

СУПЕРИОННЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$

© 2013 Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, Н. А. Теплякова, Е. Ю. Обрядина

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Академгородок 26а, 184209 Апатиты, Россия*

Поступила в редакцию 10.10.2012 г.

Аннотация. По спектрам комбинационного рассеяния света исследовано преимущественное «плавление» подрешетки щелочного металла в твердых растворах $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ при фазовом переходе в суперионное состояние. Установлено, что термическое разупорядочение структуры твердых растворов, вносимое подвижными ионами лития, облегчается разориентацией и значительной деформацией кислородных октаэдров, при которой кардинально изменяется их симметрия. При увеличении статического разупорядочения структурных единиц в подрешетке Nb^{5+} и Ta^{5+} точка фазового перехода сегнетоэлектрик — антисегнетоэлектрик и точка перехода в суперионное состояние смещаются в сторону низких температур.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние света, твердые растворы, суперионная проводимость, фазовые переходы.

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы (ТР) $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ имеют структуру перовскита и относятся к новому классу соединений сегнетоэлектриков (СЭ) — высокотемпературных ионных проводников. Проводимость обеспечивается подвижными катионами Li^+ , а проявление сегнетоэлектрических свойств — ионами Nb^{5+} и Ta^{5+} [1, 2]. Структура ТР образована кислородными октаэдрами $\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_6$, соединенными вершинами. Помимо октаэдрических пустот (BO_6) в структуре существуют гораздо большие по размерам кубооктаэдрические пустоты — полиэдры AO_{12} (B-Nb^{5+} или Ta^{5+} , A-Li^+ или Na^+). В ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ с повышением температуры реализуется такое упорядочение катионов Li^+ и Na^+ и такие деформации и развороты октаэдров (BO_6), когда позиции, свободные от катионов Na^+ , могут образовывать в структуре своеобразные каналы проводимости. Это и обуславливает возможность существования при высоких температурах фазового перехода (ФП) в суперионное (СИ) состояние [2]. При этом соотношение концентраций катионов Nb^{5+} и Ta^{5+} определяет тип дипольного упорядочения кристаллической структуры вдоль полярной оси и, следовательно, сегнетоэлектрические свойства. Определенное влияние на это оказывают также различия электронных конфигураций катионов [2—4].

При ФП в СИ состояние в ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ должно происходить «плавление» подрешетки щелочного металла (Li^+ и Na^+) при сохранении относительной «жесткости» остальных подрешеток структуры. Обычно ФП в СИ состояние обнаруживается как резкий скачок на температурной зависимости проводимости при одновременном уменьшении энергии активации проводимости [2, 5]. Преимущественное «плавление» подрешетки щелочного металла в ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ можно обнаружить и исследовать по спектрам комбинационного рассеяния света (КРС). Нарушение скоррелированного колебательного движения катионов Li^+ в кристалле их интенсивными перескоками должно привести к уширению и уменьшению интенсивностей линий, соответствующих колебаниям этих катионов. В пределе, когда корреляция в колебательном движении катионов Li^+ полностью нарушена их интенсивным транспортом, в фоннном спектре КРС должно наблюдаться полное размытие соответствующих линий в крыло линии Рэлея. При этом линии, не соответствующие колебаниям структурных единиц подрешетки щелочного металла, должны сохраняться в спектре ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$.

В данной работе по изменениям в фоннном спектре КРС, связанном с колебаниями катионов Li^+ и Na^+ , Nb^{5+} и Ta^{5+} и с колебаниями кислородно-

го каркаса структуры, исследованы процессы структурного разупорядочения, предшествующие фазовому переходу в СИ состояние в ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$. При этом также рассмотрено влияние на СИ ФП статического разупорядочения структурных единиц в подрешетке ниобия и тантала.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Керамические ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ получены твердофазным синтезом смеси $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{CO}_3$ путем двукратного обжига заготовок и спекания керамики при температуре 1100—1300 °С. Суммарно карбонаты щелочных металлов и пентаоксиды ниобия и тантала были взяты в мольном соотношении 1:1. Подробно методика синтеза образцов описана в [2]. Фазовый и химический состав контролировался методами рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного (РСА) анализов, а также по спектрам КРС. Плотность полученной керамики составляла не менее 96 % от теоретической. Микроструктура керамики равномерная, средний размер зерна — 13—14 мкм.

