

Ba_{0.996}Y_{0.004}TiO₃) для создания композиционных структур позволяет получить высокие значения электрофизических характеристик, которые не уступают характеристикам пленок, полученных на монокристаллах. Показана взаимосвязь параметров подложки с электрофизическими свойствами пленок, что позволяет создавать структуры с заданными параметрами.

РЕЗЮМЕ. Отримано багат шарові композиційні структури на основі плівок La_{0.775}Sr_{0.225}MnO₃ на підкладках різного типу (BaTi_{0.85}Sn_{0.15}O₃, Ba_{0.996}Y_{0.004}TiO₃, LaAlO₃) з використанням методу магнетронного напылення. Вивчено структурні та електрофізичні властивості одержаних плівок. Показано вплив структурних особливостей підкладки на електрофізичні властивості плівок.

SUMMARY. Multilayer composite structures based on La_{0.775}Sr_{0.225}MnO₃ films on different substrates (BaTi_{0.85}Sn_{0.15}O₃, Ba_{0.996}Y_{0.004}TiO₃, LaAlO₃) have been prepared using magnetron sputtering. Structure and electrophysical properties of films prepared have been studied. The effect of peculiarities of substrate structure on electrophysical properties of films has been shown.

1. Dorr K. // J. Phys. D: Appl. Phys. -2006. -**39**. -P. 125—150.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев
Институт магнетизма НАН Украины, Киев

Поступила 25.11.2007

УДК [[546.650.3'33'882.5-323]-165]:548.73:537.226.1/.3

Д.О. Мищук, О.И. Вьюнов

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВАКАНСИЙ НА РЕЛАКСОРНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ НИОБАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Изучена последовательность фазовых превращений при образовании твердых растворов со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ). Определены кристаллографические параметры полученных твердых растворов. Электрофизические свойства поликристаллических материалов были исследованы в широком частотном и температурном диапазоне. Показано, что изменяя концентрацию вакансий в подрешетке А структуры ТВБ, можно влиять на релаксацию диэлектрических свойств.

Сегнетоэлектрики со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ), представляют значительный интерес при разработке пьезоэлектрических датчиков, электрооптических и пьезоэлектрических устройств. Для структуры тетрагональной вольфрамовой бронзы характерно нали-

2. Nogami G., Maruyama H., Hongo K. // J. Electrochem. Soc. -1993. -**140**, № 8. -P. 2370—2373.
3. Irarla Y.E. // OOI. 1996. N. 166. a 8. N. 833-858.
4. Nagai T., Yamazaki A., Uehara M. et al. // J. Mater. Sci. Lett. -2000. -**19**, № 20, P. 1821-1823.
5. Nagai T., Yamazaki A. Uehara M. et al. // Ibid. -2000. -**19**, № 20. -P. 1821—1823.
6. Wang X.L., Dou S.X., Liu H.K. et al. // App. Phys. Lett. -1998. -**73**, № 3. -P. 396—398.
7. Yang S.Y., Kuang W.L., Liou Y. et al. // J. Magn. Mater. -2004. -**268**, № 3. -P. 326—331.
8. Tovstolytkin A.I., Pogorily A.N., Matviyenko A.I. et al. // J. Appl. Phys. -2005. -**98**, № 4. -P. 1—6.
9. Rodriguez-Carvajal J. An introduction to the program FullProf 2000, Cedex, France. -2001. -P. 54, 55.
10. Chen Ch.-C., de Lozanne A. // Appl. Phys. Lett. -1998. -**73**, № 26. -P. 3950—3952.
11. Gross R., Alff L., Buchner B. et al. // J. Magn. Mater. -2000. -**211**, № 1—3. -P. 150—159.
12. Tovstolytkin A.I., Pogorily A.N., Matviyenko A.I. et al. // J. Appl. Phys. -2005. -**98**, № 4. -P. 1—6.
13. Dorr K. // J. Phys. D: Appl. Phys. -2006. -**39**. -P. 125—150.
14. Li X.W., Gupta A., Xiao G., Gong G.Q. // Appl. Phys. Lett. -1997. -**71**, № 8. -P. 1124.
15. Ghosh K., Ogale S.B., Ramesh R. et al. // Phys. Rev. B. -2000. -**59**, № 1. -P. 533—537.
16. Nath T.K., Rao R.A., Lavric D., Eom C.B. // Appl. Phys. Lett. V. -1999. -**74**, № 11. -P. 1615—1617.

