

Теплофизические свойства керамики ниобата натрия в широкой области температур

© В.С. Бондарев^{1,2}, А.В. Карташев^{1,2}, М.В. Горев^{1,2}, И.Н. Флёрв^{1,2}, Е.И. Погорельцев^{1,2},
М.С. Молокеев¹, С.И. Раевская³, Д.В. Суздаев³, И.П. Раевский³

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

² Институт инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского федерального университета,
Красноярск, Россия

³ Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: vbondarev@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 8 октября 2012 г.)

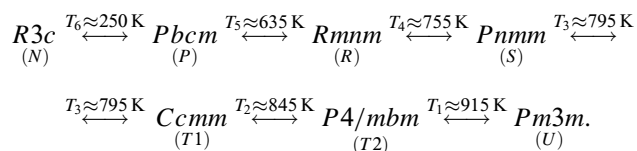
Выполнены исследования теплоемкости $C_p(T)$ и коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ керамики NaNbO_3 в области температур 2–800 К. Помимо аномалий, связанных с известными фазовыми переходами при $T_6 \approx 265$ К, $T_5 \approx 638$ К, $T_4 \approx 760$ К и $T_3 \approx 793$ К, обнаружены особенности поведения $C_p(T)$ и $\alpha(T)$ вблизи $T_{5'}$ ≈ 500 К и $T_{5''}$ ≈ 600 К. Установлено, что все наблюдавшиеся структурные превращения в соответствии с величинами изменения энтропии не связаны с процессами упорядочения структурных элементов. Показано, что с ростом температуры объем ячейки при фазовых переходах вблизи 265, 515, 604 и 638 К убывает. Исследованы особенности перехода в фазу $R3c$. Проведен анализ двух возможных сценариев реализации последовательности фазовых превращений в интервале между T_5 и T_6 .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ РФ (НШ-4828.2012.2) и гранта РФФИ № 12-02-31799_мол_а.

1. Введение

Одна из тенденций современного материаловедения связана с поиском возможных путей замены широко используемых в различных технологических устройствах свинецсодержащих материалов более экологически толерантными аналогами. В качестве одного из классов перспективных бессвинцовых функциональных материалов рассматриваются многокомпонентные твердые растворы на основе ниобата натрия NaNbO_3 (НН), обладающие пьезо-, пироэлектрическими, электрооптическими и релаксорными свойствами [1–5]. Однако из-за весьма сложной картины явлений, наблюдаемых в НН и его твердых растворах, их теоретическое описание затруднено, и разработка новых материалов до сих пор ведется методом проб и ошибок.

Сложность исследований НН обусловлена тем, что он испытывает наибольшее среди перовскитов число фазовых переходов (ФП) различной природы, связанных как с поворотами кислородных октаэдров, так и со смещением ионов [6–10]. До сих пор нет однозначного мнения не только о механизмах структурных искажений, но и о количестве фазовых превращений даже в монокристаллическом НН. В соответствии с [9] более-менее надежно можно говорить о существовании в НН шести структурных превращений



Наличие нескольких конкурирующих неустойчивостей делает НН крайне чувствительным к внешним воздействиям и приводит, в частности, к возможности сосуществования нескольких фаз в широком интервале температур [11–15]. Это свойство, с одной стороны, может оказаться перспективным для приложений, а с другой — обуславливает сильную зависимость свойств материалов на основе НН от условий получения, концентраций примесей и термической предыстории.

Получение дополнительной информации о ФП, особенностях кристаллической структуры и физических свойствах НН с целью дальнейшего развития модельных представлений о корреляции явлений различной физической природы является важной фундаментальной задачей, решение которой будет способствовать разработке технологий получения материалов с заданными и оперативно управляемыми свойствами.

Несмотря на то что НН и его твердым растворам посвящено огромное количество исследований, до сих пор не проводилось подробного изучения их теплофизических характеристик в широкой области температур, охватывающей большинство известных ФП. Не исследовано в достаточной мере и влияние термической предыстории образцов на устойчивость искаженных фаз. Теплофизические свойства (теплоемкость, тепловое расширение) весьма чувствительны к энергетическим изменениям в образце независимо от их природы, и соответствующие исследования позволяют надежно фиксировать связанные с ними ФП. Поскольку наиболее широкое применение находят керамики на основе НН, особый интерес представляет выяснение природы и

механизма происходящих явлений именно в такого рода материалах. Поэтому в настоящей работе выполнены исследования теплоемкости, теплового расширения и диэлектрических свойств керамических образцов NaNbO_3 в широкой области температур (2–800 К).

2. Образцы и методы исследований

Керамические образцы НН с плотностью 92–95% от теоретической были получены по обычной керамической технологии (твердофазный синтез с последующим обжигом при 1200–1220°C без давления) [2,10]. Все образцы, изученные в работе разными методами, были вырезаны из одной керамической таблетки.

