

18. Thostenson Erik T., C.L., Tsu-Wei Chou. Composites Science and Technology, 2005, № 65, p. 491—516.
19. Wong S.S., Joselevich E., Woolley A.T., Cheung C.L., Lieber C.M. Nature, 1998, v. 394, p. 52.
20. Киселев Н.А., Жигалина О.М., Артемов В.В., Григорьев Ю.В. Нанотехнологии и наноматериалы, 2005, № 1, с. 37.
21. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е. Природа, 2004, № 5, с. 26—34.
22. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки. Строение, свойства, применение. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006, 293 с.
23. Kin-Tak Lau, D.H. Composites Part B: engineering, 2002, № 33, p. 263—277.
24. Ami Eitan, K.J., Doug Dukes, Rodney Andrews, Linda S. Chem. Mater., 2003, № 15, p. 3198—3201.
25. Мэтьюз Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. Механика и технология. М.: Техносфера, 2004, 408 с.
26. Миронов В. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2004, 144 с.
27. Неволин В.К. Зондовые нанотехнологии в электронике. М.: Техносфера, 2005, 340 с.
28. Мартинес-Дуарт Дж.М., Мартин-Палма Р.Дж., Агулло-Рухеда Ф. Нанотехнологии для микро- и оптоэлектроники. М.: Техносфера, 2007, 368 с.

УДК 546.654:546.77

Литийпроводящие оксиды: синтез, структура, электропроводящие свойства

Е. А. Фортальнова, О. Н. Гавриленко, А. Г. Белоус, Е. Д. Политова

ЕЛЕНА АЛЕКСАНДРОВНА ФОРТАЛЬНОВА — кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры неорганической химии Российского университета дружбы народов. Область научных интересов: химия твердого тела, кристаллохимия, синтез оксидов. E-mail fortalnova_elena@mail.ru

117198 Москва, ул. Орджоникидзе, 3, Российский университет дружбы народов, кафедра неорганической химии.

ОКСАНА НИКОЛАЕВНА ГАВРИЛЕНКО — кандидат химических наук, научный сотрудник Института общей и неорганической химии НАН Украины, отдел химии твердого тела. Область научных интересов: химия твердого тела, синтез оксидов. E-mail oksanagavrilenko@mail.ru

АНАТОЛИЙ ГРИГОРЬЕВИЧ БЕЛОУС — доктор химических наук, член-корреспондент НАН Украины, заведующий отделом химии твердого тела Института общей и неорганической химии НАН Украины. Область научных интересов: химия твердого тела. E-mail belous@ionc.kar.net

Украина 03680 Киев, просп. Палладина, 32/34, Институт общей и неорганической химии.

ЕКАТЕРИНА ДМИТРИЕВНА ПОЛИТОВА — доктор физико-математических наук, профессор, заведующая лабораторией оксидных материалов ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: химия твердого тела, кристаллохимия, микроструктура, электропроводящие свойства. E-mail politova@cc.nifhi.ac.ru

105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова.

Введение

Ионопроводящие твердые материалы привлекают внимание в связи с перспективами их применения в электрохимических сенсорах, перезаряжаемых твердотельных батареях (аккумуляторах), электрохромных дисплеях и других экологически безопасных устройствах [1—4]. Преодоление недостатков существующих

аккумуляторов (относительно низкая плотность энергии, высокая стоимость, опасность возгорания) возможно путем создания полностью твердотельных аккумуляторов.

Поиск твердых электролитных материалов стимулировал интенсивные исследования оксидов со структурами типа перовскита ABO_3 на основе титаната лантана-лития $(La, Li)TiO_3$ [5—24], ниобата или танталата лантана

на-лития $(\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{4/3-2x})\text{Nb}_2\text{O}_6$ (\square — вакансия) [25—37], $(\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{4/3-2x})\text{Ta}_2\text{O}_6$ [38—41] и на основе граната $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$) [42—44].

Повышенный интерес к сложным оксидам $(\text{La},\text{Li})\text{TiO}_3$ и $(\text{La},\text{Li})\text{M}_2\text{O}_6$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$) вызван особенностями А-дефицитной кристаллической решетки, а именно, наличием в базовых структурах достаточного количества вакансий, обеспечивающих свободную миграцию носителей заряда — ионов лития, и каналов проводимости, по которым осуществляется ионный транспорт. Эти особенности структур открывают широкие возможности модифицирования оксидов с целью достижения высокой ионной проводимости и быстрого ионного транспорта.

В рамках задачи создания литийпроводящих твердых электролитов, стабильных в контакте с литиевым электродом, получили развитие исследования твердых растворов системы $(\text{La},\text{Li})\text{TiO}_3$ с замещениями в катионных подрешетках титана и лантана, а также литийпроводящих ниобатов и танталатов. Высокие значения коэффициентов диффузии и проводимости по литию, реализующиеся в таких сложных оксидах, указывают на возможность использования их не только в качестве твердых электролитных мембран, но также в качестве электродов в электрохромных устройствах и перезаряжаемых литиевых аккумуляторах. Таким образом, литийпроводящие сложные оксиды представляют значительный интерес как с практической, так и с научной точек зрения, являясь модельными объектами для изучения ионной проводимости в твердом теле.

В данном обзоре рассмотрена стратегия подходов к модифицированию свойств оксидов, основанных на катионных замещениях и формировании вакансий в катионной или анионной подрешетках. Особое внимание уделяется обсуждению влияния состава шихты и условий синтеза ионопроводящих оксидных материалов на фазообразование, нестехиометрию и кристаллическую структуру получаемых оксидов. Обсуждаются факторы, обеспечивающие условия быстрого ионного транспорта.

