

Cz. Kuś<sup>1</sup>, K. Bormanis<sup>2</sup>, M. Dambekalne<sup>2</sup>

## Zmiany temperaturowe współczynnika rozszerzalności liniowej $\text{NaNbO}_3$

Wśród kryształów wykazujących własności ferro- bądź antyferroelektryczne szczególne miejsce zajmuje liczna grupa materiałów o strukturze perowskitu. Do grupy tej należy niobian sodu  $\text{NaNbO}_3$ .

W literaturze dla tego materiału można spotkać dane dotyczące własności dielektrycznych, strukturalnych optycznych i elektrycznych [1-8]. Bardzo skromne są informacje dotyczące właściwości cieplnych tego materiału. Wielkościami charakteryzującymi właściwości cieplne są: ciepło właściwe, współczynnik termicznej rozszerzalności oraz współczynnik przewodnictwa cieplnego. Zmiany temperaturowe współczynnika przewodnictwa cieplnego przedstawiono w pracy [5].

Celem niniejszego opracowania jest zbadanie zmian temperaturowych współczynnika rozszerzalności liniowej (LWRC). Interesujące jest, czy wartość tego współczynnika będzie

---

<sup>1</sup> Instytut Fizyki WSP, ul. Podchorążych 2, 30-084 Kraków

<sup>2</sup> Instytut Fizyki Uniwersytetu w Rydze (ZSRR).

ulegać zmianie w znanych z innych badań temperaturowych przejść fazowych tak licznych dla tego materiału.

## TECHNIKA EKSPERYMENTU

Celem dokonania pomiaru współczynnika liniowej rozszerzalności  $\text{NaNbO}_3$  (LWRC) uprzednio wykonano próbki w polikrystalicznej formie krążków o średnicy około 25 mm i grubości 4 mm. Z krążków tych wycięto prostopadłościany o wymiarach  $18 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$ .

## UKŁAD POMIAROWY

Do określenia liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej (LWRC) wykorzystuje się dylatometry umożliwiające pomiar  $\Delta l(T)$ . Z różnymi typami dylatometrów można zapoznać się w publikacji [9].

Ciepłe rozszerzanie próbki może być zmierzone w statycznym lub dynamicznym systemie nagrzewania. W statycznym systemie, w każdym punkcie pomiaru temperatury próbkę doprowadza się do pełnego termodynamicznego zrównowazenia i następnie mierzy się jej długość. Ten system stosuje się w precyzyjnych pomiarach LWRC (np. monokryształów lub w przypadku silnie zmieniającego się LWRC, w zależności od temperatury, np. w okolicy fazowych przejść I rodzaju).

W celu uzyskania termodynamicznej równowagi próbki (o rozmiarach  $20 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ ) wygrzewa się ją w danej temperaturze około 30 minut. Temperaturę stabilizuje się w punktach pomiaru.

Przy dynamicznym systemie nagrzewania próbki następuje ciągłe grzanie a długość mierzy się w dowolnie wybranych punktach temperatury. Przy tym systemie zwiększa się błąd określenia temperatury i długości próbki. Dynamiczny system stosuje się w przypadku małych zmian LWRC w funkcji temperatury.

Stosowane przez autorów urządzenie mechanicznego kwarcowego dylatometru składa się z następujących podstawowych bloków rys. 1:

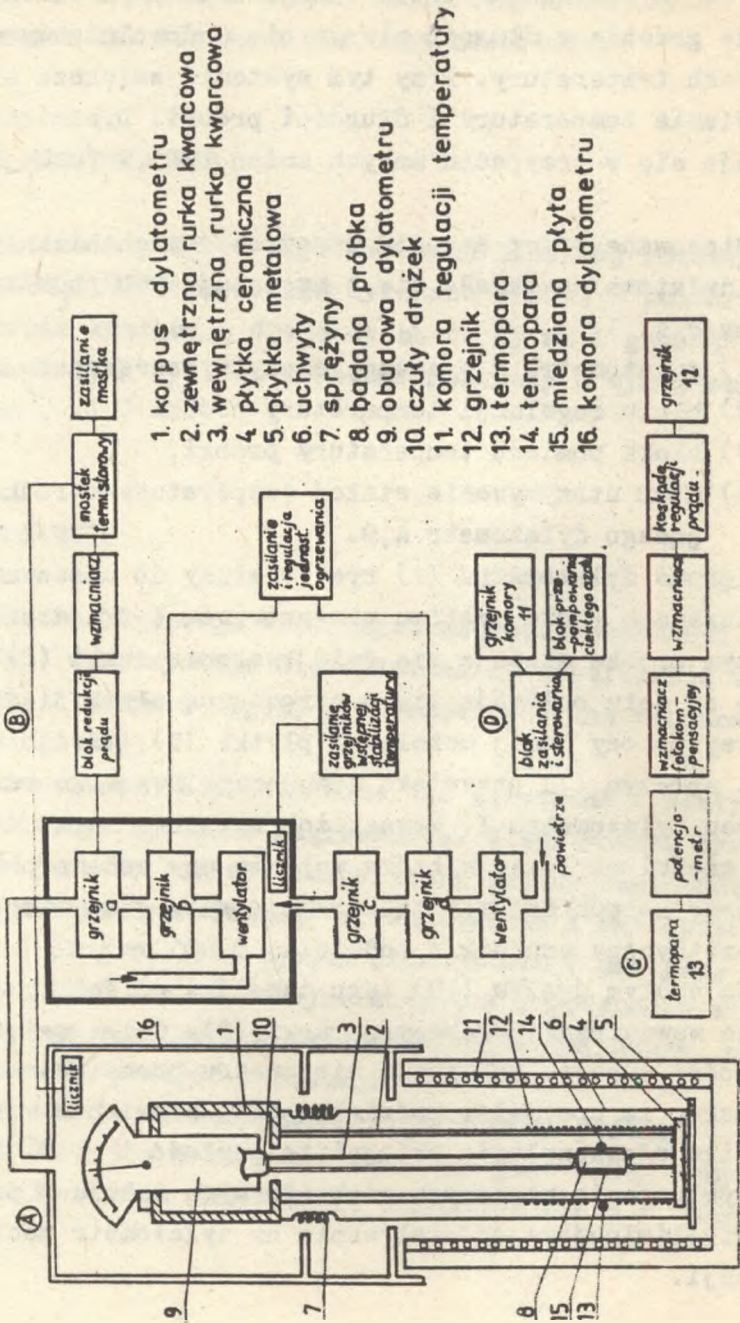
- 1) dylatometru z systemem odczytu rozszerzalności A,
- 2) bloku regulacji temperatury próbki C,D,
- 3) bloku pomiaru temperatury próbki,
- 4) bloku utrzymywania stałej temperatury ośrodka otaczającego dylatometr A,B.

Korpus dylatometru (1) rys. 1 służy do umocowania próbki i związanego z nią systemu pomiarowego. W urządzeniu podtrzymującym próbkę stosuje się dwie kwarcowe rurki (2) i (3), które od dołu opierają się o ceramiczną płytkę (4). Ta płytkę przy pomocy innej metalowej płytki (5), trzech uchwytów (6) i sprężyn (7) przyciska zewnętrzną kwarcową rurkę (2) do korpusu dylatometru I. Wewnętrzna kwarcowa rurka (3) w niższej części ma lukę, w którą wstawia się badaną próbkę (8). Na górny korpus dylatometru przymocowany jest mikrometr (9) -mikrometryczny czujnik z podziałką 0,005 mm.

