

УДК 537.226.4

©1993

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ, γ -ОБЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕСИ NO_3^- НА ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В NaNO_2

В.М.Егоров, В.И.Николаев

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы температурные зависимости теплоемкости кристаллов $C_p(T)$ с деформационными, радиационными и примесными дефектами. Показано, что γ -облучение и введение примеси NO_3^- снижает температуру фазового перехода T_c , в то время как пластическая деформация не приводит к ее изменению. Вместе с тем замечены особенности в зависимостях $C_p(T)$ деформированных образцов ниже T_c , которые проявляются лишь при первом нагреве кристалла, что, очевидно, связано с интенсивным отжигом деформационных дефектов при $T < T_c$. Сделана оценка величины запасенной энергии при пластическом сжатии кристалла множественным скольжением по системе $\{110\}\{1\bar{1}1\}$. Она оказалась равной примерно 80% от работы деформирования. Приводятся данные по теплоемкости бездефектных (исходных) кристаллов, где зарегистрированы новые аномалии в ее поведении вблизи T_c . При низких скоростях сканирования отчетливо проявляются близкие по температуре пять пиков теплоемкости. Определены энтропия и энтальпия фазового перехода, разделены вклады в них переходов первого и второго рода.

В настоящее время все больше внимания уделяется роли дефектов в кристаллах со структурными фазовыми переходами $[1-3]$. Однако до сих пор практически не изучалось экспериментально влияние на физические свойства сегнетоэлектрических кристаллов деформационных дефектов. Это в некоторой степени связано с малой пластичностью большинства из них в сегнетофазе. Здесь редким исключением является кристалл NaNO_2 легко пластически деформирующийся $[4,5]$. В дополнение к этому он хорошо изучен различными методиками, в том числе и калориметрическими $[6-8,14]$. В настоящей работе методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследованы температурные зависимости изменения теплоемкости деформированных, γ -облученных и легированных NO_3^- примесью кристаллов. Определен характер влияния этих дефектов на фазовый переход. Результаты сопоставляются с уже имеющимися данными о дефектах в NaNO_2 $[9-11]$.

1. Методика эксперимента

В опытах использовались монокристаллы нитрита натрия, выращенные методами Киропулоса и Степанова $[12]$. Из готовых кристаллов приготавливались образцы размером примерно $3 \times 3 \times 6$ мм. Введение дефек-

осуществлялось деформированием, путем одноосного сжатия на деформационной машине с постоянной скоростью перемещения захватов, γ -облучением источником Co^{60} , легированием NO_3^- примесью в процессе кристаллизации из расплава твердого раствора $\text{NaNO}_2\text{-NaNO}_3$ с концентрацией компонент, близкой к эвтектической. Образцы исследовались на калориметре ДСК-2 «Перкин-Элмер», существенным достоинством которого по отношению к другим типам калориметров является возможность непосредственного измерения изменения внутренней энергии образца.

Конструктивно прибор имеет две камеры (образца и эталона), функционально состоит из двух контуров «средней» и «дифференциальной» температуры. Первый контур обеспечивает измерение температуры образца и эталона, которая изменяется с заданной программной скоростью. Второй контур при возникновении экзо- или эндотермических эффектов в образце устраняет автоматической регулировкой силы тока нагревателя различие в температурах образца и эталона. Прибор фиксирует поток тепла, выделяющийся (поглощающийся) в единицу времени при сканировании по температуре с заданной скоростью.

Метод ДСК относится к динамическим методам, с которых проявляется так называемое термическое запаздывание, т.е. отставание температуры образца от температуры нагревателя, и поэтому для определения истинных (равновесных) температур переходов $T_{\text{ист}}$ необходимо проводить коррекцию экспериментальных данных на термическое запаздывание $\Delta T = T_{\text{эксп}} - T_{\text{ист}}$. Коррекцию можно проводить либо расчетным путем, либо экспериментально, определяя зависимость $T_{\text{эксп}}$ от скорости ω , и в соответствии с известным в теории ДСК линейным соотношением $\Delta T = K\omega^{1/2}$ (K — константа) экстраполировать полученную зависимость к нулевой скорости нагрева, при которой $T_{\text{эксп}} = T_{\text{ист}}$ [13].

