

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ
ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 34.882.4.536.361

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КЕРАМИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
 $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА
И СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА© 2013 г. Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, Н. А. Теплякова, Е. Ю. Обрядина, Л. А. Алёшина*,
Н. А. Евдокимова*, Е. П. Феклистова*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН, Апатиты
E-mail: sidorov@chemy.kolasc.net.ru

* Петрозаводский государственный университет

Поступила в редакцию 26.06.2012 г.

Методами полнопрофильного рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света исследована структура керамических твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$. Показано, что их структура для всех значений x близка к структуре NaNbO_3 . Структура твердых растворов $\text{NaTa}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$ ($x = 0$) характеризуется пр. гр. *Pbcm*, а твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$ с $x = 0.05; 0.1; 0.16$ – пр. гр. *P21ma*. С возрастанием x значения периодов элементарной ячейки уменьшаются. При $x = 0$ в антисегнетоэлектрической фазе наблюдается удвоенное значение параметра c и соответственно объема элементарной ячейки. Этот факт подтверждается видом колебательного спектра в области валентных мостиковых колебаний атомов кислорода вдоль полярной оси.

DOI: 10.7868/S0023476113040188

ВВЕДЕНИЕ

После материалов на основе цирконата-титаната свинца ($\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$) важнейшими в практическом отношении из сложных перовскитов ($A'_{1-x}A''_x(B'_{1-y}B''_y)\text{O}_3$) [1] являются бессвинцовые твердые растворы на основе ниобата натрия (NaNbO_3) с общей формулой $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ [2, 3]. Кристаллы NaNbO_3 обладают значительным пирозэффектом, а твердые растворы (ТР) на его основе максимально приближены по электрофизическим свойствам к материалам на основе $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ [4, 5]. Исследованию физических характеристик ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ посвящено большое количество публикаций, которые систематизированы в [2, 3]. Это определяется “богатым” фазовым составом и уникальностью свойств: низким удельным весом ($d < 4.5$ г/см³), высокой скоростью распространения звука ($v \sim 6.0 \times 10^3$ м/с), широким диапазоном значений диэлектрических проницаемостей ($50 < \epsilon_i/\epsilon_0 < 2000$) и механической добротности ($50 < Q_m < 2000$) при достаточно высоких пьезоэлектрических параметрах, достижение которых в цирконате-титанате свинца принципиально невозможно [2]. Бессвинцовые материалы на основе ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ могут быть использованы для создания тепловых датчиков и пьезопреобразователей [2]. Фундаментальный и прикладной интерес представляют исследования особенностей структуры ТР

$\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ во взаимосвязи с формированием физических характеристик.

В настоящей работе представлены результаты исследования особенностей структуры ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$ системы $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ методами полнопрофильного рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Керамические ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ получены твердофазным синтезом из Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Li_2CO_3 , Na_2CO_3 . Гомогенность распределения частиц в керамике достигалась путем двухкратного обжига заготовок и спекания керамики при температуре 1280–1300°С. Средний размер частиц используемых порошков Nb_2O_5 и Ta_2O_5 составлял соответственно ~5.7 и 5.2 мкм. Карбонаты щелочных металлов и оксиды ниобия и тантала были взяты в мольном соотношении 1:1. Методика синтеза образцов подробно описана в [2]. Фазовый и химический состав контролировался методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов, а также по спектрам комбинационного рассеяния света (КРС).

Для регистрации спектров КРС применяли спектрометр Ramanor U-1000. В качестве источника возбуждения спектров использовались аргон-ионные лазеры ILA-120 и Spectra Physics ($\lambda_B = 488.0$ и 514.5 нм). Мощность возбуждающего излуче-

ния на образце не превышала 100 мВт. Спектры регистрировались в геометрии “на отражение”. Точность измерения частоты, ширины и интенсивности линии составляла соответственно 1, 3 см⁻¹ и 5%. Обработка спектров осуществлялась с использованием программ *Вотем Grames* и *Origin*.

