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 13

ТВЕРЬ 2021

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: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 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, 2021

© Тверской государственной
университет, 2021

УДК 544.015.4; 537.226.4

Оригинальная статья

МЕТАСТАБИЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ С ВЫСОКОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ 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/2021.13.123

Аннотация: Представлены результаты исследования сегнетоэлектрического твердого раствора $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{Ta}_{0,25}\text{Nb}_{0,75}\text{O}_3$ со структурой перовскита, основанного на ниобате натрия и синтезированного в условиях высокого давления и температуры. Методом импеданс спектроскопии в области температур 290–800 К были определены значения удельных проводимостей на постоянном токе, энергии активации носителей заряда и реальная часть диэлектрической проницаемости. Показана эволюция температурных аномалий удельной проводимости и диэлектрической проницаемости при термоциклировании. Обнаруженные эффекты связаны со структурными фазовыми переходами, определена температура Кюри. $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{Ta}_{0,25}\text{Nb}_{0,75}\text{O}_3$ претерпевает фазовый переход второго рода. Установлено, что в $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{Ta}_{0,25}\text{Nb}_{0,75}\text{O}_3$ образуется метастабильная фаза, обладающая высокой электропроводностью в области комнатной температуры. При нагреве выше температуры Кюри данная фаза разрушается. Обсуждаются возможные механизмы обнаруженных явлений.

Ключевые слова: импеданс спектроскопия, твердые растворы на основе ниобата натрия, высокое давление, метастабильная фаза, фазовые переходы.

1. Введение

Структурный тип перовскита твердых растворов (ТР) $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, основанных на ниобате натрия, допускает возможность различных деформаций структуры, что определяет большое количество концентрационных фазовых переходов, а также наличие морфотропных областей [1-3]. Несколько конкурирующих неустойчивостей делает $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ крайне чувствительными к внешним воздействиям, что приводит к возможности сосуществования нескольких фаз в широком интервале температур. Синтез при высоких давлениях и температурах, согласно литературным источникам [2, 4-8], позволяет повысить степень микроднородности и увеличить диапазон взаимной растворимости компонентов в ограниченно растворимых твердых растворах $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, а также приводит к образованию метастабильных фаз, обладающих особыми свойствами. Подобные метастабильные фазы обладают повышенной степенью структурного порядка [4, 5], что изменяет характер упорядочения структурных единиц, вследствие чего твердые

растворы способны приобрести принципиально новые свойства. Упорядочение разнотипных атомов в одной подрешетке может происходить в матрице остальных атомов структуры. Таким образом, для составов, соответствующих 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. Подобный подход привел к получению керамических материалов с кросс-эффектами, обладающих, наряду с сегнетоэлектрическими (СЭ), суперионными и полупроводниковыми свойствами [1, 5, 9, 10]. Такие материалы обладают принципиально новыми физическими характеристиками по сравнению с исходными сегнетоэлектрическими твердыми растворами.

2. Экспериментальная часть

Синтезировался СЭ ТР $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_{0,25}Nb_{0,75}O_3$ с использованием пентаоксидов Nb_2O_5 , Ta_2O_5 и карбонатов Li_2CO_3 , Na_2CO_3 квалификации «ОсЧ» в два этапа. Первый – синтез при атмосферном давлении (обычная керамическая технология) в течение двух часов при температуре ~ 1320 К. Второй – с использованием аппарата высокого давления ДО-138А осуществляли синтез под давлением $P = 6$ ГПа и при температуре $T = 1800$ К, в течение 3 минут. Контроль синтезированных образцов осуществляли рентгенофазовым анализом с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6000.

Диэлектрические свойства и проводимость исследовались с помощью импеданс спектроскопии. Electrodes на плоской поверхности образца создавались путем магнетронного напыления тонкого слоя платины, после чего 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.

3. Результаты и обсуждение

Импеданс спектроскопия сегнетоэлектрического твердого раствора со структурой перовскита осуществлялась в диапазоне температур 290–800 К. На рис. 1 представлены комплексные диаграммы импеданса $Z^*(\omega)$ при температурах: 1 – 312 К, 2 – 434 К. Как видно из рис. 1, комплексная диаграмма представляет собой дугу полуокружности с центром, лежащим ниже оси абсцисс, что характеризует отклонение релаксационного процесса

от идеального Дебаевского типа.