В приборах ДСК для уменьшения термического запаздывания и улучшения разрешающей способности прибора максимально уменьшены термические массы камер образца и эталона, а также используются небольшие навески образцов ($\cong 20 \div 50$ мг). При исследовании нами λ -образных пиков теплоемкости с методической целью в ряде случаев образцы изготавливались различной массы. При больших массах кристаллов заметнее эффект выделения энергии при отжиге дефектов, а при малых — лучше разрешается тонкая структура пика теплоемкости. В зависимости от массы образца, однако, находится и положение пиков теплоемкости по температуре, что затрудняет сравнение кривых ДСК для разных образцов.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Образцы с введенными дефектами. Запись кривых ДСК показала, что зависимости теплоемкости от температуры $C_p(T)$ исходных (отожженных), деформированных и облученных кристаллов имеют в температурном интервале $T_a - T_b \cong 370 \div 465$ К λ -образный пик, форма и температурное положение которого оказываются чувствительным к механическому воздействию и облучению.

На рис. 1 представлены две последовательные записи кривых ДСК для деформированного (1, 2) и облученного (3, 4) кристаллов. Видно, что как в первом, так и во втором случае на отдельных участках кривые ДСК при первой и второй записи не совпадают. Заметим, что в исходном кристалле кривые совпадали идеально. Такое расхождение кривых ДСК

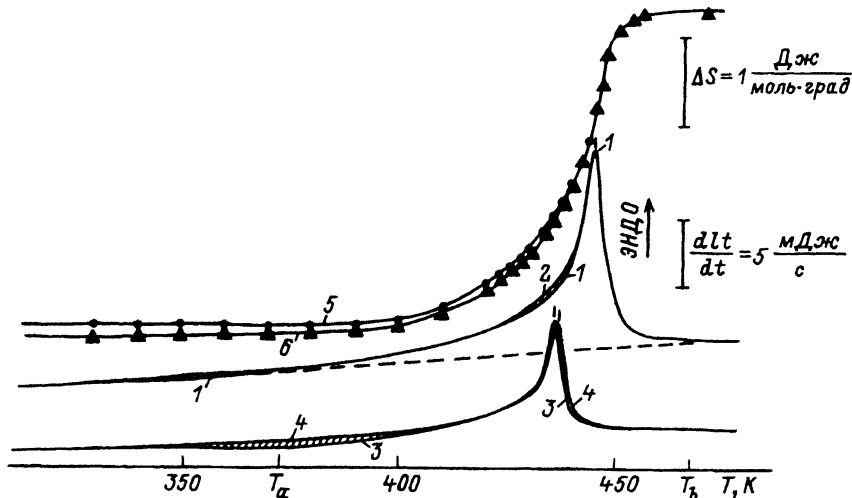


Рис. 1. Экспериментальные кривые ДСК монокристаллов NaNO_2 , записанные со скоростью нагревания $\omega = 10$ К/мин. Изменения энтропии кристалла в зависимости от температуры, рассчитанные по экспериментальным данным.

1 — первый нагрев деформированного при комнатной температуре образца, 2 — его повторный нагрев, 3 — нагрев γ -облученного кристалла, 4 — его повторный нагрев, 5 — энтропия деформированного кристалла, 6 — энтропия отожженного кристалла. Максимумы $C_p(T)$ на кривых 1, 2 (m_α) и 3, 4 (m_γ) смещены относительно друг друга из-за разницы в массах образцов со скоростью $\omega = 20$ К/мин.

в локальных температурных диапазонах свидетельствует о происходящих при нагревании процессах тепловыделения, обусловленных, очевидно, отжигом дефектов определенных типов.

У облученных кристаллов можно выделить температурные области отжига дефектов в интервале 350–400 К и вблизи пика теплоемкости. Вычисленная по площади между кривыми ДСК (заштрихованная область на рис. 1) запасенная энергия оказалась в первой области равна $\Delta Q_r = 0.4$ кДж/моль. Замечено, что после нагревания облученного образца в этой температурной области и релаксации запасенной энергии кристаллы обесцвечиваются, т.е. теряют приобретенную при облучении желто-зеленоватую окраску, обусловленную, как считают [11,15], образованием нейтральных NO_2 комплексов. Соответственно выделяющаяся при отжиге теплота может быть обусловлена рекомбинацией радикалов $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^-$ и отжигом катионных вакансий Na^+ . При больших дозах $D > 10^7$ Р наблюдается смещение максимума $C_p(T)$ в область более низких температур. На кривой 3 (рис. 1) ($D = 3.3 \cdot 10^7$ Р) смещение максимума составляет $\Delta T = 0.5$ К. Этот результат отчасти согласуется с обнаруженным в [10,11] смещением пика диэлектрической проницаемости ϵ_{22} у γ -облученного NaNO_2 , но в отличие от [10,11] у нас при повторном и последующих нагревах смещение пика C_p отсутствует.

