

05

Керамические твердые растворы $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$: термобарический синтез, микроструктура, свойства

© В.В. Ефремов,¹ О.Б. Щербина,¹ М.Н. Палатников,¹ Ю.В. Радюш²

¹ Федеральный исследовательский центр „Кольский научный центр РАН“, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, 184209 Апатиты, Россия

² Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, 220072 Минск, Беларусь
e-mail: efremov@chemistry.kolasc.net.ru

Поступило в Редакцию 16 ноября 2018 г.

В окончательной редакции 14 декабря 2019 г.

Принято к публикации 13 января 2020 г.

Методом термобарического синтеза (6 GPa, 1400–1800 K) впервые синтезированы сегнетоэлектрические керамические твердые растворы $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($x = 0.17$, $y = 0-0.5$) со структурой перовскита. Исследованы особенности их микроструктуры и упругих свойств. Показано, что керамические образцы состоят в основном из зерен изоморфной формы, огранка присуща перовскитной структуре, допускающей сосуществование ромбической фазы разной симметрии $P21ma$ и $Pbcm$ элементарной ячейки. Увеличение температуры синтеза привело к уменьшению величины модуля Юнга. Исследована дисперсия диэлектрической проницаемости и ее температурная зависимость. Определены удельные статические значения электропроводности и их температурная зависимость, наиболее вероятные времена релаксации и рассчитаны энthalпии активации носителей заряда H_a и транспортная энthalпия H_m . Установлено, что исследуемые керамические образцы претерпевают сегнетоэлектрический фазовый переход, при этом увеличение концентрации тантала понижает температуру Кюри. Обнаружено, что $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ в параэлектрической фазе является суперионом.

Ключевые слова: ниобат натрия, сегнетоэлектрик, модуль Юнга, импеданс спектроскопия, фазовый переход.

DOI: 10.21883/JTF.2020.06.49279.399-18

Введение

Твердые растворы на основе ниобата натрия NaNbO_3 интенсивно исследуются на протяжении ряда лет, так как они являются электроактивными материалами в широкой температурной области [1–3], а значит, перспективны для практического использования. Так, на его основе созданы перспективные бессвинцовые функциональные материалы: пьезоэлектрические, пироэлектрические, электрооптические, конденсаторные (в том числе для СВЧ диапазона), релаксорные [3–11]. Исследования твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ проводились многими авторами с точки зрения как выяснения особенностей их кристаллической структуры, так и изучения их диэлектрических, электромеханических и других свойств [3,10,12,13]. Структурный тип перовскита твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ допускает возможность различных деформаций структуры, что определяет большое количество концентрационных фазовых переходов, а также наличие морфотропных областей [13,14]. Наличие нескольких 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 и приводит к возможности сосуществования нескольких фаз в широком интервале температур. Такая чувствительность к

внешним воздействиям перспективна для применений, поскольку, варьируя условия получения и состав, можно изменять их физические свойства. В этом отношении перспективным является синтез при высоких давлениях (ВД) и температурах, так как, согласно литературным источникам [13,15–19], он позволяет повысить степень микрооднородности и увеличить диапазон взаимной растворимости компонентов в ограниченно растворимых твердых растворах $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$. Согласно литературным источникам [20–23], увеличение концентрации Li приводит к возникновению сегнетоэлектрической фазы Q, увеличению ее количества, а также стабилизации. Повышение содержания Ta способно понизить температуру Кюри [12]. Кроме того, имеются данные [15,16], что термобарический синтез так же оказывает влияние на температуру Кюри, сдвигая ее в область более низких температур, а также приводит к повышению степени структурного порядка, что изменяет характер упорядочения структурных единиц. Вследствие этого твердые растворы способны приобрести принципиально новые свойства, например, согласно [12], суперионную проводимость. Эти эффекты могут быть использованы при разработке новых функциональных материалов.

Настоящая работа посвящена получению новых сегнетоэлектрических твердых растворов (СЭТР)

