

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ  
МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 537.226.3:539.24+548.7

СИНТЕЗ И СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ  
И СВОЙСТВ КЕРАМИКИ  $\text{LiNbO}_3$  И  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , ПОЛУЧЕННОЙ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОВ

© 2019 г. М. Н. Палатников<sup>1</sup>, О. Б. Щербина<sup>1</sup>, \*, В. В. Ефремов<sup>1</sup>, С. М. Маслобоева<sup>1</sup>,  
С. В. Владимиров<sup>1</sup>, Д. В. Иваненко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН,  
Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

\*E-mail: shcerbina@chemy.kolasc.net.ru

Поступила в редакцию 06.04.2018 г.

После доработки 26.10.2018 г.

Принята к публикации 12.11.2018 г.

Исследовано получение двумя вариантами золь-гель метода высокодисперсных порошков  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ . Изучена микроструктура, механические и электрические свойства керамики  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , приготовленной из порошков различного генезиса. Керамика, полученная из порошков, фракционированных методом отмучивания, имеет равномерную микро- и субмикроструктуру, улучшенные прочностные характеристики и ионную проводимость по границам зерен керамики. Легирование  $\text{LiNbO}_3$  катионами  $\text{Zn}^{2+}$  снижает электронную проводимость керамики  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , что позволяет эффективно провести поляризацию керамики и улучшить ее пьезоэлектрические свойства.

*Ключевые слова:* ниобат лития, микротвердость, проводимость, импеданс-спектроскопия

DOI: 10.1134/S0044457X19050155

## ВВЕДЕНИЕ

Ниобат лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) привлекает внимание специалистов интегральной и нелинейной оптики, акустоэлектроники, квантовой электроники, физики твердого тела [1–3]. Активный поиск стойких к оптическому повреждению материалов инициировал интерес к исследованию сильно легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (~4.0–9.0 мол. %  $\text{ZnO}$  в расплаве) [3]. Влияние легирующего катиона на свойства кристаллов ниобата лития носит скачкообразный характер, что определяется термином “концентрационный порог” [3]. В общем случае в легированных кристаллах ниобата лития может быть несколько концентрационных порогов, в области которых характеристики кристаллов испытывают аномальное поведение [3].

Для акустоэлектронных и пьезоэлектрических приложений широкое распространение получила керамика  $\text{LiNbO}_3$ . Развитие таких приложений предъявляет жесткие требования к вновь синтезируемым и уже известным материалам, что стимулирует поиск новых методик и способов стабилизации их механических, электрических и акустических свойств [4]. Наряду с методами традиционной керамической технологии, осно-

ванной на твердофазном высокотемпературном синтезе исходной порошковой шихты, широко распространены золь-гель методы, которые позволяют при сравнительно низких температурах получать мелкодисперсные монофазные порошки высокой степени химической гомогенности [5]. Кроме того, легирование ниобата лития нефоторефрактивными примесями (Mg, Zn, Gd, Sc), помимо повышения стойкости кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  к оптическому повреждению, может существенно изменять проводимость материалов на его основе, в частности керамики. Так, при концентрации цинка в ниобате лития ниже “пороговой” концентрации (~5.0 мол. % [3, 6, 7]) основные акцепторные центры (переходные металлы, антиструктурные дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ) действуют как ловушки электронов. Например, происходит перезарядка ионов железа  $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$  или образование поляронов при захвате электронов дефектами  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ . Эти перезаряженные дефекты участвуют в поляронной или прыжковой проводимости. При “пороговых” и “послепороговых” концентрациях цинка ( $\geq 5$  мол. %) в ниобате лития катионы  $\text{Fe}^{3+}$  локализуются в Nb-позициях [8] и дефект  $[\text{Fe}_{\text{Nb}}^{3+}]^{2-}$  не может быть электронной ловушкой и участвовать в прыжковой проводи-

мости. В то же время такие ловушки электронов, как антиструктурные дефекты  $Nb_{Li}$ , в ниобате лития с концентрацией цинка выше “пороговой” практически отсутствуют [3, 9]. В этом смысле интересно оценить влияние легирования нефоторефрактивными катионами ( $Zn^{2+}$ ), вносящими изменения в электронную подсистему ниобата лития, на структуру керамики и ее электрические свойства, поскольку существенное снижение проводимости позволяет более эффективно проводить поляризацию керамики и значительно улучшать ее пьезоэлектрические свойства.

В настоящей работе исследованы процессы получения мелкодисперсных порошков  $LiNbO_3$  и  $LiNbO_3:Zn$  двумя разновидностями золь-гель метода. Методами электронной и зондовой микроскопии, импеданс-спектроскопии проведено сравнительное исследование микроструктуры, механических характеристик, диэлектрических свойств и проводимости керамики  $LiNbO_3$  и  $LiNbO_3:Zn$ , приготовленной на основе мелкодисперсных монофазных порошков различного генезиса.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

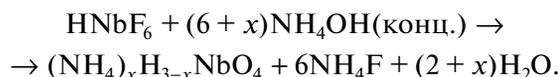
Традиционная схема получения функциональной керамики, как правило, включает в себя синтез порошка (шихты), его компактирование и высокотемпературное спекание. При этом синтезированные порошки должны удовлетворять целому ряду требований по морфологии, агломерированности, примесному и фазовому составу [10].

