

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 5

ТВЕРЬ 2013

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики
Тверского государственного технического университета

А.Н. Болотов

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо-
и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики
ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной
техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики
Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора,
ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и
наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией
В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. –
440 с.

ISBN 978-5-7609-0877-3

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ
ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и
экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области
изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и
наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник
предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей
вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической
физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0877-3

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2013

© Тверской государственный
университет, 2013

УДК 546.34.882.4 535.361

**СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА
 $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$, СИНТЕЗИРОВАННОГО ПРИ АТМОСФЕРНОМ И
ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ**

М.Н. Палатников, В.В. Ефремов, О.В. Макарова, Н.В. Сидоров
ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН»
184209, Апатиты, Академгородок, 26а
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

Аннотация: Исследованы структурные и электрофизические характеристики твердого раствора (ТР) $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$. Синтез ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ при высоком давлении позволяет достигать более высокой степени упорядочения структуры. При этом возрастает величина диэлектрической проницаемости и ионной проводимости с одновременным уменьшением энтальпии активации ионного транспорта по сравнению с твердым раствором $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$, полученным по обычной керамической технологии.

Ключевые слова: сегнетоэлектрические твердые растворы, термобарический синтез, обычная керамическая технология, комбинационное рассеяние света, диаграммы адмитанса, структурное упорядочение, ионная проводимость, энтальпия активации.

Сегнетоэлектрические (СЭ) ТР на основе ниобата натрия обладают относительно низкой плотностью, высокими значениями скорости звука и пьезоэлектрических характеристик [1,2]. Существует ряд работ, посвященных исследованиям СЭТР $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ [2–6]. Структура отдельных фаз и свойства СЭТР $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ зависят от микрооднородности и степени структурного упорядочения, о чем свидетельствует их чувствительность к условиям получения образцов. Исследования физических свойств керамических сегнетоэлектриков сопровождаются разработкой новых способов получения керамик. Одним из перспективных методов керамической технологии является термобарический синтез. В работе, на примере СЭ ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ со структурой перовскита, показано влияние термобарической обработки на структуру и электрофизические свойства исследуемых материалов.

Синтез керамических СЭ ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ осуществлялся по двум технологиям: синтез при атмосферном давлении (по обычной керамической технологии) и термобарический синтез при высоком давлении. Синтез под высоким давлением осуществлялся на прессовой установке ДО 138А. Синтез образцов производился под давлением $P=6$ ГПа и температуре $T=1400$ и $1800K$ [6-8]. Рентгенодифракционные

исследования проводились на дифрактометрах ДРОН-3 и Rigaku D/Max-B с графитовым монохроматором на дифрагированном пучке.