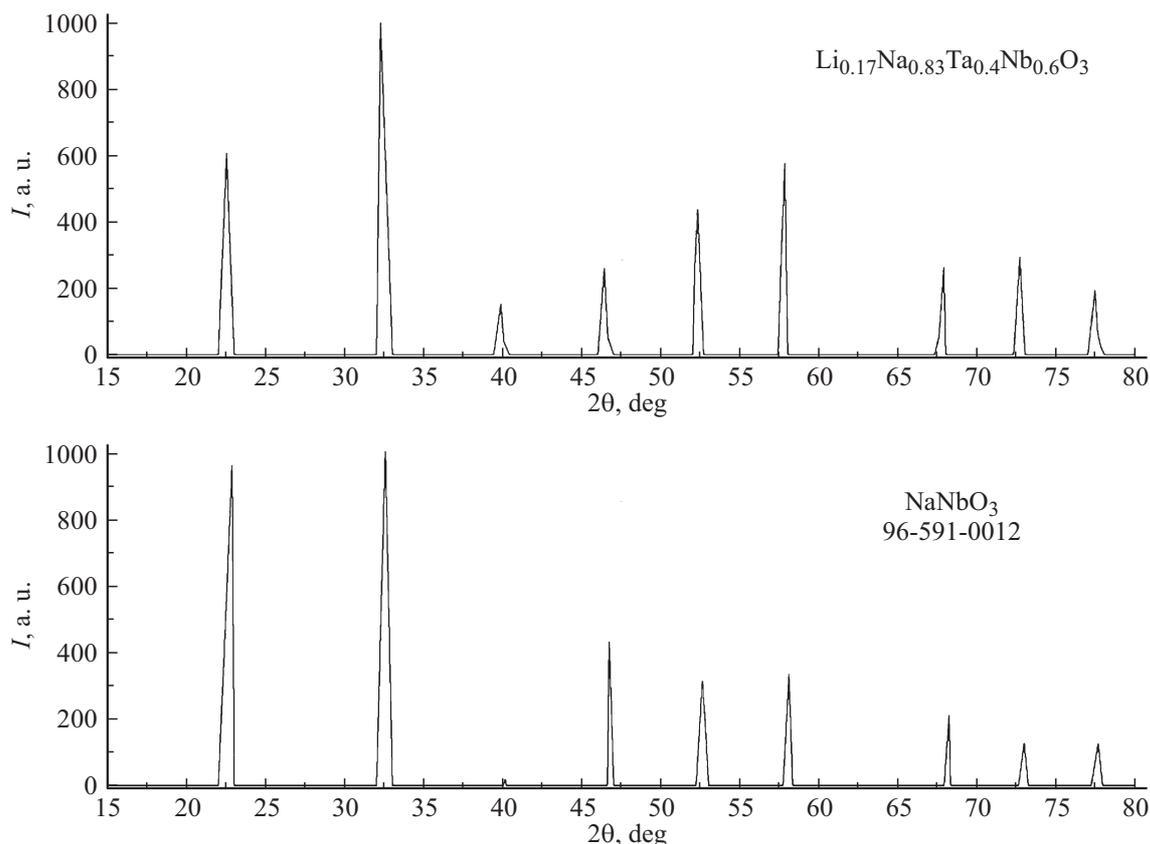


Рис. 1. Рентгенограммы соединений $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ и NaNbO_3 .

$\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0-0.5$), изучению влияния режимов термобарической обработки и состава на микроструктуру, упругие свойства и электрофизические свойства. Подобные исследования являются важной фундаментальной задачей, которая будет способствовать разработке технологий получения материалов с заданными и управляемыми свойствами.

Синтез СЭТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0-0.5$) ВД и методика эксперимента

Для получения СЭТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($x = 0.17$; $y = 0-0.5$) использовали пентаоксиды Nb_2O_5 , Ta_2O_5 и карбонаты Li_2CO_3 , Na_2CO_3 квалификации „ос.ч.“. Синтез керамик 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 2 h для однородного распределения компонентов. Далее из реакционной смеси прессовались таблетки и осуществлялся предварительный синтез керамик в течение 2 h при температуре ~ 1320 K. На втором этапе использовался аппарат высокого давления ДО-138А, развивающий усилие

до 5000 kN. Внутри помещалась таблетка из шихты, прошедшей предварительный синтез при нормальном давлении. Синтез образцов производился под давлением $P = 6$ GPa и температурах $T = 1400-1800$ K, в течение 3 min. По результатам рентгенофазового анализа было установлено (рис. 1), что полученные керамики являлись однофазными. Анализ проводился на дифрактометре ДРОН-2 со скоростью движения счетчика 2 deg/min ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор), идентификацию фаз проводили с использованием банка данных JCPDS. Более детально с особенностями синтеза можно ознакомиться в работах [13,15,16].

Известно, что растворимость LiNbO_3 в $\text{NaTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ с образованием $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ограничена $x < 0.15$ при синтезе по классической керамической технологии [10,12,13]. Однако синтез в условиях высоких давлений и температур позволил расширить область существования данных твердых растворов. Согласно рентгенофазовому анализу (рис. 1), синтезированные образцы соответствуют NaNbO_3 . Ниобат натрия имеет кристаллическую структуру типа искаженного перовскита. Его кристаллическая решетка характеризуется упорядоченными искажениями, коллективными определенными типами смещениями анионов и катионов. Общеизвестно, что данное соединение является сегнетоактивным и в зависимости от температуры