Для регистрации спектров КРС использовались модернизированный автоматизированный спектрометр ДФС-24, спектрометр Ramanor U-1000 и тройной многоканальный спектрометр, изготовленный в Институте спектроскопии РАН [6]. В качестве источника возбуждения спектров применялись аргоновые лазеры ILA-120, Spectra Physics ($\lambda_B = 488.0$ и 514.5 нм). Мощность возбуждающего излучения не превышала 200 мВт. Спектры регистрировались в геометрии «на отражение». Точность измерения частоты, ширины и интенсивности линии составляла, соответственно, $\pm 1 \text{ см}^{-1}$, $\pm 3 \text{ см}^{-1}$ и 5 %.

Для исследований при различных температурах использована оптическая печь с шестью выходными двойными оптическими окнами из кварца. Образцы в виде таблеток диаметром до 10 мм, закрепленные в специальном держателе из платины, позволяющем перемещать их вдоль оси и поворачивать вокруг этой оси на любой угол, помещались в центре печи. Установка температуры и ее стабилизация производились с помощью терморегулятора. Точность термостатирования составляла ± 1 °С. Все измерения выполнялись в воздушной атмосфере.

При исследовании температурных зависимостей объемной ионной проводимости проводились измерения составляющих комплексного адмитанса по методу анализа амплитудно-фазочастотных

характеристик. Исследования проводились на автоматизированной установке, созданной на базе измерителя иммитанса E7-20, позволяющего проводить диэлектрические измерения на частоте электрического поля от 25 Гц до 1 МГц с дискретностью 1 Гц. Измерительные керамические образцы ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ приготавливались в геометрии плоского конденсатора (электроды Ag) Измерения проводились в диапазоне частот $25 \div 10^6$ Гц в режиме ступенчатого нагрева. Измерительная система состоит из термостата с измерительным кристаллодержателем, малогабаритного безмасляного откачного агрегата и магистрали заполнения объема кристаллодержателя любым неагрессивным газом. Методика измерений более подробно описана в [2]. Она позволяет корректно разделить вклады различных физико-химических процессов в измеряемые параметры и рассчитать значения статической удельной проводимости [1, 2, 5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ФП в ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ в состоянии с высокой ионной проводимостью обнаруживается по температурной зависимости проводимости (рис. 1) и наблюдается для разных составов при температурах 400÷460 °С [1, 5]. Для керамических образцов может иметь место высокая межзеренная проводимость вследствие диффузии ионов серебра по межзеренным границам. Однако для плотной керамики возможность подобной проводимости маловероятна [2]. Необходимо отметить, что высокая проводимость была обнаружена только для составов ТР с $x = 0.12$. Для ТР с $x \neq 0.12$ аномалии на температурной зависимости проводимости, соответствующих СИ ФП, не были обнаружены.

На наш взгляд, это можно объяснить следующим образом. В [1, 2] было показано, что к ТР сложных перовскитов $(A'_x A''_{1-x})(B'_y B''_{1-y})\text{O}_3$ можно применить методы рассмотрения процессов позиционного упорядочения катионов, развитые для бинарных ТР $(B'_x B''_{1-x})$. В таких бинарных системах выделяются особые концентрационные точки: $x_i = 0.125, 0.25, 0.5, 0.75$ [2]. Для составов, соответствующих особым концентрационным точкам и их окрестностям, существуют эффекты ближнего и дальнего порядка [1, 2]. Поскольку степень упорядочения структуры значительно определяет физические свойства материалов, то таким составам ТР могут соответствовать аномалии физических свойств, в том числе, и аномалии проводимости.

