

УДК 544.6.018.23/546.34:546.882

О.М. Гавриленко, О.В. Пашкова, А.Г. Білоус

**КРИСТАЛОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ТА ВЛАСТИВОСТІ  $\text{Li}^+$ ,  $\{\text{Na}^+, \text{K}^+\}$ -ЗАМІЩЕНИХ НІОБАТІВ ЛАНТАНУ ЗІ СТРУКТУРОЮ ДЕФЕКТНОГО ПЕРОВСКІТУ**

Вивчено область гомогенності, структурні особливості та транспортні властивості  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+(\text{K}^+)$ -заміщених ніобатів лантану. Показано, що при гетеровалентному заміщенні йонами Na в літійвмісному ніобаті лантану має місце утворення твердих розчинів заміщення зі структурою дефектного перовскіту  $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{Na}_2\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $y=0.05$ ) при  $x=0.17-0.23$ . Показано, що більша концентрація структуроутворюючих йонів ([СЙ]) в структурі  $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{Na}_2\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , порівняно з відповідними зразками системи  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{P}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  при заданому співвідношенні концентрації вакансій до концентрації літію ([П]/[Li]), обумовлює збільшення об'єму елементарної комірки дефектного перовскіту ( $V_{\text{ел.к.}}$ ), що сприяє росту величини  $\text{Li}^+$ - йонної провідності в  $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{Na}_2\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ .

Интерес до літійвмісних складнооксидних систем обумовлений можливістю отримання на їх основі високопровідних літєвих твердих електролітів [1]. Відомо, що одним з шляхів збільшення величини йонної провідності ( $\sigma$ ) в подібних системах є модифікація структури, направлена на збільшення кількості носіїв заряду, вакансій чи/і розміру каналів міграції [2]. Перспективними літійпровідними матеріалами є отримані та досліджені нами літійвмісні ніобати лантану зі структурою дефектного перовскіту [3—6]. Було показано, що однією з причин зниження провідності з ростом  $x$  в ряду твердих розчинів  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{P}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , поряд із зменшенням кількості вакансій, є звуження структурних каналів внаслідок заміщення йонів лантану на йони літію [4, 6]. Тобто збільшення кількості носіїв заряду вище певних концентрацій не приводить до покращення провідних характеристик, внаслідок високої енергії активації йонної провідності ( $E_{\text{акт}}$ ), величина якої пов'язана як з кількістю доступних місць для міграції, так і з шириною структурного каналу. Розмір останнього залежить від кількості та природи структуроутворюючих йонів [СЙ]. Тому, отримуючи сполуки з високою концентрацією йонів літію та вакансій при якомога більшій кількості [СЙ] з максимально можливим йонним радіусом, можна, очевидно, збільшити величину  $\sigma$  в літійпровідних ніобатах лантану. Для реалізації вказаних умов нами запропоновано сумісне часткове гетеровалентне заміщення йонів лантану йонами  $\text{Li}^+$  та  $\text{Na}^+(\text{K}^+)$  в ніобаті лантану. Йони

$\text{Na}^+$  та  $\text{K}^+$ , на відміну від  $\text{Li}^+$ , в системах  $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\{\text{Na}, \text{K}\}_2\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$  можна вважати структуроутворюючими, зважаючи на їх йонні радіуси, які значно більші ( $r_{\text{Na}^+\text{к.ч.6}} = 1.02 \text{ \AA}$  та  $r_{\text{K}^+\text{к.ч.6}} = 1.38 \text{ \AA}$ ) за  $r_{\text{Li}^+\text{к.ч.6}} = 0.74 \text{ \AA}$  та співставні з  $r_{\text{La}^+\text{к.ч.6}} = 1.06 \text{ \AA}$  [7]). З табл. 1 видно, що, при однаковому співвідношенні концентрації вакансій до концентрації йонів літію ([П]/[Li]), концентрація [СЙ] у зразках систем  $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\{\text{Na}, \text{K}\}_2\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , порівняно зі зразками системи  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{P}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , є більшою, а концентрація йонів літію в  $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\{\text{Na}, \text{K}\}_2\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , порівняно з  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{P}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , при однаковій [СЙ], зростає на 10 %. Таким чином, маємо теоретичне підґрунтя зростання йонної провідності у  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+(\text{K}^+)$ -вмісних ніобатах лантану, порівняно з літійвмісними системами.

