

На правах рукописи

ЕФРЕМОВ ВАДИМ ВИКТОРОВИЧ

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$
СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА**

Специальность 05.17.01 – Технология неорганических веществ

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Апатиты
2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН.

Научный руководитель:

кандидат химических наук

Палатников Михаил Николаевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук

Колосов Валерий Николаевич

доктор физико-математических наук, профессор

Стефанович Генрих Болеславович

Ведущая организация:

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита состоится “3” декабря 2010 г. в 11 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 002.105.01 при Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН по адресу: 184209 г. Апатиты, Мурманская обл. Академгородок 26а.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН.

Автореферат разослан “__” _____ 2010 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета, к.т.н.

Громов П.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Развитие рынка высоких технологий в значительной степени обусловлено прогрессом в разработке новых функциональных материалов и оптимизации их характеристик. При этом диэлектрики, в частности сегнетоэлектрические (СЭ) керамические твердые растворы, формируют многие новейшие направления твердотельной электроники, электротехники, акустоэлектроники и автоматики. К числу важнейших диэлектрических материалов, широко применяемых в указанных выше областях, относятся керамические твердые растворы СЭ сложных перовскитов с общей формулой $(A'_{1-x}A''_x)(B'_{1-y}B''_y)O_3$. После материалов на основе цирконата-титаната свинца важнейшими из перовскитов являются твердые растворы на основе ниобата натрия с общей формулой $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$. Они обладают уникальным сочетанием физических характеристик, практически не реализующимся в других системах твердых растворов: относительно низкой диэлектрической проницаемостью, высокой скоростью звука, низкой плотностью, оптимальными пьезоэлектрическими характеристиками, широким диапазоном значений механической добротности, возможностью реализации состояния с суперионной проводимостью. Эти материалы не содержат свинца, что важно в связи с повышением экологических требований к керамическому производству.

В системе $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ образуются ряды ограниченных твердых растворов. Поэтому весьма актуален их синтез при высоких давлениях и температурах, что позволяет увеличить диапазон взаимной растворимости компонентов и повысить степень микрооднородности керамического твердого раствора. Кроме того, может достигаться более высокая степень композиционного порядка, увеличиваться температурный диапазон существования состояния с суперионной проводимостью, а также образовываться метастабильные фазы с особыми свойствами. Исследования твердых растворов с различной степенью микрооднородности важны также для установления закономерности формирования физических характеристик керамических материалов в зависимости от условий получения образцов.

В твердых растворах $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ наблюдаются температурные и концентрационные фазовые переходы, в том числе СЭ и антисегнетоэлектрической (АСЭ) природы. Они сопровождаются изменением характера упорядоченных искажений кристаллической решетки, связанных с кристаллохимическими особенностями исходных соединений и эффектом напряжения межатомных связей, обусловленного несоответствием размеров катионов объемам занимаемых ими полиэдров. При изменении состава в твердых растворах $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ наблюдаются морфотропные области (МО), в которых твердые растворы проявляют аномально высокие значения параметров важных в практическом отношении.

С прикладной точки зрения керамические материалы на основе твердых растворов $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ могут быть использованы для создания устройств пьезо- и акустоэлектроники, высокотемпературных ионных источников тока, позисторов, устройств с перестраиваемой в зависимости от частоты электрического воздействия емкостью и электропроводностью. Поэтому синтез твердых растворов $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ и установление закономерностей формирования их физических характеристик в зависимости от состава и условий получения представляются весьма актуальными.

Цель работы.

Целью данной работы являлись синтез ряда СЭ твердых растворов $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ со структурой перовскита при нормальном и высоком давлениях и исследование закономерностей изменения их структурных, диэлектрических, упругих характеристик и проводимости в зависимости от состава твердых растворов, температуры и условий получения.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

1. Исследование механизмов твердофазного взаимодействия в системе $Li_2O-Na_2O-Nb_2O_5-Ta_2O_5$ с целью определения температурно-временных режимов синтеза твердых растворов $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ со структурой перовскита.
2. Синтез твердых растворов $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ ($x = 0.125, 0.17, 0.25$) в условиях высокого давления с использованием исходной шихты различного типа.
3. Исследование диапазона взаимной растворимости компонентов, структурных, упругих характеристик и микроструктуры твердых растворов $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ в зависимости от состава, температуры синтеза при высоком давлении и типа исходной шихты.
4. Исследование концентрационных зависимостей электрофизических и упругих характеристик твердых растворов $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ ($x = 0 - 0.16$) нормального давления.
5. Исследование диэлектрических характеристик и проводимости твердых растворов $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ ($x = 0.17, 0.25$) высокого и твердых растворов $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ ($x = 0 - 0.16$) нормального давления в широком диапазоне температур и частот измерительного поля.

Объекты исследований

Керамические твердые растворы нормального давления $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ ($x = 0 - 0.16$). Керамические твердые растворы высокого давления $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ ($x = 0.125, 0.17, 0.25$). Механизмы твердофазного взаимодействия при синтезе в условиях нормального давления твердых растворов $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ исследованы в диапазоне концентраций $x = 0 - 0.16$ и $y = 0 - 1$.

Научная новизна работы.

1. Впервые в условиях высоких давлений и температур с использованием исходной шихты разных типов синтезированы СЭ керамические твердые растворы $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ ($x = 0.125, 0.17, 0.25$) со структурой перовскита.

2. Впервые установлено, что термобарическая обработка существенно повышает взаимную растворимость компонентов в системе ограниченных твердых растворов $Li_xNa_{1-x}NbO_3$, влияет на условия упорядочения, микрооднородность и электрофизические параметры сложных перовскитных систем.
3. Установлено, что наблюдающиеся в твердом растворе $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ СЭ фазовые переходы являются фазовыми переходами I рода, близкими ко II роду, причём увеличение концентрации Li стимулирует характерные черты перехода II рода.
4. Впервые проведены сравнительные исследования концентрационных зависимостей упругих характеристик твердых растворов $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ акустическим и контактным методом с нанометрическим разрешением. Показано хорошее совпадение результатов обоих методов.
5. Впервые показано, связь концентрационных аномалий упругих и электрофизических характеристик в твердых растворах $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ нормального давления при концентрационных структурных превращениях.

Практическая значимость работы.