чие трех кристаллографических позиций: 12-координированные позиции, находящиеся в четырехугольных (в плоскости 001) структурных каналах, 15-координированные позиции в пятиугольных каналах и 9-координированные позиции в треугольных каналах, которые всегда вакантны

© Д.О. Мищук, О.И. Вьюнов, 2008

[1, 2]. В подобных структурах часто проявляются так называемые "релаксорные" свойства, которые заключаются, в частности, в значительном смещении максимума диэлектрической проницаемости (ϵ_{\max}) по температуре от частоты [3]. Материалы, в которых проявляются релаксорные свойства, часто имеют значительную величину диэлектрической проницаемости (ϵ), высокий пьезокоэффициент, что обуславливает интерес к ним как с научной, так и с практической точки зрения [4, 5]. В то же время, управляя релаксорными свойствами, то есть, подавляя их или наоборот, увеличивая можно влиять на важные электрофизические свойства.

Объектами нашего исследования были ниобат стронция-бария и ниобат калия-стронция, которые имеют структуру тетрагональной вольфрамовой бронзы. Принципиальным отличием исследованных систем является то, что в структуре стронций-бариевых ниобатов присутствует значительное количество незаполненных кристаллографических позиций в четырех- и пятиугольных каналах, в то время как в ниобате калия-стронция таких позиций нет [6, 7]. Одним из возможных путей управления концентрацией вакансий в четырех и пятиугольных каналах может быть частичное гетеровалентное замещение ионов Sr и Ba щелочными ионами, например, натрием. В этом случае должно выполняться условие электронейтральности, что предполагает замещение одного иона Sr или Ba двумя ионами Na и тем самым управление концентрацией вакансий в подрешетке А. Поэтому в данном исследовании мы, уменьшая количество вакансий в катионной подрешетке ниобатов стронция-бария, пытались повлиять на релаксорные свойства, а также изучить соединение, в котором этих вакансий нет.

Поэтому целью данной работы было изучение условий синтеза, кристаллографических особенностей и электрофизических свойств, сложных ниобатов щелочных и щелочно-земельных элементов, в которых количество вакансий изменяется за счет гетеровалентного замещения.

В качестве исходных реагентов использовали K_2CO_3 , Nb_2O_5 , $BaCO_3$, $SrCO_3$ и Na_2CO_3 квалификации ос.ч.. Расчетные количества компонентов взвешивали на весах ВЛП-200 после прокалики при $850^\circ C$ (Nb_2O_5), $400^\circ C$ ($BaCO_3$, $SrCO_3$) и $200^\circ C$ (Na_2CO_3 , K_2CO_3). Смешивание и по-

мол проводили в ацетоне в агатовых барабанах с халцедоновыми шарами на вибротельнице GK-ML-16. Термические эффекты изучали на дериватографе Q-1000. Синтезированные при $1100-1200^\circ C$ материалы измельчали в воде, сушили и гомогенизировали. Из высушенных порошков с добавкой пластификатора прессовали заготовки в форме дисков, которые спекали в интервале температур $1300-1350^\circ C$.

Рентгеновские исследования проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 (CuK_α -излучение). Параметры кристаллической структуры уточняли по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

Диэлектрическую проницаемость (ϵ) и диэлектрические потери ($tg\delta$) керамических образцов на частотах 10^5-10^6 Гц измеряли с помощью Q-метра Tesla VM560, при 10^9 Гц — с помощью метода коаксиальных линий, на 10^{11} Гц — в режиме передачи сигнала с помощью метода временных интервалов на ТГц-спектрометре, основанном на усиленном фемтосекундном лазере.

