

УДК 539.37+537.226.4

© 1991

## ЭЛЕКТРОПЛАСТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ПОЛЯРИЗОВАННЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ $\text{NaNO}_2$

*В. И. Николаев, Н. А. Перцев, Б. И. Смирнов*

Экспериментально изучалось воздействие внешнего неперекрывающего электрического поля на диаграммы деформирования предварительно поляризованных сегнетоэлектрических кристаллов  $\text{NaNO}_2$ . Обнаружено, что напряжение течения образцов с системой скольжения (010)[100] в поле возрастает, что объясняется наличием у дислокаций эффективного электрического заряда. Рассмотрены два типа дислокационных зарядов: поляризационный, обусловленный спонтанной поляризацией кристалла, и вакансионный, связанный с захватом катионных вакансий ядром скользящей дислокации. Проведены теоретическое обсуждение наблюдаемого эффекта и численные расчеты его полевой зависимости. Сопоставление теории и эксперимента позволило оценить полный электрический заряд краевых дислокаций разных механических знаков в системе (010)[100].

Ранее [1] при изучении воздействия электрического поля на диаграммы деформирования сегнетоэлектрических кристаллов нитрита натрия был обнаружен и исследован поляризационный электропластический эффект (ЭППЭ), связанный с перестройкой доменной структуры кристалла при переходе в полярное состояние или переполяризации. ЭППЭ по своей природе и макроскопическим проявлениям существенно отличается от известных электропластических эффектов (ЭПЭ) в полупроводниковых [2] и щелочно-галогенидных [3, 4] кристаллах, обусловленных наличием у дислокаций электрических зарядов. С другой стороны, в сегнетоэлектриках, согласно теоретическим представлениям [5], также возможно существование заряженных дислокаций и связанных с ними ЭПЭ обычного типа. Выполненное нами экспериментальное исследование [6] деформационной электризации кристаллов  $\text{NaNO}_2$  позволило заключить, что в этом сегнетоэлектрике определенные дислокации действительно имеют электрический заряд. Исходя из этого, в настоящей работе были поставлены специальные эксперименты с целью обнаружения ЭПЭ в предварительно поляризованных кристаллах  $\text{NaNO}_2$ , когда ЭППЭ исключается.

### 1. Экспериментальная методика

В работе использовались монокристаллы  $\text{NaNO}_2$ , выращенные из расплава методом Киропулоса. Сырьем для получения кристаллов служил трижды перекристаллизованный материал марки ХЧ. После выращивания все кристаллы подвергались отжигу в течение 48 ч при 500 К. Рабочие образцы вырезались нитяной пилой в виде прямоугольных параллелепипедов с размером  $3 \times 3 \times 6$  мм. Кристаллографические ориентации образцов выбирались так, чтобы их можно было деформировать пластически по известным системам скольжения (001)[100] и (010)[100] [7]. Расположение плоскостей скольжения и вектора Бюргерса  $\mathbf{B}$  скользящих дислокаций в кристалле, а также типы используемых образцов пред-

ставлены на рис. 1. Деформирование кристаллов осуществлялось одноосным сжатием в режиме активного нагружения с постоянной скоростью перемещения захватов ( $10^{-4}$ – $10^{-5}$  мм/с). Внешнее электрическое поле прикладывалось к образцу с помощью контактов из индиевой амальгамы, нанесенной на боковые грани образца. Максимальная напряженность

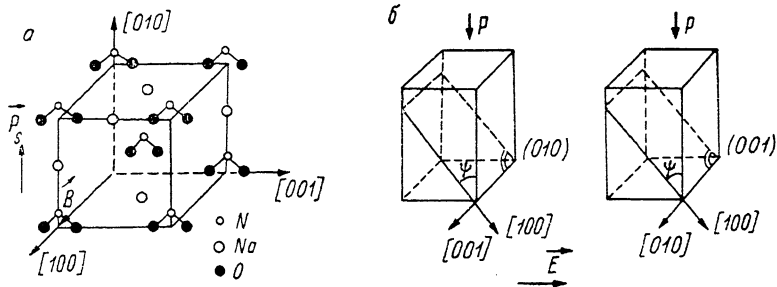


Рис. 1. Кристаллография скольжения в монокристаллах  $\text{NaNO}_2$  (а) и два типа используемых образцов, деформирующихся по разным системам скольжения (б). Плоскости скольжения (010) и (001).