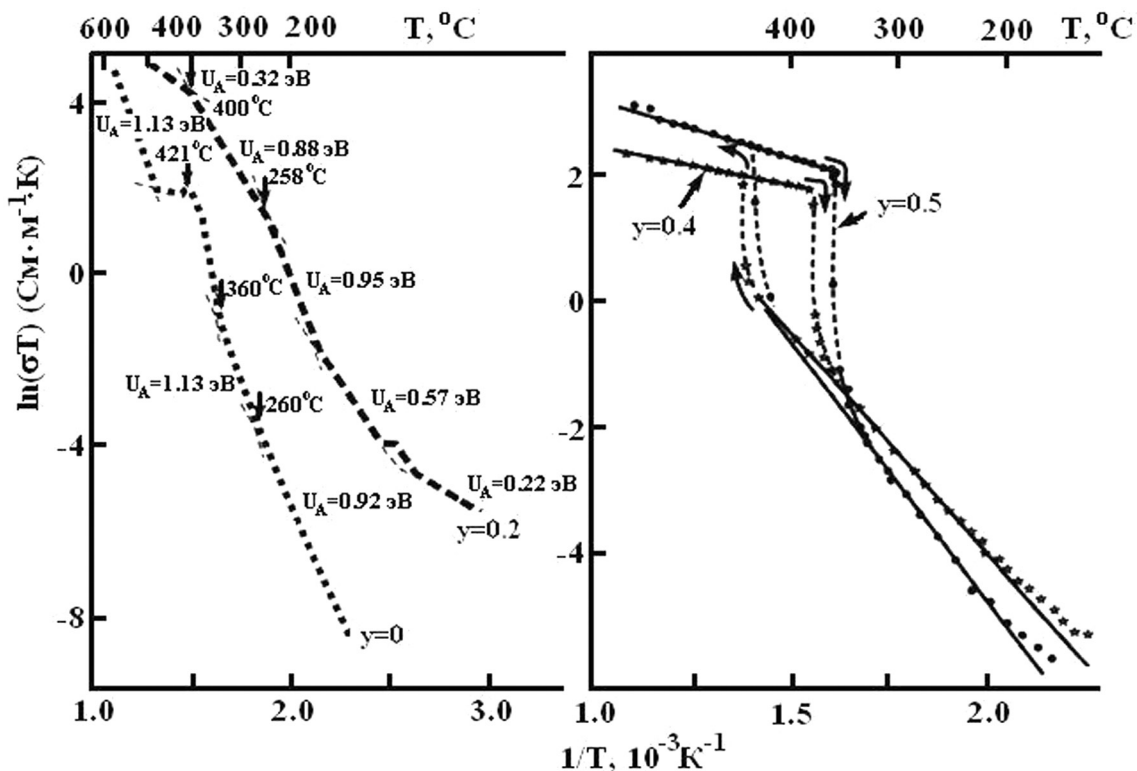


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости TP $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$: $y = 0, 0.2, 0.4, 0.5$

Из рис. 1 видно, что величина проводимости TP с $y = 0.2$ значительно отличается от величин проводимости TP с $y = 0, 0.4$ и 0.5 . Возможно, это связано с тем, что состав TP $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ с $y = 0.2$ близок к особой концентрационной точке ($y_i = 0.25$). Для TP с $y = 0$, в отличие от составов TP с $y = 0.2, 0.4$ и 0.5 , отсутствует резкое уменьшение энергии активации проводимости, характерное для СИ ФП (рис. 1).

Для осуществления суперионного транспорта в TP $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ необходимым условием является геометрическая возможность перемещения Li^+ из полости в полость через общие грани соприкасающихся полиэдров $\text{Li}^+(\text{Na}^+)\text{O}_{12}$ [1]. В структуре TP $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ несоответствие размеров катионов Li^+ и Na^+ объему кубооктаэдров $\text{Li}^+(\text{Na}^+)\text{O}_{12}$ приводит к существенной деформации кислородного каркаса идеальной перовскитовой ячейки. Это может проявляться в разворотах кислородных октаэдров $\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_6$, как целого, и в их деформациях при изменении состава как анионной, так и катионной подрешеток. При этом и происходит образование в структуре TP $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ каналов проводимости для осуществления быстрого ионного транспорта. Такие изменения структуры TP можно проследить по спектрам КРС.

