

# Акустическая эмиссия при фазовом переходе в монокристаллах полтораокси ванадия

© В.Н. Андреев, В.А. Пикулин, Д.И. Фролов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в окончательном виде 20 мая 1999 г.)

Проведены исследования фазового перехода металл–полупроводник полтораокси ванадия методом акустической эмиссии. Показано, что акустическая эмиссия в монокристаллах этого соединения является следствием возникающих в кристалле при фазовом переходе термоупругих напряжений. Обнаружена трансформация акустоэмиссионной активности и повышение температуры фазового перехода при термоциклировании образца. Выявленные за 5–6 градусов до критической температуры всплески акустоэмиссионной активности указывают на формирование в высокотемпературной (тригональной) фазе кристалла зародышей моноклинной фазы.

Стехиометрически чистый монокристалл полтораокси ванадия при охлаждении до  $\sim 150$  К претерпевает фазовый переход первого рода металл–полупроводник (ФПМП), который сопровождается резким увеличением электрического сопротивления, антиферромагнитным упорядочением спинов ванадия и структурным переходом [1]. Большое количество литературных данных посвященных этому соединению выявляет, в частности, значительный разброс экспериментальных данных, особенно в низкотемпературной фазе. Одной из причин этого может быть растрескивание монокристалла вследствие скачкообразного изменения его объема при ФПМП. Процесс разрушения монокристаллов при переходе через критическую температуру практически не изучен. Вместе с тем растрескивание приводит к изменению упругой энергии кристалла. Особенный интерес вызывает влияние этой энергии на параметры фазового перехода.

Одним из хорошо известных методов изучения растрескивания является метод акустической эмиссии (АЭ) [2]. Источником АЭ являются упругие волны, возникающие вследствие быстрого локального изменения напряжений в материале.

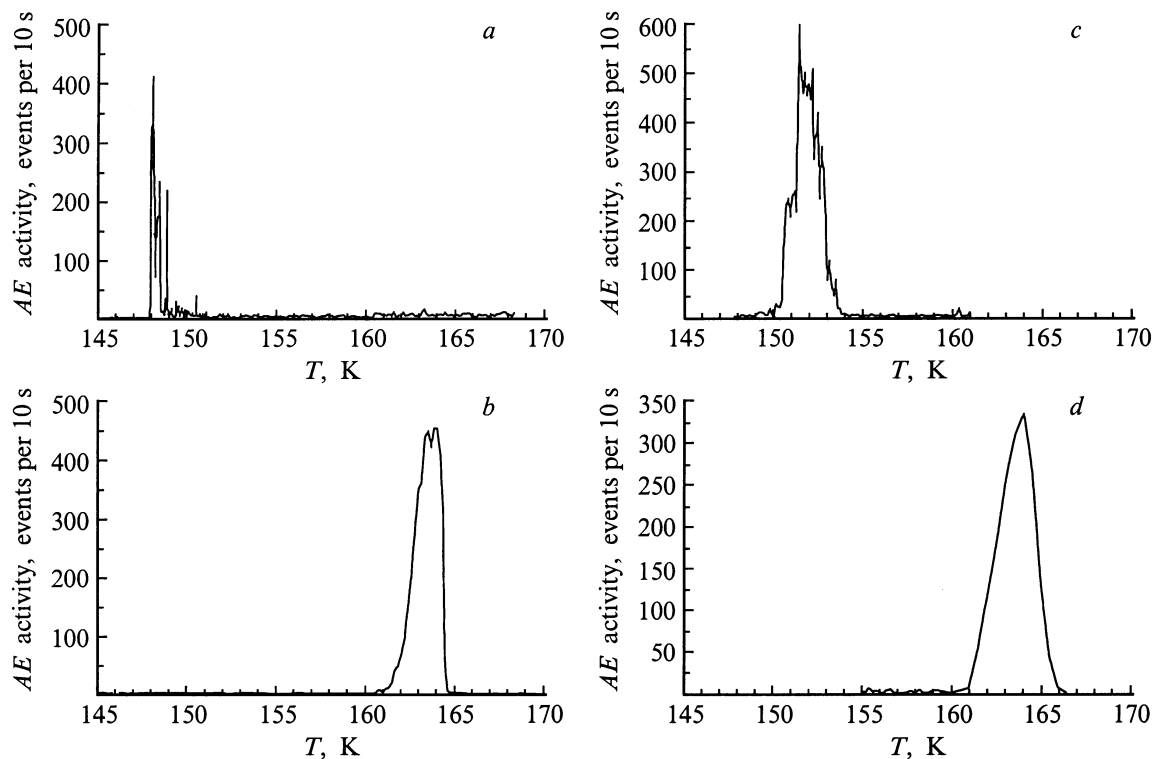
Для проведения экспериментов использовалась установка, состоящая из криостата, пьезоэлектрического преобразователя, предусилителя, блока обработки сигнала, запоминающего осциллографа и компьютера. Криостат поддерживал необходимую температуру кристалла, температура измерялась с помощью термопары медь-константан. Специально сконструированный пьезоэлектрический преобразователь позволил существенно снизить паразитные шумы, экранирующие исследуемый эффект. Предусилитель с коэффициентом усиления 40 децибелл усиливал сигнал с преобразователя. Блок обработки сигнала выделял из АЭ сигнала стандартные параметры: пиковую амплитуду сигнала, длительность сигнала, количество пересечений через ноль. Эти параметры записывались на диск компьютера. Одновременно АЭ сигналы записывались в память запоминающего осциллографа, который использовался для наблюдения за формой сигналов АЭ.

