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 багатошарові композиційні структури на основі плівок $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ на підкладках різного типу (BaTi_{0.85}Sn_{0.15}O₃, Ba_{0.996}Y_{0.004}TiO₃, LaAlO₃) з використанням методу магнетронного напилення. Вивчено структурні та електрофізичні властивості одержаних плівок. Показано вплив структурних особливостей підкладки на електрофізичні властивості плівок.

SUMMARY. Multilayer composite structures based on $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ 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.
- 2. Nogami G., Maruyama H., Hongo K. // J. Electrochem.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев Институт магнетизма НАН Украины, Киев Soc. -1993. -140, № 8. -P. 2370-2373.

- 3. *Нагаев* Э.Л. // Успехи физ. наук.. -1996. -166, № 8. -С. 833—858.
- 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. 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. 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.
- 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. -1999. -74, № 11. -P. 1615—1617.

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 пироэлектрических датчиков, электрооптических и пьезоэлектрических устройств. Для структуры тетрагональной вольфрамовой бронзы характерно наличие трех кристаллографических позиций: 12-ко-

© Д.О. Мищук, О.И. Вьюнов, 2008

ординированные 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 [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 обусловливает 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 стронцийбариевых 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 Ва щелочными ионами, например, натрием. В этом случае дол-

жно выполняться условие электронейтральности, что предполагает замещение одного иона Sr или Ba двумя ионами Na и позволяет управлять 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 прокалки при 850 °C (Nb_2O_5), 400 °C ($BaCO_3$, $SrCO_3$) и 200 °C (Na_2CO_3 , K_2CO_3). Смешивание и помол проводили в ацетоне в агатовых барабанах с халцедоновыми шарами на вибромельнице GKML-16. Термические эффекты изучали на дериватографе Q-1000. Синтезированные при 1100—1200 °С 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 °С.

Рентгеновские исследования проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 (Cu K_{α} -излучение). Параметры кристаллической структуры уточняли по методу полнопрофильного анализа Ритвельда.

Диэлектрическую проницаемость (є) и диэлектрические потери (tg δ) керамических образцов на частотах 10^5 — 10^6 Гц измеряли с помощью Q-метра Tesla BM 560, 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}Nb₂O₆, изучали для значения 2x=0.2, что соответствует твердому раствору $Sr_{0.5}Ba_{0.4}Na_{0.2}$ -Nb₂O₆. Также были изучены фазовые превращения



Рис. 1. Схема фазовых преобразований при синтезе $K_{0.4}Sr_{0.8}Nb_2O_6$ (*a*) и $Sr_{0.6-x}Ba_{0.4}Na_{2x}Nb_2O_6$ (*б*) для 2x=0.2.

ISSN 0041-6045. УКР. ХИМ. ЖУРН. 2008. Т. 74, № 3

Обозна- чения	$\begin{array}{c} \text{Ba}_{0.39}\text{Sr}_{0.61}\text{Nb}_2\text{O}_6\\ (\text{Z}{=}10) * \end{array}$	$Sr_{0.6-x}Ba_{0.4}Na_{2x}Nb_2O_6$ (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 = 01	2x = 0.2	0 ***	$+ ZrO_2$	+ M gO
Параметры элементарной ячейки (пр.гр. P4bm (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)
<i>c</i> , 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	1221.1(2)	1220.18(4)	1219.57(4)	1216.08(4)	1211.64(4)	611.95(2)	610.73(4)	610.64(5)
$P_{\rm peht}$, 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)
$P_{3\kappa c \pi}$, $\Gamma/c m^3$	5.095	4.99	4.86	4.980	4.840		4.653	4.710
	Заселенности позиций							
	Четырехугольные каналы (позиция 2а)							
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 4с)							
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								
Δ [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

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 $K_{0.4}Sr_{0.8}Nb_2O_6$

* Параметры структуры уточняли только для составов, содержащих натрий, а для состава с x=0 приведены данные из [8]; ** для возможности сравнения некоторые параметры образца K_{0.4}Sr_{0.8}Nb₂O₆ (*c*, *V* и заселенности позиций) нужно умножать на 2; *** для состава K_{0.4}Sr_{0.8}Nb₂O₆ без добавок приведены данные работы [9].

