

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.02+537.9

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ $\text{LnSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$)

© 2019 г. Т. И. Чупахина¹, *, Н. В. Мельникова², Н. И. Кадырова¹,
Ю. А. Деева¹, О. И. Гырдасова¹

¹Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: chupakhina@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 02.07.2018 г.

После доработки 27.08.2018 г.

Принята к публикации 12.09.2018 г.

Синтезированы слоистые перовскитоподобные оксиды $\text{LnSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$), соединения с Pr и Nd получены впервые. Исследованы их кристаллохимические характеристики и изучены электрические свойства. Показано, что диэлектрическая проницаемость соединений существенно возрастает после их термобарической обработки, что связано с влиянием температуры и высокого давления на анизотропный характер изменения межатомных расстояний в координационных полиэдрах $(\text{Ln}, \text{Sr})\text{O}_9$, $(\text{Cu}, \text{Ti})\text{O}_6$ и $(\text{Ln}, \text{Sr})\text{O}_{12}$. Установлено, что все исследуемые оксиды имеют активационный характер проводимости.

Ключевые слова: фазы Раддлесдена–Поппера, синтез, структура, диэлектрические свойства, импеданс-спектроскопия

DOI: 10.1134/S0044457X19040081

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время проводятся многочисленные исследования с целью изучения зависимости диэлектрической проницаемости от состава и структуры вещества (микроструктуры образца). Многие сложные оксиды переходных металлов, в том числе сегнетоэлектрики, проявляют колоссальный эффект диэлектрической проницаемости и, следовательно, обладают потенциалом для разработки энергосберегающих устройств. Однако для работы систем радиосвязи сантиметрового и миллиметрового диапазонов длин волн требуются материалы с высокой температурной стабильностью свойств, что не характерно, например, для сегнетоэлектриков. Такие вещества обнаружены среди семейства перовскитоподобных оксидов $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, где позицию А может занимать редкоземельный (РЗЭ) или щелочноземельный элемент (ЩЗЭ) [1, 2], и в ряду слоистых перовскитоподобных оксидов со структурой типа K_2NiF_4 , в частности $\text{Ln}_{2-x}\text{A}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{PЗЭ}, \text{A} = \text{ЩЗЭ}, \text{M} = \text{Al}, \text{Mg}$) и $\text{Ln}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) [3–8].

Соединения со структурой типа K_2NiF_4 являются первым гомологом ряда Раддлесдена–Поппера $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, \text{A} = \text{PЗЭ}, \text{ЩЗЭ}$, позиции

В занимают, как правило, d -металлы). Купраты $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ имеют структуру перовскита и могут быть представлены в качестве крайнего гомолога ряда, в котором значение n условно принято равным ∞ . В структуре неискаженного перовскита присутствуют два типа координационных полиэдров – октаэдры BO_6 и кубооктаэдры AO_{12} . В соединениях Раддлесдена–Поппера со структурой типа K_2NiF_4 ($n = 1$) имеются координационные полиэдры BO_6 и AO_9 . В последующих гомологах ряда содержатся все три типа координационных полиэдров, а значение n равно числу октаэдрических слоев. В работе [9] найдена корреляция между диэлектрическими свойствами оксидов со структурой типа K_2NiF_4 и искажениями антипризм AO_9 . Если координационные полиэдры слоистых перовскитов регулярные и между слоями отсутствует зарядовая поляризация, то сложные оксиды со структурой типа K_2NiF_4 являются диэлектриками с невысокой ($\epsilon \sim 10\text{--}50$) диэлектрической константой [10]. Диэлектрическая проницаемость слоистых перовскитоподобных оксидов также зависит от микроструктуры образца – размера и формы частиц, пористости и плотности керамики [11]. В этом случае в обеспечении больших значений диэлектрической проницаемости играют роль процессы поляризации Макс-

велла–Вагнера [12, 13] и накопления зарядов на границах неоднородностей, в частности на границах зерен. Изменение микроструктуры возможно в результате термобарической обработки керамики. При этом происходит существенное увеличение значений диэлектрической константы как в образцах со структурой типа K_2NiF_4 [4, 14], так и в керамике на основе $CaCu_3Ti_4O_{12}$ [15].

В связи с этим перспективными объектами для исследований диэлектрических свойств являются представители гомологического ряда Раддлсдена–Поппера, содержащие изоморфные катионы Cu/Ti в октаэдрических позициях. В литературе отсутствуют сведения, характеризующие диэлектрические свойства оксидов $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($n = 2$), являющихся вторым гомологом ряда Раддлсдена–Поппера, исследования которых, как правило, связаны с изучением электропроводящих и магнитных характеристик [16, 17]. В работах [18, 19] изучена структура одного из таких оксидов – купрата-титаната лантана-стронция $LaSr_2CuTiO_{6.5}$. Данная фаза представлена как продукт изоморфизма изоструктурных оксидов $La_2SrCu_2O_6$ и $Sr_3Ti_2O_7$, кристаллизующихся в пр. гр. $I4/mmm$ (№ 139). Свойства оксида не изучены, отсутствуют также сведения о празеодимовых и неодимовых аналогах этой фазы.

Учитывая изложенное выше, для исследования были выбраны оксиды $LnSr_2CuTiO_{6.5}$ ($Ln = La$ (I), Nd (II), Pr (III)), являющиеся представителями второго гомолога ряда Раддлсдена–Поппера. В настоящей работе приведены данные, подробно описывающие синтез, структурные характеристики и диэлектрические свойства образцов, синтезированных твердофазным методом, и образцов, подвергнутых впоследствии термобарической обработке (ТБО).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов I–III проводили по методике, описанной в работе [20]. Тетраизопропоксид титана $Ti(i-OC_3H_7)_4$ ($\rho = 0.963$ г/см³) объемом ~ 1 см³ взвешивали в закрытом бюксе. Для полученной навески рассчитывали количество остальных реагентов: $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Sr(NO_3)_2$, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} .

