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

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

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

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

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

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

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров 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 общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

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

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственнй университет, 2019

УДК537.9, 537.312.6, 542.86, 544.032.4

Оригинальная статья

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМИЧЕСКОГО И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ

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

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И. В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального
исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»
184029, Россия, Мурманская область, Апатиты, Академгородок, 26 а
efremov@chemy.kolasc.net.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.129

Аннотация: Методами зондовой микроскопии исследована микроструктура керамического танталата лития $LiTaO_3$, полученного на основе мелкодисперсного микрокристаллического монофазного порошка. В работе проведено сравнительное исследование дисперсии комплексного импеданса $Z^*(\omega)$ керамического танталата лития $LiTaO_3$ и кристаллического образца неполярного среза X – ориентации, выращенного по методу Чохральского. По измеренным Z и φ определялись действительная и мнимая составляющие комплексных диэлектрической проницаемости и импеданса (адмиттанса).

Ключевые слова: танталат лития, керамика, микроструктура, импеданс-спектроскопия, электропроводность.

1. Введение

Танталат лития (ТЛ) – перспективный электрооптический материал с превосходными сегнетоэлектрическими, пьезоэлектрическими и пироэлектрическими свойствами является предметом постоянных исследований [1-6]. Он находит применение в виде функциональной керамики в акустоэлектронных, электрооптических, акустооптических и нелинейно-оптических устройствах [4-6]. Изучению монокристаллов ТЛ, в частности, это относится к природе и механизмам электрической проводимости, уделялось гораздо больше внимания, чем керамического ТЛ [4]. Тем не менее, информация об электрической проводимости кристаллов ТЛ противоречива. Известно, что в целом она ведет себя подобно проводимости изоморфных кристаллов ниобата лития [4, 7-9].

Целью настоящей работы является проведение в широком интервале температур (300–900 К) сравнительных исследований диэлектрических свойств и проводимости керамики и кристалла ТЛ конгруэнтного состава.

2. Экспериментальная часть

Для проведения экспериментов использовали образцы ТЛ с составом, близким к составу конгруэнтного плавления. Кристаллический образец вырезали из були, выращенной по методу Чохральского. Для исключения влияния релаксации доменных границ на результаты

высокотемпературных измерений (что неизбежно для образцов Z – ориентации) для исследований использованы образцы неполярного среза X – ориентации. Размер ориентированных образцов составлял $6 \times 6 \times 0,7$ мм. Керамический образец был приготовлен по традиционной керамической технологии при температуре 1300°C и времени спекания 3 часа из монофазного микрокристаллического порошка ($S_{red} = 2,46 \text{ м}^2/\text{г}$) ТЛ с мольным отношением $[Li]/[Ta] = 1,01$, синтезированного жидкофазным методом в соответствии с технологической схемой, подробно описанной в работе [10]. Микроструктура керамического образца ТЛ изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM LEO 420. Исследования электрофизических характеристик образцов ТЛ в интервале температур $300\text{--}900 \text{ К}$ выполняли методом импеданс-спектроскопии в диапазоне частот $1 \text{ Гц} - 10 \text{ МГц}$ с помощью измерителя импеданса Solartron 1260. На поверхности образцов методом магнетронного распыления наносили Pt-электроды.

3. Результаты и обсуждение

Микроструктура керамического LiTaO_3 , исследованная с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 420 и программы ScanMaster для анализа и математической обработки изображений показана на рис. 1 а, б. Было установлено, что керамический образец достаточно однороден, его микроструктура состоит в основном из зерен от 1,5 до 10 мкм.

Рис. 1. Микроструктура керамического образца ТЛ (а); дифференциальная кривая распределения частиц по размерам (б).

Из диаграмм импеданса установлено, что в интервале частот $1 \text{ Гц} - 10 \text{ МГц}$ обнаруживается единственный релаксационный процесс, соответствующий релаксации по Дебаю. Для каждого образца во всем исследованном температурном диапазоне диаграммы импеданса качественно подобны (см. рис. 2). Установлено, что увеличение температуры приводит к уменьшению величины импеданса.

Рис. 2. Диаграммы комплексного импеданса керамического ТЛ, полученные при:
а – 565 К, б – 705 К и кристалла ТЛ X – ориентации, полученные при: в – 580 К,
г – 755 К. Частоты измерительного поля указаны в Гц.

При экстраполяции дуги полуокружностей до пересечения с осью абсцисс, были определены значения сопротивлений. Частоту ω_{max} , соответствующую максимуму на дугах окружностей, связано с наиболее вероятным временем релаксации τ соотношением $\omega_{max}\tau=1$. В результате анализа диаграммы комплексного импеданса (в приближении $\omega \rightarrow 0$), были определены значения удельной статической проводимости во всём исследованном диапазоне температур для каждого образца.