$P_s$  — спонтанная поляризация,  $E$  — вектор напряженности электрического поля,  $P$  — сжимающая нагрузка.

поля  $E=35$  кВ/см. Вследствие значительной гигроскопичности кристалла, создающей высокую поверхностную проводимость при комнатной температуре, опыты проводились при 310 К, что исключало возможный нежелательный разогрев кристалла при протекании тока. Термостатирование образцов осуществлялось с точностью  $\pm 0.2$  К.

## 2. Результаты экспериментов

Приложение электрического поля к деформируемым образцам показало, что ЭПЭ в нитрите натрия может наблюдаться и в отсутствие процессов поляризации и переполяризации. Так, на рис. 2 представлены из-

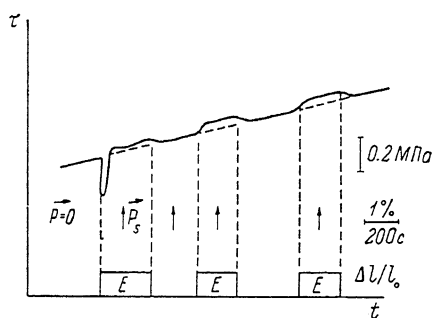


Рис. 2. Влияние электрического поля на диаграммы нагружения кристаллов  $\text{NaNO}_2$ , деформируемых по системе скольжения (010)[100].

$\tau$  — сдвиговое напряжение в плоскости скольжения,  $\Delta l/l$  — относительное изменение высоты образца.  $E=30$  кВ/см. Стрелками условно показана спонтанная поляризация кристалла  $P_s$ .

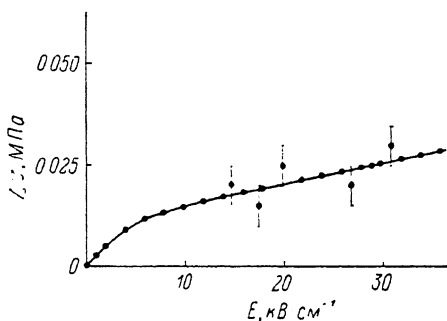


Рис. 3. Зависимость скачка напряжения течения  $\Delta \tau$  кристаллов  $\text{NaNO}_2$  от напряженности приложенного электрического поля  $E$ .

Сплошная кривая — теоретический расчет по формуле (5) при  $q_p=3.7 \cdot 10^{-21}$  Кл/м,  $n=10$ .

менения диаграмм нагружения кристаллов  $\text{NaNO}_2$  при деформации по системе (010)[100] в результате первичного (поляризующего) и повторных включений поля. Из рис. 2 видно, что помимо ЭППЭ (резкого начального провала на диаграмме) во внешнем электрическом поле наблюдается возрастание сдвигового напряжения  $\tau$  на величину  $\Delta \tau$ ; эффект исчезает при снятии поля и повторяется при каждом последующем его включении. Смена знака электрического поля на величине и знаке  $\Delta \tau$  не сказывается,

но по мере увеличения напряженности поля  $E$  значение  $\Delta\tau$  возрастает (рис. 3). В то же время в образцах с системой скольжения (001)[100] влияния поля на диаграммы нагружения обнаружено не было.

Следует заметить, что наблюдаемые значения  $\Delta\tau$  невелики даже при напряженности  $E=35$  кВ/см (рис. 3). Поэтому были проведены специальные опыты для оценки возможного вклада в величину  $\Delta\tau$  пьезоэлектрического эффекта. Для этого электрическое поле прикладывалось к образцам на участке упругого нагружения кривой деформирования, однако никакого изменения напряжения при включении и выключении поля обнаружено не было. Полученный результат свидетельствует о том, что при использовании машины с малой жесткостью  $M$  (у нас  $M=500$  кгс/мм) изменения размеров образца вследствие пьезоэффекта на диаграмме нагружения не проявляется. Таким образом, наблюдаемые скачки  $\Delta\tau$  являются следствием электропластического эффекта.