Фазовые превращения, которые имеют место при синтезе методом твердофазных реакций ниобатов стронция-бария-натрия в системе $Sr_{0.6-x}Ba_{0.4}Na_{2x}Nb_2O_6$, изучали для значения $2x=0.2$, что соответствует твердому раствору $Sr_{0.5}Ba_{0.4}Na_{0.2}Nb_2O_6$. Также были изучены фазовые превращения

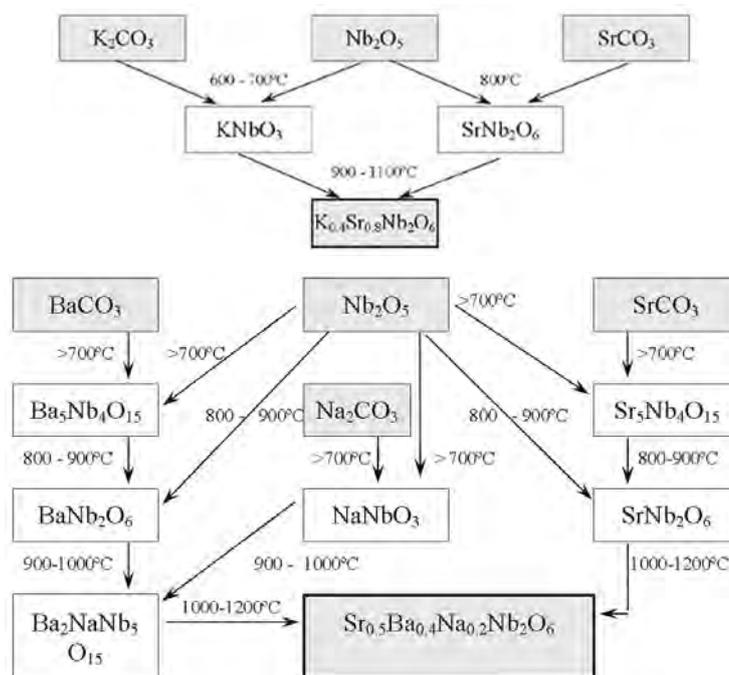


Рис. 1. Схема фазовых превращений при синтезе $K_{0.4}Sr_{0.8}Nb_2O_6$ и $Sr_{0.6-x}Ba_{0.4}Na_{2x}Nb_2O_6$ для $2x=0.2$.

при синтезе ниобата калия стронция $K_{0.4}Sr_{0.8}Nb_2O_6$. Согласно результатам РФА и термического анализа, установлено, что образование ниобатов стронция-бария-натрия происходит через следующие промежуточные продукты: $NaNbO_3$, $Ba_5Nb_4O_{15}$, $Sr_5Nb_4O_{15}$, $BaNb_2O_6$, $SrNb_2O_6$, $Ba_2NaNb_5O_{15}$, а ниобата калия-стронция — через $KNbO_3$ и $SrNb_2O_6$. Это позволило оптимизировать условия синтеза, используя в качестве прекурсоров соединения $NaNbO_3$, $BaNb_2O_6$ и $SrNb_2O_6$ (рис. 1).

Синтез состава $K_{0.4}Sr_{0.8}Nb_2O_6$ проводили с введением 0.5 % мас. MgO или 1.52 % мас. ZrO₂ для увеличения плотности (одинаковые молярные проценты необходимы для соблюдения электронейтральности).

Структурные параметры поликристаллических образцов систем $Sr_{0.6-x}Ba_{0.4}Na_{2x}Nb_2O_6$, $Sr_{0.6}Ba_{0.4-x}Na_{2x}Nb_2O_6$ и $K_{0.4}Sr_{0.8}Nb_2O_6$ представлены в таблице. В качестве исходных были взяты координаты соответствующих атомов в структурах $Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb_2O_6$ [8] и $K_{0.4}Sr_{0.8}Nb_2O_6$ [9].

Параметры элементарной ячейки твердых рас-

творов $Sr_{0.6-x}Ba_{0.4}Na_{2x}Nb_2O_6$ и $Sr_{0.6}Ba_{0.4-x}Na_{2x}Nb_2O_6$ приведены в таблице. В исследуемом интервале концентраций натрия объем элементарной ячейки этих растворов изменяется линейно, подчиняясь правилу Вегарда. При этом с увеличением содержания натрия параметр a уменьшается в обеих системах, в то время как параметр c в случае системы $Sr_{0.6}Ba_{0.4-x}Na_{2x}Nb_2O_6$ уменьшается, а в случае системы $Sr_{0.6-x}Ba_{0.4}Na_{2x}Nb_2O_6$ — увеличивается.

