

УДК 539.37+537.226.4

ЭЛЕКТРИЗАЦИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ NaNO_2 ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

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

Впервые экспериментально изучалась электризация сегнетоэлектрического кристалла при пластической деформации. Установлено, что деформирование кристаллов NaNO_2 приводит к появлению тока между электродами, нанесенными на противоположные боковые грани образца, который резко возрастает при напряжениях, близких к пределу текучести. Исследовано поведение этого тока в процессе деформирования, обнаружено влияние доменной структуры на его знак и величину. Наблюдаемый деформационный ток связывается с переносом электрического заряда движущимися дислокациями.

К настоящему времени установлено, что пластическая деформация щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК) [1-4] и полупроводниковых кристаллов типа $\text{A}^{IV}\text{B}^{VI}$ [5] приводит к появлению у образцов электрического поля. Подавляющее большинство исследователей считает, что электризация кристаллов при нагружении является следствием переноса электрического заряда движущимися дислокациями, хотя природа этого заряда в различных кристаллах может быть разной. Что касается возможности существования подобного эффекта в сегнетоэлектрических кристаллах, то этот вопрос до сих пор не изучался. Связано это, по-видимому, в значительной степени с тем, что большинство кристаллов в сегнетоэлектрическом состоянии малопластично. В то же время опыты с кристаллами NaNO_2 показали, что они могут деформироваться в сегнетофазе [6, 7], а некоторые особенности наблюдаемых при этом электропластических эффектов свидетельствуют о возможности существования в них заряженных дислокаций [8]. В настоящей работе монокристаллы NaNO_2 были использованы для исследования эффекта деформационной электризации в сегнетоэлектрических кристаллах.

1. Экспериментальная методика

Использовались монокристаллы нитрата натрия, выращенные из расплава способами Киропулоса и Степанова. Рабочие образцы выкалывались по плоскостям спайности и далее вырезались нитяной пилой так, чтобы они имели форму параллелепипеда с размерами $3 \times 3 \times 6$ мм. Деформирование осуществлялось путем одноосного сжатия с заданной скоростью перемещения захватов машины, жесткость которой составляла $M = 5 \times 10^2$ кг·мм⁻¹.

Известно [7], что кристаллы NaNO_2 могут деформироваться одиночным скольжением по системам (010) [100] и (001) [100]. Для изучения каждой системы скольжения в отдельности использовались два типа образцов с различной кристаллографической ориентацией по отношению к оси сжатия.

Изучение электрических полей, возникающих в процессе пластической деформации, производилось аналогично [8] путем измерения тока I ,

протекающего в цепи электрометра (В7-30), присоединенного к одной из боковых граней образца через электрод из индиевой амальгамы; противоположная грань при этом заземлялась (рис. 1). Электроды располагались на гранях, параллельных линиям краевых дислокаций. Сопротивление измерительной цепи было много меньше сопротивления образца. Регистрация электрических токов производилась потенциометром КСП-4 синхронно с записью диаграмм деформирования. Вследствие гигроскопичности кристалла возможно появление паразитных токов (электролизного характера) по его поверхности при комнатной температуре и относительной влажности более 50 %. Поэтому опыты проводились при повышенной температуре 310 К, выше которой резко снижается поверхностная проводимость кристалла. Термостатирование образцов в эксперименте осуществлялось с точностью ± 0.2 К.

2. Результаты экспериментов

Типичные кривые изменения индуцированного электрического тока при деформировании кристаллов NaNO_2 (с ростовой доменной структурой) одиночным скольжением по системе (010) [100] вместе с диаграммой нагружения представлены на рис. 1; там же показана схема опыта в этом

