

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

**«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»**

Институт новых материалов и технологий
Кафедра химической технологии керамики и огнеупоров

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

**«Институт химии твердого тела Уральского отделения
Российской академии наук»**

Лаборатория неорганического синтеза

На правах рукописи

Деева Юлия Андреевна

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ
НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ**

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель: кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Леонидов Илья Аркадьевич

Научный консультант: кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Чупахина Татьяна Ивановна

Екатеринбург
2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ С ВЫСОКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ.....	11
1.1. Производство электротехнической керамики.....	11
1.1.1. Методы производства керамических прекурсоров.....	11
1.1.1.1. Оксидный метод.....	13
1.1.1.2. Термическое разложение солей.....	14
1.1.2. Формование керамики.....	15
1.2. Керамические диэлектрики и природа высокой диэлектрической проницаемости.....	17
1.2.1. Существующие модели для объяснения высоких значений диэлектрической проницаемости в перовскитоподобных материалах	18
1.2.2. Диэлектрические материалы на основе слоистых перовскитоподобных оксидов	20
Выводы по главе 1	23
ГЛАВА 2. ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МЕТОДЫ И ОБОРУДОВАНИЕ	25
2.1. Метод порошковой рентгеновской дифракции	25
2.2. Метод сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионный анализ.....	25
2.3. Метод дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD метод).....	26
2.4. Метод термогравиметрии	26
2.5. Пикнометрический метод анализа	27
2.6. Дилатометрический метод анализа	27
2.7. Метод термобарической обработки оксидных порошков	28
2.8. Метод импеданс спектрометрии.....	30
2.9. Спектрофотометрический метод анализа	32
2.10. Метод магнитометрии.....	32

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИКЕЛАТА ЛАНТАНА КАЛЬЦИЯ И ТИТАНАТА СТРОНЦИЯ	33
3.1 Получение и аттестация сложных оксидов на основе La_2NiO_4 и Sr_2TiO_4	33
3.1.1. Синтез и аттестация твердых растворов $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Ti}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$).....	34
3.1.2. Синтез и аттестация твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$)	39
3.2. Получение керамики из прекурсоров на основе слоистых перовскитоподобных оксидов A_2BO_4	45
3.2.1. Получение керамики на основе $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Ti}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_4$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) ...	45
3.2.2. Получение керамики на основе $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$).....	48
3.2.2.1. Термическая обработка прекурсора в атмосфере воздуха	48
3.2.2.2. Термобарическая обработка сложных оксидов состава $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$).....	50
3.3. Получение и аттестация керамических пленок $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$	55
3.4. Получение и аттестация керамического композита $(1-x)\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}/(x)\text{SrTiO}_3$ ($x = 0,01; 0,03; 0,07$).....	61
Выводы по главе 3	68
ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ.....	70
4.1. Электрические свойства керамических образцов $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$). Влияние структурных искажений на диэлектрические свойства	70
4.3. Температурные зависимости электрических свойств керамики $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$).....	73
4.3.1. Диэлектрические характеристики керамики $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}$), полученной после термообработки на воздухе	78
4.3.2. Диэлектрические характеристики керамики $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}$), полученной после термобарической обработки.....	80
4.3.3. Исследования $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ методом магнитометрии	83

4.4. Диэлектрические свойства керамических пленок $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$..	94
4.5. Диэлектрические свойства керамического композита $0,97\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}/0,03\text{SrTiO}_3$	97
Выводы по главе 4	98
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	100
УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	102
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	103

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Оксидные материалы с высокой диэлектрической проницаемостью используются во многих современных устройствах радио- и микроэлектроники. Актуальным представляется разработка новых стабильных оксидных материалов для производства компонентов интегральных микросхем. Одним из таких элементов является конденсатор.

В производстве высокоемкостных конденсаторов используются диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью и низким тангенсом угла диэлектрических потерь. В таких устройствах целесообразно также наличие температурно-независимого и частотно-независимого поведения диэлектрической постоянной. Однако, совмещение всех этих требований в одном материале затруднительно – процессы атомной и ионной поляризации, необходимые для достижений высоких значений ДП, сопровождаются увеличением диэлектрических потерь. Следовательно, требуются материалы, в которых сочетание этих параметров было бы оптимальным.

Согласно литературным данным ДП однокомпонентной керамики может быть увеличена изо- и гетеровалентным допированием или воздействием на ее микроструктуру, как показано в работе, посвященной керамике на основе никелата лантана стронция [1] и кальция [2]. Также увеличение ДП и снижение значения тангенса угла диэлектрических потерь может быть достигнуто созданием керамических композитов, в которых проявляется дополнительный вклад эффекта Максвелла–Вагнера [3].

В связи с этим разработка новых керамических материалов, обладающих высокой ДП и низким тангенсом угла потерь, а также структурно-химическое обоснование реализации высокой диэлектрической проницаемости в несегнетоэлектрических сложных оксидах является актуальной задачей.

Объект исследования – диэлектрическая керамика на основе твердых растворов общей формулы $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($n=1$), а именно $La_{2-x}Ca_xNi_{1-y}M_yO_{4+\delta}$ и

$\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (Ln=La, Nd, Pr; M = Cu, Co) со структурой слоистых перовскитоподобных оксидов типа K_2NiF_4 .

Предмет исследования – физико-химические процессы формирования фазового состава и микроструктуры керамики на основе никелата лантана кальция и титаната стронция, а также корреляционные зависимости диэлектрических свойств данных материалов.

Степень разработанности темы исследования

Получению сложных оксидов на основе никелата лантана и исследованию их кристаллохимических свойств посвящены работы отечественных ученых Тарутина А. П., Пикаловой Е. Ю., Чупахиной Т.И., Черепанова В. А. и зарубежных ученых Krohns S., Lunkenheimer P., Amow G., Wang Y.-P., Kharton V. V. и др. Особое внимание в этих работах уделяется исследованию искаженной кристаллической структуры никелатов лантана и влиянию их на физико-химические свойства материала.

Значительный вклад в исследование диэлектрических характеристик керамики и композитов на основе слоистых перовскитов структуры K_2NiF_4 внесли ученые Бацанов С.С., Nameed I., Hu Z.-B., НАО Y.-M., Shi C.Y., Ang C. и др. Их исследования посвящены влиянию процессов (эффект Максвелла-Вагнера и Яна-Теллера, прыжковый механизм проводимости и др.) на диэлектрические свойства материалов.

Работы, посвященные технологии получения керамических материалов для производства электронной техники принадлежат Мурашкевичу А. Н., Полякову А. А., Каменской А. В., Жигальскому А. А. и др. В работах подробно исследованы физико-химические процессы (массопереноса, кристаллизационные процессы и др.), протекающие на стадиях производства «электрической» керамики. Однако, влияние методов получения керамики на основе никелата лантана и титаната стронция на их диэлектрические свойства практически не рассматриваются в научной литературе.

Целью работы является разработка составов и способов получения керамических материалов на основе $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$ (M = Co, Cu) и

$\text{Ln}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Co}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) с высокой частотно и температурно независимой диэлектрической проницаемостью.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- синтезировать слоистые перовскиты $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$), $\text{Ln}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Co}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) и керамические композиты состава $(1-x)\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}/x\text{SrTiO}_3$ ($x = 0,01; 0,03; 0,07$);

- определить технологические параметры получения керамики на основе никелата лантана кальция методами термической обработки в атмосфере воздуха, термобарической обработки и каландрования;

- исследовать диэлектрические свойства керамических материалов на основе сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$) и $\text{Ln}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Co}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$);

- установить влияние состава, температуры, внешнего давления и способов получения порошкообразных и керамических материалов на кристаллическую структуру, плотность, морфологию и диэлектрические свойства.

Научная новизна

1. Впервые методом пиролиза нитратно-органических композиций получены слоистые сложные оксиды со структурой K_2NiF_4 состава $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$) и $\text{Ln}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Co}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) и установлены концентрационные границы существования твердых растворов для системы $\text{La}_2\text{NiO}_4 - \text{LaCaNiO}_4 - \text{La}_2\text{CuO}_4$.

2. Впервые установлена корреляция между замещающим d-элементом в позиции октаэдра и искажением элементарной ячейки материала $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$). Показано, что наличие Ян-Теллеровского иона меди удлиняет октаэдр вдоль оси c , а наличие иона кобальта, наоборот, увеличивает октаэдр по оси ab . Искажения кристаллической решетки материала влияет на диэлектрические свойства керамики.

3. Установлено влияние способов получения на морфологию и диэлектрические свойства керамики на основе $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$). По-

казано, что получение керамики $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$) методом термобарической обработки позволяет уменьшить размер зерен с 3 до 1,5 мкм, устранить их анизотропию и увеличить диэлектрическую проницаемость на 1200.

Теоретическая и практическая значимость работы

Установленные зависимости диэлектрических характеристик от состава, параметров кристаллической структуры и условий синтеза являются научной основой направленного получения функциональных материалов на основе слоистых фаз в системах $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$), $\text{Ln}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Co}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) и $\text{La}_2\text{NiO}_4 - \text{LaCaNiO}_4 - \text{La}_2\text{CuO}_4$. Полученные в работе данные развивают фундаментальные представления, лежащие в основе создания перспективных диэлектрических керамических материалов, включающие зависимость их функциональных свойств от состава, строения и условий синтеза. Результаты работы могут быть использованы в качестве справочного материала при исследовании сложнооксидных материалов со структурой K_2NiF_4 .

Предложены новые керамические материалы на основе $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$) для производства конденсаторов, обладающие частотно и температурно независимой диэлектрической проницаемостью от 10^2 до $2 \cdot 10^3$ в диапазоне от 10 до 300 К и тангенсом угла диэлектрических потерь 0,5–10.

Методология и методы научного исследования

Исследование включает в себя синтез слоистых соединений в системах $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$), $\text{Ln}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Co}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) и $\text{La}_2\text{NiO}_4 - \text{LaCaNiO}_4 - \text{La}_2\text{CuO}_4$ методом пиролиза нитратно-органических композиций, получение высокоплотной керамики методом термобарической обработки, керамических пленок методом каландрования и композитной керамики $(1-x)\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}/(x)\text{SrTiO}_3$ ($x = 0,01; 0,03; 0,07$). Работа выполнена с применением широкого спектра методов исследования, таких как: сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия для определения катионного состава и морфологии поверхно-

сти; рентгеновская дифракция для определения фазового состава и расчёта кристаллохимических параметров исследуемых материалов. Количественный анализ кислорода в материале проводили методом термогравиметрии. Метод термобарического прессования при помощи камеры высокого давления был использован для изменения морфологии исследуемой керамики; исследование методом магнитометрии проводили для определения валентного состояния магнитных ионов; метод импедансной спектроскопии – для исследования электрических характеристик керамики, таких как диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Технология получения сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$) и $\text{Ln}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Co}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) и концентрационные границы существования твердых растворов замещения для системы $\text{La}_2\text{NiO}_4 - \text{LaCaNiO}_4 - \text{La}_2\text{CuO}_4$;

2. Технологические параметры получения плотной керамики, керамических пленок и композитов на основе исследуемых сложнооксидных материалов;

3. Закономерности изменения морфологии керамики $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$) от воздействия температуры и внешнего давления на исходные оксидные порошки;

4. Результаты изучения диэлектрических свойств полученной керамики.

Степень достоверности научных результатов и выводов по работе обеспечена использованием комплекса современных методов исследований и высокотехнологического оборудования. Полученные результаты не противоречат общепризнанным фактам, традиционным научным представлениям и работам авторских коллективов различных научных школ.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на 7 российских и международных конференциях: XV Симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2023);

XXIX зимняя школа по химии твердого тела (Екатеринбург, 2020); 13-й симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение». Российско-китайский семинар «Advanced Materials and Structures» (Новосибирск, 2020); Международная научно-техническая конференция «Современные электрохимические технологии и оборудование – 2019» (Минск, 2019); Уральская горнопромышленная декада. Международная научно-практическая конференция «Уральская горная школа – регионам» (Екатеринбург, 2019); Региональная конференция по фундаментальной и прикладной химии «Химия – XXI век» (Ижевск, 2019); IV Всероссийская конференция «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (Кемерово, 2018).

Личный вклад автора

Автору принадлежит постановка задач исследования, изготовление и аттестация образцов, планирование и непосредственное выполнение экспериментов, обработка и анализ полученных результатов, обсуждение основных положений научного исследования и подготовка публикаций.

Публикации

Основные положения и результаты диссертации опубликованы в 11 научных работах, в том числе: 3 статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК, входящих в системы цитирования Scopus и Web of Science и 8 тезисов докладов в научных сборниках.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 86 наименований. Диссертация изложена на 113 страницах машинописного текста, включая 61 рисунок и 8 таблиц.

Исследования выполнены в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-33-90239 Аспиранты).

ГЛАВА 1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ С ВЫСОКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

1.1. Производство электротехнической керамики

История керамического производства охватывает большой период времени, а номенклатура изделий и области использования достаточно обширны, включая бытовую, строительную и художественную керамику, а также так называемую «электронную» керамику, обладающую особыми электрофизическими свойствами [4].

Производство керамики включает три основные стадии: подготовка шихт, формование изделий, спекание материала. Актуальные вопросы технологии производства керамики – изучение физико-химических процессов, проходящих в материалах, установление основных закономерностей формирования свойств материалов от технологических факторов и микроструктуры. Важное значение при получении керамики имеет процесс спекания материала. Однако, не менее значимыми являются и начальные стадии керамической технологии: методы получения шихт (оксидный, солевой, соосаждения и др.), степень их предварительного синтеза и измельчение в основном определяют поведение материала в процессах приготовления и формования масс. Только при правильном подборе всех технологических стадий производства будет достигнуто формирование необходимой структуры и свойств керамики [5].

1.1.1. Методы производства керамических прекурсоров

Керамические порошки получают следующими методами: смешиванием оксидов (оксидный); термическим разложением смеси солей (солевой); совместным осаждением карбонатов, оксалатов или гидроксидов металлов (соосаждением); сжиганием распыленных растворов в высокотемпературном по-

токе; электролитическим, шенитным (бездиффузионным), криохимическим, плазменным и др. В производстве электронных компонентов наибольшее распространение получили три метода – оксидный, термическое разложение и осаждение (рисунок 1.1).

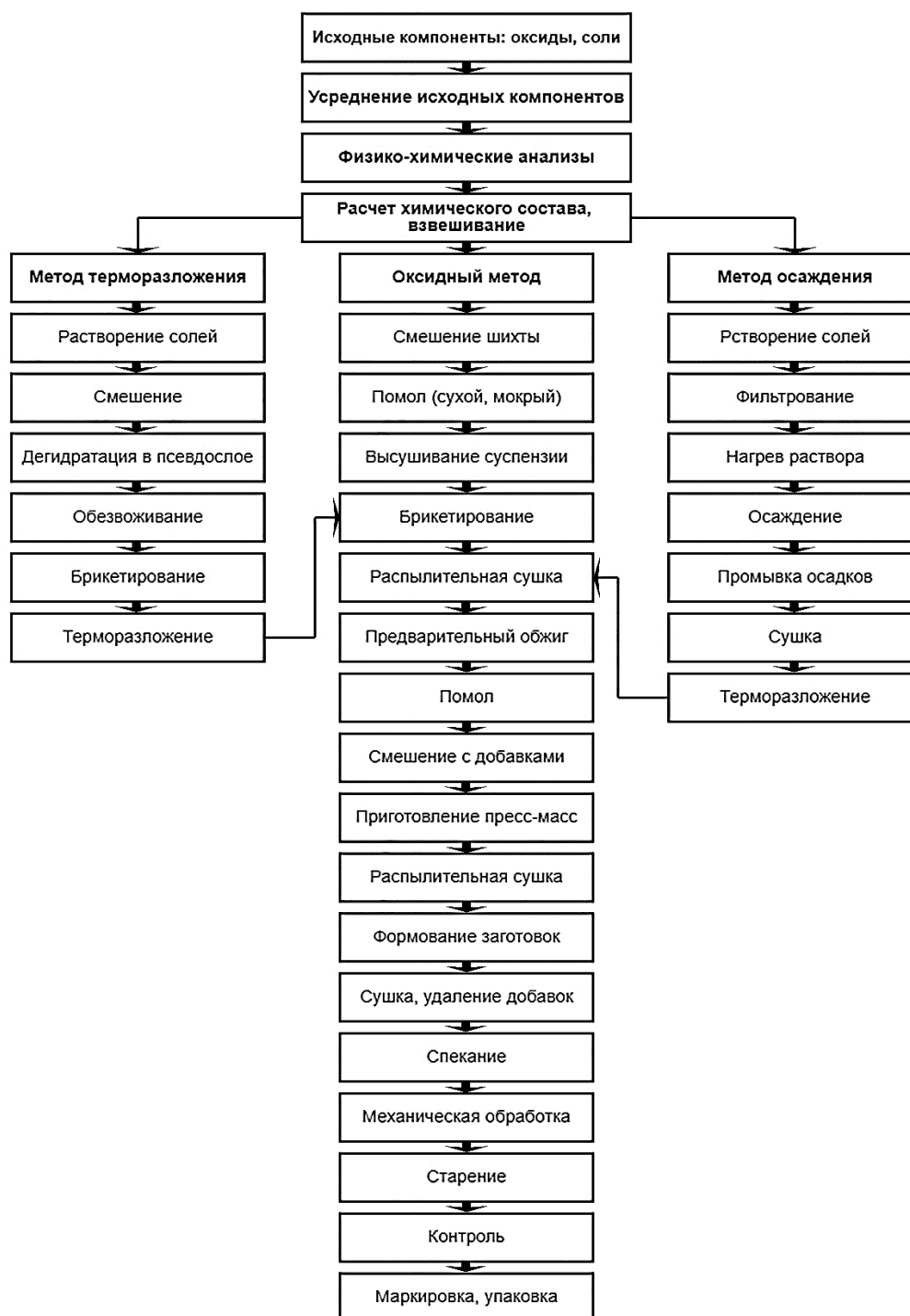


Рисунок 1.1 – Схема технологического процесса производства керамических электронных материалов

Многообразие их обусловлено, с одной стороны, отсутствием единого метода, полностью отвечающего требованиям производства, а с другой – наличием широкого арсенала технологических приемов, позволяющих наиболее рационально и обоснованно выбирать оптимальную технологию.

1.1.1.1. Оксидный метод

Оксидный метод занимает доминирующее положение в керамическом производстве, основные достоинства которого заключаются в простоте технологического процесса, достаточной точности сохранения заданного химического состава сложных синтезируемых композиций, отсутствии отходов и вредных примесей, невысокой стоимости сырья [6, 7]. Оксидная технология обеспечивает высокое содержание кислорода в шихте и позволяет уменьшить брак в производстве. К недостаткам метода следует отнести нестабильную и невысокую реакционную способность оксидов, что объясняется довольно высоким совершенством и стабильностью кристаллической структуры.

Основа оксидного метода – прямое взаимодействие смесей исходных реагентов [8]. Твердые тела, как правило, не взаимодействуют друг с другом при обычной температуре, и для реакции между ними, протекающей с заметной скоростью, применяется термообработка, часто до 1273–1773 К. Этот факт свидетельствует о том, что протекание твердофазных реакций в равной степени определяется термодинамическим и кинетическим факторами. Расчет свободной энергии твердофазной реакции позволяет определить возможность протекания этой реакции, тогда как кинетический фактор определяет ее скорость.

Важным процессом является взаимодействие тесно соприкасающихся кристаллов [9]. В результате соответствующего теплового воздействия на границе раздела кристаллов возникает слой продуктов взаимодействия, причем на первой стадии образуются зародыши новой фазы. Значительные структурные различия исходных веществ и продукта затрудняют зародышеобразование, так

как совершающаяся при этом структурная перестройка требует разрыва имеющихся связей и образования новых, а также миграции атомов на расстояние, которое в некоторых случаях может быть весьма значительным (на атомном уровне). Только при высокой температуре ионам сообщается тепловая энергия, достаточная для того, чтобы тот или иной ион мог покинуть свою нормальную позицию в решетке и начать диффундировать через кристалл.

Следующий этап взаимодействия – рост образовавшегося слоя продукта реакции. Скорость твердофазных реакций в большой степени зависит от трех факторов:

- площади контакта между реагирующими твердыми фазами и, следовательно, площади поверхности реагентов;
- скорости зародышеобразования новой фазы;
- скоростей диффузии ионов в фазах – участниках реакции, в особенности в фазе продукта реакции.

Очевидно, что для ускорения протекания реакции следует усиливать действие каждого из этих факторов.

1.1.1.2. Термическое разложение солей

Термическое разложение широко используется для получения простых и сложных оксидов с желаемой морфологией (размером и формой). Данный синтез ценится своей дешевизной, простотой и энергоэффективностью. Чтобы гарантировать наилучшее смешение реагентов на молекулярном уровне в водном растворе или растворе на основе растворителя, необходимо контролировать некоторые параметры, такие как тип органической составляющей, прекурсоры катионов металлов, стехиометрическое соотношение, атмосферу и тип иницирования реакции горения. Они определяют окончательные свойства оксидных материалов, которые потенциально могут достигать различных морфологий, необходимых для их конечного применения [10].

Одним из вариантов термического разложения является синтез горения раствора (SCS). Это быстрый, простой, эффективный и универсальный метод, который становится все более популярным во всем мире [11–13]. С его помощью получают оксидные материалы с контролируемыми свойствами (высокая чистота и гомогенность) для широкого спектра применений, таких как катализаторы, твердотопливные элементы и электроника.

Процесс синтеза подразделяется на три основных этапа: образование горючей смеси, выпаривание раствора до состояния геля и его сжигание. Самовоспламеняющийся процесс состоит из самоподдерживающейся окислительно-восстановительной реакции, инициируемой источником энергии (тепловой или электрической) между горючим и окислителем (обычно нитратами металлов – прекурсоры) в присутствии катионов металлов.

Топливом для процесса горения является органическая составляющая. Она так же играет центральную роль в свойствах конечного продукта и состоит из органических соединений, обычно карбоксилатных (мочевина, глицин и лимонная кислота) и алифатических аминогрупп (гидразиды), которые могут реагировать с окислителем, инициируя реакцию горения. Органика содержит хелатирующие агенты, которые предотвращают осаждение ионов металлов и сохраняют однородность между всеми компонентами, что помогает создавать прочные координационные связи и удерживать катионы металлов в однородном фиксированном положении во время процесса горения.

Прекурсоры металлов являются источником катионов металлов в самовоспламеняющемся синтезе, таким образом определяя конечный оксид металла [14].

1.1.2. Формование керамики

Спекание – это процесс уплотнения и упрочнения пористых порошковых изделий под влиянием термической обработки, который сопровождается увеличением плотности и усадки, уменьшением пористости, изменением механи-

ческих и физико-химических характеристик материала и приближением их к характеристикам компактного материала [5].

При нагревании в сформованных заготовках могут происходить различные процессы. На начальных стадиях: удаление механически и химически связанной воды; выгорание органических веществ; термическое разложение кристаллических соединений (карбонатов, сульфатов) с выделением газов и паров; линейное (объемное) расширение; другие структурообразования, интенсифицирующие процесс.

На последующих стадиях происходят твердофазные химические реакции, взаимные растворения компонентов с образованием новых фаз, плавления отдельных составляющих, полиморфные превращения, концентрация внутренних напряжений и т. п. Поэтому спекание можно определить, как физико-химический процесс и как технологическую операцию.

Отформованная заготовка перед спеканием представляет собой рыхлую, сильно неравновесную систему, причины которой весьма разнообразны. Пористость прессованных изделий составляет 25–60 %, а после спекания 10–15 %. До спекания в изделиях имеются концентрационная неоднородность, дефекты кристаллической решетки, структурно обособленные частицы, развитая система межзеренных границ, совокупности трех- и двухмерных макродефектов, несовершенств контактов между частицами и т. д.

С этих позиций спекание можно определить, как кинетический процесс освобождения дисперсной системы от указанных дефектов. Это типичный случай релаксационного процесса, само протекание которого обусловлено стремлением системы к равновесному (с меньшей энергией) состоянию.

Помимо собственно спекания в материале параллельно протекают процессы рекристаллизации, гетеродиффузии, заключающиеся в образовании и миграции межзеренных границ, формирующих структуру изделий. Они тоже приближают систему к равновесию, но не сопровождаются уплотнением и усадкой. Образование новых фаз не является общими признаками спекания. Все эти процессы происходят в материалах, но их не относят к спеканию, и в

этом есть определенный парадокс. В настоящее время не существует общепринятого и строгого определения процесса спекания

Движущая сила спекания – избыточная поверхностная энергия системы, проявляющаяся в поверхностном натяжении, стремящемся сократить свободные поверхности. Механизмы переноса вещества могут быть разными: вязкое течение, объемная и поверхностная диффузия, пластическая деформация, испарение – конденсация.

С атомистической точки зрения перенос вещества при спекании определяется различиями в значении давлений и изменений свободной энергии на поверхностях с разной кривизной. Влияние усиливается, когда радиусы кривизны меньше нескольких микрометров. При спекании велика роль дефектов структуры и примесей.

Это является одной из главных причин того, что керамическая технология базируется на дисперсных материалах с небольшими размерами частиц. Получение керамики из химически чистых исходных материалов осложняется, так как спекание затрудняется и сохраняется значительная пористость.

Температура спекания $T_{сп} \approx 0,8T_{пл}$. Иногда пользуются понятием относительной температуры $Q = \frac{T_{сп}}{T_{пл}} = 0,8$. Температура спекания на 500–600 К выше, чем температура предварительного обжига шихты. Изотермическая выдержка создает условия для прохождения процессов в материалах и устранения неравномерностей распределения температуры [15].

1.2. Керамические диэлектрики и природа высокой диэлектрической проницаемости

В настоящее время особый интерес в области химического материаловедения представляют диэлектрические материалы с высокой ДП, что позволяет их использовать в широкой области приложений радио- и микроэлектроники для создания миниатюрных конденсаторов большой емкости, входных электрических устройств, волновых модуляторов, инфракрасных детекторов,

радиопоглощающих покрытий, голографических устройств [16–18]. Однако, в материалах с высокой диэлектрической проницаемостью процессы атомной поляризации, необходимые для достижения высоких значений диэлектрической константы, неизменно приводят к диэлектрическим потерям и температурной зависимости диэлектрической постоянной [19]. При температурных и частотных перепадах диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь может возникнуть пробой конденсатора и выход из строя печатной платы.

1.2.1. Существующие модели для объяснения высоких значений диэлектрической проницаемости в перовскитоподобных материалах

На данный момент общей теории причин возникновения высокой ДП в слоистых перовскитоподобных оксидах общей формулы A_2BO_4 нет. Предполагается, что основную роль играют внутренние характеристики структуры материалов, которые зависят от условия получения и обработки этих материалов. Причины возникновения высокой ДП условно разделяют на «зернограничные» и «объемные».

Под «зернограничными» причинами понимают процессы на границах зерен (модель внутреннего емкостного барьерного слоя – IBLC), поверхностях пластинчатых кристаллов, на границах двойников (поляризация Максвелла-Вагнера). Под «объемными» причинами – процессы, происходящими внутри материала: образование диполей и наличие локальных дипольных моментов (зарядовая поляризация).

1. «Зернограничные» причины

Модель IBLC [20–23] объясняет механизм возникновения гигантской ДП из-за внешних неоднородностей самой керамики. Полагается, что материал является электрически неоднородным, состоящим из полупроводниковых зерен, окруженных изолирующими границами зерен (рисунок 1.2).

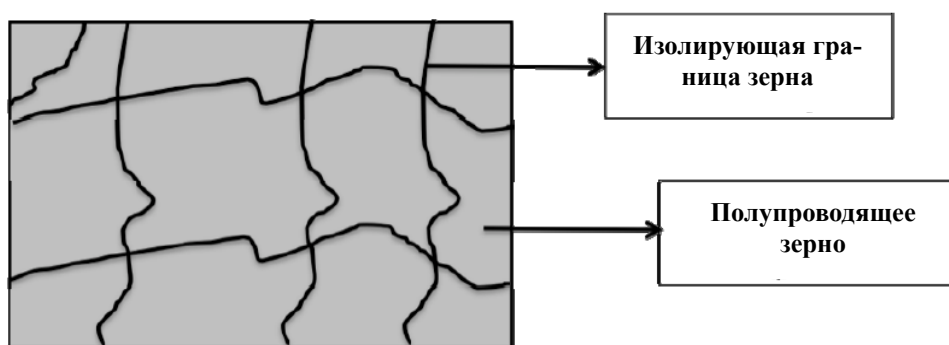


Рисунок 1.2 – Общая схема теории IBLC

В основе механизма Максвелла-Вагнера [24] лежит представление о том, что заряды, образующиеся под действием внешнего электрического переменного поля на границах раздела неоднородностей (проводящих и изоляционных слоев, на границах двойников, на границах зерен), ведут себя как диполи, которые меняют направления моментов одновременно с изменением направления внешнего поля.

2. «Объемные» причины

Определяющую роль в обеспечении больших значений диэлектрической проницаемости могут играть процессы объемно-зарядовой поляризации, связанные, в том числе, и с искажениями структурных полиэдров (рисунок 1.3), но они не объясняют наблюдаемые при этом высокие значения диэлектрических потерь и электропроводности.

В литературе описаны экспериментальные исследования диэлектрических свойств на высоких частотах электрического поля, характеризующих процессы, происходящие внутри зерен, которые показали, что во внутренней области зерен наблюдается дипольная релаксация. Такая релаксация может быть характерна для поляронов с прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка [25].

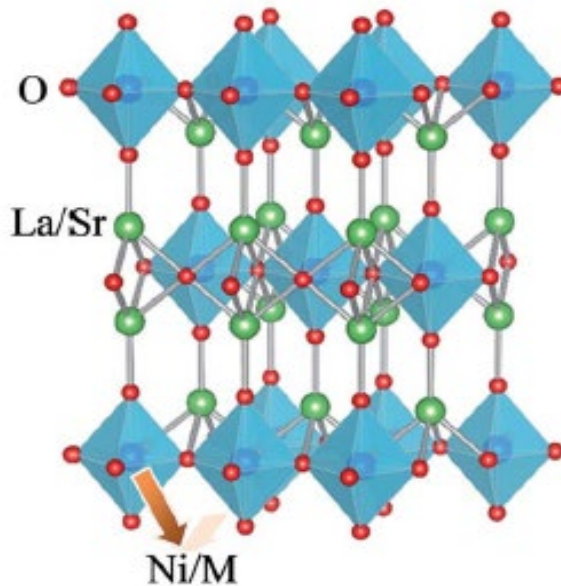


Рисунок 1.3 – Модель A_2BO_4 (структура типа K_2NiF_4) [21]

1.2.2. Диэлектрические материалы на основе слоистых перовскитоподобных оксидов

Широко известными материалами с высокой ДП являются сегнето- и антисегнетоэлектрики. В известном слоистом перовскитоподобном оксиде состава $CaCu_3Ti_4O_{12}$ [26, 27], ДП является высокой ($\sim 10^5$), однако, она сильно уменьшается до ~ 100 в условиях переменного электрического поля при частоте порядка 1 МГц, при этом диэлектрические потери в материалах на их основе достаточно высоки ($10 > \text{tg}\delta > 0,1$) и нестабильны [28]. Поэтому возникают ограничения практического использования таких оксидов.

Другая группа сложных оксидов общей формулы A_2BO_4 со структурой типа K_2NiF_4 обладает комплексом практически значимых электрических и магнитных свойств. Поскольку большинство оксидов такой структуры содержат элементы с переменной валентностью и имеют высокую электропроводность, то обычно исследуются их транспортные свойства. Например, никелаты известны как катодные материалы для твердооксидных топливных элементов [29–32], поэтому исследования сосредоточены на изучении их электропроводности и кислородной нестехиометрии. Однако, с момента открытия

Лукенхаймером с соавторами явления гигантской диэлектрической проницаемости в никелатах лантана-стронция $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ [1], интерес к диэлектрическим свойствам этих соединений существенно вырос.

Высокие значения диэлектрической проницаемости могут быть обнаружены не только у никелатов лантана-стронция, но и у соединений с той же структурой, но иного состава (в частности, у никелатов лантана-кальция и титанатов стронция допированных кальцием [33, 34], а также в твердых растворах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}$) [35, 36]. В 2010 г. была опубликована работа [37], в которой диэлектрические параметры $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ связывались с анизотропией структуры типа K_2NiF_4 . Структурную анизотропию можно регулировать посредством изовалентного и гетеровалентного замещения как по позициям А, так и по позициям В. Поскольку допирование никеля другими переходными металлами изменяет искажения координационных полиэдров и влияет на межслоевую зарядовую поляризацию, твердые растворы $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}$) могут расширить ряд диэлектриков с интересующими нас диэлектрическими параметрами.

Оксиды SrLaScO_4 [38] и La_2CuO_4 [39] (структура K_2NiF_4) также демонстрируют высокое, но частотно зависимое значение диэлектрической проницаемости. Все эти оксиды имеют анизотропную кристаллическую структуру с чередующимися проводящими (октаэдры VO_6 , где В – d-металл) и изолирующими слоями (антипризмы AO_9), в которых содержатся элементы с постоянной валентностью (редкоземельные и щелочноземельные элементы). Для регулирования диэлектрических свойств подобных соединений в структуру внедряются катионы с различным зарядовым состоянием [40]. Однако наличие в структуре переходных 3d-металлов увеличивает проводимость материала, вследствие чего значительно возрастают и диэлектрические потери. Несмотря на это, изменение анизотропии координационных полиэдров за счет допирования катионов в позициях А и В другими металлами и изменение морфологии зерен в керамических образцах позволяют регулировать электрические и диэлектрические свойства в соединениях со структурой типа K_2NiF_4 [36, 41].