Нами был проведен анализ полученных данных в рамках теории электрических цепей и установлено, что импеданс спектры хорошо аппроксимируются эквивалентной схемой замещения с параллельно включенным сопротивлением R и элементом постоянной фазы CPE (см. рис. 2, вставка). $Z'(\omega)$ и $Z''(\omega)$ для данной схемы замещения равны:

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

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

где R и C – сопротивление и емкость, ω – циклическая частота, n – параметр распределения.

Рис. 1. Диаграммы комплексного импеданса $Z^*(\omega)$ полученные при температуре: 1 – 312 К, 2 – 434 К.

Экстраполируя дугу полуокружности до пересечения с осью абсцисс, т.е. в $\omega \rightarrow 0$ приближении, возможно определить значение проводимости на постоянном токе σ_{dc} . При этом, решая систему уравнений (1) и (2) относительно измеренных данных, можно установить более точные параметры эквивалентной схемы замещения, а, следовательно, и искомые характеристики образца. Пример подобного решения системы уравнений приведен на рис. 2.

По результатам анализа диаграмм комплексного импеданса, были определены значения удельной проводимости на постоянном токе σ_{dc} , температурные зависимости которой представлены на рис. 3. Первый термический цикл (нагрев – охлаждение) исследования выявил, что по мере роста температуры увеличивается значение электропроводности (см. рис. 1, рис. 3). Но так происходит до $T \sim 460$ К после чего значение

электропроводности резко уменьшается на два порядка, а на рис. 3 наблюдается соответствующая аномалия. После $T \sim 515$ К начинается монотонный рост электропроводности (см. рис. 3). Таким образом, можно видеть, что зависимость $\sigma_{dc}(T)$ не во всей исследуемой области температур удовлетворяет закону Аррениуса

$$\sigma_{dc}T = A_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (3)$$

где σ_{dc} – удельная проводимость на постоянном токе, A_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации, имеющая смысл эффективной высоты потенциального барьера, который должен преодолеть ион для перескока из узла в вакансию, k – постоянная Больцмана.

Рис. 2. Диаграмма комплексного импеданса $Z^*(\omega)$ содержащая экспериментальные и расчетные данные для $T = 384$ К.

Рис. 3. Температурная зависимость удельной проводимости σ_{dc} на постоянном токе. Первый термический цикл.

Кроме того, на рис. 3 так же обнаруживаются аномалии в виде изломов связанные с изменением величины энергии активации носителей

заряда (обозначены на рис. 3) в области температур $T \sim 590$ и 715 К, соответственно. Как можно видеть, сами значения энергии активации малы (за исключением температурного диапазона $T \sim 460–590$ К) и не превышают значения $E_a < 0,5$ эВ. При этом образец обладает достаточно высокой электропроводностью даже в области комнатных температур $\sigma_{dc}(290) = 4,8 \cdot 10^{-4}$ См/м, что не свойственно для СЭ ТР данного семейства [1, 2, 9, 10]. При более высоких температурах $T \geq 590$ К значение удельной проводимости на постоянном токе возрастает и лежит в диапазоне $3 \cdot 10^{-4} – 2 \cdot 10^{-3}$ См/м. Исходя из установленных значений электропроводности и энергий активации носителей заряда можно сделать вывод, что даже в области комнатных температур СЭ ТР $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_{0,25}Nb_{0,75}O_3$ обладает состоянием близким к суперионному.

Предыдущие исследования показали, что в подобных многокомпонентных сложных ТР со структурой типа перовскит, синтезированных при атмосферном давлении, обнаруживаются области концентраций с повышенной степенью композиционного упорядочения кристаллической структуры (особая концентрационная точка $x = 0,125$, $Li/Na = 1/7$) [1, 9]. При этом, именно внедрение в A -подрешетку (соединения типа ABO_3) катионов Li^+ малого радиуса способствует увеличению ионного транспорта. Тем самым, ТР приобретали принципиально новые свойства, например, суперионную проводимость. Так из литературных источников известно, что СЭ ТР $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ ($y = 0,4, 0,5$) являются высокотемпературными суперионниками [1, 5, 9, 10].

С помощью известной формулы были определены комплексные значения диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\omega)$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \frac{l}{j\varepsilon_0\omega S} \cdot Z^{*-1}, \quad (4)$$

где $\omega = 2\pi f$, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, S – площадь электрода, l – толщина конденсатора. Температурная зависимость реальной части $\varepsilon'(T)$ приведена на рис. 4.