Рентгенограммы порошковых образцов регистрировались на дифрактометре ДРОН-6. Предварительно порошок был укреплен в кювете. Съемка проходила на отражение на $\text{CuK}\alpha$ -излучении, длина волны $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, монохроматизированном кристаллом пиролитического графита, установленным в первичных лучах. Рентгенограммы регистрировались по интервалам. Шаг счетчика в областях линий составлял 0.01° , в областях фона – 0.1° . Уточнение структуры керамик проводилось методом Ритвельда с помощью пакетов программ *PDWin* и *MRIA* [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеноструктурный анализ ТР. Ниобат и танталат натрия (NaNbO_3 и NaTaO_3) кристаллизуются в ромбической сингонии и имеют несколько полиморфных модификаций [3, 7–10]. Периоды *a* и *b* элементарной ячейки NaNbO_3 (пр. гр. *Pbcm*) и NaTaO_3 (пр. гр. *Pbnm*) близки, а периоды *c* различаются примерно вдвое [7–10]. Полученные рентгенограммы керамических ТР $\text{NaTa}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$, а также NaTaO_3 и NaNbO_3 представлены на рис. 1. На рентгенограмме образца $\text{NaTa}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ отсутствуют отражения других фаз, т.е. керамика является однофазной и существенно ближе по характеру распределения интенсивностей к рентгенограмме керамики NaNbO_3 , чем к рентгенограмме NaTaO_3 . Уточнение профильных и структурных характеристик керамик проводилось при помощи программного комплекса *PDWin* [6] в два этапа. На первом этапе фиксировались структурные параметры, уточнялись профильные характеристики. Отметим, что преимущественной ориентации зерен в керамических образцах не было обнаружено, о чем свидетельствовали значения параметров текстуры. На следующем этапе в число уточняемых параметров включались координаты, изотропные и анизотропные тепловые факторы (B , Å^2), а затем коэффициенты заселенности атомов. На заключительном этапе все указанные характеристики уточнялись одновременно.

Результаты уточнения периодов элементарной ячейки, а также уточненные значения структурных характеристик ТР $\text{NaTa}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ в сравнении с данными для керамики NaNbO_3 приведены в табл. 1. Было установлено, что из всего множества полиморфных модификаций NaNbO_3 и NaTaO_3 [7–10] структуре исследованных керамических ТР соответствует ромбическая фаза с пр. гр. *Pbcm*. При этом межатомные расстояния, рассчитанные

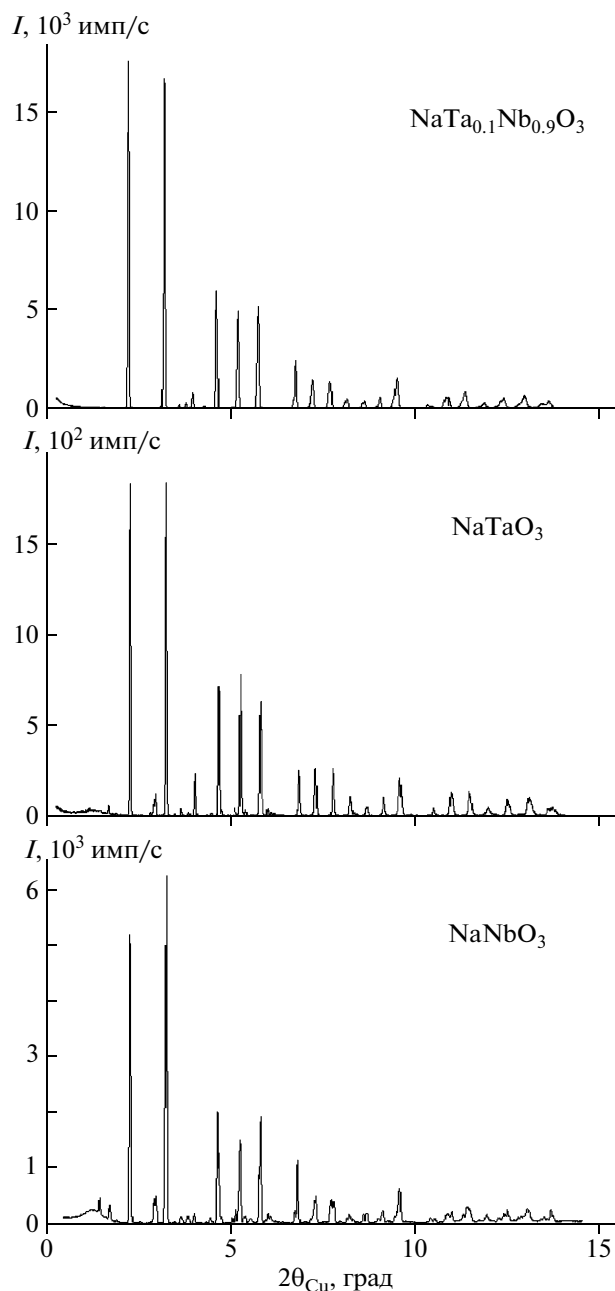


Рис. 1. Рентгенограммы керамик $\text{NaTa}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$, NaTaO_3 и NaNbO_3 .