Наименее искаженную кристаллическую структуру имеют оксиды на основе Sr_2TiO_4 , который является одним из самых широко используемых диэлектрических материалов при производстве. Титанаты стронция характеризуются средними значениями ϵ , но демонстрируют низкие значения тангенса угла диэлектрических потерь. Поскольку формально в этих системах отсутствует межслоевое зарядовое упорядочение, поляризация заряда, по-видимому, возникает за счет дефектов в кислородной подрешетке оксида, либо вследствие микро- и макроскопических неоднородностей. В частности, в работе [42] обнаружена зависимость диэлектрических свойств керамики Sr_2TiO_4 от плотности образцов. Установлено, что при увеличении плотности растет и ДП образца. Несмотря на это, при достижении 95 % плотности образца, ее влияние на диэлектрическую проницаемость прекращается, а дальнейшее увеличение плотности ухудшает значение $Q \times f$ (где Q – добротность, величина, обратная к тангенсу угла диэлектрических потерь, f – частота электрического поля). Что касается численного значения ДП керамики Sr_2TiO_4 , то оно невысоко и составляет порядка 30.

Оксид с замещением Mn на Ti ($\text{Sr}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$) также имеет centrosymmetric кристаллическую структуру, характеризующуюся отсутствием межслоевого зарядового упорядочения. Диэлектрическая проницаемость керамического материала $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ варьируется от 10 до 60 при температурах от комнатной до ~ 423 К и слабо зависит от частоты [43]. Увеличение диэлектрической проницаемости при дальнейшем повышении температуры до 533 К, и уменьшение времени релаксации носителей заряда в основном определяются процессами, связанными с переносом зарядов по границам зерен, описываемыми в терминах модели Максвелла-Вагнера.

Поляризация Максвелла-Вагнера на границах зерен и неоднородностей оказывает колоссальное воздействие на диэлектрические параметры исследуемой керамики. В частности, в литературе показано [44, 45], что применение внешних воздействий, таких как высокие давления и термобарическая обработка изменяют условия накопления носителей заряда на межфазных грани-

цах. В [36, 46–48] показано, что кратное увеличение (практически на порядок) диэлектрической константы достигается при термобарической обработке керамических образцов на основе сложных оксидов со структурой типа K_2NiF_4 . Одновременное влияние температуры и давления изменяет как анизотропию кристаллической решетки оксидов, так и морфологию их поверхности [49, 50]. Эффект Максвелла–Вагнера может быть достигнут и при создании керамических композитных материалов, в состав которых входят несколько компонентов с разными диэлектрическими параметрами [51, 52]. Если электрическое поле приложить к гетерогенному диэлектрику, состоящему из двух или более отдельных фаз, каждая из которых характеризуется собственными диэлектрической проницаемостью и проводимостью, то может наблюдаться тенденция к накоплению носителей заряда на межфазных границах, причем каждая фаза внесет значительный вклад в общую поляризацию системы. Для создания таких материалов необходимо знание диэлектрических свойств компонентов, входящих в состав композитов [53].

Таким образом, двойное замещение в полиэдрах AO_9 и BO_6 в сочетании с применением внешних воздействий (температура и давление) позволит контролировать анизотропию структуры и микроструктуры, варьировать диэлектрические свойства (необходимые для понимания природы материалов с катионами с переменной валентностью в составе) полученных оксидов, а также прогнозировать и вести направленный синтез соединений с наилучшими характеристиками.

Выводы по главе 1

1. Для увеличения емкости керамических конденсаторов необходимы диэлектрики с высоким значением ДП. Однако, целесообразно также наличие в них частотной и температурной независимости ДП поскольку может возникнуть пробой конденсатора и выход из строя печатной платы при темпера-

турных и частотных перепадах диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь.

2. В связи с растущей потребностью в новых диэлектрических материалах с оптимальным соотношением диэлектрической постоянной и диэлектрических потерь возникает необходимость в разработке методов получения керамики, позволяющих целенаправленно регулировать их физико-химические свойства в зависимости от условий синтеза.

На основании анализа научно-технической литературы поставлена цель диссертационной работы – разработка составов и способов получения керамических материалов на основе $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$) и $\text{Ln}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Co}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) с высокой частотно и температурно независимой диэлектрической проницаемостью.

ГЛАВА 2. ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МЕТОДЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

2.1. Метод порошковой рентгеновской дифракции

Состав порошков $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$), $\text{Ln}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Co}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) и керамики на их основе определяли при помощи автоматического дифрактометра Shimadzu XRD-7000 S (монокроматическое $\text{Cu}_{K\alpha}$ – излучение, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) с шагом сканирования 0,03 в интервале брэгговских углов (2θ) $5\text{--}120^\circ$ с выдержкой 3–5 с в точке.

Данные рентгенофазового анализа используются для расчета структурных параметров полученных твердых растворов, определения зависимости размеров элементарной ячейки от типа, содержания замещающего элемента и для оценки влияния характера замещающего элемента на искажения структуры.

Анализ продуктов реакции проводили с использованием кристаллографической базы данных «База порошковых стандартов – PDF2» (Международный центр дифракционных данных, США, 2009). Обработку дифрактограмм проводили в программной среде FULLPROF-2020 по методу Ритвельда [54].

Кристаллическая структура соединений была визуализирована в программной среде «Diamond – Crystal and Molecular Structure Visualization» на основе рентгеноструктурных расчетов.

2.2. Метод сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионный анализ

Форма и средний размер частиц исследуемых образцов определялись методом растровой электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega Compact с вольфрамовым катодом с термоэлектронной эмиссией в режимах SE и BSE при энергии пучка 20 кэВ.

EDX анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6390 с приставкой для энергодисперсионного анализа JED 2300 в режиме BES при увеличении $\times 3000$.

2.3. Метод дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD метод)

Метод дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD метод) проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan Mira 3 LMU с использованием детектора обратно рассеянных электронов, системы энергодисперсионного рентгеновского микроанализа на базе детектора Oxford Instruments INCA Energy 350/X-max 80, детектора дифракции обратного рассеяния электронов (EBSD) на базе детектора Oxford Instruments INCA Synergy Premium Nordlyz II F+ с программным обеспечением Oxford Instruments Aztec 3.1.

Дифракция обратного рассеяния электронов используется для проведения количественного микроструктурного анализа в сканирующем электронном микроскопе в масштабе от миллиметра до нанометра. При EBSD стационарный электронный луч взаимодействует с наклоненным кристаллическим образцом, и дифрагированные электроны образуют рисунок, который можно обнаружить с помощью флуоресцентного экрана. Картина дифракции характеризует кристаллическую структуру и ориентацию в точке (или объеме), где электронный луч взаимодействует с образцом. Следовательно, дифракционную картину можно использовать для определения ориентации кристаллов, различения кристаллографически различных фаз, характеристики границ зерен и предоставления информации о локальном кристаллическом совершенстве.

2.4. Метод термогравиметрии

Измерения содержания кислорода в полученных образцах проводили методом термогравиметрического анализа по ГОСТ 33403–2015 [55] с использованием анализатора TG-92 Setaram.

Для термического анализа около 0,2 г порошка помещали в корундовую ванну, нагревали и выдерживали на воздухе при 1223 К в течение 2 ч. Затем образец медленно охлаждали до 423 К со скоростью 274 К/мин. Предполагается, что такая предварительная процедура обеспечивает полное удаление поверхностных адсорбатов и достижение равновесных значений содержания кислорода в оксидах в режиме охлаждения. Затем атмосферу переводили на Ar, разбавленный 5 об. % H₂, и нагревали образцы до 1223 К до полной потери кислорода. В результате образец был восстановлен до порошкообразной смеси, состоящих из простых оксидов и металлов. Соответствующая потеря веса использовалась для расчета общего содержания кислорода ($4\pm\delta$) в образцах после синтеза.

2.5. Пикнометрический метод анализа

Определение истинной плотности керамики проводили согласно ГОСТ 33453–2015 [56] на гелиевом пикнометре Micrometrics AccuPyc II 1340. Методы газовой пикнометрии (манометрические) основаны на замещении воздуха в измерительной камере объемом контролируемого материала и измерении изменения давления.

2.6. Дилатометрический метод анализа

Температуру спекания материала определяли методом дилатометрического анализа по ГОСТ 24409–80 [57] при помощи дилатометра Netzsch DIL 402 C.

Дилатометрический анализ заключается в определении изменений длины образцов при нагреве и охлаждении или при изотермической выдержке. С помощью дилатометрии изучают температурную зависимость линейного и объемного расширения веществ, аномалии при плавлении, кристаллизации и

стекловании, переходы одной кристаллической модификации в другую и конформационные переходы в твердых полимерах, их расплавах и пр.

2.7. Метод термобарической обработки оксидных порошков

Термобарическую обработку керамических образцов проводили в камере высокого давления «тороид» на прессе ДО-137А (рисунок 2.1) при давлении 2,5 ГПа в течение 5 мин при 1170 К.

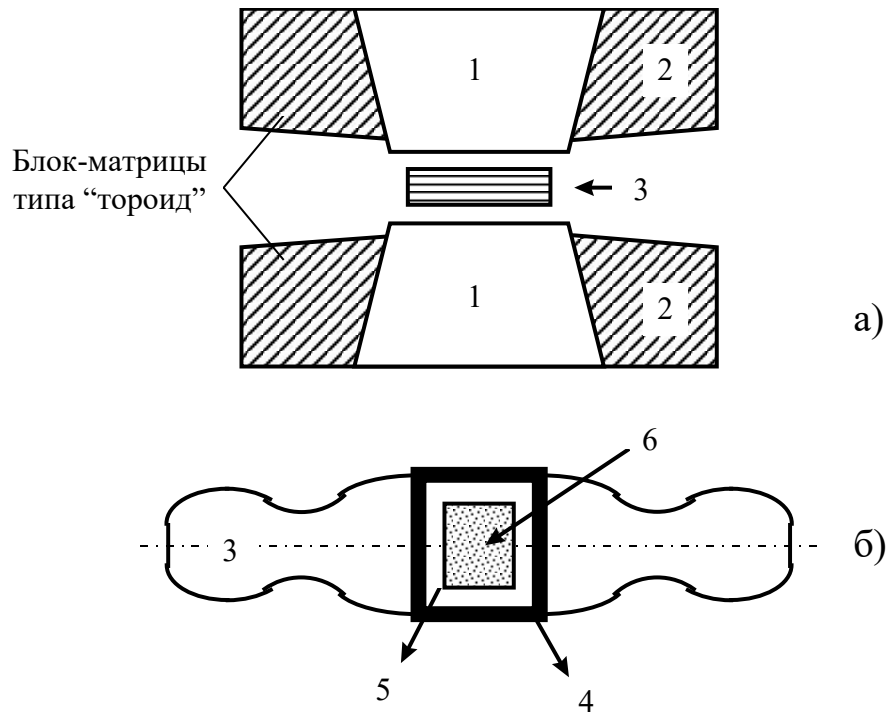


Рисунок 2.1 – Внешний вид гидравлического пресса ДО-137А

Методика эксперимента заключается в следующем: образец плотно запрессовывали в графитовый стаканчик, служащий нагревателем. Внутренние стенки нагревателя изолировали слоем фольги из платины (для предотвращения загрязнения образца углеродом) и помещали в контейнер из пиррофиллита. Этот минерал достаточно мягкий, легко поддается механической обработке и обладает хорошими теплоизоляционными свойствами. Контейнер с образцом помещали между блок-матрицами типа «тороид», изготовленными из карбида вольфрама. Передача давления на блок матрицы осуществлялась с помощью опорных плит, на которых для теплоотвода установлено водоохлаждающее

устройство. Устройство прессы позволяет производить нагрев исследуемого образца с помощью установленного на нем трансформатора тока [58].

Помещенный в контейнер образец подвергали сжатию между наковальнями прессы до необходимого значения давления, а потом начинали повышать температуру (рисунок 2.2).



а) ячейка; б) контейнер; 1 – поршни из твердого сплава (карбид вольфрама);
2 – стальные кольца поддержки; 3 – контейнер; 4 – графитовый нагреватель;
5 – изолирующая прокладка (платиновая фольга); 6 – образец

Рисунок 2.2 – Схематический разрез ячейки высокого давления
типа плоских наковален

После выдержки при заданной температуре образец, находящийся под давлением, подвергали закалке путем понижения температуры с помощью снятия питающей нагрузки с ячейки. После этого давление снимали и извлекали контейнер с образцом. Образец отделяли от платиновой фольги.

2.8. Метод импеданс спектроскопии

Для проведения измерения электрических параметров использовали универсальный импедансометр/диэлектрический спектрометр Solartron 1260 А в диапазоне частот от 1 Гц до $3 \cdot 10^7$ Гц и системы тестирования материалов Solartron ModuLab (включающей ячейки различной конструкции для измерений при высоких и низких температурах с различными электродами, высокотемпературной печью, криостатом, контроллерами, датчиками и др.). Электрические параметры измерялись с точностью до 0,1 % по группе программно выбранных точек с амплитудой сигнала возбуждения (из области линейности ВАХ) 50 мВ. С помощью ячейки ProboStat проводились измерения температуры в диапазоне от 290 до 650 К. Ячейку с образцом закрепляли в ней с помощью специального высокотемпературного держателя, используя 2-электродную схему подключения (материал электродов – платина) и помещали в высокотемпературную печь, входящую в состав указанной измерительной системы. Применен комплекс приборов, включающий цифровой контроллер и датчики температуры образца, входящие в комплект измерительной системы, для стабилизации температуры и обеспечения комплексного контроля термических исследований.

Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты оценивалась в интервале частот от 10^3 Гц до 10^6 Гц. Для проведения исследований электрических свойств в интервале температур 10–1000 К использовали автономные криостаты и оборудование Solartron ModuLab, позволяющее исследовать материалы при температурах до 1500 К в ячейках ProboStat. Измерения проведены с использованием метода импедансной спектроскопии в широком интервале частот переменного электрического поля, а также на постоянном токе.

Относительная комплексная диэлектрическая проницаемость, адмиттанс и тангенс угла потерь оценивались путем измерения импеданса $Z^* = Re Z + i Im Z$ по формулам:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{l}{S} \frac{1}{i\omega\varepsilon_0 Z^*(\omega)}, \quad (1)$$

$$Y^*(\omega) = \frac{1}{Z^*(\omega)}, \quad (2)$$

$$\operatorname{tg} \delta(\omega) = \frac{\operatorname{Im} \varepsilon}{\operatorname{Re} \varepsilon}, \quad (3)$$

где ω – круговая частота ($\omega = 2\pi f$, f – линейная частота электрического поля); ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; l и S – толщина образца и площадь поверхности, контактирующей с одним электродом соответственно.

Действительная и мнимая части комплексной проводимости оценивались по формулам:

$$\operatorname{Re} \sigma(\omega) = \frac{l}{S} \operatorname{Re} Y(\omega), \quad (4)$$

$$\operatorname{Im} \sigma(\omega) = \frac{l}{S} \operatorname{Im} Y(\omega). \quad (5)$$

Электропроводность образца оценивалась как действительная часть комплексной электропроводности

$$\sigma = \operatorname{Re} \sigma(\omega). \quad (6)$$

Действительная и мнимая части относительной комплексной диэлектрической проницаемости связаны с действительной и мнимой частями комплексной проводимости оценивались следующим образом:

$$\operatorname{Re} \varepsilon(\omega) = \operatorname{Re} \left(\frac{l}{S} \frac{1}{i\omega\varepsilon_0 Z^*(\omega)} \right) = \frac{\operatorname{Im} \sigma(\omega)}{\omega\varepsilon_0}, \quad (7)$$

$$\operatorname{Im} \varepsilon(\omega) = \operatorname{Im} \left(\frac{l}{S} \frac{1}{i\omega\varepsilon_0 Z^*(\omega)} \right) = \frac{\operatorname{Re} \sigma(\omega)}{\omega\varepsilon_0}. \quad (8)$$

Для расчета энергии активации электропроводности построены зависимости $\ln(\sigma dc)$ от величины $1000/T$ (где σdc – проводимость на постоянном токе). Значения σdc для каждой фиксированной температуры оценивались пу-

тем оценки проводимости σ по графикам $\sigma(f)$, построенным при этих фиксированных температурах при нулевой частоте.

2.9. Спектрофотометрический метод анализа

Спектры UV – Vis – NIR образцов регистрировали на спектрофотометре UV – 2600 (Shimadzu, Япония) с использованием BaSO₄ в качестве стандарта. Спектрофотометрия позволяет с хорошей точностью и чувствительностью определять практически все элементы, присутствующие в малых и следовых количествах в любом материале. Этот метод особенно полезен при определении ионов металлов в широком диапазоне концентраций в различных материалах.

2.10. Метод магнитометрии

Измерения методом магнитометрии проводились с использованием коммерческой платформы для измерения физических свойств PPMS-9 (Quantum Design) в диапазоне температур от 5 до 298 К и в диапазоне магнитных полей до 2 Т в двух режимах: охлаждение в магнитном поле (FC) и охлаждение в нулевом магнитном поле (ZFC).

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИКЕЛАТА ЛАНТАНА КАЛЬЦИЯ И ТИТАНАТА СТРОНЦИЯ

3.1 Получение и аттестация сложных оксидов на основе La_2NiO_4 и Sr_2TiO_4

Основой получения порошкообразных однофазных продуктов являются широко известные в настоящее время прекурсорные методы [59–64]. Для синтеза сложных оксидов использован метод пиролиза нитратно-органических композиций с добавлением 2-замещенного цитрата аммония в качестве органической добавки. На рисунке 3.1 представлена принципиальная схема получения сложных оксидов A_2BO_4 .



Рисунок 3.1 – Принципиальная схема получения порошков твердых растворов методом пиролиза нитратно-органических композиций

Применение органических компонентов в составе реакционной смеси обусловлено не только их функцией в качестве топлива. Они содержат хелатирующие агенты, которые предотвращают осаждение ионов металлов и сохраняют однородность между всеми компонентами, что помогает создавать прочные координационные связи и удерживать катионы металлов в однородном фиксированном положении во время процесса горения.

3.1.1. Синтез и аттестация твердых растворов $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Ti}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_4$ (Ln = La, Nd, Pr)

В качестве реагентов для синтеза сложных оксидов состава $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ (Ln = La, Nd, Pr) использовали нитраты лантана и стронция, тетраизопропилат титана и нитрат кобальта квалификации «ос. ч.».

Тетраизопропилат титана $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ ($\rho = 0,963 \text{ г/см}^3$) объемом $\sim 1 \text{ см}^3$ взвешивали в закрытом бюксе. К $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ добавляли 96% этанол в соотношении 1:3. Полученную смесь титровали азотной кислотой HNO_3 до полного растворения осадка.

Стехиометрическое количество $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в дистиллированной воде, Nd_2O_3 и Pr_6O_{12} в разбавленной (1:1) азотной кислоте. Полученные растворы смешивали и добавляли 2-замещенный цитрат аммония в качестве органического компонента. Полученную гомогенную смесь упаривали при 670 К до возгорания реакционной массы. Ультрадисперсный порошок, являющийся продуктом пиролиза, подвергали термообработке при 1220 К в течение 10 ч.

Превращение этих прекурсоров в конечный продукт протекает при более низких температурах по сравнению с твердофазным методом, что позволяет решить проблему получения нанодисперсных однофазных образцов, что важно для использования в изготовлении газоплотной керамики [65].

Дифрактограммы твердых растворов $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Ti}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_4$ (Ln=La, Nd, Pr), обработанных методом Ритвельда, представлены на рисунке 3.2.

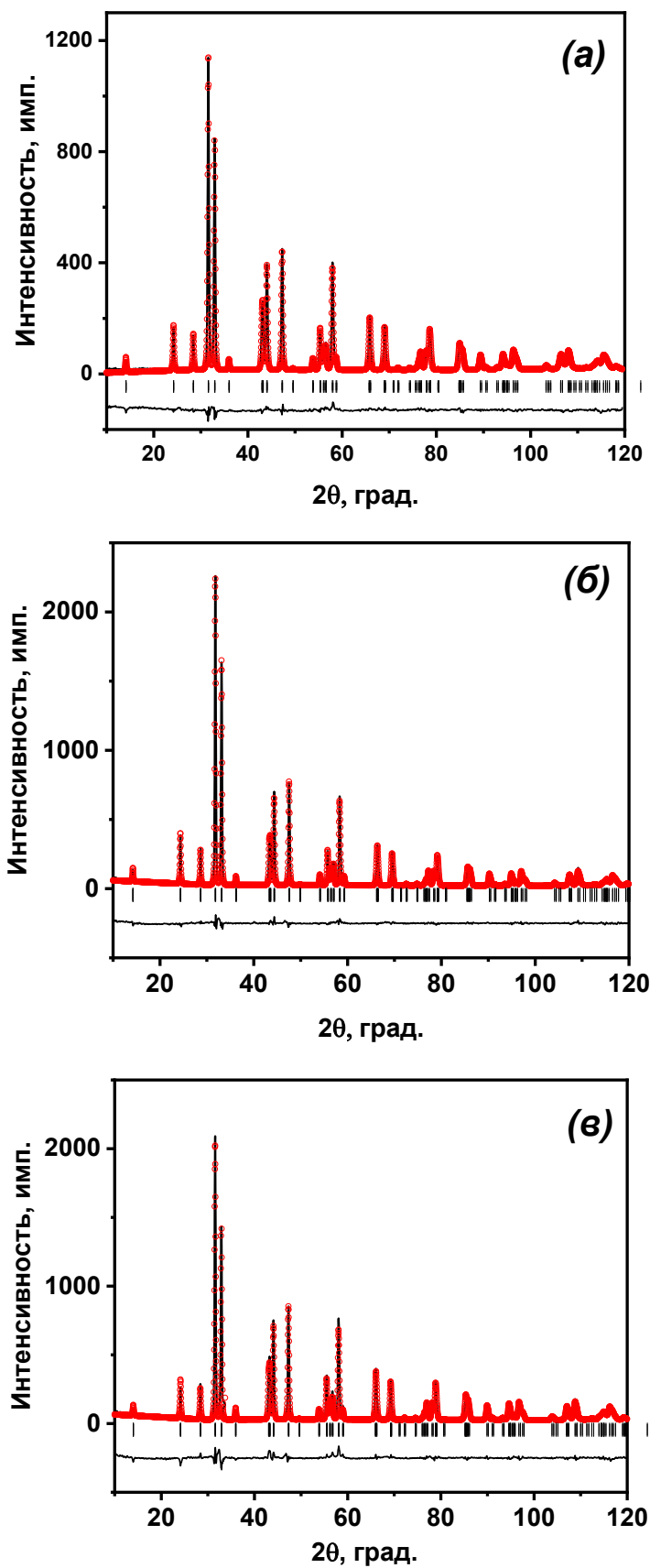


Рисунок 3.2 – Теоретическая, экспериментальная и разностная дифрактограммы сложных оксидов состава $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Ti}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (а), Pr (б), Nd (в))

По результатам РФА полученные сложные оксиды не имеют примесных фаз, что свидетельствует о завершении процесса фазообразования. В таблице 3.1 приведены кристаллохимические параметры полученных твердых растворов. Отличие параметров элементарной ячейки образцов коррелирует с атомными радиусами La^{3+} , Nd^{3+} и Pr^{3+} (1,032 Å, 0,983 Å и 0,99 Å соответственно), на которые был частично замещен Sr^{2+} .

Таблица 3.1 – Кристаллохимические характеристики сложных оксидов $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ (пр. гр. $I4/mmm$, Ln/Sr(1) (0, 0, z)(4e), Co/Ti (0, 0, 0) (2a), O(1) (0, 0,5, 0)(4c); O(2) (0, 0, z)(4e))

Ln	La	Nd	Pr
<i>Параметры элементарной ячейки, Å</i>			
$a = b$	3,8383(5)	3,8266(1)	3,8302(9)
c	12,5626(8)	12,4742(4)	12,4944(4)
$V, \text{Å}^3$	185,083(1)	182,660(1)	183,307(3)
<i>Координаты атомов</i>			
Ln (Sr)			
z	0,3584(8)	0,3579(8)	0,3573(4)
O1			
Заселенность	0,969(4)	1,033(5)	1,027(3)
O2			
z	0,1639(6)	0,1660(1)	0,1656(5)
Заселенность	0,987(4)	1,053(7)	1,001(2)
χ^2	1,26	0,451	0,895
<i>Rf - фактор</i>	5,62	3,19	5,42
<i>Межатомные расстояния, Å</i>			
Ln1/Sr1–O1 (×4)	2,6163(9)	2,6075(2)	2,6163(8)
Ln2/Sr2–O2 (×4)	2,7282(8)	2,7223(8)	2,7237(7)
Ln2/Sr2–O2b (×1)	2,448(8)	2,395(8)	2,394(6)
Ti/Co–O1 (×4)	1,9191(6)	1,9133(1)	1,9151(4)
Ti/Co–O2 (×1)	2,055(4)	2,071(7)	2,070(6)

Кристаллическая структура исследуемых соединений представлена на рисунке 3.3 на примере $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$. Материал обладает тетрагональной элементарной ячейкой с пространственной группой $I4/mmm$ (№139). Атомы La и Sr расположены в антипризме, а Ti и Co в центре октаэдра. Такой тип структуры имеет также название «слоистые перовскиты» поскольку в кристаллической структуре проводящий слой, состоящий из октаэдров BO_6 , чередуется с изолирующим слоем - антипризмой AO_9 . Катионный состав материалов $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Ti}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) в соотношении элементов $\text{Ln} : \text{Sr} : \text{Co} : \text{Ti} = 4 : 8 : 3 : 3$ был подтвержден EDX анализом (рисунок 3.4).

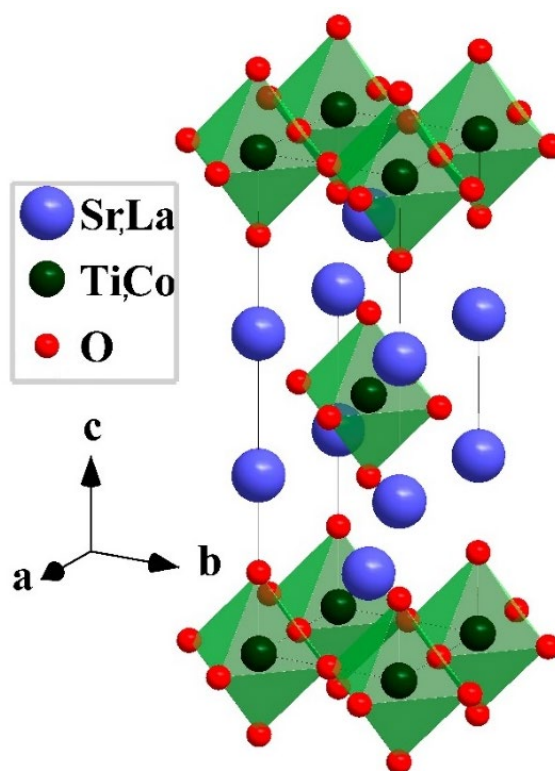
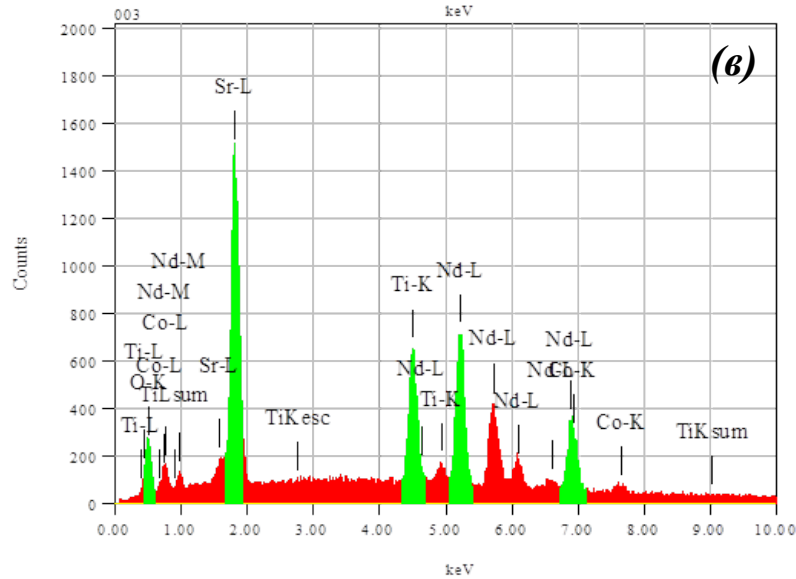
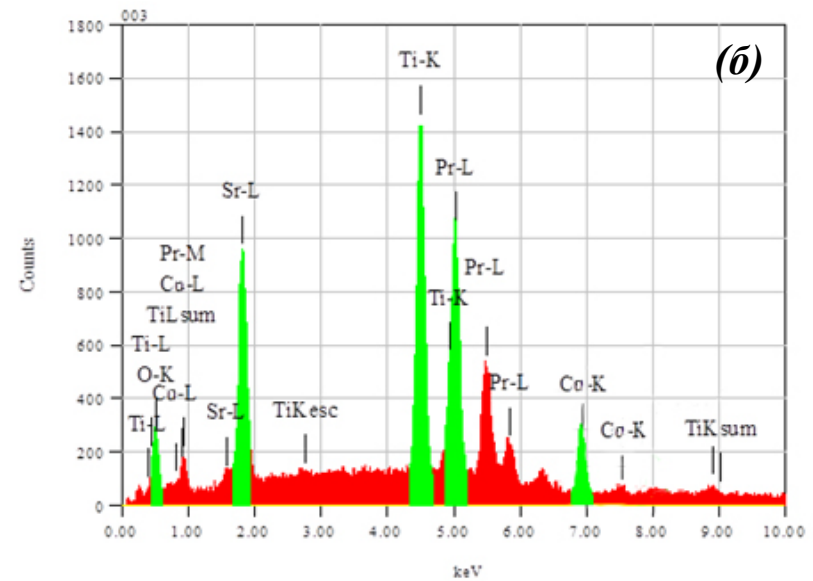
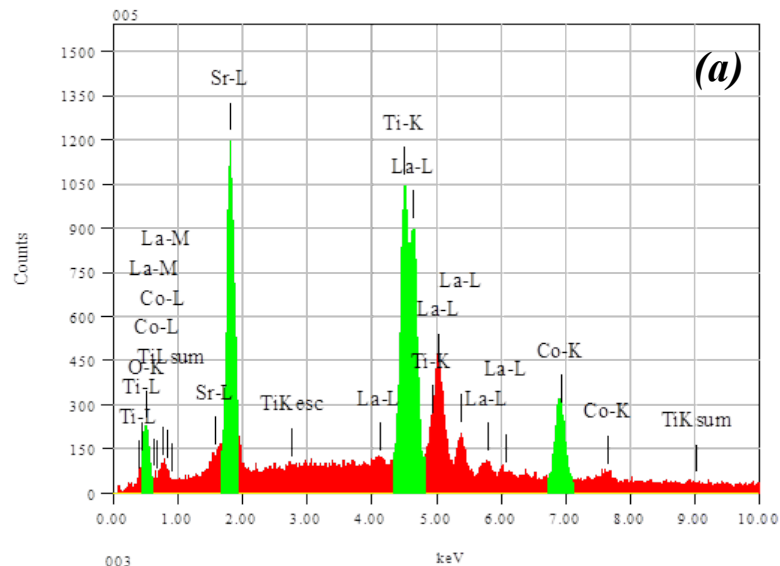


Рисунок 3.3 – Кристаллическая структура $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$. Атомы La и Sr представлены синим цветом, Ti и Co – зеленым, кислород – красным



Метод ZAF Безталонный количественный анализ								
Элемент	Содержание, %		Элемент	Содержание, %		Элемент	Содержание, %	
	Мас.	Ат.		Мас.	Ат.		Мас.	Ат.
Ti	9,99	18,48	Ti	11,15	20,89	Ti	11,20	18,87
Co	13,42	20,17	Co	12,38	18,85	Co	12,99	17,67
Sr	33,54	33,90	Sr	31,51	32,28	Sr	31,41	35,99
La	43,05	27,45	Pr	44,96	27,98	Nd	44,40	27,47
Всего	100	100	Всего	100	100	Всего	100	100
(a)			(б)			(в)		

Рисунок 3.4 – EDX-спектры твердых растворов $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Ti}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (a), Pr (б), Nd (в))

3.1.2. Синтез и аттестация твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$)

В качестве исходных реагентов для синтеза твердых растворов на основе никелата лантана использовали нитрат лантана 6-водный ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), карбонат кальция (CaCO_3) и оксиды никеля, кобальта и меди (NiO , CoO и CuO соответственно) квалификации «ос.ч.». Оксиды растворяли в концентрированной азотной кислоте (HNO_3), а нитраты в дистиллированной воде. Растворы смешивали, и добавляли 1,5-кратный избыток органической составляющей (аммоний лимоннокислый двузамещенный). Полученный гомогенный раствор выпаривали при 670 К до возгорания реакционной массы. Термическую обработку полученного продукта пиролиза проводили на воздухе в два этапа: при 870 К в течение 5 ч для удаления из системы остаточных органических продуктов и при 1320 К в течение 8 ч для завершения процесса фазообразования.

Морфология частиц прекурсоров представлена на рисунке 3.5. После пиролиза нитратно органических композиций размер частиц составляет 10–20 нм. Термообработка при 870 К в атмосфере воздуха приводит к укрупнению частиц до 50–100 нм, а после обжига при 1320 К происходит увеличение размера частиц до 1,5–2 мкм.