На рис. 2 приведены концентрационные изменения в спектрах КРС TP $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$. При изовалентном замещении ионов Nb^{5+} на ионы Ta^{5+} происходят значительные изменения во всем фоновом спектре КРС: в области либраций кислородных октаэдров $\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_6$ как целого (80 см^{-1}); в области колебаний катионов Li^+ и Na^+ , Nb^{5+} и Ta^{5+} соответственно, в кубооктаэдрах $\text{Li}^+(\text{Na}^+)\text{O}_{12}$ и в кислородных октаэдрах $\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_6$ ($100 \div 350 \text{ см}^{-1}$); в области колебаний кислородных октаэдров ($500 \div 700 \text{ см}^{-1}$); в области валентных мостиковых колебаний (ВМК) атомов кислорода ($850 \div 910 \text{ см}^{-1}$). Наличие в спектре КРС линии, соответствующей ВМК атомов кислорода (рис. 2), однозначно указывает на отсутствие центра симметрии элементарной ячейки TP $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ и наличие сегнетоэлектричества [7].

Линии в областях $80, 200 \div 350, 550 \div 650 \text{ см}^{-1}$, отвечающие, соответственно, колебаниями кислородных октаэдров $\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_6$ как целого, колебаниям катионов Nb^{5+} и Ta^{5+} в кислородных октаэдрах и колебаниям кислородных октаэдров, значительно интенсивнее, чем линии в областях $100 \div 160$ и $850 \div 910 \text{ см}^{-1}$, отвечающие, соответственно, колебаниям катионов Na^+ и Li^+ в кубооктаэдрических пустотах и ВМК атомов кислорода вдоль полярной

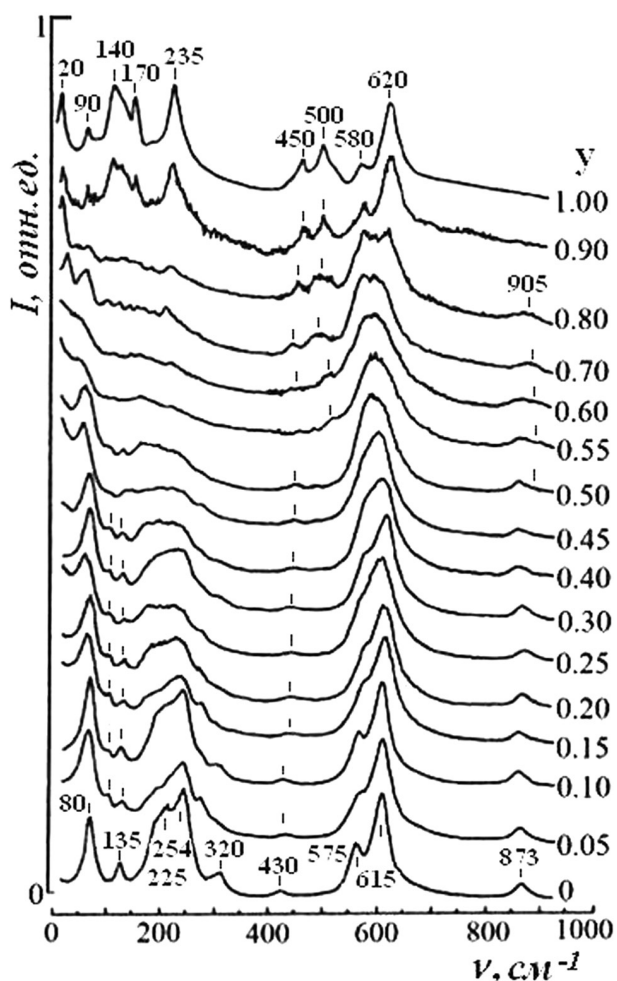


Рис. 2. Концентрационные изменения в спектрах КРС TP $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, $t = 20^\circ\text{C}$

оси, рис. 2. Это свидетельствует о более сильном изменении поляризуемости элементарной ячейки (и, соответственно, дипольного момента) при колебаниях катионов Nb^{5+} и Ta^{5+} в октаэдрах и колебаниях кислородного каркаса в целом, чем при колебаниях катионов Na^+ и Li^+ в кубооктаэдрах $\text{Li}^+(\text{Na}^+)\text{O}_{12}$. Из спектров КРС (рис. 2) видно также, что кислородные октаэдры TP $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ при $y < 0.2$ искажены незначительно и соответствуют кислородным октаэдрам сильного сегнетоэлектрика LiNbO_3 , которые близки к идеальным [8]. Спектры КРС $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ при $y < 0.2$ в области колебаний кислородных октаэдров ($550\div 650\text{ см}^{-1}$), рис. 2, практически идентичны спектру LiNbO_3 [2].