по уточненным значениям координат атомов керамических образцов ТР $\text{NaTa}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ (табл. 2), не выходят за пределы кристаллохимически допустимых значений. Заметим, что структура NaNbO_3 ($R_{wp} = 15.4$, $R_p = 10.9\%$) также точнее описывает структуру ТР $\text{NaTa}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$, чем структура NaTaO_3 ($R_{wp} = 28.3$, $R_p = 21.6\%$).

Результаты рентгенографических исследований и полнопрофильного анализа керамических ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ с $x = 0.05, 0.1, 0.16$ представлены на рис. 2, 3 и в табл. 1, 2. Из рис. 2 вид-

Таблица 1. Результаты уточнения структурных параметров, периодов и объема элементарной ячейки керамических ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.16$)

Исходные координаты атомов [15]					Уточненные координаты атомов			
Атом	x/a	y/b	z/c	$V_{\text{изо}}, \text{Å}^2$	x/a	y/b	z/c	$V_{\text{изо}}, \text{Å}^2$
$\text{NaTa}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3, Pbcm$								
Nb	0.2429	0.2627	0.1252	0.3	0.241(8)	0.266(8)	0.125(3)	0.381(0)
Na1	0.262	0.750	0.000	0.7	0.259(6)	0.7500	0.0000	0.767(7)
Na2	0.258	0.777	0.250	0.7	0.256(8)	0.779(6)	0.2500	0.700(0)
O1	0.301	0.250	0.000	0.3	0.311(5)	0.2500	0.0000	0.311(9)
O2	0.174	0.242	0.25	0.3	0.172(1)	0.252(1)	0.2500	0.300(0)
O3	0.516	0.019	0.140	0.3	0.531(2)	0.031(8)	0.140(0)	0.409(6)
O4	0.967	0.466	0.113	0.3	0.960(5)	0.447(7)	0.113(4)	0.415(0)
$R_{wp} = 15.4, R_p = 10.9, R_e = 5.8\%, GofF = 3.4$								
$\text{Li}_{0.05}\text{Na}_{0.95}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3, Pbnm$								
Na	0.0023	0.5180	0.250	1.1	0.0023	0.516(4)	0.250	1.10
Ta	0.0000	0.0000	0.000	0.3	0.0000	0.0000	0.000	0.30
O1	-0.0616	-0.0101	0.250	0.6	-0.065(1)	-0.017(1)	0.250	0.60
O2	0.2143	0.2845	0.031	0.6	0.210(1)	0.285(6)	0.030(1)	0.60
$R_{wp} = 7.28, R_p = 5.79, R_e = 2.23\%, GofF = 4.07$								
$\text{Li}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3, Pbnm$								
Na	0.0023	0.518	0.250	1.1	0.003(1)	0.525(9)	0.2500	1.760(4)
Ta	0.0000	0.0000	0.000	0.3	0.0000	0.0000	0.0000	0.349(1)
O1	-0.0616	-0.0101	0.250	0.6	-0.075(8)	-0.023(8)	0.2500	0.600
O2	0.2143	0.2845	0.031	0.6	0.203(4)	0.285(3)	0.040(8)	0.781(9)
$R_{wp} = 12.35, R_p = 9.96, R_e = 10.51\%, GofF = 1.15$								
$\text{Li}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3, Pbnm$								
Na	0.0023	0.518	0.250	1.1	0.003(1)	0.526(9)	0.2500	1.03(1)
Ta	0.0000	0.0000	0.000	0.3	0.0000	0.0000	0.0000	0.39(5)
O1	-0.0616	-0.0101	0.250	0.6	-0.065(3)	-0.023(8)	0.2500	0.66(6)
O2	0.2143	0.2845	0.031	0.6	0.207(4)	0.294(0)	0.040(1)	0.600
$R_{wp} = 12.2, R_p = 9.6, R_e = 8.1\%, GofF = 1.1$								
Периоды и объем элементарной ячейки	$x = 0$	NaNbO_3	$x = 0.05$	$x = 0.1$	$x = 0.16$	NaTaO_3		
$a, \text{Å}$	5.463(6)	5.5071	5.577(4)	5.334(3)	5.213(4)	5.476(8)		
$b, \text{Å}$	5.695(3)	5.5698	5.537(2)	5.531(6)	5.526(2)	5.521(2)		
$c, \text{Å}$	15.561(1)	15.5245	7.737(6)	7.677(9)	7.653(2)	7.789(1)		
$V, \text{Å}^3$	474.89(4)	476.19	236.84(1)	236.78(2)	235.34(2)	235.53		

но, что рентгенограммы керамических ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.16$) качественно близки по положению отражений. Отражений второй фазы на рентгенограммах не обнаружено. На рис. 3 приведены графические результаты уточнения, а в табл. 1 – значения периодов элементарной ячейки керамических ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.16$) в сравнении с уточненными данными для NaNbO_3 , NaTaO_3 и $\text{NaTa}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$.