### 3. Теоретический анализ электропластического эффекта

В настоящее время установлено [2-4], что прямые электропластические эффекты в щелочно-галогидных и полупроводниковых кристаллах в первую очередь являются следствием имеющих у дислокаций электрических зарядов. Согласно [5], в сегнетоэлектриках дислокации определенных типов также должны обладать эффективным зарядом. Возникновение такого заряда, названного поляризационным, обусловлено наличием спонтанной поляризации  $P_s$  у этих кристаллов. Величина линейной плотности  $q_p$  поляризационного заряда дислокации задается соотношением

$$q_p = P_s (B \times \xi), \quad (1)$$

где  $B$  — вектор Бюргерса;  $\xi$  — единичный вектор, касательный к дислокационной линии. Существование дислокационных зарядов этого типа

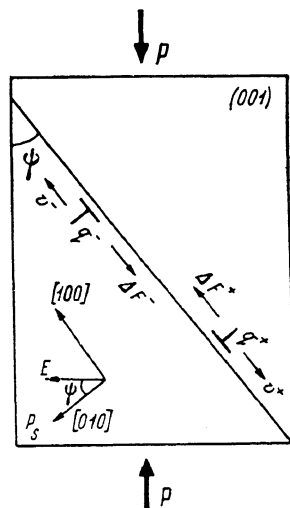


Рис. 4. Схема движения заряженных краевых дислокаций в системе скольжения (010)[100]  $\text{NaNO}_2$  при включенном электрическом поле  $E$ .  $q^- = -|q_p| - |q_v|$ ,  $q^+ = |q_p| - |q_v|$ .

было подтверждено экспериментально в [6] при исследовании электризации кристаллов  $\text{NaNO}_2$  в процессе пластической деформации. Было показано, что в полном согласии с (1) краевые дислокации в системе скольжения (010)[100] кристаллов  $\text{NaNO}_2$  несут поляризационные заряды величиной  $|q_p| \approx 4 \cdot 10^{-11}$  Кл/м, а в системе (001)[100] у всех дислокаций  $q_p = 0$ . Кроме того, выяснилось, что краевые дислокации в этих системах в процессе скольжения приобретают дополнительный «вакансионный» электрический заряд  $q_v$ , обусловленный захватом их ядрами катионных вакансий. Величину заряда  $q_v$ , которая одинакова для дислокаций разных механических знаков, можно оценить по данным [6] об электризации  $\text{NaNO}_2$  в условиях неоднородной пластической деформации (при нагружении кристалла через клин). Однако в соответствующую расчетную формулу для  $q_p$  [8] входит плотность подвижных дислокаций, которую в случае  $\text{NaNO}_2$  не удается определить экспериментально с достаточной точностью. Поэтому для заряда  $q_v$  можно найти только порядок величины (в системе (010)[100]  $q_v \approx -(10^{-11} \div 10^{-10})$  Кл/м). Полный же заряд движущейся краевой дислокации в нитриде натрия в зависимости от ее механического знака равен  $q^\pm = \pm |q_p| - |q_v|$ .

Используем представления о дислокационных зарядах для объяснения обнаруженного электропластического эффекта в поляризованных (монокристаллах)  $\text{NaNO}_2$ , деформируемых по системе скольжения (010)[100]. При включении внешнего поля  $E$  (рис. 4) на заряженные краевые дислокации начинает действовать дополнительная сила электрического происхождения. Проекция этой силы на направление движения дислокации равна  $\Delta F_e^\pm = (-|q_p| \pm |q_s|) E \sin \psi$ , где  $\Delta F_e^\pm$  дана в расчете на единицу длины дислокации соответствующего механического знака, а угол  $\psi$  задает ориентацию плоскости скольжения в образце. Винтовые дислокации не имеют собственного электрического заряда, но их скольжение в плоскостях (010) сопровождается образованием новых краевых отрезков или поверхностных ступенек, несущих поляризационные заряды  $q_p$ , и совершением полем  $E$  определенной работы. Поэтому со стороны электрического поля на единицу длины винтовой дислокации действует обобщенная сила, имеющая проекцию  $\Delta F_s^\pm = -|q_p| E \sin \psi$  на направление ее движения.