$K Ti(i-OC_3H_7)_4$ добавляли лимонную кислоту и дистиллированную воду. Образовывался слегка опалесцирующий коллоидный раствор. Оксиды празеодима и неодима растворяли в разбавленной (1 : 1) азотной кислоте, нитраты лантана и стронция – в воде. Полученные растворы смешивали, в качестве органического компонента добавляли двузамещенный цитрат аммония. Пироллиз нитратно-органической смеси проводили при 430°C. Процесс проходил в режиме “solution combustion”. Полученные продукты пиролиза от-

жигали при 970°C в течение 7 ч, затем спрессованные при $p = 20$ МПа порошкообразные прекурсоры подвергали однократному отжигу при 1050–1100°C в течение 7 ч (образцы I–III). Рентгенографические исследования полученных оксидов проводили на автодифрактометре Shimadzu XRD-7000 S с шагом 0.03° в интервале 5°–100°. Обработку рентгенограмм осуществляли в программе FULLPROF-2018. Фазовый анализ проводили с использованием кристаллографической базы данных “База порошковых стандартов – PDF2” (ICDD, USA, Release 2009).

Термобарическую обработку образцов I, II вели в камере высокого давления типа “тороид” на прессе ДО-137А. Образец помещали в пиррофиллитовый контейнер с графитовым нагревателем. Для предотвращения загрязнения образца углеродом внутренние стенки нагревателя покрывали слоем фольги из платины. Образцы, помещенные в контейнер, подвергали сжатию до давления $p = 4$ ГПа, а затем (при фиксированном давлении) нагревали до температуры 900°C. После выдержки при этой температуре образцы, находящиеся под давлением, закаливали путем понижения температуры с помощью снятия питающей нагрузки с ячейки. Затем давление снижали и образцы извлекали для исследования. Плотность образцов измеряли с использованием системы the AccuPyc II 1340 Gas Displacement Pycnometry System (Micromeritics, USA) в камере размером 1 см³. Количество образца составляло 50–60% от объема камеры, для каждого образца проводили 15 измерений.

Диэлектрические свойства образцов исследовали с помощью универсального анализатора частотного отклика Solartron 1260А в интервале частот 1 мГц–16 МГц. Измерения с точностью 0.1% проводили по группе программно выбранных по частоте точек при амплитуде возбуждающего сигнала (из области линейности ВАХ) 500–900 мВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез оксидов $LnSr_2CuTiO_{6.5}$ (образцы I–III), осуществляемый по прекурсорной методике, не требует промежуточных измельчений образца и снижает время фазообразования при 970°C с 14 ч, необходимых для получения однофазных образцов по стандартной керамической технологии [18], до 7 ч. На рис. 1 представлены экспериментальные дифрактограммы продуктов пиролиза реакционных смесей $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 2Sr(NO_3)_2 + Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O + Ti(i-OC_3H_7)_4$ ($Ln = La, Nd, Pr$), термически обработанных при 970°C в течение 7 ч. Результаты фазового анализа продуктов пиролиза свидетельствуют об отсутствии примесных фаз, что подтверждается соответствием рефлексов дифрактограмм и индексами Миллера

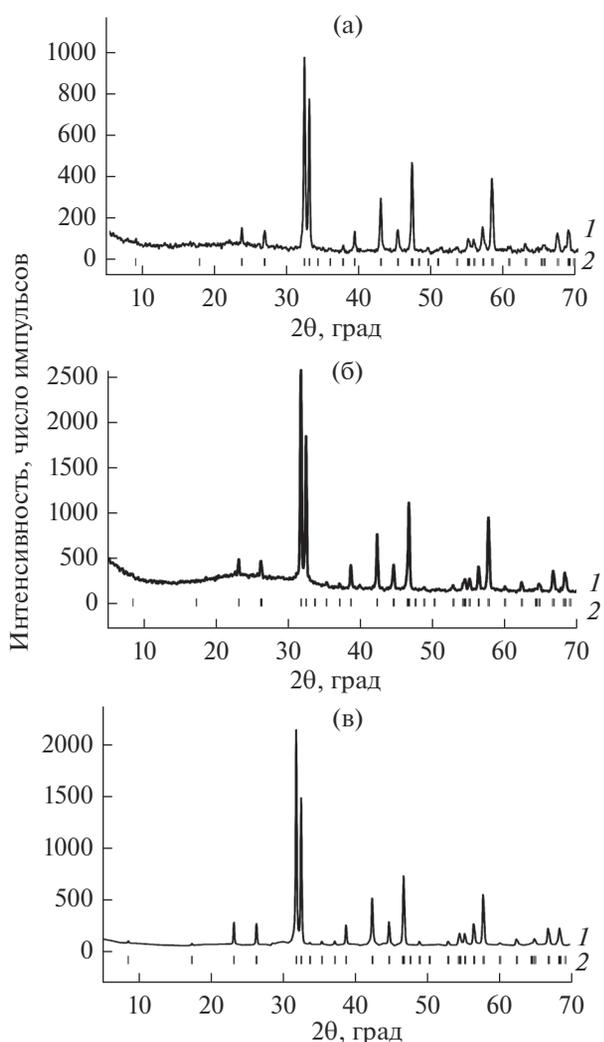


Рис. 1. Экспериментальные дифрактограммы продуктов пиролиза реакционных смесей $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ (соответственно образцы I (а), II (б), III (в)), термически обработанных при 970°C в течение 7 ч (1); индексы Миллера, соответствующие структуре типа $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ [11] (2).

(*hkl*) для структуры второго гомолога ряда Раддлсдена–Поппера.

Порошки, спрессованные в таблетки, отжигали при различных температурах с целью получения газоплотной керамики. Максимальная температура, при которой образцы устойчивы к расслоению фаз при нагреве и образуют при этом плотно спеченную керамику, равна 1100°C для $\text{LaSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ (I) и 1060°C для $\text{NdSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ (II). На рис. 2 представлены микрофотографии поверхности керамических образцов $\text{LnSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$. Поверхности образцов I и II неравномерны, состоят из кристаллитов неправильной формы, склонных к агломерированию.

