

УДК 536.631,536.413

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$

© 2016 г. М. В. Горев<sup>1,2,\*</sup>, В. С. Бондарев<sup>1,2</sup>, С. И. Раевская<sup>3</sup>,  
И. Н. Флеров<sup>1,2</sup>, М. А. Малицкая<sup>3</sup>, И. П. Раевский<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физики имени Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск

<sup>2</sup>Институт инженерной физики и радиоэлектроники,  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
Сибирский федеральный университет, Красноярск

<sup>3</sup>Научно-исследовательский институт физики и физический факультет,  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
“Южный федеральный университет”, Ростов-на-Дону

\*E-mail: gorev@iph.krasn.ru

Представлены результаты исследования теплоемкости  $C_p(T)$  и коэффициента теплового расширения  $\alpha(T)$  керамических образцов ниобата натрия–лития  $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$  в области температур 100–800 К. Обнаружены аномалии  $C_p(T)$  и  $\alpha(T)$  при  $T_3 = 310 \pm 3$  К,  $T_2 = 630 \pm 8$  К и  $T_1 = 710 \pm 10$  К, соответствующие последовательности фазовых переходов  $N \leftrightarrow Q \leftrightarrow S(R) \leftrightarrow T2(S)$ . Наблюдалось влияние термической обработки образцов на последовательность структурных изменений. Отжиг образца при 603 К приводит к расщеплению аномалий, соответствующих фазовому переходу  $Q \rightarrow R/S$  на две аномалии. После нагрева образца до 800 К наблюдается лишь одна аномалия как  $C_p(T)$ , так и  $\alpha(T)$ . Обсуждаются возможные механизмы обнаруженных явлений.

DOI: 10.7868/S0367676516090167

### ВВЕДЕНИЕ

Ниобат натрия  $\text{NaNbO}_3$  относится к ряду уникальных диэлектрических кристаллов. На его основе созданы перспективные бессвинцовые функциональные материалы: пьезоэлектрические, пирозлектрические, электрооптические, конденсаторные (в том числе для СВЧ-диапазона), релаксорные [1–10]. Трудности создания и исследований таких материалов обусловлена тем, что ниобат натрия имеет наибольшее среди других перовскитов число фазовых переходов различной природы, обусловленных как поворотами кислородных октаэдров, так и связанных с упорядоченным смещением ионов. В настоящее время идентифицированы шесть искаженных фаз [1–14]:

$$N(R3c) \leftrightarrow P(Pbma) \leftrightarrow R(Pmnm) \leftrightarrow S(Pmnn) \leftrightarrow \\ \leftrightarrow T1(Ccmm) \leftrightarrow T2(P4/mbm) \leftrightarrow U(Pm3-m).$$

Три высокотемпературных перехода обусловлены вращением октаэдров, три последующих — сочетанием поворотов и поляризации октаэдров, при этом возникают две антисегнетоэлектрические, сложным образом упорядоченные фазы ( $P$  и  $R$ ) и одна сегнетоэлектрическая  $N$  [2–5]. Кроме того, даже в номинально чистом  $\text{NaNbO}_3$  часто наблюдается значительная примесь сегнетоэлек-

трической фазы  $Q(P2_1ma)$ , а также несоизмерная фаза [11, 15, 16].

Наличие нескольких конкурирующих неустойчивостей делает  $\text{NaNbO}_3$  и твердые растворы на его основе крайне чувствительными к внешним воздействиям и приводит к возможности сосуществования нескольких фаз в широком интервале температур. Такая чувствительность к внешним воздействиям, с одной стороны, перспективна для применений, но с другой она же обуславливает сильную зависимость свойств материалов от условий получения, концентрации примесей и термической предыстории, давления и электрического поля.