Отличие кривых ДСК деформированных (кривая 1 на рис. 1) и отожженных (кривая 2) образцов особенно заметно при температурах на 5–10 К ниже T_c , хотя некоторое расхождение есть уже и при 310 К, что говорит об отжиге деформационных дефектов во всей исследованной области температур. Количество запасенного тепла у кристалла, деформиро-

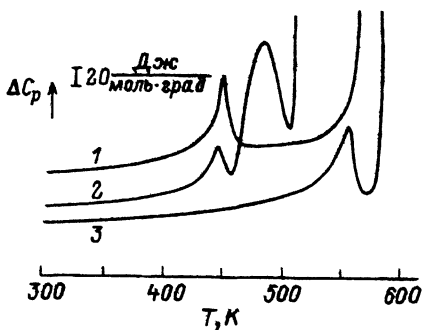


Рис. 2. Кривые ДСК, записанные при нагревании образцов со скоростью $\omega = 20$ К/мин. 1 — кристалл NaNO_2 без специально вводимых примесей, 2 — твердый раствор $\text{NaNO}_2\text{-NaNO}_3$, 3 — кристалл NaNO_3

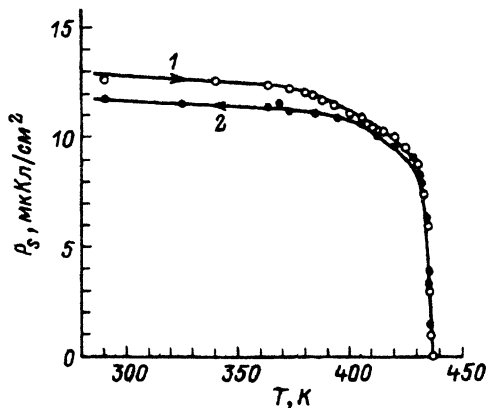


Рис. 3. Влияние деформации на спонтанную поляризацию P_s . 1 — зависимость P_s от температуры у деформированного образца, $\delta \cong 7\%$ (кривая получена при первом нагреве кристалла); 2 — то же при последующем охлаждении.

ванного по $\{110\}\{111\}$ до $\delta = 7\%$, оказалось равным $Q_d = 0.05$ кДж/моль. В то же время зависимости $C_p(T)$ у деформированного по системе скольжения $(001)[100]$ и отожженного образцов практически совпадают ($\Delta Q \cong 0$).

Величина запасенной энергии Q_d в NaNO_2 представляется очень большой. Если ее сравнивать с аналогичной характеристикой для NaCl [16], то она почти на порядок больше, хотя работа, затрачиваемая на деформирование, приблизительно одна и та же. Это может свидетельствовать о том, что часть работы деформирования затрачивается не только на образование точечных и линейных дефектов при деформировании, как это имеет место в NaCl . Вероятно, она вносит вклад и в изменение структурного порядка. Для определения этого вклада по экспериментальным кривым $C_p(T)$ были построены зависимости изменения энтропии от температуры $\Delta S(T) = \int C_p(T)/T dT$ для деформированного $\Delta S_d(T)$ (кривая 5 на рис. 1) и отожженного $\Delta S_0(T)$ (кривая 6) кристаллов в предположении, что в высокотемпературной фазе $S_0 = S_d$ (что вполне обосновано, так как выше T_c кривые ДСК деформированного и отожженного кристаллов не отличаются).

Влияние основного примесного иона NO_3^- в кристалле NaNO_2 изучалось на примере поликристаллических твердых растворов $\text{NaNO}_2\text{-NaNO}_3$ с составом, близким к эвтектическому [17]. Для сравнения были записаны температурные зависимости $C_p(T)$ «чистых» монокристаллов NaNO_2 (рис. 2, кривая 1) и NaNO_3 (кривая 3); все образцы были одинаковой массы. У кристаллов NaNO_3 , так же как NaNO_2 на кривой ДСК, отмечается λ -образная аномалия, свидетельствующая о фазовом переходе в NaNO_3 , что согласуется с литературными сведениями о структурном фазовом переходе в этом кристалле при $T = 593$ К [18]. У твердого раствора $\text{NaNO}_2\text{-NaNO}_3$ (рис. 2, кривая 2) имеются два пика теплоемкости C_p . Первый (низкотемпературный), несомненно, связан с сегнетоэлектрическим переходом в NaNO_2 , хотя смещен относительно «чистого» NaNO_2

сторону низких температур примерно на $\Delta T = 6$ К. Природа второго пика (при предплавильных температурах) далеко не очевидна и требует дополнительного исследования.