1. Определены температурно-временные режимы синтеза твердых растворов $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ нормального давления со структурой перовскита в диапазоне концентраций $x = 0 - 0.16$ и $y = 0 - 1$. Разработана методика получения керамических образцов твердых растворов $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ ($x = 0 - 0.16$, $y = 0 - 1$) нормального и $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ ($x = 0.125, 0.17, 0.25$) высокого давления со структурой перовскита.
2. Определены условия получения при высоких давлениях твердых растворов $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ с расширенной областью гомогенности ($x \leq 0.25$).
3. Установлены закономерности изменения структурных, электрофизических и упругих характеристик твердых растворов $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ и $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ высокого и нормального давления в зависимости от состава и условий получения. Полученные результаты могут быть использованы как для развития физических представлений о СЭ твердых растворах, так и для разработки новых материалов электронной техники.
4. Получены твердые растворы $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ высокого давления, обладающие суперионной проводимостью в относительно низкотемпературной (по сравнению с твердыми растворами нормального давления) области температур ($T \geq \sim 220^\circ\text{C}$). Таким образом, существенно расширен температурный диапазон существования состояния с суперионной проводимостью в системе твердых растворов $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ и синтезирован новый тип литиевых ионных проводников.
5. Разработана и внедрена методика определения точного значения диэлектрических параметров и проводимости СЭ диэлектрических монокристаллов и керамических твердых растворов с низкой проводимостью методами импеданс-спектроскопии.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Температурно-временные режимы синтеза твердых растворов нормального $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ ($x = 0 - 0.16$ и $y = 0 - 1$) со структурой перовскита.
2. Зависимость взаимной растворимости компонентов ограниченного твердого раствора $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ от условий термобарической обработки и способа синтеза исходной шихты.
3. Особенности СЭ фазовых переходов в твердых растворах $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ со структурой перовскита: зависимость температуры и рода фазового перехода от содержания лития в твердом растворе.
4. Исследования диэлектрической дисперсии и анализ диаграмм комплексного адмиттанса твердых растворов $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ ($x = 0.17, 0.25$) высокого и $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ ($x = 0 - 0.16$) нормального давления, свидетельствующие о значительном вкладе ионной проводимости в транспорт заряда. Энергетические и кинетические характеристики процессов ионного транспорта заряда и особенности механизмов ионной проводимости твердых растворов $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ и $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ нормального и высокого давления в зависимости от состава и способа получения.
5. Концентрационные зависимости электрофизических и упругих характеристик СЭ твердых растворов $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ нормального давления.
6. Зависимость микроструктуры и упругих характеристик твердых растворов $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ и $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ высокого давления от состава и температуры термобарического синтеза.

Личное участие автора.

Автор активно участвовал в проведении экспериментов по исследованию механизмов твердофазного синтеза $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ при нормальном давлении, а также в приготовлении исходной шихты для получения твердых растворов $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ высокого давления.

Автором выполнены исследования электрофизических характеристик СЭ керамических твердых растворов $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ со структурой перовскита методами низкочастотной диэлектрической и импеданс-спектроскопии. Автором также выполнены эксперименты по исследованию упругих характеристик ТР $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ нормального и высокого давления. Анализ и интерпретация всех полученных данных, а также выводы сделаны автором по итогам обсуждений с научным руководителем.

Апробация результатов

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Всероссийская научная конференция «Оптическая спектроскопия конденсированного состояния» (ОСКС-2006, Адлер, 2006), The 8-th International Workshop on Beam Injection Assessr Microstructures in Semiconductors (BIAMS, St-Peterburg, 2006), IV Международная конференция "Материалы и покрытия в экстремальных условиях: Исследования, применение, экологически чистые технологии

производства и утилизации изделий" (МЕЕ-2006, Крым, Украина, 2006), II (Апатиты, 2007) и III (Апатиты, 2009) научные конференции молодых ученых «Научно-практические проблемы химии и технологии комплексного использования минерального сырья Кольского полуострова», Международные конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (Махачкала, Республика Дагестан, 2007) и (Махачкала, Республика Дагестан, 2009), Всероссийская научная конференция с международным участием «Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов» (Апатиты, 2008), III International conference on physics of electronic materials (PHYEM'08, Kaluga, 2008), 18 Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС, Санкт-Петербург, 2008), I Всероссийская молодежная научная конференция «Молодежь и наука на Севере» (Сыктывкар, Республика Коми, 2008), 9th European Conference on Applications of Polar Dielectrics (ECAPD'9, Roma, 2008), IV Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» (ФТТ-2009, Минск, Республика Беларусь, 2009), Second International Meeting on Materials for Electronic Applications (IMMEA 2009, Hammamet, Tunisia, 2009), 5th Semiconducting and Insulating Materials Conference (SIMC-XV, Vilnius, 2009).

Публикации.

Результаты работы отражены в 32 публикациях, из которых 8 - статьи в реферируемых журналах (Ferroelectrics, Неорганические материалы), остальные – статьи в сборниках трудов и тезисы докладов всероссийских, международных и региональных конференций.

Структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитированной литературы. Общий объем составляет 136 страниц, включая 39 рисунков и 5 таблиц. Список цитированной литературы содержит 168 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, показаны научная новизна и практическая значимость проведенных исследований, представлены основные научные положения, выносимые на защиту, описаны апробация результатов работы и личный вклад автора.

В первой главе дан обзор развития научных представлений о структурном типе перовскита. Рассмотрены условия, при которых возможно образование перовскитной структуры. Кратко описаны основные особенности свойств соединений и твердых растворов со структурой перовскита, такие как способность к замещению одних атомов другими, что позволяет выявлять закономерности изменения свойств в зависимости от химического состава. Рассмотрено влияние высокого давления на

особенности синтеза и микрооднородность керамических образцов со структурой перовскита.

Показано разнообразие СЭ и АСЭ фаз в ниобатах-танталатах натрия и лития в зависимости от температуры, стехиометрии и других факторов. Описаны основные особенности синтеза твердых растворов ниобатов и танталатов щелочных металлов при нормальном давлении.

Во второй главе описаны методики и аппаратура с помощью, которой производились исследования электрофизических, упругих свойств и структурных параметров. Описаны методы исследования механизмов твердофазного взаимодействия, упругих свойств (акустический и контактный метод), а также методы исследования микроструктуры керамических образцов при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

В третьей главе представлены результаты исследования механизмов твердофазного взаимодействия (ТФВ) при синтезе твердых растворов $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ со структурой перовскита нормального давления. Знание механизмов ТФВ необходимо для выбора оптимальных режимов синтеза.

Показано, что синтез твердых растворов является сложным, многостадийным процессом (рис. 1), при котором твердофазное взаимодействие характеризуется одновременным течением ряда сложных последовательно-параллельных реакций.

Формирование однофазного твердого раствора со структурой перовскита при синтезе в одну стадию происходит только после прокаливания при 1100°C, когда в реакционной смеси перестают наблюдаться следы других твердых растворов и соединений.

Полученные результаты позволяют рекомендовать оптимальные температурно-временные режимы синтеза твердых растворов $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ при нормальном давлении:

1. Последовательное прокаливание в течении 1.5 часа при 800 и 950°C с промежуточным помолотом и перемешиванием спеков (скорость подъема температуры 150°/час);

2. Либо нагрев гомогенизированной реакционной смеси Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5 до 1100 °C со скоростью 200°/час с последующей выдержкой в течении одного часа.

