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**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

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 журнале «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, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 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. Журнал 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, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

УДК 544.015.4; 537.226.4

Оригинальная статья

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ В $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{Ta}_{0,25}\text{Nb}_{0,75}\text{O}_3$, СИНТЕЗИРОВАННОМ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

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»
184209, Россия, Мурманская область, Апатиты, Академгородок, 26а
v.efremov@ksc.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.061

Аннотация: Методом импеданс спектроскопии в области температур 290 – 460 К исследован сегнетоэлектрический твердый раствор $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{Ta}_{0,25}\text{Nb}_{0,75}\text{O}_3$ со структурой перовскита, синтезированный в условиях высокого давления и температуры. Определены значения статических удельных проводимостей, наиболее вероятные времена релаксации в зависимости от температуры, энтальпии активации носителей заряда и реальная часть диэлектрической проницаемости. Обнаружено, что при комнатной температуре $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{Ta}_{0,25}\text{Nb}_{0,75}\text{O}_3$ обладает высокой электропроводностью, близкой к суперионной. Обсуждаются возможные механизмы обнаруженных явлений.

Ключевые слова: твердые растворы, термобарический синтез, импеданс спектроскопия, электропроводность, энтальпия активации носителей заряда.

1. Введение

Исследования физических свойств сегнетоэлектриков (СЭ) сопровождаются развернутым поиском новых материалов, разработкой новых методов получения сегнетоэлектрических кристаллов и керамик, а также поиском различных методов, с помощью которых становится возможным модифицировать свойства уже известных материалов. На данный момент среди известных сегнетоэлектриков важным в практическом отношении является класс соединений со структурой перовскита. Их значение еще более возросло после того, как была показана возможность существования сегнетоэлектрических сложных перовскитов и твердых растворов (ТР) с общей формулой $(\text{A}'_{1-x}\text{A}''_{1-x})(\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y)\text{O}_3$ [1-5]. В этих соединениях, как кислородные октаэдры, так и кубооктаэдрические пустоты могут быть заняты двумя сортами катионов (B', B'') и (A', A'') . Вследствие этого появляется вероятность упорядочения катионов в октаэдрических или кубооктаэдрических положениях решетки [5].

Структурный тип перовскита твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, основанных на ниобате натрия, допускает возможность различных деформаций структуры, что определяет большое количество концентрационных фазовых переходов, а также наличие морфотропных

областей [5–7]. Так, наличие нескольких конкурирующих неустойчивостей делает $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ крайне чувствительными к внешним воздействиям, что приводит к возможности сосуществования нескольких фаз в широком интервале температур. Подобная чувствительность к внешним воздействиям перспективна для применений, поскольку, варьируя условия получения и состав можно изменять их физические свойства.

При условии размещения катионов *A* и *B* по соответствующим подрешеткам, очевидно, можно применить методы рассмотрения процессов позиционного упорядочения катионов. Предполагается, что упорядочение разнотипных атомов в одной подрешетке может происходить в матрице остальных атомов структуры. Для составов соответствующим особым концентрационным точкам x_i и y_i в реальных системах можно предполагать наличие эффектов ближнего и дальнего порядка. Поскольку степень упорядочения структуры, в значительной мере, определяет физические свойства материалов, то особым концентрационным точкам, где степень ближнего и дальнего порядка повышена, могут соответствовать аномалии физических свойств. Так, рассмотрение процессов структурного упорядочения в катионных подрешетках сегнетоэлектрических твердых растворов с общей формулой $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ привело к получению керамических материалов с кросс-эффектами, обладающих, наряду с сегнетоэлектрическими, суперионными и полупроводниковыми свойствами [5, 8].

В этом отношении перспективным является синтез при высоких давлениях (ВД) и температурах так как, согласно литературным источникам [6, 9–12], он позволяет повысить степень микрооднородности и увеличить диапазон взаимной растворимости компонентов в ограниченно растворимых твердых растворах $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$. Кроме того, имеются данные [9, 10], что термобарический синтез приводит к повышению степени структурного порядка, что изменяет характер упорядочения структурных единиц. Вследствие этого твердые растворы способны приобрести принципиально новые свойства, например, суперионную проводимость, согласно [5, 8, 10, 13]. Эти эффекты могут быть использованы при разработке новых функциональных материалов.