Аналіз літератури виявив опис лише потрібних оксидів в системах  $\text{M}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\text{M}^+ - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) [8, 9], тоді як відомості щодо  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+(\text{K}^+)$ -вмісних ніобатів лантану відсутні.

Метою даної роботи було встановлення області гомогенності, вивчення кристалохімічних особливостей та транспортних властивостей  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+(\text{K}^+)$ -заміщених ніобатів лантану зі структурою дефектного перовскіту.

Синтез зразків  $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\{\text{Na}, \text{K}\}_2\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $x=0.17-0.33$ ,  $y=0.05$ ) проводили методом твердофазних реакцій. Методика синтезу описана в роботах [3, 4]. В якості вихідних реагентів використовували оксиди  $\text{La}_2\text{O}_3$  (ЛаО-Л),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (ос.ч.) та карбонати  $\text{Li}_2\text{CO}_3$

© О.М. Гавриленко, О.В. Пашкова, А.Г. Білоус, 2005

(ос.ч.), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ос.ч.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ос.ч.). Залежно від концентрації літію, зразки у Na-вмісній системі прожарювали в температурному діапазоні 1270—1320 К; K-вмісні зразки — в діапазоні

1170—1220 К. Температури спікання складали відповідно 1420—1500 та 1370—1420 К.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) здійснювали за допомогою рентгенівського дифрактометра

ДРОН-3М (CuK<sub>α</sub>-випромінювання; Ni-фільтр). Зйомка дифрактограм відбувалася в інтервалі кутів 2Θ = 10—90° з регулюванням кроку до ±0.01°; час експозиції кожної точки складав 10 с. Параметри кристалічної структури уточнювали по методу повнопрофільного аналізу Рітвельда. Електрофізичні вимірювання здійснювали по методиці, описаній в роботі [4]. Електронна складова провідності не перевищувала 0.05 % від загальної провідності.

Результати РФА полікристалічних зразків у системі La<sub>(2/3-x)(1-y)</sub>Li<sub>3x(1-y)</sub>Na<sub>2y</sub>Π<sub>4/3-2x-y</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> свідчили про утворення однофаз-

Т а б л и ц я 1

Концентрації йонів та вакансій (в % мол.) в А-підгратці зразків систем La<sub>(2/3-x)(1-y)</sub>Li<sub>3x(1-y)</sub>{Na,K}<sub>2y</sub>Π<sub>4/3-2x-y</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; y=0; 0.05, x=0.13—0.33

№ п/п	Хімічний склад	[СЙ]*	[Π]	[Li <sup>+</sup> ]	[Π]/[Li]	[Π]/[СЙ]	[СЙ]/[Li <sup>+</sup> ]
1	La <sub>0.48</sub> Li <sub>0.48</sub> {Na,K <sup>**</sup> } <sub>0.1</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	29	48	24	2.0	1.66	1.2
2	La <sub>0.44</sub> Li <sub>0.58</sub> Na <sub>0.1</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	27	44	29	1.5	1.63	0.9
3	La <sub>0.42</sub> Li <sub>0.64</sub> Na <sub>0.1</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	26	42	32	1.3	1.62	0.8
4	La <sub>0.36</sub> Li <sub>0.82</sub> Na <sub>0.1</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> **	23	36	41	0.9	1.57	0.6
5	La <sub>0.32</sub> Li <sub>0.94</sub> {Na, K} <sub>0.1</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> **	21	32	47	0.7	1.52	0.5
6	La <sub>0.56</sub> Li <sub>0.32</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	28	56	16	3.5	2.00	1.8
7	La <sub>0.54</sub> Li <sub>0.38</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	27	54	19	2.8	2.00	1.4
8	La <sub>0.5</sub> Li <sub>0.5</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	25	50	25	2.0	2.00	1.0
9	La <sub>0.46</sub> Li <sub>0.62</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	23	46	31	1.5	2.00	0.7
10	La <sub>0.42</sub> Li <sub>0.74</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	21	42	37	1.1	1.00	0.6

\* [СЙ] — La, Na (K); \*\* багатофазні системи.