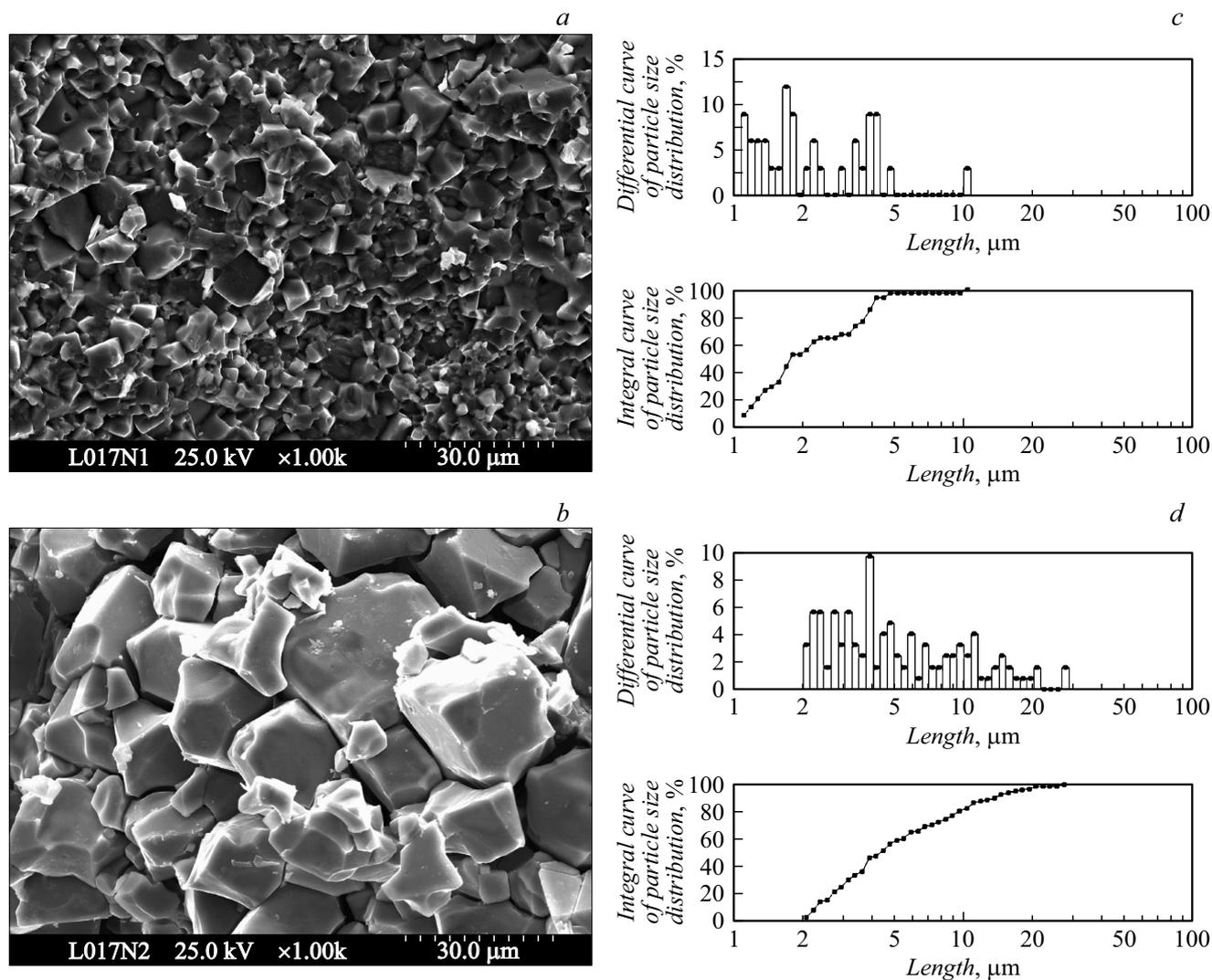


Рис. 2. Микроструктура и размерный состав образцов $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{NbO}_3$: a, b — температура спекания $T = 1400$ К; c, d — температура спекания $T = 1800$ К.

испытывает шесть фазовых переходов, т.е. может находиться в семи основных фазовых состояниях [3–6,8]. Однако установлено, что даже в номинально чистом NaNbO_3 часто наблюдается значительная примесь сегнетоэлектрической фазы $Q(P21ma)$ [20–23]. Авторы [9–11] пришли к выводу, что при увеличении концентрации Li присутствующая в чистом ниобате натрия Q -фаза стабилизируется и сосуществует с P -фазой. При больших концентрациях Li-образцы становятся однородными сегнетоэлектрическими со структурой, характерной для Q -фазы. Таким образом, концентрация лития и тантала в системе, а также температуры синтеза влияют на связанный с полиморфизмом фазовый состав керамик высокого давления [15–19].

Структура керамик исследовалась сканирующим электронным микроскопом Hitachi S-4100 и программой ScanMaster, предназначенной для математической обработки полученных изображений и проведения измере-

ний. Программа позволяет на изображении выделять отдельные объекты, определять их характеристики и выполнять статистическую обработку совокупности выделенных объектов по выбранным критериям. В качестве критерия нами выбрана длина объекта — максимальное из значений длин 18 проекций на прямую ориентации объекта. Упругие свойства изучались контактным способом сканирующим зондовым микроскопом „НАНОС-КАН“ [24,25]. Данный прибор сочетает в себе свойства атомно-силового микроскопа и твердомера.

Диэлектрические свойства и проводимость исследовались с помощью импеданс-метра Solartron-1260 в диапазоне частот $0.1\text{--}10^7$ Hz в режиме ступенчатого нагрева. Для электрофизических измерений отбирались образцы без видимых микротрещин. После удаления слоя, непосредственно прилегавшего к экрану, плоскопараллельным шлифованием, образцам придавалась форма плоских дисков. Electrodes на плоской поверхности

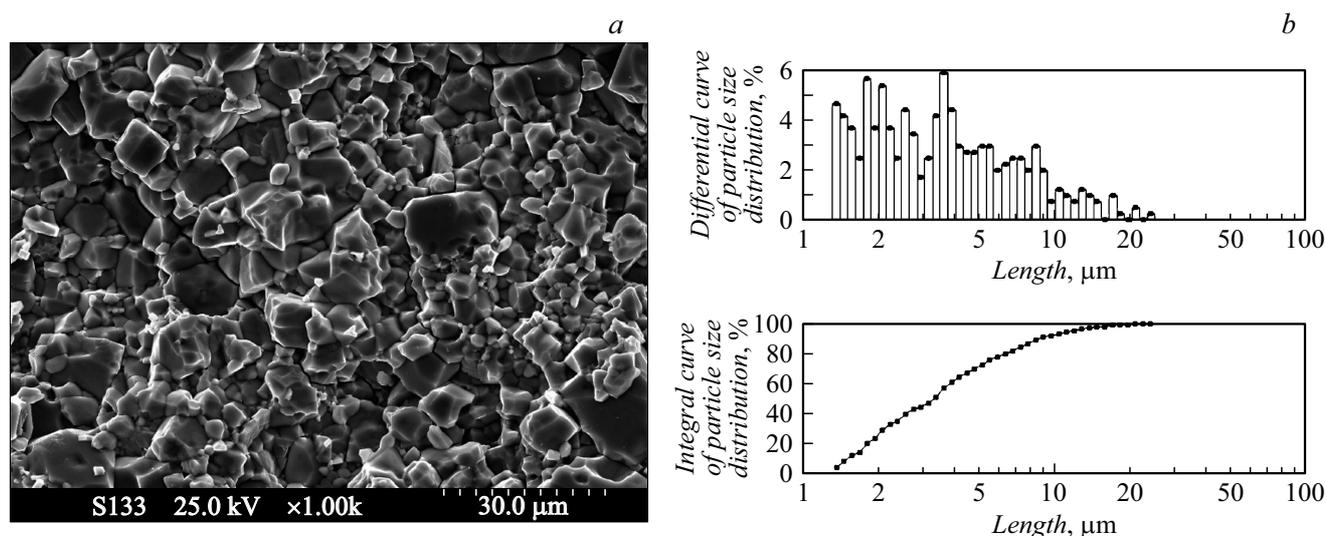


Рис. 3. Микроструктура (a) и размерный состав (b) $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (1800 К).