2. Экспериментальная часть

Для получения СЭ ТР использовали пентаоксиды Nb_2O_5 , Ta_2O_5 и карбонаты Li_2CO_3 , Na_2CO_3 квалификации «ос.ч.». Синтез керамического СЭ ТР $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_{0,25}Nb_{0,75}O_3$ осуществлялся последовательно в два этапа. На первом этапе осуществляли синтез при атмосферном давлении (по обычной керамической технологии). После сушки в муфельной печи

исходные компоненты смешивали в необходимой пропорции с помощью шаровой мельницы КМ–1 в течение двух часов для однородного распределения компонентов. Далее, из реакционной смеси прессовались таблетки и осуществлялся предварительный синтез керамик в течении двух часов при температуре ~ 1320 К. На втором этапе использовался аппарат высокого давления (АВД) ДО–138А, развивающей усилие до 5000 кН. Внутри АВД помещалась таблетка из шихты, прошедшей предварительный синтез при нормальном давлении. Синтез образцов производился под давлением $P = 6$ ГПа и температуре $T = 1800$ К, в течении 3 минут. По результатам рентгенофазового анализа, полученные образцы, СЭ ТР $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_{0,25}Nb_{0,75}O_3$ являлись однофазными. Анализ проводился на дифрактометре ДРОН–2 со скоростью движения счетчика $2 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ (CuK_{α} –излучение, графитовый монохроматор), для идентификации фаз использовали базы данных ICDD (PDF 4, release 2020) [14, 15].

Диэлектрические свойства и проводимость исследовались с помощью импеданс спектроскопии. Электроды на плоскопараллельных шлифованных поверхностях образца создавались путем магнетронного напыления тонкого слоя платины. Образец с нанесенными электродами можно рассматривать как плоский конденсатор. Измерения комплексного импеданса $Z^*(\omega)$ осуществляли с помощью импеданс метра Solartron–1260 в диапазоне частот $1 - 10^7$ Гц в режиме ступенчатого нагрева. Температурные исследования проводились в диапазоне температур $290 - 460$ К. Используемый метод обработки данных позволяет корректно рассчитать значения статической удельной проводимости и разделять вклады различных физико-химических процессов в измеряемые параметры [16, 17].

СЭ ТР $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_{0,25}Nb_{0,75}O_3$ со структурой перовскита подвергался трем непрерывным термоциклам измерений: нагрев – охлаждение. По измеренным Z и φ строились $Z''Z'$ –диаграммы и рассчитывались комплексные значения диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\omega)$, которая, как известно, связана с $Z^*(\omega)$ известным соотношением:

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

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

3. Результаты и их обсуждение

$Z''Z'$ –диаграммы для СЭ ТР $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_{0,25}Nb_{0,75}O_3$ со структурой

перовскита во всем исследованном температурном диапазоне качественно подобны. На комплексных диаграммах импеданса обнаруживается единственный релаксационный процесс Дебаевского типа (см. рис. 1) в виде дуги полуокружности, центр которой лежит ниже оси абсцисс, что говорит об отклонении от идеального Дебаевского поведения. Такой вид диаграмм свойственен ионным проводникам согласно [6, 9, 13, 16]. По мере увеличения температуры полуокружности сжимаются к началу координат (см. рис. 1), что свидетельствует о постепенном увеличении электропроводности, а частотные максимумы смещаются в область низких частот.

Рис. 1. Диаграммы комплексного импеданса $Z^*(\omega)$ СЭ ТР $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_{0,25}Nb_{0,75}O_3$ со структурой перовскита, полученные при: 1 – 294 К, 2 – 358 К, 3 – 460 К. Частоты приведены на графике в Гц.

