

Спонтанная поляризация нестехиометричного сегнетоэлектрика NaNO_2 в области низких температур

S. Matyjasik

International Laboratory of High Magnetism Fields and Low Temperatures, Gajowicka 95, 53–421 Wrocław, Poland

Ю. Шалдин

Институт кристаллографии РАН, Ленинский пр. 59, г. Москва, 119333, Россия

E-mail: yuri1999@rambler.ru

Статья поступила в редакцию 20 января 2017 г., после переработки 14 апреля 2017 г.,
опубликована онлайн 27 августа 2017 г.

Представлены результаты измерений температурной зависимости пьезозаряда нестехиометричного образца нитрита натрия z -среза в интервале температур 4,2–300 К. Полученные данные дополнены результатами измерения термостимулированной деполяризации (ТСД) в электрических полях разной величины и полярности. Все экспериментальные результаты положены в основу построения температурной зависимости спонтанной поляризации $\Delta P_S(T, U)$ и пьезоэлектрического коэффициента $\gamma(U, T)$ при фиксированных внешних воздействиях. Установлено, что величина ΔP_S в образце нитрита натрия пренебрежимо мала при низких температурах вплоть до 40 К, что свидетельствует (при известных экспериментальных значениях величин коэффициентов линейного расширения) о незначительном вкладе пьезодеформации образца в спонтанную поляризацию в этой области температур. Начиная с $T = 75$ К выявлен экспоненциальный рост вклада в суммарный заряд ТСД только дефектной подсистемы кристалла. По данным физических исследований предложена кристаллофизическая модель, отличающаяся от модели, представленной М. Lines и F. Glass. Из-за расщепления позиции ионов по всем трем подрешеткам при переходе в параэлектрическую фазу кристалл NaNO_2 может быть отнесен к трехмерному классу сегнетоэлектриков по классификации S. Abrahams и E. Keve, что согласуется с приводимой в работе оценкой спонтанной поляризации $P_S \sim 0,01$ Кл/м². Это существенно отличается от данных, полученных переполяризацией нестехиометричных образцов в сильных электрических полях вплоть до температуры фазового перехода.

Представлено результати вимірювань температурної залежності пієрозаряду нестехіометричного зразка нітриту натрію z -зрізу в інтервалі температур 4,2–300 К. Отримані дані доповнено результатами вимірювання термостимульованої деполяризації (ТСД) в електричних полях різної величини і полярності. Всі експериментальні результати покладено в основу побудови температурної залежності спонтанної поляризації $\Delta P_S(T, U)$ та пієоелектричного коефіцієнта $\gamma(U, T)$ при фіксованих зовнішніх впливах. Встановлено, що величина ΔP_S в зразку нітриту натрію є малою величиною при низьких температурах аж до 40 К, що свідчить (при відомих експериментальних значеннях величин коефіцієнтів лінійного розширення) про незначний внесок п'єзодеформації зразка в спонтанну поляризацію в цій області температур. Починаючи з $T = 75$ К виявлено експоненціальне зростання внеску в сумарний заряд ТСД тільки дефектної підсистеми кристала. За даними фізичних досліджень запропоновано кристаллофізичну модель, що відрізняється від моделі М. Lines та F. Glass. Через розщеплення позицій іонів по всім трьом підграткам при переході в параелектричну фазу кристалл NaNO_2 може бути віднесений до тривимірного класу сегнетоелектриків за класифікацією S. Abrahams та E. Keve, що узгоджується з приведеною в роботі оцінкою спонтанної поляризації $P_S \sim 0,01$ Кл/м². Це істотно відрізняється від даних, отриманих переполяризацією нестехіометричних зразків в сильних електричних полях аж до температури фазового переходу.

PACS: **77.70.+a** Структура ферроелектриков, кристаллофизическая модель;
77.84.-s Диэлектрики, спонтанная поляризация, ферро- и антиферроелектрики.

Ключевые слова: пьезоэлектрик, нестехиометрия, тетраэдр, ромбоэдр, поляризация.

Введение

Нитрит натрия по мере накопления информации был и остается предметом широких исследований физических свойств после открытия фазового перехода в середине XX века (S. Sawada и др. [1]). Так были зарегистрированы кривые сегнетоэлектрического гистерезиса $D-E$ в полях до 8,86 кВ/см. При $T = 376$ К экстраполяция на ось D приводит к значению величины спонтанной поляризации $P_s = 0,08$ Кл/м². Практически одновременно S. Nomura по данным пироэлектрических измерений [2] приводит значения величин $P_s = 0,085$ Кл/м² ($T = 313$ К) и $0,08$ Кл/м² ($T = 373$ К), а Y. Tokugawa значительно позже приводит оценку для $P_s = 0,1$ Кл/м² при температуре образца 408 К [3]. Наиболее полные данные о зависимости спонтанной поляризации в интервале от 298 К до $T_C = 437,13$ К получены К. Hamano [4]. Исследуя температурную зависимость пироэффекта в нитрите натрия, автор смог построить типичную для остальных пироэлектриков [5] температурную зависимость $P_s(T)$ в интервале от 398 до 437,05 К.