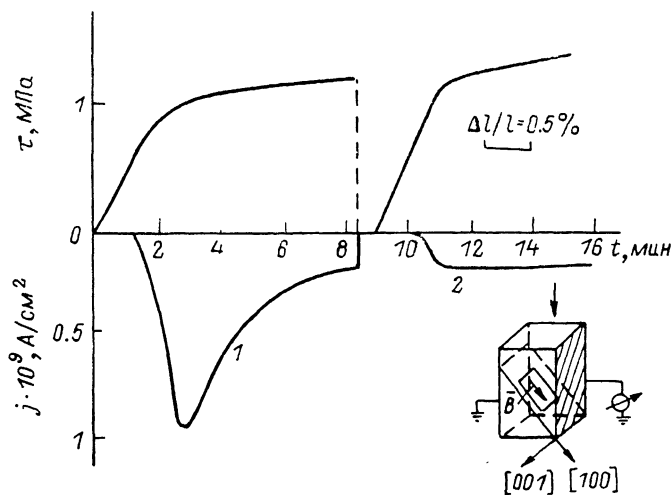


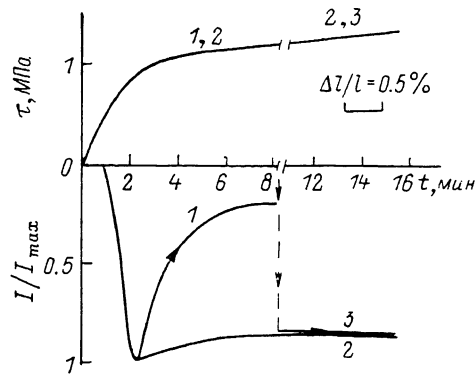
Рис. 1. Изменение напряжений течения τ и плотности тока $j = I/S$ (S — площадь электрода) при деформировании полидоменных кристаллов NaNO_2 по системе скольжения (010) [100].

l — высота образца, Δl — ее изменение при деформации. 1 — первое нагружение, 2 — повторное нагружение образца. Справа внизу изображены схема опыта и расположение дислокационной петли B с вектором Бюргерса B в плоскости скольжения кристалла.

случае. Видно, что при первом нагружении ток в цепи образца появляется на макроупругом участке, резко возрастая при напряжениях τ , близких к пределу текучести τ_y . На противоположных гранях регистрируются сигналы различных знаков. Далее на участке упрочнения величина тока достигает максимума, а затем быстро убывает до некоторого устойчивого уровня I_s . Подчеркнем, что ток остается достаточно большим на всем протяжении деформирования кристалла, а не обращается в нуль, как это наблюдалось в аналогичных условиях на ЩГК [3]. Прекращение деформирования (разгрузка образца) в любой точке диаграммы нагружения приводит к исчезновению электрического сигнала, который при последующем деформировании восстанавливается по знаку и величине (рис. 1, 2).

В работе специально изучалось влияние 180-градусной доменной структуры образца на эффект электризации. Оказалось, что в поляризованном (монодоменном) образце устойчивый деформационный ток I_s приблизительно на порядок превышает значение, наблюдаемое в полидоменном

образце (рис. 2, 1, 2). Монодоменизация образца внешним электрическим полем после некоторой предварительной деформации приводила к резкому увеличению тока (рис. 2, 3). Знак токового сигнала на электрометре зависел от направления вектора спонтанной поляризации P_s в кристалле. Если к грани образца до деформирования прикладывался положительный потенциал, то знак деформационного тока I_s с этой грани был положительным, и, наоборот, отрицательный потенциал приводил к отрицательному току. Нагрев



деформационного тока I_s с этой грани был положительным, и, наоборот, отрицательный потенциал приводил к отрицательному току. Нагрев

Рис. 2. Изменение напряжений течения τ и тока в относительных единицах I/I_{max} во время деформирования образцов с плоскостью скольжения (010) [100].

1 — в полидоменном образце в исходной ростовой доменной структуре; 2 — в монодоменном образце; 3 — после монодоменизации образца 1 в момент, указанный стрелкой.

монодоменного образца выше температуры сегнетоэлектрического фазового перехода T_c с последующим охлаждением переводил кристалл снова в полидоменное состояние, и деформационный ток при этом снижался примерно на порядок. В зависимости от степени приближения к монодоменному состоянию можно было наблюдать постепенное увеличение тока I_s .

Существенно иное поведение деформационного тока I отмечалось в образцах с системой скольжения (001) [100] (рис. 3). В этом случае дефор-

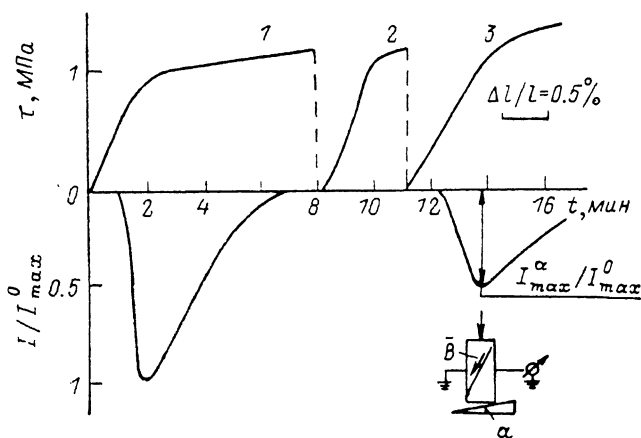


Рис. 3. Изменение величины тока в относительных единицах I/I_{max}^0 и напряжений течения τ во время деформирования образцов с плоскостью скольжения (001) [100].

1 — однородное нагружение, 2 — повторное нагружение, 3 — неоднородное нагружение через клин. Справа внизу схема неоднородного нагружения образца через клин.