Из вышеизложенного следует, что деформационные дефекты в отличие от радиационных и примесных не приводят к изменению значения температуры сегнетоэлектрического перехода T_c . Деформационные дефекты отжигаются уже при комнатной температуре и особенно заметно при температурах, близких к T_c . Радиационные дефекты также неустойчивы, отжигаются при первом нагреве образца выше 460 К (по крайней мере, что касается доз $D < 3 \cdot 10^7 P$). В дальнейшем их действия на C_p обнаружено не было, что несколько отличается от результата [10,11], где наблюдали необратимые изменения в облученных образцах, однако в основном при больших дозах.

Из рис. 1 (кривые 5, 6) видно, что энтропия кристалла в результате его деформации при комнатной температуре возросла на $\Delta S \cong 0.15$ Дж/моль \times град. Можно предположить, что рост энтропии идет в основном за счет ее конфигурационной части. Вместе с тем, как было теоретически показано [19], упругое деформирование кристаллов NaN_2 при комнатной температуре приводит к немонотонному изменению спонтанной поляризации P_s . Этот факт навел на мысль авторов [19] о возможности фазового перехода в NaN_2 при комнатной температуре в случае его упругого деформирования. Замеченная нами аномально большая запасаемая энергия кристаллом, вполне вероятно, может быть обусловлена этим фазовым переходом в поле напряжений линейных и точечных дефектов, образующихся при пластической деформации. Это тем более возможно, поскольку влияние дефектов на параметр порядка (спонтанную поляризацию) в сегнетоэлектриках наблюдали на ряде кристаллов [15,20,21].

Проведенные нами по методике [22] измерения спонтанной поляризации деформированных и отожженных образцов показали, что действительно есть тенденция увеличения P_s кристалла после его пластической деформации по системе скольжения $\{110\}\{111\}$. Для более точных (дифференциальных) измерений, чтобы избежать влияния изменения формы кристалла при деформации, образец после деформации разрезался нитяной пилой, перпендикулярно полярной оси, на пластинки толщиной около 2 мм, на поверхность которых наносились контакты. Исследовалась температурная спонтанная поляризация в этой пластинке.

На рис. 3 показан типичный ход зависимости $P_s(T)$ деформированного кристалла при первом его нагреве (кривая 1) и последующем охлаждении, т.е. уже для отожженного кристалла (кривая 2). Во всех исследованных деформированных кристаллах спонтанная поляризация P_s была больше, чем в отожженных, хотя величина изменения не превосходила 10%. Надо заметить, однако, что есть еще одна причина уменьшения P_s при отжиге деформационных дефектов.

Известно [23], что при отжиге идет процесс полигонолизации, т.е. образование субзеренной структуры, и наблюдается разориентация отдельных областей кристалла, что в конечном счете сказывается на макроскопической поляризации образца. Проведенные в [24] исследования спонтанной поляризации поликристаллических пленочных образцов

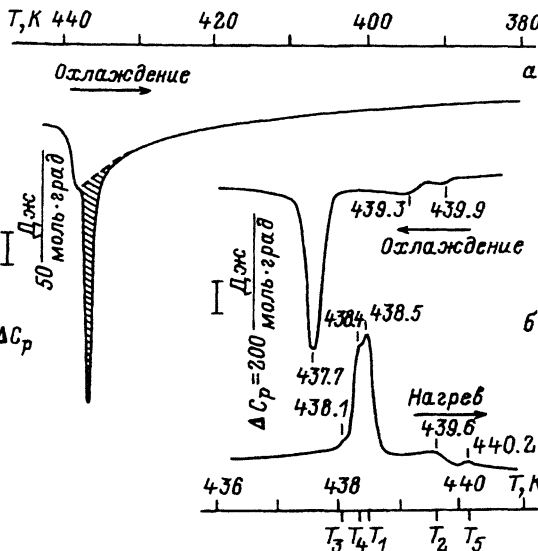


Рис. 4. Изменение теплоемкости C_p отожженного кристалла.

a — при охлаждении со скоростью $\omega = 1.25$ К/мин, *б* — вблизи температуры фазового перехода при нагревании и охлаждении образца со скоростью $\omega = 0.3$ К/мин. Штриховой линией показан предполагаемый ход при отсутствии фазового перехода 1-го рода. Заштрихованная площадь соответствует энергии, выделяемой при этом переходе.