ЛИТИЙПРОВОДЯЩИЕ ОКСИДЫ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

Титансодержащие оксиды $(\text{La},\text{Li})\text{TiO}_3$

В работе [5] был впервые предложен оригинальный подход к синтезу катионопроводящих перовскитоподобных оксидов, заключающийся во введении в базисную перовскитную решетку потенциальных носителей заряда. Путем гетеровалентного замещения катионов La^{3+} ионами Li^+ в структуре дефектного перовскита $\text{La}_{2/3}\square_{1/3}\text{TiO}_3$ были получены твердые электролиты, обладающие высокой проводимостью по литию (удельная электропроводность $\sigma \approx 10^{-3}$ См/см при 290 К) [6—9]. Этот подход получил широкое распространение [10—15].

Изучению оксидов системы $(\text{La},\text{Li})\text{TiO}_3$ посвящено значительное число работ, однако опубликованные данные о параметрах кристаллической структуры и

свойствах этих оксидов весьма противоречивы, что в первую очередь связано со сложностью синтеза монофазных образцов и, как следствие, с их неидентичностью [10, 22—24]. В частности, при получении оксидов методом твердофазных реакций, включающим продолжительный обжиг спрессованной шихты при температурах 1500—1600 К, практически неизбежны потери лития. Недостатки высокотемпературного синтеза — плохо контролируемые потери лития, влияние продолжительности и температуры отжига на упорядочение катионов и вакансий в кристаллографических позициях структуры перовскита — сдерживают практическое внедрение литийпроводящих твердых электролитов в виде керамик и пленок.

Для предотвращения потерь лития разрабатываются низкотемпературные «мокрые» методы синтеза оксидов [19]. По гидротермальному способу (способ 1) гель $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($3 < x < 8$) смешивали со стехиометрическим количеством $\text{Li}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и отжигали при 1173 К (5 ч) и 1473 К (4 ч). По «гель-карбонатному» способу (способ 2) соосаждением в растворе получали карбонаты La и Li и осадок диспергировали в геле $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Полученную суспензию сушили и порошок отжигали при 1173 К (4 ч) и 1473 К. Образцы $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ получали также из стехиометрических смесей $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и поливинилового спирта (взятых в мольном отношении 1:3) (способ 3). Отжиг шихты проводили при 1173—1473 К.

На структуру полученных перовскитов оказывают влияние как выбор исходных реагентов, так и метод синтеза. Полученные по способу 1 монофазные образцы $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ имеют структуру кубического перовскита с параметром решетки $a = 3,854 \text{ \AA}$ (пр. гр. $Pm\bar{3}m$). Стабилизация кубической структуры обусловлена статистическим распределением катионов La^{3+} , Li^+ и вакансий в позициях А-решетки перовскита. Образцы, полученные по способу 3, имеют тетрагональную структуру с параметрами решетки $a = 3,873 \text{ \AA}$, $c = 7,787 \text{ \AA}$ (пр. гр. $P4/mmm$), которая реализуется при нестатистическом распределении вакансий и катионов La^{3+} и Li^+ по разным кристаллографическим позициям в структуре перовскита. Образцы, полученные по способу 2, содержат небольшое количество примесной фазы $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ даже после отжига при 1473 К.

Для образцов $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$, полученных методом твердофазного синтеза с продолжительным отжигом при температурах 1500—1673 К, характерна ромбическая структура, так как вследствие интенсивных потерь оксида лития в позициях А-решетки перовскита возникают вакансии [13].

В [19] показано, что проводимость образцов зависит от способа получения. Так, кубические образцы, синтезированные по гидротермальному способу 1, отличаются более высокой проводимостью в сравнении с образцами с тетрагональной структурой, полученными по «гель-карбонатному» способу 2.

В работе [16] отмечено отклонение проводимости образцов, измеренной на постоянном токе, от типичного

для ионных проводников аррениусовского поведения $(\sigma \cdot T) = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$. Наблюдаемые особенности проводимости характерны для ионопроводящих стекол и указывают на присутствие позиционного беспорядка в подрешетке мобильных ионов, что означает неэквивалентность позиций, занимаемых ионами лития.

В [18] для керамики $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$, $x = 0,09$ методами диэлектрической спектроскопии и ЯМР установлены различные механизмы движения ионов лития в структуре перовскита: медленное движение со временем релаксации $\sim 10^{-6}$ с при 300 К, соответствующее перескокам ионов Li^+ из занимаемой позиции в А-подрешетке в другую вакантную позицию А через канал проводимости, образованный четырьмя ионами кислорода, а также быстрое движение локализованных ионов Li^+ между позициями, смещенными из центра позиции А в решетке перовскита со временами релаксации $< 10^{-8}$ с. В интервале температур 200—360 К имеет место переход от двумерного движения локализованных ионов Li^+ в плоскостях (a,b) кристаллической структуры ниже 200 К с энергией активации 0,21 эВ к трехмерному выше 400 К, характеризующемуся повышением энергии активации до 2,8 эВ.

На основе проведенных методом молекулярной динамики расчетов параметров структуры и ионного транспорта было установлено [24], что для оксида $\text{La}_{0,6}\text{Li}_{0,2}\text{TiO}_3$ наилучшее совпадение с экспериментально наблюдаемыми результатами получается в случае учета вклада ковалентного характера связей, что, по мнению авторов, указывает на обязательный вклад ковалентности связей $\text{Ti}-\text{O}$ в высокую проводимость по литию.