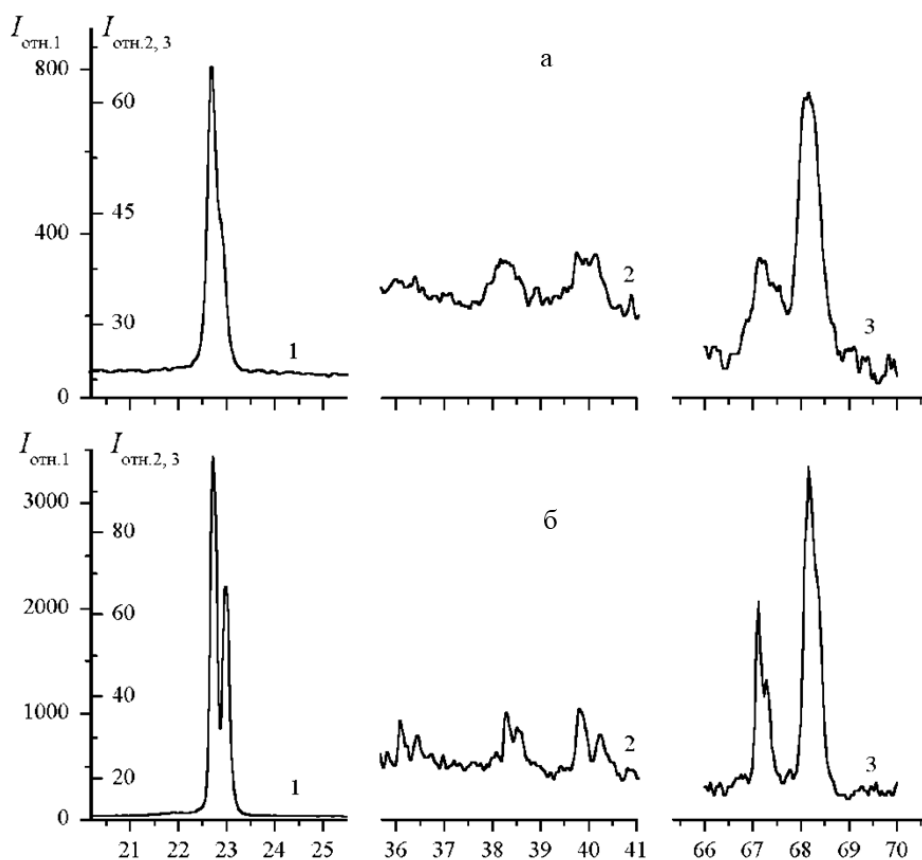


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм ТР высокого давления $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ при температуре синтеза 1400K (а) и при 1800K (б).

Регистрация спектров комбинационного рассеяния света осуществлялась на спектрографе Т64000 производства HoribaJobinYvon. Для изучения диэлектрических свойств и проводимости исследована дисперсия комплексного адмитанса СЭ ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ в диапазоне частот $25-10^6$ Гц в режиме ступенчатого нагрева [9]. СЭ ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ характеризуются наличием ряда фазовых переходов, которые обусловлены различным типом искажений кристаллической решетки [3,6]. Структура керамики $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ высокого давления зависит от температуры синтеза. Линии рентгеновского дифракционного спектра образцов $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$, синтезированных при 1400K размыты (см. рис. 1 а), что указывает на наличие существенных внутренних напряжений, создаваемых при синтезе в условиях высокого давления, и малый размер областей когерентного рассеяния. При температуре синтеза 1800K происходит процесс рекристаллизации, приводящий к отжигу напряжений и

увеличению областей когерентного рассеяния. В результате линии рентгеновского дифракционного спектра становятся узкими и хорошо разрешаются (см. рис. 1 б). Исследования показали, что ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$, синтезированный при высоком давлении, кристаллизуется в основном в ромбическую структуру (P фаза, характеризуемая моноклинным искажением приведенной перовскитной ячейки ($Pbcm$)). Кроме того, наблюдается примесь ромбической фазы P_1 ($Pc2_1b$) с ромбическим искажением приведенной ячейки. Фазовый состав образцов ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ прокаленных до температур $\sim 1150K$ не изменяется. Однако при температурах выше $1150K$ появляется Rh - фаза, имеющая ромбоэдрическую структуру ($R3c$). При температуре выше $1200K$ система полностью переходит в ромбоэдрическую $R3c$ структуру. Этот переход является необратимым и Rh - фаза сохраняется как при закалке, так и при медленном охлаждении образцов от температуры $1200K$ [7,8]. СЭТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$, полученный по обычной керамической технологии имеет ромбоэдрическую структуру (Rh - фаза) без примеси ромбических фаз [6].