Все это делает актуальными экспериментальные исследования природы фазовых состояний в твердых растворах на основе ниобата натрия и влияния на них различных внешних факторов. Несмотря на то что ниобату натрия и твердым растворам посвящено огромное количество исследований, изучение теплофизических характеристик в широкой области температур, охватывающей все известные фазовые переходы, подробно проведено лишь недавно для  $\text{NaNbO}_3$  и  $\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{NbO}_3$  [6, 7]. Не исследовано в достаточной мере и влияние термической предыстории

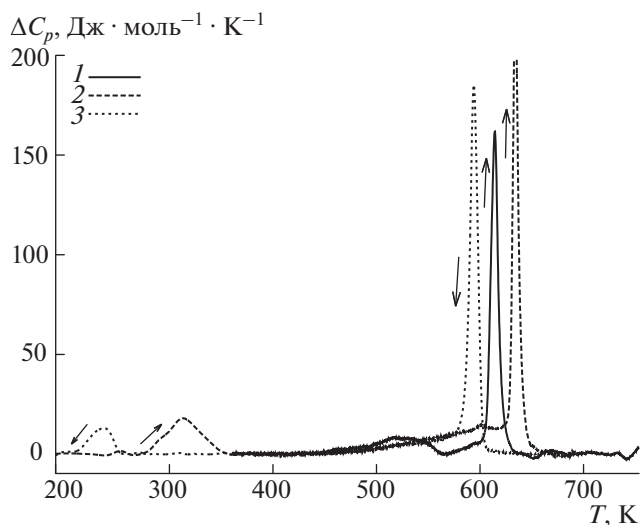


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости  $\Delta C_p(T)$  керамики  $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$  при первом (1) и втором (2) нагревах и в режиме охлаждения (3).

образцов на устойчивость искаженных фаз, хотя имеются данные о сильном влиянии термообработки керамики  $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$  при 600–700 К на ее свойства и температуры фазовых переходов [17, 18].

Данные о фазовых переходах и концентрационной диаграмме твердых растворов  $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$  в области малых концентраций ( $x = 0.00\text{--}0.10$ ) получены в основном оптическими, электрофизическими и структурными методами и наиболее противоречивы [8–10]. Причина в том, что аномалии этих свойств при многих переходах очень слабые, значительно размыты из-за неоднородности образцов и не всегда фиксируются. Кроме того, очень мало данных о структурных свойствах в этой области концентраций. Получение дополнительной информации о фазовых переходах, особенностях кристаллической структуры и физических свойствах ниобата натрия и твердых растворов на его основе с целью дальнейшего углубления модельных представлений о корреляции явлений различной физической природы является важной фундаментальной задачей, которая будет способствовать разработке технологий получения материалов с заданными и управляемыми свойствами.

Теплофизические исследования обладают высокой чувствительностью и способностью фиксировать любые энергетические изменения в образце независимо от их природы, что позволяет исследовать все переходы, связанные как с сегнетоэластическими, так и с сегнетоэлектрическими и антисегнетоэлектрическими превращениями. В настоящей работе выполнены исследования теплоемкости и теплового расширения керамиче-

ского образца  $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$  в широкой области температур 100–800 К.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Керамические образцы  $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$  с плотностью 92–95% от теоретической были приготовлены по обычной технологии (твердофазный синтез из смеси  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  при 800°C с последующим обжигом без давления при 1200°C). Рентгеноструктурный анализ показал отсутствие неперовскитных фаз.

В интервале температур 100–800 К подробные исследования теплоемкости были выполнены на дифференциальном сканирующем микрокалориметре (ДСМ-10 Ма) в динамическом режиме со скоростями нагрева и охлаждения 16 К · мин<sup>-1</sup> в атмосфере гелия. Измерения проводились на керамических образцах ( $m \sim 200$  мг), упакованных в алюминиевый контейнер. Разброс экспериментальных точек от сглаженной кривой не превышал 1%. Ошибка определения интегральных характеристик (энтальпии и энтропии) составила  $\sim 10\text{--}15\%$ .