Одновременно с экспериментальными исследованиями проводились расчеты величин P_s по данным нейтронного эксперимента о зарядовых состояниях ионов Na^{1+} , N^{3+} и O^{2-} [6]. Приводимая в работе величина $P_s = 0,74$ Кл/м² значительно превышала известные данные эксперимента. Аналогичный подход авторов к расчету P_s , основанный на данных по анизотропии распределения электронной плотности указанных выше ионов, приводит к значению спонтанной поляризации $0,078$ Кл/м² при комнатной температуре. Существующая в литературе [7] другая оценка величины спонтанной поляризации в рамках Hartree–Fock модели дает $P_s = 0,169$ Кл/м².

Существенный разброс представленных выше данных о величинах спонтанной поляризации монокристаллов нитрита натрия указывает, прежде всего, на отсутствие контроля качества образцов, в частности их нестехиометрии, влияющей на результаты эксперимента. Как показано в ряде работ [8–11], в процессе предварительной монодоменизации образцов необходимо учесть вклад термостимулированной деполяризации (ТСД) [12] в результаты измерения суммарного заряда уже монодоменизированного образца сегнетоэлектрика. На фоне проявления ТСД необходимо избегать влияния на результаты измерений других факторов — неомичности электрических контактов и внешних условий.

Тот факт, что в формировании полярного состояния монокристаллов могут принимать участие мультипольные взаимодействия, давно не вызывает сомнения [5]. Формально для NaNO_2 отклонение от центральной симметрии может быть доказано путем разложения полярного тензора 3-го ранга на неприводимые представления веса $L = 1, 2, 3$ [13]. Коэффициенты последних будем

рассматривать как физические величины типа вектора, псевдоскаляра и септора по A. Schouten [14]. Введенные инварианты согласуются с кристаллографической классификацией всех сегнетоэлектриков на одно-, двух- и трехмерные классы по характеру деформации их структуры при фазовых переходах [15].

Монокристаллы нитрита натрия, на наш взгляд, следует отнести к весьма интересной подгруппе сегнетоэлектриков с точки зрения особенностей их строения. Элементарная ячейка NaNO_2 выбирается в виде объемно центрированной решетки Бравэ ромбической сингонии. Анализ кристаллической структуры нитрита натрия [17] указывает на то, что утрата средой симметрии относительно инверсии обусловлена, на первый взгляд, ацентричностью молекулярных комплексов вида Na-NO_2 , образующих в кристаллографическом направлении (100) квазиплоскости. В каждой из квазиплоскостей данные комплексы строго фиксированы относительно решетки Бравэ, которая содержит две формульных единицы. При комнатной температуре симметрия монодоменного образца соответствует точечной группе $m2m$ [5]. Однако данные изучения оптической анизотропии [18] и линейного электрооптического эффекта [19] указывают на понижение симметрии монодоменного образца до точечной группы 2.

Известно [17], что сегнетофаза нитрита натрия отделена по температуре от параэлектрической антисегнетоэлектрической фазы узким температурным интервалом в 1,5 К. Подобное поведение сегнетоэлектрика впервые встречается при фазовых переходах среди полярных классов кристаллов и, вполне вероятно, приводит к аномальному рассеянию рентгеновских лучей, вызванному частичной утратой средой симметрии относительно трансляций [20]. Авторы также не исключают возможности, что температурный переход в сегнетофазу может служить причиной возникновения релаксорного состояния кристалла, вносящего свой вклад в отклонение среды от центральной симметрии.

Обнаруженное и исследованное в работе [18] рассеяние рентгеновского излучения в образцах NaNO_2 , прежде всего, связано с предысторией образования монокристаллов, предопределяемого неэргодичностью физических процессов, протекающих в объеме реальных образцов NaNO_2 .

Кристаллофизическая модель нитрита натрия

Эмпирические представления кристаллохимии показывают, что в качестве наиболее распространенных элементов структуры ацентрических кристаллов выбирают тетраэдры или их разнообразные комбинации. Такой взгляд на структуру NaNO_2 (рис. 1(а)) согласуется с кристаллофизическим подходом (рис. 1(б)), основанным на построении более крупных образований (в дальнейшем в виде мезотетраэдров), удовлетворяющих всем условиям симметрии сегнетофазы [5,17].

