

5. *Stafford R.J., Rothman S.J., Roubort J.L.* // Solid State Ionic. -1989. -**37**. -P. 67—72.
6. *Badwal S.P.S.* // Ibid. -1992. -**52**. -P. 23—32.
7. *Boutz M.M.R., Winnubst A.J.A., Hartgers F., Burggraaf A.J.* // J. Mater. Sci. -1994. -**29**. -P. 5374—5382.
8. *Shu J.L., Yen T.S., Schubert H.* // Ibid. -1997. -**32**. -P. 1341—1346.
9. *Алексеевко В.И., Волкова Г.К.* // Журн. техн. фізики. -2000. -**70**. -Вып. 9. -С. 57—62.
10. *Belous A.G., Pashkova E.V., V'yunov O.I., Ivanitskii V.P.* // J. Mater. Sci. -2005. -**40**. -P. 5273—5280.
11. *Караваев Ю.Н., Бурмакин Е.И.* // Электрохимия. -1992. -**28**, № 10. -С. 1484—1489.
12. *Scott H.G.* // J. Mater. Sci. -1975. -**10**. -P. 1527.
13. *Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-Ray Powder Diffraction.* -Gaithersburg: Natl. Inst. of Standards and Technology, 1991. -P. 1—4.
14. *Yu Zhou, Ting-Chuan Lei* // J. Amer. Ceram. Soc. -1991. -**74**, № 3. -P. 633—640.
15. *Kistner O.C., Sunyar A.W.* // Phys. Rev. -1962. -**125**, № 4. -P. 1158—1165.
16. *Shirane G., Cox D.E., Ruby S.L.* // Ibid. -1962. -**125**, № 4. -P. 1158—1165.
17. *Русаков В.С.* // Изв. РАН. Сер. Физ. -1999. -**6**, № 7.-С. 1389, 1390.
18. *Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Макаренко А.Н., Хоменко Б.С.* // Неорган. материалы. -1997. -**33**, № 1. -С. 52—55.
19. *Matsui N., Takigawa M.* // Solid State Ionics. -1990. -**40**, № 41. -P. 926—928.
20. *Лукачина Е.П., Стеценко В.И.* // Неорган. материалы. -1978. -**14**, № 1. -С. 102—105.

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

Надійшла 28.11.2007

УДК 546.882/883

О.В. Крамаренко, О.В. Овчар

ВПЛИВ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ НА МІКРОСТРУКТУРУ ТА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_9$ ТА $\text{Ba}_{3+3x}\text{CoNb}_2\text{O}_9$ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСКІТУ

Досліджено процес утворення бар'єрів кобальт ніобату зі структурою перовскіту, розглянуто можливі шляхи оптимізації умов твердофазного синтезу. Вивчено фазовий склад нестехіометричних систем $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_9$ та $\text{Ba}_{3+3x}\text{CoNb}_2\text{O}_9$ та визначено вплив додаткових фаз на мікроструктуру та електрофізичні властивості. Встановлено, що в сполуках при $x = -0.07—0$ формується фаза $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ і значення добротності підвищується. У системі $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_9$ при $x < 0$ виявлена присутність фази зі структурою тетрагональної вольфрамової бронзи $\text{Ba}_6\text{CoNb}_9\text{O}_{30}$, при якій добротність різко знижується.

З постійним розвитком систем комунікації і доступністю засобів зв'язку виникла необхідність у поліпшенні захисту переданої інформації. Для ефективної роботи необхідно шукати рішення для розробки нових матеріалів, які б зробили використання дорогих систем зв'язку більш доступним, але при цьому не поступались рівнем діелектричних характеристик. Таких як високі значення діелектричної проникності ($\epsilon \gg 1$), низькі діелектричні втрати в мікрохвильовому діапазоні (високі значення електричної добротності Q , часто використовуються як добуток на частоту $Q \cdot f$) і задовільні значення температурної стабільності ($\tau_\epsilon = \pm 5$ ppm/K).

Матеріали на основі складних танталвмісних перовскітів $\text{Ba}(\text{A}^{2+}_{1/3}\text{B}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{A}^{2+} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Zn}$; $\text{B}^{5+} = \text{Ta}$) завдяки своїм низьким діелектричним втратам у санти- і міліметровому діапазо-

ні широко використовуються як основа для виробництва багатьох функціональних матеріалів, зокрема НВЧ-діелектриків, релаксорів та сегнетоелектриків [1].