В настоящей работе синтез мелкодисперсных порошков номинально чистого  $LiNbO_3$  (образец 1) и ниобата лития с содержанием  $Zn \geq 5$  мол. % (образцы 2 и 3) осуществляли золь-гель методом [5] с применением гидратированного ниобата аммония, растворов нитрата лития, нитрата цинка и гидроксида лития (порошки первого типа). При синтезе мелкодисперсных порошков номинально чистого ниобата лития и ниобата лития с содержанием  $Zn \geq 5$  мол. % ( $Li_{0.9}Zn_{0.05}NbO_3$ ) первого типа исходными реагентами служили: гидратированный ниобат аммония с содержанием  $Nb_2O_5$  40.0–42.0%, раствор нитрата лития с концентрацией по  $[Li^+]$  32.2 г/л, раствор нитрата цинка с концентрацией по  $[Zn^{2+}]$  105.5 г/л и раствор гидроксида лития с концентрацией по  $[Li^+]$  6.9 г/л.

Для получения гидратированного ниобата аммония использовали кислый фторидный раствор ниобия ( $C_{Nb(V)} = 2.24$  моль  $л^{-1}$ ,  $C_F = 24.18$  моль  $л^{-1}$ ), полученный растворением  $Nb_2O_5$  (ч) в 40%-ной плавиковой кислоте (ос. ч.).

Свежеосажденный гидратированный ниобат аммония получали путем постепенного добавления подогретого исходного кислого фторидного

раствора ниобия(V) к концентрированному раствору аммиака, взятому в избытке (~30%) от стехиометрии. Синтез проводили при постоянном перемешивании и при pH не ниже 10–11 в соответствии с уравнением реакции:



После выдерживания суспензии в течение ~30 мин образовавшуюся твердую фазу отфильтровывали и промывали репульпацией в ~3%-ном растворе аммиака для полного замещения в твердой фазе фторид-ионов на гидроксильные группы. Полученный гидратированный ниобат аммония герметизировали для предотвращения высыхания. Оптимальными условиями получения  $Li_{0.9}Zn_{0.05}NbO_3 \cdot aq$  в виде гидратированных сложных оксидов с заданным соотношением  $Li : Nb(V)$  и  $Zn : Nb(V)$  является гидрохимическая обработка в течение 2 ч при температуре 90–95°C с соотношениями  $Li : Nb(V) = 3.5–3.7$  и  $Zn : Nb(V) = 0.05$  моль/моль.

Схема синтеза ниобата лития, модифицированного цинком, отличалась тем, что непосредственно при легировании не добавляли раствор гидроксида аммония, поскольку  $Zn(OH)_2$  растворяется в избытке осаждающего раствора при pH 10.5, вследствие чего осаждение перестает быть полным [11].

К навеске ниобата аммония приливали раствор нитрата лития в мольном соотношении  $Li^+ : Nb^{5+} = 3.1–3.8$  м/м и репульпировали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 0.5 ч ( $\tau : ж = 1 : 7–8$ ;  $pH_{\text{пульпы}} = 8$ ). С помощью pH-метра раствором гидроксида лития доводили  $pH_{\text{пульпы}}$  до 9–9.5. Дальнейший синтез проводили в термостате при температуре 95°C в течение 1.5–2 ч. Затем в пульпу по каплям добавляли нитратный раствор легирующего металла. Синтез прекурсора вели в течение 30 мин. Сырой осадок отфильтровывали и сушили при температуре 70°C в течение ~24 ч. Прокаливанием уже сухого прекурсора в течение 2 ч при температурах 500 и 700°C были получены порошки с удельной площадью поверхности  $S_{уд} = 15.03$  и  $7.2$  м<sup>2</sup>/г соответственно, которые служили шихтой для керамических образцов 2 и 3  $LiNbO_3:Zn$  (табл. 1). Разница в удельной площади поверхности порошков для приготовления образцов 2 и 3  $LiNbO_3:Zn$ , по-видимому, обусловлена разным отношением  $Li/Nb$  (табл. 1). Керамику  $LiNbO_3:Zn$  готовили по традиционной керамической технологии – спеканием при температуре 1050°C в течение 2 ч (образцы 2 и 3). Структуру и свойства керамического ниобата лития, модифицированного цинком, сравнивали с характеристиками керамического образца  $LiNbO_3$ , спеченного из но-

**Таблица 1.** Удельная площадь поверхности исходных порошков и механические характеристики керамики  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$

Параметр	Образец			
	1 $\text{LiNbO}_3$	2 $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$	3 $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$	4 $\text{LiNbO}_3$
Отношение $\text{Li/Nb}$	0.935	1.07	1.09	1.04
$S_{\text{уд}}$ частиц шихты ниобата лития, $\text{м}^2/\text{г}$	10.67	7.20	15.03	5.26
Микротвердость, $H$ , ГПа	$5.0 \pm 0.8$	$4.37 \pm 0.65$	$4.18 \pm 1.05$	$5.0 \pm 0.7$
Среднее значение Модуль Юнга, $E$ , ГПа	$175.7 \pm 4.0$	$162.6 \pm 1.0$	$169.4 \pm 2.9$	$188.7 \pm 2.9$