Рентгеноструктурные данные для последующего уточнения структуры методом Ритвельда были получены при комнатной температуре с помощью дифрактометра D8-ADVANCE ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, θ - 2θ -сканирование) с использованием линейного детектора VANTEC. Шаг сканирования по углу 2θ равен 0.016° , экспозиция – 0.3 s на шаг. Параметры ячеек определены при помощи программы McMaille4 [16] и уточнены в ходе подгонки профилей с использованием программы DDM [17]. Исследования показали, что при комнатной температуре симметрия керамического образца NaNbO_3 является ромбической (пр. гр. $Pbcm$) с параметрами $a = 5.50580(4) \text{ \AA}$, $b = 5.57038(4) \text{ \AA}$, $c = 15.52060(8) \text{ \AA}$, которые удовлетворительно согласуются с результатами [14,18]. Рефлексов, соответствующих посторонним фазам, на дифрактограммах не обнаружено.

Исследование сколов керамического образца НН с помощью сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения S-5500 (Hitachi, Япония) показало, что средний размер зерен составляет ~ 4000 – 5000 nm . Однако в образце имеются как более крупные, так и более мелкие зерна, в том числе и зерна с размерами $\sim 1000 \text{ nm}$ и менее. Распределение зерен по размерам в образце НН, определенное с помощью рентгеноструктурных исследований, соответствует данным электронной микроскопии (рис. 1).

Теплоемкость исследовалась несколькими калориметрическими методами.

На дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-10Ма (ДСМ) измерения $C_p(T)$ выполнены при температурах от 100 до 830 К. Эксперименты проводились в атмосфере гелия на образце массой 200 mg в динамическом режиме со скоростями изменения температуры $dT/d\tau = 8$ – $16 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Разброс экспериментальных точек от сглаженной кривой $C_p(T)$ не превышал 1%. Ошибка определения интегральных характеристик (энтальпии и энтропии) составила ~ 10 – 20% в зависимости от величины теплового эффекта.

В температурном интервале 2–120 К $C_p(T)$ образца массой 8 mg измерялась релаксационным методом на калориметре PPMS фирмы Quantum Design. Для создания хорошего теплового контакта образца с измерительной системой использовалась вакуумная низкотемпературная смазка Arjepzon N grease массой 0.35 mg,

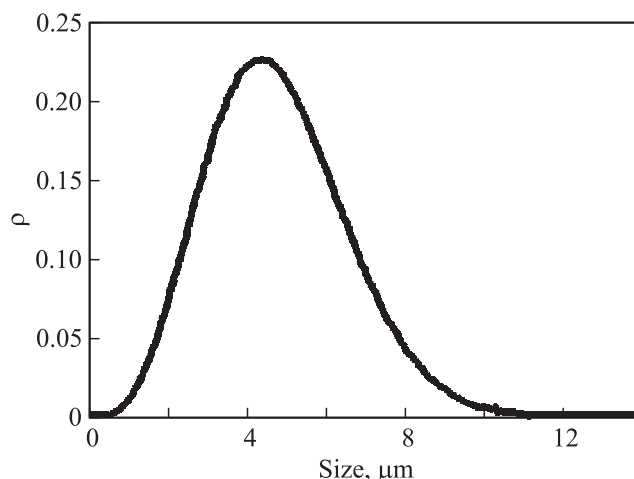


Рис. 1. Распределение зерен по размерам в исследуемой керамике НН, полученное с помощью рентгеноструктурных исследований.

теплоемкость которой определялась в отдельном эксперименте. Погрешность измерений теплоемкости составляла $\leq 1\%$ ниже 50 К и ~ 0.25 – 0.5% выше 100 К. Измерения теплоемкости от 85 до 300 К проводились на адиабатическом калориметре с использованием режимов дискретных ($\Delta T = 1.8$ – 2.5 K) и непрерывных ($dT/d\tau = 0.18$ – $0.22 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) нагревов. Более подробно методические особенности измерений теплоемкости описаны в [19].

Исследования теплового расширения образца длиной 4.74 mm в интервале температур 90–770 К выполнялись на dilatометре DIL-402C фирмы „NETZSCH“ в динамическом режиме со скоростями $dT/d\tau = 2$ – $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Измерения проводились в потоке гелия. Для калибровки и учета теплового расширения измерительной системы использовались эталоны из плавленого кварца и корунда.

Измерения диэлектрической проницаемости выполнены в интервале температур 100–300 К с помощью измерителя иммитанса E7-20 в режимах нагрева и охлаждения со скоростью $\sim 0.6 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Исследования проводились на образце диаметром 10 mm и высотой 2 mm с электродами из сусального серебра.

3. Экспериментальные результаты

В результате проведенных теплофизических исследований были обнаружены семь аномалий теплоемкости (рис. 2), однако воспроизводимыми от серии к серии измерений оказались лишь аномалии при 262, 515, 604, 638, 760 и 793 К. Как видно из сравнения этих данных со схемой, приведенной во Введении, только два пика, а именно при $T_{5''} = 515 \text{ K}$ и $T_{5'} = 604 \text{ K}$, не соответствуют известным ФП, наблюдавшимся в НН [9].

В дальнейшем нас будет интересовать только аномальная теплоемкость, определенная как разность между полной и решеточной составляющими: $\Delta C_p = C_p - C_L$.