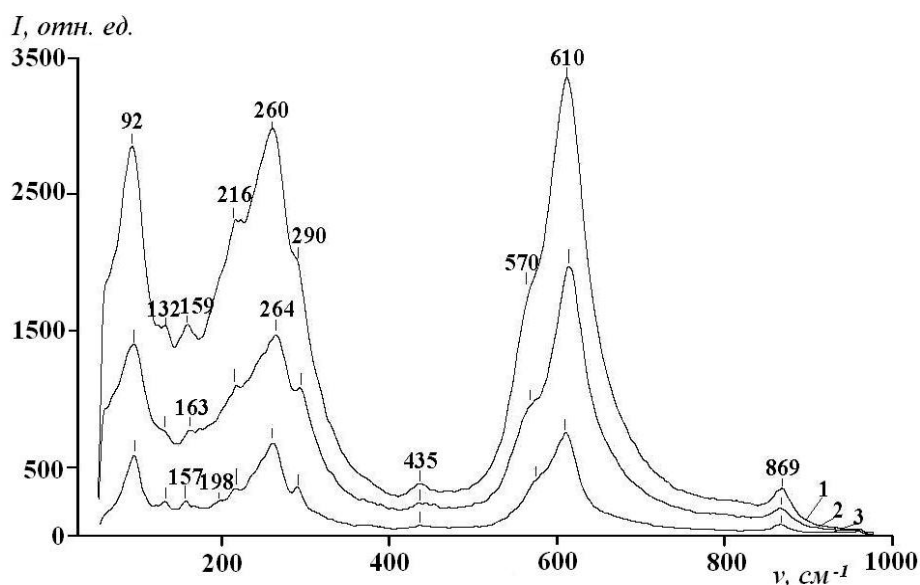


Рис. 2. Спектры КРС $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$: 1 – синтез при нормальном давлении ($T_c = 1250^\circ C$), 2 – синтез при высоком давлении ($T_c = 1800K$), 3 – синтез при высоком давлении ($T_c = 1400K$).

Вероятно, образование ромбических фаз P и P_1 в ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ высокого давления связано с более высоким локальным упорядочением и однородностью распределения катионов Li^+ и Na^+ в A -подрешетке. По измеренным межплоскостным расстояниям исследуемых P - и Rh -фаз СЭ ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ высокого давления определены средние параметры

приведенной ячейки и угол ромбоэдрического искажения для *Rh*-фазы (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Средние параметры приведенной ячейки СЭ ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ высокого давления.

Ромбическая <i>P</i> , Å	Ромбоэдрическая <i>Rh</i> , Å	Угол ромбоэдрического искажения для <i>Rh</i> -фазы, град
3,897	3,902	89,1

На рис. 2 приведены спектры КРС СЭ ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$, синтезированных при нормальном и высоком давлениях.

В спектрах КРС $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ присутствуют четыре группы линий, соответствующие фундаментальным колебаниям структурных единиц СЭ ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$: линия 92 см^{-1} отвечает либрациям кислородных октаэдров как целого, линии в области $120\text{--}170\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям катионов Li^+ и Na^+ в кубооктаэдрах, в области $200\text{--}300\text{ см}^{-1}$ располагаются линии, отвечающие колебаниям катионов Nb^{5+} в октаэдрах, а в области $400\text{--}950\text{ см}^{-1}$ располагаются линии колебания кислородного каркаса структуры, причем в области $800\text{--}950\text{ см}^{-1}$ находится линия валентных мостиковых колебаний атомов кислорода в мостике $Nb\text{--}O\text{--}Nb$. Заметно, что относительные интенсивности отдельных линий в спектре КРС при изменении условий синтеза меняются (см. рис. 2). При этом частоты линий остаются постоянными, что свидетельствует о том, что длины связей между ионами в структуре не изменяются. Как известно, полносимметричные колебания вызывают наибольшие изменения поляризуемости элементарной ячейки и наиболее интенсивны в спектрах КРС [10]. Поэтому можно предположить, что наиболее интенсивные линии в спектрах исследованных нами ТР соответствуют полносимметричным колебаниям. Ширина некоторых линий спектра КРС СЭ ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$, синтезированного при нормальном давлении, больше в сравнении с шириной линий спектра СЭ ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$, синтезированных при высоком давлении. Так, ширина линии 570 см^{-1} , отвечающей дважды вырожденным колебаниям кислородных октаэдров, во всех трех образцах ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ одинакова, в то время как ширина линии 610 см^{-1} , отвечающей полносимметричным колебаниям кислородных октаэдров, заметно меньше для образцов, синтезированных при высоких давлениях (см. Таблицу 2). Значительное уменьшение ширины наблюдается, также для линий 91 см^{-1} , 290 см^{-1} , 869 см^{-1} , что свидетельствует о большем локальном упорядочении кислородных октаэдров в СЭ ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ высокого давления. Данные спектроскопии КРС подтверждают более

высокую степень упорядочения структуры в ромбической R -фазе СЭ ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$, синтезированного при высоком давлении.