Во всех случаях рентгеновский дифракционный анализ показал, что твердые растворы, со структурой перовскита, синтезированные при нормальном давлении существуют в системе $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ в диапазоне x

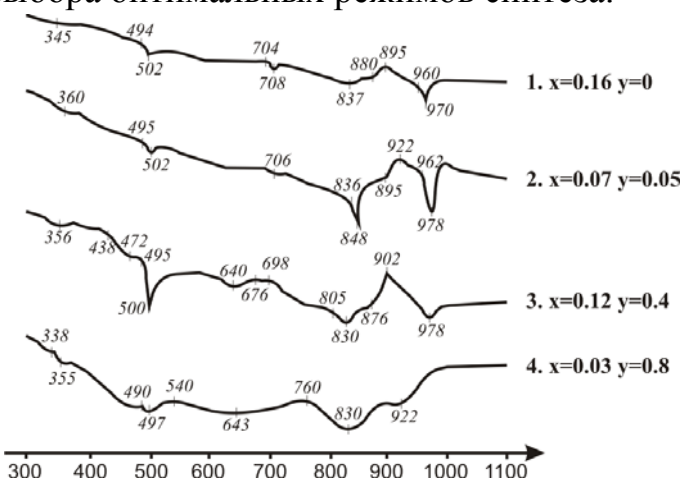


Рисунок 1 – Термограммы смесей в системе $[x \cdot Li_2CO_3 + (1-x) \cdot Na_2CO_3] - [y \cdot Ta_2O_5 + (1-y) \cdot Nb_2O_5]$.

= 0 – 0.16. При $x = 0.17$ независимо от концентрации тантала в спектрах рентгеновской дифракции начинают проявляться рефлексы, соответствующие структуре псевдоильменита.

Приведена технология синтеза керамики высокого давления системы $LiNbO_3$ - $NaNbO_3$, позволяющая расширить область существования данных ТР. Для синтеза использовали шихту двух типов: синтезированную из водных растворов и получаемую из оксидно-карбонатной смеси. При синтезе шихты из водных растворов в качестве исходных реактивов использовали гидроксиды ниобия, лития и натрия заданных концентраций марки ОсЧ. При получении шихты из оксидно-карбонатной смеси исходными реактивами служили пентаоксид ниобия и карбонаты натрия и лития марки ОсЧ. Синтез керамики $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ проводили при 6 ГПа и температурах 1100-1500°C в течение 3-5 минут с последующим охлаждением под давлением.

Разработана технологическая схема получения керамических образцов твердых растворов $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ и $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ нормального и высокого давления, включающая в себя следующие этапы (рис. 2).



Рисунок 2 – Технологическая схема основных этапов синтеза сегнетоэлектрических керамических твердых растворов $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$.

В четвертой главе рассматриваются фазовые переходы, особенности диэлектрических свойств и проводимости СЭ твердых растворов $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ и $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ со структурой перовскита нормального и высокого давления.

Методом температурно-частотных измерений относительной диэлектрической проницаемости исследованы СЭ фазовые переходы в твердых растворах $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ нормального давления. Наблюдаемые

максимумы $\varepsilon'(T)$ (рис. 3) с высокими значениями диэлектрической проницаемости и наличие температурного гистерезиса характерны для сегнетоэлектриков с фазовым переходом I рода.

Изучена дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\omega)$. На диаграммах Коул-Коула (рис. 4) наблюдалось два релаксационных

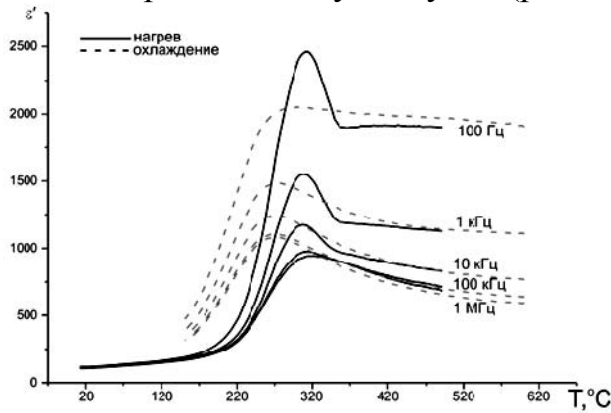


Рисунок 3 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости СЭ ТР $Li_{0.09}Na_{0.91}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$.

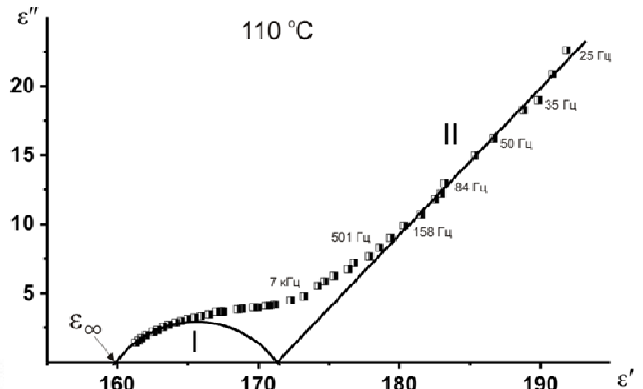


Рисунок 4 – Диэлектрическая дисперсия в ТР $Li_{0.09}Na_{0.91}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$.

процесса: высокочастотный дипольно-ориентационный I, и относительно низкочастотный II. Причём оба процесса характеризуются выраженным распределением по временам релаксации. Сделан вывод, что низкочастотный процесс II характеризуется вкладом ионной проводимости в диэлектрический отклик, поскольку согласно [1]

$$\sigma_{общ} = \sigma + j\varepsilon_0\varepsilon\omega$$

Если при низких температурах (≤ 130 °C) сильная дисперсия не проявлялась, то повышение температуры приводит к увеличению дисперсии диэлектрической проницаемости. При этом происходит увеличение дуги высокочастотного дипольно-ориентационного процесса вплоть до температуры фазового перехода. Далее, после перехода через точку Кюри, дисперсия ε^* в области I уменьшалась, и повышение температуры приводило к характерному для ионных проводников увеличению транспортной проводимости, относительный вклад которой в дисперсию комплексной диэлектрической проницаемости в значение $\varepsilon^*(\omega)$ экспоненциально увеличивается. Такое поведение частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\omega)$ весьма характерно для ионных проводников.

Температурная зависимость обратной высокочастотной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_\infty^{-1}(T)$ (рис. 5) показала, что в исследованных образцах твердых растворов $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ закон Кюри-Вейсса выполняется как в СЭ так и в параэлектрической фазе. Твердые растворы $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ испытывают СЭ фазовый переход I рода, близкий ко II роду. Причем, увеличение концентрации лития стимулирует

характерные черты перехода II рода, поскольку при этом величина гистерезиса диэлектрической проницаемости закономерно уменьшается.