при синтезе ниобата калия стронция $K_{0.4}Sr_{0.8}$ Nb₂O₆. Согласно результатам РФА и термического анализа, установлено, что образование ниобатов стронция-бария-натрия происходит через следующие промежуточные продукты: NaNbO₃, Ba₅-Nb₄O₁₅, Sr₅Nb₄O₁₅, BaNb₂O₆, SrNb₂O₆, Ba₂Na-Nb₅O₁₅, а ниобата калия-стронция — через KNbO₃ и SrNb₂O₆. Это позволило оптимизировать условия синтеза, используя в качестве прекурсоров соединения NaNbO₃, BaNb₂O₆ и SrNb₂O₆ (рис. 1).

Синтез состава $K_{0.4}$ Sr_{0.8}Nb₂O₆ проводили с введением 0.5 % мас. MgO или 1.52 % мас. ZrO₂ для увеличения плотности (одинаковые мольные 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 растворов $Sr_{0.6-x}Ba_{0.4}Na_{2x}Nb_2O_6$ 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 *а* связано с уменьшением среднего ионного радиуса ($\overline{R} = \alpha R_{Sr} + \beta R_{Ba}$, где α и β — мольные доли стронция и бария соответственно) в пятиугольных каналах из-за уменьшения заселенности стронцием позиций 4*c* в случае замещении ионов стронция ионами натрия и уменьшения заселенности барием позиций 4*c* при замещении ионов бария ионами натрия (см. таблицу). Увеличение параметра *c* в системе Sr_{0.6-} $_{x}Ba_{0.4}Na_{2x}Nb_{2}O_{6}$ связано с растяжением кислородных октаэдров NbO₆ в направлении 001, что сопровождается смещением Nb из центросимметричных позиций кислородных октаэдров и приводит к увеличению ацентричности октаэдров NbO₆ [2]. В то время как в системе Sr_{0.6}Ba_{0.4-x}Na_{2x}Nb₂O₆ пара-



Рис. 2. Диэлектрическая проницаемость как функция температуры (a, δ) и как функция частоты в субмиллиметровом диапазоне (s, c) при различном содержании натрия в образцах системы $Sr_{0.6-x}Ba_{0.4}Na_{2x}Nb_2O_6$: 2x=0 (a, s); 0.2 (δ, c) . Частота измерения: I = 105; 2 = 106; 3 = 109 Гц.

метр *с* и растяжение кислородных октаэдров в направлении 001 уменьшается и, как следствие, уменьшается ацентричность октаэдров NbO₆.

Диэлектрические характеристики образцов систем Sr_{0.6-x}Ba_{0.4}Na_{2x}Nb₂O₆ и Sr_{0.6}Ba_{0.4-x}Na_{2x}Nb₂O₆ (ϵ , tg δ) были изучены в частотном диапазоне 10^5 — 10¹¹Гц. Для исходного состава Ва_{0.39}Sr_{0.61}Nb₂O₆ (2x=0) характерна значительная релаксация диэлектрической проницаемости (рис. 2, а). При этом в исследованном диапазоне частот є_{тах} смещается на 30 °С. В этом соединении релаксорные свойства проявляются также и в субмиллиметровом диапазоне частот: диэлектрическая проницаемость значительно изменяется в зависимости от частоты, то есть наблюдается сильная дисперсия, которая характерна для релаксорных материалов. При увеличении концентрации натрия, которое сопровождается уменьшением концентрации вакансий в подрешетке А, независимо от замещаемого иона, смещение $\varepsilon_{max}(T)$ полностью исчезает и происходит подавление дисперсии в диапазоне субмиллиметровых длин волн (рис. 2, б). В то же время для соединения K_{0.4}Sr_{0.8}Nb₂O₆ с полностью заполненными четырех- и пятиугольными каналами релаксация не только полностью подавлена, но и также наблюдается 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 гетеровалентного замещения.