минально чистого монофазного порошка ниобата лития (карточка 88-0289 базы данных JCPDS) при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 2 ч (образец 1). Порошок был синтезирован по описанной выше золь-гель технологии без введения цинка. Согласно химическому анализу, прокаленный при  $500^\circ\text{C}$  порошок прекурсора  $\text{LiNbO}_3$  содержал 4.56 мас. %  $\text{Li}$  и 65.3 мас. %  $\text{Nb}$ , что соответствует мольному отношению  $[\text{Li}]/[\text{Nb}] \approx 0.935$ . Удельная площадь поверхности такого порошка составляет  $S_{\text{уд}} = 10.67 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Номинально чистый монофазный, узкой гранулометрической фракции (удельная площадь поверхности частиц  $S_{\text{уд}} = 5.26 \text{ м}^2/\text{г}$ ) мелкодисперсный порошок ниобата лития (образец 4) с отношением  $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 1.04$  был получен с использованием второго варианта золь-гель метода по технологической схеме, описанной в работе [12], путем синтеза ацетатного прекурсора, дальнейшего его прокаливания и выделения узкой гранулометрической фракции с помощью отмучивания [13]. Для синтеза мелкодисперсного порошка номинально чистого ниобата лития второго типа был использован высокочистый фторидный ниобийсодержащий раствор состава  $\text{Nb}_2\text{O}_5 - 127.4, \text{F}^- - 132.3 \text{ г/л}$ . По данным масс-спектрометрического анализа с индуктивно-связанной плазмой, содержание микропримесей в нем ( $\text{Mg}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Co}$ ) было на уровне  $(1-2) \times 10^{-4} \text{ г/л}$  и менее,  $\text{Ta} - 0.008 \text{ г/л}$ . Синтез порошков проводили в едином технологическом цикле по схеме, подробно описанной в работе [12]. Для осаждения гидроксида ниобия в раствор вводили 25%-ный  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ос. ч.) до значения pH 8–9. Осадок отфильтровывали на нутч-фильтре, затем репульсацией трехкратно промывали деионизированной водой при соотношении объемов твердой и жидкой фаз  $t : ж = 1 : 2$ . После сушки влажный (~65%) очищенный гидроксид ниобия смешивали при соотношении объемов твердой и жидкой фаз  $t : ж = 1 : 1$  с раствором ацетата лития  $\text{H}_3\text{COOLi}$ . Перемешивание осуществляли в течение 3 ч. Полученную пульпу упаривали до вязкого состоя-

ния, сушили при  $140^\circ\text{C}$ , остаток прокаливали при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 6 ч.  $\text{H}_3\text{COOLi}$  готовили из карбоната лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (ос. ч.) и раствора уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (ос. ч.) с концентрацией  $\text{Li}$ , соответствующей мольному отношению  $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 1.04$ . Результаты рентгенофазового анализа свидетельствовали, что при выбранных условиях эксперимента получен монофазный продукт (карточка 88-0289 базы данных JCPDS). При исследовании морфологии такого порошка  $\text{LiNbO}_3$  установлено, что он представляет собой конгломераты, состоящие из кристаллических частиц различной величины с развитой поверхностью, для которых характерна сглаженная ограниченность с нечетким проявлением габитуса. Для разрушения образовавшихся конгломератов порошок  $\text{LiNbO}_3$  размалывали и разделяли на узкие гранулометрические фракции, используя метод отмучивания [13]. Значения  $S_{\text{уд}}$  для частиц выделенной фракции ( $< 3 \text{ мкм}$ ) были выше  $S_{\text{уд}}$  исходного порошка ( $< 140 \text{ мкм}$ ) более чем в 30 раз, что должно сказываться на кинетике спекания, однородности, мезоструктуре и свойствах приготовленных из нее керамических образцов за счет возрастания удельной реакционной способности частиц шихты с увеличением их дисперсности.

Химический состав продуктов синтеза контролировали гравиметрическим методом (определение  $\text{Nb}$ ), а также методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Optima 8300 ИСП-АЭС. Фазовый состав определяли на дифрактометре ДРОН-2 со скоростью движения счетчика 2 град/мин ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Для идентификации фаз использовали базу данных JCPDS.

Удельную площадь поверхности порошков измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ; FlowSorb II 2300; TriStar 3020 V1. 03).

Микроструктуру керамических образцов  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM LEO 420.

Механические характеристики образцов исследовали контактным методом с помощью зондового микроскопа-нанотвердомера NANOSKAN. Микротвердость ( $H$ , ГПа) керамики определяли методом сравнительной склерометрии [14], а модуль Юнга ( $E$ , ГПа) – по кривым подвода [15].