Результаты исследования диэлектрической дисперсии свидетельствуют о значительном вкладе ионной проводимости в диэлектрические свойства твердых растворов $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$. Как правило [2–4], в подобных структурах собственная проводимость обусловлена лёгкими ионами,

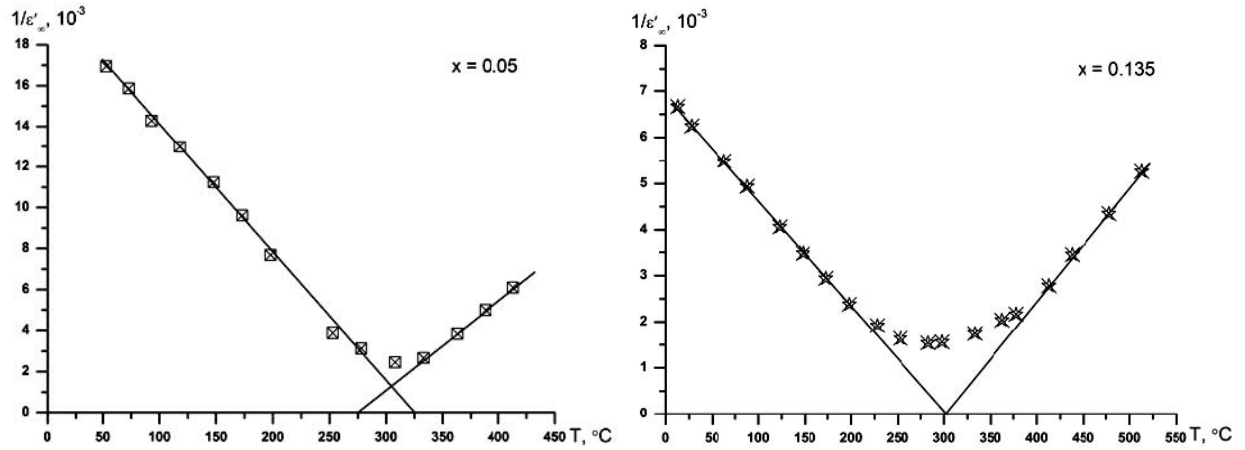


Рисунок 5 – Температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости $(\epsilon'_{\infty})^{-1}$ СЭ ТР $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ различного состава.

перемещающимися по собственным или кислородным вакансиям в объёме и (или) в поверхностном слое зёрен керамических образцов. При использовании необратимых электродов необходимо также учитывать вклад эффекта их поляризации в измеренные значения удельной проводимости σ .

С целью разделения вкладов различных процессов в проводимость исследована дисперсия комплексного адмиттанса образцов твердых растворов $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$. На частотной зависимости комплексного адмиттанса $Y^*(\omega)$ (рис. 6) отчётливо проявлялся высокочастотный релаксационный процесс (линейная ветвь), соответствующий транспортной ионной проводимости. Подобный вид диаграмм свойственен ионным проводникам и соответствует объемному транспорту заряда. Наблюдаемые отклонения диаграмм адмиттансов от прямой линии в низкочастотной области связаны с наличием электрических барьеров в образце, а именно, двойного электрического слоя, обусловленного необратимостью электродов.

Температурные зависимости удельной электропроводности (рис. 7), рассчитанные путем анализа диаграмм адмиттансов в пределе $\omega \rightarrow 0$ соответствует статическим условиям и удовлетворяют закону Аррениуса:

$$\sigma T = A_0 \exp\left(-\frac{H_a}{kT}\right),$$

где H_a – энтальпия активации носителей заряда.

На зависимостях $\sigma_{sv}(T)$ в координатах Аррениуса (рис. 7) были обнаружены аномалии, связанные с изменением энтальпии активации проводимости H_a . Они совпадают по температуре с диэлектрическими аномалиями (рис. 3), соответствующими СЭ фазовым переходам. В области II для всех образцов величина энтальпии активации $H_a \sim 0.7 - 0.85$ эВ типична для объёмной ионной проводимости. Тогда как в области I значение

энтальпии активации уменьшается, а величина удельной проводимости увеличивается. Для составов $x = 0.11, 0.135$ $H_a \sim 0.1 - 0.2$. Подобные величины проводимости и энтальпии активации характерны для суперионной проводимости. Для состава $x = 0.07$ значение $H_a \sim 0.5$ эВ более характерно для ионной проводимости по межзеренным границам.

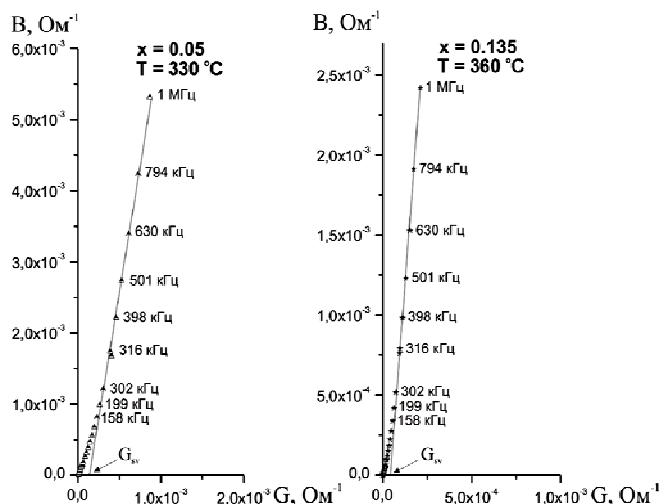


Рисунок 6 – Диаграммы адмиттанса СЭ ТР $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ с различным содержанием лития.

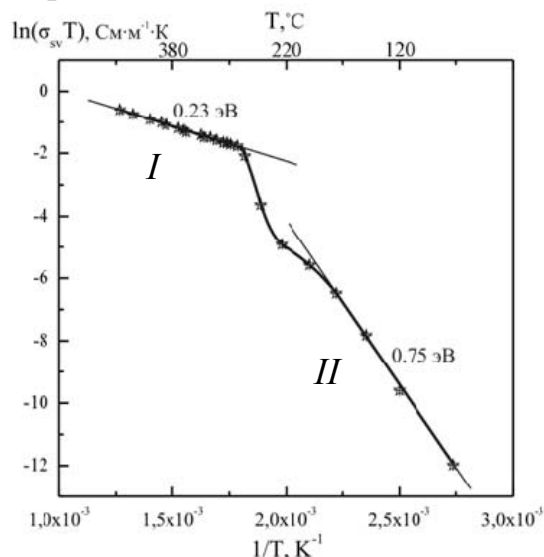


Рисунок 7 – Температурная зависимость статической удельной проводимости ТР $Li_{0.135}Na_{0.865}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$.

Суперионная проводимость в ТР $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ может осуществляться только ионами лития малого радиуса. Для объяснения суперионного характера проводимости необходимо предположить такое упорядочение катионов в A -подрешетке, при котором свободно от Na^+ A -позиции в полиэдрах AO_{12} выстраиваются в каналы. Действительно, кристаллохимическое упорядочение в размещении Na^+ и Li^+ наиболее вероятно для составов ТР $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ вблизи особой концентрационной точки ($x_i \approx 0.125$) при их соотношении близком к 7:1. Поэтому, только для твердых растворов $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ с $x = 0.11$ и 0.135 наблюдаются повышенные значения удельной проводимости и малые значения энтальпии активации, характерные для суперионной проводимости.

