

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров Института новых материалов и технологий ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» и в лаборатории неорганического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

**Научный руководитель:** кандидат химических наук, старший научный сотрудник,

**Леонидов Илья Аркадьевич**

**Научный консультант:** кандидат химических наук, старший научный сотрудник

**Чупахина Татьяна Ивановна**

**Официальные оппоненты:** **Шехтман Георгий Шаевич**, доктор химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, ведущий научный сотрудник лаборатории химических источников тока;

**Уваров Николай Фавстович**, доктор химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждения науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, главный научный сотрудник лаборатории ионики твердого тела;

**Комоликов Юрий Иванович**, кандидат технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, старший научный сотрудник лаборатории комплексных методов контроля

Защита состоится 13 декабря 2023 г. в 14:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 2.6.02.07 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=5309>

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Семенищев Владимир Сергеевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы исследования**

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

В производстве высокочастотных 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 диэлектрической проницаемости, сопровождаются увеличением диэлектрических потерь. Следовательно, требуются материалы, в которых сочетание этих параметров было бы оптимальным.

Согласно литературным данным диэлектрическая проницаемость однокомпонентной керамики может быть увеличена изо- и гетеровалентным допированием или воздействием на ее микроструктуру, как показано работе, посвященной керамике на основе никелата лантана стронция [1] и кальция [2]. Также увеличение диэлектрической проницаемости 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 диэлектрической проницаемостью 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 с общей формулой  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $n = 1$ ), а именно  $La_{2-x}Ca_xNi_{1-y}M_yO_{4+\delta}$  и  $Ln_{2-x}Sr_xTi_{1-y}M_yO_4$  ( $Ln = La, Nd, Pr; M = Cu, Co$ ) 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 Гарутина 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 искажений 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., Hao Y.-M., Shi C.Y., Ang C. и др. Их исследования посвящены изучению влияния эффектов Максвелла-Вагнера и Яна-Теллера, механизмов проводимости и др. на диэлектрические свойства материалов.

В работах Мурашкевича А.Н., Полякова А.А., Каменской А.В., Жигальского А.А. и др., посвященных технологии получения керамических материалов для производства электронной техники, 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 представлены в научной литературе.

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

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 их кристаллическую структуру, плотность, морфологию и диэлектрические свойства.

### **Научная новизна**

1. Впервые методом пиролиза нитратно-органических композиций получены слоистые сложные оксиды со структурой  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  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  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$ ). Показано, 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  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ .

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 поверхности; 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 в 3 статьях, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и входящих в системы цитирования Scopus и Web of Science.

#### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, 4-х 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).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной тематики и определена степень работанности темы, указаны объект и предмет исследования. Сформулированы цель, основные задачи работы, представлена научная новизна и показана практическая значимость полученных результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** содержит аналитический обзор научно-технической литературы по теме диссертационного исследования. Рассмотрены технологические и физико-химические основы получения диэлектрической керамики и представлены основные этапы производства керамических материалов и процессы, протекающие на данных этапах.

Во **второй главе** описаны основные методы исследования материалов системы  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$ ) и  $\text{Ln}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Co}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ), а также используемое лабораторное оборудование.

**Третья глава** содержит описание разработки составов и технологии получения диэлектрической объемной керамики, керамических пленок и композитов на основе никелата лантана кальция и титаната стронция.

Получение сложных оксидов на основе  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  и  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ . Основой получения порошкообразных однофазных продуктов являются широко известные в настоящее время прекурсорные методы [4, 5]. Для синтеза сложных оксидов использован метод пиролиза нитратно-органических композиций с добавлением 2-замещенного цитрата аммония в качестве органической добавки. На рисунке 1 представлена принципиальная схема получения сложных оксидов  $\text{A}_2\text{BO}_4$ .

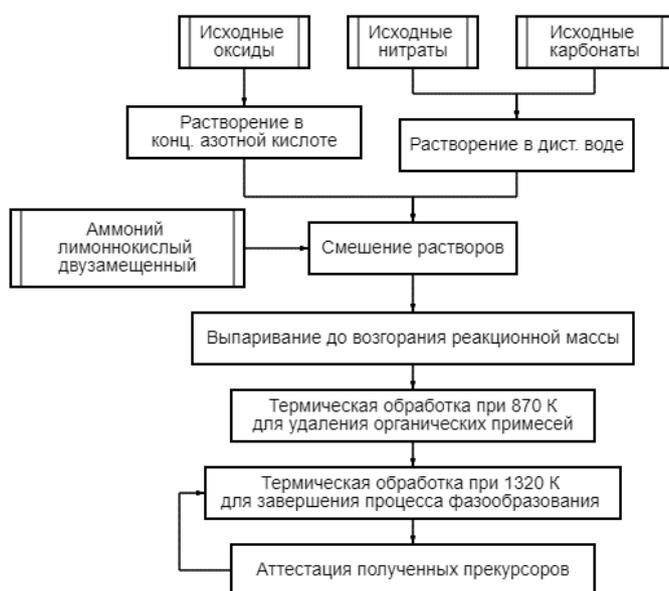


Рисунок 1 – Принципиальная схема получения порошков твердых растворов методом пиролиза нитратно-органических композиций

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 [6]. Дифрактограммы твердых растворов  $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Ti}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ) представлены на рисунке 2. По результатам рентгенофазового анализа полученные сложные оксиды не имеют примесных фаз.

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.

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

Ультрадисперсный порошок, яв-

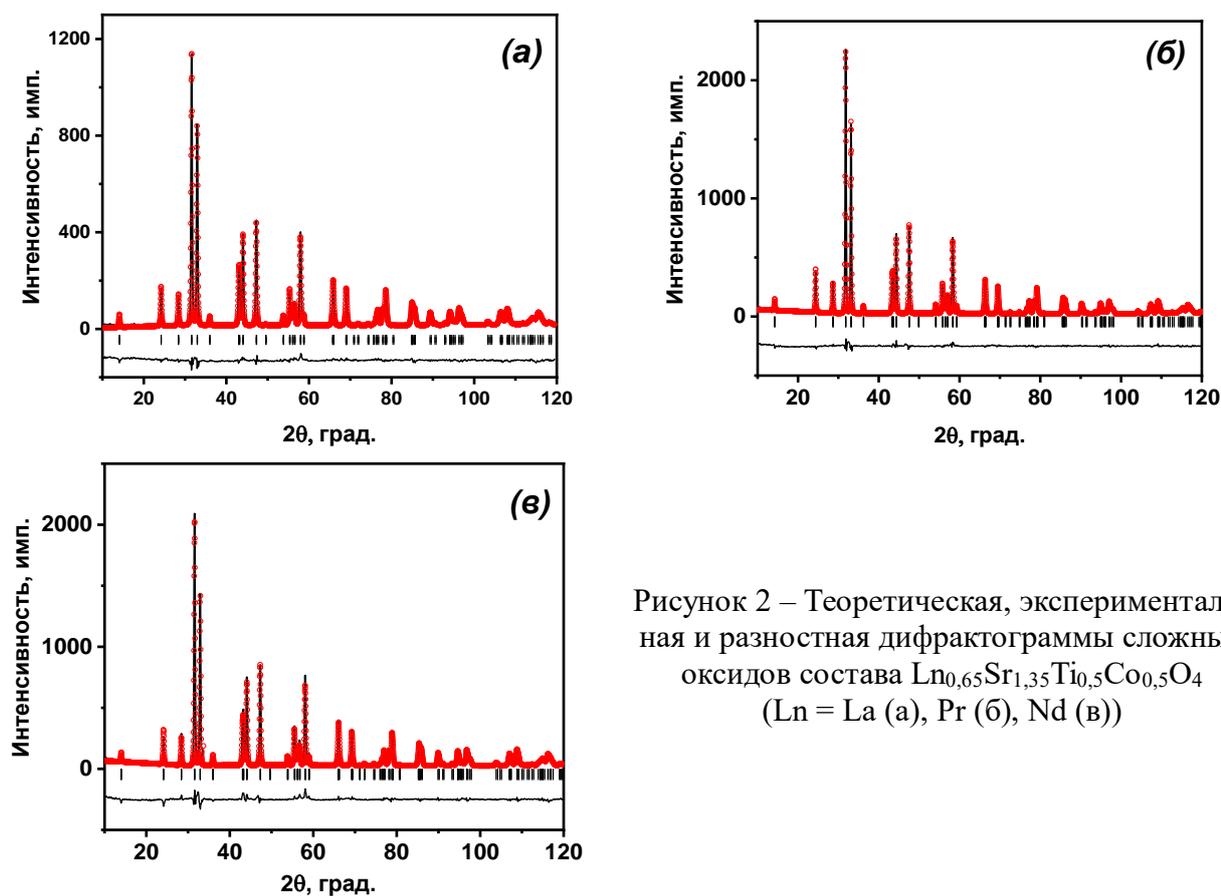


Рисунок 2 – Теоретическая, экспериментальная и разностная дифрактограммы сложных оксидов состава  $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Ti}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_4$  (Ln = La (а), Pr (б), Nd (в))

Синтез и аттестация твердых растворов  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$  (M = Co, Cu). В качестве исходных реагентов для синтеза твердых растворов  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$  (M = Co, Cu) использовали нитрат лантана 6-водный ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) и оксиды никеля, кобальта и меди (NiO, CoO и CuO соответственно) квалификации «ос.ч.». 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 (рисунок 3).