Анализ диаграмм импеданса, в рамках теории электрических цепей, показал, что экспериментальные зависимости $Z^*(\omega)$ хорошо аппроксимируются эквивалентной схемой содержащей параллельно включенное сопротивление R и элемент постоянной фазы $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ CPE (см. рис. 2).

Рис. 2. Эквивалентная схема замещения.

Реальная и мнимая компонента полного импеданса для такой эквивалентной схемы имеет вид:

$$Z' = \frac{R \left[1 + (\omega CR)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]}{1 + 2(\omega CR)^n \cos\frac{n\pi}{2} + (\omega CR)^{2n}}, \quad (2)$$

$$Z'' = \frac{R(\omega CR)^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{1 + 2(\omega CR)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + (\omega CR)^{2n}}, \quad (3)$$

где R и C – сопротивление и емкость эквивалентной схемы аппроксимирующей диаграмму импеданса, ω – циклическая частота, n – параметр распределения. Использование в эквивалентной схеме элемента постоянной фазы CPE вместо конденсатора необходимо для достижения наилучшего согласия между расчетными и экспериментальными зависимостями. При экстраполяции дуги полуокружностей до пересечения с осью абсцисс, были определены значения сопротивлений, а значения емкостей – из уравнения $\omega_{max}RC = 1$. Частоту ω_{max} , соответствующую максимуму на дугах окружностей, связывают с наиболее вероятным временем релаксации соотношением $\omega_{max}\tau = 1$.

Результатом решений данных уравнений являлось определение наиболее точных параметров эквивалентных схем: R , C , ω_{max} и n . Достигалось это путём сопоставления расчётной кривой с экспериментальной. Минимальная погрешность в расхождении расчётной кривой с экспериментальной и являлось решением (см. рис. 3).

Рис. 3. Диаграмма комплексного импеданса $Z^*(\omega)$ СЭ ТР $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_{0,25}Nb_{0,75}O_3$ содержащая экспериментальные и расчетные данные для $T = 538$ К.

В результате анализа диаграмм комплексного импеданса, были определены значения удельной статической проводимости во всём исследованном диапазоне температур. Температурные зависимости удельной статической проводимости представлены на рис. 4. Зависимость $\sigma_{sv}(T)$ (см. рис. 4) имеет линейный характер и удовлетворяет закону Аррениуса

$$\sigma_{sv}T = A_0 \exp\left(-\frac{H_a}{kT}\right), \quad (4)$$

где A_0 – предэкспоненциальный множитель, H_a – энтальпии активации

носителей заряда, k – постоянная Больцмана, T – температура. В выражении (4) величина удельной статической проводимости умножена на температуру для того, чтобы сделать предэкспоненциальный множитель температурно-независимой константой.

Кроме того, анализ данных статической проводимости СЭ ТР $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_{0,25}Nb_{0,75}O_3$ со структурой перовскита при различных температурах позволил установить энтальпию активации носителей заряда (4) (указана на рис. 4). Величина энтальпии активации имеет малую величину $H_a \sim 0,1$ эВ.

Рис. 4. Температурная зависимость статической удельной проводимости керамического СЭ ТР $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_{0,25}Nb_{0,75}O_3$.

Также были определены значения наиболее вероятных времён релаксации τ по диаграммам комплексного импеданса. Температурная зависимость $\tau(T)$ приведена на рис. 5. Как видно из рис. 5 для температурной зависимости времени релаксации $\tau(T)$ закон Аррениуса выполняется во всём исследованном температурном интервале:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{H_m}{kT}\right), \quad (5)$$

где, τ_0 – предэкспоненциальный множитель, близкий к значению периода тепловых колебаний ионов, H_m – транспортная энтальпия.