Из табл. 1, 2 видно, что при изменении значения x от 0.05 до 0.16 ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ остаются однофазными и относятся к структуре NaTaO_3 (пр. гр. $Pbnm$). При возрастании концентрации лития значения периодов элементарной ячейки керамических ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ уменьшаются. В кубооктаэдрических пустотах ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ с $x = 0$ располагаются только катионы натрия. При появлении в кубооктаэдрических пустотах структу-

Таблица 2. Межатомные расстояния, рассчитанные по уточненным значениям координат для керамических ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ в сравнении с NaNbO_3 и NaTaO_3

Атом	Атом	NaNbO_3	$x = 0$	Атом	Атом	NaTaO_3	$x = 0.05$	$x = 0.1$	$x = 0.16$
Nb	O1	1.971	1.985	Na	O1	2.938	2.894	2.835	2.853
Nb	O2	1.978	1.975	Na	O2	2.433	2.350	2.375	2.512
Nb	O3	2.039	2.072	Na	O1	2.419	2.486	2.455	2.415
Nb	O4	2.302	2.418	Na	O1	2.628	2.642	2.575	2.358
Nb	Nb	2.786	2.782	Na	O2	2.718	2.692	2.706	2.711
Nb	Na1	1.945	1.948	Na	O2	2.735	2.800	2.732	2.754
Nb	Na2	1.939	1.937	Ta	O1	1.977	1.961	1.987	1.972
Nb	O3	2.031	2.116	Ta	O2	1.976	1.997	1.966	2.012
Nb	O4	1.899	1.850	Ta	O2	1.980	1.986	1.970	1.993
Na1	O1	2.793	2.795						
Na1	O1	2.407	2.359						
Na1	O3	2.806	2.742						
Na1	O4	2.835	2.887						
Na1	O3	2.967	2.959						
Na1	O4	2.702	2.639						
Na2	O2	2.631	2.970						
Na2	O3	2.694	2.706						
Na2	O3	2.598	2.676						
Na2	O4	2.589	2.563						
Na1	O4	2.817	2.805						

ры катионов лития в количестве $x = 0.05, 0.1$ и 0.16 параметр c и объем элементарной ячейки уменьшаются вдвое, табл. 1.

Спектры КРС. Исследования спектров КРС твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ ($x = 0-1$) показали, что во всем диапазоне значений x строение кислородных октаэдров хорошо соответствует строению октаэдров в структуре кристалла NaNbO_3 и существенно отличается от строения октаэдров в структуре NaTaO_3 (рис. 4а, 4б). Об этом можно судить по виду спектров КРС в области колебаний кислородных октаэдров ($500-900 \text{ см}^{-1}$). В этой области в спектре NaNbO_3 присутствуют линии с частотами 572 и 608 см^{-1} (рис. 4в), отвечающие дважды вырожденным и полносимметричным колебаниям кислородных октаэдров соответственно. Такие же линии с частотами 581 и 630 см^{-1} присутствуют в спектре LiNbO_3 (рис. 4в), в структуре которого кислородные октаэдры близки к идеальным [11]. Это свидетельствует об идентичности точечных групп симметрии октаэдрических анионов в структурах NaNbO_3 , LiNbO_3 и ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$. В спектре NaTaO_3 в области колебаний кислородных октаэдров появляются дополнительные линии с частотами 453 и 500 см^{-1} (рис. 4в), что указывает на отклонения структуры октаэдров от

идеальной и на различия в геометрии кислородных октаэдров в структуре NaTaO_3 и NaNbO_3 .