Установлены концентрационные границы существования твердых растворов для системы $\text{La}_2\text{NiO}_4 - \text{LaCaNiO}_4 - \text{La}_2\text{CuO}_4$ (рисунок 3.6). На диаграмме отмечены полученные сложные оксиды, кристаллизующиеся в структурном типе K_2NiF_4 .

Выбор дальнейших объектов исследования обусловлен оценкой частотной зависимости диэлектрической проницаемости при температуре 260 К керамики на основе полученных твердых растворов (рисунок 3.7). Наилучшими характеристиками обладает керамика состава $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$).

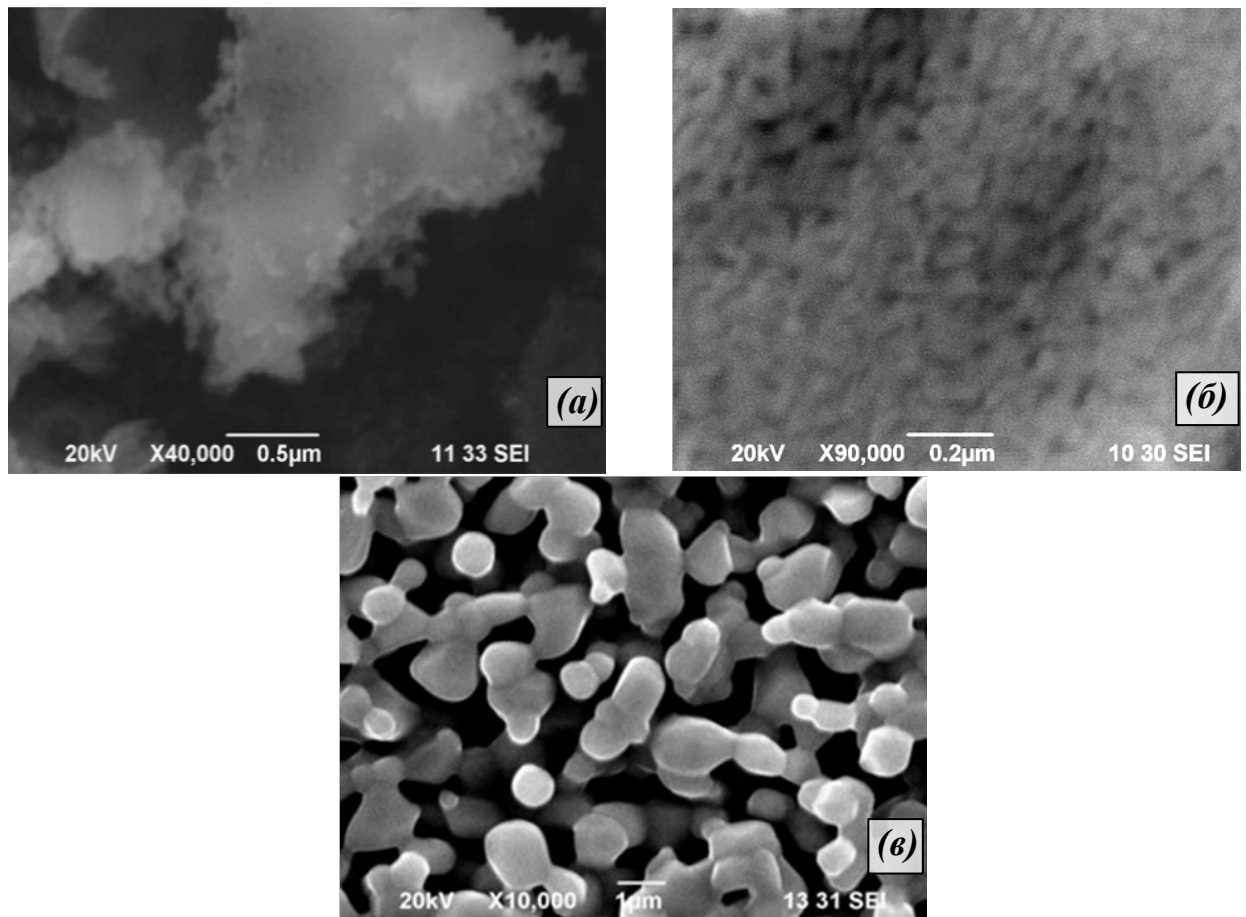


Рисунок 3.5 – Микрофотографии прекурсоров $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$, полученных после пиролиза реакционной массы (а), термообработанных при 870 К (б) и 1320 К (в)

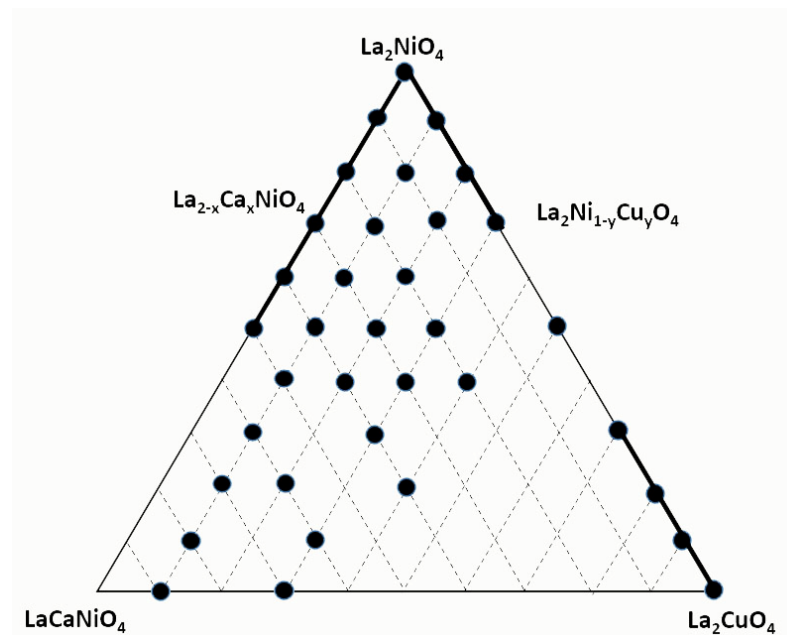


Рисунок 3.6 – Фазы $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ (•) со структурой K_2NiF_4 , полученные при 1320 К на воздухе

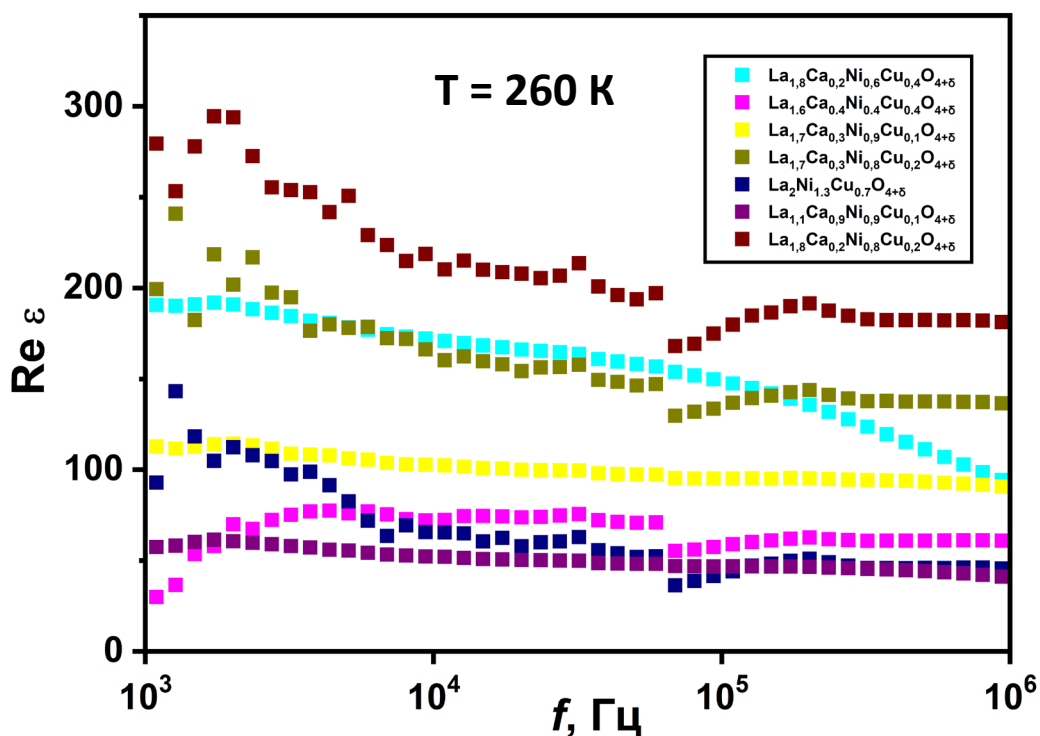
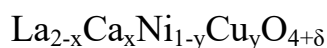


Рисунок 3.7 – Диэлектрическая проницаемость керамики



Состав полученных твердых растворов определяли, основываясь на результатах РФА (рисунок 3.8). Данные РФА для полученных образцов свидетельствуют об отсутствии посторонних примесей и образовании фаз Раддлсдена–Поппера с тетрагональной структурой и пространственной группой $I4/mmm$. Параметры элементарной ячейки приведены в таблице 3.2.

Увеличение объема элементарной ячейки образца, содержащего кобальт, вероятно связано с образованием дополнительного количества ионов Ni^{2+} (0,69 Å), радиус которых больше, чем у ионов Co^{3+} (0,61 Å) и Ni^{3+} (0,60 Å). Также изменение параметров элементарной ячейки материалов связано с искажением полиэдров AO_9 и BO_6 .

Положение атомов в элементарной ячейке и координационные полиэдры показаны на рисунке 3.9. Кислород в антипризме занимает три положения относительно La: O1, O2a и O2b, а в октаэдре два: O1 и апикальный O2b. На основании значений длин связей $\text{La}(\text{Ni}) - \text{O}$ определяются искажения полиэдров и элементарной ячейки в целом.

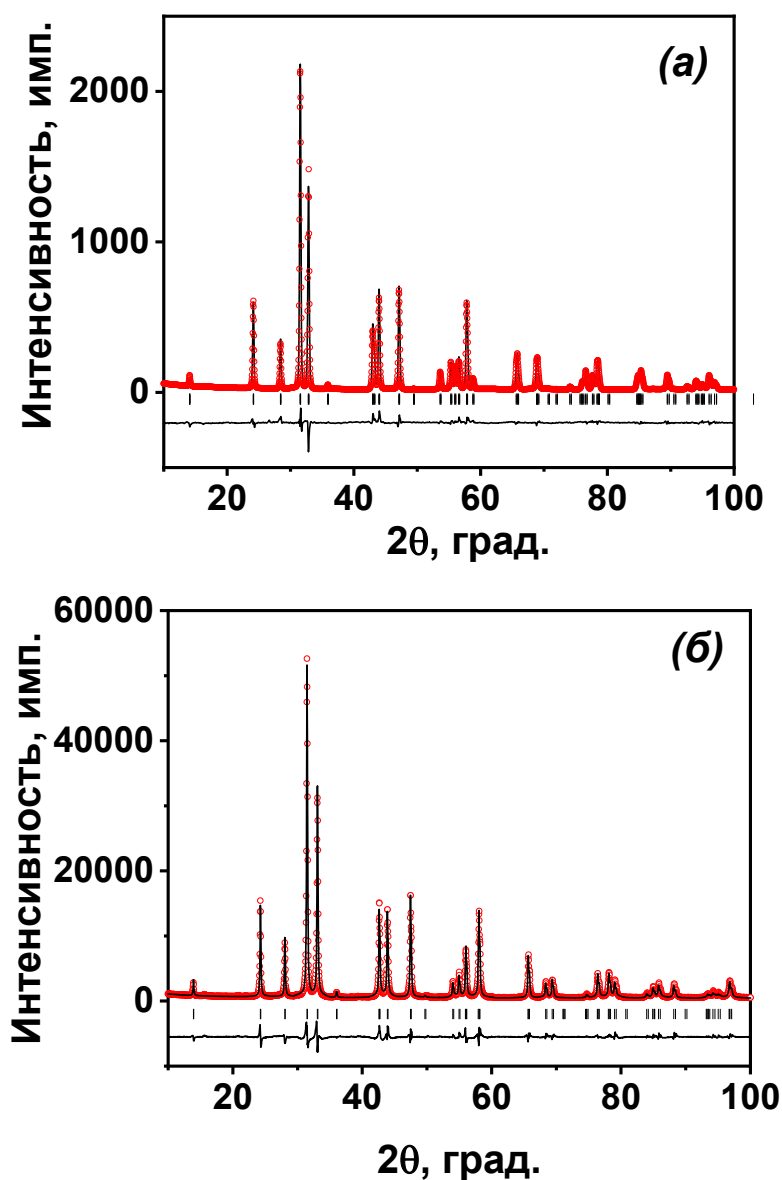


Рисунок 3.8 – Теоретическая, экспериментальная и разностная дифрактограммы сложных оксидов состава $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}$ (а), Cu (б))

Определение содержания кислорода в образцах $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}$) проводили методом термogrавиметрии. Результаты показаны на рисунке 3.10. Исследуемые сложные оксиды начинают терять кислород при 550 и 650 К для образцов, легированных медью и кобальтом соответственно. Ранее в литературе рассматривался механизм восстановления медьсодержащего никелата [66–68], где также наблюдались две стадии. Первый связан с образованием стехиометрической фазы. При более высоких температурах

происходит более глубокое восстановление с образованием металлов и простых оксидов

Таблица 3.2 – Кристаллохимические параметры оксидных материалов $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ (M = Co (I), Cu (II)) (пространственная группа $I4/mmm$, Ln/Ca (0, 0, z)(4e), Ni/M (0, 0, 0)(2a), O(1) (0, 0,5, 0)(4c); O(2) (0, 0, z)(4e))

<i>Материал</i>	I	II
<i>Параметры элементарной ячейки, Å</i>		
$a = b$	3,8552(6)	3,8257(4)
c	12,5546(3)	12,7156(1)
$V, \text{Å}^3$	186,591(4)	186,117(2)
<i>Координаты атомов</i>		
La (Ca)		
z	0,3611(8)	0,3621(4)
O1		
Заселенность	0,929(3)	0,993(8)
O2		
z	0,1740(7)	0,1757(8)
Заселенность	0,946(4)	1,018(6)
χ^2	0,781	0,785
<i>Межатомные расстояния, Å</i>		
Ni/M-O1(x4)	1,9276(8)	1,9128(6)
Ni/M-O2b(x2)	2,186(7)	2,234(4)
La/Ca-O1(x4)	2,5988(7)	2,5946(1)
La/Ca -O2a(x4)	2,7617(3)	2,7481(2)
La/Ca -O2b(x1)	2,348(6)	2,371(4)
t	3,98	3,40
GII	0,3909	0,5561

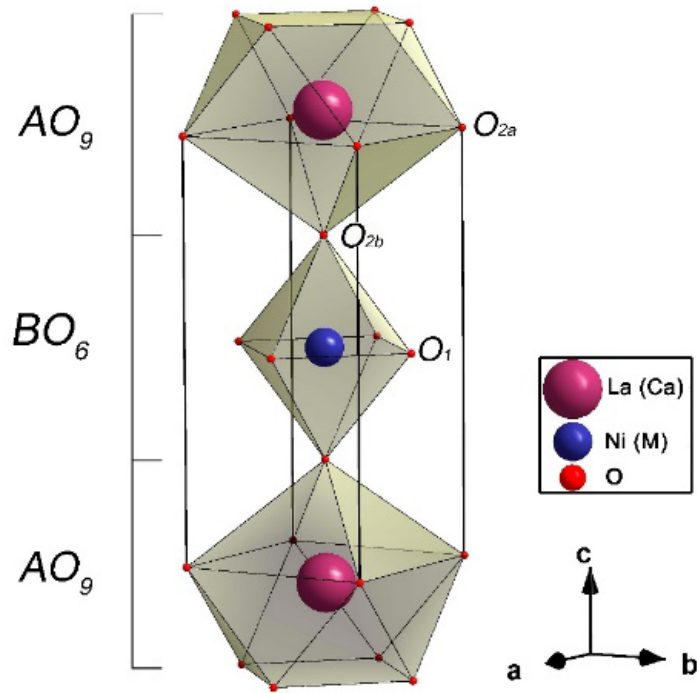


Рисунок 3.9 – Кристаллографическая модель элементарной ячейки сложного оксида $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$

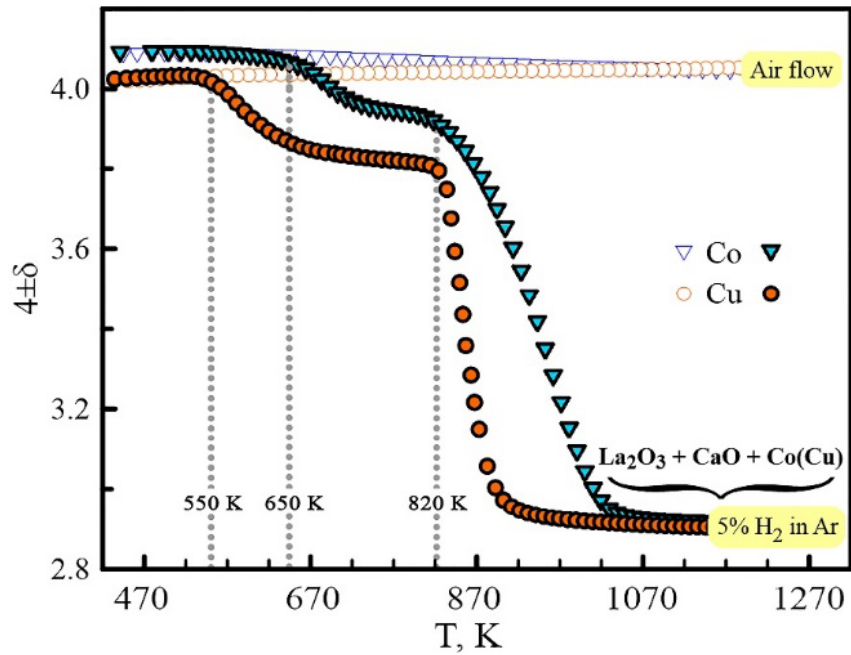


Рисунок 3.10 – Изменения содержания кислорода в $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ ($M = \text{Cu}, \text{Co}$), измеренные в потоке воздуха и Ar, разбавленном на 5 об.% H_2

Важным моментом является то, что исследуемые оксиды остаются стабильными в воздушной среде, где наблюдаются незначительные изменения содержания кислорода. В то же время кобальтсодержащий образец характеризуется повышением содержанием кислорода по сравнению с образцом, легированным медью, что может свидетельствовать об образовании более окисленных форм, таких как Co^{3+} .

3.2. Получение керамики из прекурсоров на основе слоистых перовскитоподобных оксидов A_2BO_4

Использование для синтеза прекурсоров метода пиролиза нитратно-органических композиций был обусловлен необходимостью получения порошков в нанодисперсном состоянии. При формировании керамических образцов этап получения нанодисперсных однофазных порошков требуемого состава позволяет разделить два процесса, идущих параллельно при твердофазном синтезе – фазообразование и спекание. Нанодисперсность порошка уже готового состава обеспечивает получение плотных керамических образцов, для спекания которых требуется время и температура значительно меньше, чем при классическом твердофазном синтезе. Для получения керамики использовали два метода: термическую обработку прекурсора в атмосфере воздуха и ТБО (рисунок 3.11).

3.2.1. Получение керамики на основе $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Ti}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_4$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$)

Керамические образцы состава $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) получали однократной термообработкой прекурсора в муфельной печи Nabertherm в атмосфере воздуха при 1520 К в течение 8 ч.

На рисунке 3.12 представлена морфология поверхности керамических образцов, исследованная методом СЭМ. Несмотря на одинаковые условия

термообработки керамических образцов $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$), их морфология зависит от катиона замещающих редкоземельных элементов в положении А.

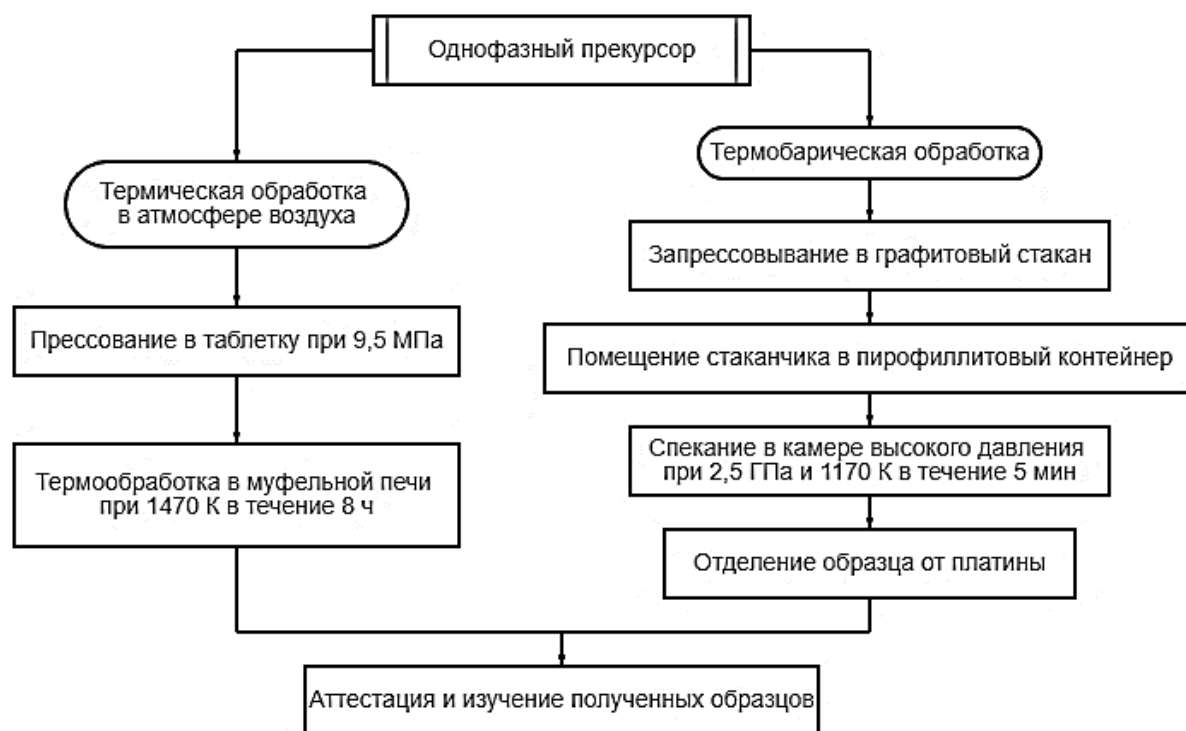


Рисунок 3.11 – Принципиальная схема получения керамики методом термообработки в атмосфере воздуха и ТБО

Микроструктура поверхности керамики $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ (рисунок 3.12(а)) и $\text{Pr}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ (рисунок 3.12(б)) представляют собой плотноупакованные зерна с признаками анизотропии формы без явной кристаллогеометрии границ и средним размером зерна $\sim 1,5$ мкм. На микрофотографии образца $\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ (рисунок 3.12(в)) наблюдаются зерна со средним размером $0,87$ мкм, которые образуют плохо спеченную поверхность (гранулированный керамический образец имеет сквозные поры). Полученные результаты позволили проследить корреляцию диэлектрических свойств полученных соединений от плотности образцов.

Рассчитана относительная плотность керамических образцов (d_R/d_P , где d_R – рентгеновская плотность, d_P – пикнометрическая плотность (рису-

нок 3.13). Полученное значение относительной плотности исследуемых образцов коррелирует с микроструктурой. Образец, содержащий Nd, имеет наименьшую относительную плотность 94,2%.

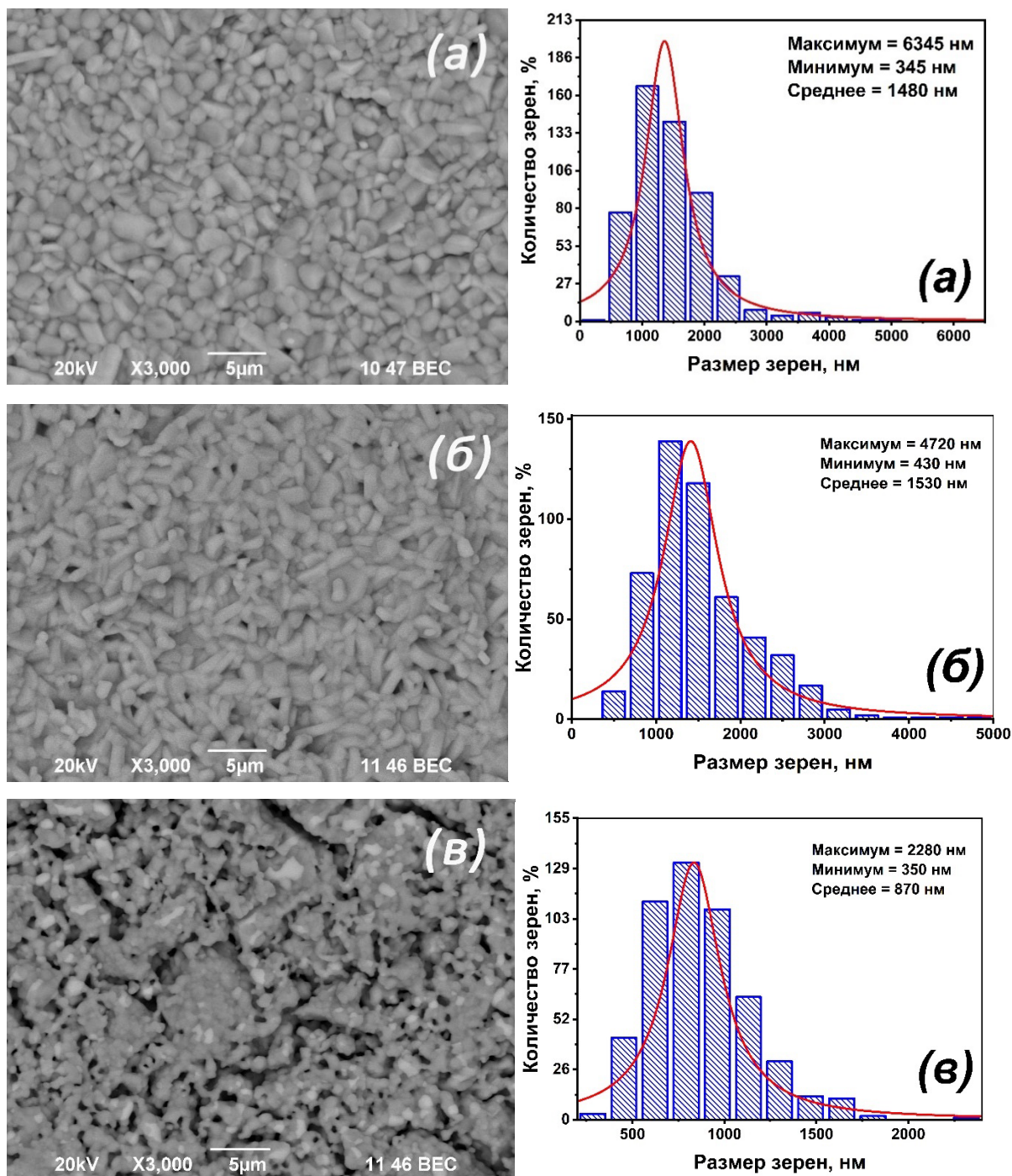


Рисунок 3.12 – Морфология поверхности керамических образцов состава $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ ($\text{Ln} =$ (а) La, (б) Pr, (в) Nd) (вставка – распределение кристаллитов по размерам)

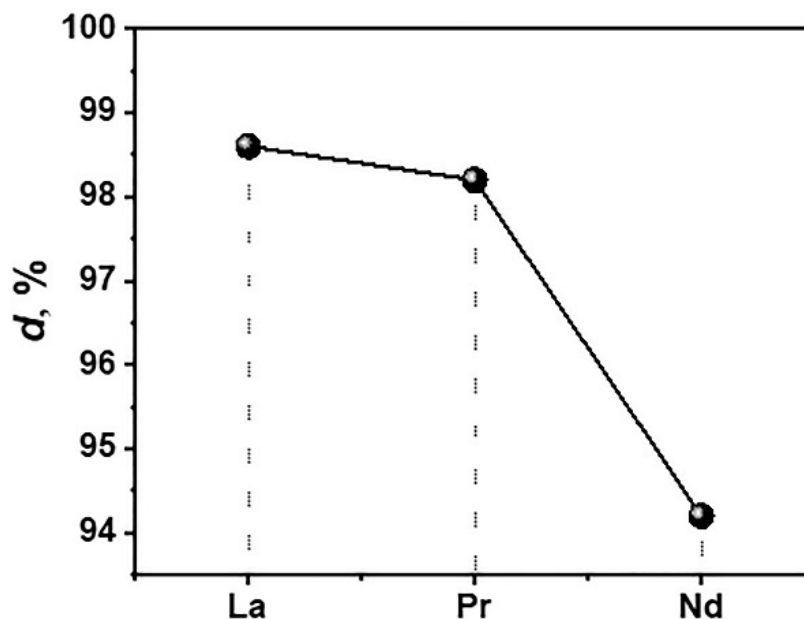


Рисунок 3.13 – Относительная плотность керамики
 $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ (Ln = La, Nd, Pr)

3.2.2. Получение керамики на основе $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ (M = Co, Cu)

Для определения влияния морфологии частиц на диэлектрические свойства, формирование керамики состава $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ (M = Co, Cu) проводили двумя способами: термической обработкой прекурсора в атмосфере воздуха и термобарической обработкой прекурсора.

3.2.2.1. Термическая обработка прекурсора в атмосфере воздуха

Для формирования керамических образцов полученный однофазный мелкодисперсный порошок черного цвета прессовали под давлением 9,5 МПа в таблетки диаметром 1 см и спекали при 1470 К в течение 8 ч. Выбор температуры спекания был обусловлен полученными данными дилатометрических исследований образцов (рисунок 3.14).

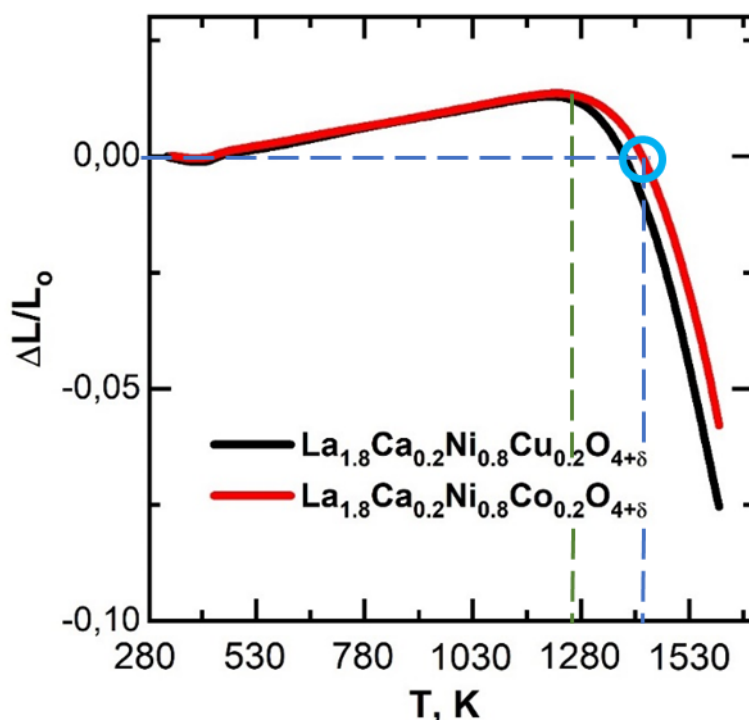


Рисунок 3.14 – Изменение относительной длины образца с температурой при спекании сложных оксидов $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$)

Исходный материал обладает одноступенчатой усадкой при спекании, поскольку изгиб на кривых спекания наблюдается только при температуре 1470 К.

На рисунке 3.15 приведены СЭМ изображения керамики, полученной после термической обработки образца при 1470 К. Распределение кристаллитов по размерам описывается логарифмическим нормальным законом распределения Гаусса и представлено в виде гистограммы.

Поверхность керамических образцов не имеет сквозных пор. Кристаллиты в обоих случаях имеют ярко выраженную анизотропию формы. Однако образец, содержащий Co (рисунок 3.15(а)), имеет более ограниченную пластинчатую форму по сравнению с образцом, содержащим Cu (рисунок 3.15(б)). В связи с этим гистограмма размера частиц (а) не имеет выраженного экстремума. Средний размер кристаллитов для обоих образцов составляет около 3 мкм.

