

Электрофизические свойства керамических твёрдых растворов $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0,1 - 0,7$) со структурой перовскита в области антисегнето-сегнетоэлектрического перехода

В. В. Ефремов, М. Н. Палатников, О. Б. Щербина

Исследованы электрофизические свойства (диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, электропроводность) сегнетоэлектрических твёрдых растворов $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0,1 - 0,7$) со структурой перовскита. В диапазоне температур 290 – 830 К исследуемые твёрдые растворы претерпевают три фазовых перехода. По мере роста концентрации тантала фазовые переходы сильно размываются. Установлены температуры Кюри и показано, что увеличение концентрации тантала приводит к понижению данной температуры. Определены значения статической удельной электропроводности сегнетоэлектрических твёрдых растворов $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0,1 - 0,7$) и энтальпии активации носителей заряда.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, ниобат натрия, твердые растворы, фазовые переходы, импеданс спектроскопия.

DOI: 10.30791/1028-978X-2023-8-5-14

Введение

Твердые растворы $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ исследуются как с целью изучения особенностей их кристаллической структуры, поскольку кристаллическая решетка соединений на основе ниобата натрия характеризуется коллективными упорядоченными искажениями, определенного типа смещениями анионов и катионов, так и с целью определения их диэлектрических, электромеханических и прочих характеристик [1–4], которые могут найти применение в определенных типах устройств. Известно, что при добавлении в NaNbO_3 незначительных концентраций LiNbO_3 антисегнетоэлектрическая (АСЭ) фаза, свойственная чистому ниобату натрия, теряет устойчивость, переходя в сегнетоэлектрическую (СЭ) фазу [5, 6]. Особенностью соединений на основе ниобата натрия, обладающих структурой перовскита, является наличие у них необычно большого числа

структурных фазовых переходов (ФП), причем природа которых, несмотря на имеющийся огромный экспериментальный материал, полностью не выяснена [7–9].

Учитывая, что в системе твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ возможно образование морфотропных областей (МО) сосуществования фаз [5, 8, 10], картина фазовых состояний еще более усложняется. Так в работах [1, 5, 8] отмечено, что в области концентраций $0 \leq x \leq 0,0375$ кристаллическая решетка имеет ромбическую симметрию аналогично NaNbO_3 , а в области $0,026 \leq x \leq 0,118$ кристаллическая решетка также ромбическая, но иная (Q-фаза). То есть, в интервале $0,026 \leq x \leq 0,0375$ возможно образование морфотропных областей. При этом описанные фазовые состояния носят условный характер, так как известно, что фазовый состав и физические свойства твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ зависят от таких факторов, как: предыстория исходных компонентов, способы син-

теза и термическая обработка образцов [1, 7, 11]. Составы $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, относящиеся к морфотропным областям, крайне мало исследованы, в частности их физические свойства. А учитывая, что в морфотропных областях возможно проявление уникальных аномальных свойств, важных в практическом отношении, это делает актуальным исследование физических свойств сегнетоэлектрических твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ со структурой перовскита.

Методы получения и исследования образцов

Синтезировали образцы твердых растворов с содержанием лития $x = 0,03$, так как в этой области концентраций сосуществуют АСЭ-СЭ фазы. Содержание тантала варьировали $y = 0,1 - 0,7$ с целью изучения эволюции свойств в зависимости от концентрации тантала. Керамические образцы синтезировали по классической керамической технологии в две стадии: на первом этапе осуществляли синтез, а на втором — спекание керамики. Когда проводится синтез сложных смесей, часто происходит промежуточное образование множества кристаллических фаз. В подобных случаях размол, измельчение и тщательное перемешивание реакционной смеси помогает образованию конечного гомогенного продукта. При синтезе использовали только оксиды Nb_2O_5 , Ta_2O_5 и карбонаты Li_2CO_3 и Na_2CO_3 особо чистых (ос.ч.) марок. На начальном этапе исходные реактивы прокаливали для удаления адсорбированной воды и лишь затем осуществляли взвешивание, измельчение с дальнейшим смешиванием. Для помола и смешения использовали шаровую мельницу КМ-1. Применяли сухой способ перемешивания. Время, затраченное на эти процессы, составило 120 мин. Синтез проводили в муфельной печи. В результате были получены керамические твердые растворы $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0,1 - 0,7$) без видимых микротрещин, которые подвергали шлифовке для придания плоскопараллельной формы.

Рентгенофазовый анализ (РФА) керамических образцов выполняли с помощью многофункционального рентгеновского дифрактометра Rigaku с программным обеспечением SmartLab Studio II (RIGAKU Япония). Скорость движения счетчика составляла $2 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ (CuK_α -излучение, диапазон сканирования — $6 - 90^\circ$). Для идентификации фаз использовали базы данных International Center for Diffraction Data (ICDD).

Электрофизические свойства изучали методом импеданс-спектроскопии с помощью импе-

данс метра Solartron-1260. Электроды на плоской поверхности образца создавали путем магнетронного напыления тонкого слоя платины. Измерения комплексного импеданса $Z^*(\omega)$ осуществляли в диапазоне частот $1 - 10^6$ Гц в режиме ступенчатого нагрева. Температурные исследования проводили в два этапа в диапазоне температур $290 - 830$ К. На первом этапе, после помещения образца в измерительную ячейку, осуществляли ступенчатый нагрев до 800 К для удаления возможно адсорбированной воды. На втором этапе, после охлаждения образца до комнатной температуры, — ступенчатый нагрев с термостабилизацией образца в течении 20 мин при каждой следующей температуре.