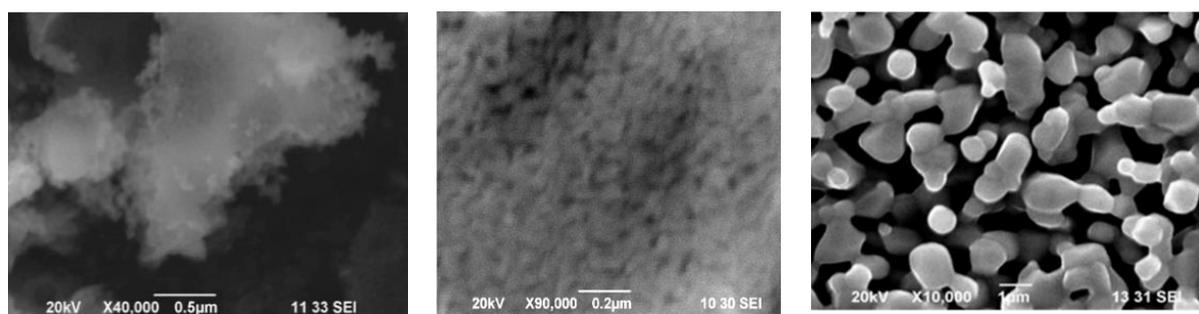


Рисунок 3 – Микрофотографии прекурсоров  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ , полученных после пиролиза реакционной массы (а), термически обработанных при 870 К (б) и 1320 К (в)

Установлены концентрационные границы существования твердых растворов для системы  $\text{La}_2\text{NiO}_4 - \text{LaCaNiO}_4 - \text{La}_2\text{CuO}_4$  (рисунок 4). На диаграмме отмечены полученные сложные оксиды, кристаллизующиеся в структурном типе  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . Выбор дальнейших объектов исследования обусловлен оценкой частотной зависимости диэлектрической проницаемости при температуре 260 К керамики на основе полученных твердых растворов. Наилучшими характеристиками обладает керамика состава  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$  (M = Co, Cu).

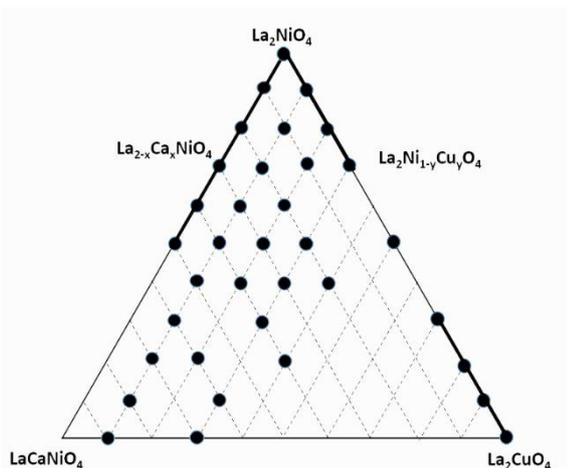


Рисунок 4 – Фазы  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$  (•) со структурой  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ,

Получение керамики из прекурсоров на основе слоистых перовскитоподобных оксидов  $\text{A}_2\text{BO}_4$ . 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 меньшие, чем при классическом твердофазном синтезе.

Для получения керамики использовали два метода: термическую обработку прекурсора в атмосфере воздуха и термобарическую обработку (ТБО) (рисунок 5).

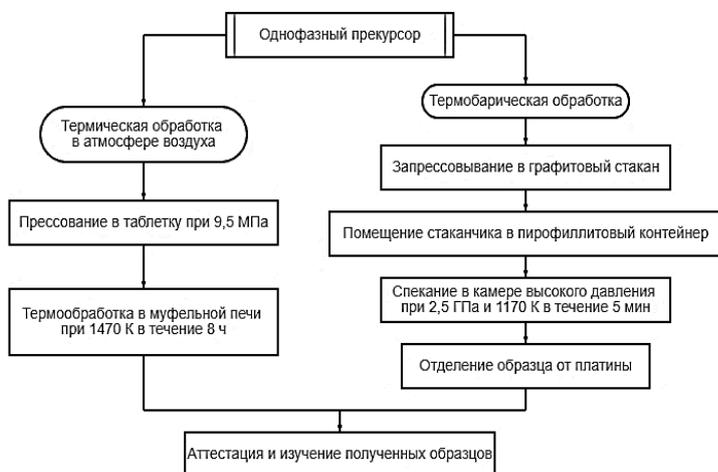


Рисунок 5 – Принципиальная схема получения керамики методом термической обработки и ТБО

Получение керамики на основе  $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Ti}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ). Микроструктура поверхности керамики  $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$  и  $\text{Pr}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$  (рисунок 6), полученной термообработкой в атмосфере воздуха, представляет 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 6, в) наблюдаются зерна со средним размером  $0,87$  мкм, которые образуют плохо спеченную поверхность (гранулированный керамический образец имеет сквозные поры).

На микрофотографии образца

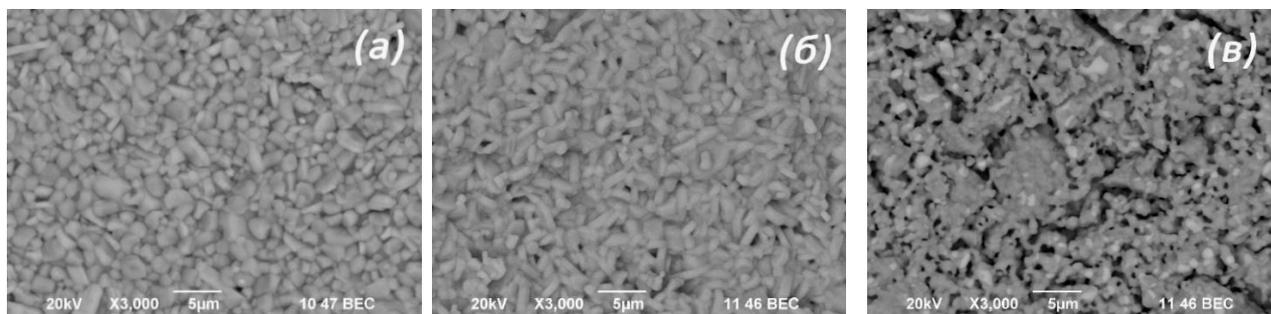


Рисунок 6 – Морфология поверхности керамических образцов состава  $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$  ( $\text{Ln} =$  (а) La, (б) Pr, (в) Nd)

Рассчитана относительная плотность керамических образцов ( $d_R/d_P$ , где  $d_R$  – рентгеновская плотность,  $d_P$  – пикнометрическая плотность) (рисунок 7). Полученное

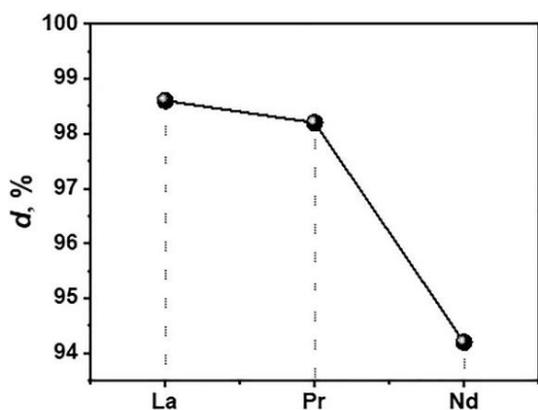


Рисунок 7 – Относительная плотность керамики  $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$  (Ln = La, Nd, Pr)

ограниченную пластинчатую форму по сравнению с образцом, содержащим Cu. Средний размер кристаллитов для обоих образцов составляет около 3 мкм.

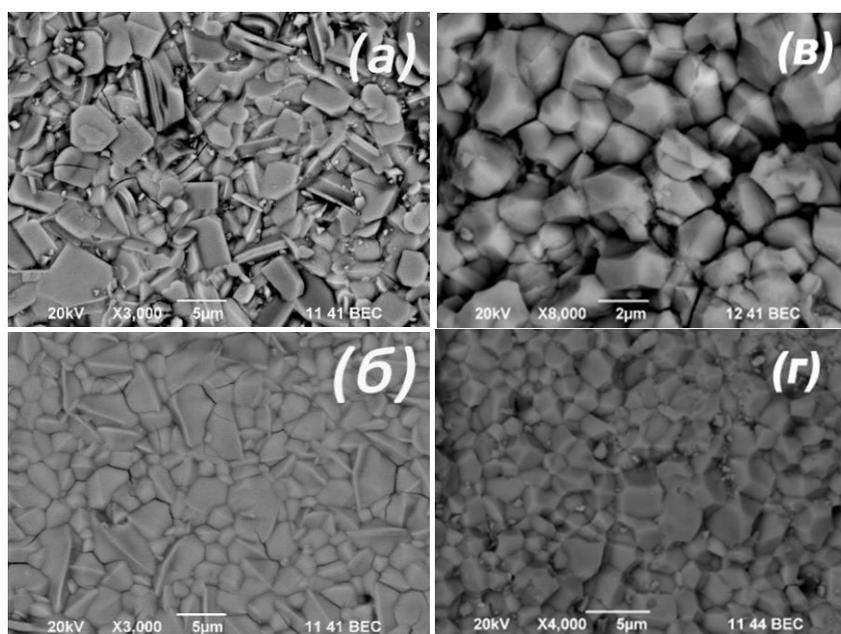


Рисунок 8 – Морфология поверхности керамики  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$  (M = Co (а, в), Cu (б, г)), полученной после спекания в атмосфере воздуха и после ТБО

полиэдров оказывает существенное влияние на межслоевую поляризацию и, следовательно, на диэлектрические свойства [7, 8]. В связи с этим, для дальнейшего установления наличия зависимости диэлектрических свойств от искажения координационных полиэдров были рассчитаны нормированные длины связей ( $l_{\text{эксп}}/l_{\text{теор}}$ ) для образцов после термической обработки и после ТБО (рисунок 9).