В TP $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ существует возможность (изменяя y) варьировать статическое разупорядочение катионов Nb^{5+} и Ta^{5+} и, соответственно, дипольное упорядочение в подрешетке ниобия и тантала. Это облегчает ФП в СИ состояние, а так-

же изменяет температуру ФП и степень его размытости. Таким образом, реализацию СИ ФП облегчает сильный композиционный беспорядок, как в подрешетке щелочного металла, так и в подрешетке ниобия и тантала.

При $y \rightarrow 0.5$ искажение кислородных октаэдров $\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_6$ как целого заметно возрастает, что проявляется в уширении соответствующих линий в спектре КРС в области $550\div 650\text{ см}^{-1}$, рис. 2. При этом структурная деформация всего кислородного каркаса, наиболее заметно проявляющаяся при $y \geq 0.6$ (после концентрационного ФП) в появлении новых линий в спектрах КРС в области $450\div 500\text{ см}^{-1}$ (рис. 2), по-видимому, определяется эффектами ближнего и дальнего порядка в подрешетке ниобия и тантала и неравноценностью связей $\text{Nb}-\text{O}$ и $\text{Ta}-\text{O}$ [1]. При $y \approx 0.9$ происходит ФП СЭ-АСЭ, проявляющийся в исчезновении из спектра КРС линий с частотами 873 и 905 см^{-1} , отвечающих ВМК атомов кислорода $\text{Nb}(\text{Ta})-\text{O}-\text{Nb}(\text{Ta})$ вдоль полярной оси, рис. 2. Это колебание активно в нецентросимметричной СЭ фазе и запрещено правилами отбора в центросимметричной АСЭ фазе [7]. В АСЭ фазе, согласно данным КРС, кислородные октаэдры структуры значительно искажены по сравнению с октаэдрами в СЭ фазе, о чем свидетельствует высокая интенсивность линий с частотами $450, 500\text{ см}^{-1}$, отсутствующих в спектре СЭ фазы, рис. 2. При $y \rightarrow 0.5$ не наблюдается исчезновение из спектра линий с частотами в области $100\div 160\text{ см}^{-1}$, соответствующих колебаниям катионов Na^+ и Li^+ в полиэдрах AO_{12} , рис. 2.

При $y \approx 0.5$, когда степень дальнего порядка в подрешетке Nb^{5+} и Ta^{5+} близка к нулю [1—2], наблюдаются разрывы частот некоторых линий спектра КРС (рис. 3) и появление новых линий в спектре (рис. 2). Это указывает на наличие концентрационного структурного ФП, при котором происходит кардинальная перестройка всей кристаллической структуры. Это обусловлено как изменением порядка расположения катионов Nb^{5+} и Ta^{5+} в кислородных октаэдрах $\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_6$, так и значительным искажением и изменением симметрии кислородных октаэдров. При этом, при $y \rightarrow 0.55\div 0.60$ происходит постепенное уширение и уменьшение интенсивности и размытие в крыло линии Рэля линии с частотой 80 см^{-1} , соответствующей либрациям кислородных октаэдров $\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_6$ как целого. Это свидетельствует о нарушении корреляции в либрациях октаэдров вследствие разориентации октаэдров в структуре. После концентрационного ФП, происходящего при $y \approx 0.55\div 0.60$, с увеличе-