Таблица 2. Значение частот и ширин линий в спектрах КРС керамических образцов СЭ ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$, синтезированных при нормальном и высоком давлениях.

$Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ нормальное давление, $T_c = 1150^\circ C$		$Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ высокое давление, $T_c = 1500^\circ C$		$Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ высокое давление, $T_c = 1100^\circ C$	
Частота, $см^{-1}$	Ширина линии, $см^{-1}$	Частота, $см^{-1}$	Ширина линии, $см^{-1}$	Частота, $см^{-1}$	Ширина линии, $см^{-1}$
91	50	92	45	95	29
132	23	132	20	132	21
159	35	163	63	157	43
216	87	216	69	216	69
260	36	264	36	264	34
290	89	290	55	290	12
435	20	435	16	435	34
570	30	570	30	570	30
610	67	610	57	610	40
869	30	869	29	869	19

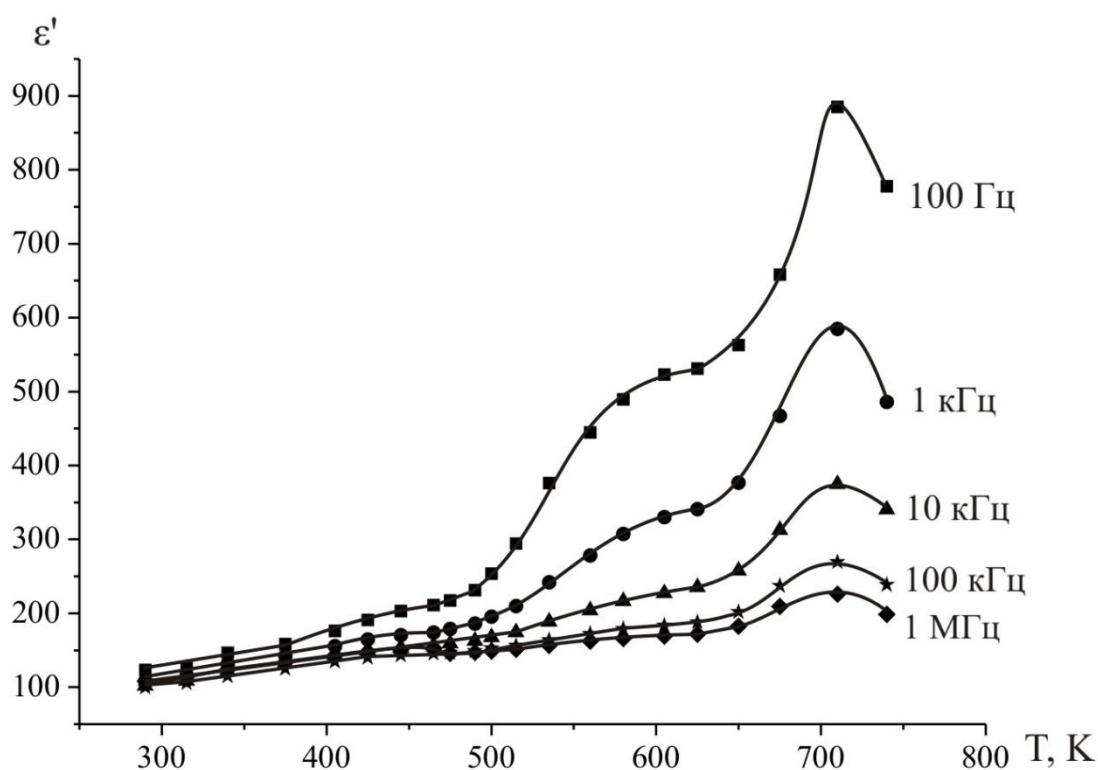


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости СЭ ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$, синтезированного при нормальном давлении.