Наблюдается сильное структурное искажение октаэдров  $\text{VO}_6$  для обоих образцов после ТБО. Октаэдр  $\text{Ni}(\text{Co})\text{O}_6$  сжимается вдоль оси  $c$  и вытягивается вдоль  $a, b$ . Октаэдр  $\text{Ni}(\text{Cu})\text{O}_6$ , напротив, вытягивается вдоль оси  $c$ . Согласно [9] наличие Ян-Теллеровских ионов в составе оксидов перовскитного типа обеспечивает наибольший отклик структурных искажений на термобарическое воздействие.

Получение керамических пленок  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ . Разработана методика получения диэлектрических керамических пленок на основе твердого раствора

значение относительной плотности исследуемых образцов коррелирует с микроструктурой. Керамика  $\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$  имеет наименьшую относительную плотность 94,2 %.

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 формирования керамических образцов полученный однофазный мелкодисперсный порошок черного цвета прессовали под давлением 9,5 МПа в таблетки и спекали при 1470 К в течение 8 ч. На рисунке 8 приведена морфология поверхности керамики.

Поверхность керамических образцов не имеет сквозных пор. Кристаллиты в обоих случаях имеют ярко выраженную анизотропию формы. Однако образец, содержащий Co, имеет более

После обработки прекурсоров одновременно температурой и давлением наблюдаются и существенные изменения в морфологии керамики (рисунок 8, в, г). 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.

Структура  $\text{A}_2\text{VO}_4$  является слоистой с чередующимися проводящими и диэлектрическими слоями, поэтому симметрия координационных

$\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ . 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 (рисунок 10).

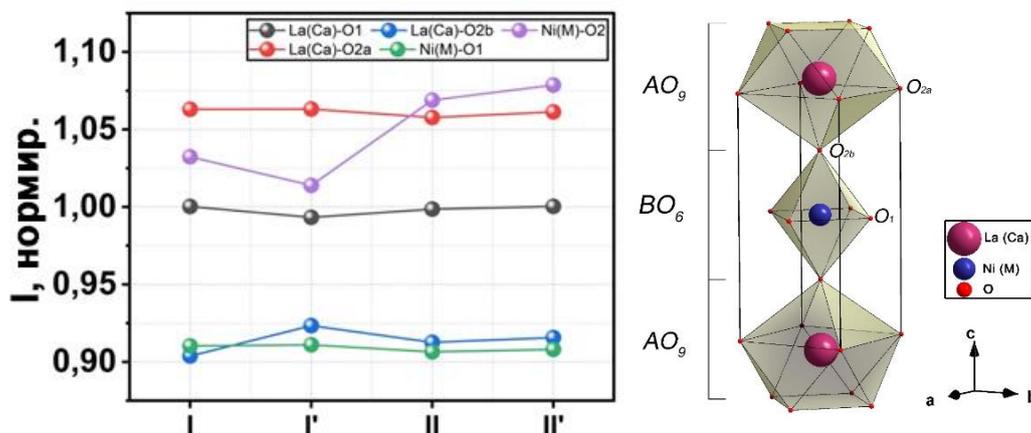


Рисунок 9 – Нормированные значения длин связей в координационных полиэдрах  $(\text{La}, \text{Ca})\text{O}_9$  и  $(\text{Ni}, \text{M})\text{O}_6$  соединений состава  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$  ( $\text{M} = \text{Co}(\text{I}), \text{Cu}(\text{II})$ ), где I' и II' – образцы после ТБО при  $P = 2,5$  ГПа и кристаллографическая модель элементарной ячейки сложного оксида  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$

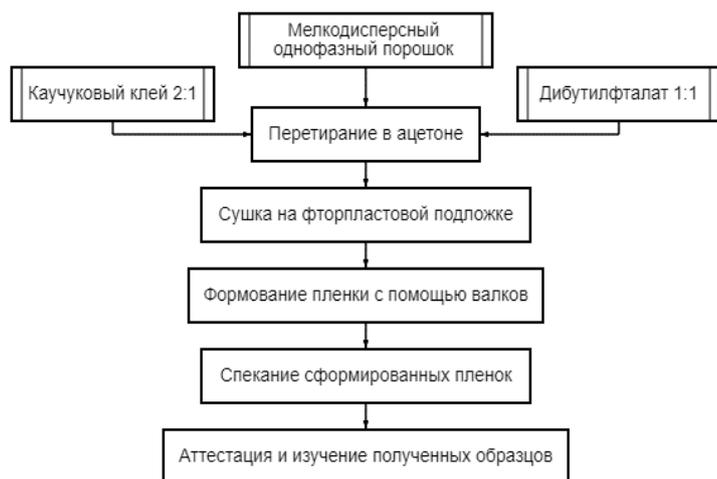


Рисунок 10 – Принципиальная схема получения пленок  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$  методом каландрования

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 11, выражающей процент зерен с размерами, лежащими в этих интервалах. В таблице 1 приведены основные характеристики морфологии полученных пленок. Для пленки 250 мкм характерна ярко выраженная полидисперсность зерен.

Таблица 1 – 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       | $17 \pm 3$                 | монодисперсная   | 4,76                       | Плотноспеченная               |
| 250       | $19 \pm 5$                 | полидисперсная   | 12,63                      | Плотноспеченная               |
| 350       | $4 \pm 1$                  | монодисперсная   | 3,67                       | Пористая                      |

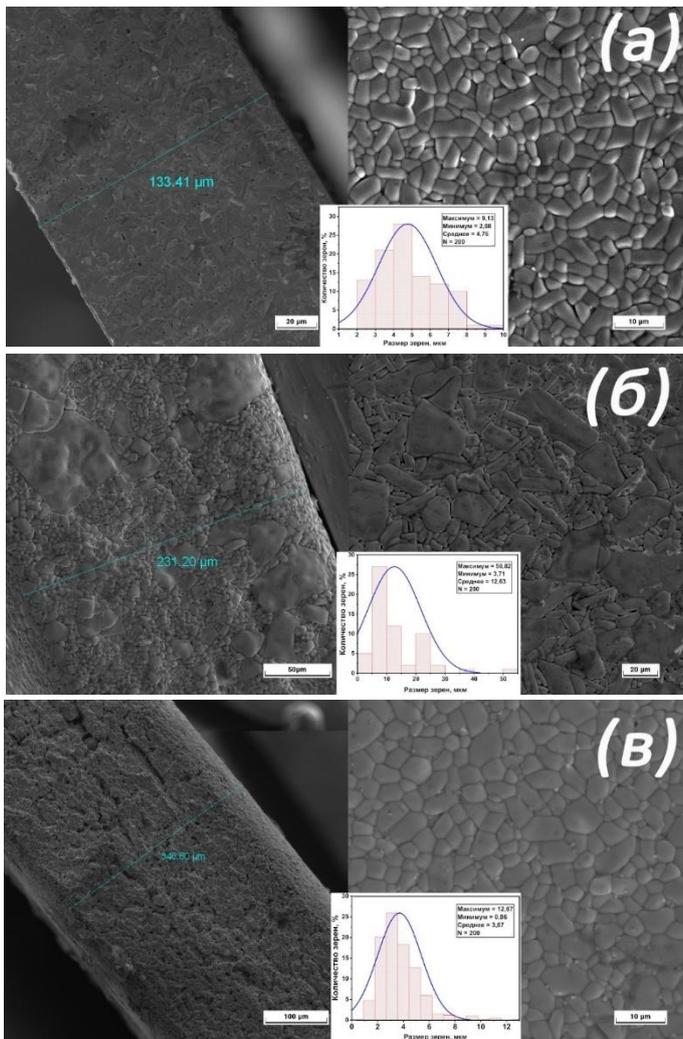


Рисунок 11 – Морфология поверхности керамических пленок  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$  при толщине пластины после прокатки 150 (а), 250 (б) и 350 мкм (в)

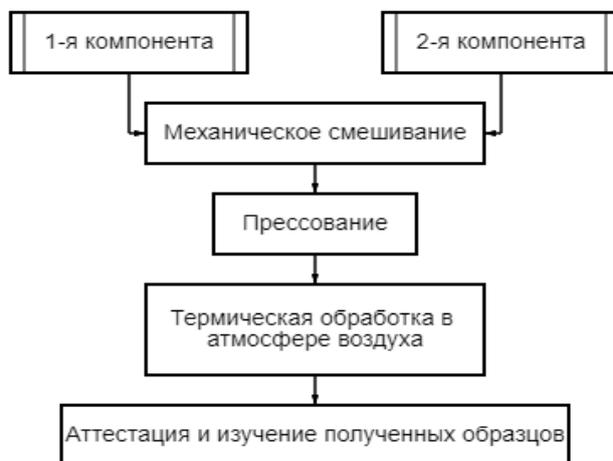


Рисунок 12 – Принципиальная схема получения керамического композита  $(1-x)\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}/(x)\text{SrTiO}_3$  ( $x = 0,01; 0,03; 0,07$ )

Для применения керамических материалов в качестве диэлектрических компонент электронных устройств, в частности в пленочных высокоемкостных конденсаторах, необходимо выполнение ряда требований, предъявляемых к материалам, таких как высокая плотность керамики (отсутствие как магистральных, так и закрытых пор) и минимальная толщина диэлектрика. Наиболее подходящим керамическим изделием является пленка 133 мкм (рисунок 11, а).