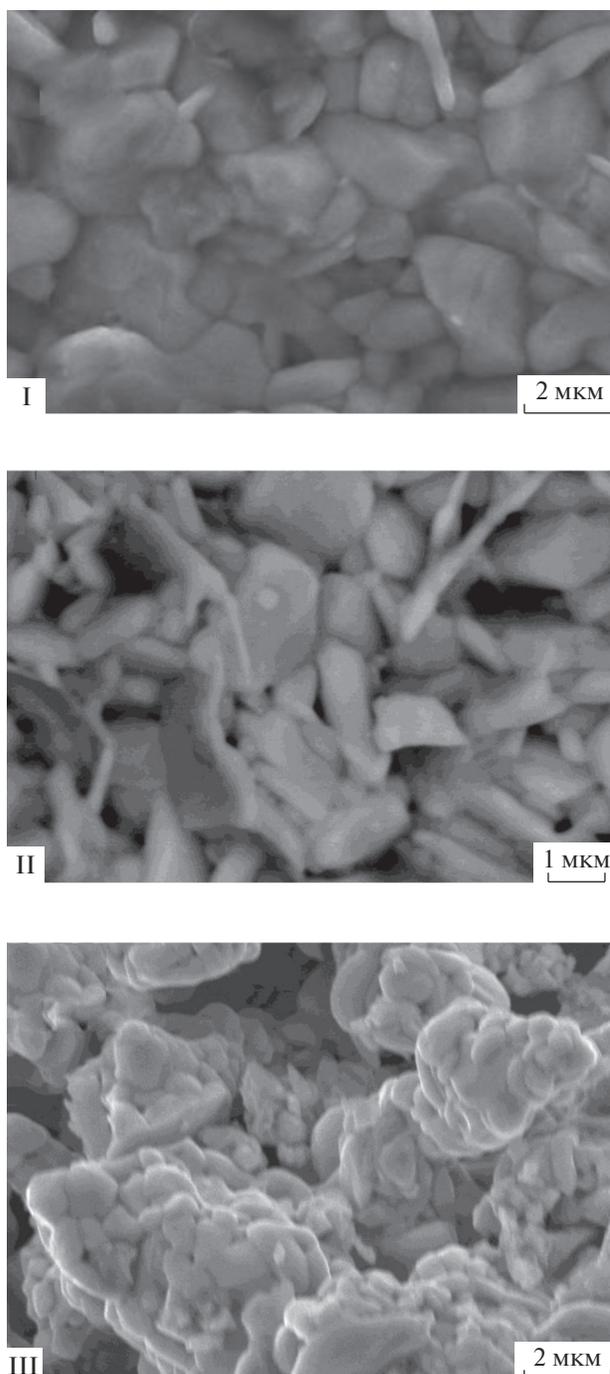


Рис. 2. Микрофотографии поверхности таблетированных образцов I–III, термически обработанных при $1100, 1060$ и 1060°C соответственно.

Таблетированный образец III был термически обработан при 1060°C , проводили несколько последовательных отжигов с промежуточными измельчениями и повторным прессованием, однако после 40 ч обработки образец оставался неплотным и содержал магистральные поры (рис. 2, образец III). Спекание образца происходило при

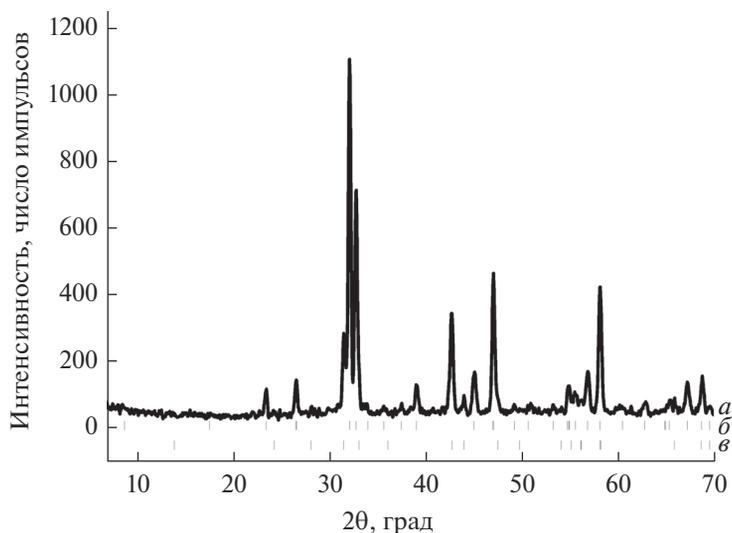


Рис. 3. Данные рентгенофазового анализа образца $\text{PrSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ (III), отожженного при 1100°C в течение 4 ч: *a* – экспериментальная дифрактограмма; *b*, *c* – индексы Миллера, соответствующие структуре $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ при $n = 2$ и 1 соответственно.

более высоких температурах (1100 – 1150°C), однако в этом случае наблюдалось расслоение фаз (рис. 3). Индексы Миллера (рис. 3, кривые *b*, *c*), вычисленные при обработке по методу Ритвельда в программе FullProf-2018, свидетельствуют о том, что образец представляет собой смесь оксидов со структурами первого и второго гомологов ряда Раддлесдена–Поппера. На примере алюминатов в работах [21, 22] показано, что фазообразование второго гомолога ряда $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ ($n = 2$) происходит по схеме: $\text{LaSr}_2\text{AlO}_4 + \text{LaAlO}_3 = \text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$; по аналогичной схеме осуществляется и распад фазы при термическом воздействии. По-видимому, выше температуры 1060°C соединение $\text{PrSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ (III) неустойчиво; нагрев до 1100°C приводит к частичному разложению второго гомолога ряда и выделению в сферу реакции фазы со структурой первого гомолога. В связи с термической нестабильностью данного сложного оксида получить газоплотный образец, необходимый для исследований, не удалось.

На рис. 4 представлены экспериментальная, теоретическая и разностная дифрактограммы соединения $\text{NdSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ (II). Дифрактограммы образцов $\text{LaSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ (I) и $\text{PrSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ (III) имеют аналогичный профиль. Основные рефлексы рентгенограммы проиндексированы в пр. гр. $I4/mmm$ (№ 139).