Несмотря на аналогию температурных зависимостей проводимости и времени релаксации, значения энтальпии активации в формулах (4) и (5) различны, так как они описывают разные процессы [16, 17]. Температурная зависимость концентрации определяется энтальпией образования дефекта по Френкелю, тогда как аналогичная зависимость

подвижности – энтальпией перескока иона из занятого узла в вакансию. Иначе говоря, высоты потенциальных барьеров, разделяющих занятый узел и межузельную позицию, а также занятый узел и соседнюю вакансию, различны [16, 17]. Величина H_m , определяющая температурную зависимость времени релаксации, относится только к дрейфовой подвижности иона.

Рис. 5. Температурная зависимость времён релаксации $\tau(T)$ СЭ ТР $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{Ta}_{0,25}\text{Nb}_{0,75}\text{O}_3$.

Анализ зависимости $\tau(T)$ позволяет установить, используя закон Аррениуса (5), значения транспортной энтальпии H_m [16] (см. рис. 5). Сопоставляя значения H_a и H_m (см. рис. 4 и 5), с учетом аппаратной и расчетных погрешностей, видно, что они хорошо коррелируют друг с другом.

Установленные значения реальной части диэлектрической проницаемости от температуры $\varepsilon'(T)$ приведены на рис. 6. На $\varepsilon'(T)$ зависимостях не наблюдается никаких аномалий, с ростом температуры происходит увеличение значений ε' , при этом дисперсия реальной части диэлектрической проницаемости незначительна.

Для подобных сегнетоэлектрических твердых растворов, синтезированных как при обычном, так и высоком давлении, величина импеданса при комнатной температуре составляет $\geq 10^6$ Ом [5, 9, 13]. Как видно из рис. 1 и 4, статическая удельная проводимость имеет достаточно высокие значения уже при комнатной температуре, и с увеличением температуры наблюдается ее монотонное возрастание, при этом, как было отмечено выше, величина энтальпии активации носителей заряда крайне

мала. Все это свидетельствует о том, что керамический СЭ ТР $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_{0,25}Nb_{0,75}O_3$ со структурой перовскита обладает аномально высокой проводимостью, близкой к суперионной уже при комнатной температуре.

Рис. 6. Температурная зависимость реальной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ СЭ ТР $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_{0,25}Nb_{0,75}O_3$ со структурой перовскита: 1 – 100 Гц, 1 – 1 кГц, 1 – 10 кГц, 1 – 100 кГц, 1 – 1 МГц.

Механизм возникновения суперионной проводимости следующий. Геометрические условия для быстрого ионного транспорта в перовскитах наиболее благоприятны для А–катионов. Но суперионная проводимость может осуществляться только ионами лития малого радиуса. Предположительно, должно быть такое упорядочение катионов в А–подрешетке, при котором свободные от Na^+ А–позиции в полиэдрах AO_{12} выстраиваются в каналы. Кристаллохимическое упорядочение в размещении Na^+ и Li^+ наиболее вероятно в $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ в особой концентрационной точке при их соотношении близком к 7:1 [5]. Это предположение подтверждается отсутствием быстрого ионного транспорта в твердых растворах с низкой концентрацией лития [5]. Кроме того, перераспределение ионов Li по кристаллохимически неидентичным позициям в структуре (замещение октаэдрических катионов) также может увеличивать возможности ионного транспорта.

4. Заключение

Нами была синтезирована система, содержащая две особые концентрационные точки ($x_i = 0,125$ и $y_i = 0,25$) при отношении Li к Na 1:7 и Ta к Nb 1:3, соответственно. Синтез при высоких давлениях и температурах в условиях замкнутого объема сложной перовскитной

системы, содержащей более одного типа компонент в подрешетке, способствовал упорядочению. При этом осуществлялось быстрое охлаждение синтезируемой системы. Подобная «закалка» системы, по-видимому, привела к возникновению упорядоченной метастабильной фазы, схожей с параэлектрической.

Синтез при высоком давлении и температуре оказал весьма существенное влияние на степень структурного упорядочения и микрооднородность с образованием метастабильной упорядоченной фазы, при этом исследуемый СЭ ТР в области низких температур приобрел весьма высокую электропроводность $\sigma = 5 \cdot 10^{-4}$ См/м, близкую к суперионной.