Однак висока вартість вихідних реагентів, зокрема оксиду танталу, а також проведення процесів одержання матеріалів при екстремально високих температурах синтезу та відпалу протягом тривалого часу значно звужує їхнє застосування [3].

Значний науковий і практичний інтерес представляють перовскитні сполуки на основі ніобію та кобальту, оскільки вони можуть мати достатньо високий рівень необхідних електрофізичних параметрів, щоб успішно застосовуватися в НВЧ-техніці [2, 3].

В той же час існує проблема низької повторюваності результатів, тому отримання однофаз-

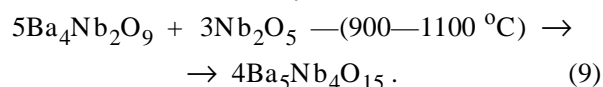
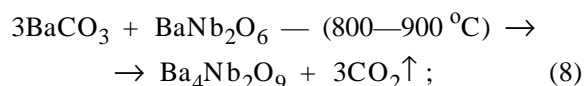
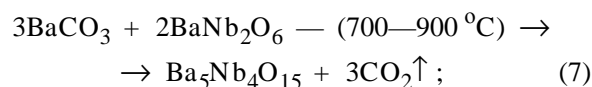
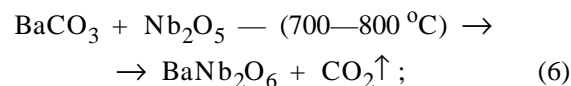
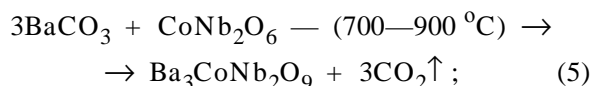
© О.В. Крамаренко, О.В. Овчар, 2008

них матеріалів є досить складним завданням [4] через одночасне утворення додаткових фаз, які мають значний вплив на властивості матеріалу. Відомо, що в складних полікристалічних системах невеликі відхилення хімічного складу від стехіометрії, внесення дефектів у структуру можуть приводити до деформацій кристалічної ґратки, тим самим ініціюючи появу додаткових фаз, що впливають на діелектричні характеристики матеріалу [1, 4, 5].

У даній роботі був розглянутий і досліджений вплив нестехіометрії в кристалічних підґратках А і В на склад і хімічні властивості матеріалу зі структурою перовскіту $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_9$ та $\text{Ba}_{3+3x}\text{CoNb}_2\text{O}_9$. При одержанні кераміки використовувався твердофазний метод синтезу, який здійснювався двома етапами. На першому етапі з оксидів кобальту і ніобію отримували ніобат кобальту зі структурою колумбіту ($\text{A}^{2+}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_6$), синтез системи $\text{Co}_3\text{O}_4\text{—}3\text{Nb}_2\text{O}_5$ проводили при температурі 1150 °С протягом 4 год. На другому етапі отриманий колумбіт був змішаний з карбонатом барію (BaCO_3) в агатових барабанах на вібрмліні і синтезований при температурі 1150 °С протягом 4 год. У процесі спікання варіювали температурою (1350—1500 °С) і часом витримки (від 4 до 8 год). Чистота вихідних оксидів становить Co_3O_4 (99.95 %) і Nb_2O_5 (99.9 %). За результатами рентгеноструктурного аналізу на дифрактометрі ДРОН-3М (CuK_α -випромінювання) був вивчений фазовий склад і розраховані параметри кристалічної ґратки отриманих матеріалів. За допомогою електронного мікроскопа (JEOL, JSM 5800, Токуо, Японія) і з використанням дисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) проведений мікроструктурний аналіз керамічних зразків. Діелектричні властивості матеріалів (ϵ , Q , τ_f) вимірювалися на частоті 10 ГГц методом діелектричного резонатору на Network Analyser PNA-L Agilent N5230A.