Эксперимент проводился следующим образом. Кристалл размером  $5 \times 5 \times 0.5$  mm устанавливался непосредственно на поверхность пьезоэлектрической таблетки преобразователя. Преобразователь вместе с исследуемым кристаллом помещался в криостат. Охлаждение и нагрев проводились со скоростью 1 К/мин в интервале температур от комнатной до 145 К. В результате проведенного эксперимента на диске компьютера формировалась база данных со следующими параметрами: время прихода акустосигнала, амплитуда АЭ сигнала, температура кристалла. Затем эта база данных обрабатывалась и анализировалась.

## 1. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости АЭ активности (число импульсов за интервал времени равный 10 s) при охлаждении образца от комнатной температуры до 145 К (рис. 1 *a*) и его нагреве (рис. 1, *b*). На рис. 1, *c* и *d* показаны те же температурные зависимости АЭ активности после четырех циклов охлаждения–нагрев. Как видно из рис. 1, всплеск АЭ активности наблюдался в окрестности температуры ФПМП. Из измерений электропроводности эти температуры для первого переключения равнялись соответственно 148 К (охлаждение) и 165 К (нагрев).

Фазовый переход металл–полупроводник в  $V_2O_3$  сопровождается изменением симметрии от тригональной (пространственная группа  $D_{3d}^6$ ) до моноклинной (пространственная группа  $C_{2h}$ ) с увеличением объема на 1.6% [1]. Такое понижение симметрии при ФПМП является причиной образования доменов-двойников [3]. При наблюдении поверхности монокристалла (плоскость (0001)) в оптический микроскоп можно увидеть двойниковую структуру (рис. 2, *a*). Видно, что моноклинная фаза полтораокси ванадия состоит из доменов-двойников, повернутых на 120 градусов. Если принять во внимание сильное анизотропное изменение решеточных параметров при ФПМП, то становится ясно, что на границах доменов должны возникать сильные