Исходя из полученных данных, на рис. 4 обнаруживаются две аномалии в виде максимумов в области температур $T \sim 584$ и 715 К, соответственно. Данные аномалии хорошо соотносятся по температурам с аномалиями, обнаруженными на температурной зависимости удельной проводимости на постоянном токе (см. рис. 3 и рис. 4). Незначительные расхождения можно связать с аппаратурной и расчетными погрешностями.

Повторный нагрев исследуемого образца показал, что величина электропроводности в области комнатных температур на порядок уменьшилась (см. рис. 5).

Рис. 4. Температурная зависимость реальной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$. Первый термический цикл.

Рис. 5. Диаграммы комплексного импеданса $Z^*(\omega)$: 1 – первый термический цикл, 2 – второй термический цикл.

Рис. 6. Температурная зависимость удельной проводимости σ_{dc} на постоянном токе. Второй термический цикл.

Результаты анализа комплексных диаграмм импеданса второго

термического цикла исследования в виде $\sigma_{dc}(T)$ и $\varepsilon'(T)$ представлены на рис. 6 и рис. 7. На $\sigma_{dc}(T)$ по-прежнему наблюдается монотонный рост электропроводности в области от комнатной температуры, но уже до 410 К (см. рис. 6), а не до 460 К как в первом термическом цикле. Т.е. не только величина удельной статической электропроводности снизилась на порядок, но и область данного состояния образца уменьшилась на ~ 50 К (см. рис. 3, рис. 6). По мере дальнейшего возрастания температуры (после ~ 410 К), в отличие от первого нагрева, удельная проводимость увеличивается скачком на порядок, что можно наблюдать на рис. 6. Затем значение проводимости резко снижается и после ~ 540 К монотонно увеличивается.

Исходя из полученных данных можно констатировать, что закон Аррениуса (3) так же выполняется не во всех температурных диапазонах, а в высокотемпературной области на $\sigma_{dc}(T)$ обнаруживаются аномалии, связанные с изменением энергий активации носителей заряда (см. рис. 6). Первая аномалия ($T = 590$ К) хорошо коррелирует с данными представленными в $\varepsilon'(T)$ виде (см. рис. 6, рис. 7), локальный максимум наблюдаемый при ~ 580 К. Более того, в первом термическом цикле измерений данная аномалия наблюдалась при аналогичной температуре (см. рис. 3, рис. 4).

Рис. 7. Температурная зависимость реальной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$. Второй термический цикл.

Вторая аномалия на $\sigma_{dc}(T)$ зависимости проявляется при 660 К (см. рис. 6), что на $\varepsilon'(T)$ зависимости соответствует температуре начала резкого роста реальной части диэлектрической проницаемости после локального максимума (см. рис. 7). Кроме того, как можно видеть из рис. 7, в области температур ~ 705 К наблюдается незначительный пик, различимый

лишь на высоких частотах. Вероятнее всего, что он имеет релаксационную природу: с уменьшением частоты измерительного поля локальный максимум смещается в область более высоких температур. Однако на $\sigma_{dc}(T)$ зависимости в этой области температур нет никаких аномалий (см. рис. 6). То же самое можно констатировать и в первом термическом цикле измерений (см. рис. 4). Высокотемпературный максимум с уменьшением частоты измерительного поля локальный максимум смещается в область более высоких температур. Высокотемпературный максимум с уменьшением частоты измерительного поля смещается в область более высоких температур. Сопоставляя рис. 3 и рис. 6 можно констатировать, что высокотемпературная аномалия при повторном нагреве сместилась в область более низких температур.

Рис. 8. Диаграмма комплексного импеданса $Z^*(\omega)$. Третий термический цикл.

Исследование зависимостей $\varepsilon'(T)$ и $\sigma(T)$ позволяет идентифицировать фазовые переходы, поскольку при приближении к температуре фазового перехода на зависимостях $\varepsilon'(T)$ наблюдается резкое увеличение диэлектрической проницаемости, а на $\sigma(T)$ – аномалии, обусловленные изменением величины энергии активации носителей заряда. СЭ ТР с общей формулой $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ со структурой перовскита на основе ниобата натрия являются сложной системой, испытывающей большое количество полиморфных фазовых превращений. Разнообразие тех или иных фаз в системе $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ во многом связано с кристаллографическими особенностями исходных соединений в зависимости от температуры, стехиометрии и других факторов. Учитывая тот факт, что в процессе термоциклирования аномалия в области температур $T \sim 590$ К четко идентифицируется и ее температура остается постоянной, можно сделать предположение о том, данная аномалия связана с фазовым переходом из сегнетоэлектрического состояния в параэлектрическое (точка Кюри). Учитывая, что аномалия на $\varepsilon'(T)$ зависимости имеет сильное размытие, а на

$\sigma(T)$ зависимости не наблюдается скачкообразного изменения величины проводимости, можно сделать предположение, что данный фазовый переход второго рода.