Уменьшение параметра a связано с уменьшением среднего ионного радиуса ($\bar{R} = \alpha R_{Sr} + \beta R_{Ba}$, где α и β — молярные доли стронция и бария соответственно) в пятиугольных каналах из-за уменьшения заселенности стронцием позиций 4с в случае замещения ионов стронция ионами натрия и уменьшения заселенности барием позиций 4с в случае замещения ионов бария ионами натрия (см. таблицу). Увеличение параметра c в системе $Sr_{0.6-x}Ba_{0.4}Na_{2x}Nb_2O_6$ связано с растяжением кислородных октаэдров NbO₆ в направлении 001, что сопровождается смещением Nb из centrosymmetric позиций кислородных октаэдров, и приводит к уве-

Кристаллографические параметры поликристаллических образцов систем $Sr_{0.6-x}Ba_{0.4}Na_{2x}Nb_2O_6$, $Sr_{0.6}Ba_{0.4-x}Na_{2x}Nb_2O_6$ и $K_{0.4}Sr_{0.8}Nb_2O_6$

	$Ba_{0.39}Sr_{0.61}Nb_2O_6$ (Z=10) *	$Sr_{0.6-x}Ba_{0.4}Na_{2x}Nb_2O_6$ (Z=10)		$Sr_{0.6}Ba_{0.4-x}Na_{2x}Nb_2O_6$ (Z=10)		$K_{0.4}Sr_{0.8}Nb_2O_6$ ** (Z=5)		
	2x=0	2x=0.1	2x=0.2	2x=0.1	2x=0.2	0 ***	+ ZrO ₂	+ MgO
Параметры элементарной ячейки (пр.гр. <i>P4bm</i> (100))								
a , Å	12.4566(9)	12.4489(2)	12.4417(2)	12.4441(2)	12.4260(2)	12.4641(2)	12.4638(3)	12.4708(6)
c , Å	7.8698(6)	7.8734(2)	7.8786(2)	7.8530(2)	7.8471(2)	3.9391(3)	3.9314(2)	3.9264(2)
V , Å ³	221.1(2)	1220.18(4)	1219.57(4)	1216.08(4)	1211.64(4)	611.95(2)	610.73(4)	610.64(5)
$P_{\text{рентг}}$, г/см ³	5.286(1)	5.262(2)	5.236(2)	5.249(1)	5.202(1)	4.986 (6)	4.996(7)	4.997(5)
$P_{\text{экср}}$, г/см ³	5.095	4.99	4.86	4.980	4.840	—	4.653	4.710
Заселенности позиций								
Четырехугольные каналы (позиция 2a)								
Na	0.00	0.25	0.50	0.250	0.500	0	0	0
Sr ₁	0.71(5)	0.67(1)	0.65(2)	0.59(1)	0.52(1)	0.25	0.25	0.25
Пятиугольные каналы (позиция 4c)								
Sr ₂	0.450(16)	0.38(1)	0.30(1)	0.47(1)	0.50(1)	0.25	0.25	0.25
Ba (K)	0.442(20)	0.487	0.487	0.425	0.363	0.25	0.25	0.25
Ацентричность кислородных октаэдров вокруг Nb ₁ и Nb ₂								
$\Delta[Nb_1-O_4]$, Å	0.29	0.30	0.31	0.08	0.02	0.08	0.08	0.11
$\Delta[Nb_2-O_5]$, Å	0.20	0.24	0.31	0.09	0.08	0.02	0.05	0.06

* Уточнение параметров структуры проводили только для составов, содержащих натрий, а для состава с $x=0$ приведены данные из работы [8]; ** для возможности сравнения некоторые параметры образца $K_{0.4}Sr_{0.8}Nb_2O_6$ (c , V и заселенности позиций) нужно умножать на 2; *** для состава $K_{0.4}Sr_{0.8}Nb_2O_6$ без добавок приведены данные работы [9].