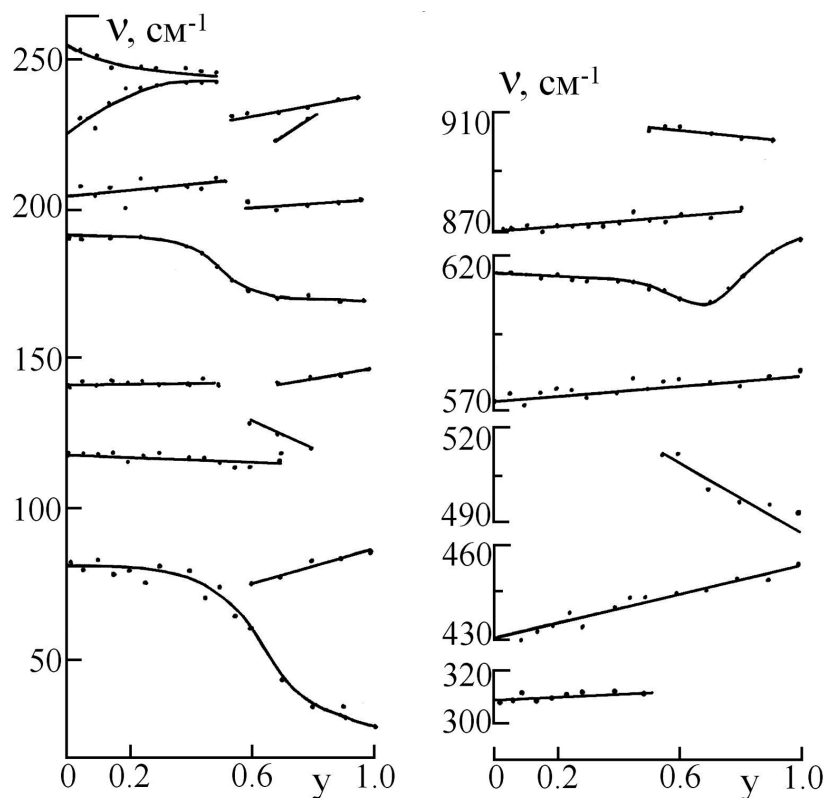


Рис. 3. Концентрационные изменения частот спектра КРС ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$

нием концентрации Ta^{5+} частота этой линии понижается, а при $y \approx 0.7$ происходит ее расщепление на две линии, рис. 2. Разориентация кислородных октаэдров как целого, а также их деформация, уверенно проявляющиеся в спектрах КРС в появлении новых линий в области $450\div 500\text{ см}^{-1}$ (рис. 2), будут увеличивать геометрические возможности для осуществления транспорта ионов Li^+ при высоких температурах.

На рис. 4 а, б, в приведены температурные изменения в спектрах КРС ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ для составов $y = 0, 0.2$ и 0.4 . Видно, что в спектрах разупорядочение структуры ТР с повышением температуры проявляется постепенно. Линии в спектре заметно уширяются, а весь спектр с повышением температуры постепенно размывается в крыло линии Рэлея. При этом наблюдаются отличия в температурном поведении разных участков спектра для керамик разного состава. Для ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{NbO}_3$ (рис. 4 а) в спектре наблюдается сохранение во всем исследованном диапазоне температур ($20\div 472\text{ }^\circ\text{C}$) линии с частотой 80 см^{-1} , соответствующей либрациям кислородных октаэдров как целого, а также линий в области $100\div 160\text{ см}^{-1}$, соответствующих колебаниям катионов Li^+ и Na^+ в кубооктаэдрах AO_{12} . В тоже время, для ТР

$\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$ и $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$, отличающихся более сильным беспорядком в подрешетке Nb^{5+} и Ta^{5+} , линия с частотой 80 см^{-1} размыта в крыло линии Рэлея уже при температурах 250 и $422\text{ }^\circ\text{C}$, рис. 4 б, в. Линия, соответствующая ВМК атомов кислорода, присутствует в спектре исследованных ТР вплоть до точки ФП в centrosymmetric ACЭ фазу, рис. 5. В ACЭ фазе эта линия отсутствует.

Энергетически выгодным является, чтобы ФП в СИ состояние осуществлялся не из упорядоченной СЭ фазы, а из дипольно разупорядоченной ACЭ фазы [1, 9]. Поэтому ФП в СИ состояние предшествует размытый ФП СЭ-ACЭ, происходящий для разных составов ТР при температурах $-100\div 360\text{ }^\circ\text{C}$ и сопровождающийся приобретением центра симметрии элементарной ячейки [1, 9]. Согласно данным [2], для составов, обогащенных ниобием, проводимость приобретает преимущественно ионный характер уже в области существования сегнетоэлектрической фазы при температурах $\sim 260\div 300\text{ }^\circ\text{C}$, что значительно ниже температуры ФП СЭ-ACЭ. Увеличение с температурой ангармонизма колебаний всех катионов и трансляционной подвижности катионов Li^+ облегчает разориентацию кислородных октаэдров. Это проявляется в