Т а б л и ц я 2

Структурні параметри складних оксидів La<sub>(2/3-x)(1-y)</sub>Li<sub>3x(1-y)</sub>Na<sub>2y</sub>Π<sub>4/3-2x-y</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

Склад	La <sub>0.475</sub> Li <sub>0.475</sub> - Na <sub>0.1</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (x=0.17)	La <sub>0.44</sub> Li <sub>0.58</sub> - Na <sub>0.1</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (x=0.21)	La <sub>0.42</sub> Li <sub>0.64</sub> - Na <sub>0.1</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (x=0.23)	La <sub>0.36</sub> Li <sub>0.82</sub> - Na <sub>0.1</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (x=0.29)	La <sub>0.32</sub> Li <sub>0.94</sub> - Na <sub>0.1</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (x=0.33)
Кристаліграфічні параметри, Å					
a	3.9124(7)	3.9030(6)	3.9035(8)	3.905(2)	3.903(2)
b	3.9076(7)	3.9039(7)	3.9038(9)	3.903(2)	3.903(1)
c	7.8856(8)	7.8387(5)	7.8458(5)	7.804(3)	7.804(3)
V, Å <sup>3</sup>	120.56(3)	119.43(3)	119.42(4)	118.92(9)	118.88(9)
Позиції йонів					
Nb, z/c	0.2623(6)	0.2556(5)	0.2556(5)	0.2516(9)	0.2515(8)
O3(O4), z/c	0.211(6)	0.231(3)	0.231(3)	0.233(8)	0.234(8)
Заселеність позицій					
La	0.479(8)	0.388(5)	0.420(5)	0.340(7)	0.326(7)
Li	0.475	0.580	0.640	0.820	0.940
Na	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
Склад	La <sub>0.5</sub> Li <sub>0.5</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> * (x=0.17)	La <sub>0.46</sub> Li <sub>0.62</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> * (x=0.21)	La <sub>0.42</sub> Li <sub>0.74</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> * (x=0.25)		
V, Å <sup>3</sup>	119.452(6)	118.72(1)	118.38(5)		

\* Результати роботи [6].

них продуктів синтезу зі структурою дефектного перовскіту орторомбічної сингонії (просторова група  $R\bar{3}m$ ) при  $x \leq 0.23$  (табл. 1, 2). При  $x > 0.23$  на дифрактограмах зразків, крім перовскітної, були присутні також рефлекси фази псевдоільменітної структури  $\text{LiNbO}_3$ . Відсутність рефлексів  $\text{NaNbO}_3$  з перовскітною структурою в досліджуваній концентраційній області ( $x=0.17\text{--}0.33$ ,  $y=0.05$ ) свідчить про практично повне розчинення натрію в твердих розчинах складу  $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{Na}_{2y}\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ .

Результати повнопрофільного аналізу дифрактограм зразків  $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{Na}_{2y}\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$  методом Рітвельда наведені в табл. 2 та на рис. 1. Аналіз структурних параметрів виявив зменшення об'єму елементарної комірки дефектного перовскіту ( $V_{\text{ел.к}}$ ) з ростом концентрації літію, що, аналогічно системі  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{P}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , пояснюється утворенням твердих розчинів заміщення, згідно з правилом Вегарда [2, 4]. Крім того, із збільшенням  $x$  в  $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{Na}_{2y}\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$  спостерігається перехід від орторомбічного спотворення кристалічної ґратки типу дефектного перовскіту до псевдотетрагонального. Про це свідчать не лише значення кристалографічних параметрів, а й позиції йонів, що наближаються з ростом  $x$  до рівноважних (0.25 для Nb та O3 (O4) [6]) (табл. 2). Відхилення концентраційної залежності  $V_{\text{ел.к}}$  (рис. 1) від правила Вегарда можна пояснити наявністю надструктури в кристалічній ґратці дефектного перовскіту [2], що зумовлена впорядкуванням структурних вакансій ( $\text{P}_{4/3-2x-y}$ ) і проявляється в подвоєнні параметру елементарної комірки —  $c$  (табл. 2), а також появі до-

даткових рефлексів на дифрактограмах досліджуваних зразків [4]. Крім того, подібна залежність  $V_{\text{ел.к}}$  від концентрації літію в системі узгоджується з результатами роботи [5], де показано, що зі збільшенням кількості літію в зразках системи  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{P}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  його втрати при високотемпературному синтезі відносно номінального складу зменшуються. Потрібно відмітити, що більший вміст [СЙ] в  $\text{Na}$ -вмісних порівняно зі зразками системи  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{P}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  при однаковому співвідношенні  $[\text{P}]/[\text{Li}]$ , зокрема при  $x=0.17$  та  $x=0.21$ , закономірно обумовлює більші  $V_{\text{ел.к}}$  (табл. 1, 2).