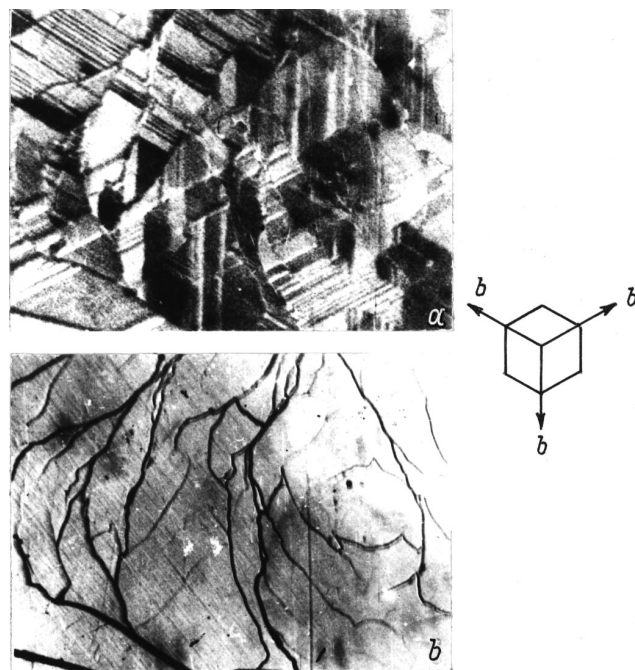


**Рис. 1.** Температурная зависимость АЭ активности. *a, b* — первый цикл охлаждения–нагрев, (*a* — охлаждение, *b* — нагрев), *c, d* — четвертый цикл охлаждения–нагрев (*c* — охлаждение, *d* — нагрев).

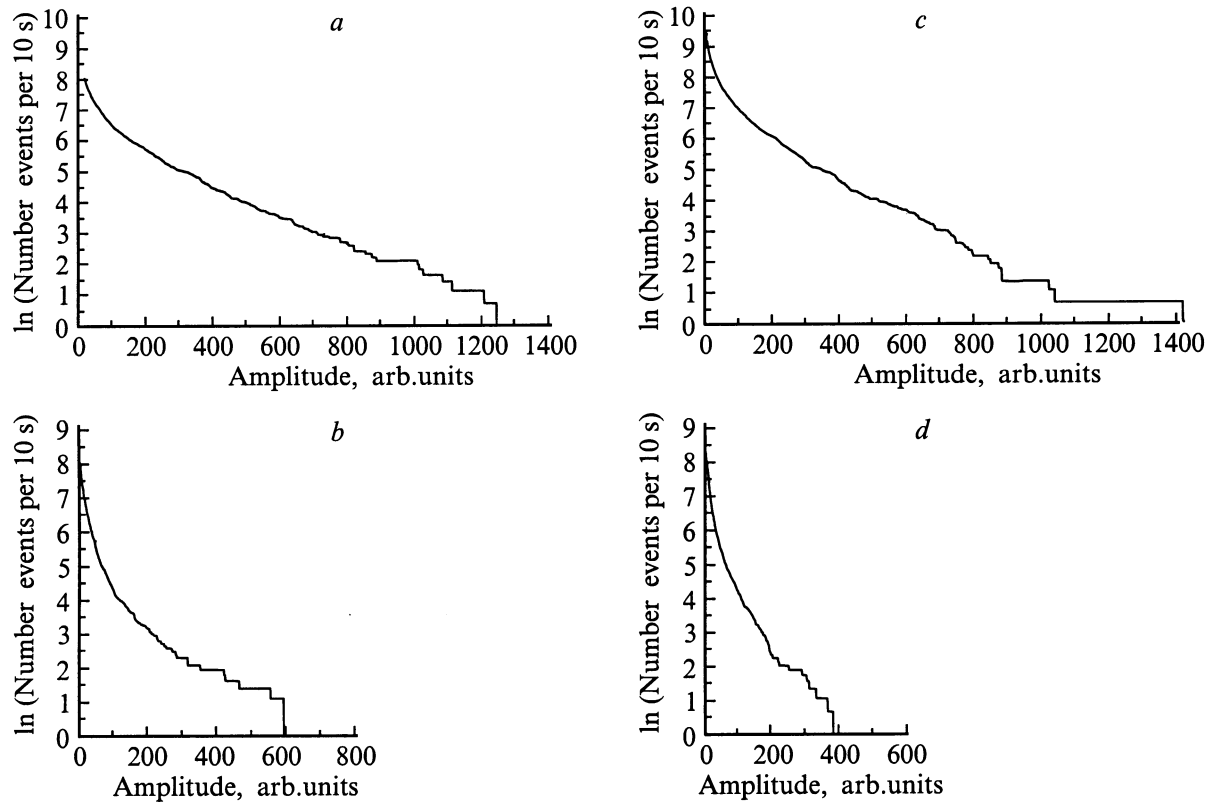
механические напряжения, которые являются причиной растрескивания кристалла и порождают наблюдаемую акустоэмиссию.