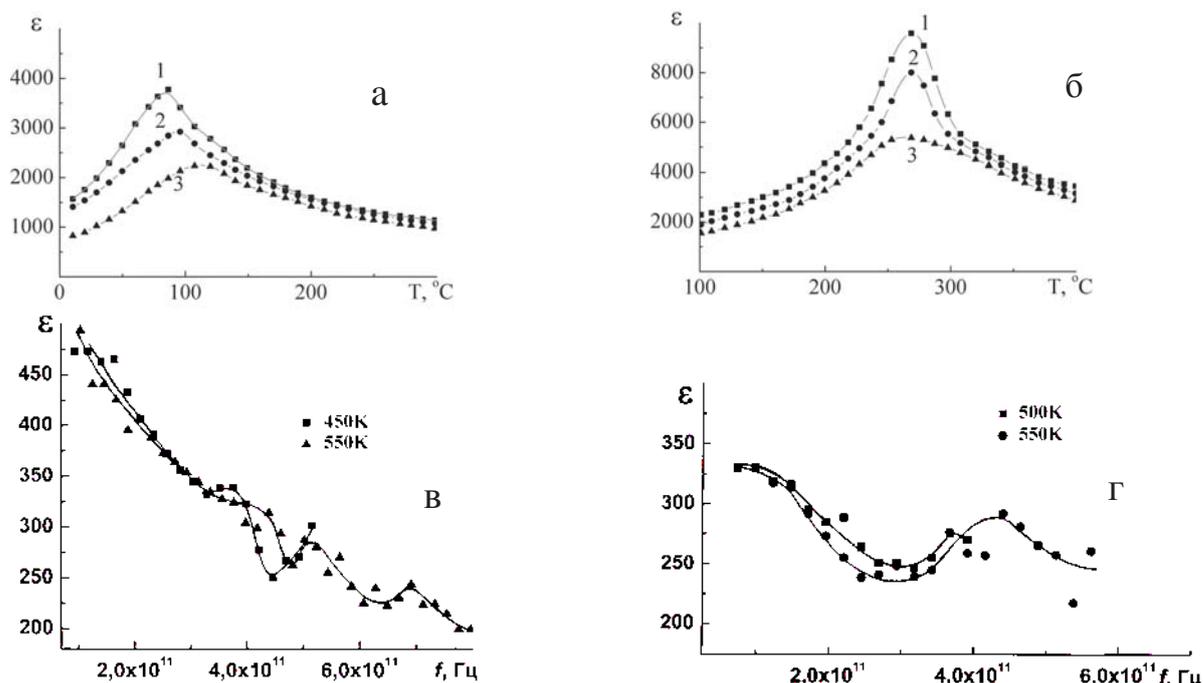


Рис. 2. Диэлектрическая проницаемость как функция температуры (*а, б*) и как функция частоты в субмиллиметровом диапазоне (*в, г*) при различном содержании натрия в образцах системы $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$: $2x=0$ (*а, в*); 0.2 (*б, г*). Частота измерения: 1 — 105 Гц; 2 — 106 Гц; 3 — 109 Гц.

личению ацентричности октаэдров NbO_6 [2]. В то время как в системе $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ параметр ζ и растяжение кислородных октаэдров в направлении 001 уменьшается и, как следствие, уменьшению ацентричности октаэдров NbO_6 .

Диэлектрические характеристики образцов систем $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (ϵ , $\text{tg}\delta$) были изучены в частотном диапазоне 10^3 — 10^{11} Гц. Для исходного состава $\text{Ba}_{0.39}\text{Sr}_{0.61}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($2x=0$) характерна значительная релаксация диэлектрической проницаемости (рис. 2, *а*). При этом в исследованном диапазоне частот ϵ_{max} смещается на 30°C . В этом соединении релаксорные свойства проявляются также и в субмиллиметровом диапазоне частот: диэлектрическая проницаемость значительно изменяется от частоты, то есть наблюдается сильная дисперсия, которая характерна для релаксорных материалов. При увеличении концентрации натрия, которое сопровождается уменьшением вакансий в подрешетке А, независимо от того замещаем ионы стронция или бария, смещение $\epsilon_{\text{max}}(T)$ полностью исчезает и происходит подавление дисперсии в диапазоне субмиллиметровых длин волн (рис. 2, *б*). В то же время для соединения $\text{K}_{0.4}\text{Sr}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с полностью заполненными четырех- и пятиугольными каналами релаксация не только полностью подавлена, но и также наблю-

дается размытие максимума диэлектрической проницаемости и, как следствие, повышение ее термостабильности. Это позволяет предположить, что на релаксорные свойства в материалах со структурой ТВБ можно влиять, изменяя количество вакансий в катионной подрешетке путем гетеровалянтного замещения.