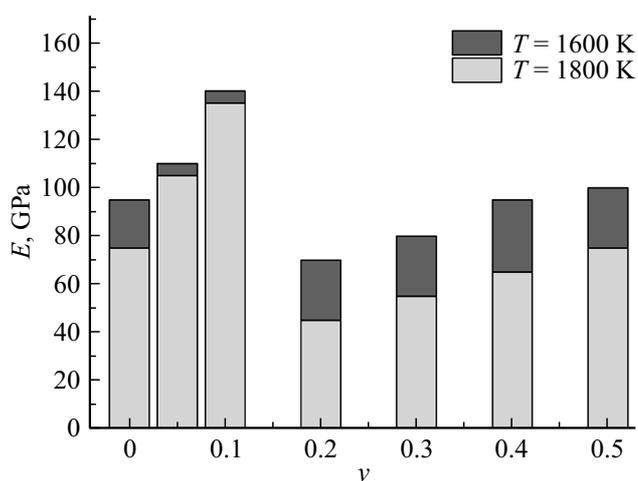


Рис. 4. Зависимость величины модуля Юнга от содержания тантала в $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, синтезированных при различных температурах.

образца создавались путем магнетронного напыления тонкого слоя платины, после чего образец с нанесенными электродами можно рассматривать, как плоский конденсатор. Используемый метод обработки данных позволяет корректно рассчитать значения статической удельной проводимости исследуемого объекта, при этом исключая поляризационные эффекты (образование двойного электрического слоя) в измеряемые параметры [26].

Результаты и обсуждения

На рис. 2 представлен снимок структуры керамики $x = 0.17$, $y = 0$. Зерна имеют четкую огранку трех-, четырех- и шестигранной формы. Сосуществующие метастабильные морфотропные ромбические фазы разной

симметрии $P21ma$ и $Pbcm$ [3,8,12] определяют вид кристаллитов. При температуре выше 1200 К система полностью переходит в $R3c$ структуру, при этом переход является необратимым [15–19].

У керамик, синтезированных при $T = 1400$ К, структура более мелкозернистая, средний размер частиц составляет $3.4 \mu\text{m}$. Зерна примыкают друг к другу без пустот (рис. 2, a, b), т.е. образцы имеют плотную структуру. Повышение температуры спекания ($T = 1800$ К) ведет к увеличению размера зерна ($5.1 \mu\text{m}$), при этом между ними нарушается адгезия и, как следствие, появляются микротрещины (рис. 2, c, d) по граням кристаллитов.

Снимок структуры образца с содержанием тантала $y = 0.5$ представлен на рис. 3. Для керамик, содержащих тантал, характерна общая особенность — наличие четкой огранки отдельных кристаллитов, внешний габитус которых определяется также наличием метастабильных ромбических фаз. Структура образцов неоднородна (рис. 3), средний размер зерна колеблется в районе $1.5\text{--}4.8 \mu\text{m}$, но проявляются и крупные кристаллиты, чей размер составляет $14\text{--}20 \mu\text{m}$. Кроме того, все керамики, содержащие тантал, имеют большое количество микротрещин и пор между кристаллитами, что свойственно всем образцам, синтезированным при 1800 К. Выявленные особенности структурных исследований керамики ($x = 0.17$, $y = 0\text{--}0.5$) не могут не отразиться на упругих свойствах.

Действительно, исследование величины модуля Юнга показало, что имеется тенденция к его уменьшению с увеличением температуры синтеза (рис. 4). При этом зависимость величины модуля Юнга от концентрации тантала неоднозначна. При $y \sim 0.1$ наблюдается максимум величины модуля Юнга. Вероятно, это объясняется наличием в данной области концентрационного структурного перехода [12].

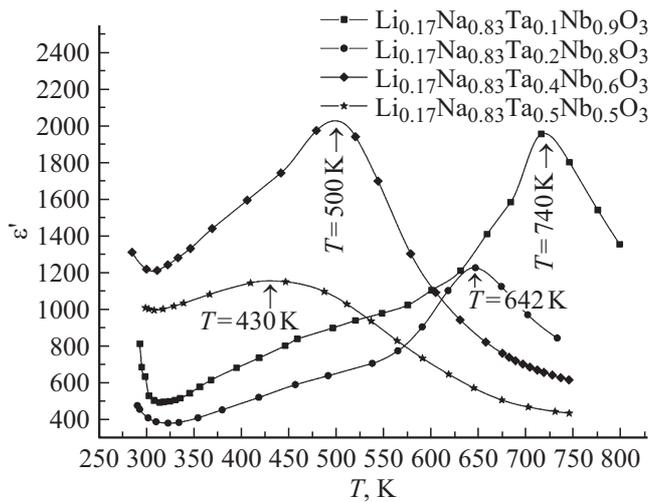


Рис. 5. Температурная зависимость реальной части диэлектрической проницаемости СЭТР $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0.1-0.5$).