Мгновенное высвобождение внутренних напряжений на доменных границах при нагревании ведет к дальнейшему растрескиванию монокристалла и порождает новые АЭ импульсы. После первого цикла охлаждения–нагрев в образце образуется значительное количество трещин (рис. 2, *a*), так что образец разваливается на ряд фрагментов. При дальнейшем термоциклировании эти фрагменты продолжают разрушаться на более мелкие.

Как видно из рис. 1, *a, b*, при первом охлаждении график АЭ активности представляет собой кривую в виде отдельных всплесков активности, в то время как при нагреве пик АЭ активности гладкий. При последующих циклах охлаждения–нагрев происходит сглаживание пика АЭ активности (рис. 1, *c, d*). Полагаем, что трещинообразование идет одновременно во всех частях образца, и так как число трещин растет, пик АЭ активности становится более гладким. Сравнение температур фазового перехода для первого и четвертого циклов охлаждения (рис. 1, *a, c*) показывает, что фрагментация кристалла ведет к увеличению критической температуры. Поскольку фрагментация ослабляет внутренние напряжения, очевидно, что температура фазового перехода частично зависит от термоупругих напряжений. Зная предел прочности материала и изменение объема элементарной ячейки при фазовом переходе, можно оценить упругую энергию, за-



**Рис. 2.** Поверхность монокристалла полтораоксида ванадия (плоскость (0001)) при наблюдении в поляризационный микроскоп (увеличение  $\times 500$ ), *a* — доменная структура, образующаяся при переходе в моноклинную фазу; *b* — тригональная фаза, видны трещины, образовавшиеся после первого цикла охлаждения–нагрев. На вставке — направления осей *b* (гексагональная установка).



**Рис. 3.** Распределение АЭ импульсов по амплитудам. *a, b* — первый цикл охлаждения–нагрев, (*a* — охлаждение, *b* — нагрев), *c, d* — четвертый цикл охлаждения–нагрев (*c* — охлаждение, *d* — нагрев).

пасенную в кристалле. Она получилась равной  $\sim 10$  meV на элементарную ячейку. Эта величина составляет почти четверть от скрытой теплоты перехода и поэтому должна влиять на температуру фазового перехода.

Таким образом, для интерпретации ряда аспектов фазового перехода в кристалле полутораокси ванадия может быть использована модель термоупругой мартенситной трансформации. Например, этим можно объяснить механизм формирования петли гистерезиса в кристалле полутораокси ванадия. Во время фазового перехода монокристалл  $V_2O_3$  трансформируется в поликристалл. Согласно модели мартенситного превращения, увеличение числа маленьких зерен в процессе фрагментации увеличивает разброс критической температуры фазового перехода в зерне [4]. Это может приводить к уширению пика активности АЭ при термоциклировании кристалла. Предположение о том что после фрагментации монокристалла АЭ идет одновременно из различных точек внутри кристалла, подтверждается анализом амплитудного распределения АЭ импульсов. На рис. 3, *a* и *c* представлены распределения АЭ импульсов по амплитудам соответственно для первого и четвертого циклов охлаждения. Сравнение этих распределений показывает, что при первом охлаждении высокоамплитудные АЭ импульсы ( $A > 800$  отн.ед.) появляются в большем количестве, чем при четвертом. Согласно [5,6], амплитуда АЭ сигнала коррелирует с размером возникающей трещины,

а именно амплитуда сигнала АЭ прямо пропорциональна размеру единичной трещины.