На рис. 3 и 4 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости СЭ ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$, синтезированных при нормальном и высоком давлении. Исследованные образцы в области температур $\sim 700K$ претерпевают СЭ ФП, что подтверждается данными работ [6,7]. Различие способов синтеза оказывают существенное влияние на диэлектрические свойства СЭ ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$. Образец, синтезированный в условиях высокого давления, имеет более высокую диэлектрическую проницаемость во всем температурном диапазоне измерений и рост величины диэлектрической проницаемости происходит заметно быстрее с увеличением температуры. По всей видимости, это может быть обусловлено тем, что данный образец обладает более высокой проводимостью.

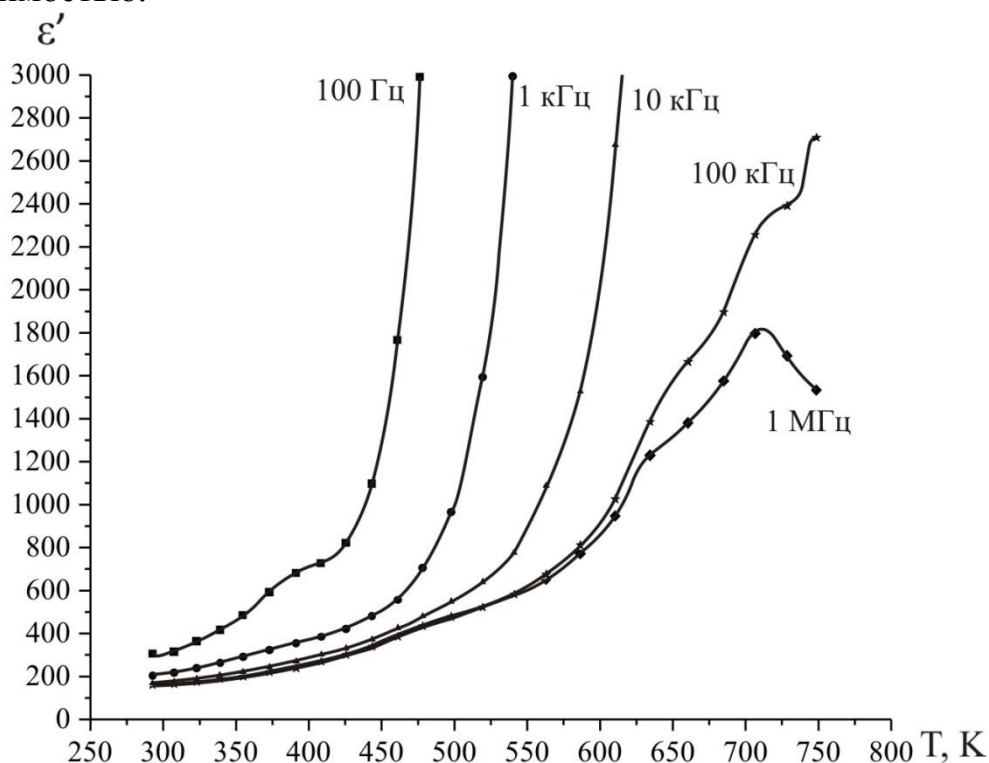


Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости СЭ ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$, синтезированного при высоком давлении.

Температурные зависимости проводимости на различных частотах СЭ ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$, синтезированных при нормальном и высоком давлении, изображены на рис. 5 и 6. Из приведенных данных видно, что температурные зависимости проводимости носят сложный характер, что обусловлено вкладом в проводимость различных физико-химических процессов.