Строго говоря в приведенных для  $\Delta F_e^\pm$  и  $\Delta F_s^\pm$  формулах величина  $q_p$  поляризационного заряда краевой дислокации является функцией напряженности  $E$  приложенного поля. Изменение  $\Delta q_p(E)$  исходной плотности  $q_p$  для любой дислокации описывается подобной (1) формулой

$$\Delta q_p(E) = (\beta E) (\mathbf{B} \times \xi),$$

где  $\beta$  — тензор диэлектрической восприимчивости поляризованного кристалла. Однако, как показывают оценки, в случае  $\text{NaNO}_2$   $\Delta q_p \ll q_p$  даже при максимальном значении  $E$ , использованном в экспериментах, так что полевой зависимостью заряда  $q_p$  можно пренебречь.

Электрические силы  $\Delta F_e^\pm$  и  $\Delta F_s^\pm$  стремятся изменить скорости движения  $v_e^\pm$  и  $v_s^\pm$  краевых и винтовых дислокаций. Поэтому в экспериментах, проводимых при фиксированном внешнем механическом напряжении (испытания на ползучесть), включение поля  $E$  должно сопровождаться изменением скорости сдвиговой пластической деформации

$$\dot{\gamma} = B(\rho_e^+ v_e^+ + \rho_e^- v_e^- + \rho_s^+ v_s^+ + \rho_s^- v_s^-), \quad (2)$$

где  $\rho_e^\pm$ ,  $\rho_s^\pm$  — плотности подвижных краевых и винтовых дислокаций разных механических знаков. В интересующем же нас случае деформирования с постоянной скоростью перемещения захватов величина  $\dot{\gamma}$  должна быть одинаковой до и после приложения электрического поля. Ясно, что выполнение этого условия возможно только при синхронном изменении напряжения течения кристалла  $\tau$ . Изложенные соображения объясняют возникновение ЭПЭ в виде скачка напряжения  $\Delta \tau(E)$  при активном нагружении образцов (рис. 2).

Количественное описание эффекта можно получить, модифицируя теорию ЭПЭ в щелочно-галогидных кристаллах, разработанную в [3]. Величину скачка  $\Delta \tau$  будем рассчитывать из уравнения

$$\dot{\gamma}(\tau + \Delta \tau, E) = \dot{\gamma}(\tau, E = 0), \quad (3)$$

выражающего неизменность скорости пластической деформации  $\dot{\gamma}$ . Плотности подвижных дислокаций и скорости их движения при  $E=0$  можно считать одинаковыми для дефектов положительного и отрицательного механического знака. Следуя [3], зависимости скоростей дислокаций от величины внешнего касательного напряжения  $\tau$ , действующего в плоскости скольжения, представим в обобщенном виде

$$v_e^\pm \sim \exp[-G_e(\tau)/kT], \quad v_s^\pm \sim \exp[-G_s(\tau)/kT], \quad (4)$$

где  $G_e$ ,  $G_s$  — энергии активации процесса движения дислокаций. При включенном поле  $E$  к напряжению  $\tau$  в (4) добавляются скачок  $\Delta \tau$  и вклад