Получение композита  $(1-x)\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}/(x)\text{SrTiO}_3$  ( $x = 0,01; 0,03; 0,07$ ) проводили путем механического смешивания двух оксидных компонент  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$  и  $\text{SrTiO}_3$  (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 12.

Дифрактограммы керамических композитов представлены на рисунке 13. Установлено, что при концентрации  $\text{SrTiO}_3$  7 % и более происходит перераспределение катионов с образованием примесных фаз.

Морфология поверхности композитов (рисунок 14), содержащих  $x = 0,01$  и  $0,07 \text{ SrTiO}_3$  представляет собой плохо окристаллизованные крупные зерна с многочисленными включениями различного состава. При концентрации  $\text{SrTiO}_3$  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 (рисунок 14, б). Природу такой дендритной морфологии связывают с эвтектоидным превращением [10].

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) (рисунок 15). На рисунке 15, а в зоне псевдоморфных зерен кубической формы наблюдается гномоническая про-

екция двух кристаллических решеток, соответствующих пространственным группам  $I4/mmm$  и  $R\bar{3}m$ , что подтверждает наличие двух фаз.

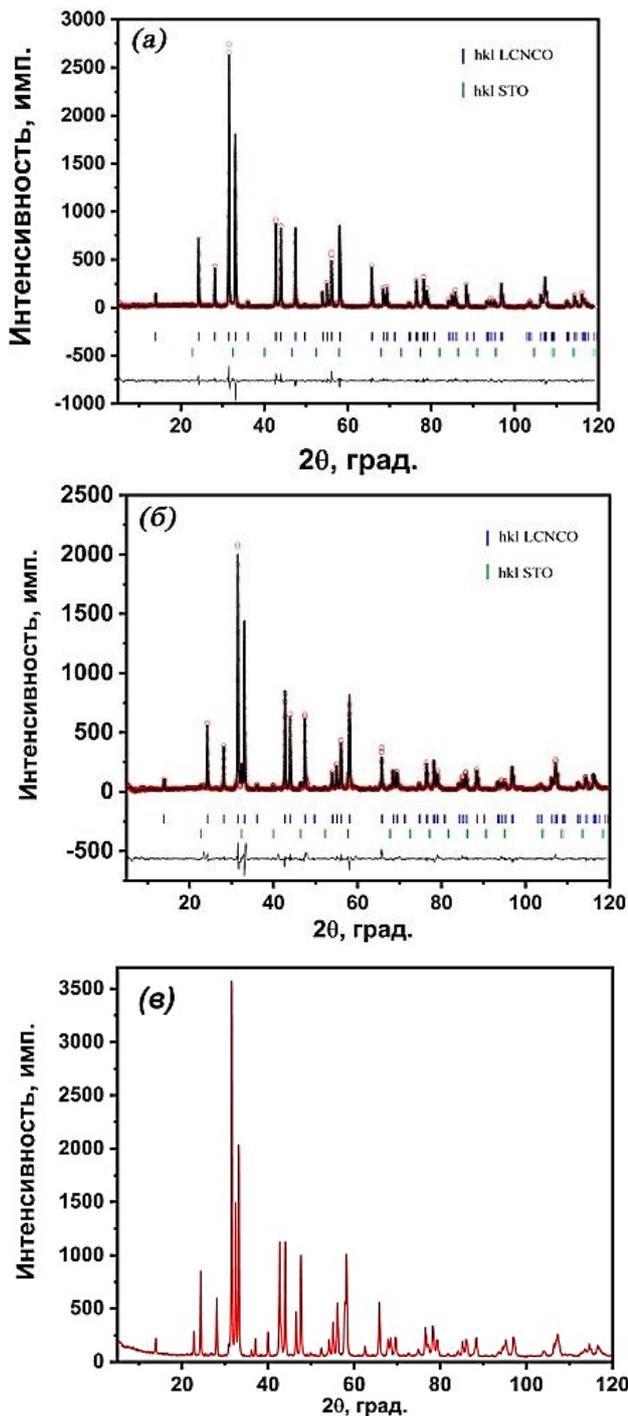


Рисунок 13 – Дифрактограммы керамического композита  $(1-x)\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}/(x)\text{SrTiO}_3$  ( $x = 0,01$  (а);  $0,03$  (б);  $0,07$  (в))

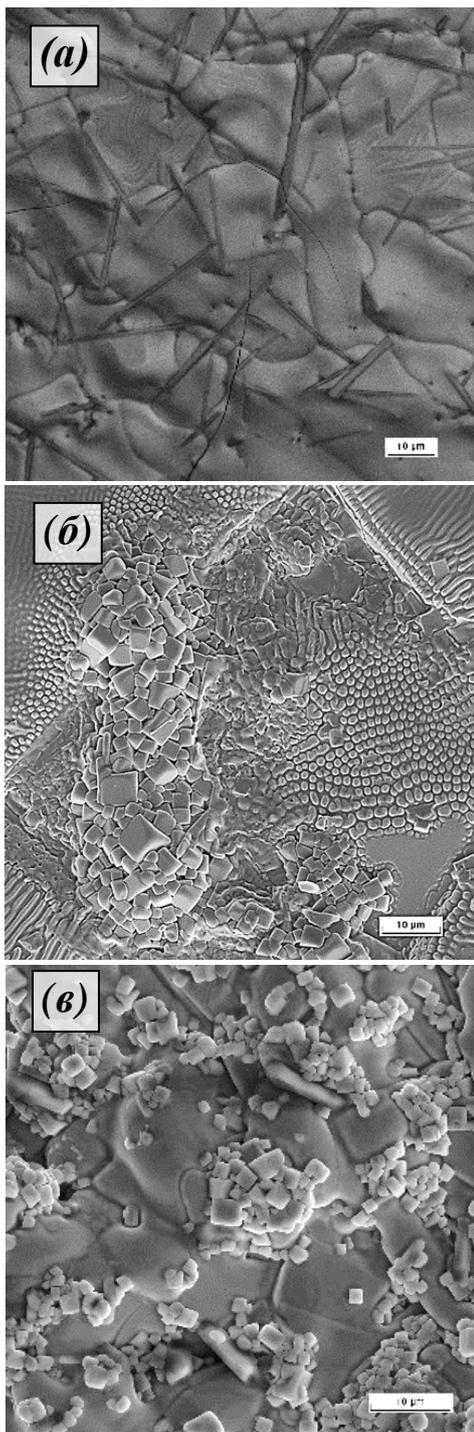


Рисунок 14 – Микрофотографии поверхности керамического композита  $(1-x)\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}/(x)\text{SrTiO}_3$  ( $x = 0,01$  (а);  $0,03$  (б);  $0,07$  (в))

Установлено, что  $\text{SrTiO}_3$ , имеющий пространственную группу  $R\bar{3}m$ , образует только зерна кубической формы. Также 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».

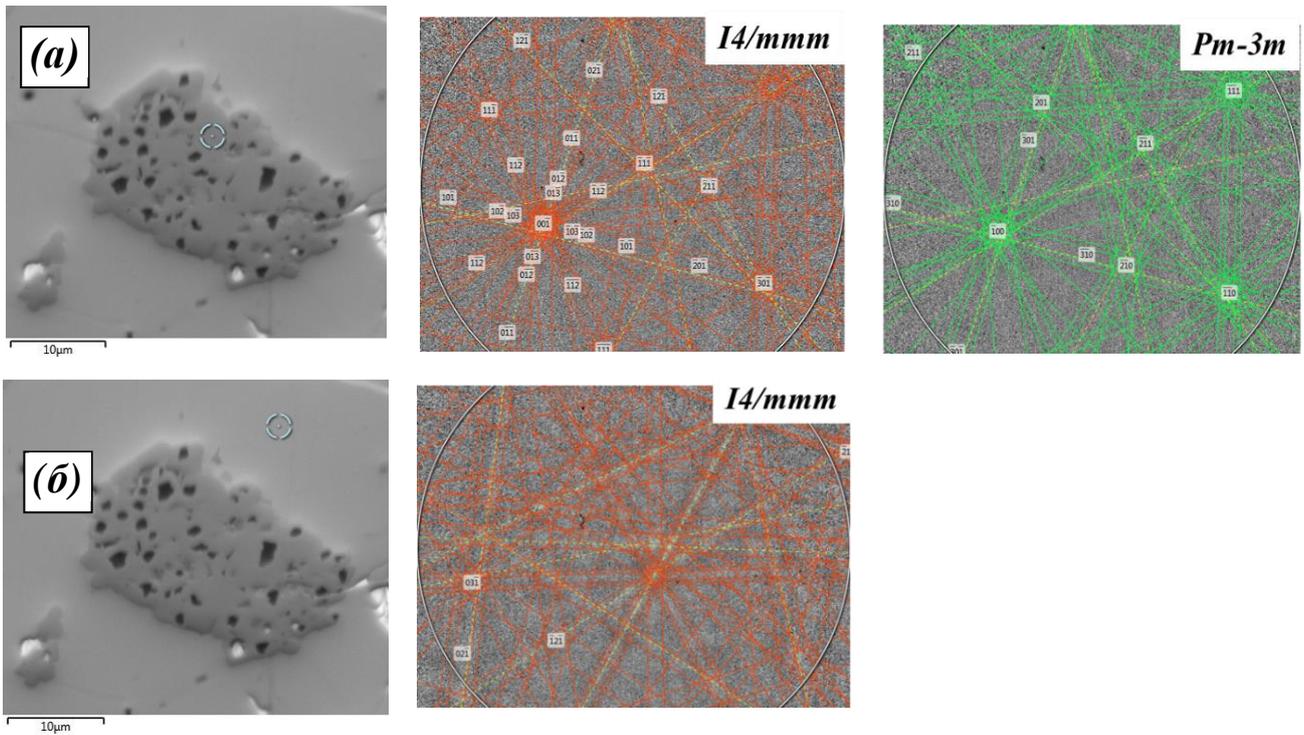


Рисунок 15 – Картины дифракции обратного рассеяния электронов (картины Кикучи) композита  $99,7\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}/0,03\text{SrTiO}_3$

Для подтверждения элементного состава проведен EDX анализ композита (рисунок 16). 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 обоих компонент композита, что согласуется с данными дифракции обратного рассеяния электронов. На основании полученных данных (EBSD и EDX) можно утверждать о формировании композитной структуры.