Твердые растворы системы $(\text{La},\text{Li})\text{TiO}_3$ с катионными замещениями в подрешетке титана

Для установления роли концентрационного и структурно-обусловленного факторов в формировании высокой ионной проводимости твердых растворов на основе $(\text{La},\text{Li})\text{TiO}_3$ изучали влияние концентрации лития в исходной шихте и катионных замещений титана в решетке перовскита $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ [45—54]. В последнем случае исследовали твердые растворы $(\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5})(\text{Ti}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_3$, $\text{B} = (\text{Al}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})$, $(\text{Ga}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})$, полученные при частичном замещении титана. Определение среднего ионного радиуса в позиции В позволило изучить влияние на параметры ионного транспорта таких факторов, как размеры каналов проводимости и межатомные взаимодействия.

Керамические образцы — оксиды со структурой дефектного перовскита $(\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/3+x}\square_{1/6-x})\text{TiO}_3$ (\square — вакансия, $x = 0, 1/10, 1/6, 1/5, 1/4$) и плотные керамики с замещением титана $(\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5})(\text{Ti}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_3$, $\text{B} = (\text{Al}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})$ и $(\text{Ga}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})$ ($0,0 \leq x \leq 0,5$) — получали методом твердофазных реакций из исходных реагентов La_2O_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , предварительно прокаленных при 1120 К, и карбоната лития Li_2CO_3 , прокаленного при 900 К. Гомогенизированные смеси исходных реагентов синтезировали при 970—1320 К, керамические образцы спекали при 1400—1570 К (1—6 ч) [46, 49, 52—54]. На основании результатов изучения процессов, протекаю-

щих в ходе фазообразования (рентгенография, дифференциально-термический, термогравиметрический анализ), для получения плотной керамики был выбран режим отжига при 1520 К в течение 6 ч. Синтезированные в таком режиме образцы твердых растворов имеют цвет «слоновой кости», что указывает на отсутствие в их составе катионов титана в низших степенях окисления, наличие которых обычно вызывает светло-голубой оттенок в окраске образцов. Для всех составов серии $(\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/3+x}\square_{1/6-x})\text{TiO}_3$ по данным рентгенофазового анализа были получены однофазные образцы. В образцах $(\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5})(\text{Ti}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_3$ с $\text{B} = (\text{Al}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})$, $x > 0,3$ и с $\text{B} = (\text{Ga}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})$, $x > 0,2$ выявлены примесные фазы — твердые растворы $(\text{La},\text{Li})\text{NbO}_3$.

Объем ромбической дефектной кристаллической решетки $(\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/3+x}\square_{1/6-x})\text{TiO}_3$ монотонно уменьшается с ростом x до 1/6 и практически не меняется при $1/6 \leq x \leq 1/4$. Этот эффект обусловлен сжатием решетки при уменьшении количества вакантных позиций в А-подрешетке [5]. Отклонение концентрационной зависимости параметров кристаллической решетки от линейной, характерной, согласно правилу Вегарда, для однотипного ряда твердых растворов, а также присутствие на рентгенограммах образцов с $x \geq 1/6$ сверхструктурных рефлексов подтвердили заключение о катионном упорядочении в А-подрешетке при введении в шихту сверхстехиометрического количества лития.

Объем кристаллической ячейки гомогенных твердых растворов $(\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5})(\text{Ti}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_3$ с $\text{B} = (\text{Al}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})$ уменьшается с ростом x вследствие сжатия решетки при замещении катионов титана ионами алюминия и ниобия с меньшим, чем у Ti^{4+} , средним ионным радиусом. При введении в подрешетку титана ионов с большим средним ионным радиусом $\text{B} = (\text{Ga}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})$ объем элементарной ячейки закономерно увеличивается с ростом степени замещения. При исследовании температурного поведения кристаллической структуры твердых растворов $(\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/3+x}\square_{1/6-x})\text{TiO}_3$ выявлены изменения параметров ромбической структуры вблизи 925 К.

Электрофизические свойства синтезированных керамических материалов измеряли методами импедансометрии и диэлектрической спектроскопии в интервале температур 300—1200 К. Электропроводимость керамики $(\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/3+x}\square_{1/6-x})\text{TiO}_3$ выше 400 К возрастает при повышении температуры согласно закону Аррениуса, что указывает на типичный для ионных проводников прыжковый механизм проводимости. На зависимостях $\lg(\sigma \cdot T) - (1/T)$ (рис. 1) проявляется аномалия вблизи ~900 К, связанная с изменениями структуры, обнаруженными рентгенографическим и дилатометрическим методами исследования.

По данным измерений комплексного сопротивления проведен анализ вкладов объема и границ зерен в величину ионной проводимости. Участки, характеризующие объемное сопротивление зерен керамик, выделены при измерениях на высоких частотах, $200 \text{ кГц} < f < 1 \text{ МГц}$, а сопротивление границ зерен проявляется при измерении-

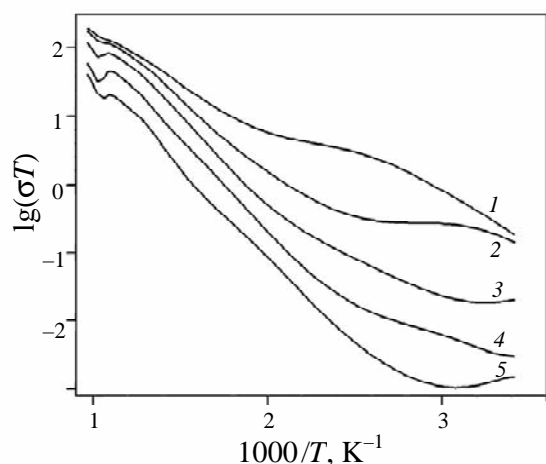


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности керамики $(La_{1/2}Li_{1/3}\square_{1/6})TiO_3$, измеренной на различных частотах:

1 — 1 МГц; 2 — 100 кГц; 3 — 10 кГц; 4 — 1 кГц; 5 — 100 Гц при амплитуде переменного тока 1 В (мост Agilent 4284 А)

ях в диапазоне более низких частот, 100 Гц < f < 200 кГц (рис. 2). Анализ зависимостей, полученных на основании эквивалентной схемы, состоящей из последовательно соединенных двух контуров — параллельно соединенных емкостей и сопротивлений, показал, что объемное сопротивление керамик увеличивается в два раза при введении сверхстехиометрического количества оксида лития в исходную шихту ($x > 0,17$). Это означает ухудшение условий для ионного транспорта из-за сжатия кристаллической решетки при уменьшении концентрации вакансий в А-подрешетке перовскита.