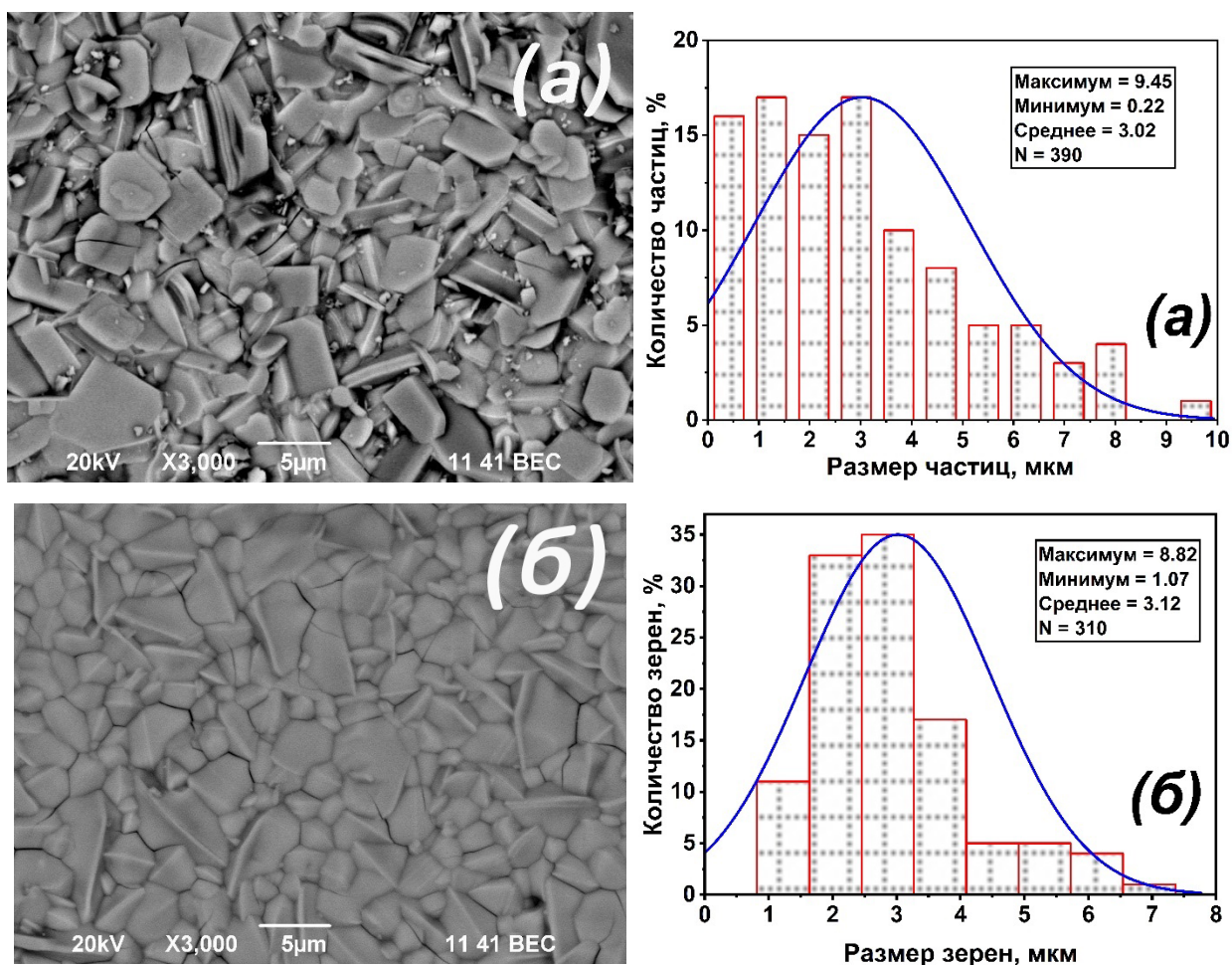
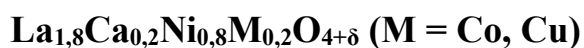


Рисунок 3.15 – Морфология поверхности керамики $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}$ (а), Cu (б)), полученных после термической обработки (на вставке показано распределение кристаллитов по размерам)

3.2.2.2. Термобарическая обработка сложных оксидов состава



Обработку полученных образцов проводили методом ТБО. Для аттестации полученного продукта использовали рентгенофазовый анализ. Для этой цели компактный образец тщательно перетирали и помещали в специальную кювету для рентгеновской съемки (рисунок 3.16).

В таблице 3.3 приведены условия термобарической обработки и пикнометрическая плотность исследуемых образцов в сравнении с керамикой, по-

лученной после спекания в атмосфере воздуха. Плотность керамических образцов после термобарической обработки увеличивается для образцов обоих составов.



Рисунок 3.16 – Пробоподготовка образцов $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ (M = Co, Cu) после ТБО для РФА

Таблица 3.3 – Условия термобарической обработки

№	Условия обработки	Пикнометрическая плотность, г/см ³	Рентгенографическая плотность, г/см ³	Относительная плотность, %
$\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_4$				
1	После термообработки в атмосфере воздуха	6,5772(2)	6,720(1)	97,87
2	P = 2,5 ГПа, T = 1170 К, τ = 5 мин (в Pt)	6,6344 (3)	6,745(4)	98,36
$\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$				
1	После термообработки в атмосфере воздуха	6,8590(7)	6,902(8)	99,37
2	P = 2,5 ГПа, T = 1170 К, τ = 5 мин (в Pt)	6,9115(7)	6,930(3)	99,73

Также после обработки прекурсоров одновременно температурой и давлением наблюдаются и существенные изменения в морфологии керамики (рисунок 3.17). Степень анизотропии формы зерен после ТБО существенно снизилась, по сравнению с керамикой, полученной после термообработки. Морфология кристаллитов изменяется, приобретая более ограниченную форму и размер частиц уменьшается для обоих образцов приблизительно в 2 раза (рисунок 3.17 (а)).

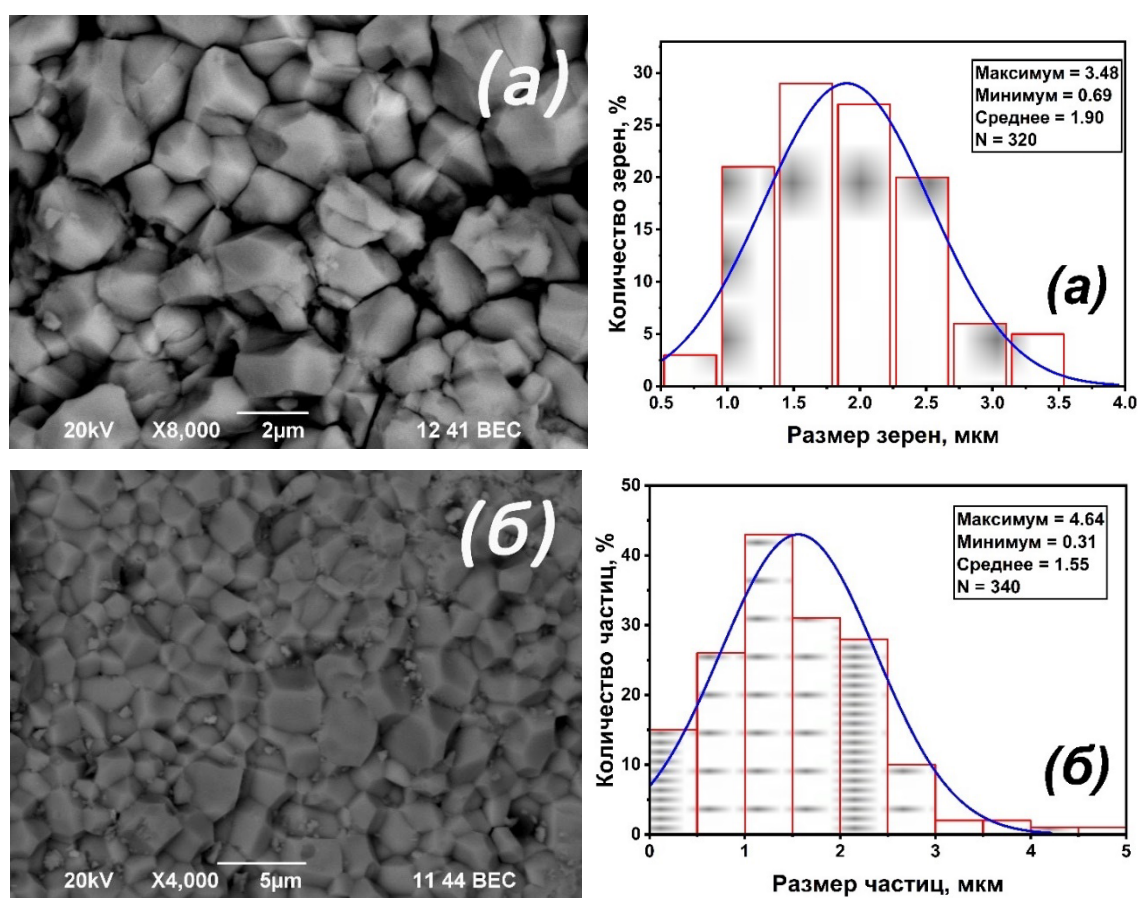


Рисунок 3.17 – Морфология поверхности керамики $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ (M = Co (а), Cu (б)), полученных после ТБО (справа показано распределение кристаллитов по размерам)

Влияние морфологии керамики после ТБО на диэлектрические свойства и закономерности изменения формы кристаллитов слабо изучены. В работе [69] воздействие ТБО на керамику состава $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ приводит к уве-

личению размера частиц и к отсутствию видимого изменения морфологии зерен, что не согласуется с результатами, полученными для исследуемых соединений $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$) (рисунок 3.17 (a) и (b) соответственно). Можно предположить, что изменение формы и размера кристаллитов после ТБО зависит от типа кристаллической решетки исследуемого соединения.

На рисунке 3.18 представлены дифрактограммы исследуемых соединений до и после термобарической обработки. Воздействие давления и температуры не приводит к появлению примесной фазы, о чем свидетельствует идентичная дифракционная картина до и после ТБО, что согласуется с данными, полученными на сканирующем электронном микроскопе в режиме BES.

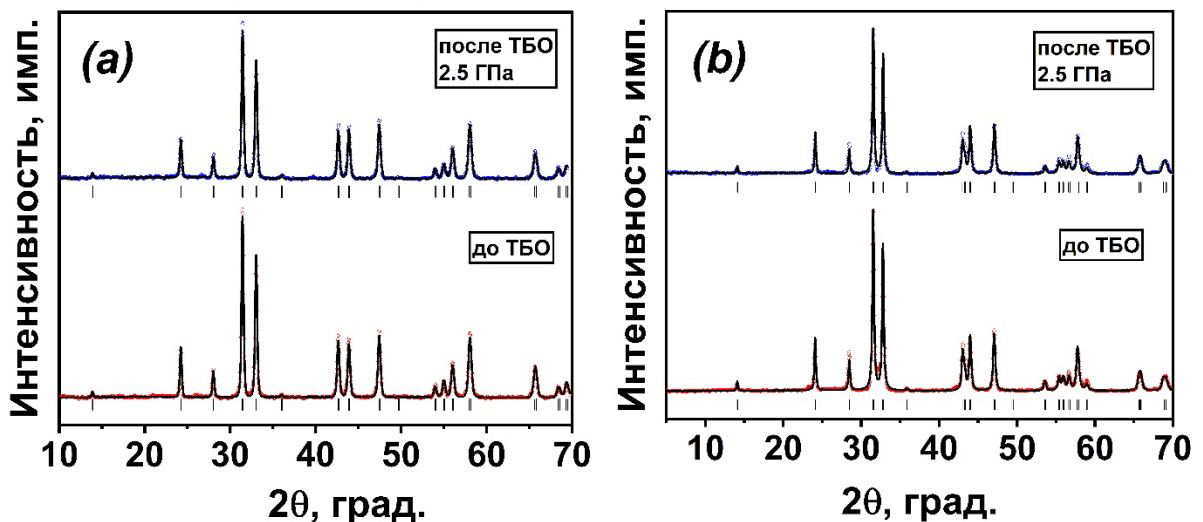


Рисунок 3.18 – Теоретическая и экспериментальная дифрактограммы $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ (a) и $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ (б), полученные до ТБО (после спекания в атмосфере воздуха) и после ТБО

Для определения искажения структуры материала после ТБО были рассчитаны параметры элементарной ячейки (таблица 3.4). Структура A_2VO_4 является слоистой с чередующимися проводящими и диэлектрическими слоями, поэтому симметрия координационных полиэдров оказывает существенное влияние на межслоевую поляризацию и, следовательно, на диэлектрические свойства [70, 71]. В связи с этим, для дальнейшего установления нали-

чия зависимости диэлектрических свойств от искажения координационных полиэдров были рассчитаны нормированные длины связей ($l_{\text{эксп}}/l_{\text{теор}}$) для образцов после термической обработки на воздухе и после ТБО (рисунок 3.19).

Таблица 3.4 – Кристаллохимические параметры $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ (M = Co (I'), Cu (II'')) (пр. гр. $I4/mmm$, Ln/Ca (0, 0, z)(4e), Ni/M (0, 0, 0)(2a), O(1) (0, 0,5, 0)(4c); O(2) (0, 0, z)(4e))

<i>Материал</i>	I' (2,5 ГПа)	II' (2,5 ГПа)
<i>Параметры элементарной ячейки, Å</i>		
$a = b$	3,8580(2)	3,8287(1)
c	12,5208(7)	12,7070(3)
$V, \text{Å}^3$	186,363(1)	186,273(2)
<i>Координаты атомов</i>		
La (Ca)		
z	0,3631(5)	0,3619(2)
O1		
Заселенность	0,902(8)	0,889(6)
O2		
z	0,1715(9)	0,1793(7)
Заселенность	1,086(7)	1,090(3)
χ^2	0,937	0,890
<i>Межатомные расстояния, Å</i>		
Ni/M-O1(x4)	1,9290(6)	1,9144(2)
Ni/M-O2b(x2)	2,147(3)	2,278(1)
La/Ca-O1(x4)	2,5806(2)	2,5970(7)
La/Ca - O2a(x4)	2,7622(6)	2,7583(3)
La/Ca - O2b(x1)	2,399(3)	2,320(7)
t	4,32	3,59
GII	0,8723	0,6720

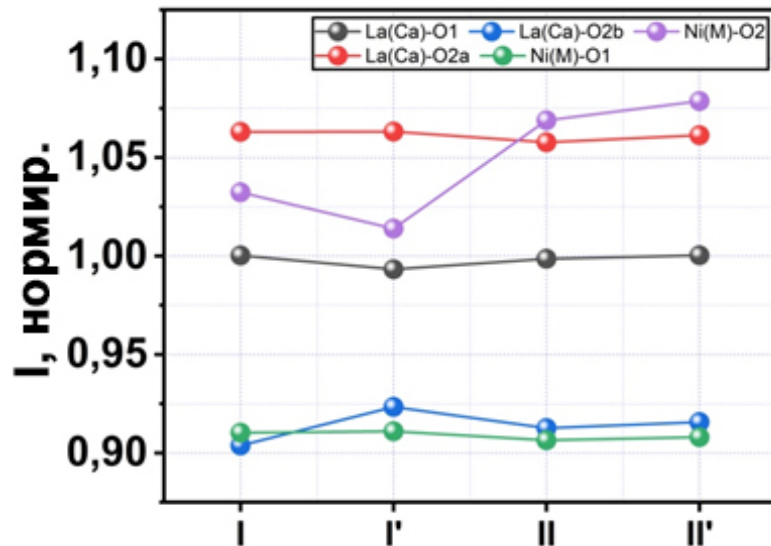


Рисунок 3.19 – Нормированные значения длин связей в координационных полиэдрах $(La,Ca)O_9$ и $(Ni,M)O_6$ соединений состава $La_{1,8}Ca_{0,2}Ni_{0,8}M_{0,2}O_{4+\delta}$ ($M = Co(I), Cu(II)$), где I' и II' – образцы после ТБО при $P = 2,5$ ГПа

Наблюдается сильное структурное искажение октаэдров BO_6 для обоих образцов после ТБО. Октаэдр $Ni(Co)O_6$ сжимается вдоль оси c и вытягивается вдоль a, b . Октаэдр $Ni(Cu)O_6$, напротив, вытягивается вдоль оси c . Согласно [49] наличие Ян-Теллеровских ионов в составе оксидов перовскитного типа обеспечивает наибольший отклик структурных искажений на термобарическое воздействие.

3.3. Получение и аттестация керамических пленок $La_{1,8}Ca_{0,2}Ni_{0,8}Cu_{0,2}O_{4+\delta}$

При разработке высокопроизводительных диэлектрических конденсаторов особое внимание уделено повышению их плотности энергии и эффективности хранения, что сделало бы их полезными для еще более широкого круга приложений. Среди различных диэлектрических материалов, изученных до сих пор, включая полимеры и стекла, а также объемную и пленочную керамику, диэлектрические керамические пленки, которые представляют особый интерес для миниатюрной силовой электроники и мобильных платформ, продемонстрировали наилучшие характеристики накопления энергии [72].

Поскольку, для практических приложений вызывает большой интерес пленочная керамика, то разработана методика получения диэлектрических керамических пленок на основе твердого раствора $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$.

Порошок $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ использовали для формирования методом каландрования плотных пластин с целью дальнейших исследований диэлектрических свойств. Данная методика заключается в прокатке пленок, содержащих соответствующий порошок, связку и пластификатор (рисунок 3.20).

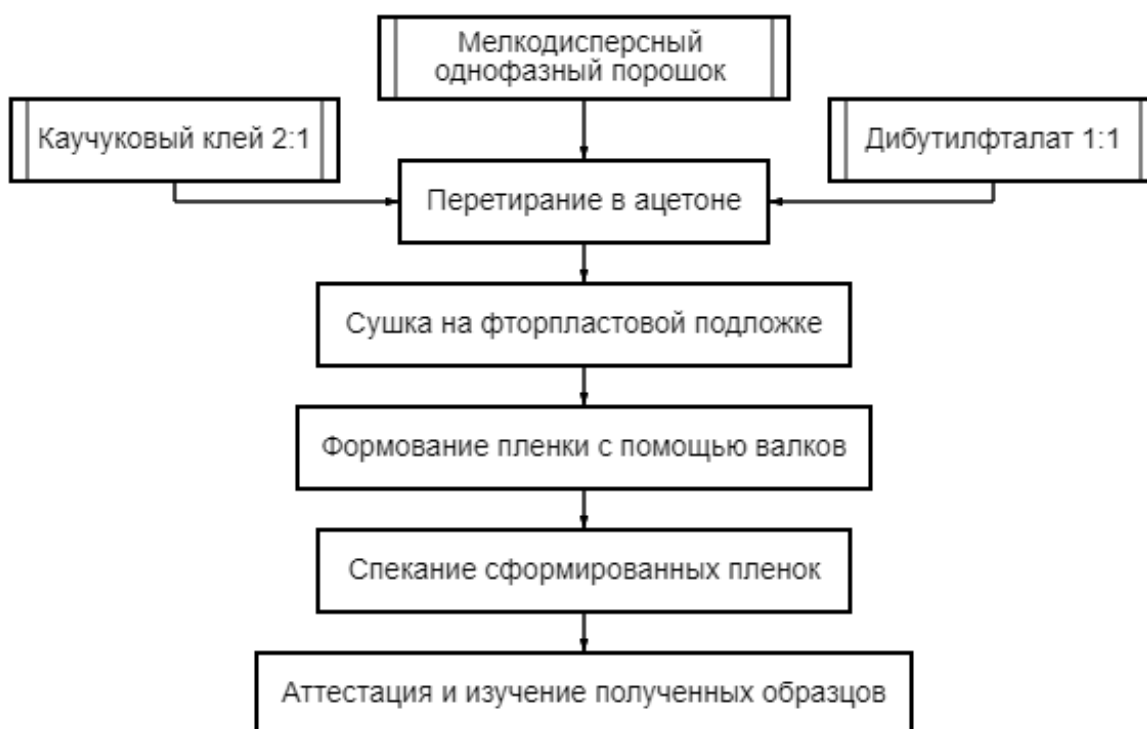


Рисунок 3.20 – Принципиальная схема получения пленок $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ методом каландрования

Метод позволяет достаточно легко контролировать толщину получаемых пленок при помощи изменения ширины зазора между валками. Мелкодисперсный порошок состава $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ перетирали в ацетоне с добавлением органической связки – каучукового клея (соотношение 2 : 1) и дибутилфталата (соотношение 1 : 1). Перемешанную суспензию разливали и высушивали на фторпластовой подложке в течение 10 мин. Затем из полу-

ченной массы формировали тонкую пленку путем прокатывания ее между валками с постепенным снижением зазора между ними с 1,0 до 0,3 мм. Спекание сформированных пластин толщиной (d) 150 мкм, 250 мкм и 350 мкм было многостадийным и включало медленное выжигание органического связующего путем нагрева до 1170 К (скорость нагрева 273 К/мин), нагрев до 1470 К со скоростью 273 К/мин, изотермическую выдержку при 1470 К в течение 5 ч, а также медленное охлаждение до комнатной температуры со скоростью 273 К/мин.

Морфология поверхности и счетное распределение кристаллитов по размерам в виде гистограммы представлены на рисунке 3.21, выражающей процент зерен с размерами, лежащими в этих интервалах. В таблице 3.5 приведены основные характеристики морфологии полученных пленок. Для пленки 250 мкм характерна ярко выраженная полидисперсность зерен.

Таблица 3.5 – Характеристики морфологии пленок $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$

d , мкм	Усадка после спекания, мкм	Тип дисперсности	Средний размер частиц, мкм	Структура керамической пленки
150	17±3	монодисперсное	4,76	Плотноспеченная
250	19±5	полидисперсное	12,63	Плотноспеченная
350	4±1	монодисперсное	3,67	Пористая

Для применения керамических материалов в качестве диэлектрических компонент электронных устройств, в частности в пленочных высокоемкостных конденсаторах, необходимо выполнение ряда требований, предъявляемых к материалам. Одними из важнейших требований являются высокая плотность керамики (отсутствие как магистральных, так и закрытых пор) и минимальная толщина диэлектрика. На данном этапе исследований наиболее подходящим керамическим изделием является пленка 133 мкм (рисунок 3.21 (а)).

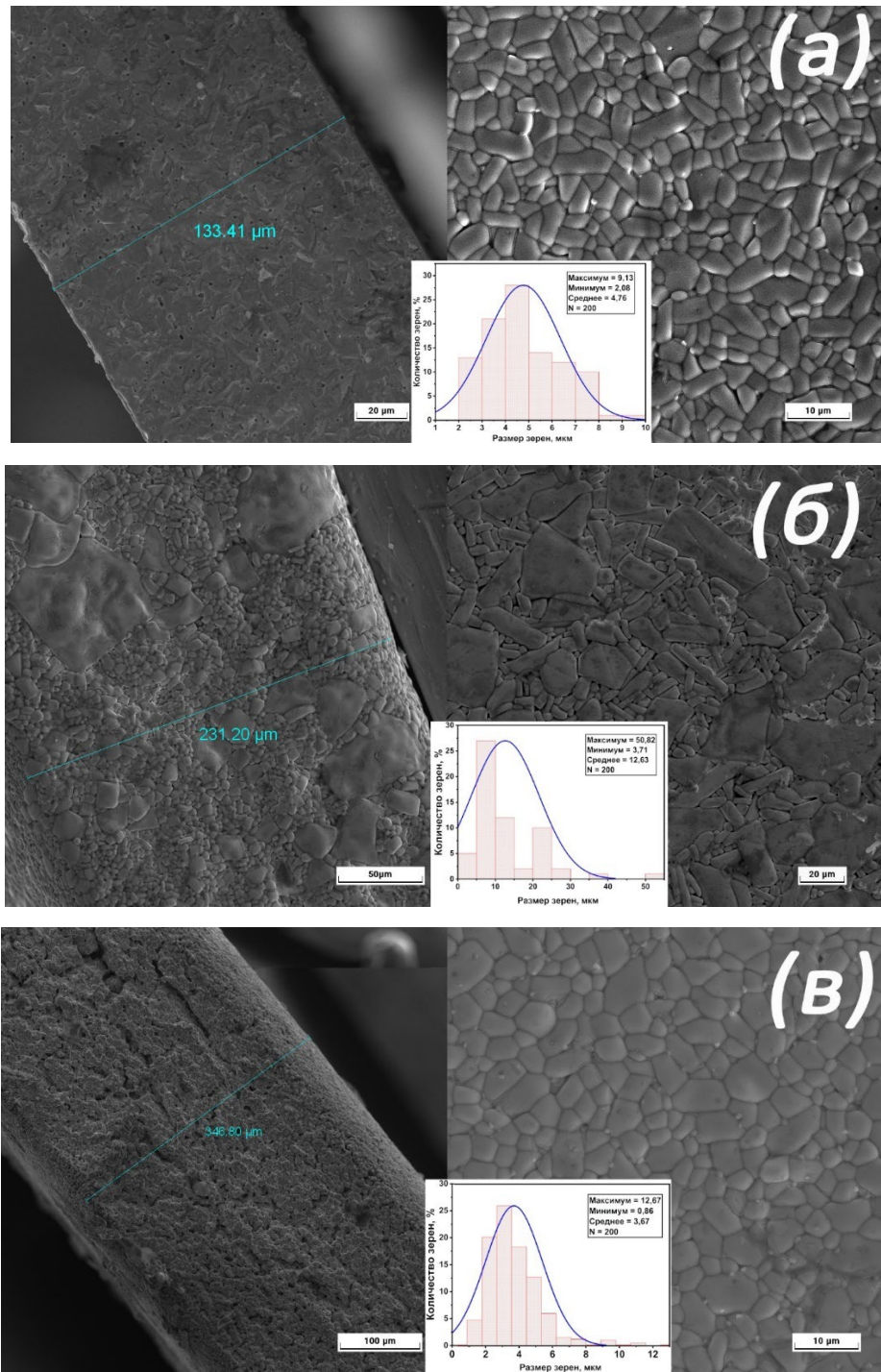


Рисунок 3.21 – Морфология поверхности керамических пленок $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ при толщине пластины после прокатки 150 (а), 250 (б) и 350 мкм (в)

Дифрактограммы керамической пленки ($d = 150$ мкм) представлены на рисунке 3.22. Результаты РФА показывают, что образец является однофазным и кристаллизуется в пространственной группе $I4/mmm$. Дифрактограммы

пленок $d = 250$ мкм и 350 мкм имеют аналогичный профиль. Параметры элементарной ячейки керамических пленок приведены в таблице 3.6. Относительно параметров элементарной ячейки исходного образца (таблица 3.2) значения a , c и V для керамических пленок изменяются незначительно.

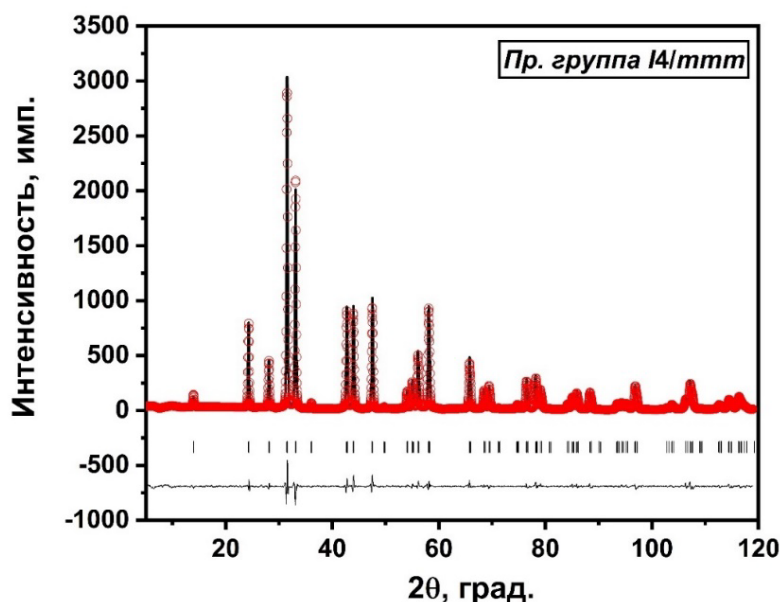


Рисунок 3.22 – Теоретическая, экспериментальная и разностная дифрактограммы керамической пленки $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$

Таблица 3.6 – Параметры элементарной ячейки керамических пленок $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ при различной толщине

Параметр	Толщина пластины, мкм		
	150	250	350
$a=b$ (Å)	3.8272(1)	3.8315(8)	3.8244(7)
c (Å)	12.702(3)	12.6735(6)	12.7160(3)
V (Å ³)	186.055(7)	186.060(1)	185.992(7)

Для определения ширины запрещенной зоны исследуемых образцов были проведены спектральные радиометрические измерения. UV-Vis-NIR спектры пленок $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ различной толщины представлена на рисунке 3.23.

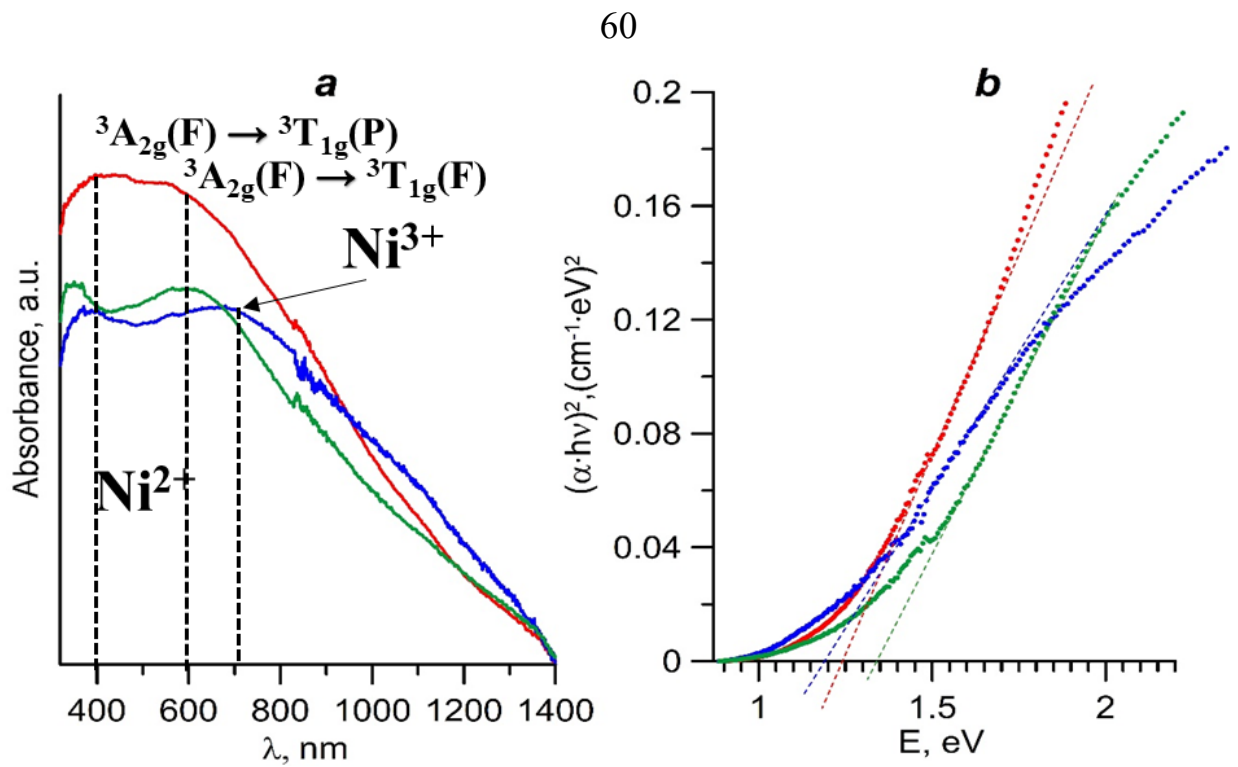


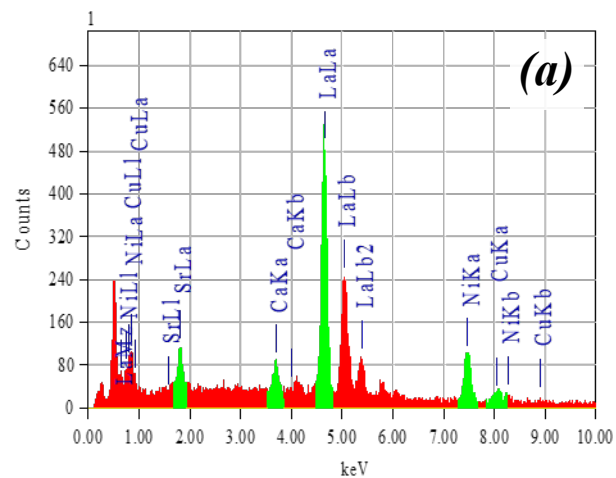
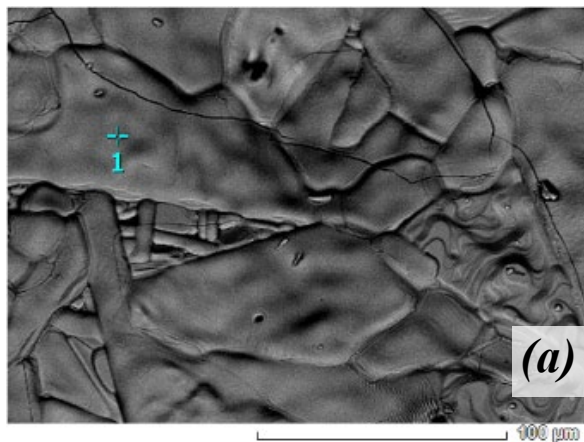
Рисунок 3.23 – Спектры UV-Vis-NIR (а) пленок $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ (150 мкм – красный, 250 мкм – синий, 350 мкм – зеленый) и оценка ширины запрещенной зоны E_g с использованием метода Тауца (б)

Полосы с максимумами при ~ 400 и ~ 600 нм относятся к d-d переходам из основного состояния ${}^3A_{2g}(F)$ иона Ni^{2+} в октаэдрическом окружении в возбужденные состояния ${}^3T_{1g}(P)$ и ${}^3T_{1g}(F)$, соответственно. Край полосы поглощения определяли методом Тауца по уравнению: $(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g)$, где α – коэффициент поглощения, $h\nu$ – энергия фотона, A – постоянная, не зависящая от частоты ν , E_g – энергия запрещенной зоны в оптическом диапазоне. Величину ширины запрещенной зоны определяли путем экстраполяции прямых участков полученных кривых на пересечение с осью абсцисс в длинноволновой части спектра. Оптические спектры были построены как $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ для оценки значения E_g . Ширина запрещенной зоны для 350 мкм составляет 1.35 эВ, для 250 мкм – 1.2 эВ, и для 150 мкм – 1.25 эВ. Сдвиг полосы с максимумом для 250 мкм связан с ростом концентрации Ni^{3+} , что обусловлено увеличением удельной поверхности полидисперсных зерен.