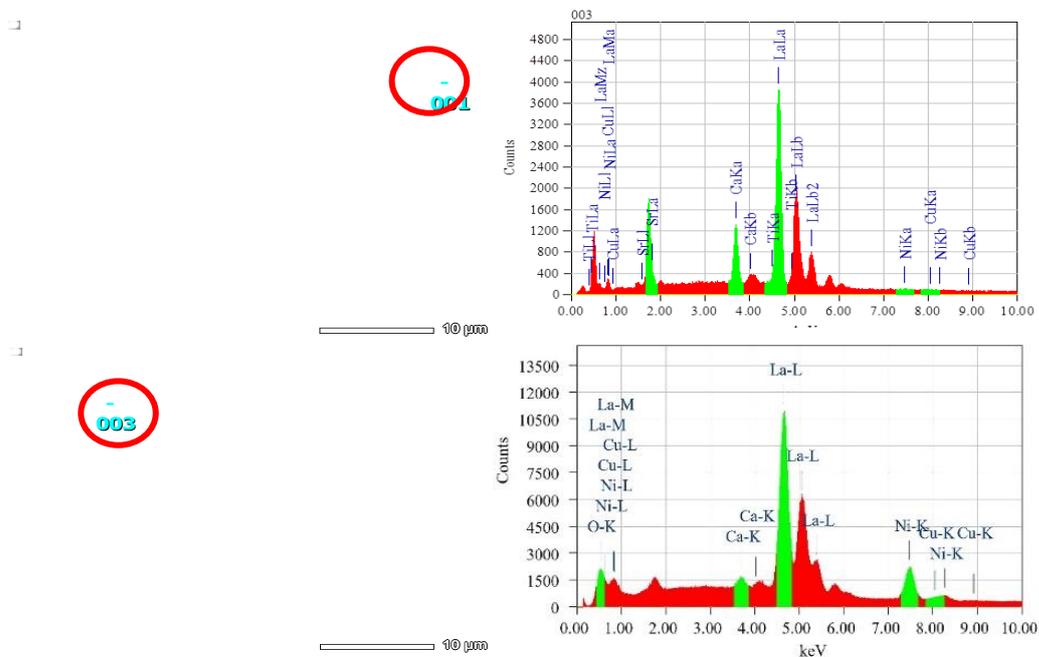


Рисунок 16 – EDX-спектры композита  $0,97\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}/0,03\text{SrTiO}_3$

**В главе четвертой** рассматриваются электрофизические характеристики объемной керамики, керамических пленок и композитов.

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. На рисунке 17 представлены частотные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости ( $\text{Re } \epsilon$ ) при различных температурах для керамики  $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ). Численное значение действительной части комплексной диэлектрической проницаемости  $\text{Re } \epsilon$  всех трех образцов слабо зависит от частоты в диапазоне от  $10^3$  до  $10^6$  Гц, что согласуется с данными, описанными Венвен Ге и др. для керамики состава  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  ( $\text{Re } \epsilon \sim 30$ ) [11].

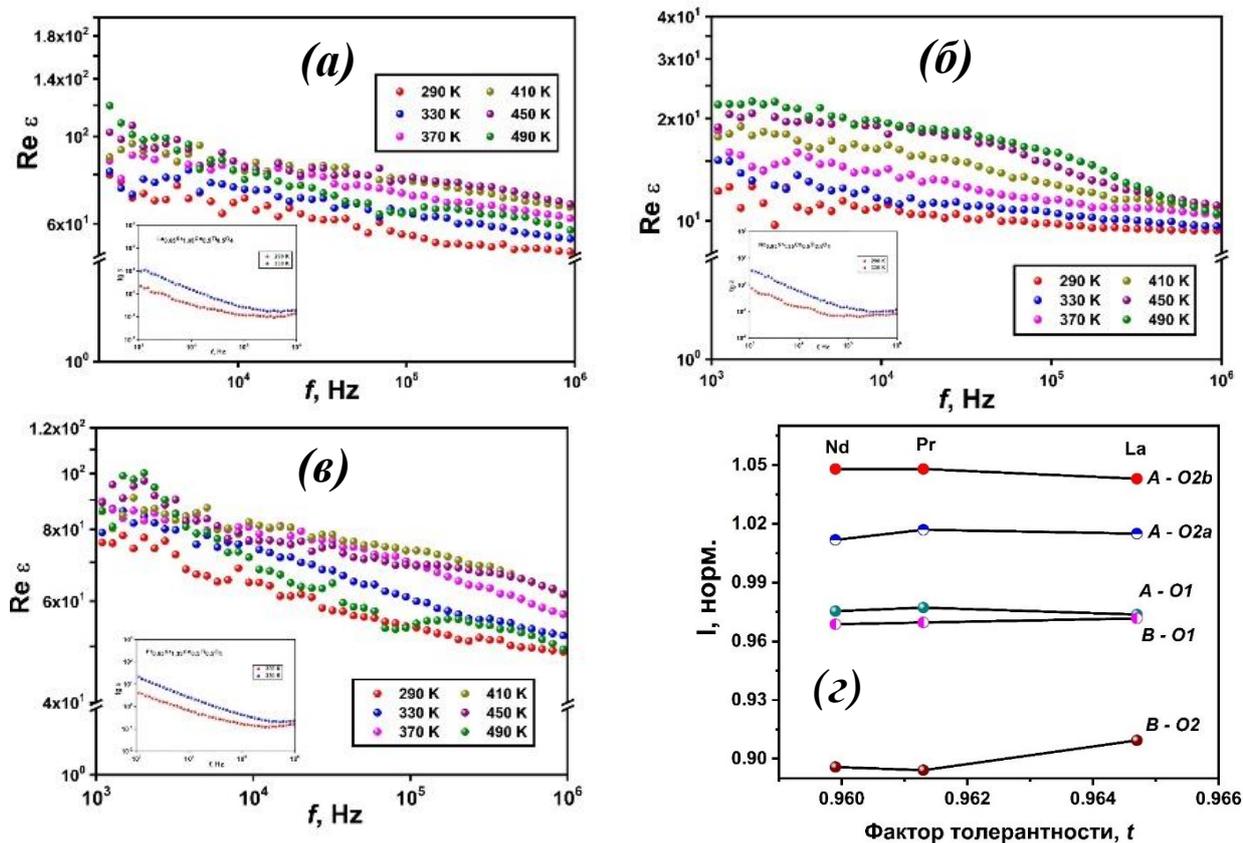


Рисунок 17 – Зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь (вставка) от частоты переменного тока при различных температурах для керамических образцов  $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La}$  (а),  $\text{Nd}$  (б),  $\text{Pr}$  (в)) и нормированные значения длин связей в координационных полиэдрах  $(\text{Ln}, \text{Sr})\text{O}_9$  и  $(\text{Co}, \text{Ti})\text{O}_6$  (г)

Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь также напрямую связаны с анизотропией координационных полиэдров  $\text{AO}_9$  и  $\text{BO}_6$  [12]. Увеличение анизотропии полиэдра  $\text{BO}_6$  приводит к увеличению диэлектрической проницаемости  $\text{Re } \epsilon$ , а уменьшение анизотропии  $\text{AO}_9$  приводит к уменьшению тангенса  $\delta$  [13]. 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  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{O}^{2-}$  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 17, г).

Известно, что в общем случае в перовскитоподобных оксидах сжимаемость связи  $\text{A-O}$  выше, чем у  $\text{B-O}$  [14]. Единственным исключением являются соединения с  $\text{B} = \text{Cu}^{2+}$ , которые имеют искажение Яна Теллера. Сравнение нормированных длин связей  $\text{Ln-O}$  в координационных полиэдрах  $\text{LnO}_9$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) показывает, что наименьшее сжатие связи  $\text{A-O2b}$  в структуре наблюдается для образца, содержащего  $\text{La}$ . Этот материал, учитывая корреляцию диэлектрической проницаемости с анизотропией структуры, имеет более высокое значение

$\text{Re}\epsilon$  по сравнению с материалом, содержащим Nd, что также согласуется со значениями плотности керамики (рисунок 7), поскольку образец с  $\text{Ln} = \text{Nd}$  имеет наименьшую плотность.