Трансформация структуры ТР от структуры NaNbO_3 к структуре NaTaO_3 исследовалась по спектрам КРС в системе ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ при изменении содержания тантала от 0 до 1 (рис. 4г). При значениях y от 0 до $0.4-0.45$ в спектре ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ в области колебаний кислородных октаэдров также присутствуют линии с частотами 575 и 615 см^{-1} (рис. 4г), соответствующие дважды вырожденным и полносимметричным колебаниям кислородных октаэдров. При увеличении содержания тантала от 0.45 наблюдается значительная деформация кислородного каркаса, сопровождающаяся изменением симметрии октаэдрического аниона $\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_6$. В спектрах КРС это выражается в разрывах в концентрационной зависимости частот некоторых линий, в перераспределении интенсивностей линий, а также в появлении в спектре новых линий в области $400-900 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4г), что свидетельствует о концентрационных структурных фазовых переходах при изменении структуры ТР от структуры NaNbO_3 к структуре NaTaO_3 [12]. Кроме того, интересные изменения в спектрах КРС твердых растворов $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ были обнаружены в области валентных мостиковых коле-

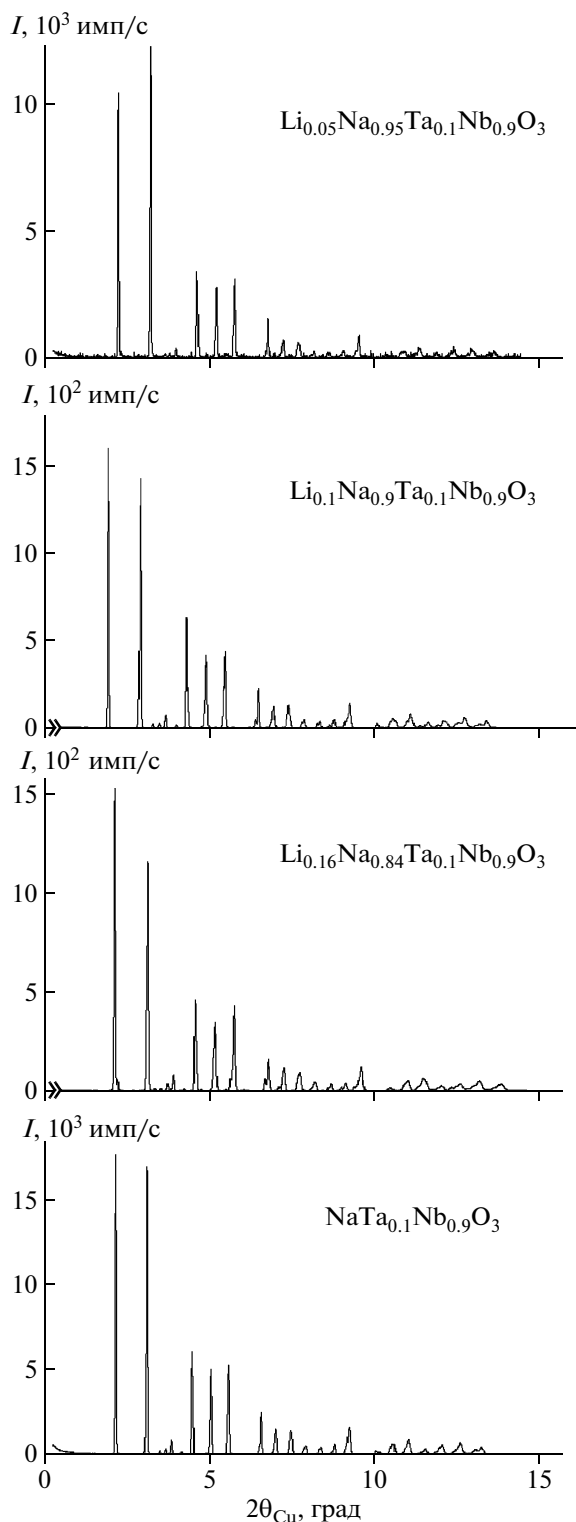


Рис. 2. Рентгенограммы керамик $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.16$).

баний атомов кислорода: при возрастании y от 0.5 в спектре ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ рядом с линией с частотой 875 см^{-1} (колебание атомов кислорода вдоль полярной оси в мостике $\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}$ [11]) постепенно появлялась широкая линия с ча-

