ позволяет объяснить и немонокотную зависимость $T_d(x)$ в системе PMN–PT. Известно, что в твердых растворах антисегнетоэлектрика и сегнетоэлектрика концентрационная зависимость температуры ФП проходит через минимум (наиболее известными примерами являются системы $\text{NaNbO}_3\text{–KNbO}_3$ и $\text{PbZrO}_3\text{–PbTiO}_3$ [1,27]). При добавлении PbTiO_3 к композиционно-упорядоченным антисегнетоэлектрикам, таким как $\text{PbMg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$ и $\text{PbYb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, этот минимум выражен значительно сильнее [3,27].

Следует отметить, что возникновение полярных областей в параэлектрической матрице также можно рассматривать как локальный СЭ фазовый переход, причем такие переходы должны давать значительно более сильный вклад в АЭ и фазовый наклеп, чем антисегнетоэлектрические [19–21]. Об этом, в частности, свидетельствует выраженный значительно сильнее фазовый наклеп в кристалле 0.6PMN–0.4PT. В этом кристалле сильное отклонение зависимости $\Delta L/L(T)$ от линейности наблюдается уже при первом цикле охлаждения, что связано с наличием еще и нормального СЭ перехода, сопровождающегося значительной спонтанной деформацией, вследствие чего изменение вида $\Delta L/L(T)$ ускоряется. В то же время, так как температуры локальных СЭ переходов распределены по очень широкому интервале [2], соответствующая им АЭ наблюдается только в виде слабо зависящего от температуры фона. Узкий максимум активности АЭ, так же как и аномалии $a^*(T)$, в области ФП в композиционно-упорядоченных областях удастся наблюдать за счет того, что суммарный объем

этих областей достаточно велик (до 30% от объема кристалла [5]) и температуры ФП во всех областях близки.

Таким образом, исследования теплового расширения и АЭ кристаллов PMN и PMN–PT в неравновесных условиях релаксации ростовых дефектов и дефектов, обусловленных механической обработкой, выявили зависимость вида кривых $\Delta L/L(T)$ от числа термоциклов и наличие максимумов активности АЭ при $T \approx T_d$. В кристаллах $(1-x)\text{PMN}\text{--}x\text{PT}$ зависимость температуры этого максимума АЭ от x имеет минимум. Анализ полученных результатов, а также имеющихся в литературе данных исследования структуры, диэлектрических и тепловых свойств PMN [12,13,16] позволяет предполагать, что максимумы АЭ в области T_d связаны с локальными антисегнетоэлектрическими фазовыми переходами в композиционно-упорядоченных нанодоменах. Изменения вида $\Delta L/L(T)$ при термоциклировании, по-видимому, обусловлены фазовым наклепом, инициированным локальными фазовыми переходами как в композиционно-упорядоченных, так и в полярных нанодоменах. Сильная зависимость величины отклонения зависимости $\Delta L/L(T)$ от линейности ниже T_d от степени релаксации дефектной структуры (в данном случае от условий отжига кристаллов после роста, механической обработки и иных воздействий) позволяет понять причину большого разброса данных по исследованию теплового расширения PMN ниже T_d .

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.А. Белов, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин. Физика сегнетоэлектрических явлений. Наука, Л. (1985). 396 с.
- [2] L.E. Cross. *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
- [3] I.W. Chen. *J. Phys. Chem. Solids* **61**, 197 (2000).
- [4] G. Burns, F.H. Dacol. *Solid State Commun.* **48**, 853 (1983).
- [5] E. Prouzet, E. Husson, N. de Mathan, A. Morell. *J. Phys.: Condens. Matter.* **5**, 4889 (1993).
- [6] E. Husson, M. Chubb, A. Morell. *Mater. Res. Bul.* **23**, 357 (1988).
- [7] С.Б. Вахрушев. Автореф. докт. дис. СПб (1998). 86 с.
- [8] A. Tkachuk, H. Chen, P. Zschack, E. Colla. *Fundamental Physics of Ferroelectrics 2000: Aspen Center for Physics Winter Workshop / Ed. R.E. Cohen. AIP Conf. Proceedings. Melville, N. Y.* **535**, 136 (2000).
- [9] Г.К. Смоленский, Н.К. Юшин, С.И. Смирнов, С.Н. Дороговцев. *ДАН СССР* **294**, 13 661 (1987).
- [10] Y. Yan, S.J. Pennycook, Z. Xu, D. Viehland. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3145 (1998).
- [11] S. Miao, J. Zhu, X. Zhang, Z.-Y. Cheng. *Phys. Rev. B* **65**, 052101 (2001).
- [12] N.N. Krainik, L.A. Markova, V.V. Zhdanova, Z.M. Sapozhnikova, S.A. Flerova. *Ferroelectrics* **90**, 119 (1989).
- [13] A. Fouskova, V. Kohl, N.N. Krainik, I.E. Mylnikova. *Ferroelectrics* **34**, 119 (1981).
- [14] H. Arndt, F. Schmidt. *Ferroelectrics* **79**, 149 (1988).
- [15] P. Bonneau, P. Garnier, C. Calvarin, E. Husson, J.R. Gavarri, A.W. Hewat, A. Morell. *J. Solid State Chem.* **91**, 350 (1991).

- [16] O. Bunina, I. Zakharchenko, S. Yemelyanov, P. Timonin, V. Sakhnenko. *Ferroelectrics* **157**, 299 (1994).
- [17] M. Damdekalne, K. Bormanis, L. Chakare, A. Sternberg. *Ferroelectrics* **186**, 293 (1996).
- [18] A.E. Glazounov, J. Zhao, Q.M. Zhang. 5th Williamsburg Workshop on First-Principles Calculations for Ferroelectrics / Ed. R.E. Cohen. AIP Conf. Proceedings. Woodbury, N. Y. **436**, 118 (1998).
- [19] В.Г. Гавриляченко, Е.А. Дулькин, А.Ф. Семенчев. *ФТТ* **37**, 1229 (1995).
- [20] Е.А. Дулькин, Л.В. Гребенкина, И.В. Позднякова, Л.А. Резниченко, В.Г. Гавриляченко. *Письма в ЖТФ* **25**, 68 (1999).
- [21] Е.А. Дулькин, В.Г. Гавриляченко, О.Е. Фесенко. *ФТТ* **39**, 740 (1997).
- [22] Е.А. Дулькин, И.П. Раевский, С.М. Емельянов. *ФТТ* **39**, 363 (1997).
- [23] С.М. Емельянов, Н.П. Проценко, В.А. Загоруйко, Т.В. Соколова, С.М. Зайцев. *Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы* **27**, 431 (1991).
- [24] Е.А. Dul'kin. *Mater. Res. Innov.* **2**, 338 (1999).
- [25] S.W. Choi, T.R. Shrout, S.J. Jang, A.S. Bhalla. *Ferroelectrics* **100**, 29 (1989).
- [26] E.V. Colla, N.K. Yushin, D. Viehland. *J. Appl. Phys.* **83**, 3298 (1998).
- [27] V.A. Isupov. *Phys. Stat. Sol. (a)* **181**, 211 (2000).