В каждой такой точке после термостабилизации образца измеряли модуль импеданса Z и угол фазового сдвига φ , по которым рассчитывали реальную и мнимую составляющую комплексного импеданса, а также комплексные значения диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\omega)$:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{j\varepsilon_0\omega S} Z^{*-1},$$

где $\omega = 2\pi f$ — круговая частота, ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, S — площадь электрода, l — толщина конденсатора.

Результаты и обсуждения

По данным РФА все синтезированные образцы однофазные. На рис. 1, в качестве примера приведены рентгенограммы образцов $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$ и $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,7}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_3$.

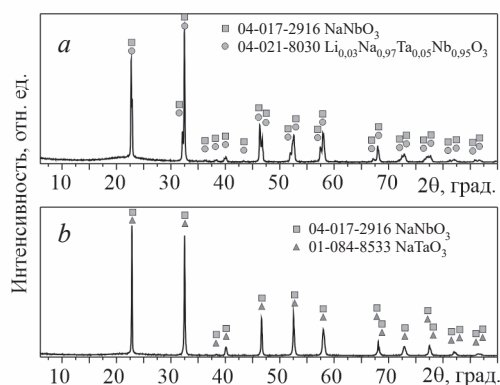


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных сегнетоэлектрических твердых растворов: *a* — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$, *b* — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,7}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_3$.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the synthesized ferroelectric solid solutions: *a* — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$, *b* — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,7}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_3$.

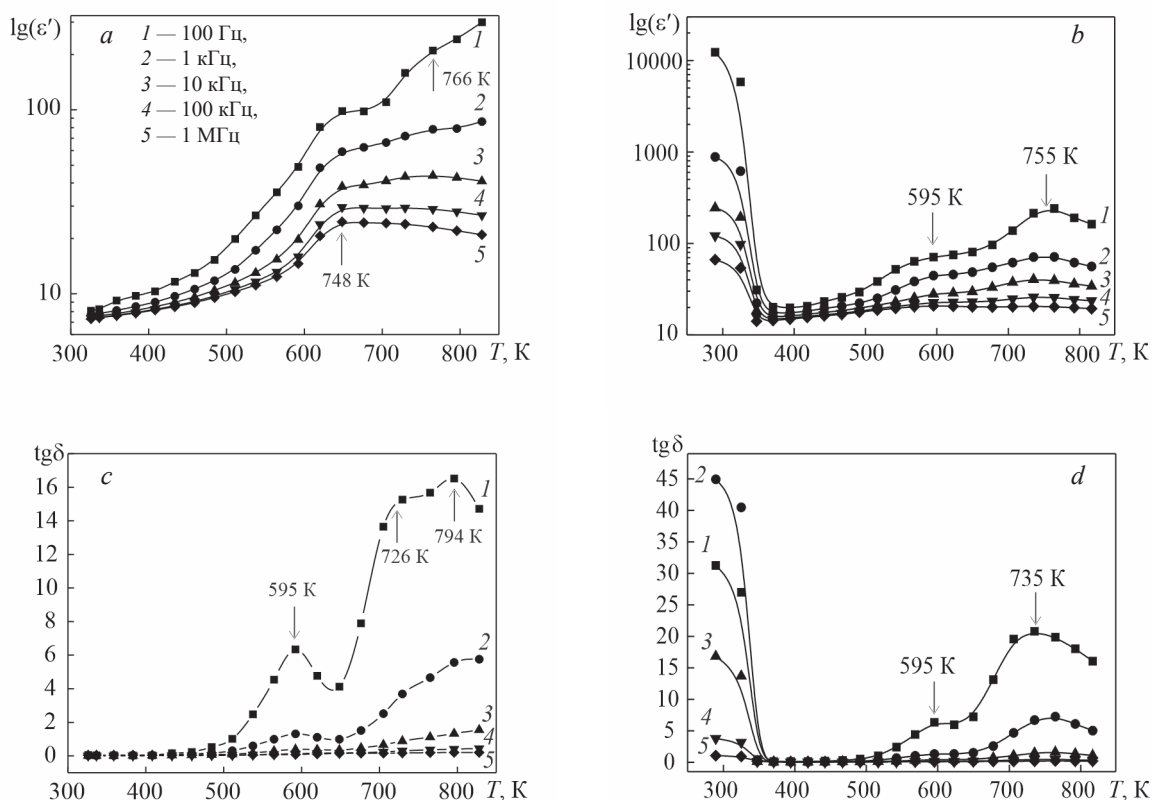


Рис. 2. Зависимости реальной части диэлектрической проницаемости от температуры (a, b) и тангенса угла диэлектрических потерь (c, d) сегнетоэлектрических твердых растворов: a, c — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$, b, d — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,3}\text{Nb}_{0,7}\text{O}_3$.

Fig. 2. Temperature dependences of the real part of the permittivity (a, b) and the dielectric loss (c, d): a, c — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$, b, d — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,3}\text{Nb}_{0,7}\text{O}_3$.

Зависимости реальной части диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от температуры для исследуемых керамических образцов представлены на рис. 2 и 3. Анализ зависимостей позволяет идентифицировать фазовые переходы, поскольку при приближении к температуре фазового перехода на данных зависимостях наблюдаются экстремумы [1, 12]. На рис. 2 и 3 наблюдаются характерные аномалии в виде максимумов, при этом изменение частоты прикладываемого электрического поля приводит к изменению значений ϵ' , однако температуры максимумов остаются неизменными во всем интервале прикладываемых частот. Наличие максимумов на кривой зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от температуры являются так же свидетельством происходящих ФП.