С помощью рентгеновского фазового анализа установлено, что при синтезе в условиях высоких давлений область существования твердых растворов $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ со структурой перовскита расширяется. При температуре синтеза 1300°C для шихты из водных растворов он составляет $x \approx 0.23$, а при 1500°C – $x = 0.25$. При синтезе для шихты из оксидно-карбонатной смеси максимальный предел растворимости составил $x \approx 0.2$.

Показано, что керамический твердый раствор высокого давления $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ ($x = 0.17, 0.25$) при нормальных условиях состоит из двух полиморфных модификаций: ромбических фаз P и R , соотношение между которыми зависит от температуры. При комнатной температуре доля R -фазы мала, а при $T \sim 100^\circ\text{C}$ происходит полиморфный переход фазы P в R -фазу.

Он сопровождается увеличением объема элементарной ячейки. Фаза R устойчива примерно до 600°C для твердого раствора $x = 0.17$, для твердого раствора $x = 0.25$ до 500°C . При нагревании выше данной температуры имеет место необратимый переход в ромбоэдрическую Rh -фазу. Переход $R \rightarrow Rh$ сопровождается небольшим уменьшением объема элементарной ячейки.

Из сопоставления полученных данных для твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ высокого давления различных составов следует, что температура полиморфного перехода системы в ромбоэдрическую Rh -фазу уменьшается с увеличением содержания лития (от 600°C при $x = 0.17$ до 500°C при $x = 0.25$).

По диаграммам дисперсии комплексного адмиттанса СЭ твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ высокого давления ($x = 0.17, 0.25$) сделан вывод, что как и в твердых растворах нормального давления наблюдаемый высокочастотный релаксационный процесс в виде линейной ветви соответствует объемному транспорту заряда, а отклонения от прямой линии в низкочастотной области связано с поляризацией электродов.

В твердых растворах $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ со структурой перовскита, синтезированных при атмосферном давлении, были обнаружены области концентраций с повышенной степенью композиционного порядка (особая концентрационная точка $x_i = 0.125$). При этом твердые растворы $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ приобретали принципиально новые свойства (суперионную проводимость) [5].

Синтез при высоком давлении перовскитных систем, содержащих более одного компонента в катионной подрешетке щелочного металла, способствует их упорядочению, как в особых концентрационных точках ($x_i = 0.125$ и 0.25), так и для составов далеких от особых концентрационных точек ($x = 0.17$), что не может не отразиться на их свойствах. Исходя из величины энthalпии активации и удельной проводимости (рис. 8), сделан вывод, что твердые растворы высокого давления $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ ($x = 0.17, 0.25$) находятся в состоянии с суперионной проводимостью уже при $T \sim 220^\circ\text{C}$ для состава $x = 0.25$ и $T \sim 300^\circ\text{C}$ для состава $x = 0.17$. Это примерно на 200 градусов ниже по

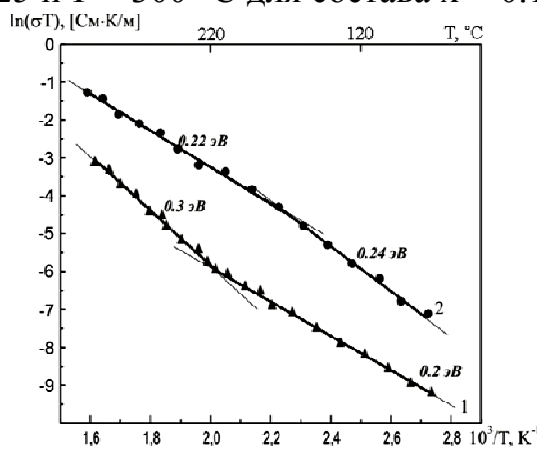


Рисунок 8– Температурные зависимости проводимости СЭ ТР: 1 - $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{NbO}_3$, 2 - $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{NbO}_3$.

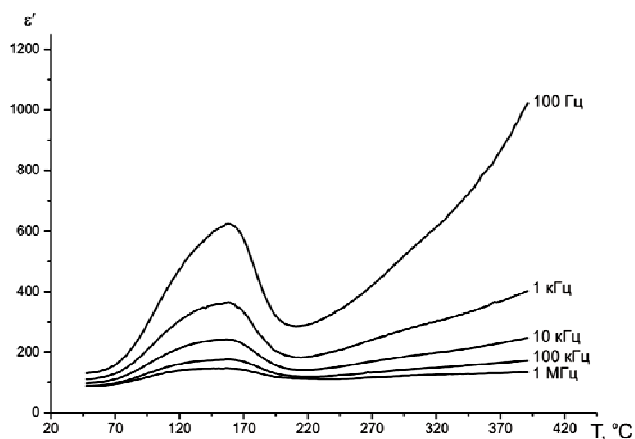


Рисунок 9 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости СЭ ТР $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{NbO}_3$.

сравнению с твердыми растворами нормального давления $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ [5].

Температурно-частотные исследования диэлектрической проницаемости твердых растворов высокого давления $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ ($x = 0.17, 0.25$) (рис. 9) обнаружили ряд аномалий в виде максимумов $\varepsilon'(T)$ с высокими значениями диэлектрической проницаемости. Температурная область диэлектрических аномалий соответствует температурной области полиморфного превращения ромбической фазы R в фазу R и изломам на зависимости удельной проводимости, связанным с изменением энthalпии активации проводимости (рис. 8).

В пятой главе рассматриваются фазовые состояния, концентрационные зависимости электрофизических и упругих характеристик твердых растворов нормального давления $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$, а также микроструктура и упругие свойства твердых растворов высокого давления $Li_xNa_{1-x}NbO_3$.

Показано, что изменение $T_{Кюри}$ при увеличении концентрации лития в $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ носит сложный характер, что обусловлено наличием АСЭ-СЭ ($x = 0.015 \div 0.05$) и СЭ-СЭ ($0.115 < x < 0.135$) МО [5]. Так, в области АСЭ-СЭ МО имеется минимум, а в области СЭ-СЭ МО максимум удельного сопротивления ρ (рис. 10). Причем увеличение ρ , вероятно, обусловлено ростом числа A - решеточных вакансий в составах из СЭ-СЭ МО, являющихся акцепторными центрами, что в твердых растворах на основе $NaNbO_3$, обладающих n -типом проводимости, приводит к повышению ρ [6].