3.4. Получение и аттестация керамического композита (1-x)La_{1,8}Ca_{0,2}Ni_{0,8}Cu_{0,2}O_{4+δ}/(x)SrTiO₃ (x = 0,01; 0,03; 0,07)

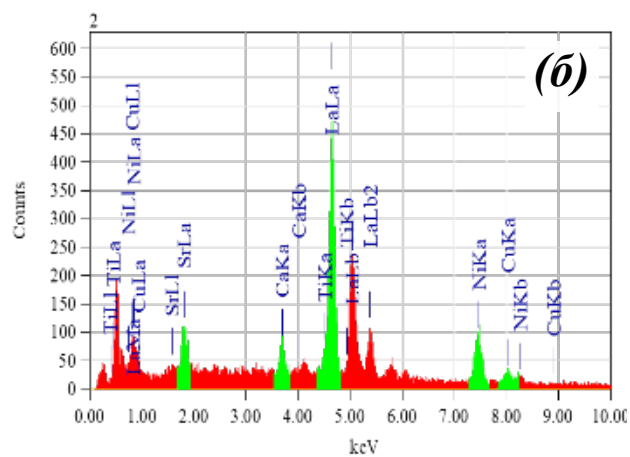
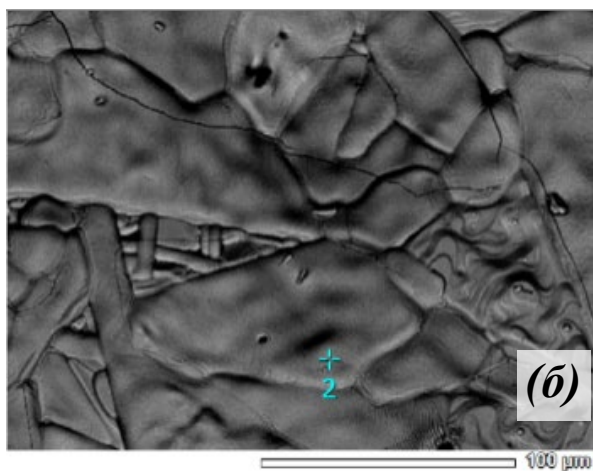
Керамические композиты являются многофункциональными материалами, компоненты которых обменно-связанны и могут быть использованы для устройств в микроэлектронике [73]. Для увеличения электрической прочности сегнетоэлектрических или антисегнетоэлектрических материалов в настоящее время разрабатываются композитные структуры на основе их смешения с линейными диэлектриками – материалами, обладающими малой ДП, но высокой электрической прочностью. Преимуществом такого подхода является возможность создания новых многокомпонентных материалов с недостижимыми ранее свойствами и возможность регулировать компонентный состав, размеры включений и диэлектрические свойства композитов в широких пределах [74]. В связи с вышеизложенным, получение керамических композитов на основе ранее исследованных соединений La_{1,8}Ca_{0,2}Ni_{0,8}Cu_{0,2}O_{4+δ} и Pr_{0,65}Sr_{1,35}Ti_{0,5}Co_{0,5}O₄ для изучения влияния морфологии и эффекта Максвелла – Вагнера на диэлектрические свойства являются актуальными.

Получение керамического композита проводили путем механического смешивания двух оксидных компонент La_{1,8}Ca_{0,2}Ni_{0,8}Cu_{0,2}O_{4+δ} и Pr_{0,65}Sr_{1,35}Ti_{0,5}Co_{0,5}O₄ с последующим прессованием при 9,5 МПа в таблетки диаметром 10 мм и термической обработкой при 1570 К в атмосфере воздуха. Методом энергодисперсионного анализа установлено, что при создании композитной структуры, обе компоненты которой имеют одинаковую кристаллическую решетку, происходит катионный обмен между кристаллическими решетками и образуются примесные фазы (рисунок 3.24), что затрудняет применение такого композита в дальнейшем.



Элемент	Содержание, %	
	Мас.	Ат.
Ca	2,1	5,4
Ni	14,9	26,6
Cu	3,1	5,1
Sr	5,6	6,7
La	74,4	56,2
Всего	100	100

(a)



Элемент	Содержание, %	
	Мас.	Ат.
Ca	1,9	5,1
Ti	0,9	2,0
Ni	14,0	24,7
Cu	3,7	6,0
Sr	6,1	7,2
La	55,0	55,0
Всего	100	100

(б)

Рисунок 3.24 – EDX анализ керамики $(1-x)\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_4$ / $(x)\text{Pr}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Ti}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_4$

Поэтому, в качестве второй компоненты композита вместо структуры A_2BO_4 был выбран перовскит ABO_3 ($SrTiO_3$). ДП $SrTiO_3$ при комнатной температуре составляет порядка 50 и является частотно независимой, а тангенс угла диэлектрических потерь имеет значение ~ 1 и немного снижается при высоких частотах ($10^8 - 10^9$ Гц) [75].

Синтез $SrTiO_3$ проводили методом пиролиза нитратно-органических композиций. Дифрактограмма полученного однофазного оксида представлена на рисунке 3.25.

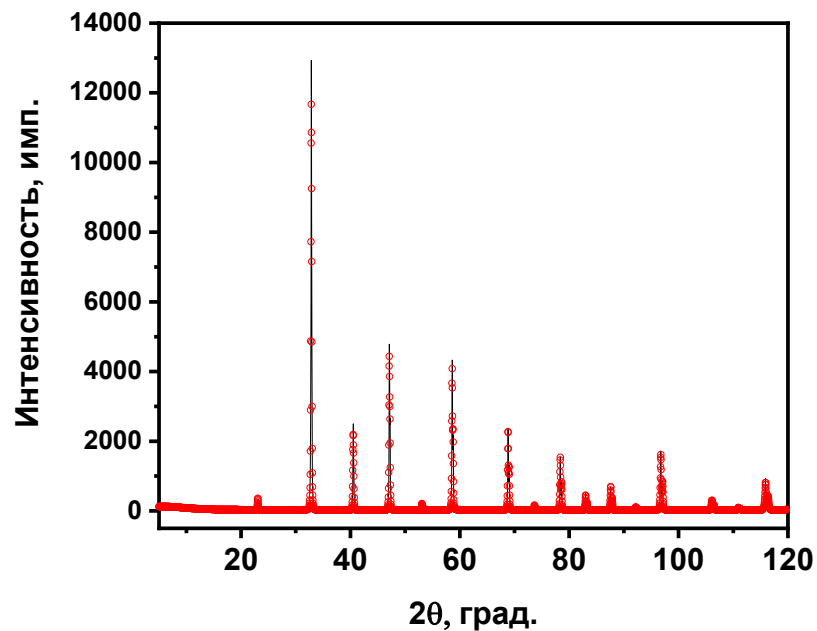


Рисунок 3.25 – Теоретическая и экспериментальная дифрактограммы оксидного материала состава $SrTiO_3$

Сложный оксид $SrTiO_3$ кристаллизуется в пространственной группе $R\bar{3}m$. Параметры элементарной ячейки $a = b = c = 3,8550(8)$ Å.

Получение керамического композита проводили путем механического смешивания двух оксидных компонент $La_{1,8}Ca_{0,2}Ni_{0,8}Cu_{0,2}O_{4+\delta}$ и $SrTiO_3$ (с концентрацией титаната стронция 1, 3 и 7 %) с последующим прессованием при 9,5 МПа в таблетки диаметром 10 мм и термической обработкой при 1570 К в

атмосфере воздуха. Принципиальная схема получения композита представлена на рисунке 3.26.



Рисунок 3.26 – Принципиальная схема получения керамического композита $(1-x)\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}/(x)\text{SrTiO}_3$ ($x = 0,01; 0,03; 0,07$)

Дифрактограммы керамических композитов представлены на рисунке 3.27. Установлено, что при концентрации SrTiO_3 7 % и более происходит перераспределение катионов с образованием примесных фаз.

Методом сканирующей электронной микроскопии исследована морфология полученных композитов (рисунок 3.28). При концентрации SrTiO_3 3% наблюдаются дендритные прорастания в матрице $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ и образование псевдоморфных зерен кубической формы. Природу такой дендритной морфологии связывают с эвтектоидным превращением (многофазная кристаллизация, диффузионное разделение расплава на две одновременно образующиеся кристаллические фазы) [76].

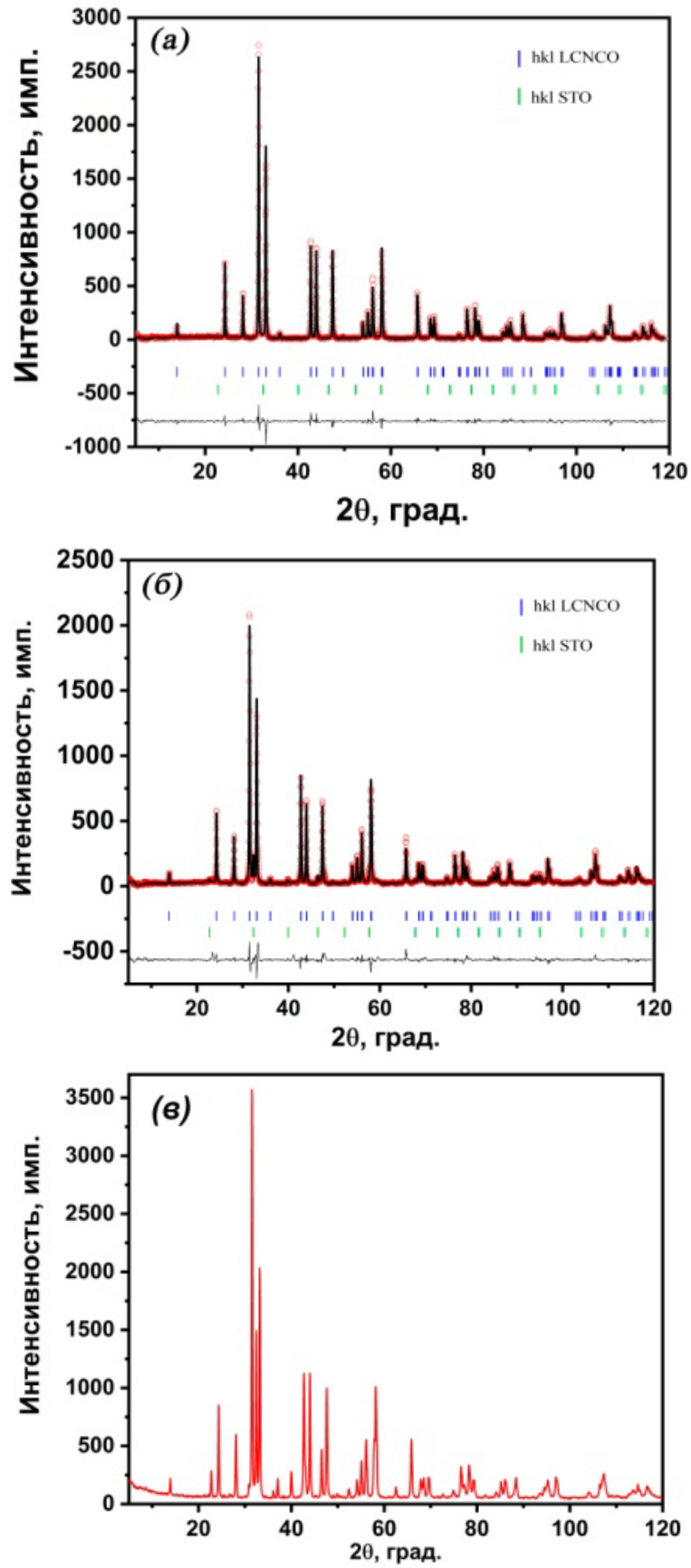


Рисунок 3.27 – Дифрактограммы керамического композита $(1-x)\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}/(x)\text{SrTiO}_3$ ($x = 0,01$ (а); $0,03$ (б); $0,07$ (в))

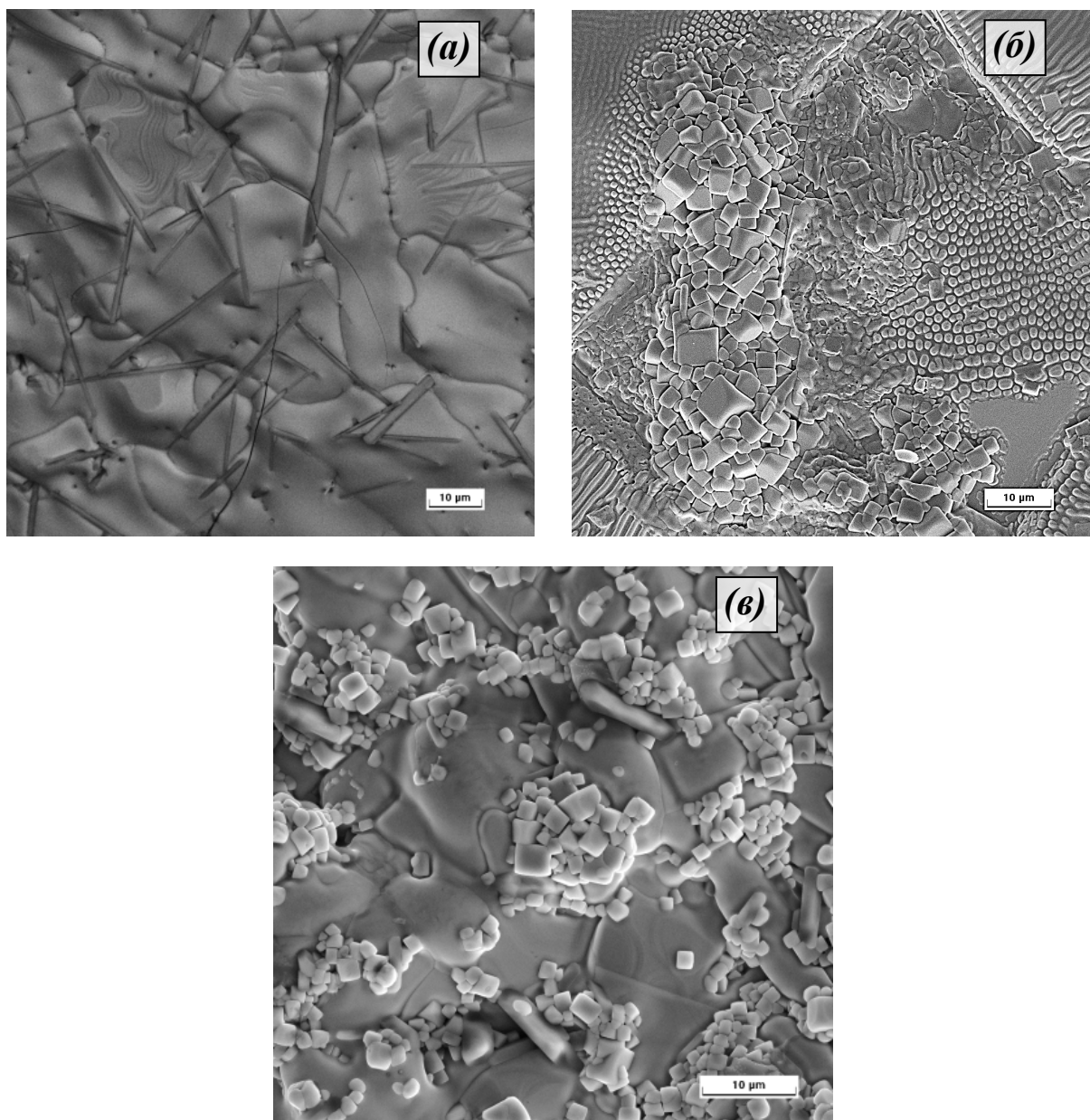


Рисунок 3.28 – Микрофотографии поверхности керамического композита $(1-x)\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}/(x)\text{SrTiO}_3$ ($x = 0,01$ (a); $0,03$ (б); $0,07$ (в))

Для анализа пространственного распределения ориентировок элементов в структуре композита $0,97\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}/0,03\text{SrTiO}_3$ был использован метод дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD метод) (рисунки 3.29, 3.30).

формы. Однако, возможно частичное перераспределение элементов между так называемой «матрицей» $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ и «кубами».

Для подтверждения элементного состава проведен EDX анализ композита (рисунок 3.31). По данным энергодисперсионного анализа в дендритной матрице наблюдается только элементы, соответствующие соединению $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$, тогда как зерна кубической формы содержат элементы обеих компонент композита, что согласуется с данными дифракции обратного рассеяния электронов. На основании полученных данных (EBSD и EDX) можно утверждать о формировании композитной структуры.

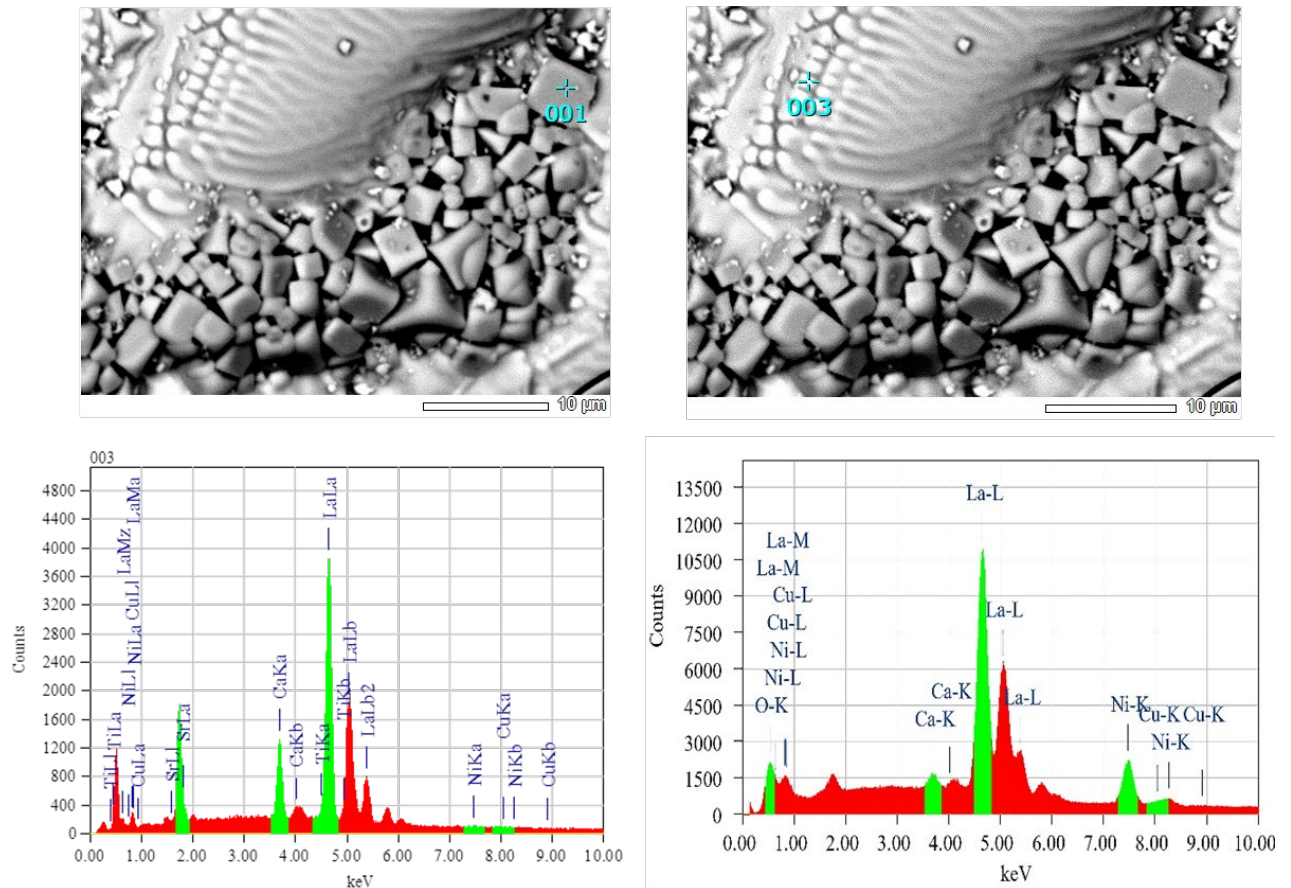


Рисунок 3.31 – EDX-спектры композита $0,97\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}/0,03\text{SrTiO}_3$

Выводы по главе 3

1. Использование метода пиролиза нитратно – органических композиций для получения сложных оксидов $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) и

$\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$) позволило снизить температуру (с 1570 до 1320 К) и время (с 36 до 8 ч) фазообразования.

2. ТБО керамики $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$) в сравнении с термической обработкой в атмосфере воздуха приводит к:

- снижению времени спекания керамики с 8 ч до 5 мин;
- снижению температуры спекания с 1470 до 1170 К;
- устранению анизотропии зерен;
- уменьшению размера зерен в 2 раза;
- устранению полидисперсности зерен керамики.

3. Методом каландрования получены плотные пленки с минимальной толщиной 150 мкм, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных материалов для производства слоистых конденсаторов.

4. Впервые получен композит $99,7\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}/0,03\text{SrTiO}_3$, морфология которого представляет собой дендритные прорастания в матрице $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ и псевдоморфные зерна кубической формы. Данная морфология ранее не была описана в научно – технической литературе, что представляет высокий интерес в дальнейшем изучении диэлектрических свойств композита.

ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ

4.1. Электрические свойства керамических образцов $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$). Влияние структурных искажений на диэлектрические свойства

Температурные зависимости электропроводности образцов представлены на рисунке 4.1. С повышением температуры в диапазоне 280–650 К значение проводимости увеличивается и при температурах выше 370 К не зависит от частоты электрического поля в диапазоне 10^2 – 10^6 Гц.

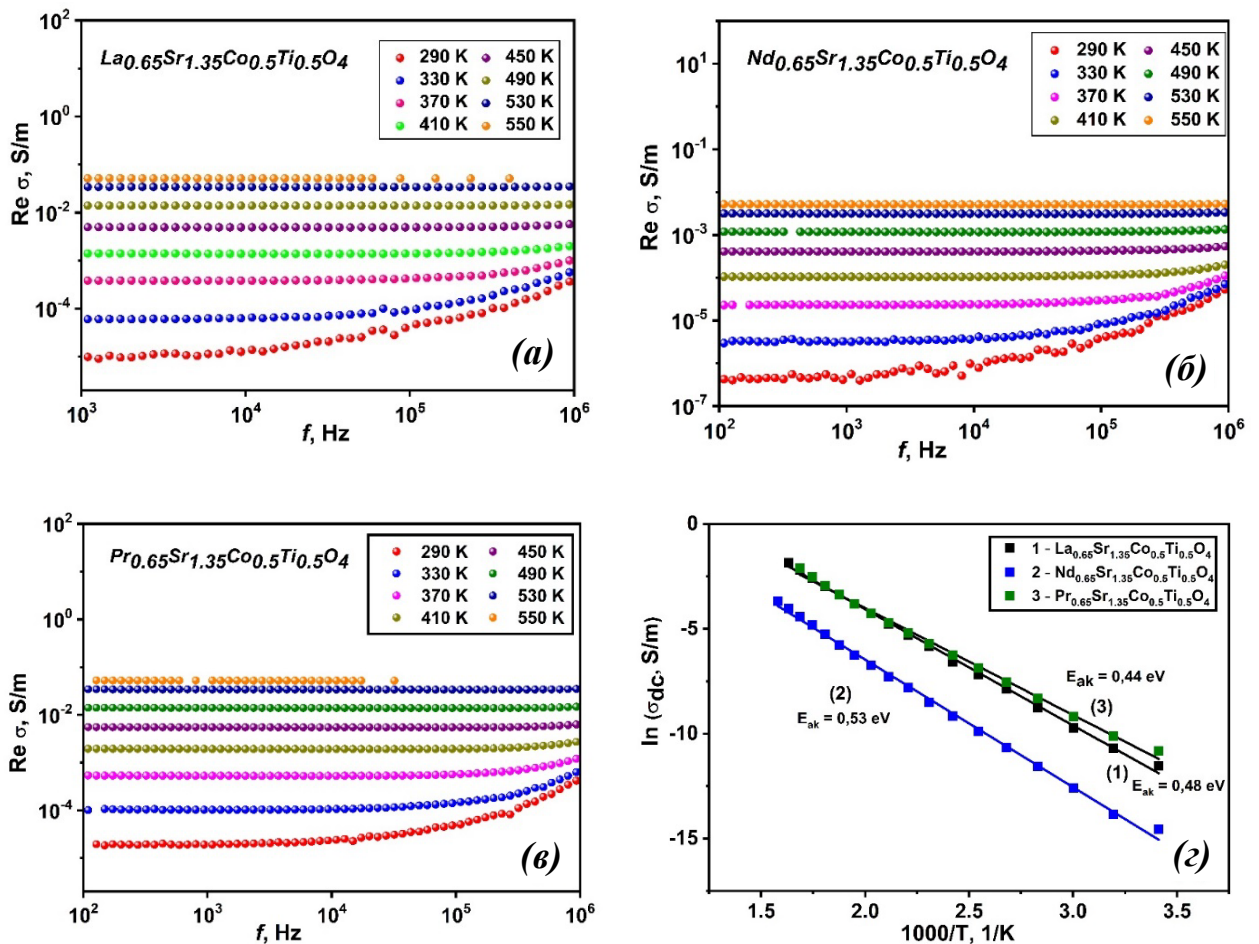


Рисунок 4.1 – Частотная зависимость электропроводности при различных температурах (а, б, в) и температурная зависимость постоянной электропроводности (г) для керамики $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$)

Для всех образцов характерна активационная зависимость проводимости. Энергии активации проводимости постоянного тока составляют 0,48 эВ, 0,53 эВ и 0,44 эВ для образцов $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$, $\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ и $\text{Pr}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ соответственно, которые близки к энергиям активации для других материалов со структурой типа K_2NiF_4 [1, 41].

На рисунке 4.2 представлены частотные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости ($\text{Re } \epsilon$) при различных температурах для керамики $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$). При температуре выше 500 К, в диапазоне частот от 10^5 Гц до 10^6 Гц, вклад самоиндукции ячейки в провода выше, чем вклад в электрические характеристики самого образца. Поэтому обсуждаем поведение диэлектрических параметров в широком диапазоне частот электрического поля при температурах, не превышающих 500 К. Численное значение действительной части комплексной диэлектрической проницаемости $\text{Re } \epsilon$ всех трех образцов слабо зависит от частоты в диапазоне от 10^3 Гц до 10^6 Гц, что согласуется с данными, описанными Венвен Ге и др. для керамики состава Sr_2TiO_4 ($\text{Re } \epsilon \sim 30$) [77].

Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь также напрямую связаны с анизотропией координационных полиэдров AO_9 и BO_6 [78]. Увеличение анизотропии полиэдра BO_6 приводит к увеличению диэлектрической проницаемости $\text{Re } \epsilon$, а уменьшение анизотропии AO_9 приводит к уменьшению тангенса δ [2, 79]. Для установления зависимости диэлектрических свойств от искажения координационных полиэдров нормировали длины связей ($l_{\text{эксп}}/l_{\text{теор}}$) на коэффициент толерантности Гольдшмидта $t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$, (где r_A , r_B и r_O – эффективные радиусы La_{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Sr^{2+} , Ti^{4+} , Co^{3+} и O^{2-} в соответствующей координации) рассчитаны для образцов $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) (рисунок 4.3).

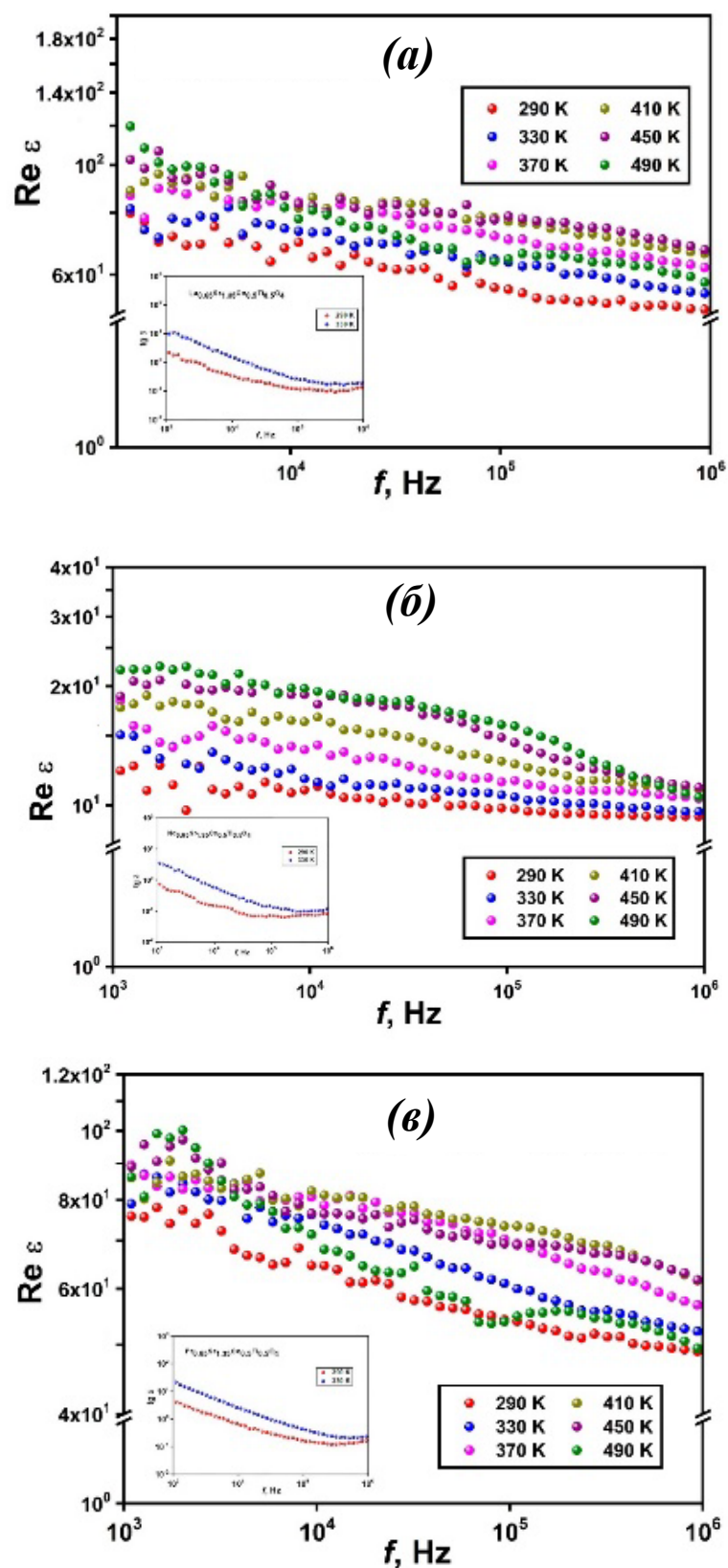


Рисунок 4.2 – Зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь (вставка) от частоты переменного тока при различных температурах для керамических образцов $\text{Ln}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (а), Nd (б), Pr (в))

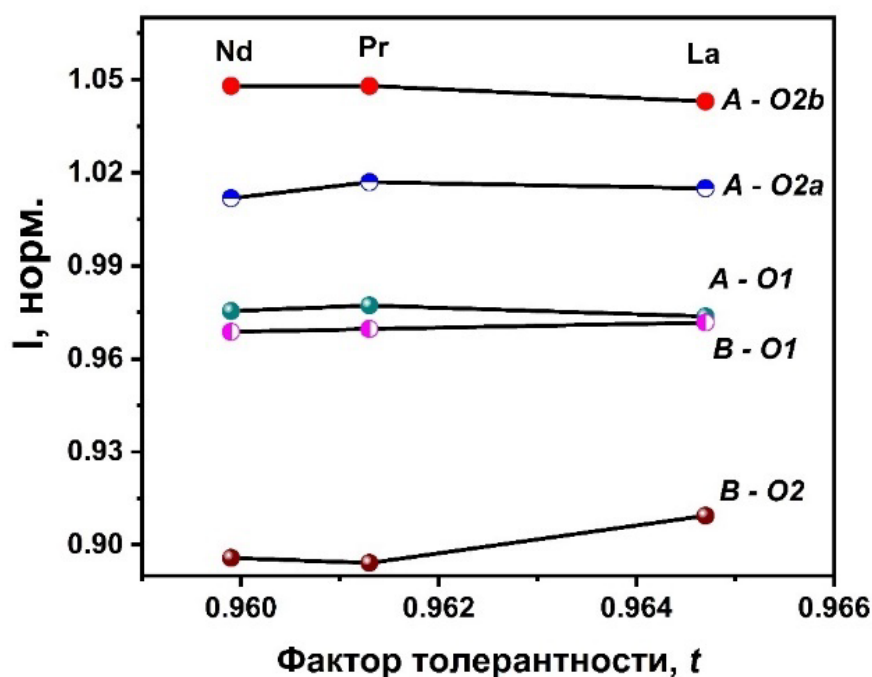
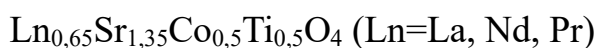
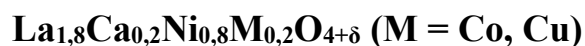


Рисунок 4.3 – Нормированные значения длин связей в координационных полиэдрах $(Ln, Sr)O_9$ и $(Co, Ti)O_6$ соединений состава



Известно, что в общем случае в перовскитоподобных оксидах сжимаемость связи А–О выше, чем у В–О [49, 80, 81]. Единственным исключением являются соединения с $B = Cu^{2+}$, которые имеют искажение Яна Теллера. Сравнение нормированных длин связей Ln–О в координационных полиэдрах LnO_9 ($Ln = La, Pr, Nd$) показывает, что наименьшее сжатие связи А–О2b в структуре наблюдается для образца, содержащего La. Этот образец, учитывая корреляцию диэлектрической проницаемости с анизотропией структуры, имеет более высокое значение $Re\epsilon$ по сравнению с образцом, содержащим Nd, что также согласуется со значениями плотности керамики (рисунок 3.12), поскольку образец с $Ln = Nd$ имеет наименьшую плотность.