$\Delta F_e^\pm/B$  или  $\Delta F_s^\pm/B$  электрического происхождения. Подставляя (4) в (2) и используя (3), несложно получить искомое уравнение ЭПЭ в  $\text{NaNO}_2$

$$\begin{aligned} x_e \exp \left[ -\frac{\partial G_e}{\partial \tau} \frac{(\Delta \tau B - |q_p| E \sin \psi)}{kTB} \right] \text{ch} \left( \frac{\partial G_e}{\partial \tau} \frac{q_p E \sin \psi}{kTB} \right) + \\ + x_s \exp \left[ -\frac{\partial G_s}{\partial \tau} \frac{(\Delta \tau B - |q_p| E \sin \psi)}{kTB} \right] = 1, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $x_e$ ,  $x_s$  — доли полного дислокационного потока, приходящиеся при  $E=0$  на краевые и винтовые дислокации соответственно ( $x_e + x_s = 1$ ). При выводе (5) принималось, что плотности  $\rho_e^\pm$  и  $\rho_s^\pm$  подвижных дислокаций сохраняют свою величину непосредственно после перехода к новым скоростям движения дефектов в поле  $E$ , не вызывающем переполаризации кристалла. Кроме того, в соответствии с экспериментом (рис. 2) относительное изменение при ЭПЭ сил, действующих на дислокации, считалось малым параметром теории.

Исследуем уравнение (5). Если положить в (5)  $q_p = 0$ , то оно будет иметь простое решение

$$\Delta \tau_p(E) = \frac{|q_p| E \sin \psi}{B}. \quad (6)$$

Формула (6) правильно предсказывает знак наблюдаемого ЭПЭ ( $\Delta \tau_p > 0$ ), но расчетная величина скачка напряжения  $\Delta \tau_p(E)$  примерно в три раза превышает экспериментальное значение. Следовательно, вклад в ЭПЭ, обусловленный вакансионной составляющей  $q_v$  дислокационных зарядов, оказывается существенным в количественном отношении. Вычислить  $\Delta \tau(E)$  с приемлемой точностью при учете этого вклада не представляется возможным, поскольку плотность  $q_v$ , как указывалось выше, известна только по порядку величины. В этой ситуации целесообразно попытаться согласовать теорию с экспериментом путем подбора соответствующего значения  $q_v$ .

Для решения данной задачи необходимо оценить дислокационные характеристики, входящие в уравнение ЭПЭ. Если новые подвижные дислокации возникают путем размножения дислокаций по механизму двойного поперечного скольжения (что наиболее вероятно), то потоки краевых и винтовых дислокаций при  $E=0$  будут примерно одинаковыми и можно положить  $x_e = x_s = 0.5$ . Информацию о значениях производных  $\partial G_e/\partial \tau$  и  $\partial G_s/\partial \tau$  можно получить из экспериментальных данных [9] о скоростной чувствительности  $\partial \tau/\partial \ln \dot{\gamma}$  напряжения течения нитрита натрия. Легко показать, что соотношение, связывающее эти характеристики, имеет вид

$$\partial G_e/\partial \tau + \partial G_s/\partial \tau = -2kT (\partial \tau/\partial \ln \dot{\gamma})^{-1}. \quad (7)$$

Поскольку (7) не достаточно для определения двух неизвестных величин  $\partial G_e/\partial \tau$  и  $\partial G_s/\partial \tau$ , их отношение  $n$  будем использовать в качестве подгоночного параметра теории.

Численные расчеты скачка напряжения  $\Delta \tau(E)$ , выполненные по формулам (5) и (7) при  $\partial \tau/\partial \ln \dot{\gamma} = 0.04$  МПа, показали, что теория правильно описывает полевую зависимость  $\Delta \tau(E)$  (рис. 3) при  $n \geq 5$  и  $g_v(n) = -(3.5 \div 3.9) \cdot 10^{-11}$  Кл/м. При этом значение  $n$  в указанной области практически не влияет на форму кривой  $\Delta \tau(E)$ . Подчеркнем, что найденная величина плотности вакансионного заряда слабо зависит от выбора  $n$  и согласуется с оценкой  $q_v = -(10^{-11} \div 10^{-10})$  Кл/м, вытекающей из экспериментальных данных о деформационной электризации кристаллов  $\text{NaNO}_2$  [6].