В области комнатных температур наблюдается значительная дисперсия $\epsilon'(\omega)$ и $\text{tg}\delta(\omega)$ у твердых

растворов $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0,3 - 0,7$), при этом ϵ' имеют высокие значения (рис. 2b и 3a, 3b). У образца состава $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$ дисперсия слабо выражена (рис. 2a). В гетерогенных средах подобный эффект может объясняться не только наличием спонтанной поляризации (и как следствие сегнетоэлектрическим фазовым переходом), но и наличием областей высокой емкости — границы разных фаз в композите и границы электрод – композит. В связи с этим на рис. 4 представлен график $\epsilon'(\omega)$, полученный при комнатной температуре.

Как видно из рис. 4 дисперсия диэлектрической проницаемости наиболее сильно выражена для состава $y = 0,3$ (близко к пяти порядкам), а для образцов с содержанием тантала $y = 0,1$ и $0,5$ значения ϵ' не имеют такой сильной зависимости от частоты измерительного поля. В области инфранизких частот значения достигают: для твердых растворов с содержанием тантала $y = 0,3$ $\epsilon' \sim 10^7$; $y = 0,1$,

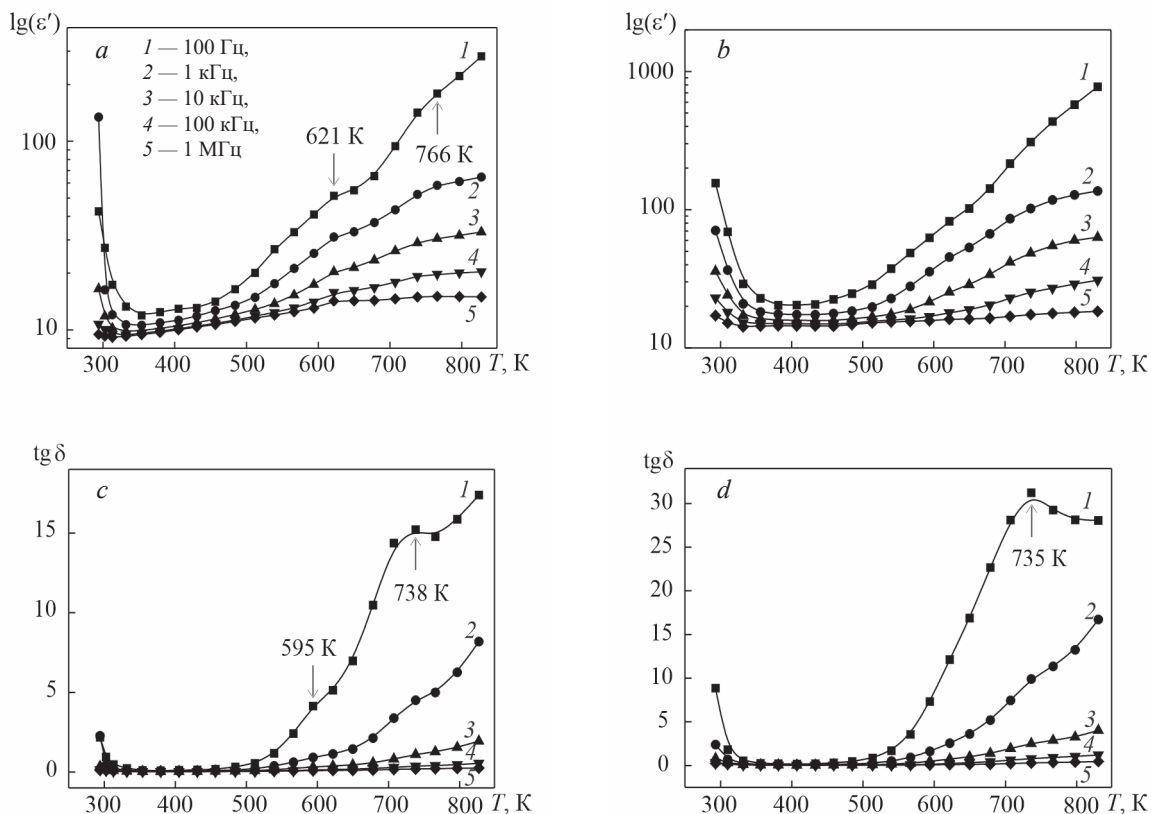


Рис. 3. Зависимости реальной части диэлектрической проницаемости от температуры (a, b) и тангенса угла диэлектрических потерь (c, d) сегнето-электрических твердых растворов: a, c — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$, b, d — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,3}\text{Nb}_{0,7}\text{O}_3$.

Fig. 3. Frequency dependence of the dispersion of the real part of the permittivity of the ferroelectric solid solutions: a, c — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$, b, d — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,3}\text{Nb}_{0,7}\text{O}_3$.

0,5 $\epsilon' \sim 10^2$; $y = 0,7$ $\epsilon' \sim 10^4$. Сегнетоэлектрикам свойственны высокие значения ϵ' , а указанная значительная дисперсия диэлектрической проницаемости при наличии ионной проводимости в гетерогенных системах так же обусловлена миграционной поляризацией по механизму Максвелла – Вагнера. Носители заряда накапливаются на границах компонента и дают вклад в поляризацию, то есть приводят к увеличению диэлектрической проницаемости материалов. В керамических материалах такой вклад пропорционален объему границ электрод – композит и спонтанной поляризации сегнетоэлектрика [12].