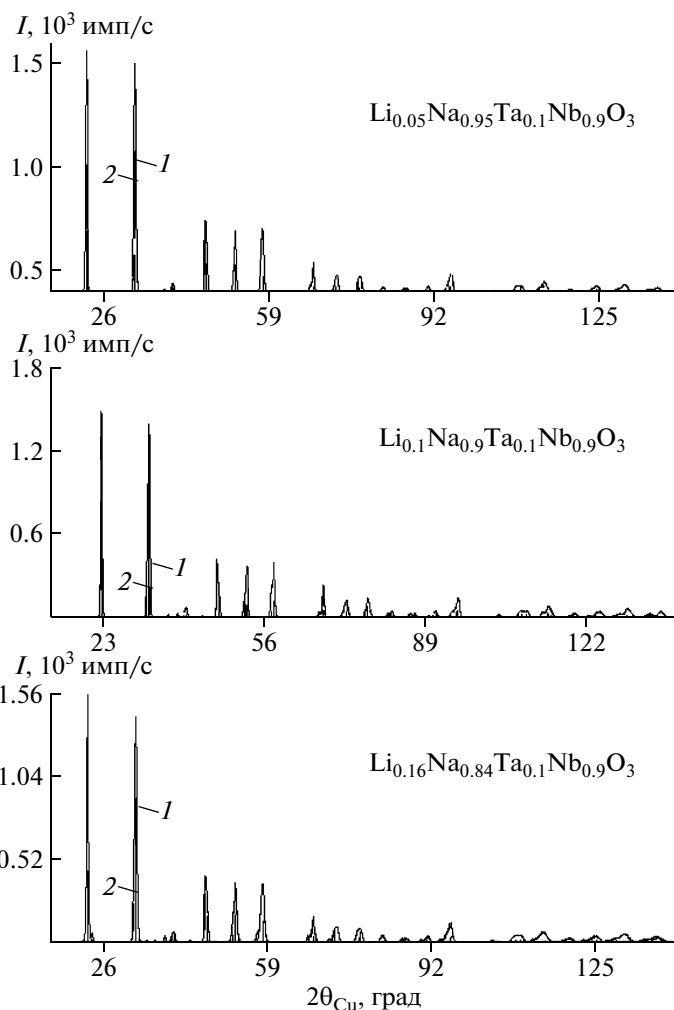


Рис. 3. Рассчитанная (1) и экспериментальная (2) рентгенограммы ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ с $x = 0.05, 0.1, 0.16$.

стойкой 905 см^{-1} , соответствующая колебаниям атомов кислорода вдоль полярной оси в мостике $\text{Ta}-\text{O}-\text{Ta}$, рис. 4в.

В спектрах КРС твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ в отличие от спектров ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ не наблюдалось изменений, которые указывали бы на наличие концентрационных фазовых переходов и принадлежность структуры данных ТР к структуре NaTaO_3 , рис. 4б. Из рис. 4а видно, что линии в области колебаний кислородных октаэдров при изменении x уширяются незначительно, что может быть обусловлено изменением характера упорядочения структурных единиц в катионной подрешетке. Разрывов частот, перераспределения интенсивностей линий, появления новых линий обнаружено не было. Можно сделать вывод о том, что структура ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ во всем диапазоне значений x соответствует структуре NaNbO_3 . Из вида спектров КРС можно также заключить,