Полученное для параметра  $n = (\partial G_e/\partial \tau)/(\partial G_s/\partial \tau)$  неравенство  $n \geq 1$  можно предположительно объяснить следующим образом. Величина  $(-\partial G/\partial \tau)_T$  представляет собой кажущийся активационный объем процесса термоактивированного движения дислокаций, который, как известно [10], уменьшается с ростом эффективного напряжения  $\tau^* = \tau - \tau_e$ , действующего

на дислокацию. При скольжении индивидуальных дислокаций в условиях, когда внутренние дальнедействующие напряжения  $\tau_i$  отсутствуют ( $\tau_e^* = \tau_s^* = \tau$ ), обычно имеет место соотношение  $v_e \gg v_s$  для скоростей краевых и винтовых дислокаций [11]. При деформировании же кристаллов с большой плотностью дислокаций  $v_e \approx v_s$  [10]. На основании изложенных фактов можно заключить, что в последнем интересующем нас случае  $\tau_e^* \ll \tau_s^*$ . Отсюда вытекает требуемое неравенство  $|\partial G_e / \partial \tau| \gg |\partial G_s / \partial \tau|$ .

На основании результатов исследования можно заключить, что упрочнение кристаллов нитрата натрия в электрическом поле, возникающее при деформации по системе скольжения (010) [100], обусловлено поляризационными зарядами дислокаций. Наличие же вакансионной составляющей дислокационных зарядов проявляется в уменьшении уровня упрочнения по сравнению с величиной  $\Delta \tau_p$  ЭПЭ поляризационной природы. Невозможность изменения знака эффекта при смене полярности приложенного поля объясняется тем, что в этом случае вектор спонтанной поляризации  $P_s$  кристалла, естественно, также переориентируется и поляризационные заряды дислокаций, согласно (1), приобретают знаки, противоположные исходным. В свою очередь отсутствие ЭПЭ при деформации  $\text{NaNO}_2$  по системе скольжения (001) [100] связано с нулевой величиной поляризационных зарядов в этой системе (вектор  $P_s$  лежит в плоскости скольжения) и сравнительно малым вакансионным зарядом краевых дислокаций. Последний, по данным измерения деформационного электрического тока [6], оказывается на порядок меньше, чем у краевых дислокаций в системе (010).

Таким образом, представления о дислокационных электрических зарядах объясняют все экспериментальные данные, полученные в настоящей работе для поляризованных монокристаллов  $\text{NaNO}_2$ . Становится понятной и причина качественного отличия ЭПЭ в этом сегнетоэлектрическом кристалле от эффекта разупрочнения в электрическом поле щелочно-галогенидных кристаллов, где дислокации имеют только вакансионный заряд. Выполненное в работе сопоставление теории и эксперимента позволяет также оценить полные заряды краевых дислокаций разных механических знаков, движущихся в системе скольжения (010) [100]  $\text{NaNO}_2$ :  $q^- \approx -8 \cdot 10^{-11}$ ,  $q^+ \approx +0.5 \cdot 10^{-11}$  Кл/м.

Авторы благодарны А. Г. Зембильготову за помощь в проведении численных расчетов.

#### Список литературы

- [1] Николаев В. И., Смирнов Б. И. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 11. С. 3369—3372.
- [2] Осипьян Ю. А., Петренко В. Ф. // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. № 4. С. 1362—1371.
- [3] Whitworth R. W. // Phys. St. Sol. (a). 1976. V. 38. N 1. P. 299—304.
- [4] Куличенко А. Н., Смирнов Б. И. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 4. С. 1029—1033.
- [5] Перцев Н. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 9. С. 2805—2814.
- [6] Николаев В. И., Перцев Н. А., Смирнов Б. И. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 10. С. 2996—3001.
- [7] Николаев В. И., Смирнов Б. И., Иванцов В. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 8. С. 2519—2521.
- [8] Kataoka T., Colombo L., Li J. C. M. // Phil. Mag. A. 1984. N 3. P. 409—423.
- [9] Николаев В. И. // Автореф. канд. дисс. Л., 1988.
- [10] Смирнов Б. И. Дислокационная структура и упрочнение кристаллов. Л., 1981. 236 с.
- [11] Надгорный Э. М. // несовершенства кристаллического строения и мартенситные превращения. М., 1972. С. 151—175.