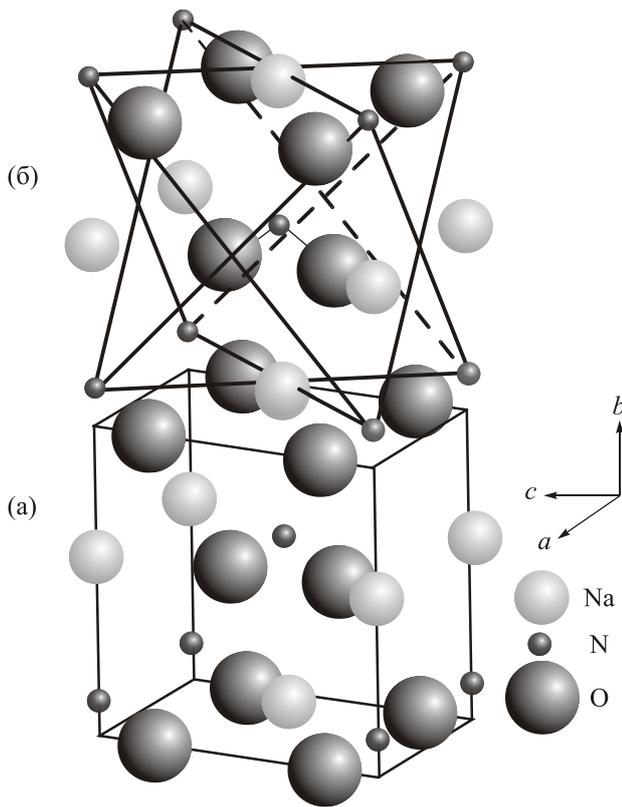


Рис. 1. Кристаллографическая (а) и кристаллофизическая (б) модели структуры монокристалла NaNO_2 : в вершинах тетраэдров (а) и (б) — молекулярные комплексы N^+O_2^- .

В центре кристаллографической модели (рис. 1(а)) нами выбраны две группы ионов, образующих два мезотетраэдра, которые связаны между собой квазиромбоэдром $\text{Na}(1)\text{--NO}_2\text{--Na}(2)$. Локальная симметрия последнего не выше точечной группы 2 (см. рис. 1(а)). Из анализа структуры квазиромбоэдра следует, что при $T < T_C$ в квазиромбоэдре должны возникнуть два взаимно противоположных направления за счет смещения иона азота вдоль оси 2 при воздействии электрического поля E_2 , а именно $\text{Na}^+(1) \rightarrow [\text{NO}_2]^{-1}$ и $[\text{NO}_2]^{-1} \rightarrow \text{Na}^+(2)$. В зависимости от смещения положения иона азота относительно центра двух связанных между собою мезотетраэдров индуцируются неравные (по модулю) дипольные моменты $D'(B)$ и $-D''(B)$. Последние, входящие в мезотетраэдры, образуют две подрешетки, определяющие суммарный момент элементарной ячейки. В случае нитрида натрия [5] качественный характер поведения зависимости свободной энергии G от индукции D приведен на рис. 2 для двух случаев $T < T_C$ (верхняя кривая) и $T > T_C$ (нижняя кривая), что и соответствует переходу 1-го рода.

Структурные особенности полярных кристаллов, материализующихся в виде двух или более мезотетраэдров, можно описать, вводя в рассмотрение физические величины, инвариантные относительно элементов симметрии среды [13]. Для их введения воспользуемся разложением полярного тензора 3-го ранга на подро-

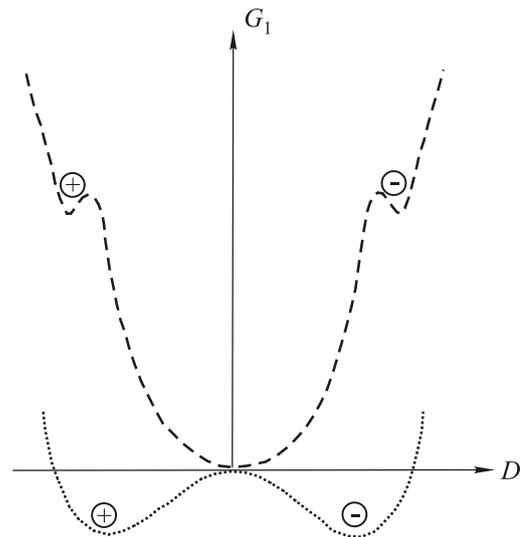


Рис. 2. Свободная энергия монокристалла NaNO_2 в области фазового перехода 1-го рода как функция индукции для двух случаев: (+) — $T < T_C$, (–) — $T > T_C$ [5].