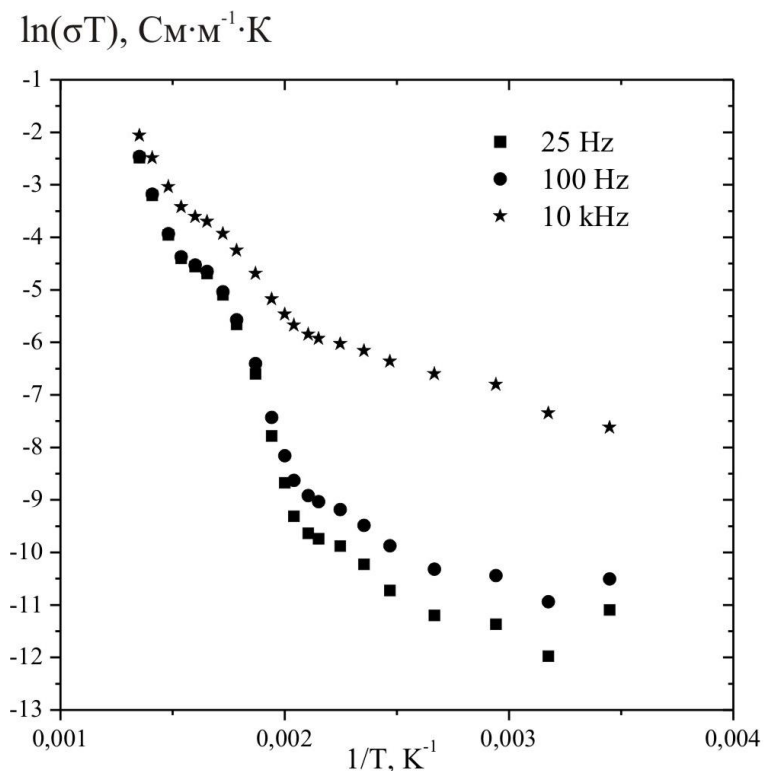


Рис. 5. Температурные зависимости проводимости СЭ ТР $\text{Li}_{0,125}\text{Na}_{0,875}\text{NbO}_3$, синтезированного при нормальном давлении.

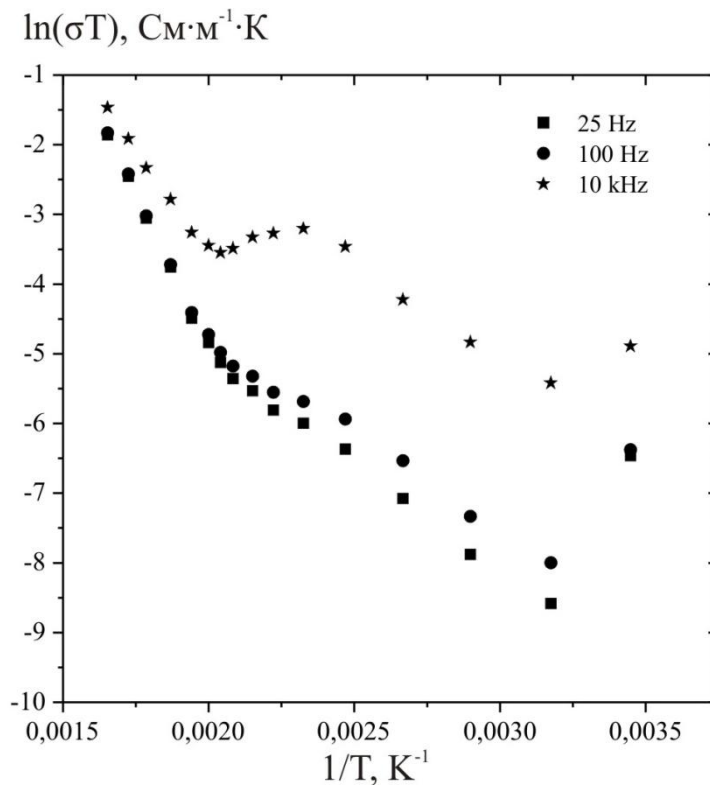


Рис. 6. Температурные зависимости проводимости СЭ ТР $\text{Li}_{0,125}\text{Na}_{0,875}\text{NbO}_3$, синтезированного при высоком давлении.

Для того чтобы выделить вклад, связанный только с проводимостью объема образца, и отбросить вклад, например, поляризационных эффектов, были изучены диаграммы комплексного адмиттанса. На основе исследования диаграмм комплексного адмиттанса при различных температурах были установлены величины статической удельной проводимости объема образца в пределе $\omega \rightarrow 0$ и построены температурные зависимости статической удельной проводимости, представленные на рис. 7 и 8. Вид температурных зависимостей статической удельной проводимости $\sigma_{sv}(T)$ объема образца удовлетворяет закону Аррениуса.