Библиографический список:

1. **Haertling, G.H.** Ferroelectric ceramics: History and technology / G.H. Haertling // Journal of the American Ceramic Society. – 1999. – V. 82. – I. 4. – P. 797-818. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x.
2. **Dergunova, N.V.** On the possibility of isomorphic substitutions in ferroelectrics with the perovskite -and pseudolimenite – type structure / N.V. Dergunova, L.A. Reznichenko, V.P. Sakhnenko, O.N. Razumovskaya, G.A. Geguzina // Ferroelectrics. – 2000. – V. 247. – I. 1. – P. 107-124. DOI: 10.1080/00150190008214947.
3. **Резниченко, Л.А.** Исследование морфотропных областей в системе твердых растворов $NaNbO_3 - LiNbO_3$ / Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина // Известия Академии наук СССР. Серия физическая. – 1975. – Т. 39. – № 5. – С. 1118-1121.
4. **Raevskii, I.P.** Crystal-chemical effect of the thermodynamic history on the composition-temperature phase diagrams of $(Na, Li)NbO_3$ and $(Na, K)NbO_3$ solid solutions / I.P. Raevskii, M.P. Ivliev, L.A. Reznichenko, et al. // Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics. – 2002. – V. 47. – I. 6. – P. 772-776. DOI: 10.1134/1.1486203.
5. **Палатников, М.Н.** Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.Т. Калинин. – СПб.: Наука, 2001. – 304 с.
6. **Palatnikov, M.N.** Structure and properties of the $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ solid solution synthesized at atmospheric and high pressures / M.N. Palatnikov, V.V. Efremov, N.V. Sidorov, et al. // Inorganic Materials. – 2014. – V. 50. – I. 11. – P. 1131-1139. DOI: 10.1134/S0020168514110132.
7. **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. DOI: 10.1080/00150197608241414.
8. **Palatnikov, M.N.** PTCR effect in $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ ferroelectric solid solutions / M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, O.B. Shcherbina, et al. // Inorganic Materials. – 2007. – V. 43. – I. 3. – P. 281-286. DOI: 10.1134/S0020168507030132.
9. **Palatnikov, M.N.** Properties of $Li_xNa_{1-x}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$ ferroelectric ceramic solid solutions / M.N. Palatnikov, V.V. Efremov, N.V. Sidorov, O.V. Makarova, V.T. Kalinnikov // Inorganic Materials. – 2009. – V. 45. – I. 12. – P. 1423-1428. DOI: 10.1134/S002016850912022X.

10. **Palatnikov, M.N.** High-pressure synthesis, structure, and electrical properties of $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ solid solutions / M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, V.V. Efremov, O.G. Gromov, Yu.V. Radyush // *Inorganic Materials*. – 2008. – V. 44. – I. 11. – P. 1240-1243. DOI: 10.1134/S0020168508110186.
11. **Radyush, Yu.V.** Structural phase transitions of high-pressure $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ solid solutions / Yu.V. Radyush, N.M. Olekhovich, N.P. Vyshatko, et al. // *Inorganic Materials*. – 2004. – V. 40. – I. 9. – P. 971-975. DOI: 10.1023/B:INMA.0000041331.03980.7a.
12. **Olekhovich, N.M.** Thermal hysteresis of the permittivity of $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ solid solutions ($y \geq 0.7$) prepared under high or normal pressure / N.M. Olekhovich, Yu.V. Radyush, N.P. Vyshatko, et al. // *Physics of the Solid State*. – 2005. – V. 47. – I. 4. – P. 703-709. DOI: 10.1134/1.1913984.
13. **Efremov, V.V.** Phase states and dielectric properties of $Li_{0.17}Na_{0.83}Nb_yTa_{1-y}O_3$ ceramic solid solutions prepared by high-pressure, high-temperature synthesis / V.V. Efremov, M.N. Palatnikov, Y.V. Radyush, O. B. Shcherbina // *Inorganic Materials*. – 2019. – V. 55. – I. 5. – P. 509-515. DOI: 10.1134/S0020168519050030.
14. **Allmann, R.** The introduction of structure types into the inorganic crystal structure database ICSD / R. Allmann, R. Hinek. // *Acta Crystallographica Section A*. – 2007. – V. A63. – Part 5. – P. 412-417. DOI: 10.1107/S0108767307038081.
15. **Faber, J.** New powder diffraction file (PDF-4) in relational database format: advantages and data-mining capabilities / J. Faber, T. Fawcett, S.N. Kabekkodu // *Acta Crystallographica Section B*. – 2002. – V. B58. – Part 3. – № 1. – P. 333-337. DOI: 10.1107/S0108768102002458.
16. **Сандлер, В.А.** Диэлектрические кристаллы: Симметрия и физические свойства / В.А. Сандлер, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН. – 2010. – Часть 1. – 203 с.
17. **Физика электролитов: Процессы переноса в твердых электролитах и электродах / Дж. Хладик, Ф.К. Фонг, Г. Амсел. и др.; ред. Дж. Хладик; пер. с англ. И.Н. Грознова и др.; под ред. Я.М. Колотыркина. – М: Мир, 1978. – 555 с.**