странства векторов ($L = 1$), псевдоскаляров ($L = 2$) и септоров ($L = 3$) по терминологии Schouten [13]. С последними мы связываем дипольные $\{D'_i(B) < |D''(B)|\}$, псевдоквадрольные (G_{ij}^*) и октупольные (S_{ijk}) моменты полярной среды, определяющие отклонения от центральной симметрии. Коэффициенты последних будем рассматривать как физические параметры, которые определяют отклонение среды от центральной симметрии.

В зависимости от положения иона азота указанные мезотетраэдры характеризуются дипольными $D(B')$ и $-D(B'')$, ориентированными в противоположных направлениях, псевдоквадрольными (Q_{ij}^*) и октупольными (S_{ijk}) моментами [13]. Введенные тензоры полностью симметричны относительно перестановки индексов [21].

Чисто формально для образца b -среза можно установить связь между введенными структурными параметрами и физическими величинами — спонтанной поляризации среды P_s , определяемой нами как разность спонтанных поляризаций двух подрешеток

$$\Delta P_s = P_s(B') - P_s(B'') = V^{-1} S^{-1} [D_2(B') - D_2(B'') + g_{2121} S_{121}],$$

где V — объем элементарной ячейки, S — площадь электродов, g_{2121} — коэффициент тензора 4-го ранга, симметричного относительно перестановки трех последних индексов.

Характеристика объекта исследований

Монокристаллы нитрита натрия, выращенные методом Киропулоса, обладали хорошо выраженной плоскостью спайности типа (101), что значительно облегчало ориентировку кристалла относительно полярного направления (010). Приготовленный образец, полученный нами из коллекции профессора К. Lukaszewicz (Институт структурных исследований и низких темпе-

ратур ПАН, Польша, Вроцлав), толщиной 0,122 см и площадью 0,151 см² был окрашен в желтовато-бурые тона. Данный факт, как показывает наш опыт, свидетельствовал о возможном наличии в объеме образца центров окраски в виде ассоциатов типа (V₀⁺⁺e'e'). Подобная окраска в меньшей или большей интенсивности присуща большей части всех полярных соединений, содержащих кислород.

В качестве электродов применялась серебряная паста, нанесенная на предварительно очищенные плоскости образца (010). Так как сам нитрит натрия гигроскопичен, образец перед измерениями в продувном гелиевом криостате был покрыт слоем клея БФ-2. Измерения сопротивления образца с серебряными электродами проводились электрометром типа 617 фирмы Keithly до и после нанесения защитного слоя. Оказалось, что сопротивление образца не зависело от технологии приготовления и превышало предел возможности электрометра не более 10¹⁰ Ом·см при 300 К.

Подготовленный образец монтировался в кристаллодержателе рядом с термометром Семох-1050CD. Сам кристаллодержатель был припаян к нержавеющей трубке диаметром 10 мм, в которой размещался внутренний провод из серебра, оканчивающийся позолоченной пружиной. Тем самым была образована коаксиальная линия, в которой внутренний провод фиксировался сапфировыми изоляторами с целью стабилизации величины паразитной емкости при изменении температуры в объеме криостата. Другие проводники собирались в жгут и крепились с внешней стороны коаксиала, внутренняя жила которого использовалась также для подачи поляризующего поля при изучении ТСД образца. Вставка с закрепленным кристаллодержателем размещалась в объеме продувного гелиевого криостата, сконструированного в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (Польша) и апробированного в экспериментах с образцами других сегнетоэлектриков.

Для надежной фиксации момента выхода всего образца из жидкого гелия необходимо было зафиксировать ориентацию поверхности (010) последнего относительно линии уровня гелия в резервуаре. Все эксперименты проводились с образцом NaNO₂, находящимся в механически свободном состоянии.

Особенности методики измерений

Все измерения температурных зависимостей заряда образца NaNO₂ проводились модифицированным нами квазистатическим методом [22]. Так как процесс измерений носит квазистатический характер, все токи во внешней цепи, а следовательно, и все заряды, согласно первому правилу Кирхгофа, в узлах эквивалентной электрической схемы замещения должны быть линейно независимыми. В этом случае суммарный заряд образца может быть представлен в виде

$$Q(T) = S^{-1}V^{-1}\{P_s(T) - P_s(0)\} = S^{-1}V^{-1}\left\{\sum_i^{300} \gamma_s(T_i) \Delta T_{i+1} \pm P_d(T)\right\},$$

где S — площадь электродов, $P_s(T) - P_s(0)$ — значения спонтанной поляризации при произвольной (T) и стартовой ($T = 4,2$ К) температурах, $\gamma_s = \partial P_s / \partial T$ — пироккоэффициент при условии $\Delta T_{i+1} - T_1 \rightarrow 0$, $P_d(T)$ — возможный вклад дефектов решетки в суммарный заряд.