Как отмечалось авторами [7,8,11], ионная проводимость в керамических СЭ ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ со структурой перовскита осуществляется ионами Li , так как геометрические условия для ионного транспорта наиболее благоприятны для А-катионов малого радиуса. Синтез в условиях высокого давления, как отмечалось выше, приводит к образованию ромбической Р-фазы связанной с более высоким упорядочением структуры СЭ ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$. В этом случае более вероятно такое упорядочение катионов в А-подрешетке, при котором в особой концентрационной точке $x_i = 0,125$ ($Li / Na = 1/7$) СЭ ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ позиции ионов лития в кубооктаэдрических пустотах AO_{12} , свободные от натрия, выстраиваются в каналы [6,11]. Это приводит к более высокой объемной проводимости по иону лития СЭ ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$, синтезированных при высоком давлении, чем СЭ ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$, синтезированных при нормальном давлении (см. рис. 7 и 8). Из сравнения зависимостей $\sigma_{sv}(T)$ видно, что СЭ ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$, синтезированный при высоком давлении, действительно обладает более высокой объемной проводимостью и имеет более низкие энтальпии активации. Таким образом, синтез в условиях высоких давлений и температур позволяет достигать более высокой степени композиционного упорядочения в особых концентрационных точках СЭ ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$.

Синтез СЭ ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ при высоком давлении позволяет достигать более высокой степени упорядочения структуры и композиционной микрооднородности, что приводит к существенному изменению свойств по сравнению с СЭ ТР $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$, полученным по обычной керамической технологии. При этом существенно возрастает величина диэлектрической проницаемости и объемной ионной проводимости с одновременным уменьшением энтальпии активации ионного транспорта.

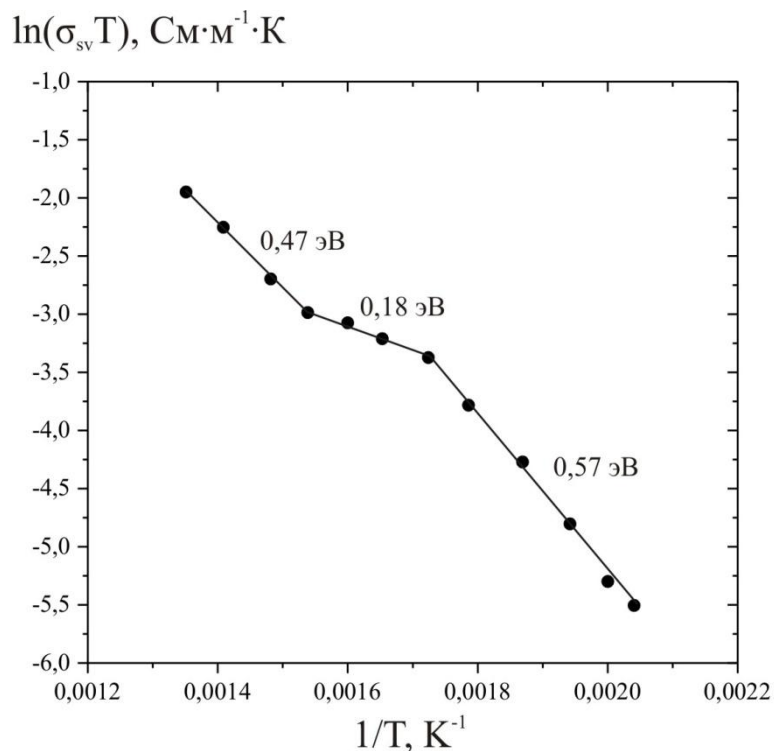


Рис. 7. Температурная зависимость удельной статической проводимости СЭ ТР $\text{Li}_{0,125}\text{Na}_{0,875}\text{NbO}_3$ со структурой перовскита синтезированного при нормальном давлении.