При анализе фазовых переходов наибольший интерес представляет информация о связанных с ними аномальной теплоемкости и энтропии, поэтому на рис. 1 показана избыточная теплоемкость  $\Delta C_p(T)$ , полученная как разность полной и решеточной теплоемкостей  $C_p - C_L$ . Последняя определялась аппроксимацией данных о  $C_p(T)$  гладкой полиномиальной функцией вне области аномального поведения теплоемкости. При первом нагреве твердого раствора  $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$  были обнаружены четыре аномалии теплоемкости при 500–550, 600, 615–630 и 740–760 К (рис. 1). В режиме охлаждения на зависимости  $\Delta C_p(T)$  наблюдалась лишь одна аномалия при 585–590 К (температурный гистерезис  $\sim 35$  К). Следует отметить, что аномалия при 500–550 и 600 К не всегда фиксировалась в наших экспериментах. При последующих записях (нагревах) аномалии в области 500–600 К сглаживаются и превращаются в плечо основной ярко выраженной аномалии при 626–632 К. Суммарное изменение энтропии, определенной интегрированием функции  $\Delta C_p(T)/T$ , составляет  $\Delta S = 4.3 \pm 0.4$  Дж моль<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>. Такая величина  $\Delta S$  характерна для превращений типа смещения [4, 5]. Вместе с тем с учетом специфики  $\text{NaNbO}_3$  и его твердых растворов [7] полученные результаты не исключают и того, что фазовые переходы в  $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$  обусловлены упорядочением структурных элементов.

Исследования теплового расширения выполнялись на dilatометре DIL-402C фирмы NETZSCH в динамическом режиме со скоростями

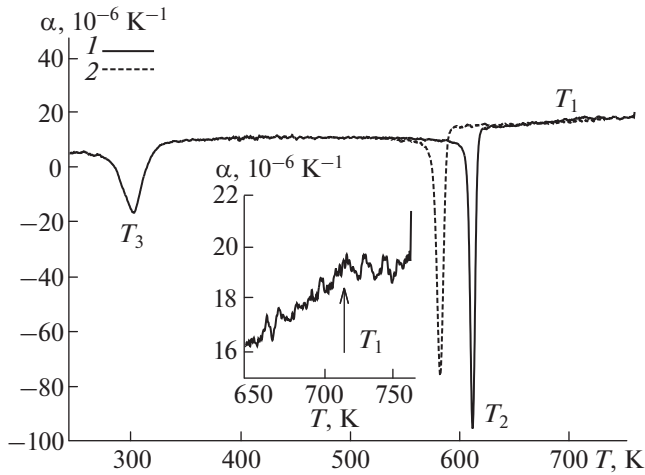


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента теплового расширения  $\alpha(T)$  керамики  $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$  при нагреве (1) и охлаждении (2).

ми изменения температуры  $2\text{--}5 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$  в интервале температур  $100\text{--}800 \text{ K}$ . Измерения проводились в потоке гелия. Для калибровки и учета теплового расширения измерительной системы использовались эталоны из плавленного кварца. Так же, как и при исследовании теплоемкости, в первой серии измерений теплового расширения помимо аномалий  $\alpha(T)$  при  $\sim 310$  и  $\sim 630 \text{ K}$  и небольшой аномалии при  $\sim 720 \text{ K}$  в области  $500\text{--}600 \text{ K}$  наблюдались аномалии, которые уже не воспроизводились в последующих сериях измерений после пребывания образца при высоких температурах. Температуры аномалий также несколько варьируются от серии к серии и составляют  $T_3 = 310 \pm 3 \text{ K}$ ,  $T_2 = 630 \pm 8 \text{ K}$  и  $T_1 = 710 \pm 10 \text{ K}$  (рис. 2). При этом температура основной аномалии при охлаждении очень стабильна во всех сериях измерений и составляет  $589 \pm 2 \text{ K}$ . Температурный гистерезис, как и при исследованиях теплоемкости, оказался очень большим  $\delta T_2 \approx 35 \text{ K}$  (рис. 2).

Отжиг образца в течение часа при  $750 \text{ K}$  не вызвал существенного смещения аномалий теплоемкости и теплового расширения при  $T_2$ . Однако отжиг той же продолжительности при  $603 \text{ K}$  приводит к расщеплению аномалий на две при  $T_2'' = 619 \text{ K}$  и  $T_2' = 636 \text{ K}$  (рис. 3 и 4). При охлаждении образца, нагретого до  $750 \text{ K}$ , а также при повторном нагреве наблюдается лишь один максимум теплоемкости соответственно при  $T_{2\downarrow} = 590 \text{ K}$  и  $T_{2\uparrow} = 630 \text{ K}$ . Как видно из рис. 4, на котором приведены результаты, полученные из измерений теплоемкости и теплового расширения, увеличение времени отжига приводит к расширению температурного интервала между расщепленными аномалиями. В процессе охлаждения всегда наблюдалась одна аномалия и теплоемкости, и теплового расшире-