Одновременно с уменьшением средней амплитуды АЭ импульсов растет и общее число импульсов. Например, в первом цикле охлаждения было зарегистрировано 5394 импульсов, тогда как в четвертом их число возросло до 14041. Таким образом, при повторении термоциклирования продолжается разрушение существующих фрагментов на более мелкие, что приводит к увеличению числа АЭ импульсов. При сравнении распределения амплитуд при нагреве и охлаждении в первом и четвертом циклах охлаждения–нагрев (рис. 3) было найдено, что средние амплитуды для цикла охлаждения больше в 2 раза, чем при нагреве. Общее число АЭ импульсов при охлаждении также больше по сравнению с нагревом. Возможная причина этого в том, что при нагреве возникающие упругие напряжения меньше, чем при охлаждении и, следовательно, процессы разрушения не такие катастрофические. Это объясняет также, почему температура фазового перехода при нагреве не меняется так сильно после нескольких циклов охлаждения–нагрев.

Одним из интересных результатов работы является обнаружение увеличения АЭ активности в металлической фазе  $V_2O_3$  задолго до фазового перехода. В процессе первого охлаждения АЭ импульсы были зарегистрированы примерно за 5–6 градусов до критической температуры (рис. 1, *a*). Это можно объяснить формированием в

тригональной фазе еще до температуры фазового перехода зародышей моноклинной фазы. Недавние измерения методом EXAFS на монокристаллах полутороакиси ванадия показали, что локальные моноклинные искажения появляются выше температуры фазового перехода [7]. В исследованиях по измерению поверхностных акустических волн в монокристаллах  $V_2O_3$  наблюдалось повышение скорости поверхностных акустических волн в металлической фазе при температуре заметно выше температуры перехода.

Этот эффект также объяснялся появлением зародышей моноклинной фазы [8].

Таким образом, наши исследования показали следующее.

1) Акустоэмиссия связана с растрескиванием монокристалла  $V_2O_3$  вследствие изменения его объема во время фазового перехода; 2) акустоэмиссия наблюдалась при температурах выше температуры фазового перехода. Возможная причина такого поведения — образование зародышей моноклинной (полупроводниковой) фазы внутри тригональной (металлической) фазы; 3) растрескивание повышает и растягивает температуру фазового перехода, что указывает на важность термоупругих мартенситных переходов в полутороакиси ванадия.

## Список литературы

- [1] Б.П. Захарченя, А.А. Бугаев, Ф.А. Чудновский. Фазовый переход металл–полупроводник и его применение. Наука, Л. (1979). 182 с.
- [2] В.А. Грешников, Ю.Б. Дробот. Акустическая эмиссия. Изд-во стандартов, М. (1974). 272 с.
- [3] В.Н. Андреев, Ф.А. Чудновский. ФТТ **17**, 2957 (1975).
- [4] А.Л. Ройтбурд. УФН. **113**, 1, 69 (1974).
- [5] Е.Ю. Нефедьев, В.А. Волков, А.И. Ляшков, В.Н. Савельев. Дефектоскопия **3**, 41 (1986).
- [6] В.С. Куксенко, А.И. Ляшков, В.Н. Савельев, Д.И. Фролов. Механика композитных материалов **4**, 710 (1982).
- [7] A. Frenkel, E.A. Stern, F.A. Chudnovsky. Solid. State Commun. **102**, 637 (1997).
- [8] Е.Н. Боборыкина, С.Е. Никитин, Ф.А. Чудновский. ФТТ **37**, 271 (1995).