Третий термический цикл измерений выявил значительное увеличение сопротивления образца: три порядка в сравнении с первым термоциклом рис. 5 и рис. 8. Тем самым значение удельной электропроводности приблизилось к типичным значениям $\sigma_{dc} \geq 10^6$ Ом для данного семейства СЭ ТР со структурой перовскита [1, 4, 10].

4. Заключение

Представлены результаты исследования сегнетоэлектрического твердого раствора $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_{0,25}Nb_{0,75}O_3$ со структурой перовскита. Для описания импеданс спектров образца предложена эквивалентная схема замещения с параллельно включенным сопротивлением R и элементом постоянной фазы CPE. Методом импеданс спектроскопии в области температур 290–800 К определены значения удельных проводимостей на постоянном токе, энергии активации носителей заряда и реальная часть диэлектрической проницаемости. Исследуемый СЭ ТР $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_{0,25}Nb_{0,75}O_3$, имеет две особые концентрационные точки ($x_i \approx 0,125$ и $y_i = 0,25$ при отношении Li к Na 1:7 и Ta к Nb 1:3 соответственно). Методика термобарического синтеза в условиях замкнутого объема сложной перовскитной системы обеспечила кристаллохимическое упорядочение Li в подрешетке Na и Ta в подрешетке Nb , что привело к появлению упорядоченной метастабильной фазы. Тем самым исследуемый образец в низкотемпературной области приобрел новые свойства: состояние, близкое к суперионной проводимости. Нагрев СЭ ТР выше температуры Кюри приводит к постепенному разрушению метастабильной фазы, и, к третьему термоциклу измерений, она полностью исчезает. Установлено, что исследуемый СЭ ТР $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_{0,25}Nb_{0,75}O_3$ претерпевает фазовый переход второго рода.

Библиографический список:

1. 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.
2. Палатников, М.Н. Структура и свойства сегнетоэлектрического твердого раствора $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$, синтезированного при атмосферном и высоком давлениях / М.Н. Палатников, В.В. Ефремов, Н.В. Сидоров и др. // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50. – № 11. – С. 1222-1230. DOI: 10.7868/S0002337X1411013X.
3. 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.
4. Палатников, М.Н. Свойства сегнетоэлектрических керамических твердых растворов

- $Li_xNa_{1-x}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$ / М.Н. Палатников, В.В. Ефремов, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, В.Т. Калинин // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45. – № 12. – С. 1522-1527.
5. **Палатников, М.Н.** Синтез, структура и электрофизические свойства твердых растворов $Li_xNa_{1-x}NbO_3$, полученных при высоких давлениях / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.В. Ефремов, О.Г. Громов, Ю.В. Радюш // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44. – № 11. – С. 1375-1379.
6. **Олехнович, Н.М.** Актуальные проблемы физики твердого тела / Н.М. Олехнович // Сборник статей к 40-летию ИФТТП НАН Беларуси. – Минск: Беларуская Навука, 2003. – С. 176-192.
7. **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.
8. **Олехнович, Н.М.** Температурный гистерезис диэлектрической проницаемости для твердых растворов $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ ($y \geq 0,7$), синтезированных при высоком и нормальном давлении / Н.М. Олехнович, Ю.В. Радюш и др. // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47. – Вып. 4. – С. 679-685.
9. **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.
10. **Ефремов, В.В.** Фазовые состояния и диэлектрические свойства керамических твердых растворов $Li_{0,17}Na_{0,83}Ta_yNb_{1-y}O_3$, полученных методом термобарического синтеза / В.В. Ефремов, М.Н. Палатников, Ю.В. Радюш, О.Б. Щербина // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55. – № 5. – С. 547-553. DOI: 10.1134/S0002337X19050038.