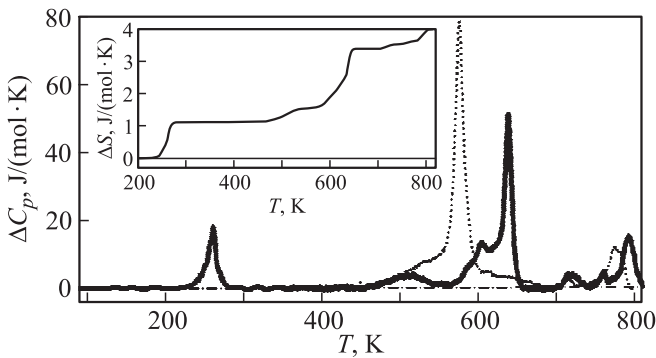


Рис. 2. Зависимости избыточной теплоемкости ΔC_p и избыточной энтропии ΔS (на вставке) от температуры в режимах нагрева (сплошная линия) и охлаждения (пунктир).

Последняя получалась аппроксимацией полиномиальной функцией данных $C_p(T)$ вне области аномального поведения.

Аномалия ΔC_p , зарегистрированная при ~ 720 К в серии измерений, приведенной на рис. 2, была подвержена влиянию термоциклирования, что выразалось в значительном изменении ее амплитуды и положения на температурной шкале. Именно поэтому мы не склонны связывать ее наличие с фазовым переходом в НН, как это предполагалось в [7].

При измерениях в режиме охлаждения обнаружены лишь три аномалии теплоемкости при $T_{5'} \approx 530$ К, $T_5 \approx 578$ К и $T_3 \approx 775$ К, т.е. соответствующий температурный гистерезис составил ~ 75 , ~ 60 и ~ 18 К соответственно.

Интегрирование функции $(\Delta C_p/T)(T)$ во всем исследованном интервале температур позволило определить полное изменение энтропии $\Delta S = 4.0 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$, связанное с обнаруженной последовательностью фазовых переходов (вставка на рис. 2). Рассчитать энтропии для каждого из превращений ΔS_i при указанных выше температурах T_i достаточно затруднительно, поскольку аномалии теплоемкости или размыты, или перекрываются. Можно сделать лишь приближенные оценки: $\Delta S_6 \approx 1.2 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$, $\Delta S_{5'} \approx 1.0 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$, $\Delta S_{5''} \approx 0.5 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$, $\Delta S_5 \approx 0.8 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$, $\Delta S_4 \approx 0.1 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$, $\Delta S_3 \approx 0.5 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$. Некоторые из полученных нами величин ΔS_i значительно превосходят изменения энтропии, определенные в работах [20,21], но все же остаются характерными для превращений типа смещения.

Отмеченная во Введении чувствительность НН к разного рода факторам наиболее ярко проявляется в случае ФП при T_6 , который в монокристалле НН характеризуется значительным гистерезисом и фиксировался далеко не во всех исследованиях [6,22]. В калориметрических измерениях на ДСМ нами надежно установлена аномалия теплоемкости в керамическом образце в режиме нагрева при 262 К. С целью уточнения термодинамических параметров ФП более подробные исследования теплоемкости при низких температурах выполнены при

помощи адиабатического калориметра и РРМС, результаты измерений показаны на рис. 3. Данные о $C_p(T)$, полученные с помощью адиабатического калориметра и РРМС, удовлетворительно согласуются в интервале их перекрытия (85–120 К).

На температурной зависимости теплоемкости, полученной в режиме нагрева в адиабатическом калориметре после охлаждения образца до 78 К, обнаружена аномалия при $T_6 = 265$ К (рис. 3). Принимая во внимание,

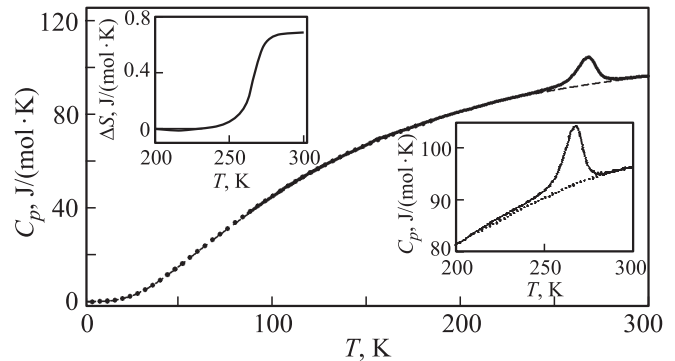


Рис. 3. Зависимость теплоемкости от температуры керамики НН в режиме нагрева от 85 К (сплошная линия). Штриховая линия — зависимость решеточной теплоемкости $C_L(T)$, вычисленная с помощью комбинации функций Дебая и Эйнштейна, точки — зависимость $C_p(T)$, полученная на калориметре РРМС. На нижней вставке — зависимость $C_p(T)$ в режиме нагрева после охлаждения до 85 К (сплошная линия) и до 200 К (пунктир), на верхней — поведение избыточной энтропии.