Электрофизические измерения проводились в интервале температур от комнатной до ~ 800 К. Исследуемые образцы подвергались восьми непрерывным термоциклам измерений: нагрев–охлаждение. Исследовалась дисперсия комплексного импеданса $Z^*(\omega)$ керамических образцов ($x = 0.17, y = 0.1-0.5$), синтезированных при $T = 1800$ К. По измеренным Z и ϕ строились $Z''Z'$ -диаграммы и рассчитывались комплексные значения диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega)$, которая, как известно, связана с $Z^*(\omega)$ известным соотношением:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) \frac{1}{j\epsilon_0\omega} \frac{l}{S} Z^{*-1}, \quad (1)$$

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

Установленные значения реальной части диэлектрической проницаемости (на частоте 100 kHz) от температуры $\epsilon'(T)$ для исследуемых керамических образцов приведены на рис. 5. Исследование зависимостей $\epsilon'(T)$ позволяет идентифицировать фазовые переходы, поскольку при приближении к температуре фазового перехода наблюдается резкое увеличение диэлектрической проницаемости. На $\epsilon'(T)$ зависимостях (рис. 5) обнаруживаются две ярко выраженные аномалии в виде максимумов при комнатной температуре и в высокотемпературной области. Высокотемпературные аномалии связаны с сегнетоэлектрическим фазовым переходом, так как в подобных твердых растворах температура Кюри в данном температурном диапазоне зависит от состава [12,13]. При этом наблюдается четкая корреляция — увеличение концентрации тантала приводит к понижению температуры Кюри и размытию максимумов.

Как видно из рис. 5, от комнатной температуры до ~ 330 К наблюдается „скат“ кривой $\epsilon'(T)$. Подобные

аномалии в области комнатных температур при электрофизических измерениях также наблюдались и ранее [17–19] у ряда схожих СЭТР, полученных на основе ниобата натрия. Авторы работы [23] однозначно установили (методом калориметрии и дилатометрии), что данная аномалия связана с фазовым переходом $N \leftrightarrow Q$.

Значения ϵ' при комнатной температуре на частоте 100 kHz имеют достаточно высокие значения. В связи с этим нами была изучена дисперсия диэлектрической проницаемости. Результат приведен на рис. 6. Как видно из рисунка, глубина дисперсии огромна. В области низких частот значения ϵ' составляют $\sim 10^6-10^8$ в зависимости от концентрации тантала. Для керамики $y = 0.4 \epsilon' \sim 10^4$ и значения не имеют сильной зависимости от частоты измерительного поля. Подобные высокие значения ϵ' свойственны сегнетоэлектрикам. Указанная значительная дисперсия диэлектрической проницаемости при наличии ионной проводимости в гетерогенных системах обычно обусловлена миграционной поляризацией по механизму Максвелла–Вагнера. Носители заряда накапливаются на границах компонент и дают вклад в поляризацию, т.е. приводят к увеличению диэлектрической проницаемости материалов. В керамических материалах такой вклад пропорционален объему границ электрод–композит и спонтанной поляризации сегнетоэлектрика [27]. Данный эффект можно использовать для создания конденсаторов.

Диаграммы импеданса исследуемых образцов во всем температурном диапазоне имели качественно одинаковую картину (рис. 7). Наблюдается релаксационный процесс дебаевского типа (рис. 7) в виде дуги полуокружности, центр которой лежит ниже оси абсцисс, что говорит об отклонении от идеального дебаевского поведения, а в области низких частот наблюдается релаксационный процесс в виде наклонной прямой. Подобная наклонная прямая связана с образованием

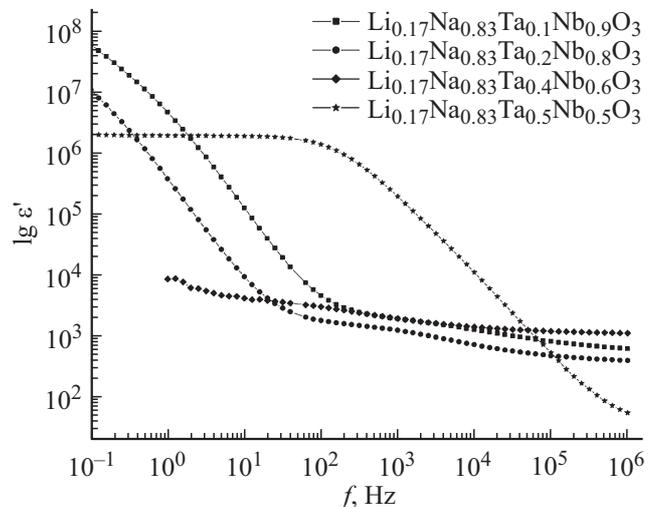


Рис. 6. Частотная зависимость реальной части диэлектрической проницаемости СЭТР $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0.1-0.5$) при комнатной температуре.