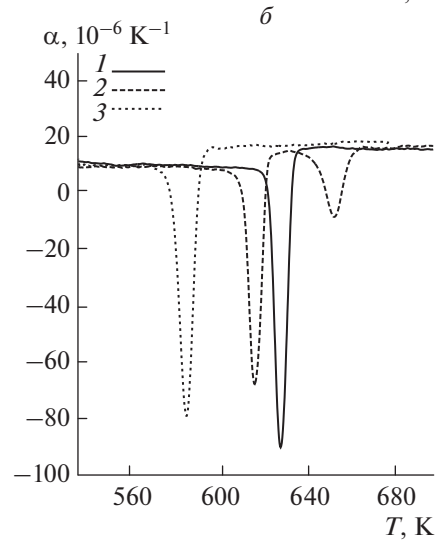
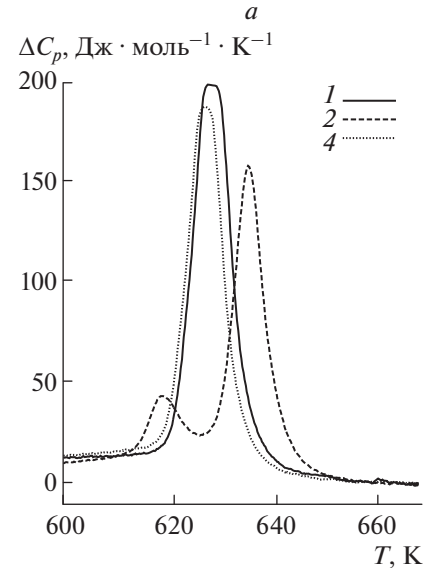


Рис. 3. Влияние отжига при  $603 \text{ K}$  в течение времени  $t$  на (а) теплоемкость ( $t = 1 \text{ ч}$ ) и (б) тепловое расширение ( $t = 3 \text{ ч}$ ) керамики  $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$ . 1 – нагрев до отжига, 2 – нагрев после отжига, 3 – охлаждение, 4 – второй нагрев после отжига и последующего нагрева до  $750 \text{ K}$ .

ния при температуре  $T_{2\downarrow} = 590 \pm 2 \text{ K}$  независимо от температуры и продолжительности отжига.

Следует отметить также, что величины суммарного изменения энтальпии  $\Delta H$  и деформации  $\Delta L/L$ , связанные с расщепленными аномалиями, в результате многократных отжигов и термоциклирования оставались постоянными в пределах точности их определения.

Отжиги при других температурах ( $590, 606, 608, 610, 615, 750 \text{ K}$ ) при подходе со стороны как высоких, так и низких температур не привели ни к существенным изменениям в поведении теплоемкости и теплового расширения, ни к расщепле-

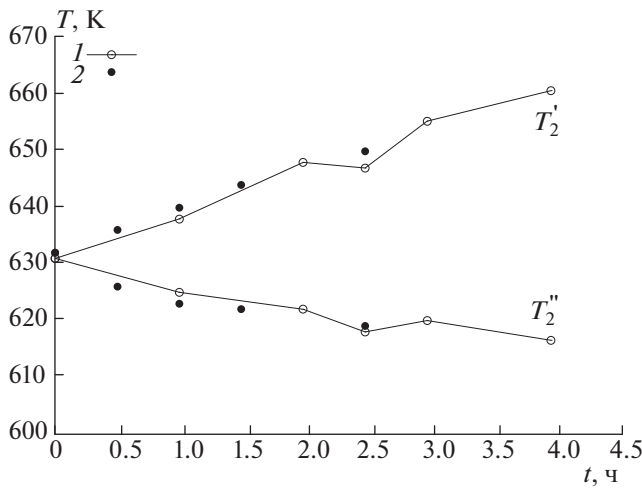


Рис. 4. Влияние времени отжига при 603 К на температуры фазовых переходов  $T_2'$  и  $T_2''$  в керамике  $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$ , определенные из данных исследований теплового расширения (1) и теплоемкости (2).