Схожие аномалии в области комнатных температур при электрофизических измерениях согласно [11, 13] редко проявляются в сегнетоэлектрических твердых растворах $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ со структурой перовскита иных составов. Авторы либо никак не интерпретировали данную аномалию, либо

отмечали, что данный максимум характеризуется высокой дисперсией и при термоциклировании его интенсивность снижается. При этом стоит отметить, что такой значительной глубины дисперсии реальной части диэлектрической проницаемости ϵ' , как и таких высоких значений ϵ' не наблюдалось.

Из [1] известно, что семействе сегнето-электрических твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ со структурой перовскита в зависимости от концентрации тантала имеется так же морфотропная область. В области концентраций $0,026 \leq y \leq 0,045$ сосуществуют ромбическая (P) и тетрагональная (T) фазы, диапазон сосуществования которых имеет широкий предел, поскольку так же зависит от концентрации лития [1]. Наше исследование показало (рис. 2 – 4), что образец $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,3}\text{Nb}_{0,7}\text{O}_3$, по составу находящейся сразу в двух морфотропных областях, обладает наиболее аномальными свойствами.

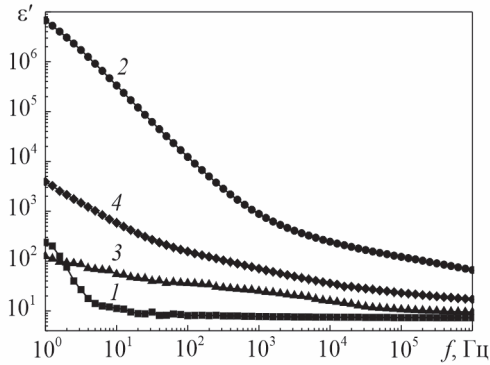


Рис. 4. Зависимость дисперсии реальной части диэлектрической проницаемости от частоты сегнето-электрических твердых растворов: 1 — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$, 2 — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,3}\text{Nb}_{0,7}\text{O}_3$, 3 — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$, 4 — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,7}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_3$.

Fig. 4. Frequency dependence of the dispersion of the real part of the permittivity of the ferroelectric solid solutions: 1 — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$, 2 — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,3}\text{Nb}_{0,7}\text{O}_3$, 3 — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$, 4 — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,7}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_3$.

Для установления возможной природы фазовых переходов в области комнатных температур необходимо обратиться к литературным источникам. Так в работе [14] методом просвечивающей электронной микроскопии было показано, что твердый раствор на основе ниобата натрия являются гетерогенной системой как в фазовом, так и в доменном отношении. В области существования R -фазы имеется две промежуточные фазы R_1 и R_2 . Повышение температуры приводит к ФП R -фазы в R_1 -фазу, а затем R_1 -фаза переходит в R_2 -фазу. Кроме того, в NaNbO_3 при температуре выше температуры фазового перехода в N -фазу выявлены ряд дополнительных фазовых переходов ($Q - Q_1 - Q_2$) [14 – 17], при этом природа фаз Q , Q_1 и Q_2 неизвестна. В связи с этим аномалию в области комнатных температур можно интерпретировать по-разному (фазовые переходы: $P \leftrightarrow R_1$, $N \leftrightarrow Q$ или $P \leftrightarrow Q$), но наиболее вероятно она связана с фазовым переходом $N \leftrightarrow Q$, что было показано в работе [14].

С возрастанием температуры следующая аномалия проявляется в диапазоне температур $T \sim 590 - 650$ К (рис. 2, 3), в зависимости от концентрации тантала. Ярко выраженный максимум наблюдается у состава с минимальным содержанием тантала (рис. 2а). Увеличение концентрации тантала приводит к понижению температуры фазового перехода, снижается интенсивность миниму-

ма и увеличивается размытие. При $y = 0,7$ данный максимум практически полностью исчезает на $\varepsilon'(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ зависимостях (рис. 3b, 3d).

Учитывая, что по мере увеличения концентрации тантала данная аномалия уменьшается логично предположить, что на фазовый состав морфотропной области оказывает сильное влияние наличие тантала и его количество. Непосредственно аномалия связана с одним из вероятных структурных фазовых переходов в морфотропной области сосуществующих фаз. Однозначно интерпретировать тип данного фазового перехода по имеющимся данным не представляется возможным, однако, проанализировав данные [1, 7, 8] можно предположить, что данный тип фазового перехода связан с переходом P -фазы в R -фазу. Кроме того, в работе [14] проводились исследования твердого раствора состава $\text{Li}_{0,05}\text{Na}_{0,95}\text{NbO}_3$ методом дифференциально-сканирующей микрокалориметрии (ДСК) и дилатометрии. ДСК анализ показал [14], что в области температур 615 – 630 К обнаружена аномалия теплоёмкости. Сделано предположение, что в данном температурном диапазоне происходит структурный фазовый переход типа смещения, но также, они не исключено то, что фазовый переход обусловлен упорядочением структурных элементов. Исследование, проведенное с помощью дилатометра [14] так же подтвердили наличие аномалии.