Відповідно до отриманих результатів дослідження фазових перетворень, формування кінцевого продукту $\text{Ba}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$ (BCN) починається при температурах близько 900 °С і відбувається через ряд послідовних перетворень із формуванням проміжних фаз ніобатів барію. Головним чином іде формування $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ (PDF# 46-0939, 51-0081), $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ (PDF# 14-0028). Зі збільшенням температури до 1200 °С досягається одержання однофазного продукту.

Згідно з отриманими даними були складені реакції фазових перетворень $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$:



Стехіометричний барій кобальт ніобат показав величину відносної діелектричної проникності $\epsilon = 32$ і від'ємний температурний коефіцієнт резонансної частоти (τ_f), що наближається до нуля. Однак добуток добротності на частоту ($Q \cdot f$) змінюється і сильно залежить від умов синтезу, включаючи час витримки, швидкість охолодження і умови прожарювання.

Дослідження нестехіометричної системи $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_9$ проводились в діапазоні $-0.07 \leq x \leq 0.03$. За результатами рентгенофазового аналізу та електронної мікроскопії при відхиленні в бік нестачі кобальту ($x < 0$) у кераміці формується додаткова фаза (рис. 1, а). Рефлекси на рентгенівських дифрактограмах можуть відповідати фазі ніобату, збагаченого барієм $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ (структура гексагонального перовскіту). Світлі включення цієї фази добре проглядаються на мікрофотографіях, знятих з поверхні полірованих зразків $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_9$, які відповідають більшому відхиленню в бік нестачі кобальту. При цьому спостерігається незначне (1:2) упорядкування кристалічної ґратки

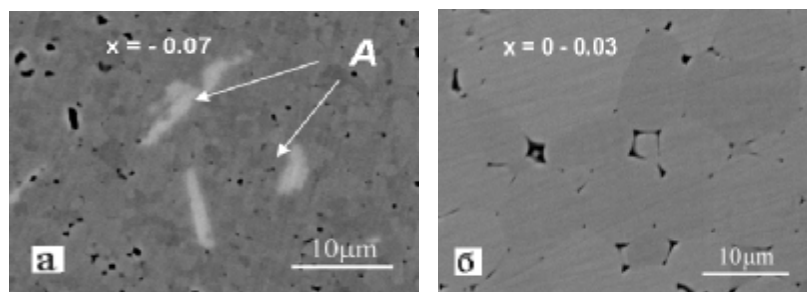


Рис. 1. Електронні мікрофотографії полірованої поверхні зразків системи $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_9$, синтезованих при температурі 1470 °С (6 год); $x = -0.07$ (а); $x = 0-0.3$ (б); А — $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$.

BCN. Навпаки, при зростанні значення x (збільшення вмісту кобальту в зразку) рефлекс, що відповідає за упорядкування 1:2 (17.5° за шкалою 2θ) зникає. У випадку додатніх значень x ($0 \leq x \leq 0.03$) формується однофазний кубічний перовскіт (рис. 1, б).

У системі спостерігаються слабкі відхилення величини ϵ (32—34), температурний коефіцієнт резонансної частоти складає (τ_f) -15 — -10 ppm/К. Максимальна електрична добротність у системі $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_9$, виміряна при 9—10 ГГц, відповідає від'ємним значенням x (нестача Co), і становить $Q \cdot f = 84000$ ГГц. Збільшення значен-

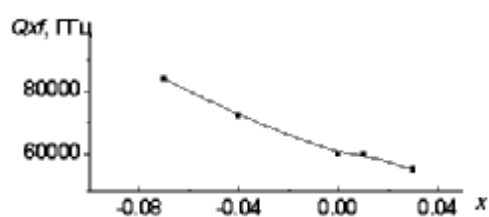


Рис. 2. Відношення величини добротності, виміряної на 9—10 ГГц, до кількості кобальту в зразках системи $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_9$, синтезованих при 1470°C протягом 6 год.

При цьому також зменшується інтенсивність рефлексів, що відповідають за 1:2 упорядкування, так, при $x = -0.005$ результати дифрактограми свідчать про повністю неупорядкований стан. Слід зазначити, що при незначному відхиленні в додатню область x ($0 \leq x \leq 0.005$) досліджувана система залишається однофазною (рис. 3, б, в).