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 термической и термобарической обработки. 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 18 и 19.

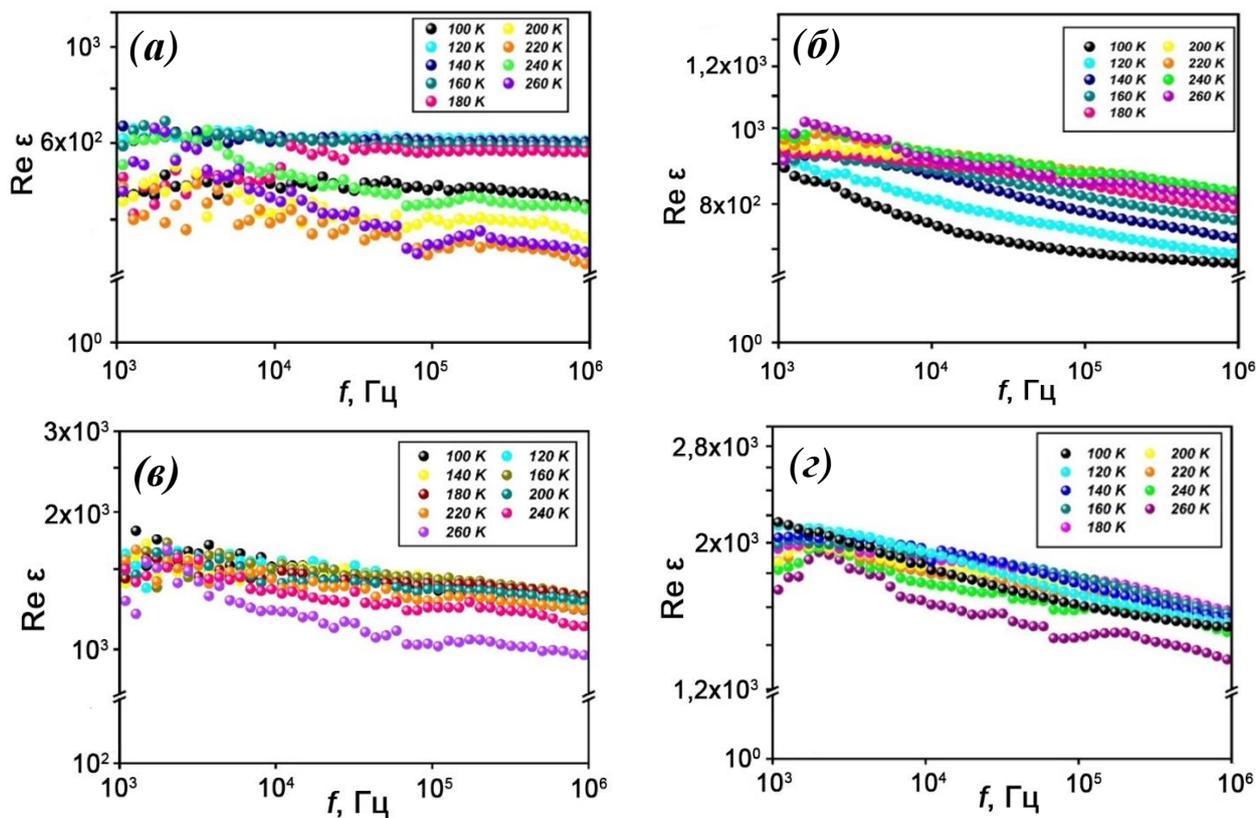


Рисунок 18 – Частотная зависимость диэлектрической проницаемости от температуры керамики  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$  ( $\text{M} = \text{Cu}$  (а, в),  $\text{Co}$  (б, г)), полученной после термической и термобарической обработки соответственно

Диэлектрическая проницаемость обоих образцов имеет высокие значения порядка от 700 до 1000 ( $\text{M} = \text{Co}$ ) и от 400 до 600 ( $\text{M} = \text{Cu}$ ) 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.

Поскольку изменение морфологии кристаллитов керамики после термобарической обработки приблизительно одинаковое для обоих составов, то наибольший рост диэлектрической проницаемости 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 разновалентных ионов переходных металлов на поверхности и в объеме керамики.

Данный состав  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$  содержит в своей структуре два элемента переходных металлов – никель и медь, поэтому, можно ожидать изменение магнитных свойств образцов, подвергнутых ТБО, относительно исходных материалов. Для проверки данного предположения методом магнитометрии были проведены исследования трех образцов состава  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ : исходного (после фазообразования без спекания), термообработанного при 1200 °С (спекание) и подвергнутого ТБО и проведен анализ экспериментальных данных.

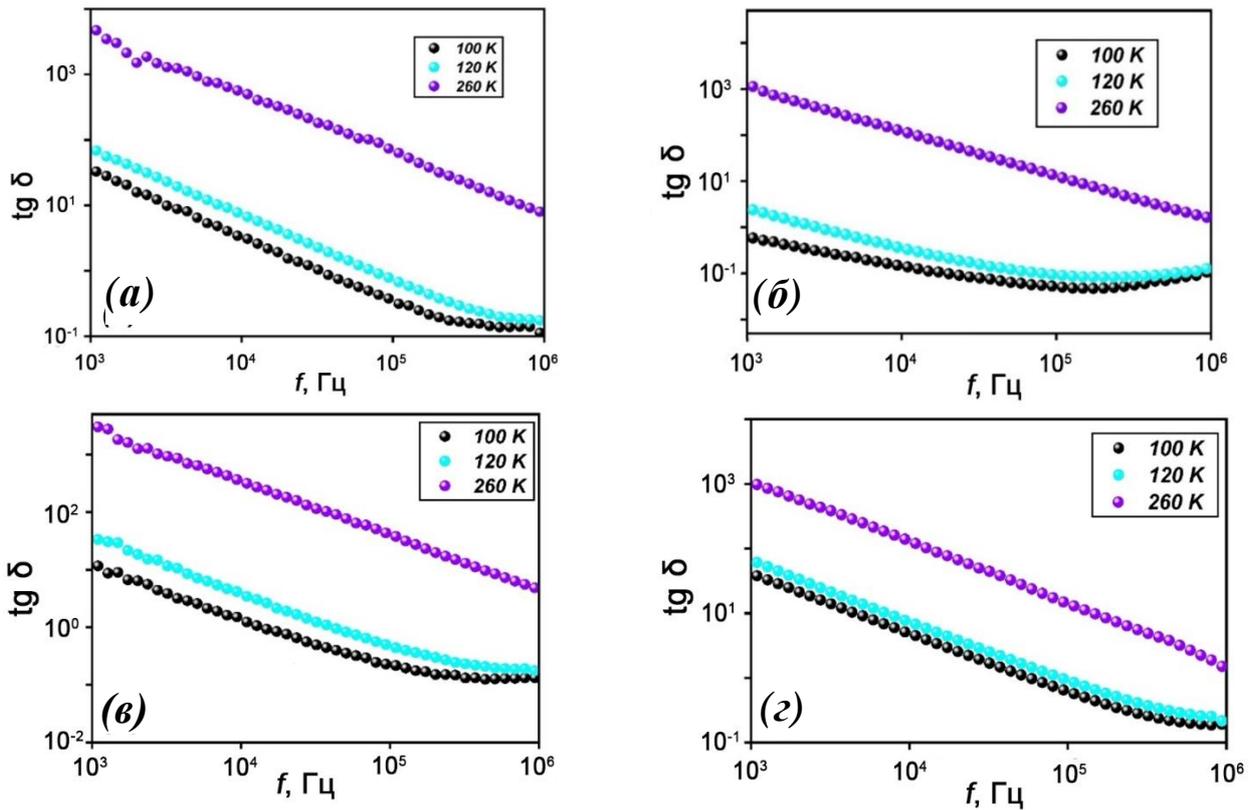


Рисунок 19 – Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры для керамики  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$  ( $\text{M} = \text{Cu}$  (а, в),  $\text{Co}$  (б, г)), полученной после термической и термобарической обработки соответственно

Исследования  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$  методом магнитометрии. На рисунке 20 приведены температурные зависимости намагниченности, измеренные в достаточно высоком магнитном поле  $H = 0,1\text{T}$ . После ТБО поведение удельной намагниченности претерпевает значительные изменения относительно исходного образца, тогда как простой отжиг влияет на значения намагниченности незначительно.

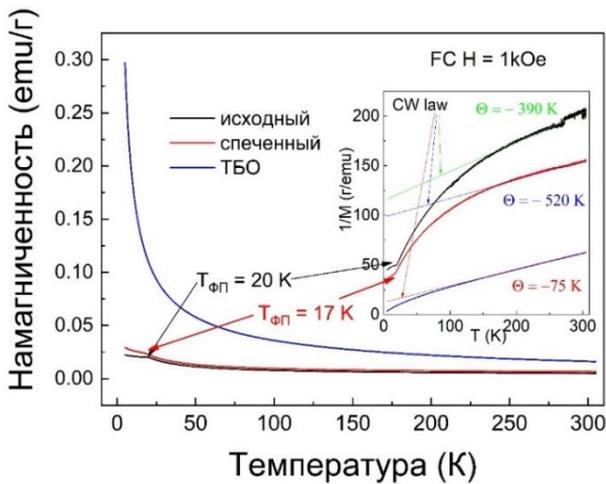


Рисунок 20 – Влияние температуры на намагниченность и обратную намагниченность (вставка) керамики  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ , измеренные в магнитном поле  $H=0,1\text{T}$  в FC режиме

зависит от эффективного магнитного момента образца, то есть определяется валентным состоянием ионов, их спином и количеством.