Элементарная ячейка кристаллов этой группы имеет центр симметрии при условии статистического распределения катионов Ti и Cu по октаэдрическим позициям. Данные работы [18] свидетельствуют об отсутствии как послышного распределения катионов, так и упорядочения В-катионов по типу каменной соли, несмотря

на довольно существенную (+2) разницу зарядового состояния Cu/Ti. В этом случае не просматривается аналогия с двойными перовскитами [23, 24], где наличие упорядочения В-катионов связывается с их окислительным состоянием: чем больше разница в зарядовом состоянии катионов, тем больше вероятность их послышного распределения. Данные кристаллохимического анализа $\text{LnSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ (образцы I–III) приведены в табл. 1.

Продуктами термобарической обработки образцов I и II при $p = 4$ ГПа и $t = 900^\circ\text{C}$ в течение 5 мин являются образцы I' и II'. Результаты их рентгеноструктурного анализа (рис. 5) и рентгенографическая плотность (табл. 1) свидетельствуют о том, что обработка при указанных температуре и давлении не приводит к фазовому расслоению. Тем не менее влияние высоких давлений в условиях повышенных температур приводит к изменению параметров структуры исследуемых сложных оксидов. Объем элементарной ячейки в образцах $\text{LnSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (I), Nd (II)) изменяется незначительно. Имеет место слабое увеличение параметра *a* и существенное уменьшение параметра *c*, т.е. элементарная ячейка “сжимается” и происходит уменьшение соотношения *c/a* в обоих образцах (5.22 и 5.21 для I и 5.20 и 5.19 для II). Однако изменение межатомных расстояний в координационных полиэдрах $(\text{Cu}, \text{Ti})\text{O}_6$ и $(\text{Ln}, \text{Sr})\text{O}_9$ в образцах I, II свидетельствует о различной тенденции. Межатомные расстояния Ti/Cu–O(2) и La/Sr–O(2b) в образце I после его термобарической обработки изменяются незначительно, в то время как в образце II происходят более существенные изменения. Анизотропия

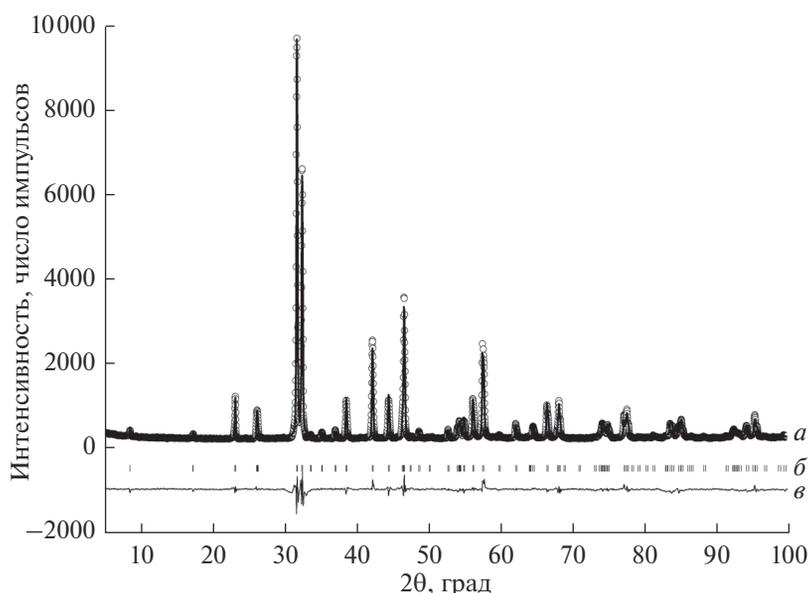


Рис. 4. Экспериментальная (а), теоретическая (б) и разностная (в) дифрактограммы образца $\text{NdSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ (II).

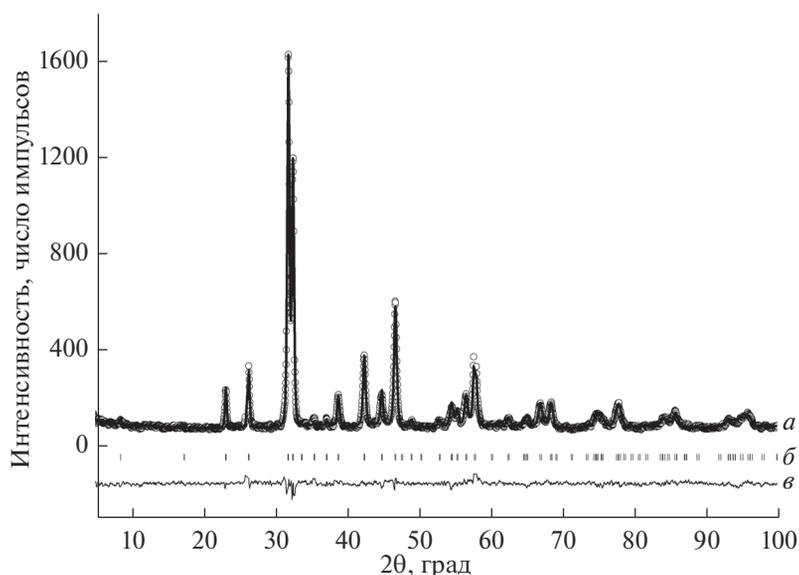


Рис. 5. Экспериментальная (а), теоретическая (б) и разностная (в) дифрактограммы образца $\text{NdSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ (I').

тропия расширения межатомных расстояний в полиэдрах ранее наблюдалась в алюминатах Раддлсдена–Поппера при повышении температуры [25]. По-видимому, при термобарической обработке оксидов такой структуры происходят аналогичные процессы.