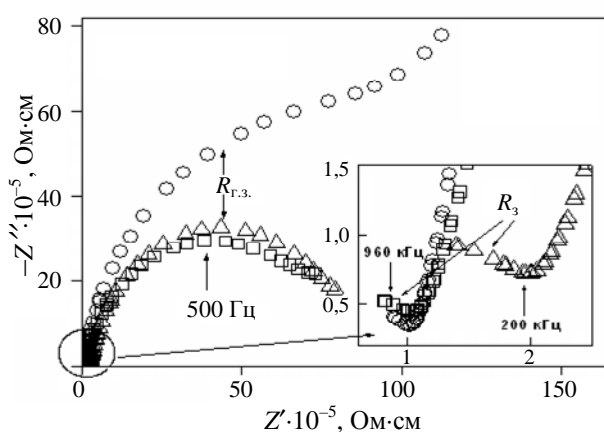


Рис. 2. Зависимость комплексного сопротивления $Z''-Z'$ образцов $(La_{1/2}Li_{1/3+x}\square_{1/6-x})TiO_3$, $x = 1/10$ (квадраты), $1/6$ (окружности), $1/5$ (треугольники) при 300 К в диапазоне частот $f = 50$ Гц—1 МГц.

На вставке: зависимости комплексного сопротивления зерен керамик в высокочастотном диапазоне. $R_{г.з.}$ — сопротивление границ зерен, R_z — сопротивление зерен

Энергия активации проводимости зерен в интервале температур 400—900 К, рассчитанная по данным измерений комплексного сопротивления, составляет 0,19 эВ, что значительно меньше энергии активации проводимости границ зерен (0,34 эВ). Такое различие величин энергий активации подтверждает заключение о преобладании в суммарной ионной проводимости вклада от объема зерен керамик на высоких частотах и от границ зерен на низких частотах.

Температурные зависимости полной проводимости керамик $lg(\sigma T)-(1/T)$, рассчитанные по данным импедансометрических измерений, идентичны зависимостям, полученным методом диэлектрической спектроскопии в интервале 400—900 К.

В случае твердых растворов $(La_{0,5}Li_{0,5})(Ti_{1-x}B_x)O_3$ с $B = (Al_{0,5}Nb_{0,5})$ и $(Ga_{0,5}Nb_{0,5})$ ионная проводимость зерен керамик снижается с ростом степени замещения катионов титана [54]. Энергия активации проводимости, как зерен керамик, так и их границ, более высокая, чем для твердых растворов $(La_{1/2}Li_{1/3+x}\square_{1/6-x})TiO_3$. Выявленная зависимость объяснена для керамик с $B = (Al_{0,5}Nb_{0,5})$ сужением каналов проводимости вследствие уменьшения объема кристаллической ячейки при введении в подрешетку титана ионов с меньшим средним ионным радиусом, а для образцов с $B = (Ga_{0,5}Nb_{0,5})$ — изменением межатомных взаимодействий в кристаллической решетке. Введение в позиции В перовскитной структуры катионов с большим средним ионным радиусом $(Ga_{0,5}Nb_{0,5})$ способствует ослаблению связей В—О и соответственно усилению связей Li—О. Изменение межатомных взаимодействий проявляется в возрастании энергии активации проводимости и приводит к снижению проводимости, несмотря на увеличение объема кристаллической решетки при данном типе замещения.

Изучены также твердые растворы $La_{2/3}Li_xTi_{1-x}Al_xO_3$ с гетеровалентным замещением титана [21]. Установлено, что ионная проводимость оксидов состава $0,06 < x < 0,3$ достаточно высокая ($\sigma_i \approx 8 \cdot 10^{-5}$ См/см при $x = 0,25$), хотя и более низкая, чем у титанатов составов $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$. По мнению авторов, причиной такого поведения является то, что не достигнуто оптимальное соотношение концентраций носителей заряда и вакансий в позиции А-решетки. Так, более высокие значения удельной проводимости по литию $\sigma_i \approx 2,95 \cdot 10^{-3}$ См/см при 295 К удалось получить для твердых растворов близкого состава $La_{0,56}Li_{0,33+x}Ti_{1-x}Al_xO_3$, $x = 0,03$ [21].

В [21] исследовали кристаллическую структуру и микроструктуру оксидов $La_{2/3}Li_xTi_{1-x}Al_xO_3$ с $x = 0,1, 0,2$ и $0,3$. Образцы, полученные методом твердофазных реакций при 1373 К (12 ч) и 1573 К (12 ч), дополнительно отжигали при 1273 К (12 ч) и закаливали, а также закаливали часть образцов после отжига при 1573 К (12 ч). Структуру образцов изучали методами нейтронографии и рентгенографии, а также методами электронографии и просвечивающей микроскопии высокого разрешения, позволяющими определить структуру областей микрометрового размера. Структура образцов при

комнатной температуре — ромбическая (пр. гр. *Rmca*). В отношении микроструктуры керамики установлено, что она представлена упорядоченными доменами, размер которых зависит от состава керамики и температуры отжига: кристаллиты оксидов с высокой концентрацией вакансий (состав $x = 0,1$) состоят из больших доменов размером до $20000 \times 20000 \times 4000 \text{ \AA}$, а оксидов с малой концентрацией вакансий (составы $x \geq 0,20$) — из микродоменов. Повышение температуры отжига образцов способствует формированию микродоменной микроструктуры.