Высокотемпературные аномалии (рис. 2, 3) связаны с фазовыми переходами из сегнето-электрического в параэлектрическое состояние, поскольку в подобных твердых растворах температура Кюри находится в данном температурном диапазоне [1, 13]. В [1] показано, что с увеличением концентрации тантала происходит снижение температуры Кюри и усиливается размытие фазового перехода. Наше исследование составов принадлежащих морфотропным областям не показало подобной четкой корреляции (рис. 2, 3), за исключением размытия фазового перехода. Действительно, фазовые переходы имеют сильное размытие по мере роста концентрации тантала (рис. 3а, 3b), что в свою очередь затрудняет определение точек Кюри по $\varepsilon'(T)$ зависимостям. Кривые $\text{tg}\delta(T)$ (рис. 3с, 3d) более информативны в данном случае, но делать выводы исходя только из этих данных нельзя.

Диаграммы комплексного импеданса $Z^*(\omega)$ исследуемых сегнето-электрических твердых растворов $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0,3 - 0,7$) были качественно подобны в том числе и во всем исследуемом температурном диапазоне. На рис. 5, в качестве примера, приведены $Z''Z'$ -диаграммы

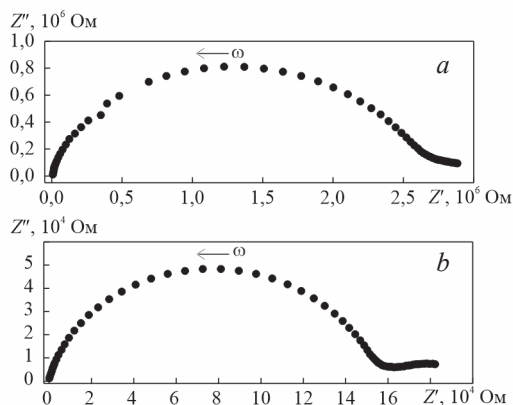


Рис. 5. Диаграммы комплексного импеданса для сегнето-электрических твердых растворов $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,7}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_3$, полученные при температурах: *a* — 290 К, *b* — 830 К.

Fig. 5. Complex impedance diagrams for ferroelectric solid solutions: $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,7}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_3$ obtained at temperature: *a* — 290 K, *b* — 830 K.

для сегнето-электрических твердых растворов $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,7}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_3$ со структурой перовскита, полученные при 290 К (*a*) и 830 К (*b*).

На комплексных диаграммах импеданса наблюдается единственный релаксационный процесс Дебаевского типа (рис. 5) в виде дуги полуокружности. Центр полуокружности лежит ниже оси абсцисс, что связано с отклонением от идеального Дебаевского поведения. В области низких частот наблюдается ещё один релаксационный процесс, связанный вероятнее всего с образованием двойного электрического слоя и характеризует электрические свойства приконтактных областей исследуемой керамики. Поскольку процесс ионной миграции протекает достаточно медленно, он доминирует в импедансе при низких частотах. Такой вид диаграмм свойственен ионным проводникам и подтверждает, что доминирует именно ионная проводимость [12, 18]. Увеличение температуры приводит к росту электропроводности (полуокружности сжимаются к началу координат (рис. 5*b*)).

В рамках теории электрических цепей экспериментальные зависимости $Z^*(\omega)$ хорошо аппроксимируются эквивалентной схемой, приведенной на рис. 6. Использование в эквивалентной схеме элемента постоянной фазы *CPE* вместо конденсатора необходимо для достижения наилучшего согласия между расчетными и экспериментальными зависимостями. Экстраполяцией дуг полуокружностей до пересечения с осью абсцисс (в $\omega \rightarrow 0$ прибли-

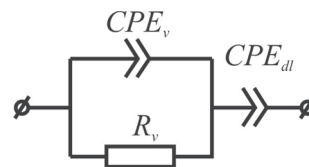


Рис. 6. Эквивалентная схема замещения, аппроксимирующая экспериментальные зависимости $Z^*(\omega)$.

Fig. 6. Equivalent Circuit approximating the experimental dependences $Z^*(\omega)$.

жении) определены значения удельной статической проводимости σ_{sv} , характеризующие процесс ионного транспорта в объеме образца исключая поляризирующую составляющую. Результаты расчетов удельной статической электропроводности от температуры приведены на рис. 7. Как видно из рис. 7, зависимость $\sigma_{sv}(T)$ удовлетворяет закону Аррениуса в области высоких температур:

$$\sigma_{sv}T = A_0 \exp\left(\frac{H_a}{kT}\right),$$

где σ_{sv} — статическая удельная проводимость объема образца, A_0 — предэкспоненциальный множитель, H_a — энтальпия активации, имеющая смысл эффективной высоты потенциального барьера, который должен преодолеть ион для перескока из узла в вакансию, k — постоянная Больцмана.

На $\sigma_{sv}(T)$ обнаруживаются изломы (рис. 7), связанные с изменениями величин энтальпий активации носителей заряда. Сами величины энтальпии активации носителей заряда были определены из зависимостей статической удельной проводимости от температуры и указаны на рис. 7, значения которых лежат в диапазоне 0,9 – 1,1 эВ в сегнето-электрической области, что типично для собственной ионной проводимости. В случае если происходят структурные изменения кристаллической решетки проявляется не только аномалия $\sigma_{sv}(T)$, но и происходит изменение H_a , поскольку меняется величина энергии необходимая как для перескока иона из узла в вакансию (H_m), так и для перескока иона из узла в межузельную позицию (H_f). Подобное поведение зависимостей $\sigma_{sv}(T)$ так же свидетельствует о происходящих фазовых переходах. После сегнето-электрических фазовых переходов в параэлектрическое состояние у исследуемых образцов энтальпия активации носителей заряда понижалась и лежала в диапазоне 0,3 – 0,6 эВ.