Наблюдается увеличение межатомного расстояния $\text{Ti}/\text{Cu}-\text{O}(2)$ и, соответственно, сжатие координационного полиэдра Ln/SrO_9 вдоль оси c . Как упоминалось ранее, в оксидах со структурой типа $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, содержащих различные катионы, имеет место их статистическое распределение по

позициям В. Если же, как в данном случае, позиции А занимают катионы РЗЭ и ЦЗЭ, то с уменьшением радиуса катионов А прослеживается тенденция к их упорядочению. Так, в [22] на примере алюминатов соответствующей структуры показано, что в лантансодержащих оксидах распределение La и Sr по координационным полиэдрам AO_9 и AO_{12} статистическое, а при наличии в составе оксида РЗЭ меньшего радиуса последний предпочтительно располагается не в кубооктаэдре, а в антипризме. В связи с этим можно предположить, что сжатие антипризмы AO_9 в $\text{NdSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ обу-

Таблица 1. Структурные характеристики сложных оксидов $\text{LnSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ (пр. гр. $I4/mmm$, Ln/Sr(1) (0, 0, 0.5), Ln/Sr(2) (0, 0, z), Cu/Ti (0, 0, z), O(1) (0, 0.5, z); O(2) (0, 0, z), O(3) (0,0,0))

$\text{LnSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$					
Ln (номер образца)	La (образец I)	La (образец I')	Nd (образец II)	Nd (образец II')	Pr (образец III)
Параметры ячейки, Å					
$a = b$	3.8805 (1)	3.8823(1)	3.8671(1)	3.8686(3)	3.8678(1)
c	20.2847(2)	20.2645(1)	20.1363(7)	20.1141(2)	20.1887(1)
$V, \text{Å}^3$	305.463(13)	305.432(12)	301.134(34)	301.029(44)	302.230(21)
Плотность, $\rho, \text{г/см}^3$	5.710(7)	5.723(8)	5.843(7)	5.852(3)	—
Координаты атомов Ln/Sr(2)					
z	0.3186(1)	0.3180(1)	0.3173(1)	0.3172(1)	0.3185(1)
Cu/Ti					
z	0.0961(2)	0.0957(4)	0.0965(2)	0.0945(4)	0.0964(2)
O(1)					
z	0.0920(1)	0.0928(2)	0.0910(3)	0.0936(5)	0.0979(3)
Заселенность O(2)	8.019(86)	7.784(67)	7.886(80)	7.776(77)	8.016(46)
z	0.2027 (5)	0.2000(3)	0.1996(6)	0.1962(3)	0.2025(6)
Заселенность O(3)	4.051(56)	3.984(73)	3.914(55)	3.836(81)	3.701(65)
z	1.240(39)	1.101(49)	1.212(36)	1.052(53)	1.949(66)
Межатомные расстояния в координационных полиэдрах					
$\text{Ln}_1/\text{Sr}_1-\text{O}_1 (\times 8)$	2.675(7)	2.702(8)	2.664(6)	2.760(14)	2.7040(7)
$\text{Ln}_1/\text{Sr}_1-\text{O}_3 (\times 4)$	2.7440(1)	2.7443(1)	2.7345(1)	2.7355(1)	2.7359(1)
$\text{Ln}_2/\text{Sr}_2-\text{O}_1 (\times 4)$	2.686(7)	2.652(8)	2.675(10)	2.564(13)	2.642(7)
$\text{Ln}_2/\text{Sr}_2-\text{O}_2 (\times 4)$	2.775(2)	2.768(2)	2.747(2)	2.768(4)	2.749(2)
$\text{Ln}_2/\text{Sr}_2-\text{O}_2\text{b} (\times 1)$	2.395(14)	2.391(16)	2.412(2)	2.332(3)	2.444(18)
$\text{Ti}/\text{Cu}-\text{O}_1 (\times 4)$	1.9417(4)	1.9454(4)	1.9334(4)	1.9345(4)	1.9346(1)
$\text{Ti}/\text{Cu}-\text{O}_2 (\times 1)$	2.129(9)	2.114(7)	2.072(3)	2.131(3)	2.053(2)
$\text{Ti}/\text{Cu}-\text{O}_3 (\times 1)$	1.939(4)	1.939(4)	1.885(8)	1.939(6)	1.908(4)

словлено меньшим радиусом редкоземельного элемента.

Диэлектрические свойства

Значения вещественной части комплексной диэлектрической проницаемости ($\text{Re } \epsilon$), или диэлектрической константы, исследуемых образцов при комнатной температуре невысоки ($\text{Re } \epsilon \sim 10^1 - 10^2$), т.е. не являются гигантскими для образцов, не подвергнутых термобарической обработке, и увеличиваются на порядок ($\text{Re } \epsilon \sim 10^2 - 10^3$) после термобарической обработки. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости образцов $\text{LnSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ и $\text{NdSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$, не подвергнутых (I и II) и подвергнутых ТБО (I' и II'), представлены на рис. 6. При этом тангенс угла диэлектриче-

ских потерь образцов после ТБО уменьшается на несколько порядков (рис. 7).

Диэлектрическая проницаемость образцов увеличивается при возрастании температуры. В качестве примера на рис. 8 представлены спектры диэлектрической проницаемости образца I' в интервале температур 23–700°C.

Значения энергии активации электропроводности исследованных образцов представлены в табл. 2.

Более низкие значения энергии активации в указанных интервалах температур соответствуют примесной, а более высокие – собственной проводимости. При сравнении значений энергии активации в материалах одного состава, не подвергнутых и подвергнутых ТБО, видно, что после термобарического воздействия энергия активации

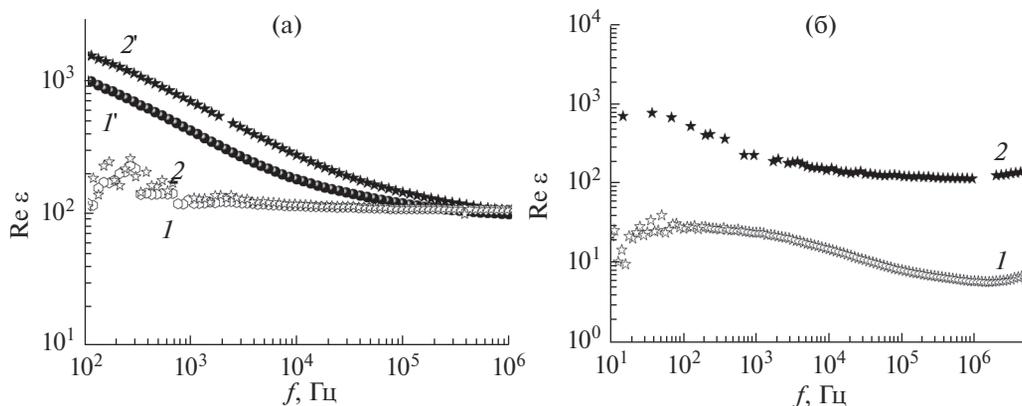


Рис. 6. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости: а – образцов I и I' при 473 (1, 1') и 523 К (2, 2'), б – образцов II (1) и II' (2) при 298 К.