На дифрактограмах обпаленої шихти та полікристалічних зразків системи  $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{K}_{2y}\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , крім фази дефектного перовскіту, також зафіксовано присутність  $\text{LiNbO}_3$ , а у випадку зразку  $\text{La}_{0.32}\text{Li}_{0.94}\text{K}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$  вона є основною. Крім цього, при  $x=0.17$  спостерігається присутність фаз —  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  та  $\text{LaNbO}_4$ , що є проміжними при утворенні структури дефектного перовскіту [3]. РФА досліджуваних зразків також виявив існування змішаного калійлантанового ніобату складу  $\text{K}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $a=17.68 \text{ \AA}$ ,  $c=7.8 \text{ \AA}$ ), що є ізоструктурним фазі  $\text{Pb}_2\{\text{Nb,Ta}\}_2\text{O}_6$  (структура тетрагональної вольфрамової бронзи (ТВБ)) [9]. Вказана фаза присутня в полікристалічних зразках при  $x=0.17$  та  $x=0.33$  в кількості  $\sim 10$  та  $\sim 6$  % мас. Враховуючи присутність катіону  $\text{K}^+$ , що має радіус більший, ніж  $r_{\text{La}^{+3}}$ , при умові гетеровалентного заміщення в структурі дефектного перовскіту, слід чекати значного збільшення  $V_{\text{ел.к}}$  кристалічних ґраток перовскітоподібної фази в зразках при  $x=$

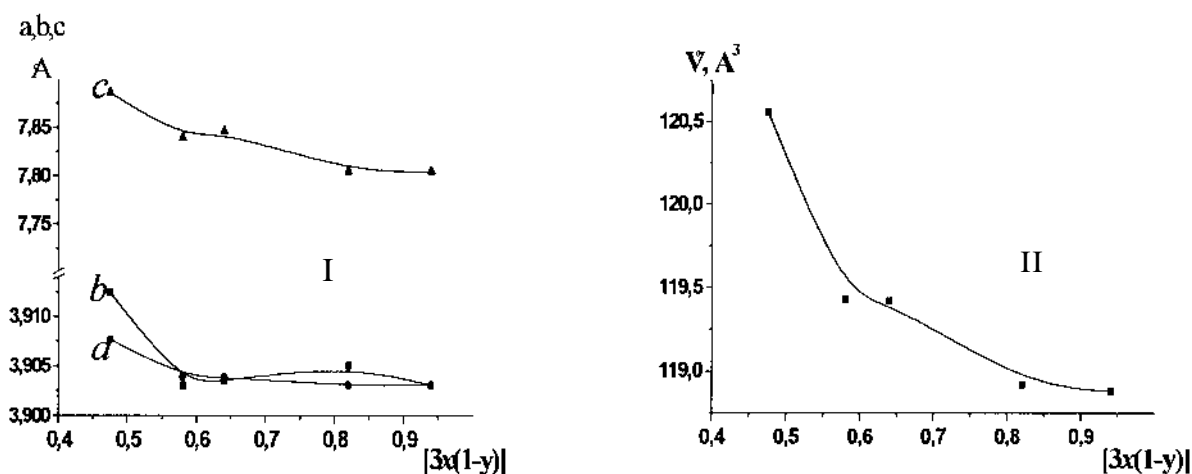


Рис. 1. Залежність кристалографічних параметрів елементарної комірки дефектного перовскіту зразків  $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{Na}_{2y}\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (I — a, b, c; II — V) від вмісту літію ( $3x(1-y)$ ).