Температурные зависимости удельной статической проводимости $\sigma_{sv}(T)$ представлены на рис. 3. Как видно из рис. 3, зависимость $\sigma_{sv}(T)$ удовлетворяет закону Аррениуса (1) не во всем температурном диапазоне, а лишь в высокотемпературной области и имеет монотонный вид

$$\sigma T = A_0 \exp\left(-\frac{H_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где A_0 – предэкспоненциальный множитель, H_a – энтальпии активации носителей заряда, k – постоянная Больцмана, T – температура, σ – удельная статическая проводимость.

Рис. 3. Температурная зависимость статической удельной проводимости объема: 1 – керамического образца ТЛ, 2 – монокристалла ТЛ X – ориентации.

При меньших температурах наблюдаются отклонения от закона Аррениуса (см. рис. 3). По температурным зависимостям удельных статических проводимостей были определены энтальпии активации носителей заряда, значения которых показаны на рис. 3. Как у керамического, так и у монокристаллического ТЛ обнаруживается

аномалия в виде излома прямой с изменением величины энтальпии активации носителей заряда. Температуры ($T = 627$ К для керамического, и $T = 630$ К для монокристаллического образцов), при которых наблюдается изломы, достаточно близки.

Значение $H_a \geq 1$ эВ свойственно собственной ионной проводимости объема образца и подобный результат отмечался многими авторами [11, 12]. Величина H_a зависит, как правило, от стехиометрии состава и ориентации образца и лежит в диапазоне 1,0–1,6 эВ. Однако, энтальпия активации керамического ТЛ при $T > 627$ К имеет крайне низкое значение $H_a = 0,49$ эВ, а после аномалии при $T < 627$ К принимает значение существенно выше – $H_a = 1,68$ эВ. Эта температурная аномалия проводимости, сопровождающаяся столь радикальным уменьшением энтальпии активации, по-видимому, связана с изменением характера проводимости от объемной к поверхностной по границам зерен. С монокристаллическим ТЛ подобной картины не наблюдается, для него величина энтальпии активации что до, что после аномалии $H_a \geq 1,0$ эВ.

При сравнении температурных зависимостей удельной статической проводимости керамического и монокристаллического образцов $LiTaO_3$ (см. рис. 3), видно, что проводимость керамического $LiTaO_3$ существенно выше монокристаллического во всей области исследованных температур. Керамический ТЛ – поликристалл, обладающий огромным числом зерён и, соответственно, имеющий развитую систему межзеренных границ (см. рис. 1), которые являются не чем иным как макроскопическими дефектами кристаллической структуры. За счет большего числа микродефектов на межзеренных границах (в частности вакансий, дислокаций) в сравнении с более совершенным монокристаллом $LiTaO_3$, поликристаллический керамический образец имеет более высокую электропроводность.

На температурной зависимости реальной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ (см. рис. 4 а) керамического ТЛ при $T \sim 645$ К обнаруживается аномалия в виде максимума, ярко выраженная на более низких частотах. С увеличением частоты максимум в область более высоких температур не смещается. Для монокристаллического образца ТЛ на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости в окрестности ~ 650 – 750 К на низких частотах видна горбообразная аномалия (см. рис. 4 б). Увеличение частоты приводит к ее сдвигу в область более высоких температур и постепенному исчезновению. Слабая выраженность аномалии для монокристаллического ТЛ связана с тем, что образец X – ориентирован.

Рис. 4. Температурная зависимость реальной части диэлектрической проницаемости: а – керамического ТЛ, б – монокристаллического ТЛ X – ориентации на фиксированных частотах.

В области комнатной температуры у керамического СЭ ТЛ наблюдаются anomalously высокие значения реальной части диэлектрической проницаемости, которая по мере роста температуры снижается. По всей видимости, данный эффект связан с наличием в керамическом образце адсорбированной воды.

Зависимости $\sigma_{sv}(T)$ и $\epsilon'(T)$ для исследуемых образцов LiTaO_3 хорошо коррелируют с учетом некоторых различий в определении температуры аномалий, возможно связанных с методическими погрешностями измерений и погрешностями в обработки данных. Природу аномалии в области температуры $T \approx 630 \text{ K}$ сложно однозначно констатировать. С учетом того, что она так же проявляется на $\sigma_{sv}(T)$ зависимости изменением величины энthalпии активации, вероятнее всего данная аномалия связана с какими-то структурными изменениями. Но в данной температурной области ранее не наблюдались какие-либо структурные фазовые переходы. Для однозначного выяснения природы данной аномалии как у керамического, так и для монокристаллического ТЛ требуется провести комплекс дополнительных исследований.

