

А. Р. Балашов<sup>1,2</sup>, А. М. Угорова<sup>2</sup>, Ю. А. Деева<sup>1,2</sup>,  
А. А. Мирзорахимов<sup>2</sup>, Т. И. Чупахина<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

<sup>2</sup>Уральский Федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

<sup>3</sup>Уральский государственный горный университет, Екатеринбург

## СИНТЕЗ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕЁ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Диэлектрическая проницаемость (ДП) является одним из основных параметров вещества, используемого при разработке емкостных устройств. Современная электроника требует в равной степени уменьшения размеров емкостных устройств и увеличения их накопительной способности. Для практических целей требуются материалы с высокой диэлектрической проницаемостью и низким тангенсом угла диэлектрических потерь. Многие сложные оксиды перовскитоподобной структуры типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  имеют частотно независимое значение диэлектрической проницаемости. Одним из представителей является  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  [1], который имеет небольшое, но стабильное в широком диапазоне частот значение диэлектрической проницаемости. Также он обладает малыми потерями ( $\text{tg } \delta$ ). Варьирование исходного состава в подобных соединениях может привести к увеличению значения ДП на порядок [2].

Настоящая работа посвящена синтезу керамики на основе твердых растворов  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ , определению кристаллохимических параметров и исследованию диэлектрических свойств полученной керамики методом импеданс-спектроскопии.

Исходными реагентами для синтеза  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$  служили стехиометрические количества нитрата лантана и стронция, оксида никеля и тетраизопропилата титана. К  $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$  в соотношении 1:3 добавляли 96% этиловый спирт и далее в полученную смесь по каплям вливали азотную кислоту до полного растворения осадка. Нитраты лантана и стронция растворяли в воде, оксид никеля – в небольшом избытке концентрированной азотной кислоты, после чего растворы смешивали. В полученный раствор добавляли избыток аммония лимоннокислого 2-замещенного. Процесс пиролиза осуществляли при 200 °С. Далее мелкодисперсный продукт выдерживали при 950 °С в течение 6 ч, затем прессовали в таблетки диаметром 15 мм при давлении 100 бар. Прокаливали при 1200 °С [3].

Состав полученных образцов контролировали при помощи автодифрактометра марки Shimadzu XRD-7000 S в интервале 5-120

градусов с шагом 0.03 мм и выдержкой 2 секунды в точке. Полученные дифрактограммы обрабатывали по методу Ритвельда в программной среде Fullprof.

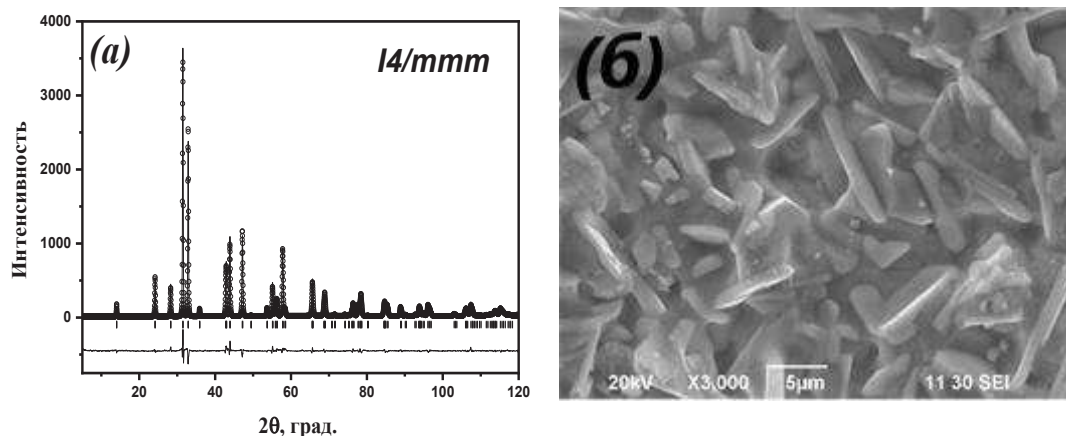


Рис. 1. Экспериментальная, теоретическая и разностная дифрактограммы  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$  (а) и микрофотография его поверхности (б)

На дифрактограмме  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$  присутствуют рефлексы только основной фазы, совпадающие с индексами Миллера ( $hkl$ ), соответствующими первому гомологу ряда Раддлесдена – Поппера. На микрофотографии (рис. 1(б)) видно, что образец не содержит магистральных пор. Поверхность керамики представляет собой плохо окристаллизованные, хаотично направленные пластинки.

В таблице 1 приведены кристаллохимические параметры полученных твердых растворов.

Таблица 1– Кристаллохимические параметры  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$

Параметры ячейки, (Å)			Межатомные расстояния				
$a = b$	$c$	$V$	Ni/Ti-O(1) (×4)	Ni/Ti-O(2) (×1)	La/Sr-O(1) (×4)	La/Sr-O(2a) (×4)	La/Sr -O(2b) (×1)
3.8534	12.6325	187.578	1.92671(4)	2.079(6)	2.6364(7)	2.7391(7)	2.4373(64)

Диэлектрические характеристики измеряли с помощью универсального анализатора частотного отклика Solartron 1260A в интервале частот 1 Гц – 30 МГц. Для проведения исследований, связанных с измерением электрических свойств при разных температурах, использовался многоцелевой держатель образцов ProboStat.