=0.17 та  $x=0.33$ , порівняно зі зразками в системі  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{P}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , які мають практично такі ж [СЙ] (табл. 1, № 1, 5; № 6, 10). Проте, для  $\text{La}_{0.56}\text{Li}_{0.32}\text{Nb}_2\text{O}_6$  і  $\text{La}_{0.42}\text{Li}_{0.74}\text{Nb}_2\text{O}_6$   $V_{\text{ел.к}}$  становить 120.21 та 118.38  $\text{\AA}^3$  відповідно [6], тоді як  $V_{\text{ел.к}}$  дефектного перовскіту К-вмісних зразків при  $x=0.17$  та  $x=0.33$  — лише 119.6 та 118.2  $\text{\AA}^3$  відповідно. Вірогідно, що йони К не приймають участь в утворенні структури дефектного перовскіту, а заповнюють кристалографічні позиції ТВБ фази  $\text{K}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ . Таким чином, стеричні обмеження при гетеровалентному заміщенні йонів La йонами Li і К в ніобаті лантану перешкоджають утворенню твердих розчинів складу  $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{K}_{2y}\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ .

З метою вивчення йон-транспортних властивостей  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+(\text{K}^+)$ -заміщених ніобатів лантану були досліджені температурна, концентраційна залежності та енергія активації ( $E_{\text{акт}}$ )  $\text{Li}^+$ -йонної провідності даних систем та проведений порівняльний аналіз останніх відносно зразків  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{P}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (рис. 2, 3). Величина  $\text{Li}^+$ -йонної провідності ( $\sigma$ ) при кімнатній температурі в Na-вмісній системі при  $x=0.17$ ,  $x=0.21$  та  $x=0.23$  складає відповідно  $0.9 \cdot 10^{-5}$ ,  $0.5 \cdot 10^{-4}$ ,  $0.4 \cdot 10^{-5}$   $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$  (рис. 2, 3), а при 573 К сягає  $\sigma \sim 10^{-2}$   $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ . Аналіз показав, що при однаковому співвідношенні  $[\text{П}]/[\text{Li}]$ , більша концентрація [СЙ] (на 4 % мол.) в Na-вмісних зразках ( $x=0.17$  та  $x=0.21$ ), порівняно з відповідними зразками системи  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{P}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $x=0.17$  та  $x=0.25$ ) (табл. 1), сприяє росту  $\text{Li}^+$ -йонної провідності при низьких температурах лише у випадку  $x=0.21$  (рис. 2). Зростання величини  $\sigma$  та значного зниження (до 30

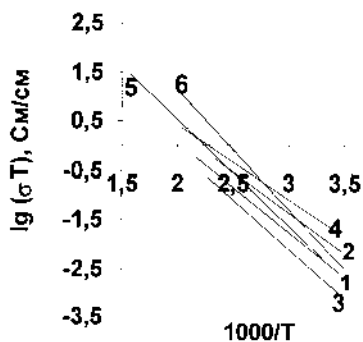


Рис. 2. Температурні залежності  $\text{Li}^+$ -йонної провідності ( $\sigma_T$ ): 1 —  $\text{La}_{0.48}\text{Li}_{0.48}\text{Na}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ; 2 —  $\text{La}_{0.44}\text{Li}_{0.58}\text{Na}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ; 3 —  $\text{La}_{0.42}\text{Li}_{0.64}\text{Na}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ; 4 —  $\text{La}_{0.54}\text{Li}_{0.38}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ; 5 —  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ; 6 —  $\text{La}_{0.46}\text{Li}_{0.62}\text{Nb}_2\text{O}_6$ .

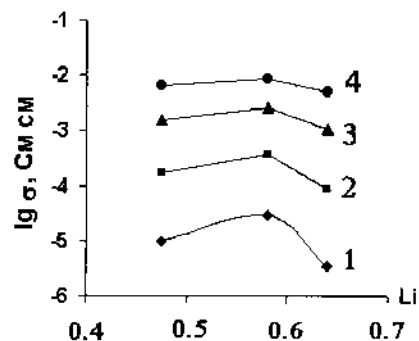


Рис. 3. Ізотерми  $\text{Li}^+$ -йонної провідності зразків  $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{Na}_{2y}\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (1 — 293; 2 — 373; 3 — 473; 4 — 573 К) залежно від вмісту літію ( $3x(1-y)$ ).