В связи с этим возникает вопрос об аппроксимации дрейфа начала отсчета результатов измерения заряда (рис. 3). В первом приближении необходимо измерить временной дрейф нуля от начала отсчета при $T = 4,2$ К до конца выхода образца из гелия, что будет соответствовать усредненной за время наблюдения величине заряда Q' . Затем проводились измерения заряда образца Q'' , поляризованного полем до температуры T_1 , при которой $Q'' > Q'$ (рис. 3). Полученные экспериментальные данные от 4,2 К до T_1 аппроксимировались линейной функцией от T . В дальнейшем результаты аппроксимации вводились в программу ПК, который и был использован для обработки результатов измерений.

В нашем случае NaNO₂ (из-за отсутствия данных о дефектности образца, по окраске которого качественно можно судить только о наличии вакансий по кислородной подрешетке) была проведена оценка вклада дефектной подсистемы в суммарный заряд как функции T методом термостимулируемой деполяризации. С этой целью образец NaNO₂ поляризовался электрическим полем $E_2 = \pm 4,1$ кВ/см при комнатной температуре, что достаточно для получения однодоменного состояния образца [9]. Затем NaNO₂ охлаждался до температуры жидкого гелия. В процессе нагревания суммарный заряд образца определялся следующим соотношением:

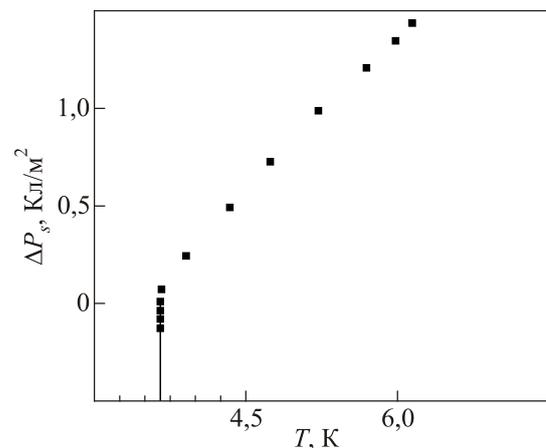


Рис. 3. Временная и температурная зависимости дрейфа начала отсчета, позволившие аппроксимировать величину дрейфа линейной зависимостью вида $\Delta P \sim \alpha \Delta T_s$, где $\alpha \sim 10^{-14}$ Кл/с.

$$Q(T) = S^{-1}V^{-1} \left[\sum_{i=1}^{300} \gamma_s(T_i) \Delta T_i \pm P_d(T) \pm P_d(U, T) \right].$$

Последнее слагаемое может учитывать изменение вклада дефектной подсистемы в суммарный заряд. Относительно слабое внешнее воздействие U , снимаемое с образца при 4,2 К, приводит к возникновению метастабильного состояния дефектной подсистемы, которое, по нашим наблюдениям, сохраняется достаточно долгое время [23]. В этой ситуации наиболее выгодно было формирование в объеме образца термоэлектрета (другими словами, объемного заряда), который дает определенный вклад в суммарную поляризацию. Точность измерений заряда определялась паспортными данными электрометра типа 617 фирмы Keithly и была не ниже 10^{-15} Кл на 1 К.

Результаты экспериментов

Все исследования спонтанной поляризации образца NaNO_2 , ориентированного относительно полярного направления, проводились в интервале температур 4,2–300 К при следующих вариантах воздействия: поляризующее поле $U = 0$; в другом случае U выбиралось равным ± 500 В, что соответствовало напряженности поля $\pm 4,1$ кВ/см. Сам образец дополнительно экранировался медным экраном. Время погружения кристаллодержателя с образцом в резервуар с жидким гелием составляло не более 60 мин. Затем выполнялась процедура оценки дрейфа нуля всей измерительной системы (рис. 3). После небольшой временной выдержки образца в гелии включался нагреватель, намотанный на кристаллодержатель. Время прохождения температурного интервала от 4,2 до 300 К порядка 300 мин.

В результате были измерены температурные зависимости заряда образца NaNO_2 в температурном интервале 4,2–300 К в трех вариантах ($U = 0$ и $U \pm 500$ В), по которым и вычислялись интересующие нас зависимости $\Delta P_s(T)$, $\Delta P_s(T, \pm U)$, а также их производные по температуре — $\gamma_s(T)$. Все данные экспериментов для нестехиометричного образца NaNO_2 представлены на рис. 4 и 5.