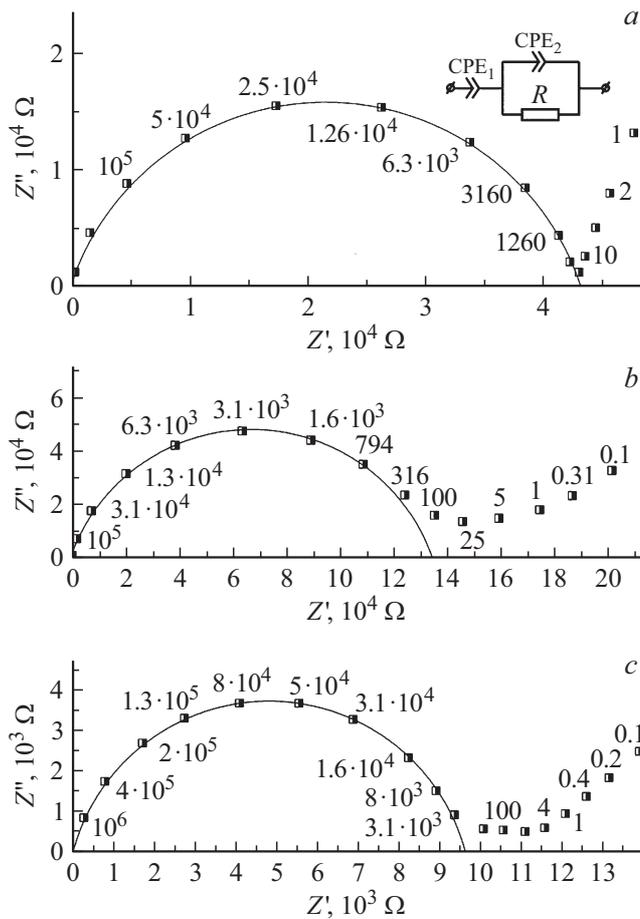


Рис. 7. Диаграммы комплексного импеданса $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$: *a* — 293, *b* — 630, *c* — 798 К. На диаграммах приведены некоторые значения частот в герцах.

двойного электрического слоя и характеризует электрические свойства приконтактных областей исследуемой керамики, поскольку процесс ионной миграции протекает достаточно медленно, он доминирует в импедансе при низких частотах. Такой вид диаграмм свойственен ионным проводникам и подтверждает, что доминирует именно ионная проводимость.

В рамках теории электрических цепей экспериментальные зависимости $Z^*(\omega)$ хорошо аппроксимируются эквивалентной схемой, приведенной на рис. 7, *a* (вставка). Использование в эквивалентной схеме элемента постоянной фазы (Constant phase element, CPE) вместо конденсатора необходимо для достижения наилучшего согласия между расчетными и экспериментальными зависимостями. Экстраполяцией дуг полуокружностей до пересечения с осью абсцисс (в $\omega \rightarrow 0$ приближении) определялись значения удельной статической проводимости σ_{sv} (рис. 7), характеризующие процесс ионного транспорта в объеме образца, исключая поляризующую составляющую. Частоту ω_{\max} , соответствующую максимуму на дугах окружностей, связывают с наибо-

лее вероятным временем релаксации τ соотношением $\omega_{\max}\tau = 1$. Результаты расчетов удельной статической проводимости от температуры приведены на рис. 8. Как видно из рисунка, зависимость $\sigma_{sv}(T)$ удовлетворяет закону Аррениуса (2):

$$\sigma_{sv}T = A_0 \exp\left(\frac{H_a}{kT}\right), \quad (2)$$

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

Из температурных зависимостей статической удельной проводимости были установлены величины энтальпии активации носителей заряда, представленные на рис. 8. Значения энтальпий активации носителей заряда для керамических образцов лежат в диапазоне 1–1.4 эВ (рис. 8), что типично для собственной ионной проводимости.

На зависимости $\sigma_{sv}(T)$ обнаруживаются изломы с изменениями величин энтальпий активации носителей заряда для составов $y = 0.1$ и 0.2 (рис. 8). Полученные значения энтальпии активации являются эффективными, так как содержат два вклада: один связан с температурной зависимостью подвижности ионов (H_m), а другой — их концентрации (H_F). Температуры, на которых наблюдаются изломы, хорошо соотносятся с аномалиями на зависимости $\epsilon'(T)$. В случае если происходят структурные изменения кристаллической решетки проявляется не только аномалия функции $\sigma(T)$, но и изменение H_a , поскольку изменяется величина энергии, требующейся как для перескока иона из узла в вакансию (H_m), так и для перескока иона из узла в межузельную позицию (H_F). Подобное поведение зависимостей $\sigma_{sv}(T)$ так же свидетельствует о происходящих фазовых переходах.

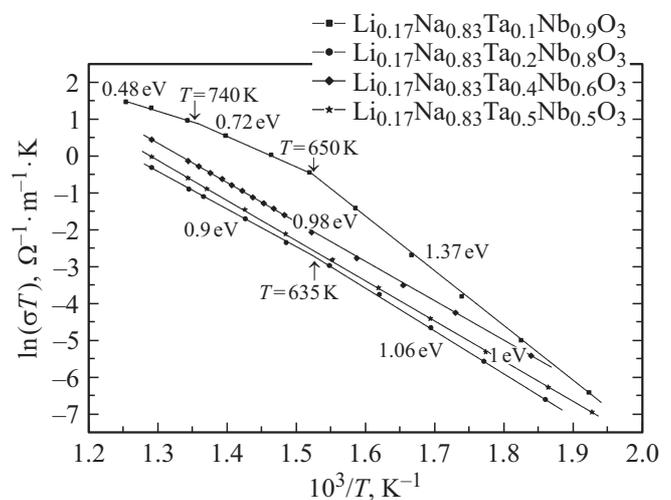


Рис. 8. Температурные зависимости статической удельной проводимости $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$.

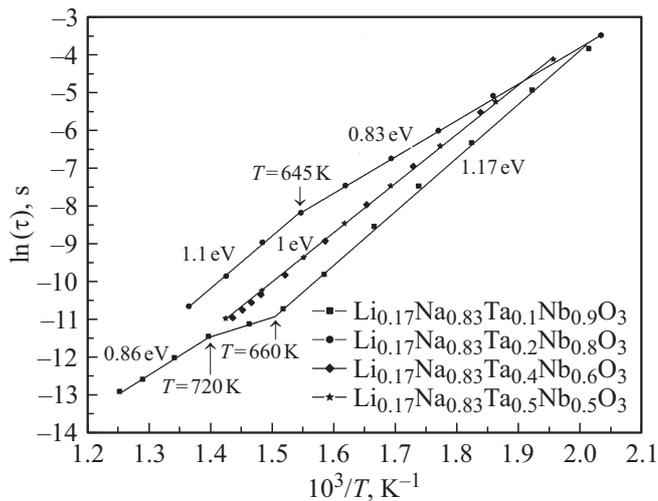


Рис. 9. Температурные зависимости наиболее вероятного времени релаксации τ $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$.