У процесі дослідження не спостерігається сильних відхилень діелектричної проникності ($\epsilon = 32$ —34) у системі. Температурний коефіцієнт резонансної частоти складає -15 — -10 ppm/К. Максимальна електрична добротність матеріалу, виміряна в діапазоні 9—10 ГГц, становить $Q \cdot f = 60000$ у зразку ($x=0$), якому відповідає стехіометричний склад. При відхиленні від стехіометрії у системі спостерігається різке падіння величини добротності, що імовірно пов'язане з впливом додаткових фаз (рис. 4).

У системі $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_9$ відхилення від стехіометрії в підгратці В при $x < 0$ приводить до утворення додаткової фази $\text{Ba}_6\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ (світла, збагачена барієм фаза) зі структурою гексагонального перовскіту та спостерігається слабке 1:2 упорядкування катіонів ніобію і кобальту. У

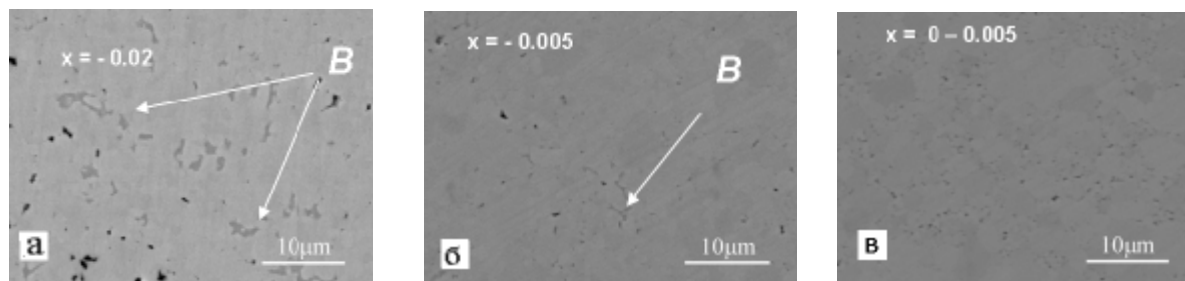


Рис. 3. Електронні мікрофотографії полірованої поверхні зразків системи $\text{Ba}_{3+3x}\text{CoNb}_2\text{O}_9$, синтезованих при температурі 1440°C (6 год); $x = -0.02$ (а); $x = -0.005$ (б); $x = 0 - 0.005$ (в); В — $\text{Ba}_6\text{CoNb}_6\text{O}_{30}$.

ня x завжди супроводжується плавним зменшенням величини Q (рис. 2).

При дослідженні нестехіометрії в підгратці барію системи $\text{Ba}_{3+3x}\text{CoNb}_2\text{O}_9$ варіювання x проводилося в межах $-0.02 \leq x \leq 0.005$. У системі при $0 > x$ у зразках формується додаткова збагачена ніобієм фаза (рис. 3). Рефлекси на дифрактограмах відповідають фазі $\text{Ba}_6\text{CoNb}_6\text{O}_{30}$ зі структурою тетрагональної вольфрамової бронзи. У присутності цієї фази в системі спостерігається помітне 1:2 упорядкування. На мікрофотографіях, знятих з полірованої поверхні зразків, добре видно присутність цієї фази (рис. 3, а, б). При збільшенні значення x вміст даної фази зменшується і при $x=0$ у зразку спостерігається тільки фаза матриці (рис. 3, б, в).

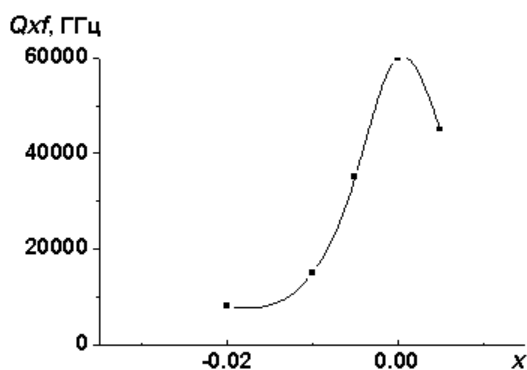


Рис. 4. Значення добротності ($Q \cdot f$) зразків системи $\text{Ba}_{3+3x}\text{CoNb}_2\text{O}_9$, виміряних у діапазоні 9—10 ГГц, синтезованих при температурі 1440°C протягом 6 год.