Для изучения диэлектрических свойств и проводимости на специально подготовленные керамические образцы диаметром  $\sim 10$  и толщиной  $\sim 1.5$  мм методом магнетронного напыления наносили платиновые электроды. Измерения выполняли на приборе Solartron 1260 в диапазоне частот  $0.1-10^7$  Гц в режиме ступенчатого нагрева.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании микроструктуры керамики было установлено, что в керамическом образце **1** присутствуют в основном крупные зерна от  $\sim 3$  до  $50$  мкм (рис. 1а, 1б), что, по-видимому, обусловлено быстрыми процессами перекристаллизации при  $1100^\circ\text{C}$  образца, приготовленного из ультрадисперсной шихты со средним размером частиц около  $121.5$  нм. Кроме того, в зернах керамики (образец **1**) образовалось большое количество пор (рис. 1а, 1б). Несмотря на то, что керамические образцы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (образцы **2** и **3**) спекали из порошков, дисперсность которых различалась более чем в 2 раза, по своей структуре они практически не различались и состояли из зерен размером для образца **2**  $\sim 3-35$  мкм (рис. 1в, 1г), а для образца **3** – от 2 до 30 мкм (рис. 1д, 1е). Для керамики, полученной из мелкодисперсных порошков первого типа (образцы **1-3**), наилучшими механическими свойствами обладают дефицитные по литию образцы керамики номинально чистого  $\text{LiNbO}_3$  (образец **1**), имеющие более высокую микротвердость и прочность (модуль Юнга), чем образцы **2** и **3**.

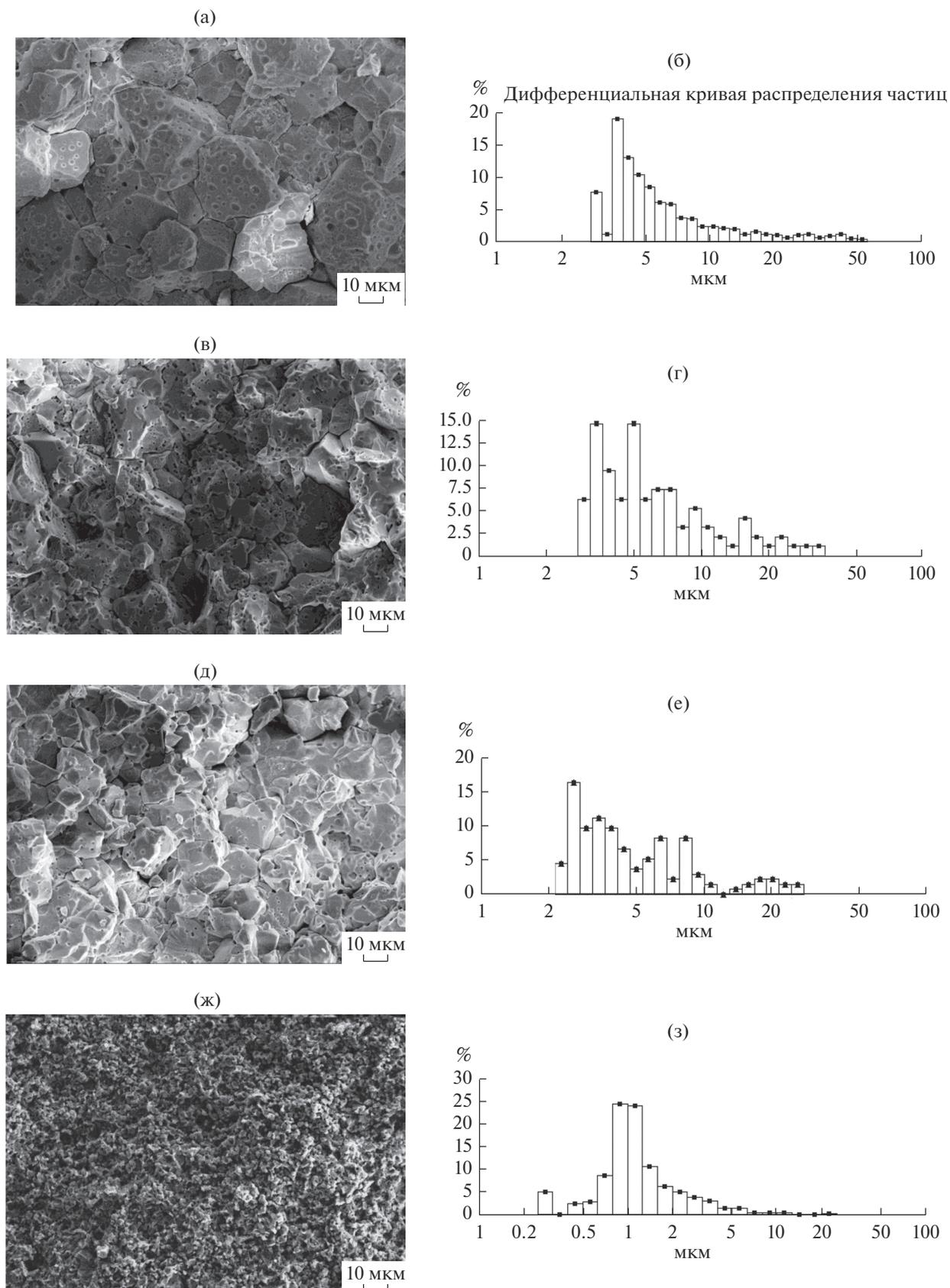
Керамический образец **4**, приготовленный из мелкодисперсного порошка второго типа, характеризуется гораздо более равномерной микро- и субмикроструктурой, укладываемой в диапазон размеров зерен  $\sim 0.25-5$  мкм со средним значением  $\sim 1$  мкм (рис. 1ж, 1з). Столь радикальное отличие от микроструктуры керамических образцов, полученных из порошков первого типа (образцы **1-3**), по-видимому, объясняется тем, что при помоле исходного крупнозернистого порошка ( $< 140$  мкм) и последующем фракционировании его методом отмучивания резко уменьшается способность порошка к проявлению аномально прерывистого роста отдельных зерен при спекании, в результате получается керамика с более однородной мелкозернистой структурой (рис. 1ж, 1з). Размерность и однородность микроструктуры приводят к существенному улучшению прочностных характеристик (увеличению модуля