Уточнение структуры образцов $\text{La}_{2/3}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ подтвердило формирование сверхструктуры вследствие поворотов искаженных октаэдров $(\text{Ti}/\text{Al})\text{O}_6$ и упорядочения слоев La/вакансия — Li в направлении $[010]$ [21]. Угол поворота зависит от состава — увеличивается при повышении степени заполнения позиций A, но не зависит от температуры отжига. Сделан также вывод о том, что ионы лития Li^+ скорее всего расположены в интерстициальных позициях, образуя квадратные пирамиды с ионами лития в вершинах, а не занимают позиции A в структуре перовскита. Это повышает количество равноценных незанятых позиций, по которым могут перемещаться ионы лития, определяя высокую проводимость этих оксидов. Упорядочение ионов La^{3+} и вакансий в A позициях зависит от состава: в оксидах с $x = 0,1$ (с наибольшим количеством вакансий) чередуются слои с разным содержанием катионов La^{3+} (вакансий), а в оксидах с $x = 0,3$ (с малой концентрацией вакансий) составы слоев идентичны. Таким образом, наблюдается корреляция свойств твердых растворов $\text{La}_{2/3}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ с составом и микроструктурой образцов, однако выводы авторов о механизме транспорта ионов лития не согласуются с данными других исследователей и нуждаются в уточнении.

Твердые растворы системы $(\text{La},\text{Li})\text{TiO}_3$ с катионными замещениями в подрешетке лантана

Изучены твердые растворы на основе титаната лантана-лития с замещениями в A-подрешетке [17, 20]. На построенной для системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$ фазовой диаграмме [17] методом рентгенофазового анализа выделены пять областей: область « $\text{V}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3-\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3-\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ », область, соответствующая плавлению исходных смесей, четырехфазная область, состоящая из перовскитоподобной фазы и оксидов Li_2TiO_3 , $\text{V}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, и две двухфазные области, одна из которых включает перовскитоподобную фазу и $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, а другая — перовскитоподобную фазу и Li_2TiO_3 . Область перовскитоподобных твердых растворов получается при содержании висмута в составах $\text{La}_{0,5+x-y}\text{V}_y\text{Li}_{0,5-3x}\text{TiO}_3$, $y < 0,10$, являющихся ионными проводниками. Их ионная проводимость возрастает при повышении содержания лития, достигая при $x = 0,075$ значения $\sigma_i = 7,59 \cdot 10^{-4} \text{ См/см}$ при 300 К, но снижается при увеличении содержания висмута.

При изучении литийпроводящих перовскитов $\text{Pr}_{0,5}\text{V}_{0,05}\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_3$ [20] установлено, что структура образцов, полученных золь-гель методом и методом твердофазных реакций, идентична (тетрагональная структура обеих керамик), однако температура синтеза ниже в случае получения образца золь-гель методом. Измерения методом комплексного импеданса позволили выявить два вклада в ионную проводимость, связанных с эффектами в объеме зерен и на границах зерен. Проводимость зерен в объеме идентична для образцов, полученных обоими методами ($\sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ См/см}$), а проводимость границ зерен, следовательно, и общая проводимость, немного выше в случае образцов, синтезированных золь-гель методом ($\sim 6 \cdot 10^{-9}$ и $2 \cdot 10^{-9} \text{ См/см}$). Отличия в свойствах объяснены неодинаковыми потерями лития при их синтезе, разной степенью кристалличности образцов и различиями в микроструктуре.

Литийпроводящие ниобаты $\text{LaLiNb}_2\text{O}_6$

Ниобаты лантана-лития впервые были получены путем гетеровалентного замещения катионов свинца катионами лантана и лития в оксиде PbNb_2O_6 со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы [25—28]. Показано, что однофазные образцы с указанной структурой существуют в системе $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_{0,5x}\text{Li}_{0,5x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ составов $0,0 \leq x \leq 0,5$, а в интервале составов $0,5 \leq x \leq 0,9$ присутствуют также фазы со структурой упорядоченного катиондефицитного перовскита $\text{La}_{2/3}\square_{4/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [29]. В дальнейшем литийсодержащие ниобаты лантана получали путем частичного гетеровалентного замещения катионов La^{3+} катионами лития Li^+ в метаниобате лантана $\text{La}_{2/3}\square_{4/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [30—37].

Проведены систематические исследования ниобатов $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [30, 33, 37]. Первые получали методом твердофазных реакций из предварительно прокаленных оксидов La_2O_3 , Nb_2O_5 и карбоната лития Li_2CO_3 при 1320 К (2 ч) и спекали при 1400—1520 К (1 ч). Образцы, отвечающие составу $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$, синтезировали также методом топотактических реакций с использованием в качестве исходных реагентов предварительно синтезированных оксидов LiNbO_3 , LiNb_3O_8 и LaNbO_4 .

Для этих ниобатов исследованы последовательности химических реакций при синтезе и изучено влияние природы дисперсионной среды при гомогенизирующем помоле на структурные особенности и свойства ниобатов [30, 33]. Показано, что диспергирование и активация шихты при помоле в этаноле и воде в сравнении с помолем в ацетоне ускоряют образование промежуточных фаз LiNbO_3 , LiNb_3O_8 и LaNbO_4 , способствуя образованию фазы перовскита (количество перовскитной фазы при 1320 К составляло 84, 86 и 44% в образцах, диспергированных в этаноле, воде и ацетоне, соответственно). Однофазный перовскит формируется при температуре 1470 К независимо от природы дисперсионной среды.