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 20 соответствуют аппроксимации экспериментальных данных законом Кюри-Вейса:  $\chi = M/H = C/(T - \theta)$ , где  $\chi$  – магнитная восприимчивость;  $M$  – намагниченность;  $H$  – магнитное поле;  $C$  – константа Кюри;  $T$  – температура;  $\theta$  – температура Кюри-Вейса.

На основе данных на вставке рисунка 20 проведена аппроксимация обратной намагниченности  $1/M$  выражением  $(T - \theta)/(C \cdot H)$ . Параметры аппроксимации приведены в таблице 2. Наибольший интерес представляет константа Кюри  $C$ , поскольку она

Таблица 2 – Магнитные параметры системы  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$

| Образец   | $\Theta$ (К) | $C$ ( $\text{K} \cdot \text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $C$ ( $\text{K} \cdot \text{emu} \cdot \text{Oe}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) | $\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ ) |
|-----------|--------------|---|--|-------------------------|
| Исходный  | -390         | 3,40  | 1,298  | 3,228                   |
| Спеченный | -520         | 5,30  | 2,023  | 4,030                   |
| ТБО       | -75          | 6,05  | 2,309  | 4,305                   |

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. 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. Принимая во внимание полученные результаты можно сделать вывод, что увеличение диэлектрической проницаемости медьсодержащего образца после ТБО определено искажениями кристаллической структуры октаэдра  $\text{Ni}(\text{M})\text{O}_6$ .

Диэлектрические свойства керамических пленок  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ . 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, 250 и 350 мкм (рисунки 21 и 22).

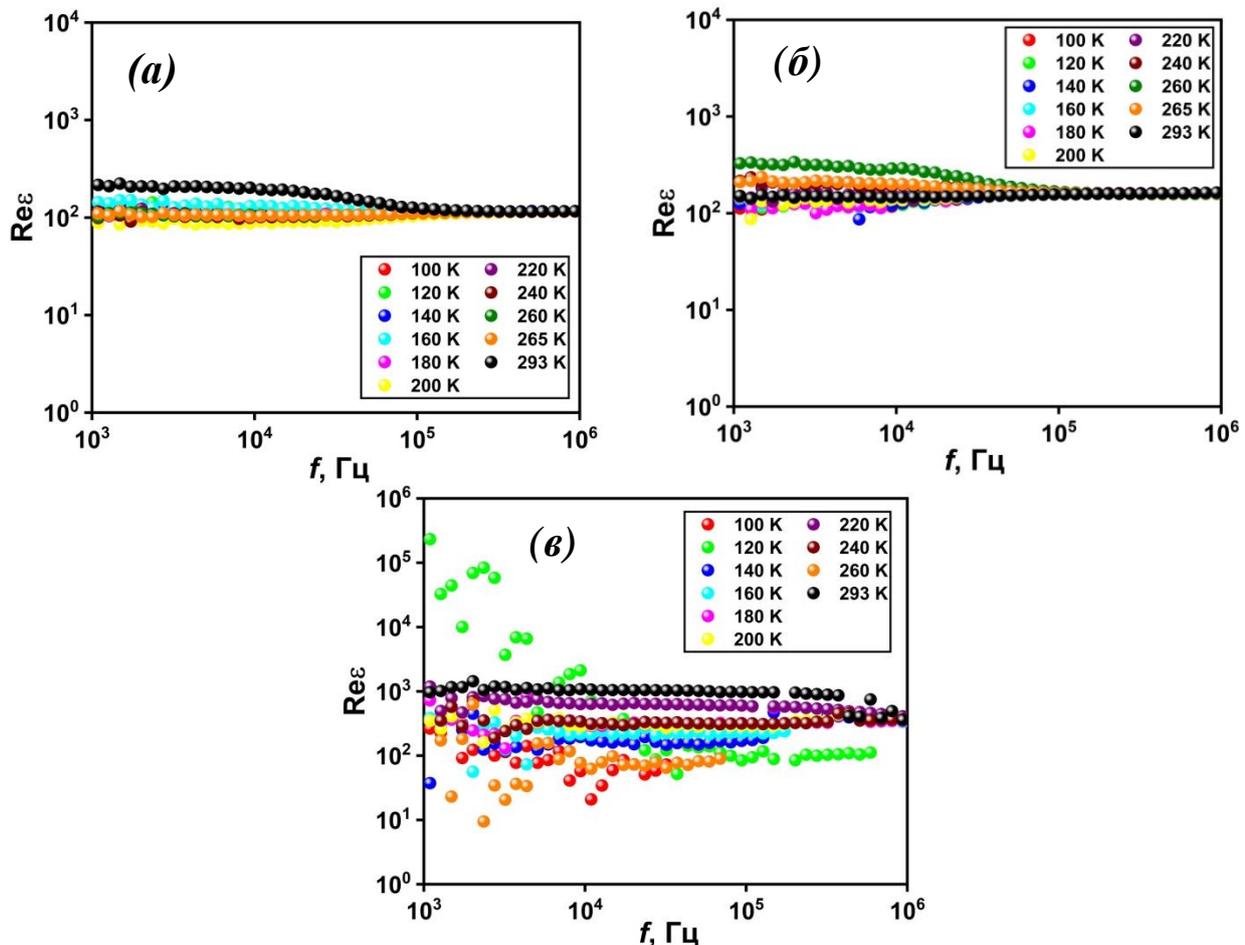


Рисунок 21 – Частотная зависимость диэлектрической проницаемости от температуры керамической пленки  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$  ( $d = 150$  (а),  $250$  (б) и  $350$  (в) мкм)

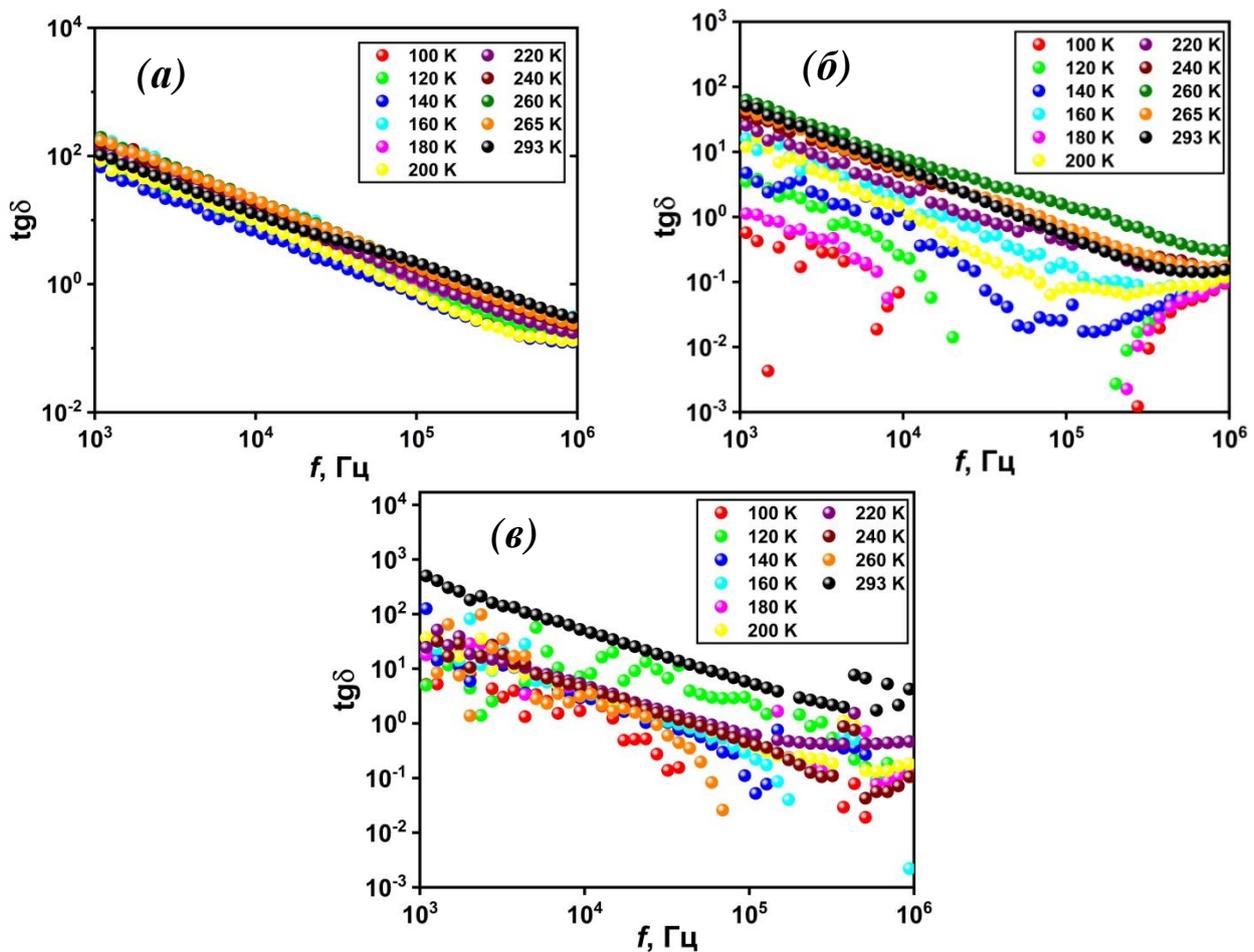


Рисунок 22 – Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры керамической пленки  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$  ( $d = 150$  (а),  $250$  (б) и  $350$  (в) мкм)

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 толщиной 350 мкм) или полидисперсность зерен (характерно для пленки толщиной 250 мкм) приводит к ухудшению диэлектрических свойств керамики в связи с уменьшением межзеренных границ и увеличением концентрации разновалентных ионов переходных металлов.