Юнга) керамического образца **4** по сравнению с образцами **1-3**. Кроме того, мелкозернистость, а значит большая, чем в образцах **1-3**, доля объема керамического образца, занимаемая границами зерен, приводит к отличию в типе ионной проводимости.

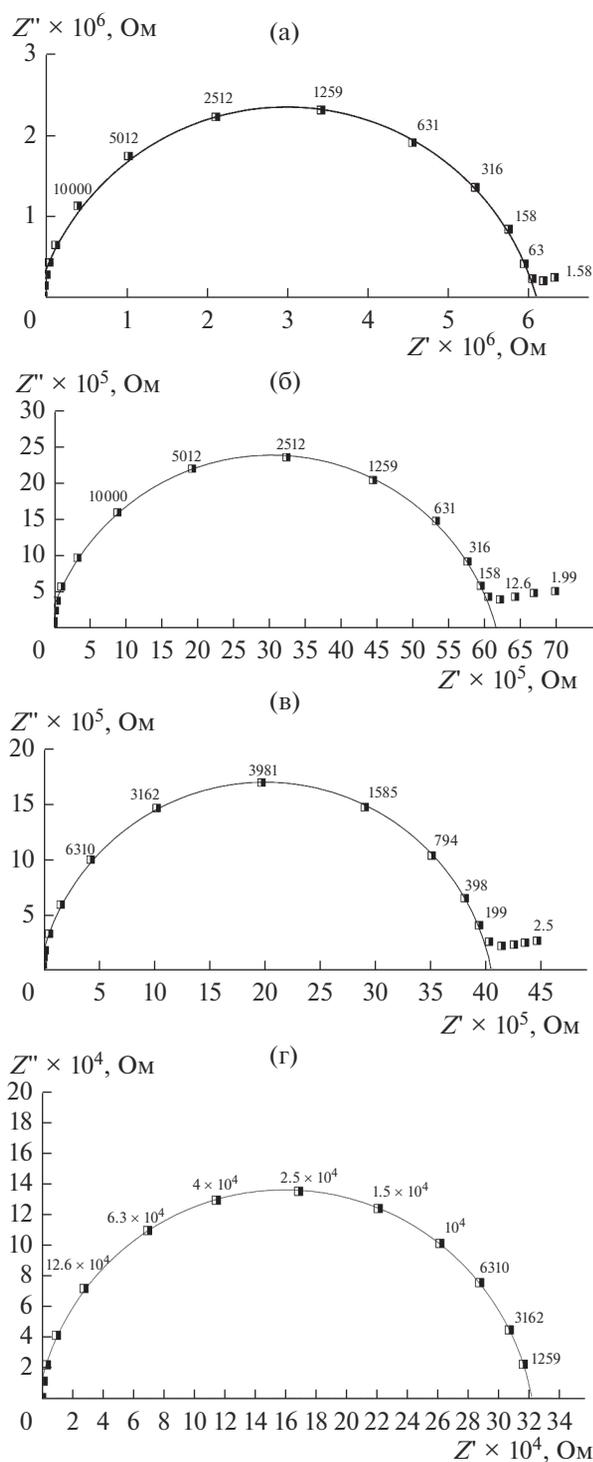
Использованная методика исследования комплексного импеданса позволяет корректно разделить вклад различных релаксационных процессов в измеряемые параметры и рассчитать значения статической удельной проводимости [16–18]. Дисперсия комплексного импеданса  $Z^*(\omega)$  керамических образцов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (**2** и **3**) и  $\text{LiNbO}_3$  (**1** и **4**) была исследована в интервале температур от комнатной до  $\sim 800$  К в диапазоне частот  $0.1-10^7$  Гц.  $Z''-Z'$  диаграммы для каждого образца во всем исследованном температурном диапазоне качественно подобны. На комплексных диаграммах импеданса обнаруживается один хорошо разрешенный релаксационный процесс дебаевского типа в виде полуокружности (рис. 2).