4. Заключение

Была исследована микроструктура керамического танталата лития LiTaO_3 , приготовленного по традиционной керамической технологии из монофазного монокристаллического порошка ТЛ, синтезированного жидкофазным методом. Методом импеданс спектроскопии в работе проведено сравнительное исследование диэлектрической проницаемости и электропроводности керамического танталата лития LiTaO_3 и кристаллического образца неполярного среза X – ориентации,

выращенного по методу Чохральского. По температурным зависимостям удельных статических проводимостей были определены энтальпии активации носителей заряда исследуемых образцов. Впервые, нами обнаружена аномалия в области $T \approx 630$ К, которая проявилась на температурных зависимостях как диэлектрической проницаемости, так и электропроводности. Данная аномалия наблюдалась как у керамического, так и у монокристаллического ТЛ. Природа аномалии осталось не выясненной, поскольку требуется провести комплекс дополнительных исследований.

Библиографический список:

1. **Lines, M.E.** Principles and application of ferroelectrics and related materials / M.E. Lines, A.M. Glass. – Oxford: Clarendon Press, 1977. – 680 p.
2. **Chen, C.F.** Powder synthesis and hot-pressing of a $LiTaO_3$ ceramic / C.F. Chen, A. Llobet, G.L. Brenneka, et al. // Journal of the American Ceramic Society. – 2012. – V. 95. – I. 9. – P. 2820-2826.
3. **Moulson, A.J.** Electroceramics: materials, properties and applications / A.J. Moulson, J.M. Herbert. – London-New York-Tokyo-Melbourne-Madras: Chapman and Hall, 1990. – 464 p.
4. **Ming, D.** Impedance-spectroscopy analysis of a $LiTaO_3$ -type single crystal / D. Ming, J.M. Reau, J. Ravez, et al. // Journal of Solid State Chemistry. – 1995 –V. 116. – I. 1. – P. 185-192.
5. **Findakly, T.** High-quality $LiTaO_3$ integrated-optical waveguides and devices fabricated by the annealed-proton-exchange technique / T. Findakly, P. Suchoski, F. Leonberger // Optics Letters. – 1988. – V. 13. – I. 9. – P. 797-798.
6. **Länge, K.** Surface acoustic wave biosensors: a review / K. Länge, B.E. Rapp, M. Rapp // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2008. – V. 391. – I. 5. – P. 1509-1519.
7. **Яценко, А.В.** Особенности электрической проводимости кристаллов $LiTaO_3$ и $LiNbO_3$ в области температур 290–450 К / А.В. Яценко, М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров и др. // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – Вып. 5. – С. 932-936.
8. **Yatsenko, A.V.** Electrical properties of $LiTaO_3$ single crystals at 290–450 К / A.V. Yatsenko, M.N. Palatnikov, O.V. Makarova, et al. // Ferroelectrics. – 2015. –V. 477. – I. 1. – P. 47-53.
9. **Palatnikov, M.N.** Anisotropic electrical conductivity and dielectric properties of $LiTaO_3$ crystals in the temperature range 290–900 К / M.N. Palatnikov, V.A. Sandler, A.V. Yatsenko, et al. // Inorganic Materials. – 2015. – V. 51. – I. 7. – P. 685-695.
10. **Маслобоева, С.М.** Получение и исследование микрокристаллических порошков ниобата и танталата лития / С.М. Маслобоева, М.Н. Палатников, Л.Г. Арутюнян и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2016. – Вып. 8. – С. 239-246.
11. **Huanosta, A.** The electrical properties of ferroelectric $LiTaO_3$ and its solid solution / A. Huanosta, A.R. West // Journal of Applied Physics. – 1987. – V. 61. – I. 12. – P. 5386-5391.

12. **Кособоков, МС.** Формирование микро- и нанодоменных структур в ниобате лития и танталате лития после импульсного лазерного нагрева: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 24.06.2016: утв. 12.11.2016 / Кособоков Михаил Сергеевич. – Екатеринбург: Уральский федеральный университет, 2016. – 124 с.