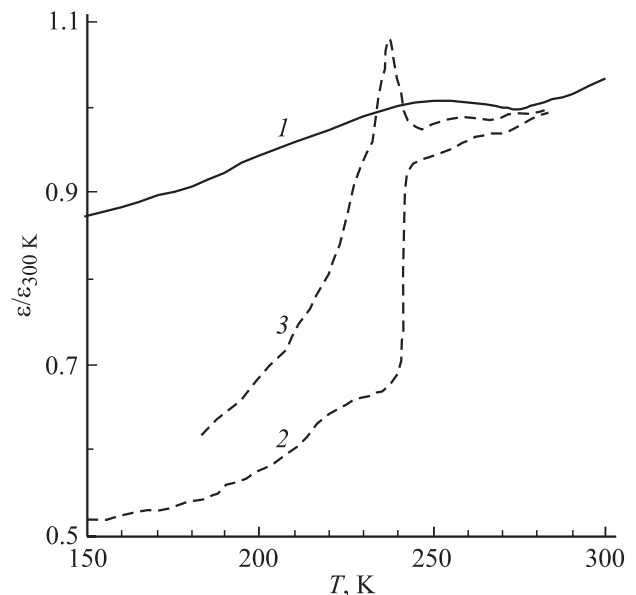


Рис. 4. Зависимости $\varepsilon(T)$, измеренные в режиме нагревания и нормированные на значение ε при 300 К, для керамики NaNbO_3 (1), кристалла NaNbO_3 , содержащего при комнатной температуре только антисегнетоэлектрическую фазу P (2), и кристалла NaNbO_3 с дефицитом по кислороду и содержанием сегнетоэлектрической фазы Q порядка 50% (3).

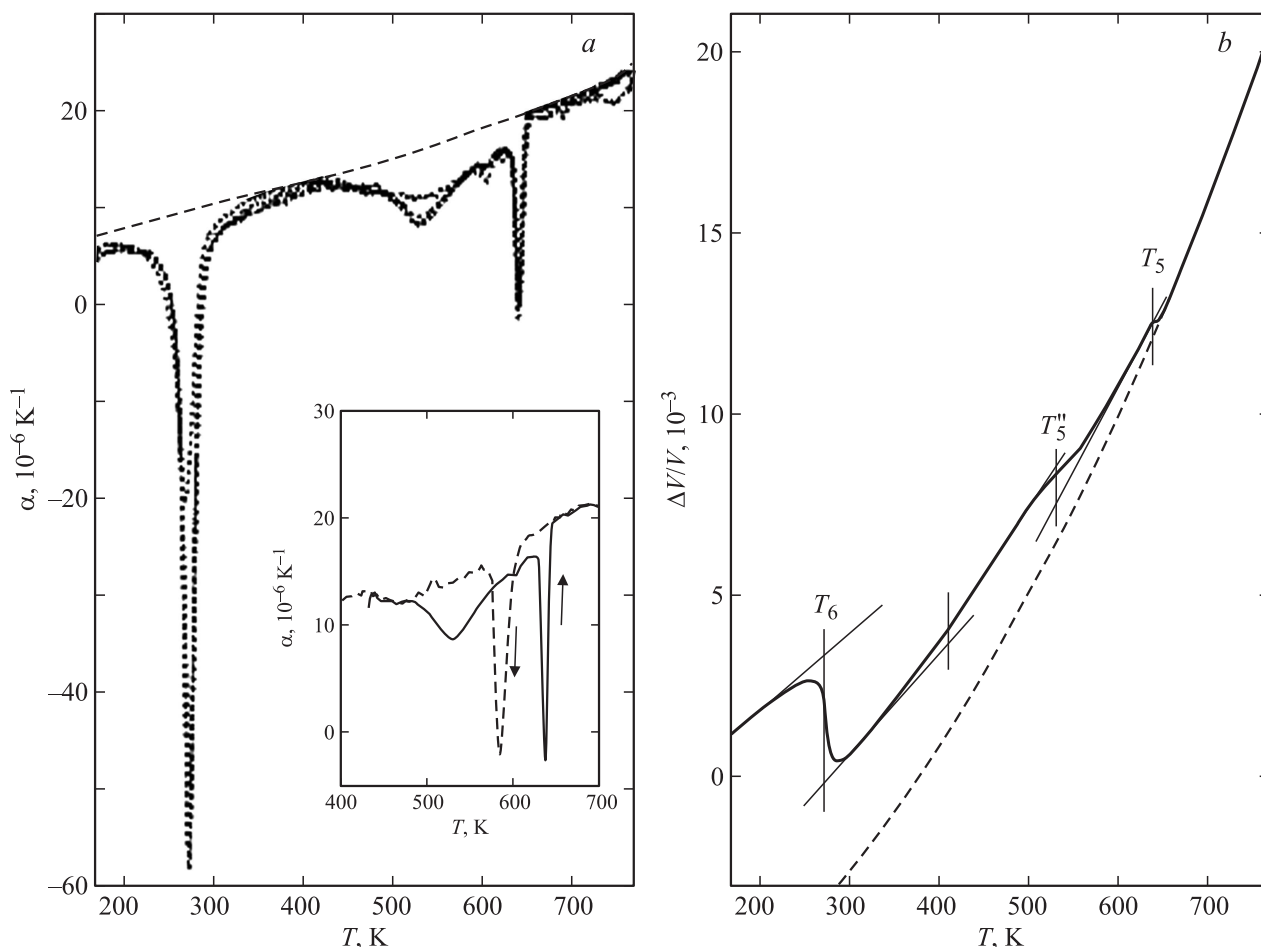


Рис. 5. *a)* Температурные зависимости коэффициента теплового расширения α керамики NaNbO_3 в четырех последовательных сериях измерений (пунктирные линии), штриховая линия — решеточная составляющая. На вставке — данные измерений $\alpha(T)$ в режимах нагрева и охлаждения. *b)* Объемная деформация $\Delta V/V$ (см. текст).