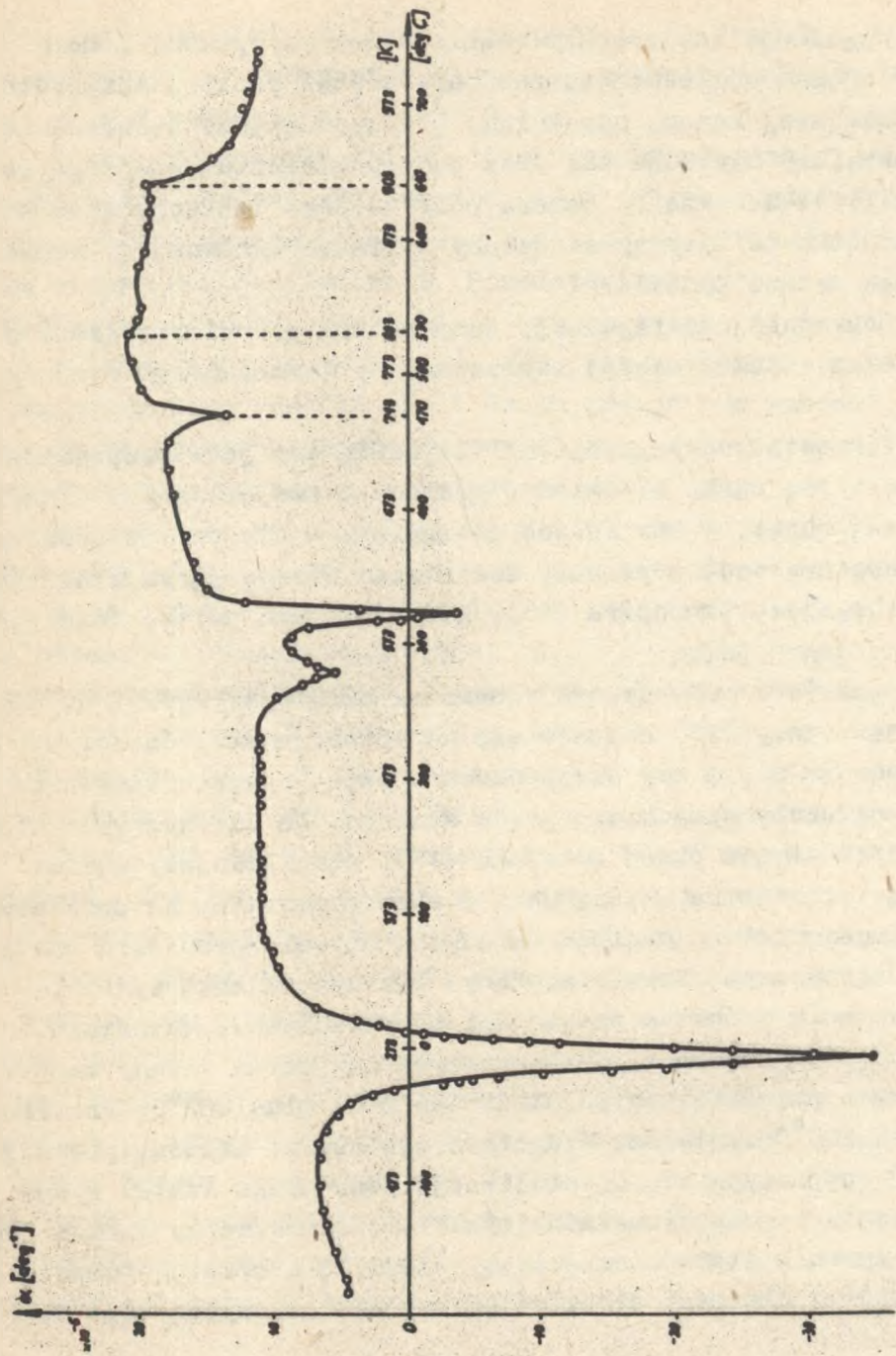
Na czułym drążku (10) tego czujnika wciśnięty jest górny koniec wewnętrznej kwarcowej rurki (3). Celem zwiększenia dokładności odczytu wskazówka mikrometru obserwowana jest przez mikroskop ze specjalną podziałką dla ustawienia wskazówki. W wyniku udoskonalenia osiągnięto czułość  $1 \cdot 10^{-6}$  cm/działkę. Dla wykluczenia ubocznych mechanicznych zaburzeń przyjęto środki eliminujące oddziaływanie na dylatometr mechanicznych wibracji.



# DYLATOMETR



Rys. 1



Rys. 2

Regulację temperatury realizowano przy pomocy komory (11). Celem obniżenia temperatury próbki poniżej temperatury pokojowej komorę napełniano ciekłym azotem. Podnoszenie temperatury uzyskuje się przy pomocy elementu grzejjego komory (11). Z zewnątrz komora pokryta jest izolacją cieplną, a wewnątrz ma masywny miedziany cylinder wyrównujący temperaturę wzdłuż próbki.

Dokładniejszą regulację temperatury próbki realizuje się systemem automatycznego nagrzewania z termoparowym czujnikiem.