4.3. Температурные зависимости электрических свойств керамики



Методом импеданс-спектроскопии исследованы температурные зависимости электрических свойств керамики при разных частотах переменного тока. Годографы импеданса (рисунки 4.4 и 4.5) представляют собой дуги полуокружностей (точки пересечения дуг с осью $\text{Re}Z$ соответствуют сопротивлению границ зерен), радиусы которых монотонно уменьшаются с ростом температуры, что свидетельствует об уменьшении электрического сопротивления границ зерен.

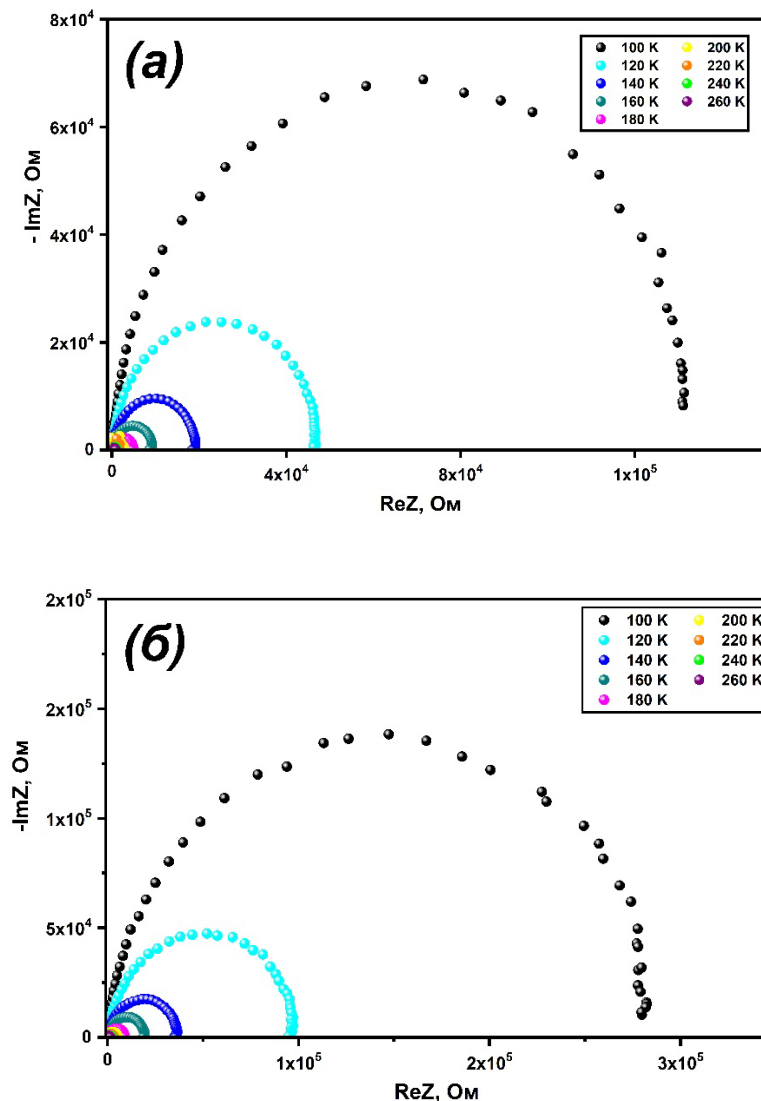


Рисунок 4.4 – Спектры импеданса ячеек с образцами соединений $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ после термической (а) и после ТБО (б)

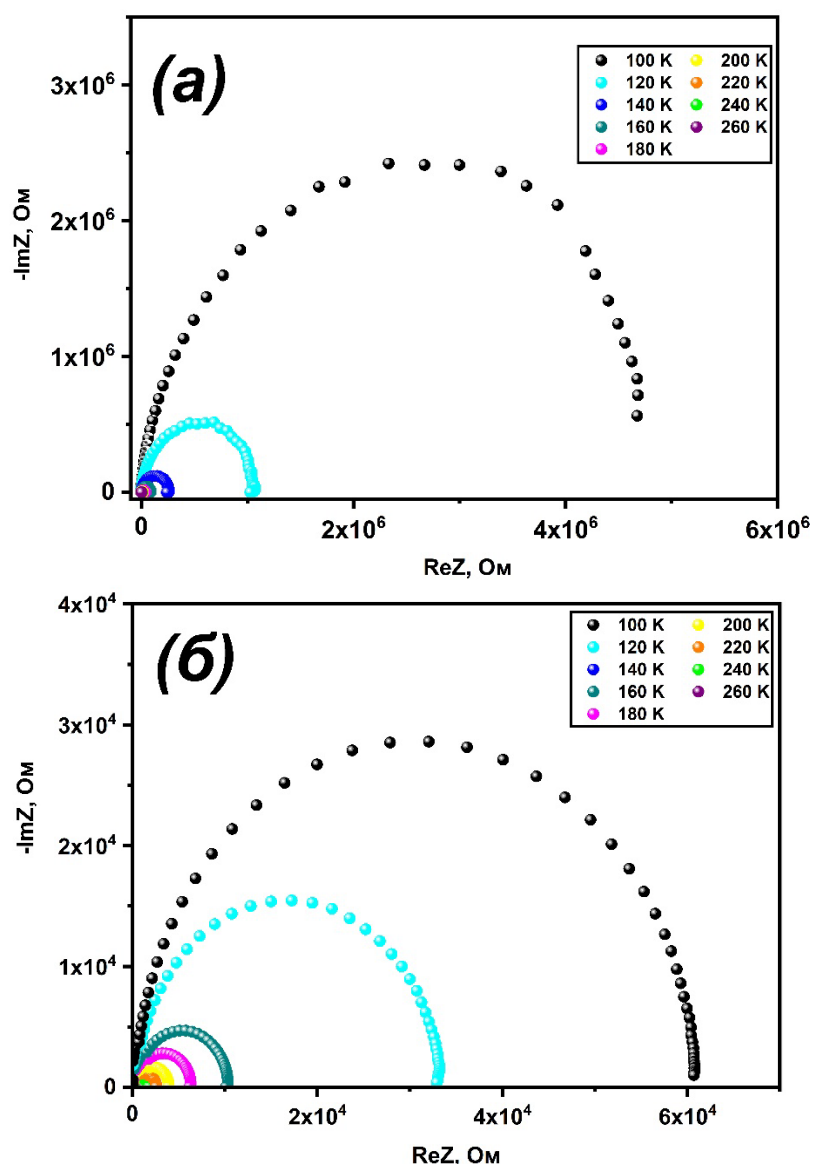


Рисунок 4.5 – Спектры импеданса ячеек с образцами соединений $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ после термической (а) и после ТБО (б)

Наличие одной дуги на годографах импеданса исследованных материалов свидетельствует о том, что процессы, протекающие в переменном поле, могут характеризоваться единым временем релаксации или что времена релаксации носителей и процессы поляризационной релаксации распределены в узком интервале.

Частотные зависимости мнимой части электрического модуля для исследованных материалов при некоторых температурах представлены на рисунках 4.6 и 4.7. Время релаксации поляризации (τ) (таблица 4.1) определяли по значениям частоты f_{max} , соответствующим точке максимума графика $ImM(f)$

по уравнению: $\tau = 1/2 \pi f_{max}$. Наблюдается увеличение времени релаксации после ТБО для образцов, содержащих Cu, связанное с увеличением поляризации в областях границ зерен, поверхность которых увеличивается с уменьшением размера частиц при такой обработке. В случае с кобальтовым образцом уменьшение времени релаксации носителей заряда с ростом давления свидетельствует об их более легком переносе [82].

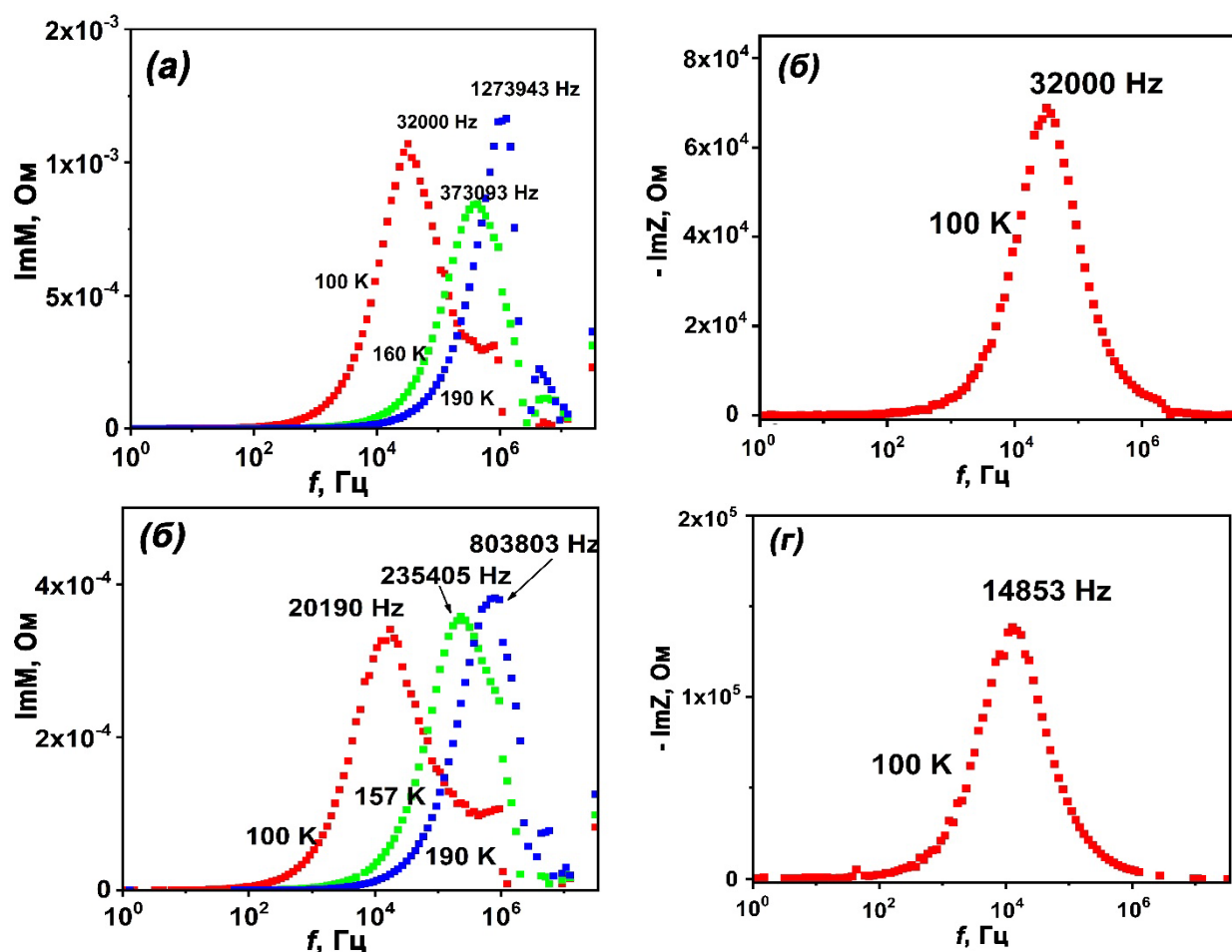


Рисунок 4.6 – Частотные зависимости мнимой части электрического модуля образцов $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ и частотные зависимости мнимой части импеданса при $T = 100 \text{ K}$ после термической обработки (а, б) и ТБО (в, г)

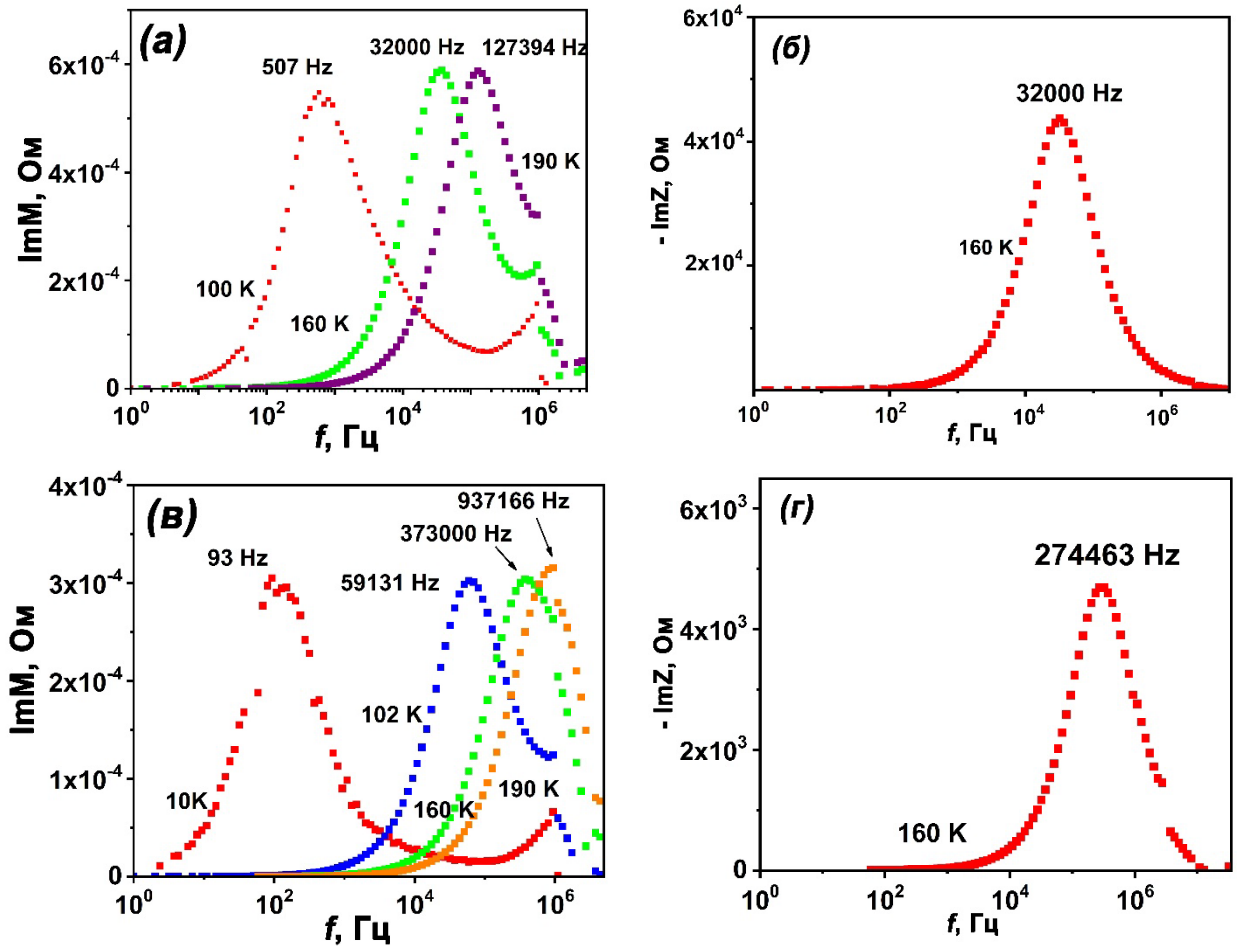


Рисунок 4.7 – Частотные зависимости мнимой части электрического модуля образцов $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ и частотные зависимости мнимой части импеданса при $T = 102 \text{ K}$ после термической обработки (а, б) и ТБО (в, г)

Таблица 4.1 – Времена релаксации, определенные для керамики $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ ($M = \text{Cu}, \text{Co}$)

Способ получения керамики	$\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$	$\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$
Время релаксации поляризации, оцененные из $\text{Im}M(f)$		
После термообработки в атмосфере воздуха	$5 \cdot 10^{-6} \text{ с}$	$3,14 \cdot 10^{-4} \text{ с}$
После ТБО	$7,9 \cdot 10^{-6} \text{ с}$	$2,7 \cdot 10^{-6} \text{ с}$
Время релаксации носителей заряда, оцененные из $-\text{Im}Z(f)$		
После термообработки в атмосфере воздуха	$5 \cdot 10^{-6} \text{ с}$	$3,14 \cdot 10^{-4} \text{ с}$
После ТБО	$6,3 \cdot 10^{-6} \text{ с}$	$3,13 \cdot 10^{-6} \text{ с}$

4.3.1. Диэлектрические характеристики керамики $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}$), полученной после термообработки на воздухе

Графики зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь керамики $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$) от частоты при различных температурах представлены на рисунках 4.8 и 4.9.

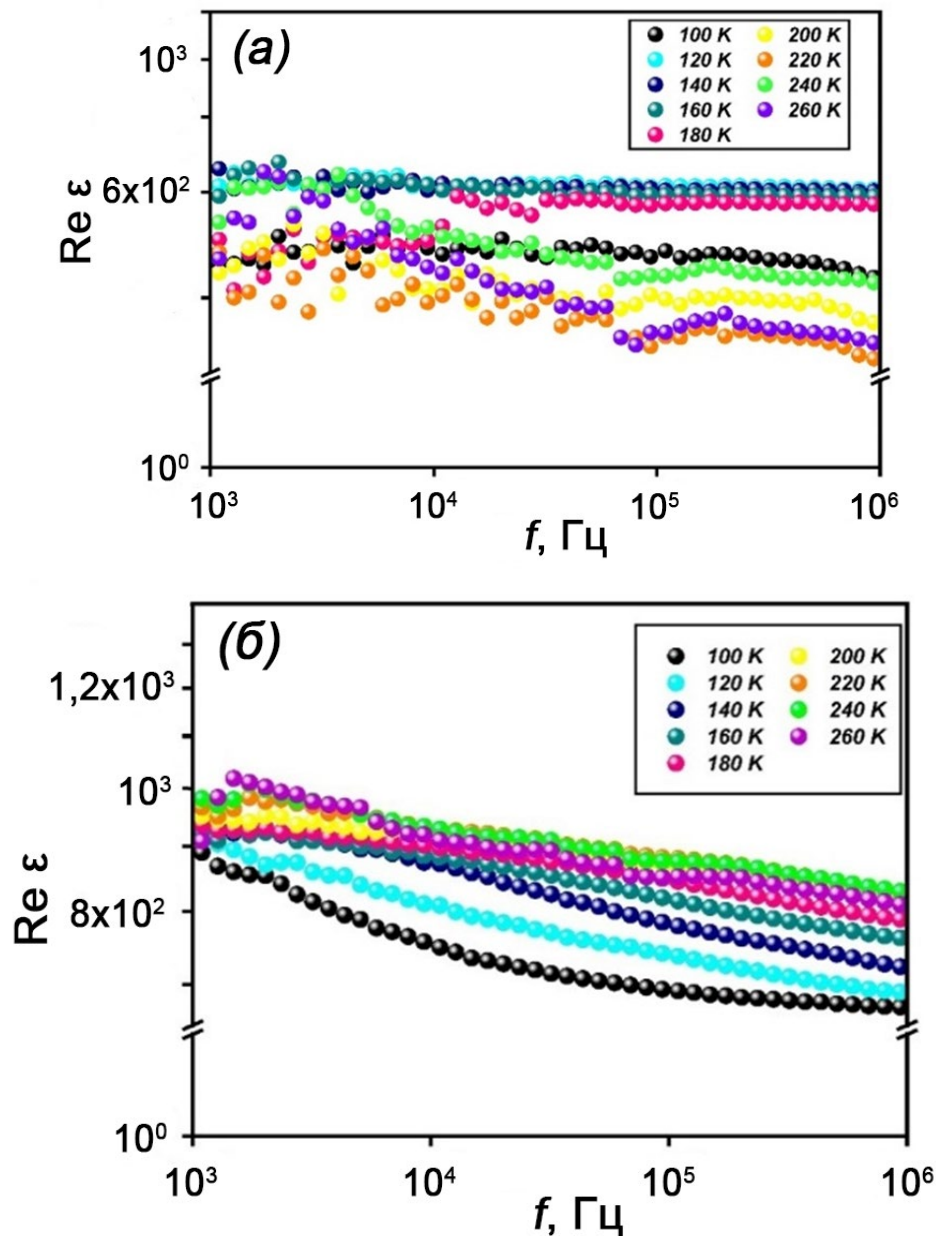


Рисунок 4.8 – Частотная зависимость диэлектрической проницаемости от температуры керамики $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Cu}$ (а), Co (б)), полученной после термообработки на воздухе

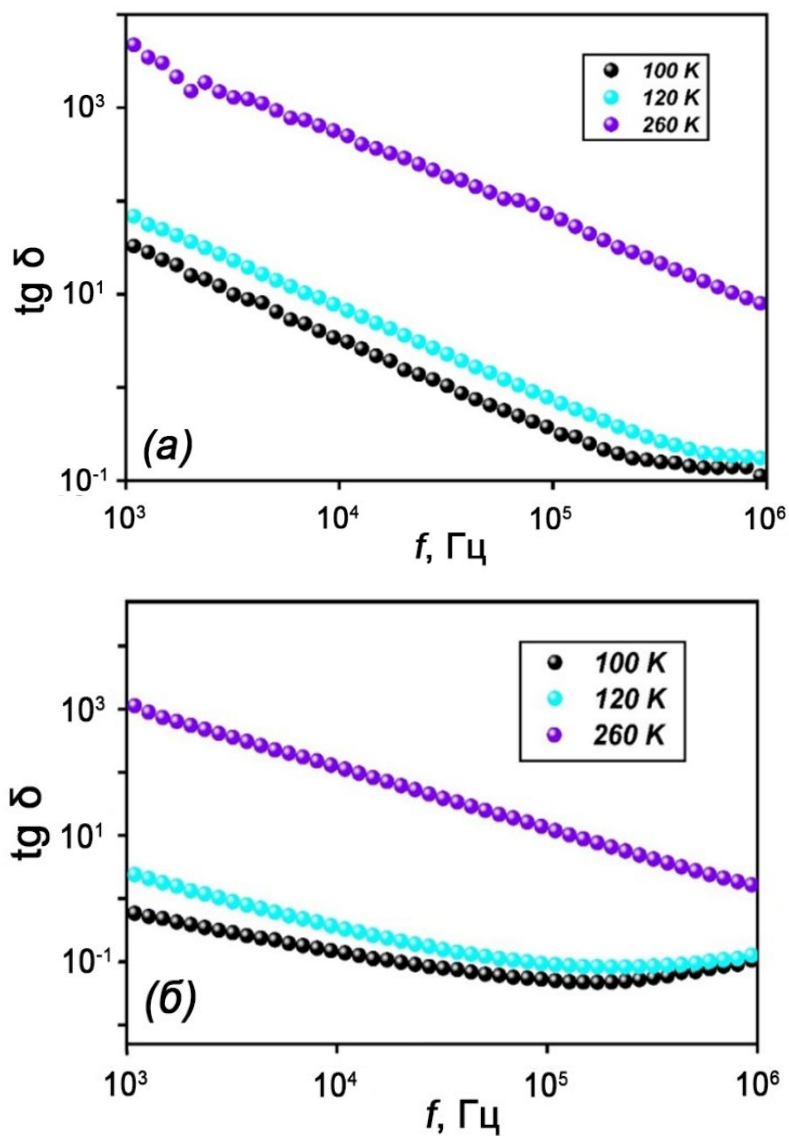


Рисунок 4.9 – Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры керамики $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ (M = Cu (а), Co(б)), полученной после термообработки на воздухе

Диэлектрическая проницаемость обоих образцов имеет высокие значения порядка от 700 до 1000 (M = Co) и от 400 до 600 (M = Cu) и слабо зависит от частоты в диапазоне температур от 100 до 260 К. Однако низкие значения тангенса угла диэлектрических потерь наблюдаются только в диапазоне температур 100–120 К.

4.3.2. Диэлектрические характеристики керамики $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}$), полученной после термобарической обработки

Известно, что физические свойства керамических материалов на основе никелата лантана $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, в частности диэлектрические свойства, претерпевают сильные изменения после ТБО [35, 36]. В данном разделе работы приведены результаты исследования диэлектрических свойств керамики, полученной после ТБО.

Графики зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для керамики $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}$) после ТБО представлены на рисунке 4.10 и 4.11. Для обоих образцов характерно увеличение $\text{Re } \epsilon$ и сохранение почти частотно-температурной независимости (по сравнению со значением ϵ после термообработки керамики). Для образца, содержащего Cu в позиции В, значение диэлектрической проницаемости увеличивается с 800 до 1200, а для кобальт-содержащего образца – с 1000 до 1500.

Увеличение диэлектрической проницаемости керамики $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$) после ТБО связано с изменением морфологии кристаллитов, которые после ТБО приобретают правильные геометрически плоские поверхности (рисунок 3.16), с уменьшением среднего размера зерна (с ~ 3 мкм до $\sim 1,7$ мкм) и, следовательно, с более выраженными проявлениями поляризационного эффекта в области границ зерен при увеличении суммарной площади границ зерен (модель IBLC) [22]. Однако, для медьсодержащего образца разница в значении ДП намного больше.

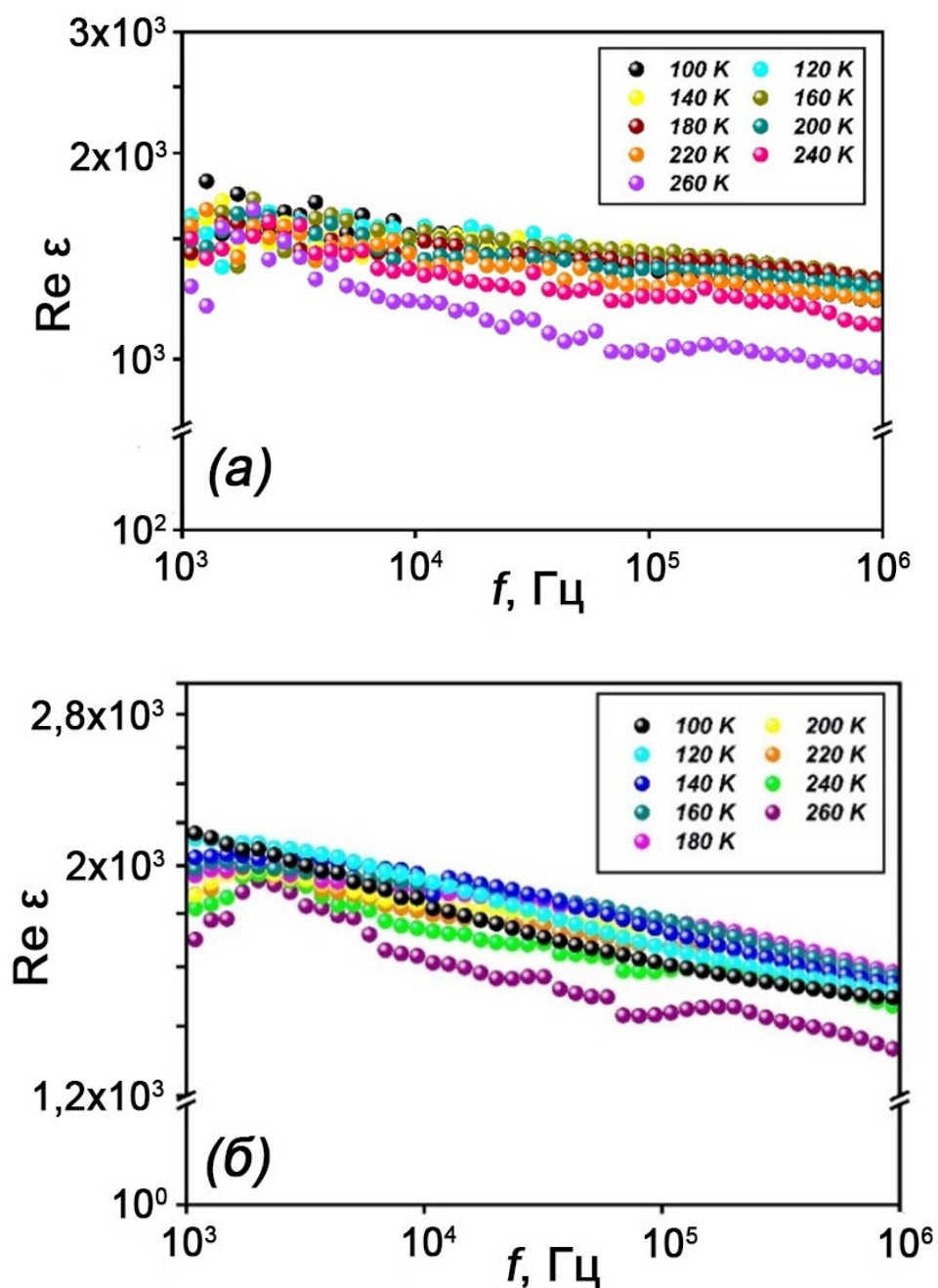


Рисунок 4.10 – Частотная зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для керамики $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Cu}$ (а), Co (б)) после ТБО

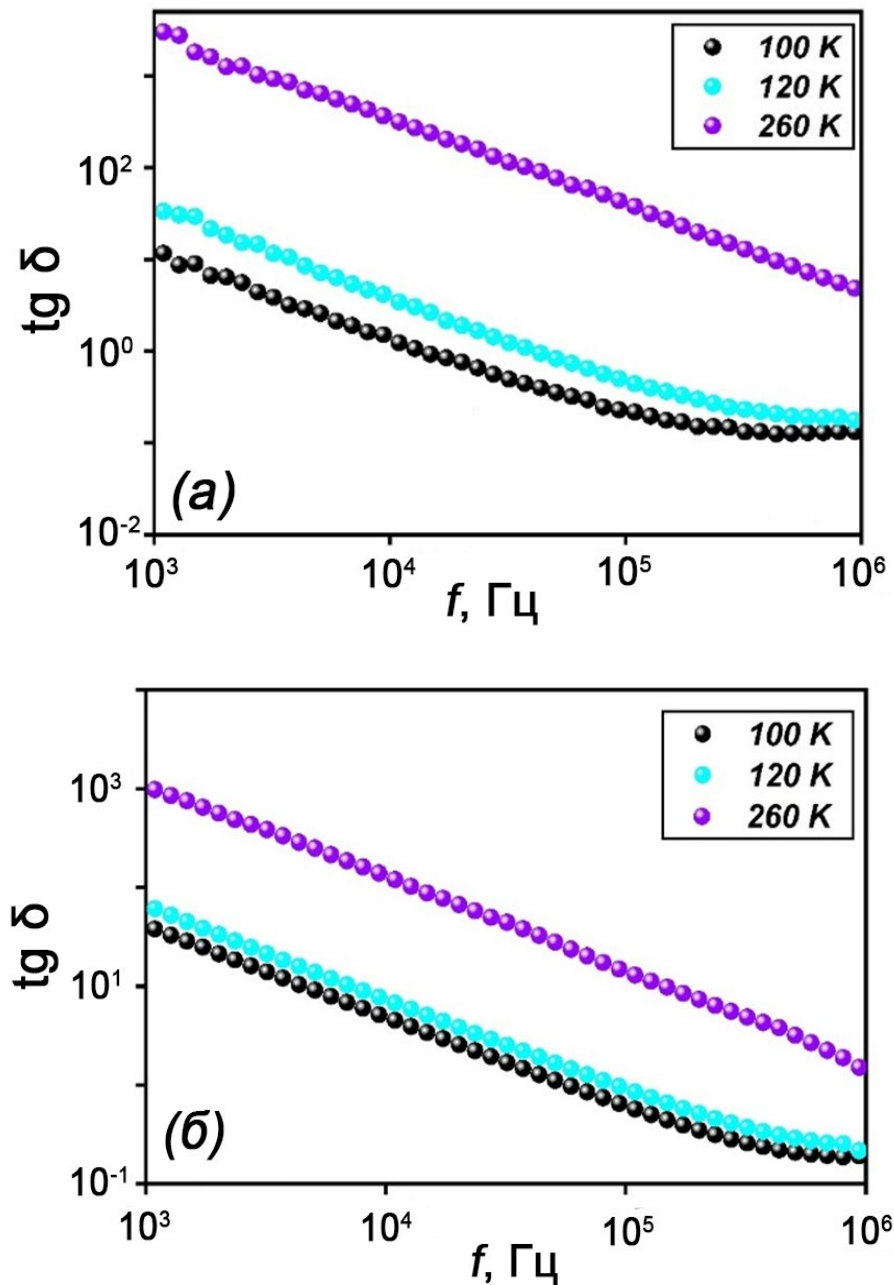


Рисунок 4.11 – Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры для керамики $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Cu}$ (а), Co (б)) после ТБО

Поскольку изменение морфологии кристаллитов керамики после ТБО приблизительно одинаковое для обоих составов, то наибольший рост ДП для медьсодержащего образца может быть обусловлен несколькими причинами. Оно может быть связано с деформацией кристаллической структуры и увеличением длины связи $\text{Ni}(\text{M})\text{--O}2\text{b}$ или с изменением концентрации разновалент-

ных ионов переходных металлов на поверхности и в объеме керамики. Поскольку данный состав $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4\pm\delta}$ содержит в своей структуре два магнитных элемента – никель и медь, можно ожидать, что может наблюдаться изменение магнитных свойств образцов, подвергнутых ТБО, относительно исходных материалов. Для проверки данного предположения были проведены исследования трех образцов состава $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4\pm\delta}$: исходного (после фазообразования без спекания), термообработанного при 1200 °С (спекание) и подвергнутого ТБО, методом магнитометрии и проведен анализ экспериментальных данных.