Нестехиометрия по литию в твердых растворах на основе ниобата лантана-лития

Высокие температуры спекания образцов при синтезе $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{Nb}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и потери лития оказывают влияние на структуру и, как следствие, на свойства материалов. В связи с этим возникла необходимость изучить влияние условий синтеза на стехиометрию по литию в этих оксидах [36]. Атомно-адсорбционным методом установлено, что снижение подвижности ионов Li^+ вследствие уменьшения количества вакансий в составах $x = 0-0,25$ приводит к уменьшению потери лития. Для образца $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 75—80% общих потерь лития приходится на потери, возникающие при предварительном обжиге, при этом потери лития в центре таблетки составляют ~18% (мол.), а на поверхности достигают 26% (мол.).

Данные рентгенофазового анализа образцов, отожженных в кинетическом режиме, свидетельствуют о том, что литий теряется преимущественно из фазы перовскита. Таким образом, для снижения потери лития при синтезе керамики на основе ниобата лантана-лития необходимо использовать шихту с избытком лития (сверхстехиометрическое количество) и проводить процесс спекания керамики в слое порошка аналогичного состава.

Процесс образования перовскита можно оптимизировать также путем предварительного синтеза промежуточных фаз LaNbO_4 , LiNbO_3 и (или) LiNb_3O_8 или двухступенчатым предварительным отжигом стехиометрической смеси $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, что обеспечивает образование фаз LiNbO_3 и LiNb_3O_8 при низкой температуре (≈ 970 К) и фазы перовскита в количестве не менее 60% (при 1320 К).

Снижение потерь лития (от 26—30 до 14—15% мол.) при сохранении высокой плотности керамики ($d = 5,21$ г/см³ при $d_{\text{рентг}} = 5,25$) достигается при двухступенчатом предварительном отжиге в синтезе по методу твердофазных реакций (прекурсор 0,25 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}0,25$ $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$), а также при реализации метода топотактических реакций (прекурсор 0,5 $\text{LaNbO}_4\text{-}0,5$ LiNb_3O_8) [55, 56].

Кристаллохимические особенности ниобатов $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{Nb}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$

Установлено образование однофазных сложных оксидов $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{Nb}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [32, 37] со структурой дефектного перовскита ромбической сингонии (пр. гр. *R₃mm*) при $x \leq 0,25$. В ниобатах составов $x > 0,25$ в случае выполнения соотношения $n\text{Li}^+/n\text{□} > 1$ ($n\text{Li}^+$ и $n\text{□}$ — количество ионов лития и вакансий, соответственно) помимо перовскитной фазы присутствует фаза метаниобата лития LiNbO_3 со структурой псевдоильменита (пр. гр. *R3c*), содержание которой повышается с увеличением x , и при $x \geq 0,57$ эта фаза преобладает. На дифрактограммах образцов $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ видны сверхструктурные рефлексы, свидетельствуют

щие об упорядочении структурных вакансий. Уширение рефлексов и уменьшение их интенсивности с увеличением x указывает на статистическое заполнение вакантных позиций и уменьшение степени упорядочения структуры.

Особенности кристаллической структуры и механизма компенсации заряда при гетеровалентном замещении катионов определяют концентрационные зависимости кристаллографических параметров элементарной ячейки перовскита (рис. 3). Объем решетки твердых растворов $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{Nb}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ составов $0 < x < 0,21$ и $0,25 < x < 0,29$ изменяется в соответствии с правилом Вегарда, что объясняется замещением ионов лантана ионами лития с меньшим ионным радиусом ($R_{\text{La}} (\text{кч} = 6) = 1,17$ Å, $R_{\text{Li}} (\text{кч} = 6) = 0,90$ Å [57]). В области составов $0,21 < x < 0,25$ объем решетки резко увеличивается. Эти твердые растворы $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{Nb}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ можно рассматривать как твердые растворы внедрения [58], в которых предпочтительно реализуется заполнение вакансий ионами Li^+ , а не замещение ионами Li^+ сравнительно небольшого количества стабилизирующих структуру ионов La^{3+} . Объем решетки уменьшается в интервале значений $0,25 < x < 0,29$ за счет выделения в этой области фазы LiNbO_3 , и как следствие увеличивается соотношение $\text{La}/(\text{Li} + \text{Nb})$ в структуре дефектного перовскита, что делает более предпочтительным замещение кристаллографических позиций лантана, а не заполнение вакантных позиций. При $x > 0,29$ параметры ячейки практически не меняются, что указывает на отсутствие растворимости лития в структуре дефектного перовскита в этой области составов.

Анализ структурных параметров в зависимости от содержания лития, полученных методом Ритвелда, показал, что замещение лантана литием в твердых растворах $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{Nb}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ приводит к смещению координат атомов Nb, O3 и O4 в октаэдре NbO_6 вдоль оси z и к изменению межатомных расстояний Nb-O [34, 35].

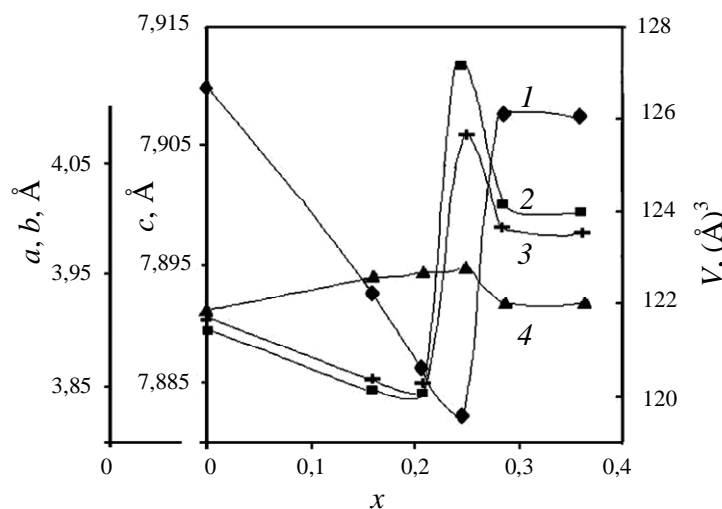


Рис. 3. Концентрационные зависимости кристаллографических параметров образцов $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{Nb}_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$:

1 — параметр a; 2 — параметр b; 3 — параметр c; 4 — объем решетки V

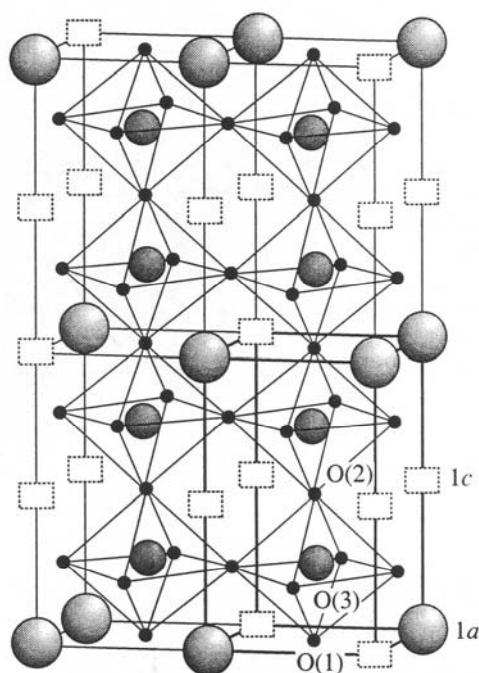


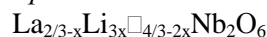
Рис. 4. Структура $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

Позиции атомов: La (крупные кружки) (1a) 0 0 0; Nb (средние кружки) (2t) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$; кислорода (малые кружки) O(1) (1f) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$; O(2) (1h) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$; O(3) (2s) $\frac{1}{2} 0 z$; O(4) (2r) $0 \frac{1}{2} z$. Позиции вакансий (1c): $0 0 \frac{1}{2}$

Концентрационные зависимости координат Nb и O3(O4) и межатомных расстояний характеризуются перегибом при значении $x = 0,17$, отвечающем полному заполнению позиций 1a (рис. 4). Атомы лантана статистически заполняют каждый второй слой кубооктаэдров в исходной структуре перовскита (позиции 1a) [36]. В результате несимметричного электростатического взаимодействия атомов Nb с положительным зарядом второй координационной сферы атомы Nb смещаются вдоль оси z в сторону слоя «пустых» кубооктаэдров, а при заполнении позиций 1c — в обратном направлении. С увеличением количества внедряемого лития (x) уменьшаются межатомные расстояния Nb-O1 и увеличиваются расстояния Nb-O2, симметричное положение по оси z (Nb-O1=Nb-O2) достигается при $x \approx 0,25$. На основе этих результатов сделан вывод о предпочтительном заполнении катионами Li^+ сначала позиций 1a при $x < 0,25$, а по мере их заполнения (при $x > 0,25$) — позиций 1c (вакансий).

Площадь сечения S между позициями $1a \leftrightarrow 1a$, $1a \leftrightarrow 1c$ и $1c \leftrightarrow 1c$ дает оценку размера каналов миграции. С увеличением x расстояние между позициями $1a-1c$ практически не изменяется, а между позициями $1a \leftrightarrow 1a$ и $1c \leftrightarrow 1c$ изменяется адекватно концентрационной зависимости межатомных расстояний Nb-O1 и Nb-O2, соответственно. Для всех исследуемых составов величина S увеличивается в ряду: $1a \leftrightarrow 1a < 1a \leftrightarrow 1c < 1c \leftrightarrow 1c$.

Транспортные свойства керамик



Для выяснения механизма переноса заряда в оксидах $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ исследованы температурные частотные зависимости полной проводимости $\sigma(T, f)$ этих керамик в вакууме, инертной атмосфере и на воздухе [32, 37]. При 570 К электронная составляющая проводимости не превышает 0,05% от общей проводимости. Что касается ионной проводимости, то, как показывает зависимость $\sigma(T, f)$, она практически не зависит от частоты тока измерения f в диапазоне 10^2-10^4 Гц при 290 К [32, 34, 37, 59].

Расчитанные по результатам измерений частотного и температурного комплексного сопротивления концентрационные зависимости удельной электропроводности образцов $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ показали следующее: удельная проводимость образцов состава $x < 0,13$ увеличивается с ростом x при комнатной температуре до значения $\sigma \approx 10^{-4}$ См/см, что обусловлено ростом концентрации носителей тока при достаточно большом количестве вакансий ($\square = 1,08$ при $x = 0,13$). Снижение проводимости в диапазоне значений $x 0,13-0,25$ объясняется уменьшением количества вакантных мест (при $x = 0,25$, $\square = 0,84$) вследствие образования твердых растворов замещения, т.е. снижением подвижности ионов Li^+ . На проводимости образцов состава $x > 0,25$ сказывается также вклад литийпроводящей фазы LiNbO_3 с более низкой проводимостью ($\sigma_i = 10^{-5}$ См/см при 293 К) [60]. При повышении температуры максимум проводимости смещается в область больших значений x и проводимость значительно возрастает ($\sigma_i \approx 10^{-3}$ См/см при 370 К; $\sigma_i \approx 10^{-1}$ См/см при 570 К), что указывает на увеличение количества носителей заряда и термически активированных вакансий, возникающих вследствие роста энергии кристаллической решетки. Флуктуации энергии при высоких температурах приводят к расширению миграционных каналов, по которым осуществляется ионный транспорт, также способствуя увеличению проводимости.