Представленные выше экспериментальные зависимости величин $\Delta P_s(T)$ и $\Delta P_s(T, U)$ в интервале 4,2–300 К заметно отличаются от подобных температурных зависимостей пирозффекта для ряда других сегнетоэлектриков (см., например, [8–11]). Эти отличия проявляются, во-первых, ниже 50 К, где величина $\Delta P_s(T)$ не превышает 10^{-5} Кл/м²; во-вторых, эффект деполяризации дефектной подсистемы по сравнению с другими сегнетоэлектриками, например в KTiOPO_4 [8], начинает проявляться при температурах выше 75 К (рис. 3) возможность возникновения разнообразных ассоциатов-диполей с участием вакансий кислорода и натрия [24]. Особо наглядно эффекты памяти проявляются в облас-

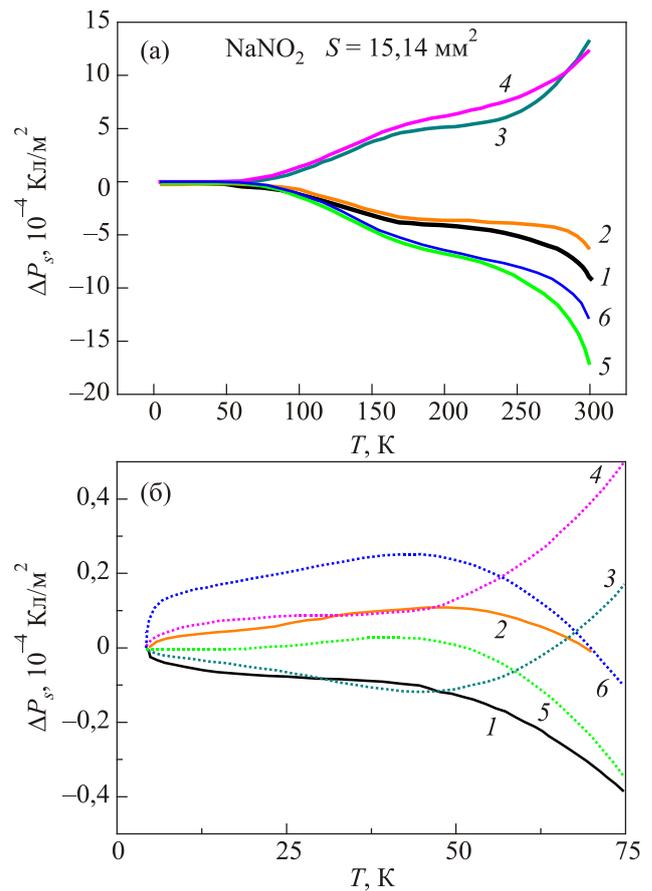


Рис. 4. (Онлайн в цвете) (а) Температурные зависимости спонтанной поляризации в нестехиометричном образце NaNO_2 при внешних воздействиях: $U = 0$ В (1, 2) и ± 500 В (3, 4; 5, 6). (б) Аналогичные зависимости в области температуры ниже 75 К.

ти ниже 75 К, что может быть связано с сосуществованием практически не зависящего от внешних воздействий вклада дефектности образца в суммарное значение ΔP_s [24].

Температурные зависимости пироккоэффициента, представленные на рис. 5, подтверждают не только высказанное выше предположение о присутствии постоянного вклада в ΔP_s , но и дают возможность убедиться в наличии аномалий ниже 15 К, зависящих от знака поля и подчиняющиеся закону Ланжевена T^{-1} . Данный факт свидетельствует о наличии в объеме образца очень малой концентрации не взаимодействующих между собой дефектов.

Из представленных результатов (рис. 5(б)) отчетливо видны аномалии в поведении зависимостей пироккоэффициентов от концентрации возможных дефектов в объеме образца и знака внешнего электрического поля.

Особый интерес представляет область температур выше 200 К, в которой зависимости как $\Delta P_s(T, U)$, так и $\gamma_s(T)$ достаточно резко возрастают. Такое поведение обусловлено прежде всего возникновением ассоциатов новой разновидности дефектов, жестко связанных с