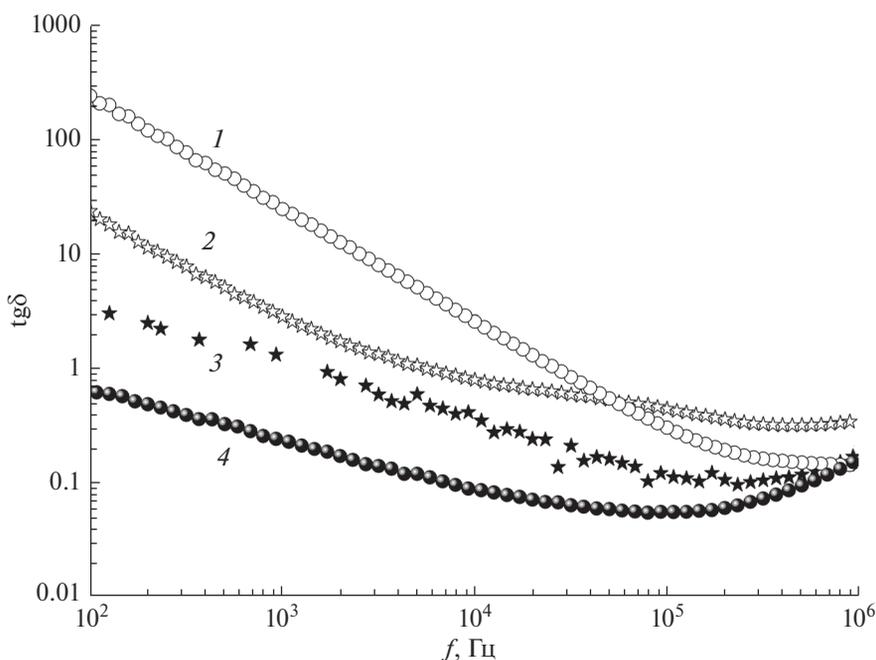


Рис. 7. Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от частоты электрического поля для образцов I (1), I' (4), II (2), II' (3) при 298 К.

примесной проводимости увеличивается. Этот факт согласуется с уменьшением тангенса угла диэлектрических потерь и увеличением видимой диэлектрической проницаемости образцов, подвергнутых ТБО. Наиболее вероятными причинами увеличения диэлектрической проницаемости образцов после термобарического воздействия могут быть искажение координационных полиэдров, появление дефектов и двойников внутри зерен и действие механизма поляризации Максвелла–Вагнера. На диэлектрические характеристики образцов, подвергнутых термобарической обработке, влияние могут оказывать также и

“внешние” факторы, такие как зернограничные эффекты и эффекты, обусловленные появлением новых макронеоднородностей и дефектов, вызванных ТБО. В этом случае за увеличение диэлектрической проницаемости также будет отвечать механизм поляризации Максвелла–Вагнера. В основе этого механизма лежит представление о том, что заряды, образующиеся под действием внешнего электрического переменного поля на границах раздела неоднородностей, например, проводящих и изоляционных слоев, границах двойников, границах зерен и других дефектов, ведут себя как диполи, меняющие направления мо-

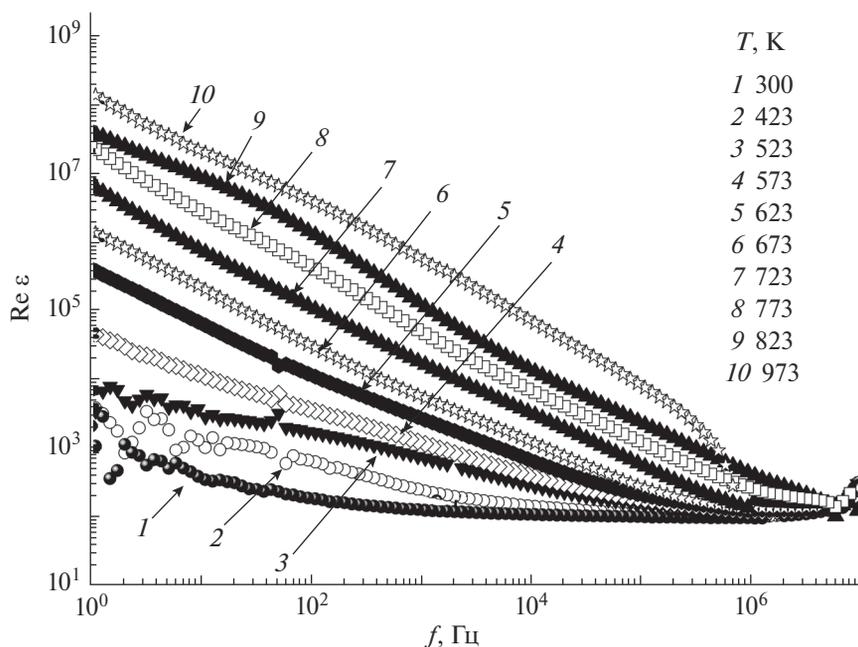


Рис. 8. Спектры диэлектрической проницаемости $\text{LaSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ (образец I') в интервале температур 300–973 К.

ментов вместе с изменением направления приложенного переменного электрического поля. Еще один из механизмов увеличения диэлектрической проницаемости после ТБО связан с возможным образованием дополнительных кислородных вакансий в объеме материала, когда часть атомов кислорода выходит на поверхность кристалла. Подобный эффект наблюдали при термобарической обработке $\text{La}_{1.875}\text{Sr}_{0.125}\text{NiO}_4$ [4]. В нашем случае, по данным кристаллохимического анализа исходных и термобарически обработанных образцов (табл. 1), несмотря на довольно большую ошибку в оценке заселенностей кислородных позиций, можно проследить тенденцию общего уменьшения заселенности позиций O(2) и O(3). Образование дополнительных кислородных вакансий может оказывать влияние на процессы, связанные с зарядовой поляризацией, и

приводить к увеличению диэлектрической проницаемости.