References:

1. **Lines, M.E.** Principles and application of ferroelectrics and related materials / M.E. Lines, A.M. Glass. – Oxford: Clarendon Press, 1977. – 680 p.
2. **Chen, C.F.** Powder synthesis and hot-pressing of a $LiTaO_3$ ceramic / C.F. Chen, A. Llobet, G.L. Brennecka, et al. // Journal of the American Ceramic Society. – 2012. – V. 95. – I. 9. – P. 2820-2826.
3. **Moulson, A.J.** Electroceramics: materials, properties and applications / A.J. Moulson, J.M. Herbert. – London-New York-Tokyo-Melbourne-Madras: Chapman and Hall, 1990. – 464 p.
4. **Ming, D.** Impedance-spectroscopy analysis of a $LiTaO_3$ -type single crystal / D. Ming, J.M. Reau, J. Ravez, et al. // Journal of Solid State Chemistry. – 1995 –V. 116. – I. 1. – P. 185-192.
5. **Findakly, T.** High-quality $LiTaO_3$ integrated-optical waveguides and devices fabricated by the annealed-proton-exchange technique / T. Findakly, P. Suchoski, F. Leonberger // Optics Letters. – 1988. – V. 13. – I. 9. – P. 797-798.
6. **Länge, K.** Surface acoustic wave biosensors: a review / K. Länge, B.E. Rapp, M. Rapp // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2008. – V. 391. – I. 5. – P. 1509-1519.
7. **Yatsenko, A.V.** Specific features of electrical conductivity of $LiTaO_3$ and $LiNbO_3$ crystals in the temperature range of 290–450 K / A.V. Yatsenko, M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov et al. // Physics of the Solid State. – 2015. – V. 57. – I. 8. – P. 1547-1550.
8. **Yatsenko, A.V.** Electrical properties of $LiTaO_3$ single crystals at 290–450 K / A.V. Yatsenko, M.N. Palatnikov, O.V. Makarova, et al. // Ferroelectrics. – 2015. – V. 477. – I. 1. – P. 47-53.
9. **Palatnikov, M.N.** Anisotropic electrical conductivity and dielectric properties of $LiTaO_3$ crystals in the temperature range 290–900 K / M.N. Palatnikov, V.A. Sandler, A.V. Yatsenko, et al. // Inorganic Materials. – 2015. – V. 51. – I. 7. – P. 685-695.
10. **Masloboeva, S.M.** Obtaining and research of microcrystal powders of lithium niobate and tantalate / S.M. Masloboeva, M.N. Palatnikov, L.G. Arutyunyan et al. // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2016. – I. 8. – P. 239-246. (In Russian).
11. **Huanosta, A.** The electrical properties of ferroelectric $LiTaO_3$ and its solid solution / A. Huanosta, A.R. West // Journal of Applied Physics. – 1987. – V. 61. – I. 12. – P. 5386-5391.
12. **Kosobokov, MS.** The formation of micro- and nanodomain structures in lithium niobate and lithium tantalate after pulsed laser heating: diss. ... kand. fiz.-mat. nauk: 01.04.07: zashchishchena 24.06.2016: utv. 12.11.2016 / Kosobokov Mikhail Sergeevich. – Ekaterinburg: Ural'skij federal'nyj universitet, 2016. – 124 p. (In Russian).

**COMPARATIVE STUDY OF ELECTROPHYSICAL CHARACTERISTICS OF CERAMIC
AND MONOCRYSTALLINE LITHIUM TANTALATE**

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

*I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of the Federal Research Centre Kola Science
Centre of the RAS, Apatity, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.129

Abstract: The microstructure of ceramic lithium tantalite $LiTaO_3$, obtained on the basis of finely dispersed microcrystalline monophasic powder, was studied by the probe microscopy. A comparative study of the dispersion of the complex impedance $Z^*(\omega)$ of $LiTaO_3$ and a crystalline sample of a non-polar X – orientation slice, grown by the Czochralski method, was carried out. Using measured Z and φ values, the real and imaginary components of the complex dielectric constant and impedance (admittance) are determined.

Keywords: *lithium tantalate, ceramics, microstructure, impedance spectroscopy, dielectric permittivity, electrical conductivity.*

Ефремов Вадим Викторович – к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

Щербина Ольга Борисовна – к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

Палатников Михаил Николаевич – д.т.н., и.о. главного научного сотрудника с сохранением обязанностей заведующего лаборатории материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

Vadim V. Efremov – Ph. D., Senior Researcher of Materials of Electronic Engineering Laboratory, I.V. Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»

Olga B. Shcherbina – Ph. D., Senior Researcher of Materials of Electronic Engineering Laboratory, I.V. Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»

Mikhail N. Palatnikov – Dr. Sc., Acting as Chief Researcher and as Head of Materials of Electronic Engineering Laboratory, I.V. Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»

Поступила в редакцию/received: 02.09.2019; после рецензирования/revised: 08.10.2019; принята/accepted 10.11.2019.