системі $Ba_{3+3x}CoNb_2O_9$ при $x < 0$ утворюється фаза $Ba_6CoNb_9O_{30}$ (темна, збагачена ніобієм фаза) зі структурою тетрагональної вольфрамової бронзи. Присутність фази $Ba_8CoNb_6O_{24}$ приводить до збільшення електричної добротності BCN, в той час як поява фази $Ba_6CoNb_9O_{30}$ супроводжується різким погіршенням електрофізичних характеристик.

РЕЗЮМЕ. Изучен процесс получения барий кобальт ниобата со структурой перовскита, рассмотрены возможные пути оптимизации условий твердофазного синтеза. Исследован фазовый состав и электрофизические характеристики материалов нестехиометрических систем $Ba_3Co_{1+x}Nb_2O_9$ и $Ba_{3+3x}CoNb_2O_9$. Установлено, что в соединениях с присутствием фазы $Ba_8CoNb_6O_{24}$ значение добротности увеличивается, в то время как в соединениях с присутствием фазы со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы $Ba_6CoNb_9O_{30}$ добротность материалов резко понижается.

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

Надійшла 26.11.2007

УДК 546.6'43:716'654'42:54-185

С.А. Солопан, О.И. Вьюнов, А.И. Толстолыткин

КОМПОЗИЦИОННЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ФЕРРОМАГНИТНЫХ ФАЗ

Синтезированы многослойные композиционные структуры на основе пленок $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ на подложках различного типа ($BaTi_{0.85}Sn_{0.15}O_3$, $Ba_{0.996}Y_{0.004}TiO_3$, $LaAlO_3$) с использованием метода магнетронного напыления. Изучены структурные и электрофизические свойства полученных пленок. Показано влияние структурных особенностей подложки на электрофизические свойства пленок.

В последнее время особое внимание исследователей привлекает создание многослойных композиционных структур, в которых возможно было бы объединить одновременно несколько фаз с различными электрофизическими свойствами, например сегнетоэлектрическими и магнитными [1]. В таких структурах предполагается проявление новых электрофизических свойств, не характерных для каждого компонента в отдельности. В качестве подложек для создания композиционных структур можно использовать сегнетоэлектрические материалы на основе $BaTiO_3$ с нелинейными, сегнетоэлектрическими-полупроводниковыми или пьезоэлектрическими свойствами, что позволяет использовать их в различных функциональных устрой-

SUMMARY. The process of barium niobate synthesis with perovskite structure was studied; possible optimization routes of solid state synthesis were discussed. It was investigated the phase structure of $Ba_3Co_{1+x}Nb_2O_9$ and $Ba_{3+3x}CoNb_2O_9$ nonstoichiometric systems and microwave parameters were studied. It was established that with a presence of $Ba_8CoNb_6O_{24}$ hexagonal perovskite phase quality factor increases, at once a presence of a $Ba_6CoNb_9O_{30}$ phase in compounds kills quality factor.

1. Nomura S. // *Ferroelectrics*. -1983. -**49**. -P. 61.
2. Sco-Yong Cho, Hyuk-Joon Youn, Kug-Sun Hong // *J. Mater. Res.* -1997. -**12**. -P. 1558—1562.
3. Ahn C.-W., Nahm S., Lim Y.-S. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* -2003. -**42**. -P. 6964—6968.
4. Kim In-Tae, Kim Yoon-Ho. // *J. Mater. Res.* -1997. -**12**. -P. 518—525.
5. Endo K., Fujimoto K., Murakawa K. // *J. Amer. Ceram. Soc.* -1987. -**70**, № 9. -P. 215—218.

ствах [2]. В ферромагнитных материалах на основе манганитов лантана $(La,Sr)MnO_3$ проявляется эффект гигантского магнитосопротивления [3], что дает возможность применять эти материалы для изготовления магнитных сенсоров и устройств магнитной записи [4, 5]. На практике такие материалы, как правило, используются отдельно. В то же время получение композиционных структур на основе этих материалов позволило бы создавать новые типы устройств, в которых свойствами одного материала можно было бы управлять, изменяя свойства другого.

Как показал анализ литературных данных, магнитные и электрофизические свойства материалов чувствительны к особенностям микро-

© С.А. Солопан, О.И. Вьюнов, А.И. Толстолыткин, 2008