4.3.3. Исследования $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4\pm\delta}$ методом магнитометрии

На рисунке 4.12 приведены температурные зависимости намагниченности, измеренные в достаточно высоком магнитном поле $H = 0.1\text{ Т}$.

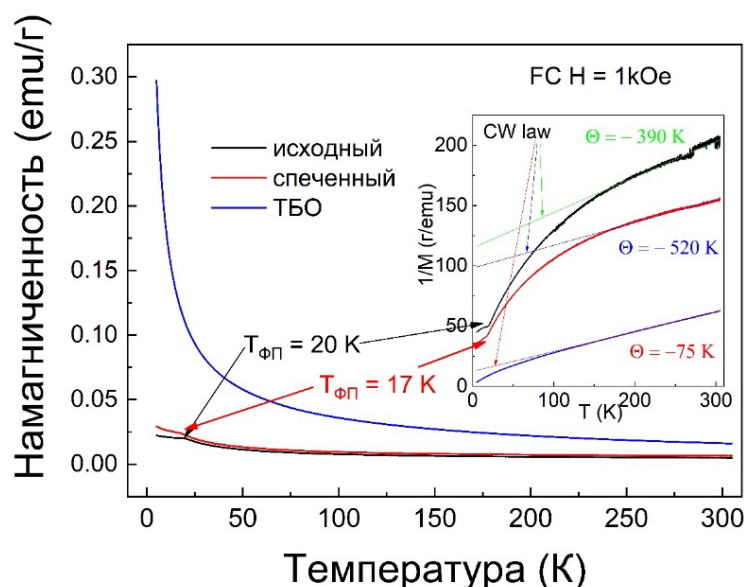


Рисунок 4.12 – Температурная зависимость намагниченности и обратной намагниченности (вставка) образцов $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4\pm\delta}$, измеренная в магнитном поле $H=0.1\text{ Т}$ в FC режиме

После ТБО поведение удельной намагниченности претерпевает значительные изменения относительно исходного образца, тогда как простой отжиг влияет на значения намагниченности незначительно.

Чтобы оценить количественно происходящие изменения, удобно представить данные по температурным измерениям магнитных свойств (вставка на рисунке 4.11) в виде температурной зависимости обратной намагниченности $1/M$. В случае парамагнитных материалов, частицы которых не взаимодействуют между собой, намагниченность должна следовать закону Кюри-Вейса, то есть $M - T$ кривая должна представлять собой гиперболу, и обратная намагниченность должна быть прямой линией. Линейная зависимость для кривых $1/M - T$ наблюдается для образца после ТБО в достаточно широком интервале температур – от 100 К до комнатной температуры, для остальных в более узком интервале температур – от 200 К до комнатной. Прямые линии на вставке рисунка 4.12 соответствуют аппроксимации экспериментальных данных законом Кюри-Вейса $\chi = M/H = C/(T - \theta)$, где χ – магнитная восприимчивость, M – намагниченность, H – магнитное поле, C – константа Кюри, T – температура, θ – температура Кюри-Вейса. Имея в виду формат представления данных на вставке рисунка 4.12, проводили аппроксимация обратной намагниченности $1/M$ выражением $(T - \theta)/(C \cdot H)$. Параметры аппроксимации приведены в таблице 4.2. Наибольший интерес представляет константа Кюри C (колонки 3 и 4 таблицы 4.2), поскольку она зависит от эффективного магнитного момента образца, то есть определяется валентным состоянием ионов, их спином и количеством.

Таблица 4.2 – Магнитные параметры системы $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4\pm\delta}$

1	2	3	4	5
Образец	θ (К)	C ($\text{K} \cdot \text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$)	C ($\text{K} \cdot \text{emu} \cdot \text{Oe}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	μ_{eff} (μ_B)
Исходный	-390	3.4	1.298	3.228
Спеченный	-520	5.3	2.023	4.030
ТБО	-75	6.05	2.309	4.305

Проводили оценку значений эффективного магнитного момента исследуемых объектов. Из экспериментально определенной константы Кюри (столбец 3 таблицы 3.2) эффективный магнитный момент формульной единицы можно оценить как $\mu_{eff} = \sqrt{3k_B C / N_A}$, где μ_{eff} – эффективный магнитный момент, k_B – константа Больцмана, N_A – число Авогадро, C – константа Кюри в единицах $\text{emu K} / (\text{Oe mol})^{-1}$. Константа Кюри в нужных единицах приведена в столбце 4 таблицы 3.2.

Величина эффективного магнитного момента в единицах магнетон Бора, оцененная по приведенной выше формуле, приведена в столбце 5. Из полученных данных можно видеть, что абсолютное значение эффективного магнитного момента для исходного образца меньше, чем для отождѐнного и после ТБО.

Проведена теоретическая оценка магнитного момента, основываясь на химической формуле изучаемого соединения и предполагая, что эффективный магнитный момент обусловлен наличием ионов меди Cu^{2+} (электронная конфигурация $3d^9$) и никеля Ni^{2+} (электронная конфигурация $3d^8$). Магнитный момент ионов меди может быть рассчитан как $\mu_{theor}^{Cu(II)} = g \cdot \sqrt{Z \cdot S^{Cu} \cdot (S^{Cu} + 1)} \cdot \mu_B$, где $g = 2,15$ – среднее значение g-фактора двухвалентной меди, $S = 1/2$ – спин ионов меди Cu^{2+} , $Z = 0,2$ – число магнитных ионов меди в формульной единице; тогда

$$\mu_{theor}^{Cu(II)} = 0.833\mu_B \quad (9)$$

Аналогично можно провести оценку магнитного момента ионов двухвалентного никеля $\mu_{theor}^{Ni(II)} = g \cdot \sqrt{Z \cdot S^{Ni} \cdot (S^{Ni} + 1)} \cdot \mu_B$, где $g=2.25$ – среднее значение g-фактора двухвалентного никеля [57, 58], $S = 1$ – спин ионов никеля Ni^{2+} , $Z = 0.8$ – число магнитных ионов никеля в формульной единице; тогда

$$\mu_{theor}^{Ni(II)} = 2.846 \mu_B \quad (10)$$

Если вклад в значение эффективного магнитного момента соединения дают оба элемента, то в среднем суммарный момент формульной единицы может быть оценен как

$$\mu_{theor} = \sqrt{\left(\mu_{theor}^{Cu(II)}\right)^2 + \left(\mu_{theor}^{Ni(II)}\right)^2} = 2,965\mu_B \quad (11)$$

Полученное теоретическое значение меньше, чем самое низкое экспериментальное значение для исходного образца (таблица 3.2, столбец 5). Предположим, что ионы меди и никеля связаны ферромагнитно, тогда их моменты в самом идеальном случае будут выстроены параллельно и должны складываться не по теореме Пифагора, а простым суммированием, тогда

$$\mu_{theor} = \mu_{theor}^{Cu(II)} + \mu_{theor}^{Ni(II)} = 3.68\mu_B \quad (12)$$

что в любом случае значительно меньше, чем величины, полученные в эксперименте для спеченного образца и после ТБО, поэтому в этих системах есть дополнительный эффект от других магнитных ионов.

С помощью таких же оценок можно постараться ответить на вопрос, не происходит ли смена валентности, в результате чего часть ионов меди становится одновалентной, а часть ионов никеля становится трехвалентной. Одновалентные ионы меди имеют полностью заполненную электронную оболочку Cu^+ (электронная конфигурация $3d^{10}$, $S = 0$) и проявляют лишь диамагнитные свойства. Трехвалентные ионы никеля Ni^{3+} имеют электронную конфигурацию $3d^7$ и два возможных варианта магнитных свойств: (1) электронный спин $S = 3/2$ и g-фактор $3,27 \div 6,42$ [83, 85] или (2) $S = 1/2$ и g-фактор $2,146 \div 2,282$ [83] в сильном октаэдрическом поле. Проведем оценку эффективного магнитного момента для трехвалентного иона никеля:

$$1) \mu_{theor}^{Ni(III)} = g \cdot \sqrt{Z \cdot S^{Ni} \cdot (S^{Ni} + 1)} \cdot \mu_B = 4,19 \cdot \sqrt{0,8 \cdot \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{3}{2} + 1\right)} \cdot \mu_B = 7.24 \mu_B \quad (12)$$

$$\mu_{theor} = \mu_{theor}^{Cu(I)} + \mu_{theor}^{Ni(III), S=3/2} = 0 + 7.24\mu_B = 7.24\mu_B \quad (13)$$

$$2) \mu_{theor}^{Ni(III)} = g \cdot \sqrt{Z \cdot S^{Ni} \cdot (S^{Ni} + 1)} \cdot \mu_B = 2,21 \cdot \sqrt{0,8 \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{2} + 1\right)} \cdot \mu_B = 1.71 \mu_B \quad (14)$$

$$\mu_{theor} = \mu_{theor}^{Cu(I)} + \mu_{theor}^{Ni(III), S=1/2} = 0 + 1.71\mu_B = 1.71\mu_B \quad (15)$$

Сравнивая все теоретически оцененные эффективные магнитные моменты с экспериментально полученными (колонка 5 таблицы 3.2), можно видеть, что проявление ионов трехвалентного никеля в низкоспиновом состоянии (вы-

ражения 14 и 15) должно привести к снижению величины эффективного магнитного момента. В противоположность, проявление ионов трехвалентного никеля должно приводить к увеличению величины магнитного момента (выражения 12 и 13). Можно оценить долю трехвалентного никеля. Самое большое содержание должно быть в ТБО образце; по оценкам получается, что при записи изучаемых составов в виде $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}^{2+}_{0.8-x}\text{Ni}^{3+}_x\text{Cu}^{2+}_{0.2-x}\text{Cu}^+_x\text{O}_4$ $x = 0,18$ для ТБО (почти весь никель трехвалентный), $x = 0,14$ для спеченного образца и $x = 0,03$ для исходного. Погрешность оценки не менее 10%, поэтому можно с уверенностью утверждать, что смена валентности происходит при спекании, при ТБО валентности практически не меняются, а изменение магнитного момента, скорее всего, связано с изменением величины и/или характера взаимодействия между магнитными ионами ввиду изменения кристаллической структуры.

Далее были проанализированы значения второй колонки таблицы 4.2. В случае идеального парамагнетика, магнитные частицы которого не взаимодействуют между собой, температура Кюри-Вейса должна равняться нулю. В нашем случае значения температуры значительно отличаются от 0, отрицательный знак говорит об антиферромагнитном характере взаимодействий (в случае ферромагнитных взаимодействий температура Кюри-Вейса была бы положительной). Также можно видеть значительное снижение абсолютного значения Θ после ТБО, что соответствует уменьшению величины АФМ взаимодействия. Если принять во внимание, что валентности элементов не меняются при ТБО, то снижается величина АФМ взаимодействия, что может быть связано с деформацией структуры и изменением длины и углов связи, обнаруженном в Главе 3 (рисунок 3.18). Это также коррелирует со следующим экспериментальным фактом: в исходном и спеченном образце, где реализуется большая величина взаимодействия и наблюдается высокое абсолютное значение Θ , даже наблюдается фазовый переход и возникновение дальнего магнитного порядка по всему объему образца, вследствие чего на кривой $M - T$ (ри-

сунки 4.13, 4.14, 4.15 и 4.16) наблюдаются изломы при температуре 17 – 20 К. В образце после ТБО такого нет.

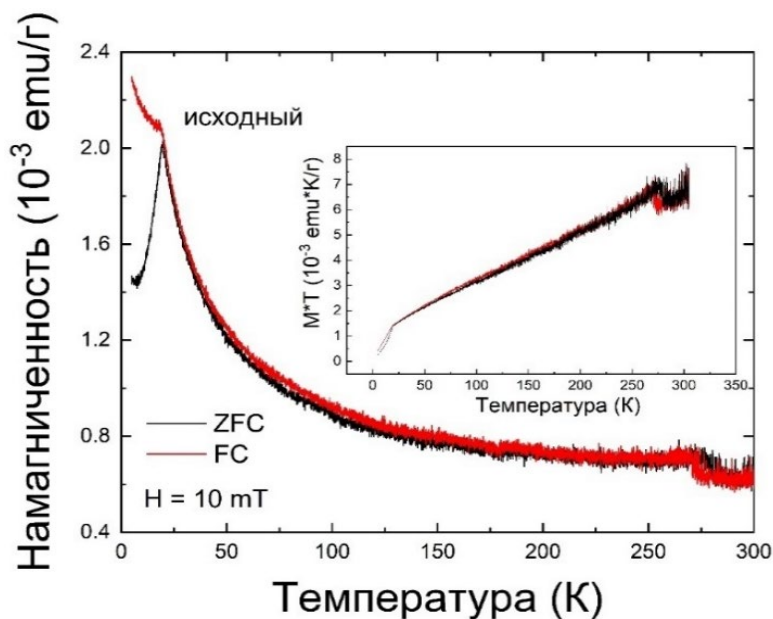


Рисунок 4.13 – Температурная зависимость намагниченности исходного образца $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4\pm\delta}$, измеренная в FC, ZFC режимах в поле $H = 10$ мТ.

Вставка – те же данные в координатах $M \cdot T - T$

Следующим шагом является исследование температурных зависимостей намагниченности, но в более низких полях $H = 100$ Ое = 10 мТ и в двух режимах FC, ZFC, что позволит определить температуру, ниже которой магнитные взаимодействия будут преобладать над температурными флуктуациями, и станет возможной реализация дальнего магнитного порядка. Измеренные кривые приведены на рисунках 4.13, 4.14 и 4.15 для исходного образца, спеченного при 1470 К и подвергнутого ТБО, соответственно.

Представление данных в виде $M \cdot T - T$ удобно для наглядного анализа типа магнитных взаимодействий. Спад кривой $M \cdot T$ с уменьшением температуры говорит об АФМ взаимодействии (для ФМ был бы рост), причем в образце после ТБО спад $M \cdot T$ кривой более пологий, что может говорить о более низких значениях величины АФМ взаимодействий.

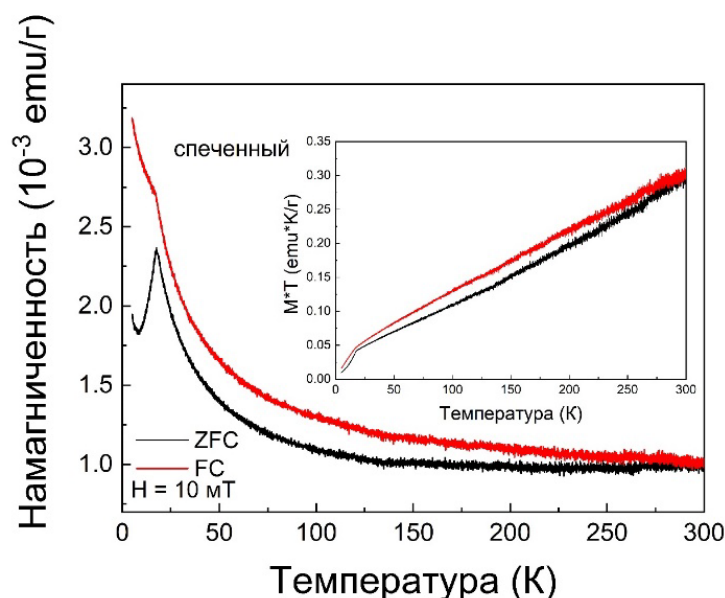


Рисунок 4.14— Температурная зависимость намагниченности спеченного образца $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$, измеренная в FC, ZFC режимах в поле $H = 10$ мТ.

Вставка – те же данные в координатах $M \cdot T - T$

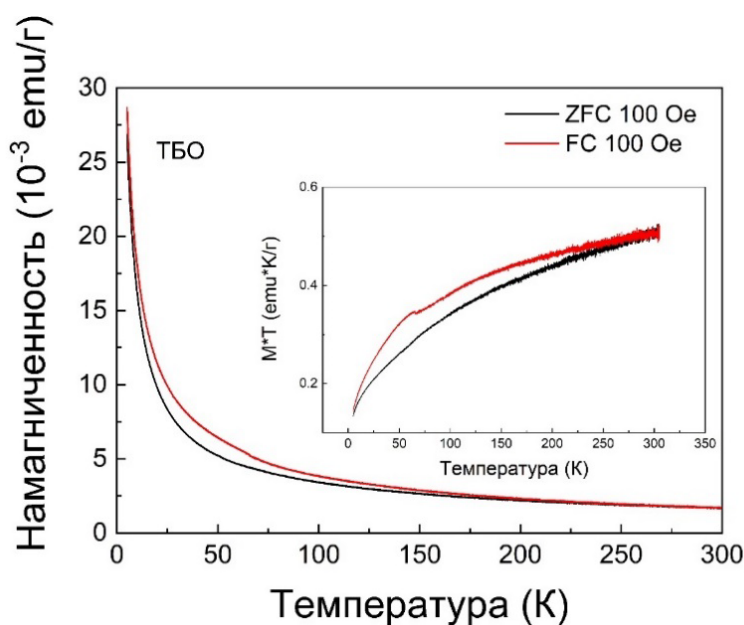


Рисунок 4.15 – Температурная зависимость намагниченности образца $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ после ТБО, измеренная в FC, ZFC режимах в поле

$H = 10$ мТ. Вставка – те же данные в координатах $M \cdot T - T$

Для более полной картины температурные зависимости намагниченности дополнены измерениями полевых зависимостей намагниченности указан-

ных образцов. На рисунке 4.16 приведены полевые зависимости, измеренные при комнатной температуре в диапазоне магнитных полей до 2Т.

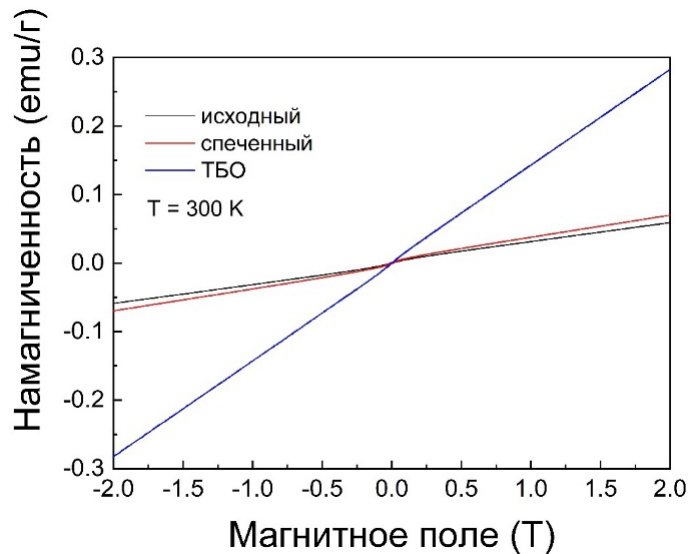


Рисунок 4.16 – Зависимость намагниченности образцов $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4\pm\delta}$ от внешнего магнитного поля, измеренная при комнатной температуре в диапазоне магнитных полей до 2Т

Можно видеть, что для образца после ТБО наблюдаются более высокие значения намагниченности, что согласуется с данными таблицы 4.2 (колонка 5). Чтобы изучить, наблюдаются ли для изучаемых образцов отклонения от линейного закона роста, характерного для парамагнетика $M = \chi \cdot H$, также проведены исследование полевой зависимости намагниченности при комнатной температуре, но с более мелким шагом в диапазоне полей до 2 кОе = 0.2Т (рисунок 4.17).

Более детальные исследования позволили обнаружить петли гистерезиса в изучаемых образцах, особенно четко они наблюдаются в исходном и отожженном образцах, что говорит о наличии нескомпенсированного магнитного момента, т.е. магнитный порядок не АФМ, а ферримагнитный или скошенный АФМ, в обоих случаях есть как минимум две подрешетки из магнитных ионов, магнитные моменты которых пытаются скомпенсировать друг друга, но не могут сделать этого полностью. Однако с понижением температуры петли гистерезиса в исходном и отожженном образцах становятся еще более

явными и регистрируются в более широком интервале магнитных полей вплоть до 2 Т (рисунок 4.18 и 4.19, соответственно).

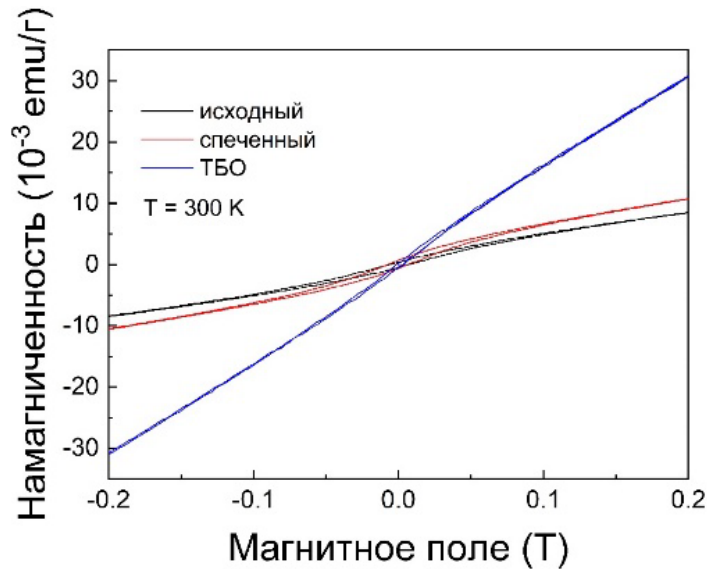


Рисунок 4.17 – Зависимость намагниченности образцов $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ от внешнего магнитного поля, измеренная при комнатной температуре в диапазоне магнитных полей до 0.2 Т.

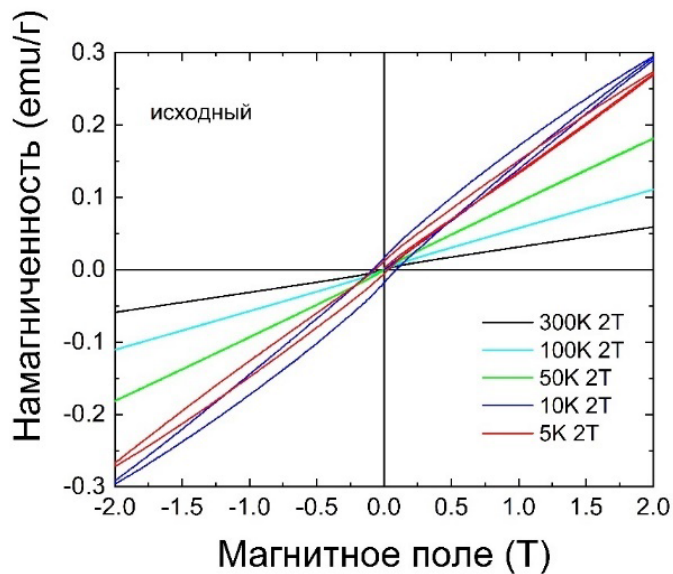


Рисунок 4.18 – Зависимости намагниченности исходного образца $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ от внешнего магнитного поля, измеренные при различных температурах в диапазоне магнитных полей до 2Т

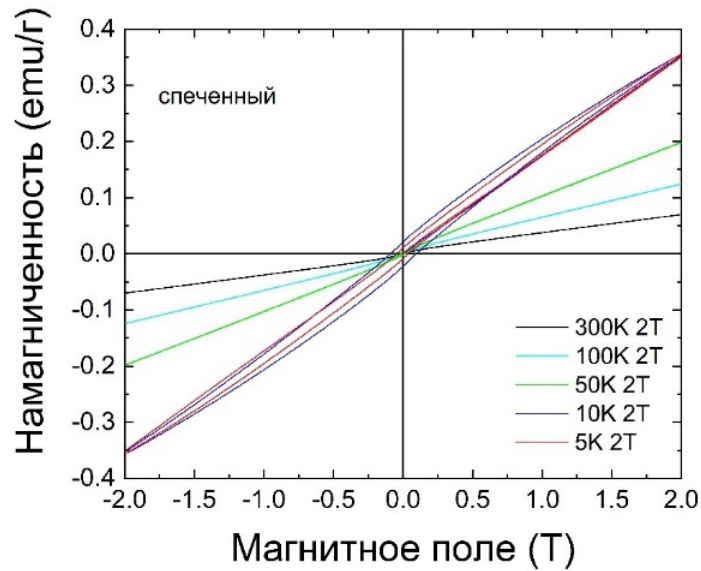


Рисунок 4.19 – Зависимости намагниченности спеченного образца $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4\pm\delta}$ от внешнего магнитного поля, измеренные при различных температурах в диапазоне магнитных полей до 2Т

Однако, в образце после ТБО петли гистерезиса обнаружены не были (рисунок 4.20), что подтверждает предположение о значительном снижении величины магнитных взаимодействий, сделанном на основе изучения температурных зависимостей.

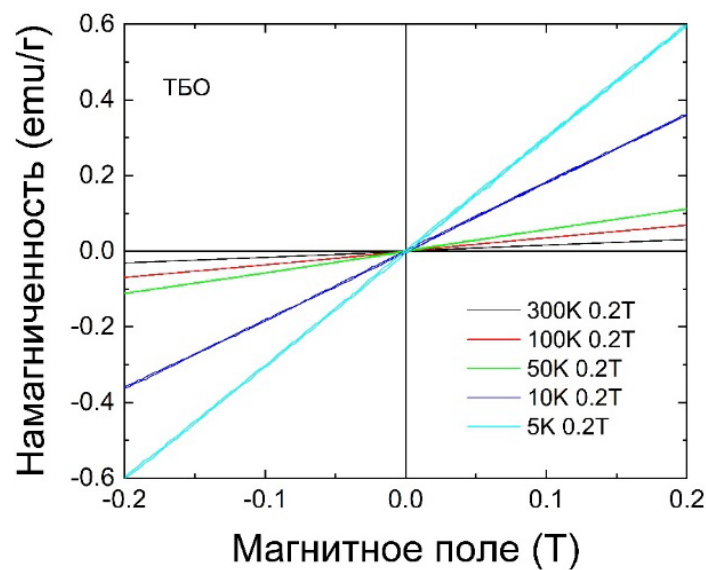


Рисунок 4.20 – Зависимости намагниченности образца $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4\pm\delta}$ после термобарического отжига от внешнего магнитного поля, измеренные при различных температурах в диапазоне магнитных полей до 0,2Т.

На основании исследований, проведенных методом магнитометрии, можно сделать следующие предположения. Сравнивая исходный и спеченный образцы, можно наблюдать, что после обжига происходит смена валентного состояния магнитных ионов, что является результатом изменения стехиометрии по кислороду. Смена валентного состояния находит отражение в значительном изменении эффективного магнитного момента формульной единицы. При этом может не происходить сильного искажения структуры, поскольку тип и величина взаимодействия в исходном образце и образце после обжига сохраняются. Наиболее вероятный тип магнитного упорядочения – скошенный АФМ порядок или ферримагнитный порядок, который реализуется по всему объему образца при температурах ниже 20 К и подтверждается наличием петель гистерезиса в полевых зависимостях намагниченности.

Сравнивая спеченный образец и образец после ТБО, можно сделать вывод, что валентное состояние магнитных ионов не изменяется, поскольку почти не изменяется значение эффективного магнитного момента формульной единицы. При этом в данных образцах присутствует значительное количество ионов трехвалентного никеля и одновалентной меди, соответственно. Однако, из-за сильного искажения кристаллической структуры происходит сильное изменение величины магнитных взаимодействий после ТБО, а именно уменьшение. Это проявляется в снижении температуры Кюри-Вейса, и в отсутствии петель гистерезиса в полевых зависимостях намагниченности образца после ТБО и в отсутствии излома на температурной зависимости намагниченности, характерной для магнитного фазового перехода по всему объему образца.

Принимая во внимание полученные результаты можно сделать вывод, что увеличение диэлектрической проницаемости медьсодержащего образца после ТБО определено искажениями кристаллической структуры октаэдра $Ni(M)O_6$.

4.4. Диэлектрические свойства керамических пленок



Методом импеданс спектроскопии исследованы диэлектрические свойства керамических пленок $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ толщиной пластины после прокатки 150 мкм, 250 мкм и 350 мкм (рисунки 4.21, 4.22 и 4.23 соответственно).

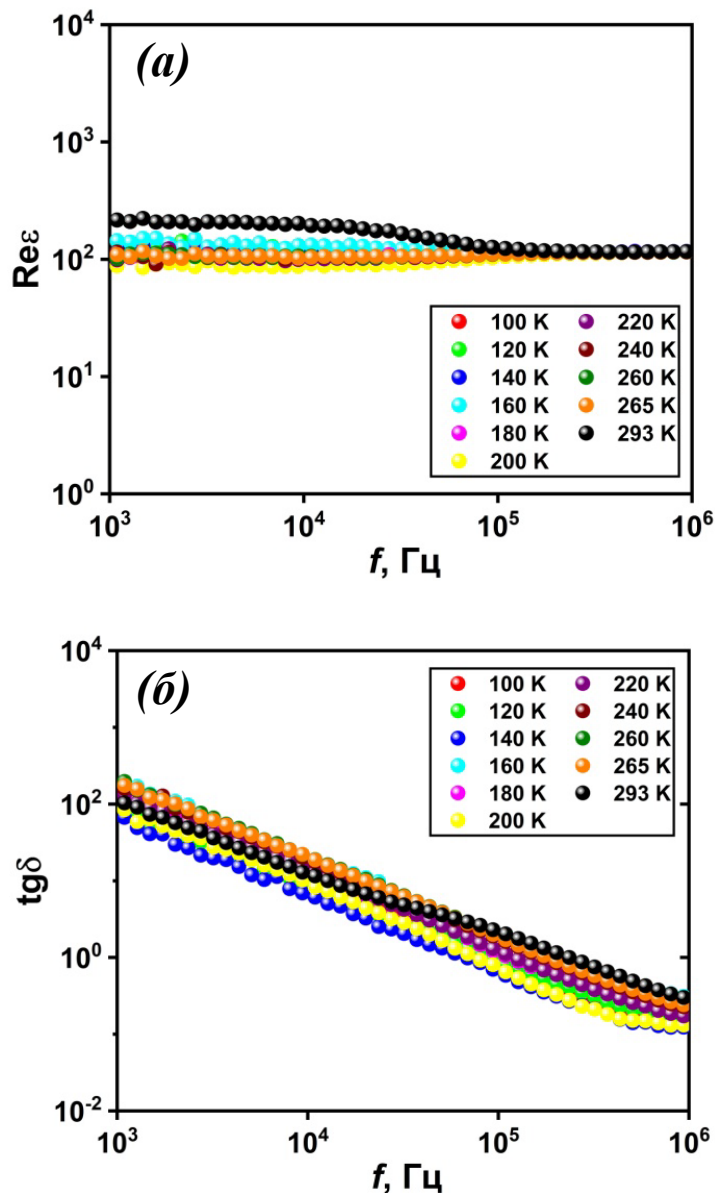


Рисунок 4.21 – Частотная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) от температуры керамической пленки $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ ($d = 150$ мкм)

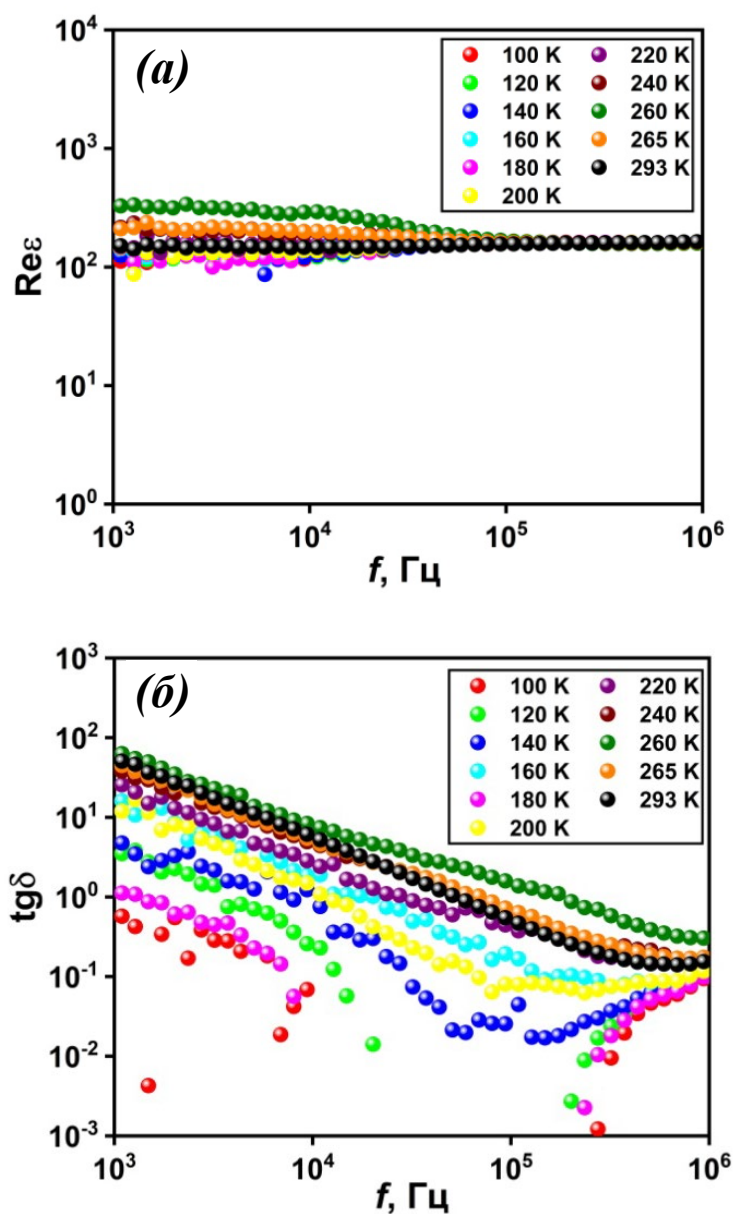


Рисунок 4.22 – Частотная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) от температуры керамической пленки $La_{1,8}Ca_{0,2}Ni_{0,8}Cu_{0,2}O_{4+\delta}$ ($d = 250$ мкм)

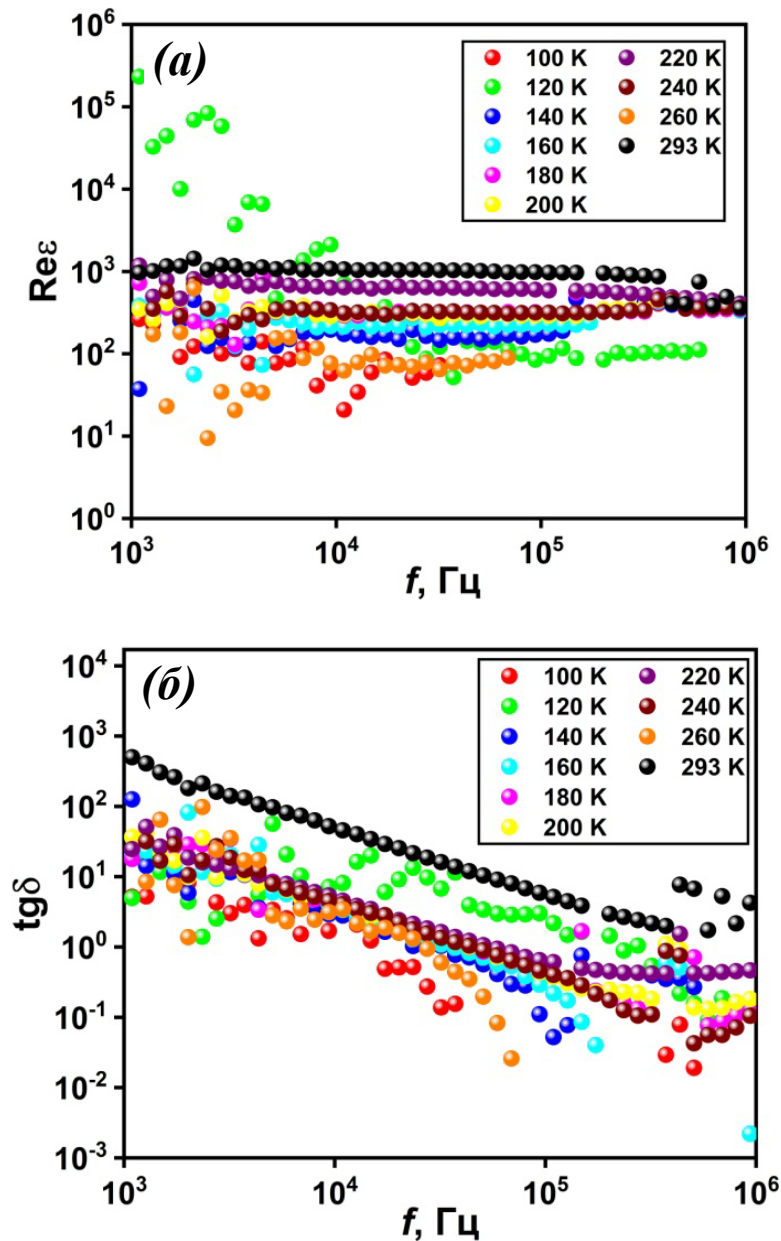


Рисунок 4.23 – Частотная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) от температуры керамической пленки $La_{1,8}Ca_{0,2}Ni_{0,8}Cu_{0,2}O_{4+\delta}$ ($d = 350$ мкм)

Наблюдаемое увеличение температурного диапазона диэлектрической проницаемости керамических пленок от 260 до 298 К по сравнению с керамикой, полученной при термообработке и ТБО объясняется перераспределением разновалентных форм переходных металлов на поверхности и в объеме керамической пленки и, следовательно, увеличению сопротивления на границе раздела фаз. Наличие закрытой пористости (характерно для пленки 350 мкм)

или полидисперсность зерен (характерно для пленки 250 мкм) приводит к ухудшению диэлектрических свойств керамики в связи с уменьшением межзеренных границ и увеличением концентрации разновалентных ионов переходных металлов.