что переход $R3c \rightarrow Pbcm$ характеризуется аномально большим гистерезисом [6,22], мы выполнили также измерения $C_p(T)$ после охлаждения образца до 200 К. Как видно из рис. 3 (нижняя вставка), аномалия теплоемкости в этом случае отсутствует.

Для разделения решеточного C_L и аномального ΔC_p вкладов в теплоемкость нами использовалась простая модель, описывающая зависимость $C_L(T)$ комбинацией функций Дебая и Эйнштейна (штриховая линия на рис. 3):

$$C_p(T) = C_{V(D)}(\Theta_D, T) + C_{V(E)}(\Theta_E, T).$$

При этом различие C_p и C_V не учитывалось, поскольку в данном случае эта разница невелика из-за малости коэффициентов теплового расширения NaNbO_3 . В этом случае параметры уравнения оказались следующими: $\Theta_E = 560$ К и $\Theta_D = 310$ К. Поведение рассчитанной $C_L(T)$ совпадает с $C_p(T)$, полученной при измерениях от 200 К (пунктир на нижней вставке к рис. 3). Таким образом, в последнем случае образец находится в фазе $Pbcm$. Более подробно эта особенность будет рассмотрена

при анализе данных исследования теплового расширения.

Изменение энтропии ΔS_6 оказалось равным $\sim 0.7 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ (верхняя вставка на рис. 3) и позволяет характеризовать переход $R3c \rightarrow Pbcm$ как ФП типа смещения. Близкое значение изменения энтропии ($0.82 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$) при низкотемпературном ФП было получено и в кристалле $\text{Li}_{0.02}\text{Na}_{0.98}\text{NbO}_3$ [23], где переход наблюдался при 260 К в режиме нагрева.

На рис. 4 представлены результаты измерений диэлектрической проницаемости ϵ керамики НН на частоте 1 МГц. В режиме нагрева в области температур 230–270 К обнаружена размытая аномалия $\epsilon(T)$ (кривая 1). Вид этой аномалии отличается от наблюдаемой в монокристалле NaNbO_3 при переходе $R3c \rightarrow Pbcm$ (кривая 2), но качественно подобен аномалии $\epsilon(T)$ кристалла NaNbO_3 с дефицитом по кислороду, содержащего при комнатной температуре по данным рентгенофазового анализа около 50% сегнетоэлектрической фазы Q (кривая 3) [14,22]. В режиме охлаждения до температуры жидкого азота никаких особенностей $\epsilon(T)$ в керамике НН не наблюдалось.

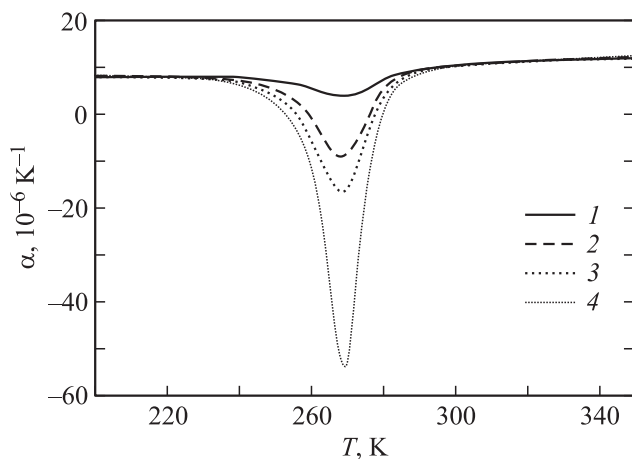


Рис. 6. Температурные зависимости коэффициента теплового расширения NaNbO_3 при низких температурах, измеренные в режиме нагрева. Данные получены после выдержки образца в течение 10 min при 170 (1), 120 (3) и 90 К (4), а также в течение 60 min при 170 К (2).

На рис. 5, а представлены результаты исследования теплового расширения НН, полученные в четырех сериях измерений. Во всех случаях обнаружены три ярко выраженные аномалии коэффициента теплового расширения α при $T_6 = 270 \pm 1$ К, $T_{5''} \approx 530$ К и $T_5 = 640 \pm 1$ К, а также небольшая аномалия при $T_{5'} \approx 604$ К. Некоторое различие температур аномалий на зависимостях $C_p(T)$ и $\alpha(T)$ связано с различием условий проведения измерений в калориметре и dilatометре. При измерениях в режимах нагрева и охлаждения обнаружен температурный гистерезис ФП $Pbcm \rightarrow Pnmm$ $\delta T_5 \approx 55$ К (вставка на рис. 5).