Termostatyczny grzejnik (12) nawinięty jest bezpośrednio na kwarcową rurkę ze zmienną gęstością zwojów wzdłuż długości tej rurki. W ten sposób osiągnięto zmniejszenie różnicy temperatury wzdłuż próbki. Czujnikiem utrzymującym stałą temperaturę jest termopara (13), której złącze umieszczone jest w środku grzejnika.

Zgodnie z narysowanym schematem blokowym (rys. 1-C) sygnał termopary (13) dostaje się na potencjometr. Częściowo kompensuje się, a nie skompensowana część sygnału podawana jest na czuły wzmacniacz prądu stałego. Po dalszym wzmocnieniu prąd płynie przez grzejnik (12), stabilizujący żadaną stałą temperaturę, którą ustala eksperymentator na podziałce omówionego potencjometru. Układ ten pozwala prowadzić pomiary w statycznym, kwazistatycznym lub dynamicznym systemie nagrzewania próbki w zależności od właściwości materiału. W ogólności komora (11) zabezpiecza konieczne zmiany temperatury w przedziałach od minus  $196^{\circ}\text{C}$  do plus  $800^{\circ}\text{C}$ . Przekroczenie  $500^{\circ}\text{C}$  zmniejsza długotrwałość części układu, powyżej  $800^{\circ}\text{C}$  rozpoczyna się krystalizacja kwarcowego szkła. Wykorzystanie regulacji układu (rys. 1-C) zabezpieczy dokładność otrzymywania stałej temperatury  $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$  i różnica temperatur wzdłuż długości próbki (100 mm) nie przewyższy  $0,1^{\circ}\text{C}$ .



Temperaturę próbki mierzymy termoparą (14). Sygnał termopary podawany na kompensator klasy 0,1 pozwala ustalić temperaturę z dokładnością  $\pm 0,001^{\circ}\text{C}$ .

Celem wykluczenia wpływu cieplnego rozszerzania metalowych części obudowy dylatometru (1) i (9) na wyniki pomiarów wykorzystano system utrzymywania stałej temperatury środowiska otaczającego dylatometr. Przedstawiony system ustalania stałej temperatury składa się z dwu wentylatorów i czterech grzejników (rys. 1 - a,b,c,d). Pokojowe powietrze po przejściu pierwszego wentylatora i dwóch grzejników wchodzi do komory wstępnego nagrzewania powietrza, gdzie wyrównuje się temperatura. Następnie powietrze to przez drugi wentylator i dwa grzejniki wchodzi do komory (16) obejmującej dylatometr. Powietrze o stałej temperaturze kieruje się z góry w dół po odpowiednim labiryncie, opływając metalowe części dylatometru, następnie kwarcowe rurki i wychodzi na zewnątrz na poziomie górnej części komory (11). Takim sposobem na powierzchni komory (2) tworzy się przeciwny strumień nagrzanego w komorze (11) do góry podnoszącego się powietrza, co jest bardzo ważne przy pomiarach w wysokich temperaturach.

Grzejniki "a" i "b" tworzą osłonę "tło" nagrzanego powietrza. Zasilane są prądem zmiennym i regulowane z pomocą autotransformatorów. Grzejnik "c" zasilany jest prądem prądu przemiennym i włączony za pomocą styków przekaźnika. Czujnikiem przekaźnikowego systemu jest termometr kontaktowy umieszczony w komorze wstępnego ustalania stałej temperatury powietrza. Dokładna regulacja temperatury powietrza otrzymywana jest za pomocą grzejnika (d), który zasilany jest prądem stałym. Zasady regulacji rys. (1-B) wyjaśniamy zaczynając od czujnika temperatury - dwóch termistorów umieszczonych w strumieniu powietrza przy wejściu do komory dylatometru (16). Termistory połączone są w układzie mostka i sygnał

z przekątnej po wzmocnieniu podaży do kaskady regulacji prądu przez grzejniki. System ten utrzymuje stałą temperaturę środowiska otaczającego dylatometr z dokładnością do  $\pm 0,03^{\circ}\text{C}$ .

Temperaturowe zależności względnego liniowego rozszerzania  $\frac{\Delta l}{l}(T)$  są wyjściowymi charakterystykami badanego zjawiska.