Для керамик с составом $y = 0.4$ и 0.5 изломы не наблюдаются (рис. 8), так как сегнетоэлектрический фазовый переход для данных образцов происходит при более низких температурах, а с помощью используемого оборудования не представлялось возможным установить удельную статическую электропроводность в данном температурном диапазоне.

Кроме того, у образца $y = 0.1$ в области температур ~ 650 К (рис. 8) обнаруживается другая аномалия на зависимости $\sigma_{sv}(T)$. Природа данной аномалии не окончательно выяснена, но по литературным данным она согласуется со структурным фазовым переходом $P \leftrightarrow R$, который в соединениях на основе ниобата натрия происходит при ~ 620 К [3,5,6,8].

После сегнетоэлектрического фазового перехода образцов $y = 0.1$ и 0.2 в параэлектрическое состояние величины энтальпии активации носителей заряда H_a уменьшались ($H_a < 1$ eV). Особенно сильное уменьшение величины энтальпии активации носителей заряда было у состава $y = 0.1$, составившее 0.48 eV. При этом он единственный обладает относительно высокой электропроводностью (рис. 8). Сопоставляя значения электропроводности и энтальпии активации следует, что данный образец переходит в состояние суперионной проводимости.

В данных системах твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, обладающих структурой перовскита, геометрические условия для быстрого ионного транспорта наиболее благоприятны для А-катионов [12,16]. Возможность ионного транспорта для наиболее мелких А-катионов (Li^+) обеспечивается наличием квадратного „окна“ между четырьмя октаэдрами BO_6 . Свободно через него может проходить только катион лития. В наиболее благоприятном случае с учетом поляризуемости и тепловых колебаний анионов — катионы натрия. Проводимость по В-катионам (Nb^{5+}

и Ta^{5+}) полностью исключается невозможностью их проникновения через грань октаэдра. Кислородная проводимость также возможна по вакансионному механизму благодаря существованию непрерывных цепочек из ионов кислорода. Но суперионная проводимость возможна только при упорядочении катионов в А-подрешетке, при котором свободные от Na^+ А-позиции в полиэдрах AO_{12} выстраиваются в каналы.

Температурные зависимости наиболее вероятных времен релаксации $\tau(T)$ представлены на рис. 9. Зависимости $\tau(T)$ также следуют так называемому закону Аррениуса (3) для времен релаксации

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{H_m}{kT}\right), \quad (3)$$

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

Анализ зависимости $\tau(T)$ позволяет установить значения транспортной энтальпии H_m [28,29], которые приведены на рис. 9. Величина H_m , определяющая температурную зависимость времени релаксации, относится только к дрейфовой подвижности иона. Зависимости $\tau(T)$ качественно отображают ту же картину, что и $\sigma_{sv}(T)$ (рис. 8 и 9). На $\tau(T)$ для керамик состава $y = 0.1$ и 0.2 также обнаруживаются изломы с изменениями величин транспортной энтальпии H_m (рис 9). Для составов $y = 0.4$ и 0.5 (рис. 9) таких изломов не наблюдается. Из сравнения рис. 8 и 9 видно, что температуры, на которых наблюдаются изломы, близки. Небольшие различия в установлении температур фазового перехода могут быть связаны не только с методологическими погрешностями при обработке данных, но и с изменением свойств керамик при длительных высокотемпературных отжигах. Так, например, в работе [23] авторы наблюдали схожие результаты, проводя измерения теплоемкости $C_p(T)$ и коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ керамических образцов ниобата натрия—лития.