В МО в рамках СЭ состояния для составов вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ), обладающих пониженной спонтанной деформацией, обычно имеет наибольшую величину ε_{max} . Кроме того, известно [7], что в системах твердых растворов с понижением однородного параметра деформации $T_{Кюри}$, спонтанная поляризация P_s и коэрцитивное поле уменьшаются, а $\varepsilon'_{комн.}$ растет. Эти закономерности четко проявляют себя для составов на МФГ ($x = 0.135$ и 0.11) в виде максимумов (рис. 10). Интенсивность движения доменных стенок под действием электрического поля определяется величиной коэрцитивного поля: чем ниже коэрцитивное поле, тем выше интенсивность их движения. Следовательно, вклад движения доменных стенок в диэлектрические потери возрастает при приближении к МФГ и $tg\delta$ имеет обычно повышенное значение вблизи границ МО (рис. 10).

Значения упругих модулей, коэффициента Пуассона и температуры Дебая, определенные акустическим и контактным методами приведены в таблице 1. Значения модуля Юнга, полученные контактным методом, хорошо коррелируют с данными, полученными акустическим методом.

Упругие свойства твердых тел весьма чувствительны к структурным перестройкам при температурных ФП. Иногда аномалии упругих характеристик являются единственным экспериментально уловимым признаком структурного фазового перехода [8]. В $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ при изменении концентрации лития наблюдается целый ряд концентрационных структурных фазовых превращений, сопровождающихся рядом

концентрационных аномалий различных электрофизических характеристик. Наши исследования показали, что упругие свойства твердых растворов чувствительны к искажениям структуры вещества не только при температурных, но и при концентрационных структурных фазовых переходах. Причем концентрационные аномалии упругих свойств совпадают с аномалиями различных электрофизических характеристик (рис. 10 и 11).

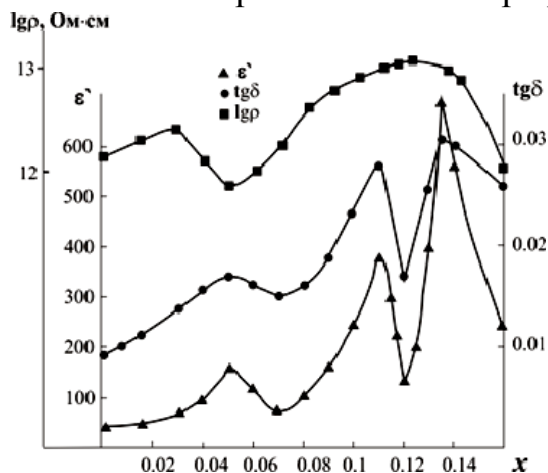


Рисунок 10 – Концентрационные зависимости: действительной части диэлектрической проницаемости (ϵ'), тангенса угла диэлектрических потерь ($tg\delta$) и удельного сопротивления (ρ) ТР $Li_xNa_{1-x}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$ при $T_{комн.}$

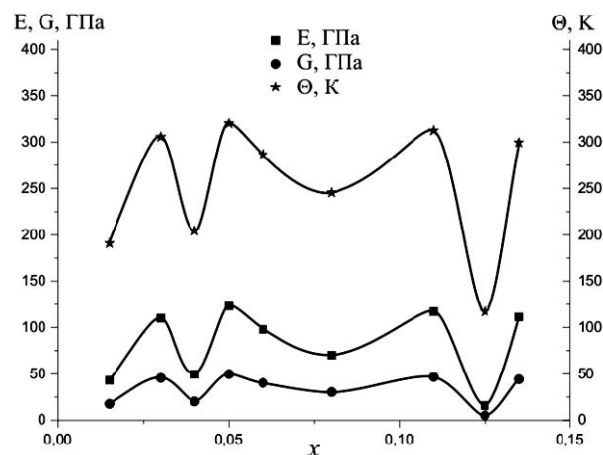


Рисунок 11 – Концентрационные зависимости: модуля Юнга (E), модуля сдвига (G), температуры Дебая (Θ) ТР $Li_xNa_{1-x}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$ при комнатной температуре.

Таблица 1 – Упругие свойства твердых растворов $Li_xNa_{1-x}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$ *

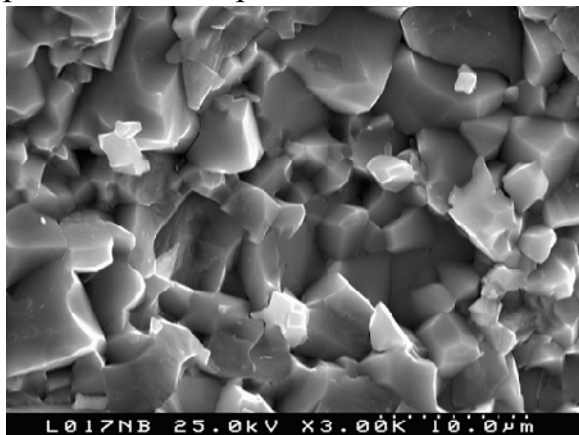
x	ρ , г/см ³	E, ГПа модуль Юнга (Контакт. метод)	E, ГПа модуль Юнга (Акустич. метод)	G, ГПа модуль сдвига	B, ГПа Модуль всестороннего сжатия	η , коэффициент Пуассона	Q, К Температура Дебая
0,015	4,29	42,2	43,1	17,8	24,7	0,209	190,7
0,03	4,268	113,8	110,1	45,6	62,7	0,207	305,4
0,04	4,315	49,6	49,5	20,2	29,9	0,224	204,3
0,05	4,464	125,1	123,2	49,7	79,0	0,240	320,3
0,06	4,51	99,7	98,1	40,3	62,4	0,216	286,4
0,08	4,19	71,7	70,1	30,3	34,2	0,158	245,5
0,125	4,83	15,7	15,8	5,4	64,3	0,459	116,9
0,135	4,47	115,2	111,5	44,1	59,8	0,262	299,5

* Все характеристики твердых растворов $Li_xNa_{1-x}Ta_{0,1}Nb_{0,9}O_3$ кроме модуля Юнга измерялись только акустическим методом.

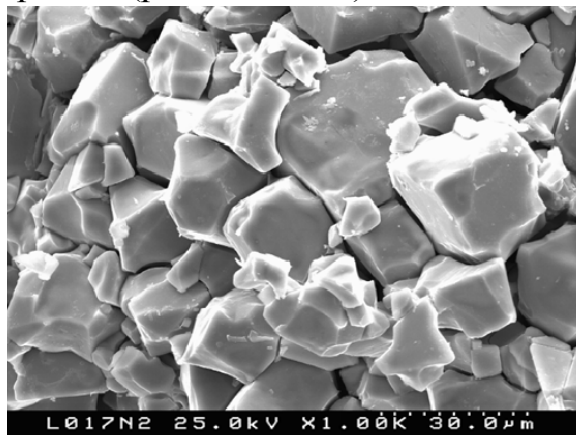
С помощью СЭМ Hitachi S-4100 и анализатора изображений **Tixomet^R**, оснащенного программным модулем «Размер зерна», была исследована микроструктура твердых растворов высокого давления $Li_xNa_{1-x}NbO_3$,

полученных при различной температуре синтеза. Упругие свойства были изучены с использованием нанотвердомера «НАНОСКАН».