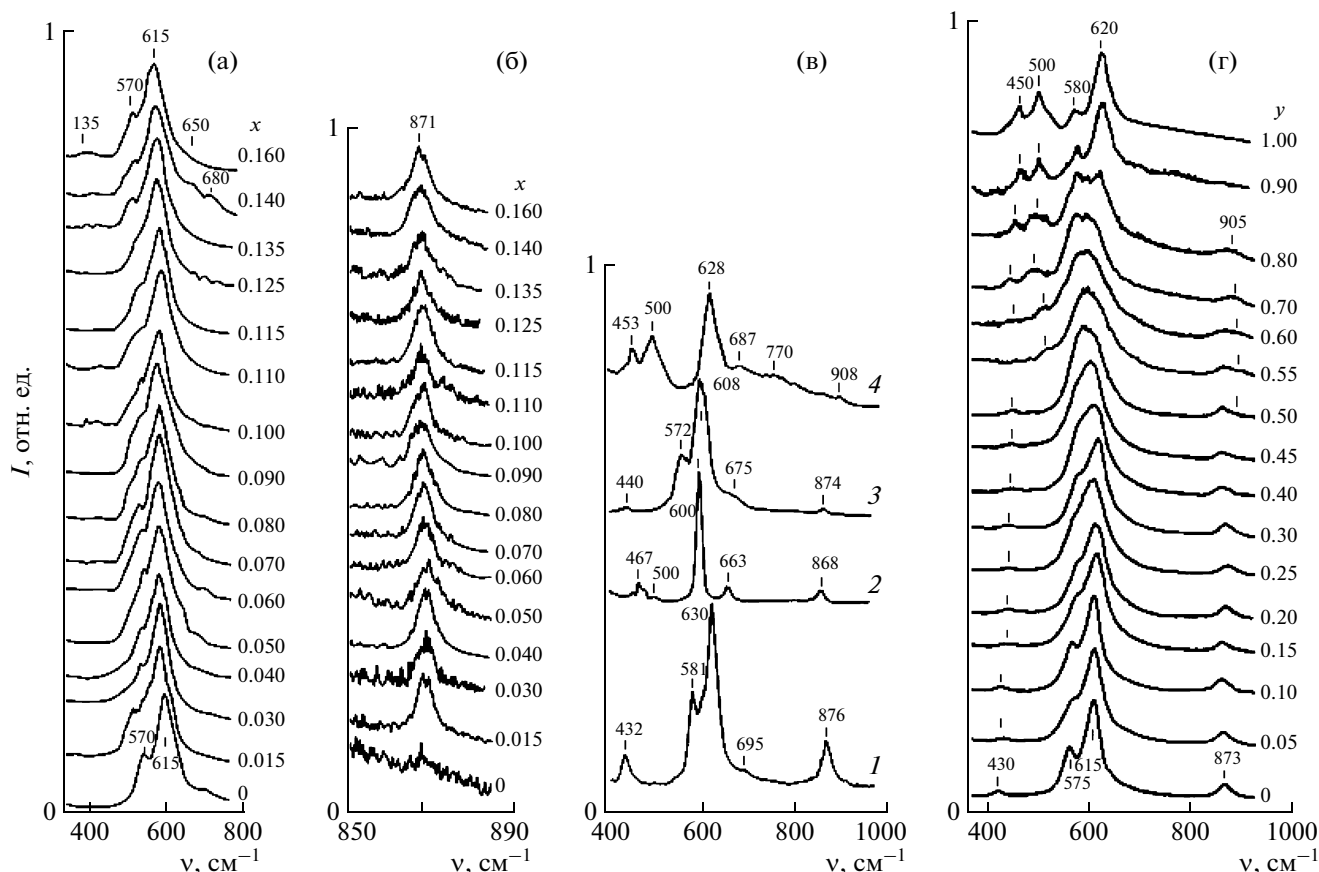


Рис. 4. Концентрационные изменения в спектрах КРС твердых растворов в области колебаний кислородного каркаса ($500\text{--}800\text{ см}^{-1}$) и в области валентных мостиковых колебаний атомов кислорода ($850\text{--}900\text{ см}^{-1}$), $t = 20^\circ\text{C}$: а – спектры системы ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$; б – в увеличенном масштабе область валентных мостиковых колебаний $\text{Nb}(\text{Ta})\text{--O--Nb}(\text{Ta})$; в – спектры керамических образцов LiNbO_3 (1), LiTaO_3 (2), NaNbO_3 (3), NaTaO_3 (4); г – спектры ТР системы $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$.

что в структуре ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ при $x = 0$ ($\text{NaTa}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$) октаэдрические анионы NbO_6 centrosymmetric, поскольку в спектре отсутствует линия с частотой 871 см^{-1} , соответствующая валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода вдоль полярной оси (рис. 4б), запрещенными правилами отбора для centrosymmetric октаэдров.

Твердый раствор $\text{NaTa}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$, по-видимому, является антисегнетоэлектриком, в структуре которого дипольные моменты отдельных октаэдров направлены антипараллельно, и в целом структура характеризуется неким “эффективным” (удвоенным) centrosymmetric кислородным октаэдром. В сегнетоэлектриках с кислородно-октаэдрической структурой неcentrosymmetric состояние реализуется за счет смещения тяжелых атомов (в исследованных ТР $\text{Nb}(\text{Ta})$) в одном направлении (полярная ось) из центра кислородного октаэдра ($\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_6$). В некоторых кислородно-октаэдрических кристаллических структурах образование centrosymmetric (не обладающих

сегнетоэлектричеством) кристаллических фаз происходит из неcentrosymmetric октаэдров $\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_6$. Такие структуры (как правило, это антисегнетоэлектрики) характеризуются статическим ориентационным беспорядком в расположении полярных фрагментов структуры. Для математического описания физических свойств таких структур, а также для теоретико-группового анализа колебательных спектров centrosymmetric структур, построенных из неcentrosymmetric фрагментов, в литературе широко используется понятие “эффективной симметрии” [13], в частности – понятие “эффективный centrosymmetric октаэдр” [14]. При этом элементарная ячейка должна быть удвоенной.