Заключение

С помощью термобарического синтеза впервые были получены керамические СЭТР $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0-0.5$) со структурой перовскита. Найдены корреляции упругих свойств и микроструктуры от состава и температуры синтеза. Установлены удельные статические электропроводности керамик в зависимости от температуры и наиболее вероятные времена релаксации. Произведен расчет энтальпий активации носителей заряда H_a и транспортной энтальпии H_m в исследуемом температурном диапазоне. Установлено, что исследуемые твердые растворы претерпевают сегнетоэлектрический фазовый переход, а увеличение концентрации тантала приводит к понижению температуры Кюри. Обнаружено, что в параэлектрической фазе керамический образец $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ является супериоником.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00099/19.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Лалетин Р.А., Бурханов А.И., Сопит А.В., Бондаренко П.В., Раевская С.И., Раевский И.П. // Естественные науки. 2014. Т. 47. № 2. С. 80–86. [Laletin R.A., Burkhanov A., Sopit A.V. // Yestestvennyye Nauki (Natural Sciences). 2014. Vol. 47. N 2. P. 80–86.]
- [2] Kichanov S.E., Kozlenko D.P., Belozerova N.M., Jabarov S.H., Mehdiyeva R.Z., Lukin E.V., Mammadov A.I., Liermann H.-P., Morgenroth W., Dubrovinsky L.S., Savenko B.N., Raevskii I.P., Dang N.T. // *Ferroelectrics*. 2017. Vol. 520. P. 22–33. DOI: 10.1080/00150193.2017.1374801
- [3] Бондарев В.С., Карташев А.В., Горев М.В., Флеров И.Н., Погорельцев Е.И., Молокеев М.С., Раевская С.И., Суздаев Д.В., Раевский И.П. // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 4. С. 752. [Bondarev V.S., Kartashev A.V., Gorev M.V., Flerov I.N., Pogorelcev E.I., Molokeev M.S., Raevskaya S.I., Suzdalev D.V., Raevskiy I.P. // *Phys. Solid State*. 2013. Vol. 55. N 4. P. 821–828.] DOI: 10.1134/S1063783413040045
- [4] Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Дудкина С.И. Высокоэффективные пьезоэлектрические материалы. Оптимизация поиска. Ростов н/Д: Понск, 1995. 92 с.
- [5] Megaw H. // *Ferroelectrics*. 1974. Vol. 7. P. 87.
- [6] Ishida R., Honjo G. // *J. Phys. Jpn*. 1973. Vol. 34. P. 1279.
- [7] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. 296 с.
- [8] Горев М.В., Бондарев В.С., Раевская С.И., Ивлиев М.П., Раевский И.П., Флеров И.Н. // ФТТ. 2014. Т. 56. С. 362.
- [9] Jimenez R., Sanjuan M.L., Jimenez B. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2004. Vol. 16. P. 7493.
- [10] Раевский И.П., Ивлиев М.П., Резниченко Л.А., Палатников М.Н., Балюнис Л.Е., Малицкая М.А. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 1. С. 120.
- [11] Yuzuk Yu.I., Gagarina E., Simon P., Reznitchenko L.A., Hennem L., Thiaudiere D. // *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 69. P. 144105.
- [12] Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала. СПб.: Наука, 2002. 304 с.
- [13] Палатников М.Н., Ефремов В.В., Сидоров Н.В., Обрядина Е.Ю., Макарова О.В., Сандлер В.А. // Неорган. матер. 2014. Т. 50. № 11. С. 1222–1230. [Palatnikov M.N., Efremov V.V., Sidorov N.V., Obryadina E.Y., Makarova O.V., Sandler V.A. // *Inorganic Materials*. 2014. Vol. 50. N 11. С. 1131–1139.] DOI: 10.7868/S0002337X1411013X
- [14] Hardiman B., Henson R.M., Peeves C.P., Zeyfand R.R. // *Ferroelectrics*. 1976. Vol. 12. P. 157–159.
- [15] Палатников М.Н., Ефремов В.В., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Калинин В.Т. // Неорган. матер. 2009. Т. 45. № 12. С. 1522–1527.
- [16] Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Ефремов В.В., Громов О.Г., Радюш Ю.В. // Неорган. матер. 2008. Т. 44. № 11. С. 1375–1379. [Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Efremov V.V., Gromov O.G., Radyush Yu.V. // *Inorganic Materials*. 2008. Vol. 44. N 11. P. 1240–1243.]
- [17] Олехнович Н.М. Актуальные проблемы физики твердого тела. Сб. статей к 40-летию ИФГТП НАН Беларуси. Минск: Бел. наука, 2003. С. 176–192.
- [18] Радюш Ю.В., Олехнович Н.М., Вышатко Н.П., Мороз И.И., Пушкарев А.В., Палатников М.Н. // Неорган. матер. 2004. Т. 40. № 9. С. 1110–1114. [Radyush Yu.V., Olekhovich N.M., Vyshatko N.P., Moroz I.I., Pushkarev A.V., Palatnikov M.N. // *Inorganic Materials*. 2004. Vol. 40. N 9. P. 971–975.] DOI: 10.1023/B:INMA.0000041331.03980.7a
- [19] Олехнович Н.М., Радюш Ю.В., Вышатко Н.П., Мороз И.И., Пушкарев А.В., Палатников М.Н. // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 4. С. 679–685. [Olekhovich N.M., Radyush Yu.V., Vyshatko N.P., Moroz I.I., Pushkarev A.V., Palatnikov M.N. // *Physics Solid State*. 2005. Vol. 47. N 4. P. 703–709.]
- [20] Pozdnyakova I., Navrotsky A., Shilkina L., Reznitchenko L. // *J. American Ceramic Society*. 2002. Vol. 85. P. 379.
- [21] Raevski I.P., Reznitchenko L.A., Smotrakov V.G., Eremin V.V., Malitskaya M.A., Shilkina L.A., Kuznetsova E.M. // *Ferroelectrics*. 2002. Vol. 265. P. 129.
- [22] Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Гагарина Е.С., Раевский И.П., Дулькин Е.А., Кузнецова Е.М., Ахназарова В.В. // Кристаллография. 2003. Т. 48. С. 493.
- [23] Горев М.В., Бондарев В.С., Раевская С.И., Флеров И.Н., Малицкая М.А., Раевский И.П. // Известия РАН. Серия физическая. 2016. Т. 80. № 9. С. 1145–1149.
- [24] Сказочкин А.В., Усеинов А.С., Кислов С.В. // Письма о материалах. 2018. Т. 8. № 1. С. 81–87. DOI: 10.22226/2410-3535-2018-1-81-87
- [25] Усеинов А., Кравчук К., Русаков А., Масленников И., Красногоров И. // Наноиндустрия. 2016. № 7. С. 72–78.
- [26] Tsai Y.-T., Whitmore D.H. // *Solid State Ionics*. 1982. Vol. 7. P. 129–139.
- [27] Baryshnikov S., Stukova E., Koroleva E. // *Composites: Part B*. 2014. Vol. 66. P. 190–193.
- [28] Хладик Дж. Физика электролитов. М.: Мир, 1978. 530 с.
- [29] Сандлер В.А., Сидоров Н.В., Палатников М.Н. Диэлектрические кристаллы: Симметрия и физические свойства. Апатиты: Изд-во Кольского НЦ РАН. 2010. Ч. 1. 203 с.