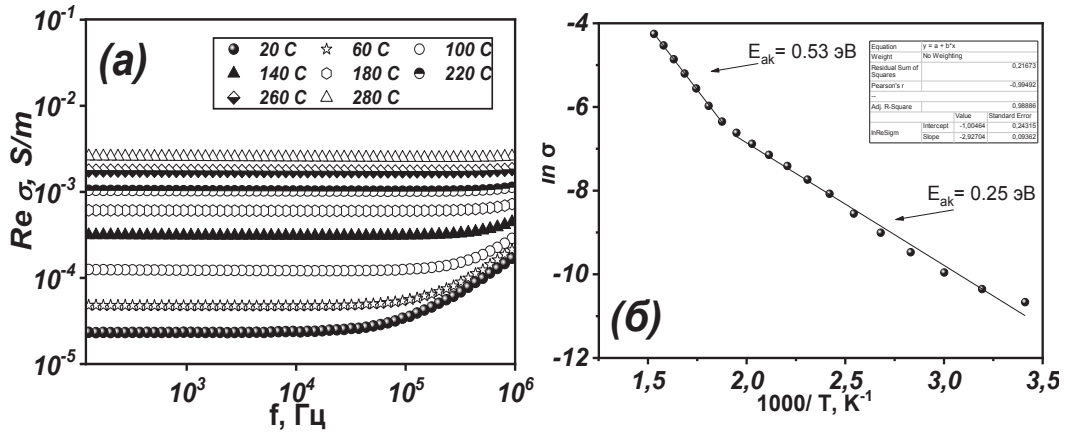


Рис. 3. Зависимость удельной проводимости  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$  от частоты электрического поля при разных температурах (а) и зависимость  $\ln \sigma$  от  $1000/T$  (б)

Для керамики  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$  с возрастанием температуры характерно увеличение удельной проводимости, значение которой становится все более частотно независимым.

Проводимость  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$  складывается из собственной проводимости и примесной, о чем свидетельствует излом на графике зависимости  $\ln \sigma$  от  $1000/T$  (рис. 3б). При низких температурах преобладает примесная проводимость, для которой энергия активации составляет  $E_{\text{акт}} = 0.25$  эВ. Для собственной проводимости энергия активации составляет  $E_{\text{акт}} = 0.53$  эВ.

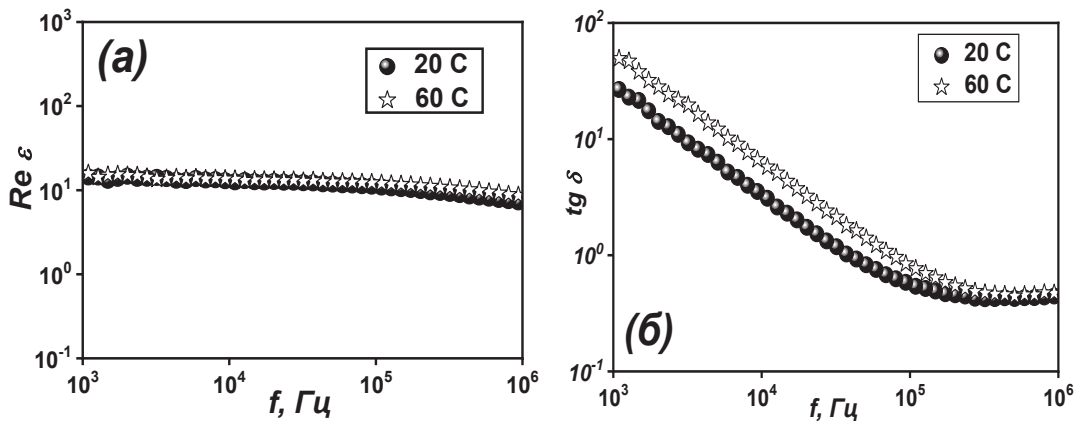


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б)  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$  от частоты внешнего электрического поля при различных температурах

Керамика  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$  характеризуется стабильным значением диэлектрической проницаемости  $\text{Re } \epsilon$  равной  $\sim 20$  в интервале частот до  $10^6$  Гц.

На рисунке 4(б) наблюдается снижение тангенса угла диэлектрических потерь в интервале частот внешнего электрического поля от  $10^3$  до  $10^5$  Гц. Повышение температуры ведет к увеличению значений тангенса  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$  ( $\text{tg } \delta \sim 40$  при температуре  $20^\circ\text{C}$ ,  $\text{tg } \delta \sim 80$  при  $60^\circ\text{C}$ ).

Таким образом, можно сделать вывод, что керамический образец состава  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$  имеет частотно независимое значение диэлектрической проницаемости в широком интервале частот вплоть до  $10^6$  Гц, а значение тангенса угла диэлектрических потерь значительно уменьшается на порядок при достижении  $10^5$  Гц. Данная зависимость предрасполагает, в дальнейшем, определение добротности  $Q$  исследуемого соединения для выявления практических приложений керамики в качестве материалов электронной техники.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. 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: J. American Ceramic Society. 2016. V. 100. pp. 496–500.
2. Chupakhina T. I.  $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{or Cu}$ ) Complex Oxides: Synthesis, Structural Characterization, and Dielectric Properties / T. I. Chupakhina, N. V. Mel'nikova, E. A. Yakovleva, Yu. A. Nikitina: Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2018. Vol. 63. No. 2. pp. 141–148.
3. Деева Ю. А. Синтез, структура и диэлектрические свойства твердых растворов  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$  / Ю. А. Деева, Т. И. Чупахина, Н. В. Мельникова, А. А. Мирзорахимов, В. В. Горин: IV Всероссийская конференция «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» 2018.