мационный ток не зависел от состояния доменной структуры образца и по мере деформации на участке упрочнения стремился к нулю. При повторном нагружении предварительно деформированного образца (рис. 3, 2) эффект практически не наблюдался. Такое же поведение тока ранее было обнаружено в ЦГК [3], где показано, что электризация образца связана с неоднородностью деформации на начальном этапе нагружения. С целью проверки справедливости этого предположения для нашего случая был проведен опыт, подобный описанному в [3]. Заключался он в следующем. Сначала кристалл деформировался до момента исчезновения тока I и разгружался. Затем он деформировался вновь, но уже заведомо неоднородно путем нагружения через клин, как это показано справа внизу на рис. 3. Степень неоднородности определялась величиной угла клина α . В результате оказалось, что при повторном нагружении образца с кли-

ном снова наблюдается электрический ток, который стремится к нулю, пройдя через максимум I_{\max}^{α} (рис. 3, 3). Значение I_{\max}^{α} возрастает с увеличением α .

3. Обсуждение результатов

Рассмотрим возможные причины появления электрических токов при деформации NaNO_2 . Прежде всего подчеркнем, что наблюдаемая нами электризация не является прямым следствием пьезоэлектрического эффекта в кристалле. Это следует из факта, что значительный ток в цепи образца появляется при первом его нагружении лишь при напряжениях τ , близких к пределу текучести τ_y ; при повторном нагружении деформированного образца ток на выбранном пределе измерения также заметен только при напряжениях $\tau \geq \tau_y$. В отличие от этого ток, обусловленный пьезоэффектом, должен быть максимальным на упругом участке, где скорость изменения напряжений максимальна.

Из вышесказанного следует, что электризация NaNO_2 связана именно

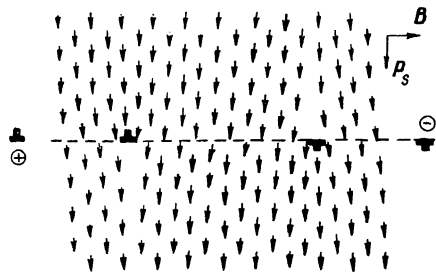


Рис. 4. Схема расположения электрических диполей, созданных полярными группами NO_2^- , в плоскости (001) кристалла NaNO_2 , содержащего краевые дислокации противоположного механического знака.

Вектор Бюргерса \mathbf{B} направлен вдоль оси [100], дислокации лежат вдоль [001]. \mathbf{P}_s — вектор спонтанной поляризации кристалла, параллельный оси [010].

с процессом пластической деформации. Логично предположить, что она, так же как в ЩГК и полупроводниковых кристаллах, обусловлена движением дислокаций, обладающих собственным электрическим зарядом.

Обсудим вопрос о физической природе дислокационных зарядов в NaNO_2 . Как теоретически показано в [9], в любом сегнетоэлектрическом кристалле дислокации определенных типов должны иметь так называемый «поляризационный» заряд. В случае NaNO_2 причину возникновения такого заряда можно проиллюстрировать с помощью схемы расположения электрических диполей, соответствующих полярным группам NO_2^- , в кристалле с дислокациями (рис. 4). Как видно из схемы, на линии краевой дислокации, относящейся к системе (010) [100], обрываются цепочки диполей, непрерывные в идеальном кристалле. Это приводит к появлению у дислокации эффективного электрического заряда с линейной плотностью q_p . Величина q_p может быть рассчитана по формуле [9]

$$q_p = \mathbf{P}_s \cdot (\mathbf{B} \times \xi), \quad (1)$$

где \mathbf{P}_s — вектор спонтанной поляризации (для NaNO_2 при $T=310$ К $\mathbf{P}_s=0.117$ Кл·м⁻² [10]), \mathbf{B} — вектор Бюргерса прямолинейной дислокации, ξ — орт ее линии. Исходя из (1), краевые дислокации в системе (010) [100] имеют при $T=310$ К значительный заряд $q_p=4.2 \cdot 10^{-11}$ Кл·м⁻¹, причем дислокации противоположного механического знака обладают разноименными электрическими зарядами (рис. 4). В системе же скольжения (001) [100] у всех дислокаций $q_p=0$, поскольку в этом случае плоскость скольжения параллельна \mathbf{P}_s .

Представление о существовании поляризационного заряда q_p хорошо объясняет экспериментальные результаты для устойчивого тока I_s в NaNO_2 .

С этих позиций появление противоположных по знаку сигналов с противоположных граней образца является следствием движения в противоположные стороны дислокаций разного механического знака, несущих заряды $+q_p$ и $-q_p$. Далее (1) показывает, что при изменении направления

вектора P_s происходит смена знака q_p . Поэтому после переключения поляризации ток I_s должен изменить направление, что и демонстрируется описанными выше опытами. Указанное свойство заряда q_p объясняет также резкое увеличение тока I_s при монодоменизации образца. Дело в том, что в разных доменах полидоменного кристалла одна и та же дислокация будет иметь противоположный по знаку заряд q_p , что уменьшает I_s . Наконец, понятным становится отсутствие устойчивого тока ($I_s=0$) в образцах, деформируемых скольжением по системе (001) [100], где $q_p=0$.