Сравнивая температуры при которых наблюдаются изломы (рис. 7), с максимумами на зави-

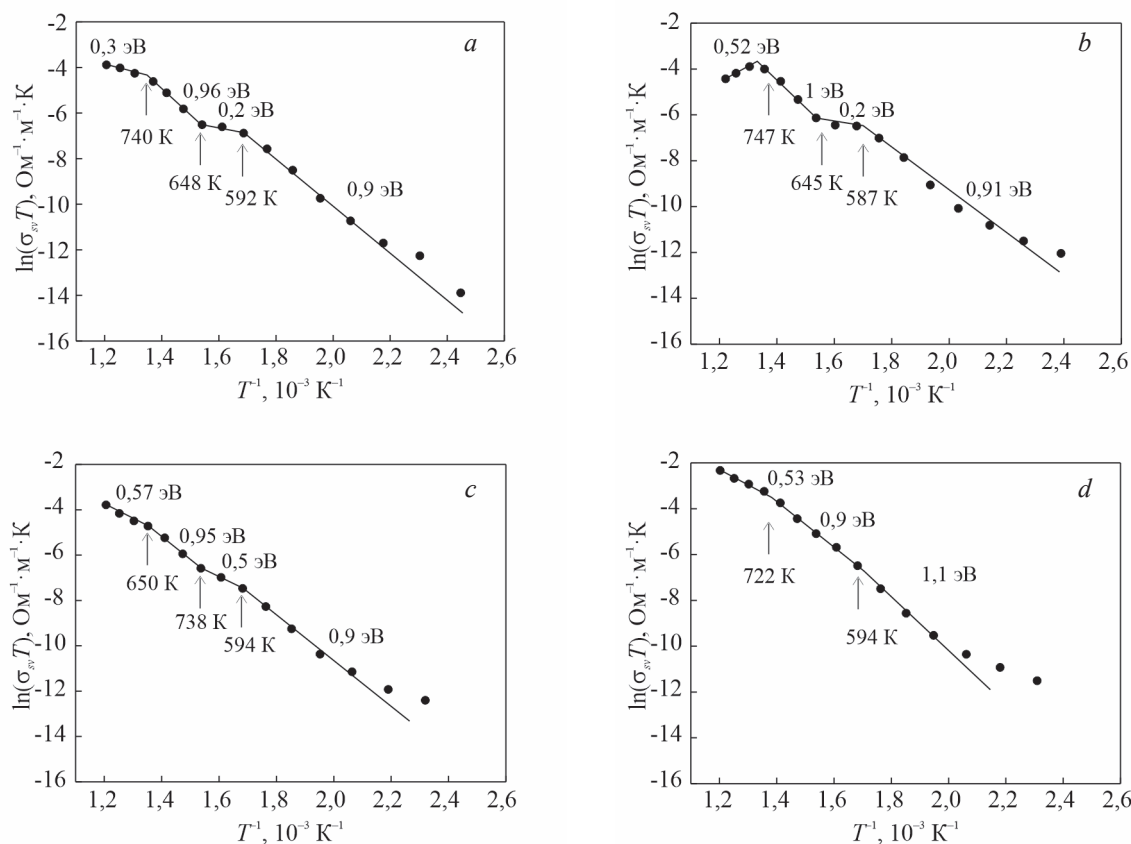


Рис. 7. Зависимости удельной электропроводности от температуры сегнето-электрических твердых растворов: *a* — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$, *b* — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,3}\text{Nb}_{0,7}\text{O}_3$, *c* — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$, *d* — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,7}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_3$.

Fig. 7. Temperature dependences of the electrical conductivity of FE SS: *a* — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$, *b* — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,3}\text{Nb}_{0,7}\text{O}_3$, *c* — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$, *d* — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,7}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_3$.

сиях $\epsilon'(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ (рис. 2, 3), видно, что они хорошо соотносятся. Для составов $y = 0,1, 0,3, 0,5$, в области температур $\sim 590 - 650 \text{ К}$ (рис. 7*a, b, 7c*) наблюдается аномалия в виде “ступеньки”, где H_a принимает низкие значения. Температура, при которой начинает наблюдаться данная аномалия $T \sim 590 \text{ К}$ (рис. 7*a, b, 7c*), хорошо соотносится с максимумами, наблюдаемыми на зависимостях $\text{tg}\delta(T)$ (рис. 2*c, 2d*, рис. 3*c*). Температура окончания области, в которой H_a имеет низкие значения $T \sim 650 \text{ К}$ (рис. 7*a, b, 7c*), хорошо соотносится с максимумами на зависимостях $\epsilon'(T)$ (рис. 2*a, 2b*, и рис. 3*a*). После сегнето-электрических фазовых переходов в параэлектрическое состояние величины энтальпии активации носителей заряда H_a уменьшаются ($H_a \leq 0,57 \text{ эВ}$). Самое значительное снижение величины энтальпии активации у состава $y = 0,1$ составляло $H_a = 0,3 \text{ эВ}$. Переход

в более высокосимметричную фазу, по-видимому, обеспечивает уменьшение энергии требуемой иону для преодоления барьера для перехода из занимаемого им узла в вакансию или межузельную позицию. Сопоставляя данные $\epsilon'(T)$, $\text{tg}\delta(T)$, $\sigma_{sy}(T)$ по аномалиям, наблюдаемым в высокотемпературной области, можно констатировать, что увеличение концентрации тантала действительно приводит к понижению температуры Кюри, хотя для сегнето-электрических твердых растворов $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0,3 - 0,7$) принадлежащих к морфотропным областям это слабо выражено.