Таким образом, установлено, что образование ниобатов стронция-бария-натрия, а также калия-стронция является многостадийным процессом, промежуточными фазами которого являются KNbO_3 , NaNbO_3 , $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, BaNb_2O_6 , SrNb_2O_6 , $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$. Показано, что гетеровалянтное замещение ионов стронция или бария ионами натрия, которое сопровождается уменьшением концентрации вакансий в подрешетке А, приводит к линейному изменению объема элементарной ячейки во всем исследованном диапазоне x ($0 \leq 2x \leq 0.3$). Установлено, что основной вклад в релаксорный характер вносит концентрация вакансий в катионной подрешетке систем $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

РЕЗЮМЕ. Вивчено послідовність фазових перетворень при утворенні твердих розчинів зі структурою тетрагональної вольфрамової бронзи (ТВБ). Визначено кристалографічні параметри отриманих твердих розчинів.

Електрофізичні властивості полікристалічних матеріалів досліджено в широкому частотному і температурному діапазоні. Показано, що змінюючи концентрацію вакансій в підгратці А структури ТВБ, можна впливати на релаксацію діелектричних властивостей.

SUMMARY. The phase transformations occurring during the formation of solid solutions with tetragonal tungsten bronze structure (TTB) have been studied. The crystal lattice parameters of the solid solutions synthesized have been determined. Electrophysical properties of polycrystalline samples have been studied in wide frequency and temperature ranges. The change in A-site vacancy concentration in TTB structures has been shown to affect the relaxation of dielectric properties.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 25.11.2007

УДК 621.785.36:546.311+564.8.

О.М. Гавриленко, К.Д. Соловійова

СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ЛІТІЙВІСНИХ СПОЛУК НА ОСНОВІ ЦИРКОНАТУ СТРОНЦІЮ

Вперше досліджено утворення твердих розчинів зі структурою перовскіту в системі $\text{Sr}_{1-x}\text{Li}_x\text{ZrO}_3$. Встановлено концентраційну та температурну області існування перовскітної фази, а також область гомогенності отриманих твердих розчинів заміщення ($x=0-0.15$). Показано вплив умов синтезу на нестехіометрію по літію. Запропоновано шляхи компенсації дефіциту літію при високотемпературному синтезі літійвмісних цирконатів стронцію.

Створення нових матеріалів для літійонних твердих електролітів визначає перспективи вирішення проблем сучасної енергетики, пов'язаних зі створенням вискоелективних джерел струму, а також інших електрохімічних пристроїв. На сьогоднішній день отримано багато літійпровідних твердотільних сполук, однак лише незначна їх кількість характеризується високими значеннями йонної провідності: Li_3N [1], Li^+ - β -глинозем [2], LISICON [3], Li_4SiO_4 [4] ($\sigma \sim 10^{-4}$ См·см⁻¹ при 298 К) та ін., а також розроблені у відділі хімії твердого тіла ІЗХН НАН України: (La, Li)[Ti, Nb, Ta] O_3 ($\sigma \sim 10^{-3}-10^{-4}$ См·см⁻¹ при 298 К) [5-7]. Проте практичне використання вказаних матеріалів ускладнюється через їх низьку електрохімічну стабільність та деградацію при контакті з літійовим анодом. Тому актуальним є пошук но-

вих високопровідних електрохімічно стабільних літійових електролітів.

У даній роботі вперше розглядаються літійвмісні системи на основі цирконату стронцію зі структурою перовскіту. Перспективність вказаних матеріалів обумовлена з одного боку, особливостями каркасних структур (жорстка трьохмірна сітка полієдрів та канали міграції йонів), до яких належить перовскіт SrZrO_3 , що створюють умови для реалізації швидкого йонного транспорту. З іншого боку, літературні дані свідчать про стабільність метацирконату літію (Li_2ZrO_3) у контакті з електродними матеріалами [8]. Однак величина йонної провідності Li_2ZrO_3 є незначною ($\sigma \sim 10^{-2}$ См·см⁻¹ при 870 К) [9], очевидно, внаслідок кристалохімічних особливостей структурного типу ТВБ, в якому кристалізується цирконат літію і який, як показано в

© О.М. Гавриленко, К.Д. Соловійова, 2008