Таким образом, установлено, что образование ниобатов стронция-бария-натрия, а также калиястронция является многостадийным процессом, промежуточными фазами которого являются KNbO₃, NaNbO₃, Ba₅Nb₄O₁₅, Sr₅Nb₄O₁₅, BaNb₂O₆, SrNb₂O₆, Ba₂NaNb₅O₁₅. Показано, что гетеровалентное замещение ионов стронция или бария ионами натрия, которое сопровождается уменьшением концентрации вакансий в подрешетке A, приводит к линейному изменению объема элементарной ячейки во всем исследованном диапазоне x ($0 \le 2x \le 0.3$). Установлено, что основной вклад в релаксорный характер вносит концентрация вакансий в катионной подрешетке систем Sr_{0.6-x}Ba_{0.4}Na_{2x}-Nb₂O₆.

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

ISSN 0041-6045. УКР. ХИМ. ЖУРН. 2008. Т. 74, № 3

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.

1. Myoung-Sup Kim, Peng Wang, Joon-Hyung Lee et al. // Jpn. J. Appl. Phys. -2002. -41.- Pt 1, №

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

11B. -P. 7042-7047.

- 2. Черная Т.С., Максимов Б.А., Волк Т.Р. и др. // Физика тв. тела. -2000. -42, вып. 9. -С. 1668—1672.
- 3. Carrio J.G., Mascarenhas Y.P., Yelon W. et al. // Mater. Res. -2002. -5, № 1. -P. 57—62.
- 4. Glass A.M. // J. Appl. Phys. -1969. -40. -P. 4699-4716.
- Xu Y., Li Z., Wang H., Chen H. // Phys. Rev. B.-1989. -40. -P. 11902—11908.
- Tribotte B. Haussonne J.M. Desgardin G. // J. Eur. Cer. Soc. -1999. -19. -P. 1105—1109.
- Oliver J.R., Neurgaonkar R.R., Cross L.E. // J. Appl. Phys. -1988. -64, № 1. -P. 37–47.
- 8. Woike T., Petricek V., Dusek M. et al. // Acta Cryst. -2003. -B59. -P. 28-35.
- 9. Lanfredi S., Trindade L.R., Barros A.R. et al. // Ceramica. -2005. -51. -P. 151—156.

Поступила 25.11.2007

УДК 621.785.36:546.311+564.8.

О.М. Гавриленко, К.Д. Соловйова

СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ЛІТІЙВМІСНИХ СПОЛУК НА ОСНОВІ ЦИРКОНАТУ СТРОНЦІЮ

Вперше досліджено утворення твердих розчинів зі структурою перовскіту в системі $Sr_{1-x}Li_{2x}ZrO_3$. 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 літіййонних твердих електролітів визначає перспективи вирішення проблем сучасної енергетики, пов'язаних зі створенням високоефективних 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 ІЗНХ НАН України: (La, Li)[Ti, Nb, Ta]O₃ ($\sigma \sim 10^{-3}$ — 10^{-4} См см⁻¹ при 298 K) [5—7]. Проте практичне використання вказаних матеріалів ускладнюється через їх низьку електрохімічну стабільність та деградацію при контакті з літієвим анодом. Тому актуальним є пошук нових високопровідних електрохімічно стабільних літієвих електролітів.

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

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 поліедрів та канали для міграції йонів), до яких належить перовскіт SrZrO₃, що створюють умови для реалізації швидкого йонного транспорту. З іншого боку, літературні дані свідчать про стабільність метацирконату літію (Li₂ZrO₃) у контакті з електродними матеріалами [8]. Однак величина йонної провідності Li₂ZrO₃ 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 [10], є неоптимальним для міграції йонів літію.

Метою даної роботи було дослідження концентраційної і температурної областей існування, а також області гомогенності твердих розчинів зі

ISSN 0041-6045. УКР. ХИМ. ЖУРН. 2008. Т. 74, № 3