%)  $E_{\text{акт}}$  в  $\text{La}_{0.44}\text{Li}_{0.58}\text{Na}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $x=0.21$ ) ( $E_{\text{акт}} = 0.33$  еВ); ( $E_{\text{акт}}$   $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{P}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ,  $x=0.25$  становить 0.5 еВ) — це наслідок оптимального поєднання достатньо великого структурного каналу та значної кількості йонів  $\text{Li}^+$  (табл. 1). Зниження величини  $\sigma$  в  $\text{La}_{0.42}\text{Li}_{0.64}\text{Na}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $x=0.23$ ) (рис. 3) — результат, імовірно, різкого росту  $E_{\text{акт}}$  (0.41 еВ), внаслідок блокування каналів міграції значною кількістю [СЙ] (La, Na)- та Li-йонів в А-підгратці дефектного перовскіту та зменшенням кількості вакансій (табл. 1). Щодо систем  $\text{La}_{0.44}\text{Li}_{0.58}\text{Na}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$  та  $\text{La}_{0.54}\text{Li}_{0.38}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , кількість [СЙ] в яких є однаковою (табл. 1, № 2, № 7), величина  $\sigma$  виявилась суттєво більшою в зразку  $\text{La}_{0.54}\text{Li}_{0.38}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , де концентрація літію, порівняно з  $\text{La}_{0.44}\text{Li}_{0.58}\text{Na}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , є меншою (на 10 % мол.).  $\text{Li}^+$ -йонна провідність К-вмісних зразків була незначною ( $10^{-7}$   $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ ), що пояснюється низькою густиною та усадкою при спіканні, крихкістю отриманих полікристалічних зразків.

Таким чином, в результаті проведених досліджень було показано, що при гетеровалентному заміщенні йонами Na в літійвмісному ніобаті лантану зі структурою твердих розчинів заміщення  $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{Na}_{2y}\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $y=0.05$ ) при  $x=0.17-0.23$ . Тверді розчини в К-вмісній системі в досліджуваній концентраційній області не утворювалися, очевидно, внаслідок значних стеричних утруднень. Вивчено структурні особливості та транспортні властивості отриманих твердих розчинів. Показано, що більша кількість [СЙ] в структурі дефектного перовскіту  $\text{La}_{(2/3-x)(1-y)}\text{Li}_{3x(1-y)}\text{Na}_{2y}\text{P}_{4/3-2x-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $x=0.17; 0.21$ ), порівняно з відповідними зразками  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{P}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (0.17; 0.25),

при заданому співвідношенні  $[P]/[Li]$ , обумовлює збільшення  $V_{\text{ед.к}}$ , що сприяє росту величини  $Li^+$ -йонної провідності в  $La_{(2/3-x)(1-y)}Li_{3x(1-y)}Na_{2y}P_{4/3-2x-y}Nb_2O_6$  ( $x=0.21$ ).

**РЕЗЮМЕ.** Изучена область гомогенности, структурные особенности и транспортные свойства  $Li^+$ ,  $Na^+$  ( $K^+$ )-замещенных ниобатов лантана. Показано, что при гетероаллотропном замещении ионами Na в литийсодержащем ниобате лантана образуются твердые растворы замещения со структурой дефектного перовскита  $La_{(2/3-x)(1-y)}Li_{3x(1-y)}Na_{2y}P_{4/3-2x-y}Nb_2O_6$  ( $y=0.05$ ) при  $x=0.17-0.23$ . Показано, что большая концентрация структурообразующих ионов ([СИ]) в структуре  $La_{(2/3-x)(1-y)}Li_{3x(1-y)}Na_{2y}P_{4/3-2x-y}Nb_2O_6$ , по сравнению с соответствующими образцами системы  $La_{(2/3-x)(1-y)}Li_{3x(1-y)}Na_{2y}P_{4/3-2x-y}Nb_2O_6$  при заданном соотношении концентрации вакансий к концентрации лития ( $[P]/[Li]$ ), обуславливает увеличение объема элементарной ячейки дефектного перовскита ( $V_{\text{эл.к}}$ ), что способствует росту величины  $Li^+$ -ионной проводимости в  $La_{(2/3-x)(1-y)}Li_{3x(1-y)}Na_{2y}P_{4/3-2x-y}Nb_2O_6$ .