Выводы

Обнаружено, что сегнето-электрические твердых растворы $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0,1 - 0,7$)

со структурой перовскита претерпевают в исследованной области температур три фазовых перехода. Фазовые переходы имеют сильное размытие по мере роста концентрации тантала.

Определены температуры Кюри и установлено, что увеличение концентрации тантала приводит к понижению данной температуры.

Выявлено, что два сегнето-электрические твердые растворы $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0,3$ и $0,7$) при комнатной температуре обладают значительной дисперсией диэлектрической проницаемости, при этом в области инфранизких частот ϵ' принимают достаточно высокие значения ($y = 0,3 \epsilon' \sim 10^7$, $y = 0,7 \epsilon' \sim 10^4$). Данный эффект представляет большой интерес, поскольку его можно использовать для создания миниатюрных конденсаторов.

Во всей исследуемой температурной области определены значения статической удельной электропроводности исследуемых СЭ ТР и их энгалпии активации носителей заряда.

Литература/References

1. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т.: Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала. СПб: Наука, 2002, 304 с.
- Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Kalinnikov V.T.: Segnetoelectricheskie tverdye rastvory na osnove oksidnyh soedineniy niobiya i tantala [Ferroelectric solid solutions based on oxide compounds of niobium and tantalum]. St.-Petersburg, Nauka, 2002, 304 p.
2. Бондарев В.С., Карташев А.В., Горев М.В. и др. Теплофизические свойства керамики ниобата натрия в широкой области температур. Физика твердого тела, 2013, т. 55, с. 752 – 759.
- Bondarev V.S., Kartashev A.V., Gorev M.V. and et al. Teplofizicheskie svoystva keramiki niobata natriya v shirokoy oblasti temperature [Thermophysical properties of sodium niobate ceramics in a wide temperature range]. Fizika tverdogo tela [Solid state physics], 2013, v. 55, pp. 752 – 759.
3. Fritsch D. Electronic and optical properties of sodium niobate: a density functional theory study. Advances in Materials Science and Engineering, 2018, v. 2018, art. ID 6416057, pp. 1 – 9.
4. Ramajo L., Castro M., Fernandez J. F. et al. Mechanical properties enhancement in potassium-sodium niobate lead-free piezoceramics: the impact of chemical modifications. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, no. 28, pp. 5128 – 5134.
5. Позднякова И.В., Резниченко Л.А., Гавриляченко В.Г. Антисегнето-сегнетоэлектрический переход в системе $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{LiNbO}_3$. Письма в журнал технической физики, 1999, №18, с. 81 – 86.
- Pozdnyakova I.V., Reznichenko L.A., Gavriilyachenko I.V. Antisegneto-segnetoelectricheskiy perehod v sisteme $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{LiNbO}_3$ [Antiferroelectric-ferroelectric transition in the system $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{LiNbO}_3$]. Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoy fiziki [Technical Physics Letters], 1999, no. 18, pp. 81 – 86.
6. Kus G., Ptak W.S., Smiga W. Phase transitions in $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ solid solution for $0 < x < 0.1$. Ferroelectrics, 1991, v. 124, pp. 249 – 255.
7. Lefkowitz J., Lukazewicz K., Megaw H.D. The high-temperature phases of sodium niobate and the nature of transitions in pseudosymmetric structures. Acta Crystallographica, 1966, v. 20, pp. 670 – 683.
8. Jabarov S.G., Kozlenko D.P., Kichanov S.E. et al. Structural studies of the P-T phase diagram of sodium niobate. Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2012, v. 6, pp. 546 – 551.
9. Helen D. Megaw. The seven phases of sodium niobate. Ferroelectrics, 1974, v. 7, iss. 1, pp. 87 – 89.
10. Резниченко Л.А., Шилкина Л.А. Исследование морфотропных областей в системе твердых растворов $\text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$. Известия АН СССР. Серия физическая, 1975, Т.39, № 5, С. 1118 – 1121.
- Reznicheko L.A., Shilkina L.A. Issledovanie morfortropnyh oblastey v sisteme tverdyh rastvorov $\text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ [Study of morphotropic regions in a system of solid solutions $\text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$]. Izvestiya AN USSR, seriya fizicheskaya [Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR, Physical series], 1975, v. 39, no. 5, pp. 1118 – 1121.
11. Радюш Ю.В., Олехнович Н.М., Вышатко Н.П., и др. Структурные фазовые переходы в твердых растворах $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$, синтезированных при высоких давлениях. Неорганические материалы, 2004, т. 40, № 9, с. 1110 – 1114.
- Radyush Yu.V., Olehnovich N.M., Vyshatko N.P. et al. Strukturnye fazovye perehody v tverdyh rastvorah $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ sintezirovannyh pri vysokikh davleniyah [Structural phase transitions in solid solutions $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ synthesized at high pressures]. Neorganicheskie materialy [Inorganic materials], 2004, v. 40, no. 9, pp. 1110 – 1114.
12. Baryshnikov S., Stukova E., Koroleva E. Dielectric properties of the ferroelectric composite $(\text{NaNbO}_3)_{0,9}/(\text{BaTiO}_3)_{0,1}$. Composites: Part B, 2014, v. 66, pp. 190 – 193.
13. Олехнович Н.М., Радюш Ю.В., Вышатко Н.П. и др. Температурный гистерезис диэлектрической проницаемости для твердых растворов $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y \geq 0,7$), синтезированных при высоком и нормальном давлении. Физика твердого тела, 2005, т. 47, вып. 4, с. 679 – 686.
- Olehnovich N.M., Radyush Yu.V., Vyshatko N.P. et al. Temperaturniy gisterezis dielectricheskoy pronicaemosti dlya tverdyh rastvorov $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y \geq 0,7$), sintezirovannyh pri vysokom i normal'nom davlenii [Temperature hysteresis of permittivity for solid