Исследование времени релаксации электропроводности для $\text{LaSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ и $\text{NdSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ показало, что после ТБО оно возрастает. С помощью диаграмм Боде для мнимой части импеданса из значения частот f_{max} , на которых наблюдаются максимумы мнимой части импеданса (рис. 9), времена релаксации электропроводности τ оценены по формуле $2\pi f_{\text{max}}\tau = 1$. Времена определены при температурах, при которых в зону исследуемого частотного диапазона попадали пики максимумов (показаны стрелками на рис. 9). Температурные зависимости времени релаксации электропроводности для образцов $\text{LaSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ (I и I') и $\text{NdSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ (II и II'), а также значение времени релаксации электропроводности для $\text{PrSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ (образец III) при комнатной температуре представлены на рис. 10.

После термобарической обработки время релаксации электропроводности, оцененное для $\text{LaSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$, возрастает примерно на 3 порядка в температурном интервале 300–773 К, а для $\text{NdSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ – примерно на порядок при 300–450 К (рис. 10). В области 550 К времена релаксации электропроводности для соединений $\text{NdSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$, не подвергнутых (II) и подвергнутых ТБО (II'), близки по значению.

Для образца $\text{LaSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$, подвергнутого ТБО, при температурах выше ~550 К можно различить два времени релаксации: одно, меньшее, соответствует процессам, связанным с переносом

Таблица 2. Энергии активации электропроводности материалов

Образец	T, К	E_a , эВ
$\text{LaSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ (I)	300–524	0.24
$\text{LaSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ (I')	300–673	0.50
	673–973	1.20
$\text{NdSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ (II)	300–500	0.29
	500–823	0.90
$\text{NdSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ (II')	300–573	0.37
	573–973	0.66

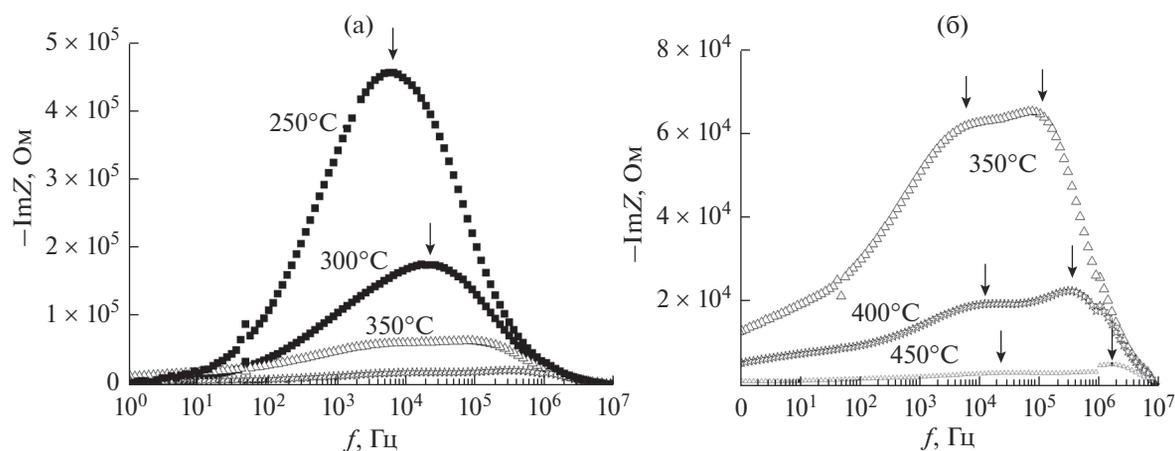


Рис. 9. Частотные зависимости мнимой части импеданса $\text{LaSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ при указанных температурах.

носителей внутри зерен (рис. 10, кривая I'), второе, большее, — с переносом носителей по границам зерен и неоднородностей (рис. 10, кривая I''). При $T < 550$ К эти два значения времени для $\text{LaSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ близки и разделить отдельные вклады не представляется возможным. Анализ поведения времени релаксации электропроводности также свидетельствует о том, что увеличение диэлектрической проницаемости соединений, подвергнутых ТБО, определяется именно процессами релаксации зарядов вблизи непроводящих границ зерен и в неоднородных областях, таких как поверхности пластинчатых кристаллов и другие макродефекты, появление которых вызвано деформацией при ТБО. Таким образом, анализ

поведения времени релаксации, тангенса угла потерь и значений диэлектрической проницаемости в широкой области температур и частот электрического поля показал, что чем больше время релаксации, тем больше диэлектрическая проницаемость и меньше тангенс угла потерь. И, наоборот, чем меньше время релаксации, тем ниже диэлектрические характеристики и выше потери. На основании тех фактов, что после ТБО увеличивается количество дефектов, в том числе новых типа двойникования, плоскостей пластинчатых кристаллов и др., растет время релаксации носителей заряда и одновременно увеличивается диэлектрическая проницаемость, можно сделать вывод, что основной вклад в значение диэлектрической проницаемости изучаемых образцов вносят процессы поляризации Максвелла–Вагнера на границах неоднородностей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы новые слоистые перовскитоподобные оксиды со структурой второго гомолога ряда Раддлслена–Поппера, определены их кристаллохимические параметры. Показано, что термобарическая обработка $\text{LnSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) приводит к анизотропному расширению/сжатию структурных координационных полиэдров $(\text{Cu}, \text{Ti})\text{O}_6$ и $(\text{Ln}, \text{Sr})\text{O}_9$. Методом импеданс-спектроскопии исследованы электрические свойства соединений и показано, что их проводимость имеет активационный характер. Обнаруженное увеличение диэлектрической константы ϵ после термобарической обработки образцов, помимо структурных изменений, связывается прежде всего с действием механизма поляризации Максвелла–Вагнера на границах неоднородностей, таких как дефекты и двойники внутри зерен, межзеренные границы и макронеоднородности в виде плоскостей пластинчатых кристаллов.