Микроструктура образцов состоит из зерен изоморфной формы с развитой поверхностью и элементами огранки (рис. 12 и 13). Увеличение



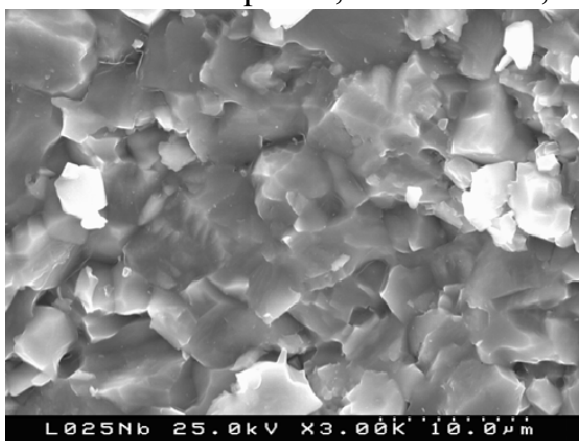
(а)



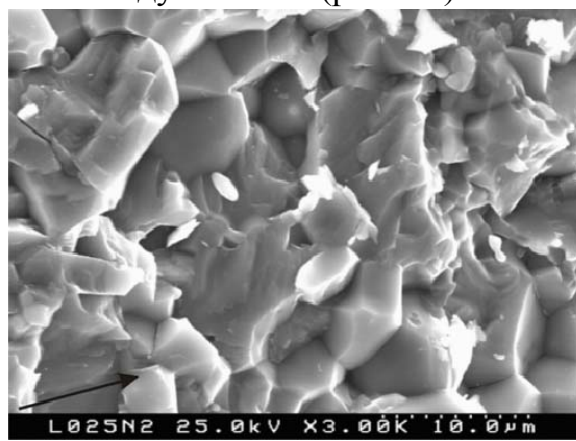
(б)

Рисунок 12 – Структура образцов состава $Li_{0,17}Na_{0,83}NbO_3$: (а) – температура спекания $T = 1100^\circ\text{C}$; (б) – температура спекания $T = 1500^\circ\text{C}$.

температуры спекания керамик приводит к увеличению среднего размера зерна и появлению более крупных зерен. При этом в твердых растворах $Li_{0,17}Na_{0,83}NbO_3$ происходит нарушение адгезионной прочности и появляется множество микротрещин по граням зерен (рис. 12), а в твердых растворах $Li_{0,25}Na_{0,75}NbO_3$ исчезают поры (рис. 13). При этом зерна приобретают более четкие без микротрещин грани, что не может не отразиться на упругих свойствах материала, в частности, на величине модуля Юнга (рис. 14).



(а)



(б)

Рисунок 13 – Структура образцов состава $Li_{0,25}Na_{0,75}NbO_3$: (а) – температура спекания $T = 1100^\circ\text{C}$; (б) – температура спекания $T = 1500^\circ\text{C}$.

Установлено, что уменьшение содержания лития в твердых растворах высокого давления $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ увеличивает их способность к рекристаллизации, т.е. происходит рост среднего размера зерен и относительного количества крупных зерен.

Измеренные величины модулей Юнга керамических твердых растворов высокого давления $Li_xNa_{1-x}NbO_3$, синтезированных при различных температурах показали, что величина модуля Юнга в среднем несколько

выше, но близка к значениям модуля Юнга, характерным для твердых растворов нормального давления $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$. Обращает на себя внимание тот факт, что величина модуля Юнга для составов твердых растворов высокого давления $Li_xNa_{1-x}NbO_3$, относящихся к особым концентрационным точкам ($x_i = 0.125$ и 0.25 ; отношение $Li/Na = 1/7$ и $1/3$), с увеличением температуры синтеза существенно возрастает (рис. 14), а для ТР ВД $Li_{0.17}Na_{0.83}NbO_3$ заметно уменьшается (рис.14), что связано с

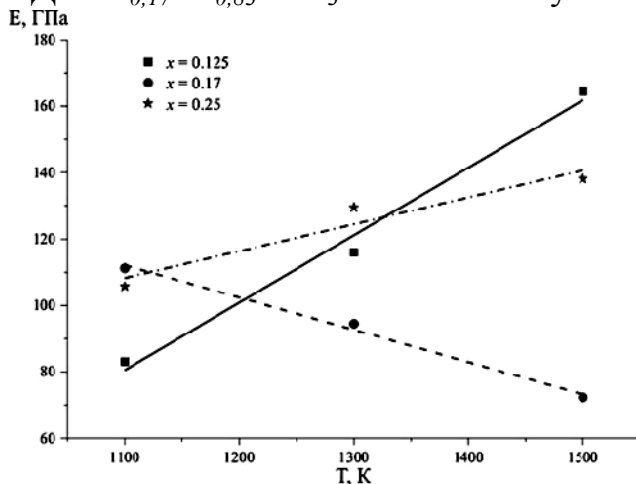


Рисунок 14 – Зависимость модуля Юнга сегнетоэлектрических керамических ТР ВД $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ от температуры синтеза.

особенностями перекристаллизации твердых растворов $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ в условиях синтеза при высоких давлениях. Существенный рост отдельных зерен-кристаллитов, нарушение адгезионной прочности между ними, появление множества микротрещин по граням зерен с увеличением температуры спекания твердых растворов высокого давления $Li_{0.17}Na_{0.83}NbO_3$, по-видимому, и приводит к существенному уменьшению модуля Юнга.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлены механизмы твердофазного взаимодействия, определены технологические режимы синтеза и синтезированы сегнетоэлектрические твердые растворы $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ нормального давления со структурой перовскита. Впервые, в условиях высоких давлений, получены твердые растворы $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ со структурой перовскита с расширенной областью гомогенности. Установлено, что взаимная растворимость компонентов в системе $LiNbO_3$ - $NaNbO_3$ зависит как от температуры термобарической обработки, так и от способа синтеза исходной шихты. Разработана методика получения керамических образцов твердых растворов $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$ ($x = 0 - 0.16$, $y = 0 - 1$) нормального и $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ ($x = 0.125$, 0.17 , 0.25) высокого давления со структурой перовскита.
2. Показано, что сегнетоэлектрические твердые растворы высокого давления $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ ($x = 0.17$, 0.25) получают в виде смеси ромбических полиморфных модификаций P ($Pbcm$) и R ($Pcmt$) соотношение между которыми зависит от температуры. При комнатной температуре доля R -фазы мала, а при $T \sim 100^\circ\text{C}$ происходит полиморфный переход фазы P в R -фазу. Фаза R устойчива примерно до

600°C для твердого раствора $x = 0.17$, для твердого раствора $x = 0.25$ до 500°C. При нагревании выше данной температуры имеет место необратимый переход в ромбоэдрическую Rh ($R3c$)-фазу.