References:

1. **Haertling, G.H.** Ferroelectric ceramics: History and technology / G.H. Haertling // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1999. – V. 82. – I. 4. – P. 797-818. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x.
2. **Dergunova, N.V.** On the possibility of isomorphic substitutions in ferroelectrics with the perovskite -and pseudoilmenite – type structure / N.V. Dergunova, L.A. Reznichenko, V.P. Sakhnenko, O.N. Razumovskaya, G.A. Geguzina // *Ferroelectrics*. – 2000. – V. 247. – I. 1. – P. 107-124. DOI: 10.1080/00150190008214947.
3. **Reznichenko, L.A.** Issledovanie morfotropnyh oblastej v sisteme tverdyh rastvorov $NaNbO_3 - LiNbO_3$ [Investigation of morphotropic regions in a solid solution system $NaNbO_3 - LiNbO_3$] / L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina // *Izvestiya Akademii nauk SSSR. Seriya fizicheskaya*. – 1975. – V. 39. – № 5. – P. 1118-1121. (In Russian).
4. **Raevskii, I.P.** Crystal-chemical effect of the thermodynamic history on the composition-temperature phase diagrams of $(Na, Li)NbO_3$ and $(Na, K)NbO_3$ solid solutions / I.P. Raevskii, M.P. Ivliev, L.A. Reznichenko, et al. // *Technical Physics. The Russian Journal*