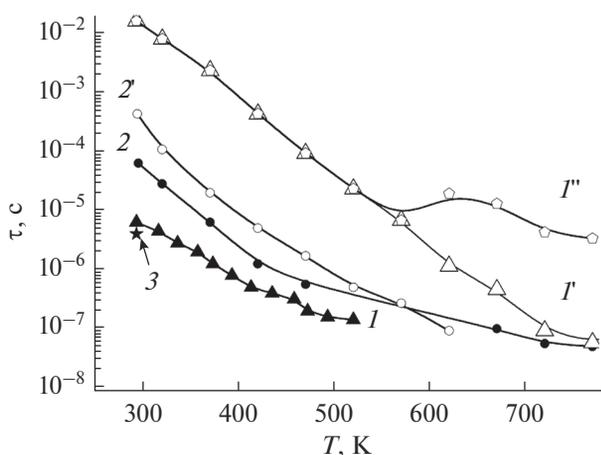


Рис. 10. Температурные зависимости времени релаксации электропроводности образцов I (I), I' (I' , I'') (время релаксации соответствует процессам, связанным с переносом носителей внутри зерен (I) и по границам зерен и неоднородностей (I'')), II (2) и II' ($2'$), а также (для сравнения) время релаксации электропроводности образца III (3) при комнатной температуре.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Синтез и характеристика образцов выполнены в ИХТТ УрО РАН при финансовой поддержке проекта УрО РАН № 18-10-3-32, исследования диэлектрических свойств выполнены в УрФУ (грант РФФИ № 16-02-00857).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lunkenheimer P., Fichtl R., Ebbinghaus S.G., Loidl A.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2004. V. 70. P. 172102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.172102>.
2. *Subramanian M.A., Dong Li, Duan N. et al.* // J. Solid State Chem. 2000. V. 151. P. 323. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8703>.
3. *Krohns S., Lunkenheimer P., Kant Ch. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 122903. <https://doi.org/10.1063/1.3105993>.
4. *Chupakhina T.I., Kadyrova N.I., Melnikova N.V. et al.* // Mater. Res. Bull. 2016. V. 77. P. 190. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.01.023>.
5. *Sippel P., Krohns S., Thoms E. et al.* // Eur. Phys. J. B. 2012. V. 85. P. 235. doi 10.1140/epjb/e2012-30183-2
6. *Liu X.Q., Wu Y.J., Chen X.M.* // Solid. State Commun. 2010. V. 150. P. 1794. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.07.011>.
7. *Meeporn K., Chanlek N., Thongbai P.* // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 91377. <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA19290D>
8. *Liu X.Q., Song C.L., Wu Y.J., Chen X.M.* // Ceram. Int. 2011. V. 37. P. 2423. doi 10.1016/j.ceramint.2011.05.093
9. *Shi C.-Y., Hu Z.-B., Hao Y.-M.* // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 1333. doi 10.1016/j.jallcom.2010.10.030
10. *Chupakhina T.I., Melnikova N.V., Gyrdasova O.I.* // J. Alloys Compd. 2016. V. 670. P. 105. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.004>.
11. *Bugrov A.N., Abdulaeva L.D., Silyukov O.I. et al.* // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 1698. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.125>.
12. *Von Hippel A.R.* Dielectric and Waves. N.Y.: Wiley, 1954. 284 с.
13. *Kremer F., Schönhals A.* Broadband Dielectric Spectroscopy. Verlag—Berlin—Heidelberg: Springer, 2003. 729 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-56120-7>.
14. *Мельникова Н.В., Чупахина Т.И., Кадырова Н.И. и др.* // Тр. 19-го Междунар. симп. “Порядок, беспорядок и свойства оксидов” (ОДРО-19), 5–10 сентября 2016 г. Ростов-на-Дону, Фонд науки и образования. 2016. Вып. 19. Т. 1. С. 199.
15. *Kadyrova N.I., Zainulin Y.G., Mel'nikova N.V. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Physics. 2014. V. 78. № 8. P. 719. <https://doi.org/10.3103/S1062873814080140>. [Кадырова Н.И., Зайнулин Ю.Г., Мельникова Н.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 8. С. 946. <https://doi.org/10.7868/S0367676514080146>.]
16. *BoulaHYa K., Hassan M., Gil D.M. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 22931. <https://doi.org/10.1039/C5TA05464H>.
17. *Khvostova L.V., Volkova N.E., Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A.* // Mater. Lett. 2018. V. 213. P. 158. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.11.041>.
18. *Sarjeant G.M., Greenwood K.B., Poeppelmeier K.R. et al.* // Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 2792.
19. *Li R.* // Mater. Res. Bull. 1996. V. 31. № 5. P. 539. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(96\)00020-7](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(96)00020-7).
20. *Chupakhina T.I., Vladimirova O.I., Gyrdasova E.V., Samtigullina R.F.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 10. P. 1184. <https://doi.org/10.1134/S0036023615100058>. [Чупахина Т.И., Гырдаcова О.И., Владимирова Е.В., Самигуллина Р.Ф. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 10. С. 1299. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15100050>.]
21. *Zvereva I., Smimov Yu., Gusarov V. et al.* // Solid State Sciences. 2003. V. 5. P. 343. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(02\)00021-3](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(02)00021-3).
22. *Зверева И.А., Попова В.Ф., Ваганов Д.А. и др.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 8. С. 1254.
23. *Anderson M.T., Greenwood K.V., Teylor G.A., Poeppelmeier K.R.* // Prog. Solid State Chem. 1993. V. 22. P. 197. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(93\)90004-B](https://doi.org/10.1016/0079-6786(93)90004-B).
24. *Vasala S., Karppinen M.* // Prog. Solid. State Chem. 2015. V. 43. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2014.08.001>.
25. *Zvereva I.A., Smimov Yu.E., Choisnet J.* // Russ. J. Gen. Chem. 2004. V. 74. P. 655. [Зверева И.А., Смирнов Ю.Е., Шуане Ж. // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74. № 5. С. 717.]