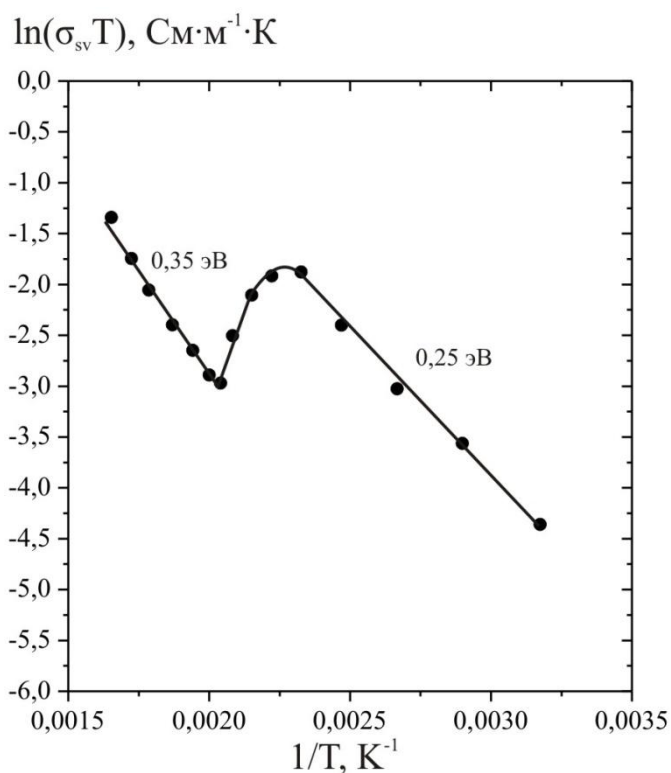


Рис. 8. Температурная зависимость удельной статической проводимости СЭ ТР $\text{Li}_{0,125}\text{Na}_{0,875}\text{NbO}_3$ со структурой перовскита синтезированного при высоком давлении.

Библиографический список:

1. **Веневцев, Ю.Н.** Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария / Ю.Н. Веневцев, Е.Д. Политова, С.А. Иванов. – М. Химия, 1965. – 255 с.
2. **Hardiman, B.** Hot pressing of sodium lithium niobate ceramic with perovskite-type structures / B.Hardiman, R.M. Henson, C.P. Peeves, R.R. Zeyfand // *Ferroelectrics*. – 1976. – V. 12. – I. 1. – P.157-159.
3. **Резниченко, Л.А.** Исследование морфотропных областей в системе твердых растворов $NaNbO_3 - LiNbO_3$ / Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина // *Известия АН СССР, серия физическая*. – 1975. – Т. 39. – № 5. – С. 1118-1121.
4. **Резниченко, Л.А.** Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства твердых растворов на основе ниобата натрия / Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская и др. // *Неорганические материалы*. – 2001. – Т. 39. – № 2. – С. 187-199.
5. **Палатников, М.Н.** Механизмы твердофазного взаимодействия при образовании твердых растворов $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ со структурой перовскита в системе $Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - Nb_2O_3 - Ta_2O_5$ / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.В. Ефремов // *Труды Всероссийской научной конференции «Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов».* Апатиты, (8 – 11 апреля 2008). – С. 67-72.
6. **Палатников, М.Н.** Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала // М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.Т. Калинин. – СПб: Наука, 2002. – 304 с.
7. **Палатников, М.Н.** Синтез, фазовые состояния и электрофизические свойства твердых растворов высокого давления $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.В. Ефремов и др. // *Неорганические материалы*. – 2008. – Т. 44. – № 11. – С. 1375-1379.
8. **Радюш, Ю.В.** Структурные фазовые переходы в твердых растворах $Li_xNa_{1-x}NbO_3$, синтезированных при высоких давлениях / Ю.В. Радюш, Н.М. Олехнович, Н.П. Вышатко и др. // *Неорганические материалы*. – 2004. – Т. 40. – № 9. – С. 1110-1114.
9. **Tsai, Y.-T.** Nonlinear least-squares analyses of complex impedance and admittance data for solid electrolytes / Y.-T. Tsai, D.H. Whitmore // *Solid State Ionics*. – 1982. – V. 7. – P. 129-139.
10. **Сидоров, Н.В.** Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин. – М.: Наука, 2003. – 255 с.
11. **Палатников, М.Н.** Позисторный эффект в сегнетоэлектрических твердых растворах $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ / М.Н. Палатников, И.П. Раевский, Н.В. Сидоров и др. // *Неорганические материалы*. – 2007. – Т. 43. – № 3. – С. 330-335.