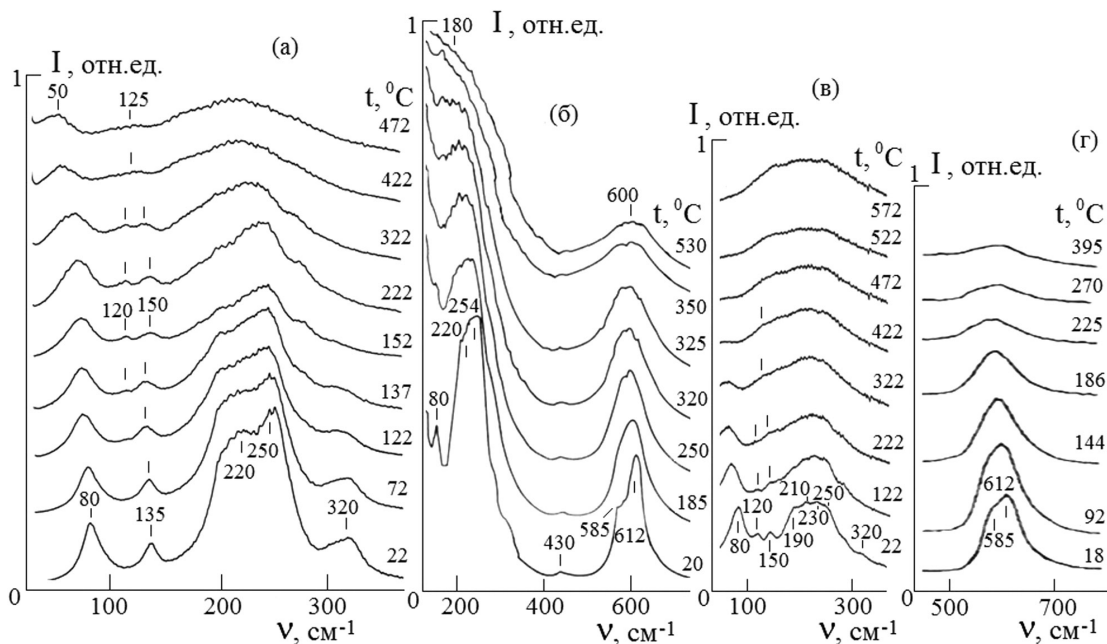


Рис. 4. Спектры КРС ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ при различных температурах: а — $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{NbO}_3$; б — $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$; в — $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$

спектрах КРС в исчезновении линии с частотой 80 см^{-1} , соответствующей либрациям октаэдров, как целого. Кроме того, в спектрах КРС с повышением температуры наблюдалось уширение и уменьшение интенсивности линий в области $100\text{—}160\text{ см}^{-1}$, отвечающих колебаниям катионов Li^+ и Na^+ в кубооктаэдрах и полное исчезновение их из спектра вблизи точки ФП в СИ состоянии, рис. 2, рис. 4. Этот факт, по нашему мнению, соответствует «плавлению» подрешетки щелочного металла при ФП в СИ состоянии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из полученных данных следует, что реализацию суперионного ФП в ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ облегчает композиционный беспорядок как в подрешетке Li^+ и Na^+ , так и подрешетке Nb^{5+} и Ta^{5+} , а также развороты кислородных октаэдров как целого. При этом статическое разупорядочение катионов в подрешетке Nb^{5+} и Ta^{5+} , а также неравноценность связей $\text{Nb}\text{—}\text{O}$ и $\text{Ta}\text{—}\text{O}$ приводят к искажению структуры, изменению геометрии кислородных октаэдров и к смещению точки ФП СЭ-АСЭ в сторону низких температур. Увеличение с температурой ангармонизма колебаний катионов и трансляционной подвижности катионов Li^+ облегчает разориентацию кислородных октаэдров как целого. Кроме того, в спектрах КРС с повышением температуры наблюдается уширение и уменьшение интенсивности линий в области $100\text{—}160\text{ см}^{-1}$, от-