В остальных случаях (при x , не равном нулю) структуры ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ неcentrosymmetric, а ТР являются сегнетоэлектриками (СЭ), поскольку в спектре присутствует линия с частотой 871 см^{-1} , соответствующая валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода вдоль полярной оси, рис. 4б. Периоды и объем элемен-

тарной ячейки ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ с $x = 0.05, 0.1, 0.16$ близки по значениям к периодам и объему элементарной ячейки полярной фазы кристаллов NaNbO_3 (ICSD № 247313, $a = 5.571(1)$, $b = 5.514(5)$, $c = 7.766(1)$ Å, $V = 238.55$ Å³), исследованных в [10]. Таким образом, можно предположить, что структура сегнетоэлектрических ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ с $x = 0.05, 0.1, 0.16$ близка к структуре СЭ NaNbO_3 и по аналогии с [10] описывается пр. гр. $P21ma$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами полнопрофильного рентгеноструктурного анализа и спектроскопии КРС исследована структура керамических ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ с $x = 0, 0.05, 0.1, 0.16$. Показано, что структуры данных ТР близки к структуре NaNbO_3 и характеризуются пр. гр. $Pbcm$ (ТР NaNbO_3) и $P21ma$ (ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ с $x = 0.05, 0.1, 0.16$). Причем с возрастанием x значения периодов элементарной ячейки керамики уменьшаются. Спектрами КРС подтверждено, что геометрия кислородных октаэдров в структуре всех ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ идентична геометрии кислородных октаэдров в структуре NaNbO_3 . Удвоенное значение параметра c и объема элементарной ячейки для ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ с $x = 0$, обнаруженное методом рентгеноструктурного анализа, очевидно, связано с удвоением элементарной ячейки в антисегнетоэлектрической фазе. Данное предположение подтверждается видом спектра КРС в области валентных мостиковых колебаний атомов кислорода ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$. Механизм перехода в СЭ-состояние в ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ при добавлении лития пока не ясен. Можно предположить, что концентрационный фазовый переход из антисегнетоэлектрического в СЭ-состояние связан с деформацией октаэдрического аниона NbO_6 при замещении в кубооктаэдрических пустотах катионов натрия катионами лития, отличающимися меньшим ионным радиусом. Поэтому несомненный интерес представляют исследования связи интенсивности линии, соответствующей валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода $\text{Nb}(\text{Ta})\text{—O—Nb}(\text{Ta})$ вдоль полярной оси, с типом электрического упорядочения ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследова-

ний (грант № 12-03-00515А) и гранта Президента РФ на поддержку ведущих научных школ НШ-1937.2012.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Боков В.А.* Дис. “Сегнетоэлектрические и магнитные фазовые переходы в упорядоченных и неупорядоченных кристаллах” д-ра физ.-мат. наук. Л., 1982.
2. *Палатников М.Н.* Дис. “Материалы электронной техники на основе сегнетоэлектрических монокристаллов и керамических твердых растворов ниобатов-танталатов щелочных металлов с микро- и наноструктурами” д-ра тех. наук. Апатиты, ИХТРЭМС КНЦ РАН, 2011.
3. *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.
4. *Кравченко О.Ю., Фоменко Д.С., Резниченко Л.А.* // Электронный журн. “Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы”. 2010.
5. *Ивлиев М.П., Раевская С.И., Кравченко О.Ю. и др.* // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 10. С. 1988.
6. Программа “Уточнение методом Ритвельда” № 2006610292 от 27.03.2006 // Программный комплекс PDWin-4.0. НПО “Буревестник”. СПб. 2004. 24 с.
7. *Kennedy B.J., Prodjosantoso A.K., Howard C.J.* // J. Phys: Condensed Matter. В. 1999. V. 11. № 33. P. 6319.
8. *Vishnu S., Samal S.* // Solid State Sci. В. 2009. V. 11. P. 562.
9. *Уилкинсон Г.Р.* Применение спектров комбинационного рассеяния. М.: Мир, 1977. 408 с.
10. *Johnston K.E., Tang C.C., Parker J.E., et al.* // J. Am. Chem. Soc. В. 2010. V. 132. № 25. P. 8732.
11. *Сидоров Н.В.* Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
12. *Сидоров Н.В.* // Оптика и спектроскопия. 2002. Т. 92. № 5. С. 780.
13. *Zhizin G.N., Mukhtarov E.I.* Optical spectra and lattice dynamics of molecular crystals. Vibrational spectra and structure / Ed. Durig J.R. A series of advances. V. 21. Amsterdam: Elsevier, 1995. 490 p.
14. *Сидоров Н.В., Калинин В.Т.* // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 2. С. 135.
15. *Zlokasov V., Chernyshev V.* // J. Appl. Cryst. В. 1992. № 25. P. 447.