В низкочастотной области для всех образцов наблюдается проявление второго релаксационного процесса в виде “хвоста” (рис. 2), характеризующего электрические свойства приэлектродных областей исследуемой керамики. Наличие низкочастотных “хвостов” является следствием образования двойного электрического слоя вблизи электродов. Поскольку релаксационный процесс ионной миграции в приэлектродном слое протекает достаточно медленно, он доминирует в импедансе при низких частотах.

В результате анализа диаграмм комплексного импеданса для каждого образца были определены значения удельной статической проводимости  $\sigma_{st}(T)$  во всем исследованном диапазоне температур. Температурные зависимости удельной статической проводимости представлены на рис. 3. Следует обратить внимание на то, что проводимость для  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  образцов **2** и **3** в высокотемпературной области почти в 2 раза выше, чем для  $\text{LiNbO}_3$  (образец **1**), что, по-видимому, обусловлено избыточным содержанием лития в структуре ниобата лития ( $\text{Li}/\text{Nb} > 1$ ). Это возможно, учитывая существование широкой области гомогенности ниобата лития [2, 3]. Для керамического образца **4**, приготовленного из мелкодисперсного порошка второго типа, при температуре  $\sim 800$  К проводимость в 2–4 раза выше, чем у образцов **1-3** (рис. 3), причем зависимость  $\sigma_{st}(T)$  в высокотемпературной области подчиняется закону Аррениуса и имеет при высоких температурах монотонный вид. По температурным зависимостям удельной статической проводимости были определены энтальпии активации носителей заряда. Величины энтальпии активации для образцов **1-3** характерны для объемной ионной проводимости по литию [19, 20]. Энтальпия активации статической

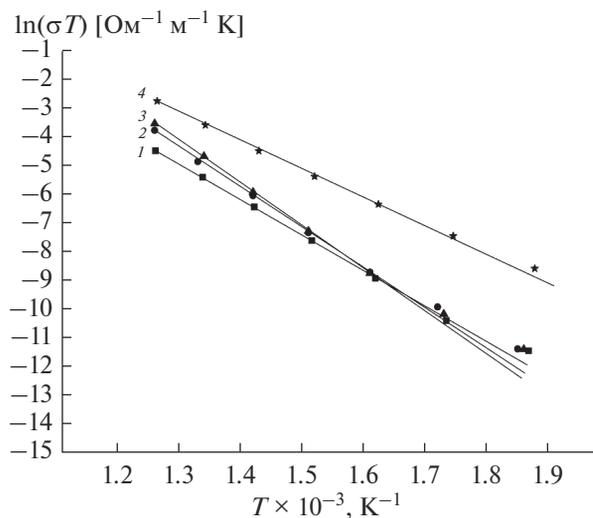


**Рис. 1.** Микроструктура (а, в, д, ж) и размерный состав (б, г, е, з) керамических образцов ниобата лития:  $\text{LiNbO}_3$  (образец 1) – а, б;  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (образец 2) – в, г;  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (образец 3) – д, е;  $\text{LiNbO}_3$  (образец 4) – ж, з.



**Рис. 2.** Диаграммы комплексного импеданса керамических образцов: а –  $\text{LiNbO}_3$  образец 1 (747 К); б –  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  образец 2 (750 К), в –  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  образец 3 (749 К),  $\text{LiNbO}_3$  образец 4 (791 К), частоты указаны в Гц.

проводимости для керамического образца 1  $\text{LiNbO}_3$  в области проводимости по литию при температуре  $T \geq 550$  К ( $H_a \approx 1.08$  эВ) несколько ниже, чем