References:

1. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Kalinnikov V.T. *Segnetoelektricheskie tverdye rastvory na osnove oksidnykh soedinenij niobiya i tantala* [Ferroelectric solid solutions based on oxide compounds of niobium and tantalum]. St. Petersburg, Nauka, Publ., 2002, 304 p. (in Russian).
2. Palatnikov M.N., Efremov V.V., Sidorov N.V. et al. Structure and properties of the $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ solid solutions synthesized at atmospheric and high pressures, *Inorganic Materials*, 2014, vol. 50, issue 11, pp. 1131-1139. DOI: 10.1134/S0020168514110132.
3. Hardiman B., Henson R.M., Peeves C.P., Zeyfand R.R. Hot pressing of sodium lithium niobate ceramic with perovskite-type structures, *Ferroelectrics*, 1976, vol. 12, issue 1, pp. 157-159. DOI: 10.1080/00150197608241414.
4. Palatnikov M.N., Efremov V.V., Sidorov N.V., Makarova O.V., Kalinnikov V.T. Properties of $Li_xNa_{1-x}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$ ferroelectric ceramic solid solutions, *Inorganic Materials*, 2009, vol. 45, issue 12, pp. 1423-1428. DOI: 10.1134/S002016850912022X.
5. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Efremov V.V., Gromov O.G., Radyush Yu.V. High-pressure synthesis, structure, and electrical properties of $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ solid solutions, *Inorganic Materials*, 2008, vol. 44, issue 11, pp. 1240-1243. DOI: 10.1134/S0020168508110186.
6. Olehnovich N.M. Aktual'nyye problemy fiziki tverdogo tela [Actual problems of solid state physics], *Sbornik statey k 40-letiyu IFTTP NAN Belarus* [Collection of articles dedicated to the 40th anniversary of the Institute of Solid State Physics of the National Academy of Sciences of Belarus], Minsk: Belaruskaya Navuka Publ., 2003, pp. 176-192. (In Russian).
7. Radyush Yu.V., Olehnovich N.M., Vyshatko N.P. et al. Structural phase transitions of high-pressure $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ solid solutions, *Inorganic Materials*, 2004, vol. 40, issue 9, pp. 971-975. DOI: 10.1023/B:INMA.0000041331.03980.7a.
8. Olehnovich N.M., Radyush Yu.V., Vyshatko N.P., et al. 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, *Physics of the Solid State*, 2005, vol. 47, issue 4, pp. 703-709. DOI: 10.1134/1.1913984.
9. Palatnikov M.N., Raevskiy I.P., Sidorov N.V. et al. PTCR effect in $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ ferroelectric solid solutions, *Inorganic materials*, 2007, vol. 43, issue 3, pp. 281-286. DOI: 10.1134/S0020168507030132.
10. Efremov V.V., Palatnikov M.N., Shcherbina O.B., Radyush Yu.V. Phase states and dielectric properties of ceramic solid solutions prepared by high-pressure, high-temperature synthesis, *Inorganic Materials*, 2019, vol. 55, issue 5, pp. 509-515. DOI: 10.1134/S0020168519050030.

Original paper

METASTABLE STATE WITH HIGH ELECTRIC CONDUCTIVITY IN

$\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{Ta}_{0,25}\text{Nb}_{0,75}\text{O}_3$ SYNTHESIZED AT 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/2021.13.123

Abstract: The results are presented of a study of 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 based on sodium niobate and synthesized under high pressure and temperature. In the temperature range of 290 – 800 K, the values of the specific conductivity at direct current, the activation energy of charge carriers, and the real part of the dielectric constant were determined by the method of impedance spectroscopy. Evolution of temperature anomalies of specific conductivity and dielectric constant during thermal cycling is shown. The observed effects are associated with structural phase transitions, and the Curie temperature is determined. The $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{Ta}_{0,25}\text{Nb}_{0,75}\text{O}_3$ undergoes a second-order phase transition. It was found that a metastable phase is formed in $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{Ta}_{0,25}\text{Nb}_{0,75}\text{O}_3$, which has a high electrical conductivity at the room temperature. When heated above the Curie temperature, this phase is destroyed. Possible mechanisms of the discovered phenomena are discussed.

Keywords: *impedance spectroscopy, solid solutions based on sodium niobate, high pressure, metastable phase, phase transitions.*

Ефремов Вадим Викторович – к.т.н., старший научный сотрудник института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

Палатников Михаил Николаевич – д.т.н., главный научный сотрудник института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

Щербина Ольга Борисовна – к.т.н., старший научный сотрудник института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

Vadim V. Efremov – Ph. D., Senior Researcher, 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

Mikhail N. Palatnikov – Dr. Sc., Chief Researcher, 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

Olga B. Shcherbina – Ph. D., Senior Researcher, 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

Поступила в редакцию/received: 19.07.2021; после рецензирования/revise: 26.08.2021; принята/accepted 01.09.2021.