NaNO_2 показали, что в таких кристаллах P_s несколько ниже, чем в монокристалле. Попытка измерить изменение P_s в облученных кристаллах данной методикой оказалась безуспешной из-за высокой проводимости кристалла после облучения.

О т о ж ж е н н ы е (и с х о д н ы е) о б р а з ц ы. В ходе детального исследования теплоемкости C_p вблизи T_c (путем многократного нагрева-охлаждения образца с разными скоростями) был обнаружен ряд особенностей C_p , ранее не отмечавшихся. Так, если при больших скоростях нагревания (охлаждения) $\omega = 10$ К/мин на кривых ДСК всех образцов виден λ -образный пик с максимумом вблизи T_c , тонкая структура которого при этом не проявляется, то при более низких скоростях отмечается его расщепление. Это обусловлено обратно пропорциональной зависимостью разрешающей способности метода ДСК от скорости сканирования по температуре.

Например, при скорости сканирования $\omega = 1.25$ К/мин хорошо видны два близких по температуре пика: пик при T_1 , соответствующий термодинамическому переходу 1-го рода, и пик при T_2 , соответствующий переходу 2-го рода (рис. 4, *a*). Полученные в этом опыте результаты хорошо согласуются с данными адиабатической калориметрии [6–8]. Однако дальнейшее снижение скорости ω до 0.3 К/мин приводит к выявлению по крайней мере еще трех аномальных температурных точек на $C_p(T)$ (рис. 4, *б*).

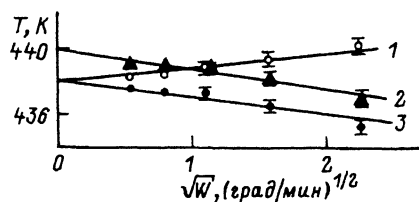


Рис. 5. Определение истинных (равновесных) значений температур T_1 и T_2 по зависимости их от скорости нагревания (охлаждения).

1 — T_1 (нагревание), 2 — T_2 (охлаждение), 3 — T_1 (охлаждение).

Корректировка экспериментальных данных по температуре приведена на рис. 5, где показаны зависимости значений T_1 и T_2 от скорости нагрева (охлаждения). В результате экстраполяции на нулевую скорость истинные значения оказались соответственно равны 438.2 ± 0.4 и 439.8 ± 0.4 К. Значения T_3 , T_4 , T_5 таким способом не определить, поскольку для построения зависимости экспериментальных точек не достаточно.

Выявленное большое число особых точек на зависимости $C_p(T)$ хотя ранее и не обнаруживалось, однако представляется вполне закономерным. Дело в том, что в температурных зависимостях параметров решетки в окрестностях T_c в [25] было замечено семь аномалий.

Экспериментальные данные позволили определить энтропию $\Delta S = \int C_p(T) d \ln T$ и энтальпию $\Delta H = \int C_p(T) dT$ перехода. Оказалось, что $\Delta S = 3.9$ Дж/моль·град и $\Delta H = 1.95$ кДж/моль. Как уже отмечалось, фазовый переход в NaNO_2 имеет черты обоих термодинамических переходов как 1-го, так и 2-го рода, проявляющихся в виде пиков теплоемкости, первый — в виде острого пика с максимумом при T_1 , второй — в виде широкого пика с максимумом при T_2 (рис. 4,а). Разрешение пиков при низких скоростях сканирования позволило разделить их, экстраполируя передний фронт λ -образного пика до температуры T_2 (штриховая линия на рис. 4,а).

Оценка значений ΔS и ΔH для каждого из переходов дала следующий результат: $\Delta S_1 = 0.9$ Дж/моль·град, $\Delta H_1 = 0.42$ кДж/моль и $\Delta S_2 = 3.0$ Дж/моль·град, $\Delta H_2 = 1.53$ Дж/моль. Из полученных экспериментальных значений наибольший интерес представляют ΔH_1 и ΔS_2 ; ΔH_1 , по-видимому, впервые оцененная экспериментально, отвечает энергии образования в NaNO_2 сверхструктуры (несоразмерной фазы) [20]. Значение ΔS_2 примечательно тем, что заметно отличается от оценки конфигурационной энтропии $\Delta S = K N_A \ln 2 = 5.8$ Дж/моль, обычно используемой в случае перехода типа порядок–беспорядок [6,26].