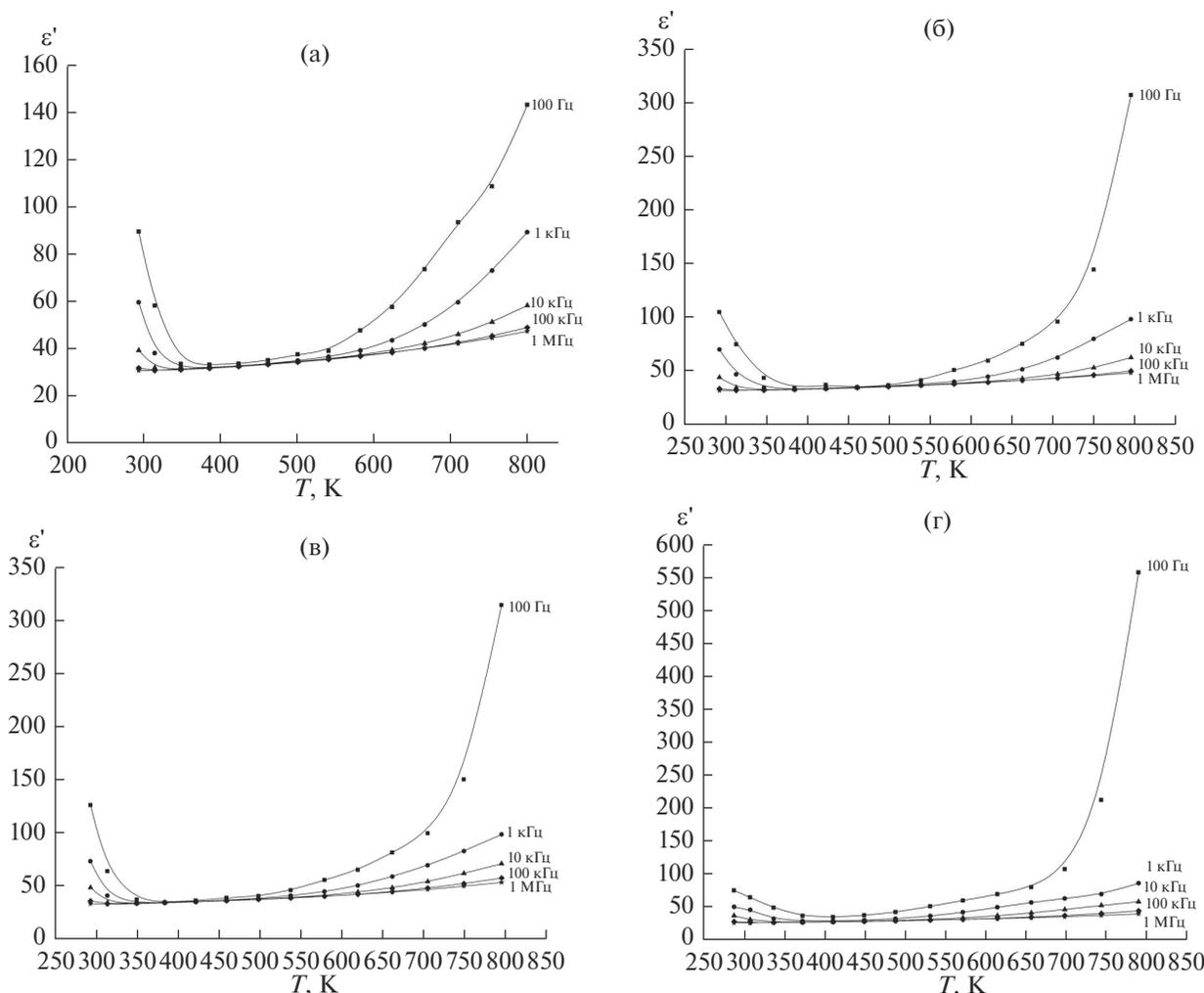


**Рис. 3.** Температурные зависимости статической удельной проводимости керамических образцов: 1 – образец 1  $\text{LiNbO}_3$ , 2 – образец 2  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ; 3 – образец 3  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ; 4 – образец 4  $\text{LiNbO}_3$ .

для образцов 2 и 3 керамики  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (при  $T \geq 550$  К:  $H_a \approx 1.2$  и  $1.23$  эВ соответственно). Это может быть связано с затруднением ионного транспорта из-за возникновения сложных полярных кластеров [3, 21, 22] в структуре  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , что не наблюдается в структуре номинально чистого  $\text{LiNbO}_3$  [22].

Величина энthalпии активации носителей заряда для керамического образца 4  $\text{LiNbO}_3$   $H_a \approx 0.88$  эВ типична для ионной проводимости по границам зерен керамики. Преобладание проводимости по границам зерен однозначно обусловлено микро- и субмикроструктурой образца 4, в котором доля объема керамического образца, занимаемая границами зерен существенно выше, чем в образцах 1–3 (рис. 1).

Изучена дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости образцов. Реальная часть температурной зависимости  $\epsilon(T)$  представлена на рис. 4. Дисперсия диэлектрической проницаемости керамических образцов  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  в диапазоне температур  $\sim 300$ – $550$  К незначительна. Резкий рост реальной части диэлектрической проницаемости и существенная дисперсия в области низких частот начинаются лишь после  $\sim 600$  К (рис. 4). Причем значения диэлектрической проницаемости керамических образцов 2 и 3  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  при температуре 800 К в два раза больше, чем у образца 1  $\text{LiNbO}_3$  (рис. 4а–4в). Это обусловлено как более высокой проводимостью этих образцов, так и большей дефектностью их структуры. В то же время диэлектрическая проницаемость керамического образца 4  $\text{LiNbO}_3$  при температуре 800 К еще в два раза больше, чем образ-



**Рис. 4.** Температурные зависимости реальной части диэлектрической проницаемости керамических образцов: а – образец 1  $\text{LiNbO}_3$ ; б – образец 2  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ; в – образец 3  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ; г – образец 4  $\text{LiNbO}_3$ .