4.5. Диэлектрические свойства керамического композита



Спектры действительной части диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь при различной температуре и частоте представлены на рисунке 4.24.

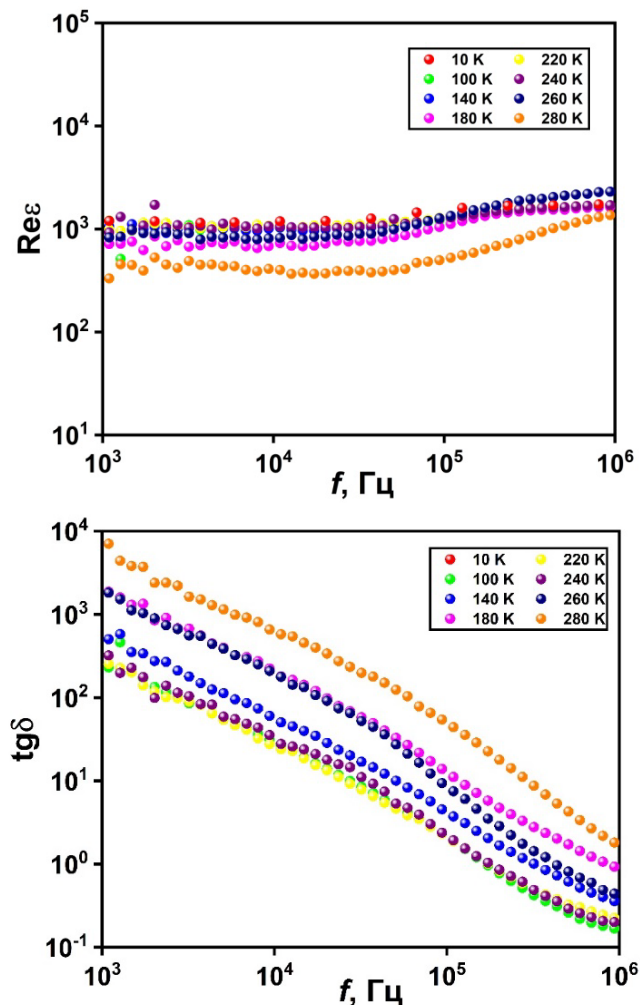


Рисунок 4.24 – Диэлектрические свойства керамического композита $0,97\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}/0,03\text{SrTiO}_3$

Диэлектрическая проницаемость исследуемого композита составляет порядка 10^3 и является частотно зависимой (монотонно повышается с увеличением частоты). Температурный интервал диэлектрической проницаемости по сравнению с объемной керамикой увеличен от 260 до 280 К.

Большой вклад в увеличение сопротивления при комнатной температуре вносит стержневая эвтектика (дендритная структура), поскольку образованы дополнительные границы раздела фаз [86]. Также увеличение диэлектрической проницаемости с ростом частоты обусловлено эффектом Максвелла-Вагнера, который проявляется в кубических зернах на границе $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ и SrTiO_3 .

Выводы по главе 4

1. Высокая ДП керамики $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ после ТБО слабо зависит от температуры и частоты, что является преимуществом по сравнению с другими керамическими диэлектриками с высокой диэлектрической проницаемостью;

2. ТБО приводит к увеличению ДП керамики $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$) на 1200 для обоих образцов (относительно термической обработки) и к снижению тангенса угла диэлектрических потерь на 100.

3. По сравнению с объемной керамикой, в пленочной керамике наблюдается:

- увеличение температурного диапазона диэлектрической проницаемости с 260 К до T_K ;
- появление частотной и температурной независимости ДП;
- снижение тангенса угла диэлектрических потерь с 500 до 0,5.

Основываясь на совокупности диэлектрических характеристик полученной пленочной керамики, можно утверждать, что полученная пленочная керамика является перспективной для применения в слоистых конденсаторах.

4. Диэлектрическая проницаемость керамического композита $0,97\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}/0,03\text{SrTiO}_3$ повышается на 500 с увеличением частоты после 10^5 Гц, что является преимуществом, по сравнению с объемной керамикой. Также происходит увеличение температурного диапазона ДП композита с 260 до 280 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей диссертационной работе изложены технологические решения получения новых диэлектрических керамических материалов с высокой диэлектрической проницаемостью, стабильных в широком температурном и частотном интервалах. Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Методом пиролиза нитратно-органических композиций получены новые слоистые сложные оксиды со структурой K_2NiF_4 : $La_{2-x}Ca_xNi_{1-y}M_yO_{4+\delta}$ ($M = Co, Cu$) и $Ln_xSr_{2-x}Co_yTi_{1-y}O_4$ ($Ln = La, Pr, Nd$), а также керамические композиты $(1-x)La_{1,8}Ca_{0,2}Ni_{0,8}Cu_{0,2}O_{4+\delta}/xSrTiO_3$. Установлено, что по сравнению с твердофазным методом синтеза при использовании метода пиролиза удалось снизить время (с 36 до 8 ч) и температуру (с 1570 до 1320 К) фазообразования.

2. Разработана технология получения керамики состава $La_{1,8}Ca_{0,2}Ni_{0,8}M_{0,2}O_{4+\delta}$ ($M = Co, Cu$) методом термобарической обработки. Установлено, что после ТБО плотность керамики приближается к рентгеновской плотности при значительном понижении температуры (с 1470 до 1170 К) и времени (с 8 ч до 5 мин) спекания по сравнению с термической обработкой.

3. Установлено, что получение керамики $La_{1,8}Ca_{0,2}Ni_{0,8}M_{0,2}O_{4+\delta}$ ($M = Co, Cu$) методом термобарической обработки приводит к искажению октаэдров $Ni(M)O_6$, позволяет уменьшить размер зерен, устранить их анизотропию и увеличить диэлектрическую проницаемость до 2000.

4. Разработана методика получения керамических пленок $La_{1,8}Ca_{0,2}Ni_{0,8}Cu_{0,2}O_{4+\delta}$ методом каландрования. Показано, что уменьшение толщины керамики приводит к расширению температурного диапазона наличия высокой ($\epsilon \approx 1000$) диэлектрической проницаемости до комнатной температуры.

5. При варьировании состава керамических композитов $(1-x)La_{1,8}Ca_{0,2}Ni_{0,8}Cu_{0,2}O_{4+\delta}/xSrTiO_3$ показано, что при $x = 0,03$ образуются

дендритные прорастания в матрице $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ с формированием псевдоморфных зерен кубической формы. Полученная морфология приводит к увеличению диэлектрической проницаемости в 2–3 раза с ростом частоты электрического переменного тока.

Перспективы дальнейшей разработки темы: Установленные в настоящей диссертационной работе зависимости диэлектрических характеристик от состава, особенностей кристаллической структуры и морфологии керамики будут использованы при разработке диэлектрических материалов для производства конденсаторов, обладающих частотно и температурно независимой диэлектрической проницаемостью.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

EBSД метод - метод дифракции обратно-отраженных электронов;

EDX метод - энергодисперсионный рентгеновский метод;

BSE режим – режим обратно отражённых электронов (back scattered electrons);

IBLC модель - модель внутреннего емкостного барьерного слоя;

FC режим – полевое охлаждение;

$l_{\text{эксп}}$, $l_{\text{теор}}$ – экспериментальная и теоретическая длина связи соответственно;

SE режим – режим вторичных электронов (secondary electrons);

ZFC режим – охлаждение в нулевом поле;

АФМ – антиферромагнитный;

ДП - диэлектрическая проницаемостью;

РФА – рентгенофазовый анализ;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ТБО – термобарическая обработка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krohns S. Colossal dielectric constant up to gigahertz at room temperature / S. Krohns, P. Lunkenheimer, Ch. Kant et al. // Appl Phys Lett. – 2009. – Vol. 94, № 12. – P. 122903.
2. Shi C.Y. Structural, magnetic and dielectric properties of $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) / C.Y. Shi, Z.B. Hu, Y.M. Hao // J Alloys Compd. – 2011. – Vol. 509, № 4. – P. 1333–1337.
3. Ciomaga E.C. Ferroelectric and dielectric properties of ferrite-ferroelectric ceramic composites / E.C. Ciomaga, A.M. Neagu, M.V. Pop et al. // J Appl Phys. – 2013. – Vol. 113, № 7. – P. 074103
4. Пасынков В.В. Материалы электронной техники. – Санкт-Петербург, 2001. – 368 с.
5. Поляков А. А. Технология керамических радиоэлектронных материалов. М.: Радио и связь. – 1989. – 200 с.
6. Летюк Л.М., Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов. Л.: Химия. – 1983. – 256 с.
7. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. – Москва, 1976. – 327 с.
8. Крупа А.А. Химическая технология керамических материалов. – Киев, 1990. – 339 с.
9. Гузман И.Я. Химическая технология керамики. 2003. – 496 с.
10. Сидельников А.А. Термическое разложение твердых веществ - метод получения нанокристаллических структурно упорядоченных сред / А.А. Сидельников // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. – Vol. 22. – P. 347–358.

11. Deganello F. Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials / F. Deganello, A.K. Tyagi // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. – 2018. – Vol. 64, № 2. – P. 23–61.
12. Novitskaya E. A review of solution combustion synthesis: an analysis of parameters controlling powder characteristics / E. Novitskaya, J.P. Kelly, S. Bhaduri et al. // *International Materials Reviews*. – 2021. – Vol. 66, № 3. – P. 188–214.
13. Patil K.C. Combustion synthesis: an update / K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mima-ni // *Curr Opin Solid State Mater Sci*. – 2002. – Vol. 6, № 6. – P. 507–512.
14. Carlos E. Solution Combustion Synthesis: Towards a Sustainable Approach for Metal Oxides / E. Carlos, R. Martins, E. Fortunato et al. // *Chemistry – A European Journal*. – 2020. – Vol. 26, № 42. – P. 9099–9125.
15. Мурашкевич А. Н. Химическая технология материалов и изделий электронной техники. Раздел I. Физико-химические основы и технология электронной керамики : электронный конспект лекций по одноименному курсу для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 13 «Химическая технология квантовой и твердотельной электроники». Минск : БГТУ. – 2013. – 297 с.
16. Ang C. Dielectric and ultrasonic anomalies at 16, 37, and 65 K in SrTiO₃ / C. Ang, J. F. Scott, Z. Yu et al. // *Phys Rev B*. – 1999. – Vol. 59, № 10. – P. 6661–6664.
17. Bochu B. Synthèse et caractérisation d'une série de titanates pérowskites iso-types de [CaCu₃](Mn₄)O₁₂ / B. Bochu, M.N. Deschizeaux, J.C. Joubert et al. // *J Solid State Chem*. – 1979. – Vol. 29, № 2. – P. 291–298.
18. Bai Y. High-dielectric-constant ceramic-powder polymer composites / Y. Bai, Z.-Y. Cheng, V. Bharti et al. // *Appl Phys Lett*. – 2000. – Vol. 76, № 25. – P. 3804–3806.

19. Li Y.J. Maxwell–Wagner characterization of dielectric relaxation in $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ composite / Y.J. Li, X.M. Chen, R.Z.Hou et al. // *Solid State Commun.* – 2006. – Vol. 137, № 3. – P. 120–125.
20. Bender B.A. The effect of processing on the giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ / B.A. Bender, M.-J. Pan // *Materials Science and Engineering: B.* – 2005. – Vol. 117, № 3. – P. 339–347.
21. Aparicio M. *Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy* – Boston, MA: Springer US. 2012. – 397 p.
22. Salame P. IBLC effect leading to colossal dielectric constant in layered structured Eu_2CuO_4 ceramic / P. Salame, R. Draï, O. Prakash et al. // *Ceram Int.* – 2014. – Vol. 40, № 3. – P. 4491–4498.
23. Schmidt R. Effects of sintering temperature on the internal barrier layer capacitor (IBLC) structure in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics / R. Schmidt, M.C. Stennett, N.C. Hyatt et al. // *J Eur Ceram Soc.* – 2012. – Vol. 32, № 12. – P. 3313–3323.
24. Singh L. Progress in the growth of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and related functional dielectric perovskites / L. Singh, U.S. Rai, K.D. Mandal et al. // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials.* – 2014. – Vol. 60, № 2. – P. 15–62.
25. Barber P. *Polymer Composite and Nanocomposite Dielectric Materials for Pulse Power Energy Storage* / P. Barber, S. Balasubramanian, Y. Anguchamy et al. // *Materials.* – 2009. – Vol. 2, № 4. – P. 1697–1733.
26. Subramanian M.A. High Dielectric Constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ Phases / M.A. Subramanian, D. Li, N. Duan et al. // *J Solid State Chem. Academic Press.* – 2000. – Vol. 151, № 2. – P. 323–325.
27. Ramirez A.P. Giant dielectric constant response in a copper-titanate / A.P. Ramirez, M.A. Subramanian, M. Gardel et al. // *Solid State Commun. Pergamon.* – 2000. – Vol. 115, № 5. – P. 217–220.

28. Subramanian M.A. $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ru_4O_{12}$ perovskites: high dielectric constants and valence degeneracy / M.A. Subramanian, A.W. Sleight // *Solid State Sci.* – 2002. – Vol. 4, № 3. – P. 347–351.
29. Kharton V.V. Chemically Induced Expansion of $La_2NiO_{4+\delta}$ -Based Materials / V.V. Kharton, A.V. Kovalevsky, M. Avdeev et al. // *Chemistry of Materials.* – 2007. – Vol. 19, № 8. – P. 2027–2033.
30. Amow G. A comparative study of the Ruddlesden-Popper series, $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ ($n=1, 2$ and 3), for solid-oxide fuel-cell cathode applications / G. Amow, I. Davidson, S. Skinner et al. // *Solid State Ion.* – 2006. – Vol. 177, № 13–14. – P. 1205–1210.
31. Wang Y.-P. Evaluation of $La_{1.8}Sr_{0.2}NiO_{4+\delta}$ as cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells / Y.-P. Wang, Q. Xu, D.-P. Huang et al. // *Int J Hydrogen Energy.* – 2016. – Vol. 41, № 15. – P. 6476–6485.
32. Aguadero A. In situ high temperature neutron powder diffraction study of $La_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}O_{4+\delta}$ in air: Correlation with the electrical behaviour / A. Aguadero, J.A. Alonso, M.T. Fernandez-Diaz et al. // *J Power Sources.* – 2007. – Vol. 169, № 1. – P. 17–24.
33. Ahmed S.J. Enhancement of the Optical and Dielectric Properties at Low Frequency of $(Sr_{1-x}Ca_x)_5Ti_4O_{13}$, ($0 \leq x \leq 0.06$) Structure Ceramics / S.J. Ahmed, A. Ali, A. Zaman et al. // *Micromachines (Basel).* – 2022. – Vol. 13, № 11. – P. 1824.
34. Hameed I. $(Sr_{1-x}Ca_x)_2TiO_4$ microwave dielectric ceramics with R-P structure ($x = 0 \sim 0.15$) / I. Hameed, B. Liu, L. Li et al. // *Int J Appl Ceram Technol.* – 2019. – Vol. 16, № 5. – P. 2040–2046.
35. Chupakhina T.I. Synthesis, structure and dielectric properties of new ceramics with K_2NiF_4 -type structure / T.I. Chupakhina, N.V. Melnikova, N.I. Kadyrova et al. // *J Eur Ceram Soc.* – 2019. – Vol. 39, № 13. – P. 3722–3729.

36. Chupakhina T.I. Influence of baric and thermobaric effects on dielectric properties of complex oxide ceramics $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ / T.I. Chupakhina, N.V. Melnikova, N.I. Kadyrova et al. // *Ceram Int.* – 2023. Vol. 49, № 11. – P. 16879–16890.
37. Shi C.-Y. Structural, magnetic and dielectric properties of $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) / C.-Y. Shi, Z.-B. Hu, Y.-M. Hao // *J Alloys Compd.* – 2011. – Vol. 509, № 4. – P. 1333–1337.
38. Kim I.S. Structural and dielectric studies on the new series of layered compounds, strontium lanthanum scandium oxides / I.S. Kim, H. Kawaji, M. Itoh et al. // *Mater Res Bull.* – 1992. – Vol. 27, № 10. – P. 1193–1203.
39. Reagor D. Large dielectric constants and massive carriers in La_2CuO_4 / D. Reagor, E. Ahrens, S.W. Cheong et al. // *Phys Rev Lett.* – 1989. – Vol. 62, № 17. – P. 2048–2051.
40. Sippel P. Dielectric signature of charge order in lanthanum nickelates / P. Sippel, S. Krohns, E. Thoms et al. // *Eur Phys J B.* – 2012. – Vol. 85, № 7. – P. 235.
41. Chupakhina T.I. New methods for the preparation and dielectric properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x= 1/8$) ceramic / T.I. Chupakhina, N.I. Kadyrova, N.V. Melnikova et al. // *Mater Res Bull.* – 2016. – Vol. 77. – P. 190–198
42. Liu B. $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2$) microwave dielectric ceramics with medium dielectric constant and ultra-low dielectric loss / B. Liu, L. Li, X.Q. Liu et al. // *J of the American Ceramic Society.* – 2017. – Vol. 100, № 2. – P. 496–500.
43. Meher K.R.S.P. Colossal dielectric behavior of semiconducting $\text{Sr}_2\text{TiMnO}_6$ ceramics / K.R.S.P. Meher, K.B.R. Varma // *J Appl Phys.* – 2009. – Vol. 105, № 3. – P. 034113.

44. Lushnikov S. Behavior of optical phonons near the diffuse phase transition in relaxor ferroelectric $\text{PbMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ / S. Lushnikov, S. Gvasaliya, R.S. Katiyar // *Phys Rev B*. – 2004. – Vol. 70, № 17. – P. 172101.
45. Lunkenheimer P. Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constants in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ / P. Lunkenheimer, R. Fichtl, S. G. Ebbinghaus et al. // *Phys Rev B*. American Physical Society. – 2004. – Vol. 70, № 17. – P. 172102.
46. Кадырова Н.И. Влияние термобарической обработки на структуру и свойства $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ / Н.И. Кадырова, Н.В. Мельникова, И.С. Устинова и др. // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2014. – Vol. 78, № 8. – P. 946–949.
47. Чупахина Т.И. Синтез, структурные и морфологические характеристики ультрадисперсных порошков и керамики на основе твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{0.125}\text{Pr}_x\text{NiO}_4$ ($0 < x < 1.775$) / Т.И. Чупахина, О.И. Гырдасова, Г.В. Базуев // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2013. – Vol. 77, № 9. – P. 1276–1280.
48. Kadyrova N.I. Effect of high pressure-high temperature treatment on the microstructure and dielectric properties of cobalt doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ / N.I. Kadyrova, N.V. Melnikova, A.A. Mirzorakhimov // *J of Physics and Chemistry of Solids*. Pergamon. – 2022. – Vol. 169. – P. 110870.
49. Vasala S. $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ perovskites: A review / S. Vasala, M. Karppinen // *Progress in Solid State Chemistry*. – 2015. – Vol. 43, № 1–2. – P. 1–36.
50. Deeva Y.A. The effect of processing conditions on the dielectric properties of doped calcium lanthanum nickelate / Y.A. Deeva, A.A. Mirzorakhimov, A.Yu. Suntsov et al. // *Chimica Techno Acta*. 2022. Vol. 9, № 4. P. 20229410.
51. Bergman D.J. The dielectric constant of a composite material—A problem in classical physics / D.J. Bergman // *Phys Rep*. – 1978. – Vol. 43, № 9. – P. 377–407.

52. Bhalla A.S. The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology / A.S. Bhalla, R. Guo, R. Roy // *Materials Research Innovations*. – 2000. – Vol. 4, № 1. – P. 3–26.
53. Yu Z. Maxwell–Wagner polarization in ceramic composites BaTiO₃–(Ni_{0.3}Zn_{0.7})Fe_{2.1}O₄ / Z. Yu, C. Ang // *J Appl Phys*. – 2002. – Vol. 91, № 2. – P. 794–797
54. De Villiers J.P.R. Mineralogy and Instrumentation / J.P.R. De Villiers, P.R. Buseck // *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. Elsevier. – 2003. – P. 1–27.
55. ГОСТ 33403–2015. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Определение термостабильности и устойчивости к воздействию воздушной среды (утв. и введен в действие Росстандартом от 01.09.2016 № МКС 13.020.01) (ред. от 01.05.2019) // Межгосударственная система стандартизации. : сб. ГОСТов. – Официальное издание. М.: Стандартинформ, 2019.
56. ГОСТ 33453–2015. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Определение плотности жидкостей и твердых веществ (утв. и введен в действие Росстандартом от 01.09.2016 № МКС 13.020.01) // Межгосударственная система стандартизации. : сб. ГОСТов. – Официальное издание. М.: Стандартинформ, 2016.
57. ГОСТ 24409–80. Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний (с Изменениями N 1, 2, 3, 4) (утв. и введен в действие Госстандартом СССР от 01.01.1982 № МКС 29.035.30) (ред. от 01.06.2005) // Официальное издание. Электротехника. Изоляторы. Часть 2: Сб. ГОСТов. - М.: Стандартинформ, 2005.
58. Таракина Н.В. Кристаллическая структура фазовых составляющих квазибинарных систем АО - В₂O₅ (А = Mn, Zn; В = Nb, Ta), полученных в

- условиях высоких давлений и температур : Дис. ... канд. хим. наук : 02.00.21. Екатеринбург. – 2005. – P. 112.
59. Sebald J. Colossal dielectric constants: A common phenomenon in Ca-Cu₃Ti₄O₁₂ related materials / J. Sebald, S. Krohns, P. Lunkenheimer et al. // Solid State Commun. – 2010. – Vol. 150, № 17–18. – P. 857–860.
60. Yin N. Effect of sintering temperature on morphology and arc erosion properties of La-Ni-O ceramic and its composites / N. Yin, H. Wang, C. Wang // Journal of Rare Earths. – 2009. – Vol. 27, № 3. – P. 506–509
61. Fontaine M.L. Synthesis of La₂NiO_{4+δ} oxides by sol-gel process: Structural and microstructural evolution from amorphous to nanocrystallized powders / M.L. Fontaine, C. Laberty-Robert, M. Verelst et al. // Mater Res Bull. – 2006. – Vol. 41, № 9. – P. 1747–1753.
62. Deshpande K. Aqueous Combustion Synthesis of Strontium-Doped Lanthanum Chromite Ceramics / K. Deshpande, A. Mukasyan, A. Varma // Journal of the American Ceramic Society. – 2003. – Vol. 86, № 7. – P. 1149–1154.
63. Chen W. Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline CeO₂-based powders via ethylene glycol-nitrate process / W. Chen, F. Li, J. Yu // Mater Lett. – 2006. – Vol. 60, № 1. – P. 57–62.
64. Takeda T. Gel Combustion Synthesis of Rare Earth Aluminate Using Glycine or Urea / T. Takeda, K. Kato, S. Kikkawa // J of the Ceramic Society of Japan. – 2007. – Vol. 115, № 1346. – P. 588–591.
65. Steudtner C. New phases in the SrO-La₂O₃-TiO₂-CuO system with the K₂NiF₄ structure / C. Steudtner, E. Moran, M.A. Alario-Franco et al. // J Mater Chem. – 1997. – Vol. 7, № 4. – P. 661–666.
66. Boehm E. Oxygen transport properties of La₂Ni_{1-x}Cu_xO_{4+δ} mixed conducting oxides / E. Boehm, J.-M. Bassat, M.C. Steil et al. // Solid State Sci. – 2003. – Vol. 5, № 7. – P. 973–981.

67. Tarutin A.P. Cu-substituted $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ as oxygen electrodes for protonic ceramic electrochemical cells / A.P. Tarutin, J.G. Lyagaeva, A.S. Farlenkov et al. // *Ceram Int.* – 2019. – Vol. 45, № 13. – P. 16105–16112.
68. Filonova E.A. Crystal structure and functional properties of $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ as prospective cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells / E.A. Filonova, E.Yu. Pikalova, T.Yu. Maksimchuk et al. // *Int J Hydrogen Energy.* – 2021. – Vol. 46, № 32. – P. 17037–17050.
69. Kadyrova N.I. Effect of high pressures and temperatures on the structure and properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ / N.I. Kadyrova, N.V. Melnikova, I.S. Ustinova et al. // *Inorganic Materials.* – 2016. – Vol. 52, № 10. – P. 1051–1054.
70. Liu X.Q. Dielectric relaxation and polaronic hopping in Al-substituted $\text{Sm}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$ ceramics / X.Q. Liu, B.W. Jia, W.Z. Yang et al. // *J Phys D Appl Phys.* – 2010. – Vol. 43, № 49.
71. Liu X.Q. Enhanced giant dielectric response in Al-substituted $\text{La}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{NiO}_4$ ceramics / X.Q. Liu, S.Y. Wu, X.M. Chen // *J Alloys Compd.* – 2010. – Vol. 507, № 1. – P. 230–235.
72. Palneedi H. High-Performance Dielectric Ceramic Films for Energy Storage Capacitors: Progress and Outlook / H. Palneedi, M. Peddigari, G.-T. Hwang et al. // *Adv Funct Mater.* – 2018. – Vol. 28, № 42. – P. 1803665.
73. Tang Z. Optimized dual-function varistor-capacitor ceramics of core-shell structured $x\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/(1-x)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ composites / Z. Tang, K. Wu, J. Li et al. // *J Eur Ceram Soc.* – 2020. – Vol. 40, № 9. – P. 3437–3444.
74. Bai H. Recent advances of magnetism-based microwave absorbing composites: an insight from perspective of typical morphologies / H. Bai, P. Yin, X. Lu et al. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* – 2021. – Vol. 32, № 21. – P. 25577–25602.

75. Leow C.Y. Effect of Sintering Temperatures on the Microstructure and Dielectric Properties of SrTiO₃ / C.Y. Leow, H. Jumian, H. Mansor et al. // World Applied Sciences Journal. – 2011. – Vol. 47, № 7. – P. 1091-1094.
76. Orera A. Fibrillar Mn₃O_{4-y}MnS_z well-ordered eutectics with potential functional applications / A. Orera, J.I. Pena, S. Serrano-Zabaleta et al. // J Eur Ceram Soc. – 2015. – Vol. 35, № 3. – P. 909–918.
77. Ge W. Sol–gel synthesis and dielectric properties of Ruddlesden–Popper phase Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1} (n=1, 2, 3, ∞) / W. Ge, C. Zhu, H. An et al. // Ceram Int. 2014. – Vol. 40, № 1. – P. 1569–1574.
78. Chupakhina T.I. Synthesis, structure and dielectric properties of new oxide compounds Ln_{1-x}Sr_{1+x}Cu_{x/2}Ti_{1-x/2}O₄ (Ln = La, Pr, Nd) belonging to the structural type of K₂NiF₄ / T.I. Chupakhina, Y.A. Deeva, N.V. Melnikova et al. // Mendeleev Communications. – 2019. – Vol. 29, № 3. – P. 349–351.
79. Fan X.C. Structural Dependence of Microwave Dielectric Properties of SrRAlO₄ (R = Sm, Nd, La) Ceramics: Crystal Structure Refinement and Infrared Reflectivity Study / X.C. Fan, X.M. Chen, X.Q. Liu // Chemistry of Materials. – 2008. – Vol. 20, № 12. – P. 4092–4098.
80. Lufaso M.W. Synthesis, structure, magnetic properties and structural distortion under high pressure of a new osmate, Sr₂CuOsO₆ / M.W. Lufaso, W.R. Gemmill, S.J. Mugavero III et al. // J Solid State Chem. – 2008. – Vol. 181, № 3. – P. 623–627.
81. Lufaso M.W. Compression mechanisms of symmetric and Jahn–Teller distorted octahedra in double perovskites: A₂CuWO₆ (A=Sr, Ba), Sr₂CoMoO₆, and La₂LiRuO₆ / M.W. Lufaso, W.R. Gemmill, S.J. Mugavero III et al. // J Solid State Chem. – 2006. – Vol. 179, № 11. – P. 3556–3561.
82. Шалимова К.В. Физика полупроводников. – Москва: Энергоатомиздат. 1985. – 392 p.

83. Abragam A. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. – Oxford University Press. 1970. – 912 с.
84. Morey J.R. $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$: Complex antiferromagnetic order on a honeycomb lattice / J.R. Morey, A. Scheie, J.P. Sheckelton et al. // *Phys Rev Mater*. – 2019. – Vol. 3, № 1. – P. 14410.
85. Zhang S.-R. Investigations of the g -factors and local phase-transition behavior for Ni^{3+} ion in the tetragonal phase of RbCaF_3 crystal / S.-R. Zhang, H.-G. Lui, G.-Q. Qu et al. // *Physica status solidi (B)*. – 2008. – Vol. 245, № 1. – P. 197–200.
86. Бацанов С.С. Диэлектрическая проницаемость и проводимость поликристаллических материалов / С.С. Бацанов, В.И. Галко, К.В. Папугин // *Неорганические материалы*. – 2010. – Vol. 46, № 12. – P. 1500–1503.