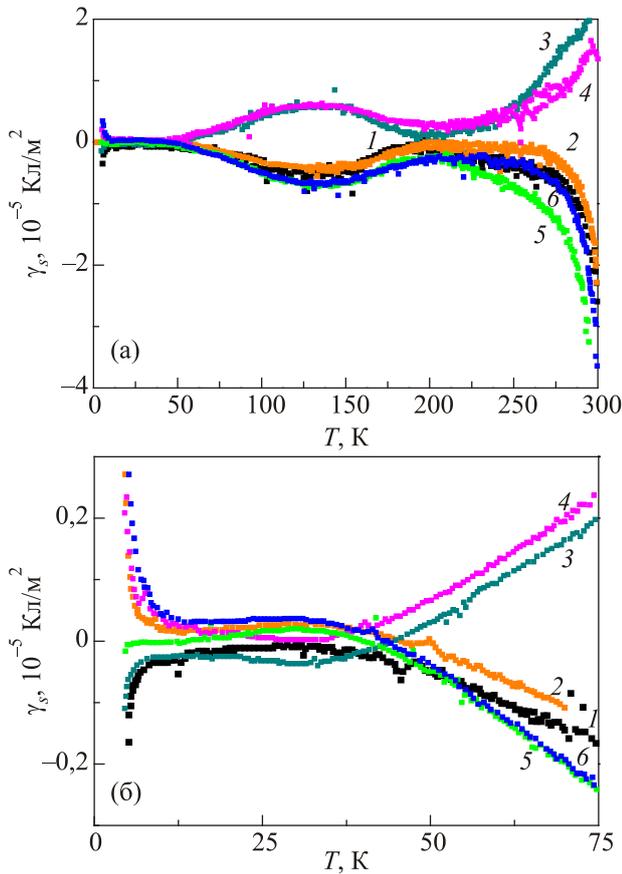


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости пирокоэффициента образца NaNO_2 в условиях, когда внешние воздействия равны $U = 0 \text{ В}$ (1, 2), $\pm 500 \text{ В}$ (3, 4; 5, 6) в интервале 4,2–300 К (а) и 4,2–75 К (б).

той или иной подрешеткой кристаллического образца. Ассоциаты, как правило, представляют собой диполи, ориентация которых определяется знаком внешнего воздействия, что и приводит к наблюдаемым аномалиям, зависящим от знака внешнего воздействия.

Обработка данных о температурных зависимостях ΔP_s^+ и ΔP_s^- в интервале 90–200 К, представленных на рис. 6, в системе координат $\ln \Delta P_s^{\pm}$ и T^{-1} , позволяет охарактеризовать термодинамическое состояние всей дефектной подсистемы образца NaNO_2 (рис. 4(б)), сопровождающееся возникновением ионной проводимости.

Полагая, что вклад ТСД в суммарное значение $\Delta P_s(T, U)$ при $T \sim 90 \text{ К}$ незначителен, по нашим данным о величинах пирокоэффициента, равного $3 \cdot 10^{-5} \text{ Кл}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$, значений двупреломления Δn_{bc} (0,2) и производной $\partial \Delta n_{bc} / \partial T (1,25 \cdot 10^{-5})$ на длине волны 546,1 нм [18], можно оценить величину спонтанной поляризации [22]:

$$P_s \sim 2 \Delta n_{bc}(T) \gamma_s(T) / \partial \Delta n_{bc} / \partial T,$$

примерно равную $0,01 \text{ Кл}/\text{м}^2$. Тогда, согласно структурной классификации известных на данный момент сегнетоэлектриков, NaNO_2 следует отнести к трехмерному классу [15], в котором спонтанная поляризация

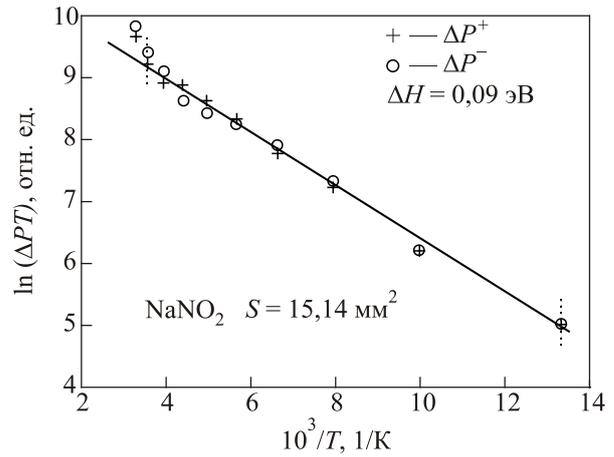


Рис. 6. Аппроксимация температурной зависимости вклада ТСД в суммарную поляризацию нестехиометричного образца NaNO_2 при воздействии электрического поля $\pm 500 \text{ В}$.

может наблюдаться во всех трех кристаллографических направлениях решетки Бравэ [5].

Заключение

Высказанное Глассом и Лайнсом предположение, что нитрит натрия обладает, на первый взгляд, простейшей среди сегнетоэлектриков кристаллической структурой, явно поверхностно. Представленная в работе кристаллофизическая модель NaNO_2 , основанная на прецизионных структурных исследованиях с учетом разложения тензора 3-го ранга на тензорные подпространства, указывает на существование мультипольных моментов. Их вклад в суммарную поляризацию сталкивается с необходимостью изучения переходного поведения P_s (кроссовера) непосредственно вблизи температуры фазового перехода. Необходимость постановки таких экспериментов крайне актуальна, но ее реализация наталкивается на значительные трудности.