По данным о величине тока I_s в монодоменном кристалле можно определить экспериментальное значение поляризационного заряда q_p . В ток I_s свой вклад дает как поток заряженных краевых дислокаций, так и поток винтовых дислокаций, не имеющих собственного заряда, при движении которых происходит перенос зарядов краевыми перегибами [9]. В этой ситуации дислокационный ток описывается выражением

$$I_s = \frac{q_p S}{B_x} \dot{\epsilon}, \quad (2)$$

где $\dot{\epsilon} = \dot{l}/l$ — скорость пластической деформации, l — длина образца, S — площадь грани кристалла с электродом, B_x — проекция вектора Бюргера дислокаций на ось сжатия, q_p — плотность заряда на краевых дислокациях. Как видно из (2), $I_s \sim \dot{\epsilon}$, что подтверждается экспериментами. Найденная на основе (2) и данных опытов (рис. 1) величина поляризационного дислокационного заряда q_p в системе (010) [100] оказалась равной примерно $4 \cdot 10^{-11}$ Кл·м⁻¹, что согласуется с приведенной выше теоретической оценкой.

Регистрация деформационного тока на начальной стадии пластического течения образцов с системой скольжения (001) [100] (рис. 3), где $q_p=0$, свидетельствует о существовании в кристаллах NaNO₂ дислокационных зарядов и другой природы. Действительно, как уже отмечалось, подобный токовый сигнал вблизи площадки текучести наблюдался в аналогичных опытах на ШГК [3, 4] и был объяснен появлением у краевых дислокаций в системе скольжения {110} <110> электрического заряда, одинакового для дислокаций разных механических знаков. Такой заряд образуется в результате захвата ядром движущейся дислокации однотипных заряженных вакансий (катионных или анионных) [2].

Учитывая сходство ионной структуры ядер краевых дислокаций в системах (001) [100] NaNO₂ и {110} <110> ШГК, можно предположить, что в нитрите натрия также возникают вакансионные дислокационные заряды ионного происхождения. Тогда все краевые дислокации в системе (001) [100] будут иметь одинаковый по знаку электрический заряд и должны создавать деформационный ток только при несбалансированности дислокационных потоков во встречных направлениях. В однородно нагружаемом кристалле такая несбалансированность наблюдается вследствие естественных неоднородностей образца (перекосов), которые по мере деформирования ликвидируются. Это объясняет отсутствие устойчивого электрического тока I_s в данной системе скольжения и кратковременное появление токового сигнала на начальной стадии пластического течения образцов и при нагружении его через клин (рис. 3).

Краевые дислокации в системе скольжения (010) [100] NaNO₂ также должны обладать вакансионным зарядом q_p , который ответствен за возникновение максимума на зависимостях $I(t)$ вблизи предела текучести (рис. 1, 2), но не дает вклада в устойчивый ток I_s .

Таким образом, экспериментальные данные по деформационной электризации кристаллов NaNO₂ свидетельствуют в пользу того, что дислокации в сегнетоэлектрических кристаллах имеют электрический заряд, причем в общем случае он складывается из поляризационного заряда, обусловленного спонтанной поляризацией P_s , и вакансионного заряда, свойственного кристаллам с ионным характером химической связи.

- [1] Урусовская Л. А. УФН, 1968, т. 96, № 1, с. 39—60.
- [2] Whitworth R. W. Adv. in Phys., 1975, vol. 24, № 2, p. 203—304.
- [3] Куличенко А. Н., Смирнов Б. И. ФТТ, 1984, т. 26, № 11, с. 3294—3299.
- [4] Катюка Т., Colombo L., Li J. C. M. Phil. Mag. A, 1984, vol. 49, № 3, p. 409—423.
- [5] Осипьян Ю. А., Петренко В. Ф. ЖЭТФ, 1975, т. 69, № 4, с. 1362—1371.
- [6] Takagi Y., Gesi K. Japan J. Appl. Phys., 1966, vol. 5, № 11, p. 1118.
- [7] Николаев В. И., Смирнов Б. И., Иванцов В. А. ФТТ, 1985, т. 27, № 8, с. 2519—2521.
- [8] Николаев В. И., Перцев Н. А., Смирнов Б. И. В кн.: Пластическая деформация материалов в условиях внешних энергетических воздействий. Новокузнецк, 1988, с. 262—263.
- [9] Перцев Н. А. ФТТ, 1988, т. 30, № 9.
- [10] Hamano K. J. Phys. Soc. Jap., 1973, vol. 35, № 1, p. 157—163.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
28 апреля 1988 г.