Наиболее значительно отличаются лишь результаты первой серии измерений (рис. 5, а). Во всех последующих экспериментах после нагрева образца до 770 К (в первой серии) аномалии при 270 и 530 К значительно увеличились, а аномалия при 604 К уменьшилась. Поведение $\alpha(T)$ в области аномалии при 640 К оставалось практически неизменным. Кроме того, в области температур выше ~ 650 К коэффициент теплового расширения увеличился. Такое поведение теплового расширения может быть связано как с отжигом дефектов и напряжений при нагреве в первой серии измерений, так и с изменениями в составе образца после пребывания в бескислородной атмосфере при высоких температурах. Однако отжиг в атмосфере гелия в течение часа при 590, 603, 615 и 750 К не привел к существенному изменению поведения теплового расширения во всей исследованной области температур. Это свидетельствует о том, что возможные изменения в составе образца после пребывания в бескислородной атмосфере при использовавшихся температурах не влияют на полученные результаты.

С учетом особенностей поведения теплоемкости НН при T_6 были выполнены эксперименты по исследованию влияния глубины охлаждения образца и времени его выдержки при $T < T_6$ на соответствующую аномалию теп-

лового расширения. Из рис. 6 видно, что варьирование обоих факторов приводит к существенному изменению аномалии коэффициента теплового расширения. При охлаждении образца до $T \geq 200$ К аномалия теплового расширения не наблюдалась вовсе, что согласуется с соответствующими результатами исследования теплоемкости.

На рис. 5 штриховой линией показано поведение неаномальных (решеточных) составляющих коэффициента теплового расширения α_L и деформации $(\Delta L/L)_L$. Для их определения использовалось соотношение $C_L(T) = K\alpha_L(T)$, связывающее коэффициент теплового расширения и теплоемкость. Для решеточной теплоемкости использовалось уравнение, полученное нами при обработке низкотемпературной теплоемкости. Для учета дополнительных вкладов, связанных с различием C_p и C_v при высоких температурах, а также возможных вкладов в тепловое расширение от образования вакансий и других дефектов в уравнение введены два дополнительных члена: $A_1T + A_2T^2$. Для определения коэффициентов K , A_1 , A_2 использовались значения коэффициента теплового расширения, полученные при $T > 670$ К. Деформация в интервале температур 120–770 К показана на рис. 5, б.

4. Обсуждение

Рассмотрим полученные результаты в связи с изменениями структуры НН при определенных температурах.

Аномальное поведение теплоемкости при $T_3 = 793$ К и $T_4 = 760$ К связано, очевидно, с последовательными ротационными фазовыми переходами $Csmn(T1) \rightarrow Pnmm(S) \rightarrow Pnmm(R)$ [9]. В dilatометрических экспериментах область этих температур была недостижима.

Аномальное поведение теплового расширения и теплоемкости при $T_5 \approx 640$ К обусловлено изменениями структуры при известном ФП в антисегнетоэлектрическую фазу $Pmmm(R) \rightarrow Pbcm(P)$ [9].

В соответствии с [9] при $T < T_5$ никаких структурных изменений в идеальном бездефектном кристалле НН не происходит вплоть до T_6 , отвечающей температуре перехода в сегнетоэлектрическую фазу $R3c(N)$. Тем не менее в исследованных нами образцах наблюдаются ярко выраженные и воспроизводимые аномалии $C_p(T)$ и $\alpha(T)$ при $T_{5'}$ и $T_{5''}$.

В работах, посвященных анализу ФП в NaNbO_3 , отмечается, что при комнатной температуре возможно сосуществование антисегнетоэлектрической $Pbcm(P)$ и сегнетоэлектрической $Pmc2_1(Q)$ фаз, энергии которых очень близки. В случае существования в образце фазы Q при более низкой температуре, чем ФП $R \rightarrow P$, наблюдается ФП $P \rightarrow Q$ [14,15,24]. О сосуществовании при комнатной температуре в кристаллах и керамических образцах НН фаз P и Q неоднократно сообщалось в ряде экспериментальных работ [11,14,15,25]. Именно наличием фазы Q объясняются аномалии физических

свойств в области температур между T_6 и T_5 [15,21]. Как правило, появление этой фазы связывают с наличием в образцах тех или иных дефектов или неоднородностей, способствующих ее стабилизации [13,15].

Подробные исследования структуры и спектров комбинационного рассеяния порошков НН показали, что в частицах разного размера d при комнатной температуре возможно существование различных фаз: $Pbcm(P)$ ($d \geq 1100$ nm), $Pmc2_1(Q)$ ($d = 200-600$ nm) и $Pbma$ ($d \leq 120$ nm) [21]. При этом показано, что переход в эти фазы из $Pmnm(R)$ реализуется соответственно при 635, $\sim 580-600$ и $\sim 450-500$ К.

Аномальное поведение теплового расширения и теплоемкости в области температур $T_{5'}$ и $T_{5''}$, обнаруженное нами (рис. 2 и 5), скорее всего, также является следствием структурной неоднородности кристаллических зерен, приводящей к различию их физических свойств, и связано с предполагаемыми переходами между фазами P , Q и R . Причины появления структурной неоднородности в образцах не могут быть выяснены только на основе проведенных исследований. Необходимы дополнительные тщательные исследования структуры в этой области температур. Можно лишь предполагать несколько возможных сценариев происходящих явлений на основе имеющихся литературных данных.