- solutions $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y \geq 0.7$), synthesized at high and normal pressure]. *Phizika tverdogo tela* [Solid state physics], 2005, v. 47, no. 4 pp. 679 – 686.
14. Горев М.В., Бондарев В.С., Раевская С.И., и др. Теплофизические исследования структурных фазовых переходов в твердом растворе $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$. *Известия РАН. Серия физическая*, 2016, т. 80, № 9, с. 1145 – 1149.
 - Gorev M.V., Bondarev V.S., Raevskaya S.I. et al. *Thermophysical studies of structural phase transitions in a solid solution $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$* . *Izvestiya AN USSR, Seriya Phizicheskaya* [Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR, Physical series], 2016, v. 80, no. 9, pp. 1145 – 1149.
 15. Pozdnyakova I., Navrotsky A., Shilkina L., et al. Thermodynamic and structural properties of sodium lithium niobate solid solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, v. 85, iss. 2, pp. 379 – 384.
 16. Raevski I.P., Reznichenko L.A., Smotrakov V.G. et al. New data on the polymorphous transformations and T-x phase diagrams of $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ and $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ solid solutions. *Ferroelectrics*. 2002, v. 265, pp. 129 – 137.
 17. Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Гагарина Е.С. и др. Исследование систем твердых растворов. *Кристаллография*, 2003, т. 48, с. 493.
 - Reznicheko L.A., Shilkina L.A., Gagarina E.S. et al. *Issledovanie sistem tverdykh rastvorov* [Study of solid solution systems]. *Kristallografiya* [Crystallography], 2003, v. 48, pp. 493.
 18. Палатников М. Н., Ефремов В. В., Сидоров Н. В., и др. Структура и свойства сегнетоэлектрического твердого раствора $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$ синтезированного при атмосферном и высоком давлениях. *Неорганические материалы*, 2014, т. 50, № 11, с. 1222 – 1230.
 - Palatnikov M.N., Efremov V.V., Sidorov N.V., et al. *Structure and properties of the $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$ ferroelectric solid solution synthesized at atmospheric and high pressures*. *Inorganic materials*, 2014, v. 50, no. 11, pp. 1222 – 1230.

*Статья поступила в редакцию — 17.11.2022 г.
после доработки — 27.12.2022 г.
принята к публикации — 28.12.2022 г.*

Ефремов Вадим Викторович — *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (184209 Мурманская область, Апатиты, Академгородок 26а), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области материаловедения функциональных диэлектрических сегнетоэлектрических и родственных материалов. E-mail: v.efremov@ksc.ru.*

Палатников Михаил Николаевич — *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (184209 Мурманская область, Апатиты, Академгородок 26а), доктор технических наук, главный научный сотрудник, и.о. заведующего лабораторией, специалист в области материаловедения функциональных диэлектрических сегнетоэлектрических и родственных материалов. E-mail: m.palatnikov@ksc.ru.*

Щербина Ольга Борисовна — *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (184209 Мурманская область, Апатиты, Академгородок 26а), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области материаловедения функциональных диэлектрических сегнетоэлектрических и родственных материалов. E-mail: o.shcherbina@ksc.ru.*

Electrophysical properties of ceramic solid solutions $\text{Li}_{0.03}\text{Na}_{0.97}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0.1 - 0.7$) with perovskite structure in the region of antiferro-ferroelectric transition

V. V. Efremov, M. N. Palatnikov, O. B. Shcherbina

The electrophysical properties (dielectric permittivity, dielectric loss tangent, electrical conductivity) of $\text{Li}_{0.03}\text{Na}_{0.97}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0.1 - 0.7$) ferroelectric solid solutions with the perovskite structure were studied. In the temperature range of 290 – 830 K, the investigated solid solutions undergo three phase transitions. The phase transitions are strongly smeared as the tantalum concentration increases. The Curie temperatures are established and it is shown that an increase in the concentration of tantalum leads to a decrease in this temperature. The values of the static electrical conductivity of ferroelectric solid solutions $\text{Li}_{0.03}\text{Na}_{0.97}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0.1 - 0.7$) and the activation enthalpies of charge carriers are determined.

Keywords: ferroelectrics, sodium niobate, solid solutions, phase transitions, impedance spectroscopy

***Efremov Vadim** — Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” Science Centre of Russian Academy of Sciences (184209 Murmansk region, Apatity, “Academic town”, 26a), PhD (Engineering), senior researcher, specialist in materials science of functional dielectric ferroelectric and related materials. E-mail: v.efremov@ksc.ru.*

***Palatnikov Mikhail** — Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” Science Centre of Russian Academy of Sciences (184209 Murmansk region, Apatity, “Academic town”, 26a), PhD (Engineering), chief researcher, head of Laboratory, specialist in materials science of functional dielectric ferroelectric and related materials. E-mail: m.palatnikov@ksc.ru.*

***Shcherbina Olga** — Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” Science Centre of Russian Academy of Sciences (184209 Murmansk region, Apatity, “Academic town”, 26a), Dr Sci. (Engineering), senior researcher, specialist in materials science of functional dielectric ferroelectric and related materials. E-mail: o.shcherbina@ksc.ru.*