нию аномалии при 630 К. Отметим, что сходные результаты были получены ранее по измерениям электрофизических свойств керамик  $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$  [17].

Таким образом, только отжиг в узком диапазоне температур ниже температуры перехода  $T_{2\uparrow}$  в нагреве, но выше температуры перехода  $T_{2\downarrow}$  в охлаждении и только при подходе к температуре отжига из области стабильности высокотемпературной фазы  $T > T_2$  приводит к расщеплению аномалий теплоемкости и теплового расширения.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для интерпретации обнаруженных аномалий теплоемкости и теплового расширения и соотношения их со структурными изменениями в образце рассмотрим основные данные, полученные различными методами, и построенные на их основе в [8, 9] фазовые  $x$ - $T$ -диаграммы системы  $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ . Вид фазовых диаграмм, приведенных в этих работах, значительно различается для кристаллов и керамик, полученных обычным обжигом и горячим прессованием, особенно в области малых концентраций Li. Из-за структурной неоднородности температуры фазовых переходов сильно меняются и могут даже отсутствовать в образцах с номинально одинаковой концентрацией.

Авторы [8–10] пришли к выводу, что при увеличении концентрации Li присутствующая в чистом ниобате натрия  $Q$ -фаза стабилизируется и сосуществует с  $P$ -фазой в области концентраций  $x < 3\%$ . При больших концентрациях Li образцы становятся однородными сегнетоэлектрически-

ми со структурой, характерной для  $Q$ -фазы. Диаграммы, полученные в [8, 9] во многом подобны. Однако в [8] предполагается переход  $Q \leftrightarrow S$  в параэлектрическую фазу, а в [9] переход  $Q \leftrightarrow R$  в антисегнетоэлектрическую фазу. Выбор фазы  $S$  в [8] основывался на данных дилатометрических измерений и утверждении, что основные структурные искажения должны соответствовать переходу в сегнетоэлектрическую фазу  $Q$  из параэлектрической  $S$ , а не из антисегнетоэлектрической  $R$ . Однако в наших измерениях, как и при структурных исследованиях [11], было установлено, что изменение объема при переходе  $Q \leftrightarrow R$  в чистом  $\text{NaNbO}_3$  довольно значительно ( $\delta V/V \approx -2.5 \cdot 10^{-3}$  [6]) и сопоставимо с  $\delta V/V \approx -2.3 \cdot 10^{-3}$  в  $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$  при 630 К, поэтому не следует исключать возможность в этом составе при 630 К перехода с изменением симметрии  $Q \leftrightarrow R$ .

Температуры аномалий теплоемкости и теплового расширения  $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$ , обнаруженных при первых нагревах, довольно плохо согласуются с приведенными фазовыми диаграммами, что, может быть, связано с неоднородностью исследованных нами образцов. Здесь наблюдаются аномалии, характерные как для составов с большим содержанием Li, так и для чистого ниобата натрия. После многократных нагревов до 800 К и термических обработок в поведении и теплоемкости, и теплового расширения наблюдаются только “основные” аномалии при  $T_3$ ,  $T_2$  и  $T_1$ , соответствующие переходам  $N \leftrightarrow Q \leftrightarrow S \leftrightarrow T_2$  [9] или  $N \leftrightarrow Q \leftrightarrow R \leftrightarrow S$  [8], характерным для состава с  $x > 0.05$ . В результате цикла отжигов исследуемый нами образец, по-видимому, гомогенизируется.

Причину расщепления аномалий тепловых свойств при 630 К, конечно же, невозможно установить только на основе проведенных в настоящей работе исследований. Можно лишь предположить некоторые возможные механизмы.

Необходимо обратить внимание на результаты термодинамического анализа фазовых переходов в  $\text{NaNbO}_3$  [12, 13] в области температур, где энергии многих фаз и сегнетоэлектрической, и антисегнетоэлектрической природы близки. Добавки лития приводят к уменьшению энергии фазы  $Q$  по сравнению с фазой  $P$  и фазовому переходу  $R \leftrightarrow Q$  в составах с большим содержанием лития. При отжиге образца в области гистерезиса фазового перехода возможно образование смеси фаз и расщепление перехода при последующем нагреве.