Авторы признательны Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (Польша) за содействие в постановке эксперимента, а Н.Б. Болотиной за активное участие в создании кристаллофизической модели сегнетоэлектрика NaNO_2 .

1. S. Sawada, S. Nomura, and Y. Asao, *J. Phys. Soc. Jpn.* **16**, 2207 (1961).
2. S. Nomura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **16**, 2440 (1961).
3. Y. Tokugawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 415 (1972).
4. K. Hamano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **35**, 157 (1973).
5. A.M. Glass, *Principles and Application of Ferroelectric and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford (1977).
6. T. Gohda, V. Ichikawa, T. Gustafsson, and I. Olovsson, *Acta Cryst.* **B 56**, 11 (2000).
7. Y. Noel, M. Catti, and R. Dovesi, *Ferroelectrics* **300**, 139 (2004).
8. Ю.В. Шалдин, S. Matyjasik, M. Tseitlin, and M. Rot, *ФТТ* **50**, 1263 (2008).

9. Yu. Shaldin, S. Matyjasik, M. Tseitlin, M. Rot, and E. Mojaev, *Physica B* **405**, 1586 (2010).
10. Ю. Шалдин, С. Матьясик, А.А. Давыдов, Н.В. Жаворонков, *ФТП* **48**, 3 (2014).
11. Ю.В. Шалдин, С. Матьясик, *ФТП* **48**, 252 (2014).
12. C. Bucci, R. Fiesh, and G. Guid, *Phys. Rev.* **148**, 816 (1966).
13. A.S. Schouten, *Tensor Analysis for Physicists*, Clarendon Press, Oxford (1951).
14. Ю.В. Шалдин, *ФТТ* **19**, 1580 (1977).
15. S. Abrahams and E. Keve, *Ferroelectrics* **2**, 129 (1970).
16. Ю.В. Шалдин, *ДАН* **364**, 49 (1999).
17. M.I. Kay, *Ferroelectrics* **4**, 235 (1972).
18. A. Johnston and T. Nakamura, *Solid State Commun.* **6**, 107 (1968).
19. A. Johnston and T. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **40**, 3656 (1969).
20. K. Lukaszewicz, A. Petraszko, and M. Kucharska, *Acta Cryst. B* **61**, 473 (2005).
21. Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская, *Основы кристаллофизики*, Наука, Москва (1979).
22. Ю.В. Шалдин, М. Матьясик, *ФТП* **48**, 1405 (2001).
23. R. Poprawski, S. Matyjasik, and Yu. Shaldin, *Phys. Status Solidi A* **90**, 167 (1985).
24. Ф. Крёгер, *Химия несовершенных кристаллов*, Мир, Москва (1969).

Spontaneous polarization of a nonstoichiometric ferroelectric NaNO_2 in the low-temperature region

S. Matyjasik and Yu. Shaldin

The results of measurements of the temperature dependence of the pyrocharge of a nonstoichiometric z -cut sample of sodium nitrite in the temperature range 4.2–300 K are presented. The obtained data were sup-

plemented by the results of measuring thermally stimulated depolarization (TSD) in electric fields of different sizes and polarities. All the experimental results are the basis for constructing the temperature dependence of the spontaneous polarization $\Delta P_s(T, U)$ and the pyroelectric coefficient $\gamma(U, T)$ for fixed external influences. It was found that the value of ΔP_s in the sample of sodium nitrite is negligible at low temperatures, up to 40 K, which (with the experimental values of the coefficients of linear expansion) indicates an insignificant contribution of the piezoelectricity of the sample to spontaneous polarization in this temperature range. Starting at $T = 75$ K, an exponential increase in the contribution to the total charge of the TSD is found only in the defect subsystem of the crystal. According to physical research, a crystal-physical model is proposed, which differs from the model presented by M. Lines and F. Glass. Because of the splitting of the ion position over all three sublattices upon transition to the paraelectric phase, the NaNO_2 crystal can be classified as a three-dimensional class of ferroelectrics according to the classification of S. Abrahams and E. Keve, which agrees with the estimate of the spontaneous polarization $P_s \sim 0.01 \text{ Q/m}^2$. This is significantly different from the data obtained by repolarization of nonstoichiometric samples in strong electric fields up to the phase transition temperature.

PACS: **77.70.+a** Pyroelectric and electrocaloric effects;
77.84.-s Dielectric, piezoelectric, ferroelectric, and antiferroelectric materials.

Keywords: pyroelectric, nonstoichiometry, tetrahedron, rhombohedron, polarization.