Анализ в рамках термодинамического подхода [24] позволяет сделать вывод о том, что свободные энергии фаз P и Q в NaNbO_3 пересекаются при двух температурах и фаза Q стабильна в интервале 393–533 К. Вместе с тем в дефектных по кислороду монокристаллах НН фаза Q наблюдалась и при значительно более низких температурах [14,15]. При наличии неоднородностей в образце некоторые из областей претерпевают переход из фазы P в фазу Q вблизи 429 К. Со структурной точки зрения это связывается с исчезновением антифазных поворотов октаэдров вокруг орторомбической оси b и изменением упорядочения катионов Nb от антисегнетоэлектрического к сегнетоэлектрическому. Согласно [26], фаза Q , стабильная в ограниченном интервале температур, при 588 К переходит в другую фазу, вероятно подобную фазе P , которая трансформируется в дальнейшем в фазу R .

Принимая во внимание результаты структурных и диэлектрических исследований [11,13–15,25,27], в которых установлено сосуществование при комнатной температуре только фаз P и Q , а также согласие температуры $T_{5''}$ с температурой потери пирозлектрической активности [27] и большой скачок объема при этой температуре [21], можно полагать, что именно при $T_{5''}$ происходит переход из полярной фазы Q в неполярную. И хотя в поведении $C_p(T)$ и $\alpha(T)$ мы не обнаружили заметных аномалий, связанных с предполагаемым переходом $P \rightarrow Q$ в области температур 350–450 К, именно здесь заметен излом на кривой зависимости объемной деформации от температуры (рис. 5, b).

Сопоставление скачков объема ΔV , полученных в [21], при ФП $Pbcm(P) \rightarrow Pmnm(R)$ для случая $d > 1100$ nm и

ФП $Pmc2_1(Q) \rightarrow Pmnm(R)$ для $d \sim 280$ nm, с величинами ΔV при T_5 и $T_{5''}$, определенными нами (рис. 5, b), позволяет оценить содержание фаз $Pbcm(P)$ (70–80%) и $Pmc2_1(Q)$ (20–30%) в исследованном образце. Такое соотношение фаз удовлетворительно согласуется с данными структурных исследований [14,25].

Следует отметить, что при такой интерпретации остается непонятной природа аномалий $C_p(T)$ и $\alpha(T)$ в наших образцах, обнаруженных при $T_{5'}$.

С другой стороны, можно попытаться объяснить особенности поведения и теплоемкости, и теплового расширения при $T_{5''}$ и $T_{5'}$ с точки зрения размерных эффектов, обнаруженных и исследованных в [21]. Анализ микроструктуры НН подтверждает наличие в образце зерен разного размера. С учетом рентгеновских данных (рис. 1), объем исследованного образца НН является неоднородным, включающим области с размерами $d = 100-5000$ nm, т.е. состоящим из микро- и нанобластей. Именно поэтому, а также учитывая данные [21], можно предположить, что при комнатной температуре в образце существуют две антисегнетоэлектрические фазы ($Pbcm$ и $Pmma$) и одна сегнетоэлектрическая $Pmc2_1(Q)$. При нагревании при $T_{5''}$ происходит переход $Pmma \rightarrow Pmnm(R)$, в то время как полярная фаза $Pmc2_1(Q)$ трансформируется в $Pmnm(R)$ при $T_{5'}$. При T_5 неполярная $Pbcm(P)$ фаза переходит в фазу $Pmnm(R)$. Такая последовательность фазовых превращений удовлетворительно согласуется с полученными нами экспериментальными калориметрическими и dilatометрическими данными. В режиме охлаждения, согласно [21], фиксировалась последовательность из двух ФП при $T_{5'}$ и T_5 , а при $T_{5''}$ никаких особенностей не обнаружено. Подобная последовательность фазовых переходов наблюдалась и в наших теплофизических экспериментах.

И хотя температуры переходов в микро- и нанобластях согласуются с температурами T_5 , $T_{5'}$ и $T_{5''}$ аномалий $C_p(T)$ и $\alpha(T)$, значительное изменение объема при $T_{5''}$, определенное нами по данным теплового расширения, несопоставимо с изменениями объема при переходе $Pmma \rightarrow Pmnm(R)$ [21].

Аномалии $C_p(T)$ и $\alpha(T)$ при T_6 связаны с фазовым переходом из сегнетоэлектрической $R3c(N)$ в антисегнетоэлектрическую фазу P . Температура этого перехода, определенная в разных работах в режимах нагрева и/или охлаждения, изменяется в широких пределах ($\sim 50-300$ К) и характеризуется весьма значительным гистерезисом $\delta T \geq 100$ К [6,22]. Оба эти обстоятельства свидетельствуют о том, что на температуру равновесия фаз $Pbcm(P)$ и $R3c(N)$ могут оказывать значительное влияние дефекты и неоднородности кристаллической структуры или внешние воздействия.

Температурная зависимость $\Delta V(T)$ свидетельствует о том, что при понижении температуры объем решетки увеличивается в результате ФП при T_5 , $T_{5'}$, $T_{5''}$ и T_6 . Согласно уравнению Клапейрона–Клаузиуса $dT/dp = \delta V/\delta S$, это означает, что соответствующие температуры понижаются с ростом гидростатического давления.