Диэлектрические свойства керамического композита  $0,97\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}/0,03\text{SrTiO}_3$ . Спектры действительной части диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь при различной температуре и частоте представлены на рисунке 23.

Диэлектрическая проницаемость исследуемого композита составляет около  $10^3$  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 [15]. 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  $\text{SrTiO}_3$ .

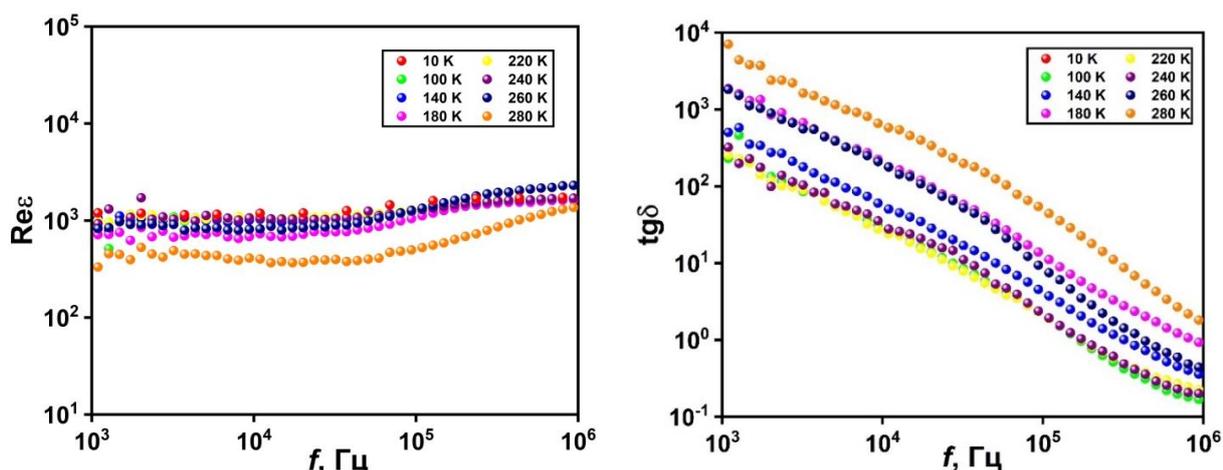


Рисунок 23 – Диэлектрические свойства керамического композита  $0,97\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}/0,03\text{SrTiO}_3$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Итоги выполненного исследования

В настоящей диссертационной работе предложены 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  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ :  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$ ) и  $\text{Ln}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Co}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ), а также керамические композиты  $(1-x)\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}/x\text{SrTiO}_3$ . Установлено, что по сравнению с твердофазным методом синтеза при использовании метода пиролиза удалось снизить время (с 36 до 8 ч) и температуру (от 1570 до 1320 К) фазообразования.

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

3. Установлено, 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 приводит к искажению октаэдров  $\text{Ni}(\text{M})\text{O}_6$ , позволяет уменьшить размер зерен, устранить их анизотропию и увеличить диэлектрическую проницаемость до 2000.

4. Разработана методика получения керамических пленок  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$  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  $(1-x)\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}/x\text{SrTiO}_3$  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.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ 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. 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.
5. Fontaine M.L. Synthesis of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  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.
6. Steudtner C. New phases in the  $\text{SrO–La}_2\text{O}_3\text{–TiO}_2\text{–CuO}$  system with the  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  structure / C. Steudtner, E. Moran, M.A. Alario-Franco et al. // *J Mater Chem.* – 1997. – Vol. 7, № 4. – P. 661–666.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Orera A. Fibrillar  $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{–yMnS}_z$  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.
11. Ge W. Sol–gel synthesis and dielectric properties of Ruddlesden–Popper phase  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=1, 2, 3, \infty$ ) / W. Ge, C. Zhu, H. An et al. // *Ceram Int.* 2014. – Vol. 40, № 1. – P. 1569–1574.
12. Chupakhina T.I. Synthesis, structure and dielectric properties of new oxide compounds  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{1-x/2}\text{O}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$ ) belonging to the structural type of  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  / T.I. Chupakhina, Y.A. Deeva, N.V. Melnikova et al. // *Mendeleev Communications.* – 2019. – Vol. 29, № 3. – P. 349–351.
13. Fan X.C. Structural Dependence of Microwave Dielectric Properties of  $\text{SrRAIO}_4$  ( $\text{R} = \text{Sm, Nd, La}$ ) 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.
14. Lufaso M.W. Compression mechanisms of symmetric and Jahn–Teller distorted octahedra in double perovskites:  $\text{A}_2\text{CuWO}_6$  ( $\text{A}=\text{Sr, Ba}$ ),  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ , and  $\text{La}_2\text{LiRuO}_6$  / M.W. Lufaso, W.R. Gemmill, S.J. Mugavero III et al. // *J Solid State Chem.* – 2006. – Vol. 179, № 11. – P. 3556–3561.
15. 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.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:*

1. Deeva Yu.A. The effect of processing conditions on the dielectric properties of doped calcium lanthanum nickelate / **Yu.A. Deeva**, A.A. Mirzorakhimov, A. Yu. Suntsov et al. // *Chimica Techno Acta.* – 2021. – V. 9, Iss. 4, 20229410. 0,7 п.л. / 0,11 п.л. (Scopus)
2. Deeva Y. A. Dielectric properties of new oxide phases  $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$  (Ln = La, Nd, Pr) with the  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  - type structure / **Deeva Y. A.**, Chupakhina T. I., Melnikova N. V., Mirzorakhimov A. A. // *Ceramics International.* – 2020. – V. 46, № 10. – P. 15305-15313. 0,7 п.л. / 0,23 п.л. (Web of Science, Scopus)
3. Chupakhina T. I. Synthesis, structure and dielectric properties of new ceramics with  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure / Chupakhina T. I., Melnikova N. V., **Deeva Y. A.** et al. // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2019. – V. 39, № 13. – P. 3722-3729. 0,46 п.л. / 0,05 п.л. (Web of Science, Scopus).

### **Другие публикации:**

4. Мирзорахимов А. А. Влияние внешних воздействий на диэлектрические свойства керамических материалов со структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  / Мирзорахимов А. А., **Деева Ю.А.**, Мельникова Н. В. и др. // Специальный выпуск журнала «Физическое образование в вузах». – 2019. – Т. 25, № 2. – С. 95-98. 0,3 п.л./0,05 п.л.
5. Деева Ю. А. Разработка новых керамических и композиционных материалов с высокой диэлектрической проницаемостью на основе слоистых перовскитоподобных оксидов / **Ю. А. Деева**, А. А. Мирзорахимов, В. В. Бажал и др. // Тезисы докладов XV Симпозиума с международным участием. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2023. – С. 143. 0,2 п.л./0,03 п.л.
6. Деева Ю.А. Диэлектрические свойства новых оксидных фаз  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_4$  (M = Co, Cu) со структурой  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  / **Ю.А. Деева**, Т.И. Чупахина, Н.В. Мельникова и др. // XXIX зимняя Школа по химии твердого тела: материалы. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2020. – С. 45–50. 0,4 п.л./0,1 п.л.
7. Деева Ю. А. Новые оксидные фазы состава  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_4$  (M = Co, Cu) структуры типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  с гигантской диэлектрической проницаемостью / **Ю. А. Деева**, Т. И. Чупахина, Н. В. Мельникова и др. // Тезисы докладов 13-го симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Российско-китайский семинар «Advanced Materials and Structures»). – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2020. – С. 83. 0,2 п.л./0,04 п.л.
8. Деева Ю.А. Синтез, кристаллохимические параметры и диэлектрические свойства твердых растворов  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$  / **Ю.А. Деева**, Т.И. Чупахина, Н.В. Мельникова и др. // Материалы международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование: материалы». – Минск: БГТУ, 2019. – С. 256–259. 0,2 п.л./0,04 п.л.
9. Деева Ю.А. Синтез, структура и диэлектрические свойства твердых растворов  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_4$  / **Ю.А. Деева**, Т.И. Чупахина, Н.В. Мельникова и др. // Международная научно-практическая конференция «Уральская горная школа – регионам»: материалы конференции. – Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2019. – С. 94–95. 0,15 п.л./0,03 п.л.
10. Деева Ю.А. Структурные характеристики и диэлектрические свойства твердых растворов  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_4$  (M = Co, Cu) / **Ю.А. Деева**, А.А. Мирзорахимов, Т.И. Чупахина и др. // Химия – XXI век: сборник научных трудов Региональной конференции по фундаментальной и прикладной химии. – Ижевск, 2019. – С. 33–35. 0,2 п.л./0,05 п.л.
11. Деева Ю.А. Синтез, структура и диэлектрические свойства твердых растворов  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$  / **Ю.А. Деева**, Т.И. Чупахина, Н.В. Мельникова и др. // Сборник материалов IV всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы». – Кемерово: КузГТУ, 2018. – С. 117.1–117.6. 0,4 п.л./0,08 п.л.