**SUMMARY.** The range of homogeneity, structural features and transport properties of  $Li^+$ ,  $Na^+$  ( $K^+$ )-

substituting niobates of lanthanum have been studied. It has been shown that has a place of formation solid solutions of substitution with defect-perovskite structure of  $La_{(2/3-x)(1-y)}Li_{3x(1-y)}Na_{2y}P_{4/3-2x-y}Nb_2O_6$  ( $y=0.05$ ) at  $x=0.17-0.23$ .

1. Бурмакин Е.И. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. -М.: Наука, 1992. -С. 263.
2. Vest A. Химия твердого тела / Пер. с англ. -М.: Мир, 1988. -С. 440—441.
3. Белоус А. Г., Пащикова Е. В., Гавриленко О. Н. и др. // Укр. хим. журн. -2000. -**66**. -С. 37—41.
4. Белоус А.Г., Гавриленко О.Н., Пащикова Е.В., Мирный В.Н. // Электрохимия. -2002. -**38**, № 4. -С. 479—484.
5. Белоус А.Г., Гавриленко О.Н., Пащикова Е.В. и др. // Неорган. материалы. -2004. -**40**, № 8. -С. 1—8.
6. Belous A., Pashkova E., Gavrilenko O. et al. // J. of European Ceram. Soc. -2004. -**27**, № 6. -P. 1301—1304.
7. Shannon R.D., Taylor B.E., English A.D., Berzins T. // Electrochim. Acta. -1977. -**22**. -P. 783—796.
8. Исмаиладзе И.К. // Кристаллография. -1963. -**8**. -P. 351—355.
9. Соболева Л.В., Дмитриева Ф.И., Гарашина Л.С. // Неорган. материалы. -1970. -**6**, № 11. -С. 2008—2010.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім В.І. Вернадського  
НАН України, Київ

Надійшла 26.07.2004

УДК 546.32'42'81

**В.О. Дрозд, С.О. Солопан, С.А. Неділько, О.М. Габович, М. Пекала, О.Г. Дзязько**

## **СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ**

**$Sr_{1-x}K_xPbO_{3-y}F_y$  ( $0 \leq x, y \leq 0.20$ )**

Синтезовано ряд твердих розчинів  $Sr_{1-x}K_xPbO_{3-y}F_y$  ( $0 \leq x, y \leq 0.20$ ) та досліджено їх кінетичні та структурні характеристики. Показано, що одночасне заміщення стронцію на калій та кисню на фтор у цій системі призводить до переходу від напівпровідникової до металічної провідності в області низьких температур.

Плюмбат стронцію  $SrPbO_3$  є структурним аналогом  $BaPbO_3$  — базової сполуки надпровідних систем  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  ( $T_{c \text{ max}}=12$  К) та  $BaPb_{1-x}Sb_xO_3$  ( $T_{c \text{ max}}=3.5$  К). Внаслідок меншого йонного радіусу  $Sr^{2+}$  у порівнянні з  $Ba^{2+}$  кристалічна решітка  $SrPbO_3$  типу перовскіту знає сильнішого орторомбічного спотворення [1].  $BaPbO_3$  має металічну провідність завдяки перекриванню  $O(2p)$  незв'язуючих та  $Pb-O$   $sp$  антизв'язуючих зон на рівні Фермі. У випадку  $SrPbO_3$  збільшення  $Pb-O$  відстаней та сильне

відхилення  $O-Pb-O$  кутів від  $90^\circ$  зменшує ефективність перекривання  $6s-2p$  орбіталей. Отже, електропровідність  $SrPbO_3$  нижча у порівнянні з такою для  $BaPbO_3$  і її тип змінюється від металічної до напівпровідникової поблизу 100 К.

Як відомо, пошук нових оксидних надпровідників здебільшого ведеться з використанням емпіричних правил [2, 3] (подібних до правил Маттіаса для надпровідних інтерметалідів та сплавів [4]), тому що існуючі мікроскопічні теорії надпровідності нездатні ані для передба-

© В.О. Дрозд, С.О. Солопан, С.А. Неділько, О.М. Габович, М. Пекала, О.Г. Дзязько, 2005