Другой причиной может быть дефектность образца. В составах  $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$  зависимость приведенного параметра кристаллической решетки от концентрации Li в области  $x < 0.06$  значительно отклоняется от линейной зависимости, харак-

терной, в соответствии с правилом Вегарда, для твердых растворов замещения. Предполагается [14–16], что соединения образуются с дефицитом  $\sim 1\text{--}2\%$  по натрию, что приводит к возникновению блочной структуры и сдвиговых плоскостей. Авторы [14–16] пришли к выводу, что при увеличении концентрации Li присутствующая в чистом ниобате натрия  $Q$ -фаза стабилизируется и сосуществует с  $P$ -фазой в области концентраций  $x < 3\%$ . При больших концентрациях Li образцы становятся однородными сегнетоэлектриками со структурой, характерной для  $Q$ -фазы.

Можно полагать, что при синтезе твердых растворов маленькие катионы Li сначала занимают вакантные положения в решетке, включая тетраэдрические пустоты в блочной структуре. Только после того, как все вакантные положения будут заняты (при  $x > 0.05\text{--}0.07$ ), ионы лития начинают замещать ионы натрия. В результате отжига образца при 603 К может происходить перераспределение лития. При этом могут меняться условия, например механические напряжения или локальные электрические поля в сдвиговых плоскостях, что и приводит к изменению последовательности фазовых переходов, как, например, в эпитаксиальных пленках сегнетоэлектриков.

В любом случае для выяснения обнаруженных явлений необходимы дополнительные тщательные исследования локальной структуры, локальных электрических полей и напряжений и их влияния на последовательность структурных превращений в твердых растворах  $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$  с малыми концентрациями лития.

Работа выполнена при частичной поддержке Южного федерального университета (грант № 213.01-2014/012-ВГ).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Megaw H.* // *Ferroelectrics*. 1974. V. 7. P. 87.
2. *Cross L.E., Nicholson B.J.* // *Phil. Mag.* 1955. V. 46. P. 453.
3. *Ishida R., Honjo G.* // *J. Phys. Jap.* 1973. V. 34. P. 1279.
4. *Александров К.С., Анистратов А.Т., Безносиков Б.В., Федосеева Н.В.* Фазовые переходы в кристаллах галлоидных соединений АВХ<sub>3</sub>. Новосибирск.: Наука, 1981. 264 с.
5. *Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др.* Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. 296 с.
6. *Бондарев В.С., Карташев А.В., Горев М.В. и др.* // *Физика тв. тела*. 2013. Т. 55. С. 752.
7. *Горев М.В., Бондарев В.С., Раевская С.И. и др.* // *Физика тв. тела*. 2014. Т. 56. С. 362.
8. *Jimenez R., Sanjuan M.L., Jimenez B.* // *J. Phys. Condens. Matter*. 2004. V. 16. P. 7493.
9. *Раевский И.П., Ивлиев М.П., Резниченко Л.А. и др.* // *ЖТФ*. 2002. Т. 72. С. 120.
10. *Yuzuk Yu.I., Gagarina E., Simon P. et al.* // *Phys. Rev. B*. 2004. V. 69. P. 144105.
11. *Shiratori Y., Magrez A., Fischer W. et al.* // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. P. 18493.
12. *Darlington C., Megaw H.D.* // *Acta Crystallogr. B*. 1973. V. 29. P. 2171.
13. *Darlington C., Knight K.S.* // *Physica B*. 1999. V. 266. P. 368.
14. *Pozdnyakova I., Navrotsky A., Shilkina L., Reznichenko L.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2002. V. 85. P. 379.
15. *Raevski I.P., Reznichenko L.A., Smotrakov V.G. et al.* // *Ferroelectrics*. 2002. V. 265. P. 129.
16. *Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Гагарина Е.С. и др.* // *Кристаллография*. 2003. Т. 48. С. 493.
17. *Наскалова О.В., Захаров Ю.Н., Раевский И.П. и др.* // *Сб. трудов III Междунар. симп. "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" (ODPO-2003)*. Сочи, 2003. С. 114.
18. *Kimura M., Kawada S., Shiratsuyu K. et al.* // *Key Eng. Mater.* 2004. V. 269. P. 3.