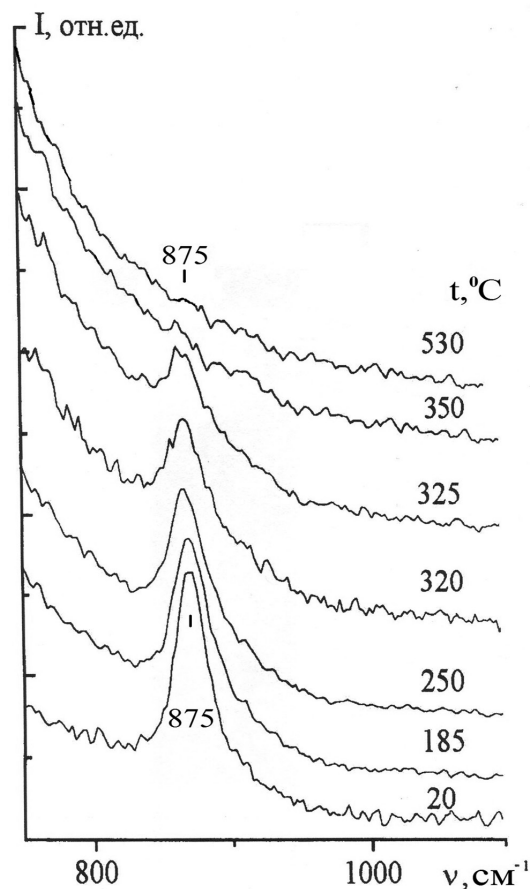


Рис. 5. Спектры КРС ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$ в области валентных мостиковых колебаний атомов кислорода В—О—В октаэдрического аниона VO_6 при различных температурах

вечающих колебаниям катионов Li^+ и Na^+ в кубооктаэдрах и полное исчезновение их из спектра вблизи точки ФП в СИ состояние. Этот факт, по нашему мнению, соответствует «плавлению» подрешетки щелочного металла при ФП в СИ состояние.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ на поддержку ведущих научных школ НШ-1937.2012.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Калинин В. Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: синтез, исследование структурного упорядочения и физических характеристик. СПб: Наука, 2001. 350 с.

2. Палатников М. Н. Дис. ... д-ра техн. наук. Апатиты, 2011. 471 с.

3. Кравченко О. Ю., Фоменко Д. С., Резниченко Л. А. // Электронный журнал «Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы». 2010.

4. Ивлиев М. П., Раевская С. И., Кравченко О. Ю. // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 10. С. 1988.

5. Палатников М. Н., Сандлер В. А., Серебряков Ю. А. и др. // Неорганич. мат. 1992. Т. 28. № 9. С. 1995.

6. Гончаров А. Ф. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94, Вып. 11. С. 321.

7. Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Калинин В. Т. // Неорганич. мат. 1998. Т. 35. № 2. С. 213.

8. Сидоров Н. В., Волк Т. Р., Маврин Б. Н. и др. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 250 с.

9. Теплякова Н. А. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Петрозаводск, 2012. 24 с.

Сидоров Николай Васильевич — зав. сектором, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева; тел.: (81555) 79194, e-mail: sidorov@chemistry.kolasc.net.ru

Sidorov Nikolay V. — head of the sector, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials; tel.: (81555) 79194, e-mail: sidorov@chemistry.kolasc.net.ru

Палатников Михаил Николаевич — зав. лабораторией, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева; тел.: (81555) 79395, e-mail: palat_mn@chemistry.kolasc.net.ru

Palatnikov Mikhail N. — head of the laboratory, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials; tel.: (81555) 79395, e-mail: palat_mn@chemistry.kolasc.net.ru

Теплякова Наталья Александровна — м.н.с., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева; тел.: (81555) 79118, e-mail: tepl_na@chemistry.kolasc.net.ru

Tepliyakova Natalia A. — researcher, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials; tel.: (81555) 79118, e-mail: tepl_na@chemistry.kolasc.net.ru

Обрядина Екатерина Юрьевна — м.н.с., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева; тел.: (81555) 79118, e-mail: obryadina@chemistry.kolasc.net.ru

Obryadina Ekaterina Yu. — researcher, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials; tel.: (81555) 79118, e-mail: obryadina@chemistry.kolasc.net.ru