5. Заключение

В результате калориметрических и дилатометрических исследований керамического образца NaNbO_3 обнаружены аномалии в поведении теплоемкости и теплового расширения, соответствующие последовательным переходам между фазами $C_{2mm}(T1) \rightarrow Pnmm(S) \rightarrow Pmnm(R) \rightarrow Pbcm(P) \rightarrow R3c(N)$. Кроме того, найдены значительные особенности теплофизических свойств при температурах $T_{5'}$ и $T_{5''}$, которые не относятся к числу известных ФП. Выполнен анализ двух возможных вариантов последовательности фазовых переходов в интервале между T_5 и T_6 , основанный на предположении о существовании в керамическом образце при комнатной температуре нескольких фаз с разной симметрией.

Анализ температурной зависимости энтропии свидетельствует о том, что механизм всех структурных искажений, обнаруженных в работе, связан с небольшими смещениями атомов.

Исследованы кинетические особенности перехода в фазу $R3c$. Обнаружено, что величины соответствующих аномалий C_p и α существенно зависят от глубины охлаждения образца перед измерениями в режиме нагрева и времени его выдержки при $T < T_6$.

Список литературы

- [1] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura. *Nature* **432**, 84 (2004).
- [2] I.P. Raevski, L.A. Reznichenko, M.A. Malitskaya, L.A. Shilkina, S.O. Lisitsina, S.I. Raevskaya, E.M. Kuznetsova. *Ferroelectrics* **299**, 1–2, 95 (2004).
- [3] S.I. Raevskaya, L.A. Reznichenko, I.P. Raevski, V.V. Titov, S.V. Titov. *Ferroelectrics* **340**, 107 (2006).
- [4] T.R. Shrout, S.J. Zhang. *J. Electroceram.* **19**, 111 (2007).
- [5] V.V. Shvartsman, D.C. Lupascu. *J. Am. Ceram. Soc.* **95**, 1, 1 (2012).
- [6] L.E. Cross, B.J. Nicholson. *Phil. Mag.* **46**, 376, 453 (1955).
- [7] R. Ishida, G. Honjo. *J. Phys. Soc. Jpn.* **34**, 11, 1279 (1973).
- [8] К.С. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева. *Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений ABX_3* . Наука, Новосибирск (1981). 264 с.
- [9] H.D. Megaw. *Ferroelectrics* **7**, 1–4, 87 (1974).
- [10] М.П. Ивлиев, С.И. Раевская, И.П. Раевский, В.А. Шуваева, И.В. Пирог. *ФТТ* **49**, 4, 731 (2007).
- [11] I. Lefkowitz, K. Lukaszewicz, H.D. Megaw. *Acta Cryst.* **20**, 670 (1966).
- [12] E.A. Wood, R.C. Miller, J.P. Remeica. *Acta Cryst.* **15**, 1273 (1962).
- [13] J. Chen, D. Feng. *Phys. Status Solidi A* **109**, 171 (1988).
- [14] Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, Е.С. Гагарина, И.П. Раевский, Е.А. Дулькин, Е.М. Кузнецова, В.В. Ахназарова. *Кристаллография* **48**, 493 (2003).
- [15] R.A. Shakhovoy, S.I. Raevskaya, L.A. Shakhovaya, D.V. Suzdalev, I.P. Raevski, Yu.I. Yuzyuk, A.F. Semenchev, M. El Marssi. *J. Raman Spectroscopy* **43**, 1141 (2012).
- [16] A. Le Bail. *Powder Diffraction* **19**, 249 (2004).
- [17] L.A. Solovyov. *J. Appl. Cryst.* **37**, 1 (2004).
- [18] A.C. Sakowski-Cowley, K. Lukaszewicz, H.D. Megaw. *Acta Cryst. B* **25**, 851 (1969).
- [19] А.В. Карташев, И.Н. Флёров, Н.В. Волков, К.А. Саблина. *ФТТ* **50**, 11, 2027 (2008).
- [20] I. Pozdnyakova, A. Navrotsky, L. Shilkina, L. Reznichenko. *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 2, 379 (2002).
- [21] Y. Shiratori, A. Magrez, W. Fischer, Ch. Pithan, R. Waser. *J. Phys. Chem. C* **111**, 18493 (2007).
- [22] S.I. Raevskaya, I.P. Raevski, S.P. Kubrin, M.S. Panchelyuga, V.G. Smotrakov, V.V. Eremkin, S.A. Prosandeev. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 232202 (2008).
- [23] W.L. Zhong, P.L. Zhang, H.S. Zhao, Z.H. Yang, Y.Y. Song, H.C. Chen. *Phys. Rev. B* **47**, 10583 (1992).
- [24] C.N.W. Darlington. *Phil. Mag.* **31**, 1159 (1975).
- [25] K.E. Johnston, C.C. Tang, J.E. Parker, K.S. Knight, P. Lightfoot, S.E. Ashbrook. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 8732 (2010).
- [26] R. Jiménez, M.L. Sanjuán, B. Jiménez. *J. Phys.: Cond. Matter* **16**, 7493 (2004).
- [27] K. Konieczny. *Mater. Sci. Eng. B* **60**, 124 (1999).