Таким образом, в настоящей работе показано, что дефекты, введенные в кристалл при его пластическом деформировании множественным скольжением, в отличие от радиационных и примесных дефектов не приводят к изменению температуры фазового перехода, хотя влияют на ход температурной зависимости теплоемкости ниже T_c . Причина этого, вероятно, связана с отжигом этих дефектов уже при температурах, близких к комнатной. Определена величина запаасаемой деформационными дефектами энергии, показано их влияние на спонтанную поляризацию кристалла. Обнаружено, что радиационные и примесные дефекты приводят к снижению температуры максимума λ -образного пика теплоемкости. Однако первые при нагреве до температур чуть выше T_c отжигаются, в результате чего их влияние на температуру фазового перехода исчезает. Определены энтальпия и энтропия фазового перехода в бездефектных кристаллах; оказалось, что $\Delta S = 3.9$ Дж/моль·град и $\Delta H = 1.95$ кДж/моль. Сделана попытка оценить вклады в них каждого из термодинамических переходов.

Авторы благодарят В.А.Иванцова за выращенные монокристаллы нитрита натрия и Б.И.Смирнова за обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] Леванюк А.П., Сигов А.С. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49. С. 219–226.
- [2] Kolomeisky E.B., Levanyuk A.P., Sigov A.S. // Ferroelectrics. 1990. V. 104. P. 195–204.
- [3] Даринский Б.М., Нечаев В.Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1986. Т. 50. № 2. С. 345–348.
- [4] Takagi Y., Gesi K. // Japan. J. Appl. Phys. 1966. V. 5. N 5. P. 1118.
- [5] Николаев В.И., Смирнов Б.И., Иванцов В.А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 8. С. 2519–2521.
- [6] Sakiyama M., Kimoto A., Seki S. // J. Phys. Soc. Japan. 1965. V. 20. N 12. P. 2180–2184.
- [7] Hatta I., Ikushima A. // J. Phys. Chem. Solids. 1973. V. 34. N 1. P. 57–66.
- [8] Villar R., Gmelin E., Grimm H. // Ferroelectrics. 1986. V. 69. N 3/4. P. 165–178.
- [9] Yamanaka H., Hangyo M., Hishikawa Y., Kato R. // J. Phys. Soc. Japan. 1982. V. 51. N 6. P. 1892–1899.
- [10] Gesi K. // J. Phys. Soc. Japan. 1964. V. 19. N 5. P. 632–639.
- [11] Gesi K. // J. Phys. Soc. Japan. 1969. V. 27. N 3. P. 629–632.
- [12] Иванцов В.А., Антонов П.И., Никаноров С.П., Бхороскар С. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49. № 12. С. 2405–2411.
- [13] Illers K.H. // Eur. Polymer. J. 1974. V. 10. P. 911–916.
- [14] Buchheit W., Petersson J. // Solid State Commun. 1980. V. 34. N 8. P. 649–652.
- [15] Пешиков Е.В. // Радиационные эффекты в сегнетоэлектриках. Ташкент: Фан, 1986. С. 88–91.
- [16] Gurov A.F., Nadgornyi E.M., Polovov V.M. et al. // Phys. Stat. Solidi (a). 1975. V. 28. N 2. P. 571–579.
- [17] Справочник по плавкости солевых систем. Т. 1 / Под общей ред. Н.К. Воскресенской. М.; Л.: Изд-во АН СССР 1961. С. 771–774.
- [18] Kracek F.C. // J. Amer. Chem. Soc. 1931. V. 53. N 7. P. 2609–2624.
- [19] Kam K., Henkel J.H. / J. Phys. Lett. 1978. V. 68A. N 5–6. P. 475.
- [20] Новик В.К., Гаврилова Н.Д., Галстян Г.Т. // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 6. С. 1165–1171.
- [21] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981.
- [22] Hamano K. // J. Phys. Soc. Japan. 1973. V. 35. N 1. P. 157–163.
- [23] Фридель Ж. Дислокация. М.: Мир, 1967.
- [24] Vogt H., Zepe H.P., Wurfell P., Ruppel W. // Ferroelectrics. 1981. V. 33. P. 53–58.
- [25] Kucharczyk K.D., Pietraszko A., Lukaszewicz K. // Phys. Stat. Solidi (a). 1976. V. 37. N 1. P. 287–294.
- [26] Барфут Дж., Тейлор Дж. Полярные диэлектрики и их применение. М.: Мир, 1981.

Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
23 июня 1993 г.