Główna faza matematycznego opracowania danych polega na różniczkowaniu zależności  $\frac{\Delta l}{l}(T)$  po temperaturze i określeniu liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej (LWRC) zgodnie ze wzorem:

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \frac{dl(T)}{dT}$$

$l_0$  - długość próbki w temp. T, przy której określamy  $\alpha$ .

W obszarze przejścia fazowego, bliskiego przejściu fazowemu pierwszego rodzaju, zachodzi uporządkowanie siatki krystalicznej. W miarę wzrostu temperatury to fazowe przejście wprowadza ujemną deformację (zmniejszenie objętości liniowych rozmiarów próbki). LWRC ma w tym przypadku ujemne ekstremum po temperaturze.

#### WYNIKI POMIARÓW I ICH DYSKUSJA

Temperaturowa zależność LWRC większości ciał krystalicznych jest opisywana prawem często nazywanym "podstawową krzywą cieplnego rozszerzenia" (krzywa podobna do krzywej Debye'a dla pojemności cieplnej).

Pomiaru LWRC dla  $\text{NaNbO}_3$  dokonano w zakresie temperatur od minus  $196$  do plus  $740^{\circ}\text{C}$ . Ten zakres temperatur obejmuje dla  $\text{NaNbO}_3$  wszystkie przejścia fazowe. Uzyskane wyniki LWRC



w zależności od temperatury przedstawiono na rys. 2. Z wykresu widzimy, że ze wzrostem temperatury od minus 190 do minus 120°C LWRC nieznacznie wzrasta, następnie maleje uzyskując duże minimum w temperaturze około 0°C. Przy dalszym ogrzewaniu obserwujemy dwa następne minima w temperaturze 280°C i 320°C. Minima te występują w obszarze antyferroelektrycznym; temperatura ich występowania jest niższa od temperatury przejścia fazowego z obszaru antyferro - do paraelektrycznego (370°C). Przy dalszym wzroście temperatury obserwujemy nieznaczny wzrost  $\alpha$ . W temperaturze 640°C widzimy małe lokalne max (jest to ostatnia temperatura przejścia fazowego).

Przy dalszym wzroście temperatury obserwujemy zmniejszenie wartości  $\alpha$ . Interpretacja tego zjawiska jest trudna, powodem tego zmniejszania może być niedokładność aparatury w tym zakresie temperatur (zmiana właściwości kwarcu, ciężar czujnika).

#### LITERATURA

- [1] L.E. Cross, B.J. Nicholson, Philos Mag 46, 453 (1955).
- [2] Lefkowitz J., Łukaszewicz K., Megaw H.D., Acta Cryst 20, 670 (1966),
- [3] H.D. Megaw, Ferroelectrics 7, 87, (1974).
- [4] Cz. Kuś, J. Hańderek, Rocznik Naukowo-Dydaktyczny WSP w Krakowie (1977), Prace Fizyczne II, s. 13.
- [5] Cz. Kuś, Rocznik Naukowo-Dydaktyczny, WSP Kraków (1977), Prace Fizyczne II, s. 77.
- [6] Cz. Kuś, Z. Wróbel, Rocznik Naukowo-Dydaktyczny WSP w Krakowie (1980), Prace Fizyczne III, s. 55.

- [7] Cz. Kuś, Acta Universitatis Vratislaviensis' Nr 580 (1984)  
s. 139.
- [8] Cz. Kuś, W. Smiga, Acta Univ. Vratisl. Nr 970 (1987),  
s. 74.
- [9] C.H. Hobukoba (Nowikowa), Tjepłowyje rasszirienie twier-  
dych tież "Nauka" Moskwa 1974.

Cz. Kuś, K. Bormanis, M. Dambekalne

Changes of linear thermal expansion coefficient of  $\text{NaNbO}_3$

A b s t r a c t

The operation principle of a dilatometer is described.  
The temperature changes of the coefficient of linear  
expansion were measured in temperature range between minus  
 $196^{\circ}\text{C}$  and plus  $740^{\circ}\text{C}$ .

Linear expansion coefficient changes at following tempe-  
rature values:  $-6^{\circ}\text{C}$ ,  $280^{\circ}\text{C}$ ,  $322^{\circ}\text{C}$ ,  $470^{\circ}\text{C}$ ,  $640^{\circ}\text{C}$ .