- of Applied Physics. – 2002. – V. 47. – I. 6. – P. 772-776. DOI: 10.1134/1.1486203.
5. **Palatnikov, M.N.** Segnetoelektricheskie tverdye rastvory na osnove oksidnykh soedinenii niobiya i tantala [Ferroelectric solid solutions based on oxide compounds of niobium and tantalum] / M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, V.T. Kalinnikov. – Saint-Petersburg: Nauka, 2001. – 304 p.
6. **Palatnikov, M.N.** Structure and properties of the $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ solid solution synthesized at atmospheric and high pressures / M.N. Palatnikov, V.V. Efremov, N.V. Sidorov, et al. // Inorganic Materials. – 2014. – V. 50. – I. 11. – P. 1131-1139. DOI: 10.1134/S0020168514110132.
7. **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. DOI: 10.1080/00150197608241414.
8. **Palatnikov, M.N.** PTCR effect in $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ ferroelectric solid solutions / M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, O.B. Shcherbina, et al. // Inorganic Materials. – 2007. – V. 43. – I. 3. – P. 281-286. DOI: 10.1134/S0020168507030132.
9. **Palatnikov, M.N.** Properties of $Li_xNa_{1-x}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$ ferroelectric ceramic solid solutions / M.N. Palatnikov, V.V. Efremov, N.V. Sidorov, O.V. Makarova, V.T. Kalinnikov // Inorganic Materials. – 2009. – V. 45. – I. 12. – P. 1423-1428. DOI: 10.1134/S002016850912022X.
10. **Palatnikov, M.N.** High-pressure synthesis, structure, and electrical properties of $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ solid solutions / M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, V.V. Efremov, O.G. Gromov, Yu.V. Radyush // Inorganic Materials. – 2008. – V. 44. – I. 11. – P. 1240-1243. DOI: 10.1134/S0020168508110186.
11. **Radyush, Yu.V.** Structural phase transitions of high-pressure $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ solid solutions / Yu.V. Radyush, N.M. Olekhovich, N.P. Vyshatko, et al. // Inorganic Materials. – 2004. – V. 40. – I. 9. – P. 971-975. DOI: 10.1023/B:INMA.0000041331.03980.7a.
12. **Olekhovich, N.M.** Thermal hysteresis of the permittivity of $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ solid solutions ($y \geq 0.7$) prepared under high or normal pressure / N.M. Olekhovich, Yu.V. Radyush, N.P. Vyshatko, et al. // Physics of the Solid State. – 2005. – V. 47. – I. 4. – P. 703-709. DOI: 10.1134/1.1913984.
13. **Efremov, V.V.** Phase states and dielectric properties of $Li_{0,17}Na_{0,83}Nb_yTa_{1-y}O_3$ ceramic solid solutions prepared by high-pressure, high-temperature synthesis / V.V. Efremov, M.N. Palatnikov, Y.V. Radyush, O. B. Shcherbina // Inorganic Materials. – 2019. – V. 55. – I. 5. – P. 509-515. DOI: 10.1134/S0020168519050030.
14. **Allmann, R.** The introduction of structure types into the inorganic crystal structure database ICSD / R. Allmann, R. Hinek. // Acta Crystallographica Section A. – 2007. – V. A63. – Part 5. – P. 412-417. DOI: 10.1107/S0108767307038081.
15. **Faber, J.** New powder diffraction file (PDF-4) in relational database format: advantages and data-mining capabilities / J. Faber, T. Fawcett, S.N. Kabekkodu // Acta Crystallographica Section B. – 2002. – V. B58. – Part 3. – № 1. – P. 333-337. DOI: 10.1107/S0108768102002458.
16. **Sandler, V.A.** Dielektricheskie kristally: Simmetriya i fizicheskie svoistva [Dielectric crystals: Symmetry and physical properties] / V.A. Sandler, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov. – Apatity: KSC RAS. – 2010. – Part 1. – 203 p. (In Russian).
17. Physics of electrolytes / ed. by J. Hladik. – London, New York: Academic Press, 1972. – V. 1: Transport processes in solid electrolytes and in electrods. – 516 p.

**ELECTRIC CONDUCTIVITY AT ROOM TEMPERATURE IN
 $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{Ta}_{0,25}\text{Nb}_{0,75}\text{O}_3$ SYNTHESIZED AT A HIGH PRESSURE**

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

*Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre
of the Russian Academy of Sciences», Apatity, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.061

Abstract: A ferroelectric solid solution $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{Ta}_{0,25}\text{Nb}_{0,75}\text{O}_3$ with a perovskite structure, synthesized under the high pressure and temperature conditions, has been studied by impedance spectroscopy in the temperature range 290 – 460 K. The values of static conductivity, the most probable relaxation times as functions of temperature, the activation enthalpy of charge carriers, and the real part of the dielectric constant have been determined. It was found that at room temperature $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{Ta}_{0,25}\text{Nb}_{0,75}\text{O}_3$ has a high electrical conductivity, close to the superionic one. Possible mechanisms of the discovered phenomenon are discussed.

Keywords: *solid solutions, thermobaric synthesis, impedance spectroscopy, electric conductivity, charge carriers activation enthalpy.*

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»

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»

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»

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: 12.07.2020; после рецензирования/revised: 31.07.2020; принята/accepted 02.08.2020.