3. Установлено, что преобладающий вклад в транспорт заряда в твердых растворах $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ и $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ нормального и высокого давления вносит ионная проводимость. Причем термобарическая обработка обеспечивает такое упорядочение в A -подрешетке, в сравнении с твердыми растворами нормального давления, что область с суперионной проводимостью наблюдается при более низких температурах ($T \sim 220$ °C).
4. Установлено, что твёрдые растворы нормального давления $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ со структурой перовскита испытывают сегнетоэлектрический фазовый переход I рода, близкий к II роду. Причём, увеличение концентрации лития стимулирует характерные черты перехода II рода.
5. Разработана и внедрена методика определения точного значения диэлектрических параметров и проводимости СЭ диэлектрических монокристаллов и керамических твердых растворов с низкой проводимостью методами импеданс-спектроскопии.
6. Показано, что упругие свойства твердых растворов $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ чувствительны к искажениям структуры вещества не только при температурных, но и при концентрационных структурных фазовых переходах. Причем концентрационные аномалии упругих свойств в целом совпадают с аномалиями различных электрофизических характеристик
7. Установлено, что твердые растворы высокого давления $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ состоят из зерен изоморфной формы с развитой поверхностью и элементами огранки. Увеличение температуры синтеза керамик приводит к увеличению среднего размера зерна и появлению более крупных зерен. При этом в $Li_{0.17}Na_{0.83}NbO_3$ происходит нарушение адгезионной прочности и появляется множество микротрещин по граням зерен, а в $Li_{0.25}Na_{0.75}NbO_3$ исчезают поры, а зерна, при этом, приобретают более четкие грани. Уменьшение содержания лития увеличивает их способность к рекристаллизации, приводит к увеличению размеров зерен и количества крупных зерен.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. E. Barsoukov, J.R. Macdonald. Impedance spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications (second edition). //Wiley-Interscience, New Jersey, 2005, p. 606.
2. Фурсина А.А., Малахо А.П., Похолок К.В., Лазорьяк Б.И., Морозов В.А. Структура и ионопроводящие свойства аллаудитоподобных $Na_2M_2Fe(PO_4)_3$ ($M = Co^{2+}, Cd^{2+}$) //Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы, 2007, с. 1 – 3.

3. Стефанович С.Ю., Иванова Л.А., Астафьев А.В. Ионная и суперионная проводимость в сегнетоэлектриках// Москва, 1989, 82 с.
4. Irvin J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. //Advanced Materials. 1990. V.2. N.3 P.132-138.
5. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала // «Наука», Санкт-Петербург, 2002, 304 с.
6. Raevski I.P., Palatnikov M.N., Sandler V.A., Malizkaya M.A. Electronic, ionic and superionic conductivity in sodium niobate and sodium tantalate – based ceramics //Abstr. 8th Internat. Meet. On Ferroelectrics-Semiconduction (IMFS – 8). Rostov-on-Don. 1998. P.155-156.
7. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. - М.:Атомиздат, 1972. -248с.
8. Перро И.Т. Особенности модулей упругости при разных степенях размытия фазовых переходов в сегнетоэлектрических твердых растворах с перовскитовой структурой //Межвуз. Сб. научн. трудов.- Рига: Латв. Гос. Ун-т им. Петра Стучки, 1983. с.26 – 34.

СПИСОК ОСНОВНЫХ НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ

1. М.Н. Палатников, И.П. Раевский, Н.В. Сидоров, О.Б. Щербина, О.Э. Кравченко, И.В. Бирюкова, **В.В. Ефремов**, В.Т. Калинин. Позисторный эффект в сегнетоэлектрических твердых растворах $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$. Неорганические материалы, 2007, № 3, т. 43, с. 330 – 335.
2. М.Н. Палатников, Н.В.Сидоров, **В.В.Ефремов**, О.Г. Громов, Ю.В. Радюш. Синтез, структура и электрофизические свойства твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$, полученных при высоких давлениях. Неорганические материалы, 2008, №11, том 44, с. 1375 – 1379.
3. M. Palatnikov, N. Sidorov, **V. Efremov**, K. Bormanis, V. Zauls. Raman Studies of Structural Phase Transitions in Perovskite Ferroelectric Sodium Niobate Solid Solutions. Ferroelectrics, vol. 367, 2008, p 1 – 6.
4. М.Н. Палатников, **В.В. Ефремов**, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, В.Т. Калинин. Свойства сегнетоэлектрических керамических твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ //Неорганические материалы, 2009, том 45, № 12, с. 1522 - 1527.
5. M. Palatnikov, **V. Efremov**, O. Makarova. Comparative Acoustic and Contact Studies of Elasticity of Ferroelectric $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ Solid Solutions at Nanometer Spatial Resolution //Ferroelectrics, 378 (01). pp. 31 – 36. 2009.
6. M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, **V.V. Efremov**. Dielectric Dispersion and Ion Conductivity in High-Pressure $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ Solid Solutions //Ferroelectrics. 381 (02). pp. 71 -76. 2009.
7. М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, **В.В. Ефремов**. Механизмы твердофазного взаимодействия при образовании твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ со структурой перовскита в системе Li_2CO_3 - Na_2CO_3 -

$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$. Труды Всероссийской научной конференции "Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов". Апатиты, 8 – 11 апреля 2008, с. 67 – 72.

8. Палатников М.Н., Щербина О.Б., **Ефремов В.В.**, Сидоров Н.В., Салак А.Н. Микроструктура и модуль упругости керамических твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ со структурой типа перовскита, полученных при 6 ГПа // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 12. С. 1483-1487.
9. Палатников М.Н., **Ефремов В.В.**, Сандлер В.А., Сидоров Н.В. Диэлектрические свойства и проводимость сегнетоэлектрических твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 1. С. 1-8.

АВТОРЕФЕРАТ

Ефремов Вадим Викторович

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ СО
СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА**

ТЕХНИЧЕСКИЙ РЕДАКТОР В.А.ГАНИЧЕВ

ЛИЦЕНЗИЯ ПД 00801 ОТ 6 ОКТЯБРЯ 2000Г.

ПОДПИСАНО К ПЕЧАТИ ____ . ____ . 2010.

ФОРМАТ БУМАГИ 60X84 1/16. БУМАГА ОФСЕТНАЯ. ПЕЧАТЬ
ОФСЕТНАЯ.

ГАРНИТУРА TIMES/CYRILLIC УЧ.-ИЗД. Л ____

ЗАКАЗ № ____ ТИРАЖ 100 ЭКЗ.

ОРДЕНА ЛЕНИНА КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР ИМ. С.М.КИРОВА
РАН

184209, АПАТИТЫ, МУРМАНСКОЙ ОБЛ., УЛ. ФЕРСМАНА, Д. 14.