цов 2 и 3  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (рис. 4б–4г). Это объясняется существенно большей проводимостью этой керамики и существенным вкладом границ зерен в диэлектрическую релаксацию (рис. 1, 3). Высокие значения  $\epsilon'$  вблизи комнатной температуры и ее последующее уменьшение при нагревании связано с наличием в образцах воды и ее испарением при высокой температуре (рис. 4).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы процессы получения двумя вариантами золь-гель метода мелкодисперсных порошков номинально чистого  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ . Оценено влияние легирования нефоторефрактивным катионом  $\text{Zn}^{2+}$  на электрические свойства керамики  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ . Присутствие катионов  $\text{Zn}^{2+}$  в структуре вносит изменения в электронную подсистему ниобата лития и суще-

ственно снижает низкотемпературную электронную проводимость, что позволяет более эффективно проводить поляризацию керамики и значительно улучшать ее пьезоэлектрические свойства. Методами электронной, зондовой микроскопии и импеданс-спектроскопии исследованы микроструктура, механические характеристики, диэлектрическая дисперсия и проводимость керамики  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , приготовленной на основе мелкодисперсных монофазных порошков различного генезиса.

Установлено, что только из порошка второго типа, подвергнутого размолу и затем разделению на узкие гранулометрические фракции методом отмучивания, может быть получена керамика с равномерной микро- и субмикроструктурой размером  $\sim 0.25\text{--}5$  мкм, причем основная доля зерен такой керамики имеет размер  $\sim 1$  мкм (образец 4  $\text{LiNbO}_3$ ). При помоле исходного крупнозернистого порошка и последующем фракционирова-

нии его методом отмучивания резко снижается способность порошка к рекристаллизации, получается керамика с однородной мелкозернистой структурой, что приводит к существенному улучшению ее прочностных характеристик и изменению типа ионной проводимости. Энтальпия активации  $H_a \approx 0.88$  эВ образца  $4 \text{ LiNbO}_3$  типична для ионной проводимости по границам зерен керамики, что обусловлено его микро- и субмикроструктурой, в которой доля объема, занимаемая границами зерен, существенно выше, чем в образцах, для которых характерна объемная ионная проводимость с энтальпией активации  $H_a > 1$  эВ (образцы 1–3).

### БЛАГОДАРНОСТЬ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lines M.E., Glass A.M.* Principles and application of ferroelectrics and related materials Oxford: Clarendon Press, 1977.
2. *Кузьминов Ю.С.* Ниобат и танталат лития – материалы для нелинейной оптики. М.: Наука, 1975.
3. *Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Ю.Н. и др.* Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003.
4. *Wang F., Grinberg I., Rappe A.M.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 15290. doi 10.1063/1.4871707
5. *Иваненко В.И., Локишин Э.П., Громов О.Г., Калинин В.Т.* Синтез сегнетоэлектрических и люминесцентных сложных оксидов редких элементов. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2009.
6. *Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Manukovskaya D.V. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 8. P. 3703. doi 10.1111/jace.14851
7. *Chernaya T.S., Volk T.R., Verin I.A., Simonov V.I.* // Crystallog. Rep. 2008. T. 53. № 4. С. 573.
8. *Feng H., Wen J., Wang H. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 1990. V. 51. № 5. P. 397. doi 10.1016/0022-3697(90)90173-D
9. *Симонов В.И.* // Природа. 2003. № 11. С. 4.
10. *Garanin S.G., Dmitryuk A.V., Zhilin A.A. et al.* // J. Opt. Technol. 2010. V. 77. № 9. P. 565. doi 10.1364/JOT.77.000565 [Гаранин С.Г., Дмитриук А.В., Жилин А.А. и др. // Оптический журнал. 2010. Т. 77. № 9. С. 52.]
11. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979.
12. *Маслобоева С.М., Палатников М.Н., Арутюнян Л.Г. и др.* // Сб. науч. тр. “Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов”. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2016. Вып. 8. С. 239.
13. *Буланов В.Я., Кватер Л.И., Долгаль Т.В. и др.* Диагностика металлических порошков. М.: Наука, 1983.
14. *Oliver W.C., Pharr G.M.* // J. Mater. Res. 1992. V. 6. № 7. P. 1564. doi 10.1557/JMR.1992.1564
15. *Усейнов А.С.* // Приборы и техника эксперимента. 2004. № 1. С. 134.
16. *Tsai Y.-T., Whitmore D.H.* // Solid State Ionics. 1982. V. 7. № 2. P. 129. doi 10.1016/0167-2738(82)90006-6
17. *Jonscher A.K.* Dielectric Relaxation in Solids. London: Chelsea Dielectrics Press, 1983. V. 16.
18. *Хладик Дж М.*: Мир, 1978 / Физика электролитов. Процессы переноса в твердых электролитах и электродах.
19. *Niitsu G.T., Nagata H., Rodríguez A.C.M.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 6. P. 3116. doi 10.1063/1.1647263
20. *Rahn J., Hüge E., Dörrer L. et al.* // J. Phys. Chem. 2012. V. 14. № 7. P. 2427. doi 10.1039/C2CP23548J
21. *Kimura H. et al.* // J. Cryst. Growth. 2009. V. 311. № 6. P. 1553. doi 10.1016/j.jcrysgro.2008.09.178
22. *Palatnikov M.N., Sandler V.A., Sidorov N.V. et al.* // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 2. P. 147. [Палатников М.Н., Сандлер В.А., Сидоров Н.В. и др. // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 2. С. 180. doi 10.7868/S0002337X16020111]