В [61] показана связь подвижности ионов лития с размером канала проводимости, а именно, замедление ионного транспорта при несоответствии межатомных расстояний Li-O, O-O в $(\text{La,Li})\text{TiO}_3$. Выявленная в [34, 37] корреляция между концентрационными зависимостями проводимости и размером каналов проводимости, показывает, что направление $1c \leftrightarrow 1c$ вдоль оси вытянутого октаэдра является энергетически наиболее благоприятным путем миграции ионов лития в системе $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ со структурой дефектного перовскита.

Литийпроводящие оксиды $(\text{La,A,Li})\text{B}_2\text{O}_6$ (A = Sr, B = Ti, Zr, Nb, Ta)

Литийпроводящие оксиды $\text{LiSr}_{1,65}\square_{0,35}\text{B}_{1,3}\text{B}'_{1,7}\text{O}_9$ (B = Ti, Zr; B' = Nb, Ta) были получены методом твердофазного синтеза [38]. Структура образцов охарактеризована

как кубическая с параметром $a = 3,932\text{—}4,031 \text{ \AA}$. Оксиды, содержащие $B = \text{Ti, Zr}$ и $B' = \text{Ta}$, проявляют высокую ионную проводимость ($0,11\text{—}0,12 \text{ См/см}$ при 633 К).

При изучении кристаллической структуры и ионной проводимости оксида $\text{Li}_2\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_7$ (методы ЯМР, импедансометрия и дифракция нейтронов) [39] были выявлены две области проводимости: ниже 770 К проводимость характеризуется энергией активации $E_{\text{акт}} = 0,58 \text{ эВ}$, а выше этой температуры $E_{\text{акт}} = 1,09 \text{ эВ}$. В низкотемпературной области имеет место движение ионов между слоями — номинально заполненными позициями Li1 и Li2 . Показано, что при температуре выше 770 К примерно 17% ионов лития уходит из позиции Li1 и внедряется в додекаэдрические позиции в перовскитных слоях, формируя позиции Li3 вблизи центров каналов проводимости, образованных четырьмя ионами кислорода. Это способствует увеличению концентрации вакансий в промежуточном слое и приводит к повышению проводимости танталатов. В то же время координация ионов лития, остающихся в позициях Li1 изменяется от 4 к 5 . Энергия активации проводимости растет вследствие появления новых маршрутов движения ионов. Данные ЯМР подтвердили появление новых позиций Li и изменение координационного числа части ионов лития.

Для танталатов $\text{La}_{1/3-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ составов $x = 0,03, 0,06$ и $0,09$ выявлено неаррениусовское поведение проводимости [40]. На основании измеренных методом ЯМР параметров, характеризующих динамику движения ионов лития, показано, что неаррениусовское поведение определяется переходом от кооперативного перемещения подвижных ионов в низкотемпературной области к независимому (некоррелированному) движению в высокотемпературной области.

Ионопроводящие танталаты $(\text{Li}_{3x}\text{La}_{4/3-x}\text{Ta}_{2-2x})\text{Ta}_2\text{O}_6$ были получены методом твердофазных реакций и соосаждением из растворов [41]. После спекания размер наночастиц в образцах, синтезированных методом соосаждения, сохраняется, образцы имеют высокую плотность (89%).

Согласно данным импедансной спектроскопии общая ионная проводимость танталатов, полученных соосаждением, несколько ниже проводимости продуктов твердофазного синтеза. Понижение проводимости приписано усилению блокирующего эффекта границ зерен, определяемого микроструктурой мелкозернистой керамики. На объемную проводимость метод синтеза не влияет. Проводимость изученных танталатов $(\text{Li}_{3x}\text{La}_{4/3-x}\text{Ta}_{2-2x})\text{Ta}_2\text{O}_6$ составляет $1 \cdot 10^{-4} \text{ См/см}$ при 300 К , что на порядок ниже проводимости титанатов подобного состава.

ЛИТИЙПРОВОДЯЩИЕ ОКСИДЫ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА

Литийпроводящие оксиды $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Nb, Ta}$) проявляют достаточно высокую ионную проводимость при комнатной температуре, $\sim 10^{-6} \text{ См/см}$; энергия активации проводимости равна $0,43$ и $0,56 \text{ эВ}$ для ниобатов и танталатов, соответственно [42]. Структурно оксиды представляют собой бесконечные цепи $(\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12})^n$,

ориентированные в четырех направлениях и связанные между собой атомами лантана и лития. Позиции атомов лития не полностью заняты, что обеспечивает высокую проводимость по литию, но более низкую, чем у титанатов.

В [43] изучены литийпроводящие оксиды со структурой граната $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ($A = \text{Sr, Ba}$). Проводимость барийсодержащих гранатов при комнатной температуре составляет $\sim 4 \cdot 10^{-5} \text{ См/см}$, энергия активации $E_{\text{акт}} = 0,40 \text{ эВ}$. Танталсодержащие оксиды имеют важное в практическом отношении преимущество — стабильность в контакте с расплавом лития.

Литийпроводящие оксиды со структурой граната $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$) [44] также проявляют при комнатной температуре высокую ионную проводимость, $\sim 6 \cdot 10^{-6} \text{ См/см}$ ($A = \text{Ba}$), с энергией активации $0,44 \text{ эВ}$ (Ba), $0,55$ (Ca) и $0,50$ (Sr).

Заключение

Представленные результаты исследований литийпроводящих оксидов со структурами типа перовскита и граната свидетельствуют об определяющей роли кристаллохимического фактора в формировании ионопроводящих свойств катиондефицитных перовскитоподобных оксидов.

Замещенные перовскитоподобные титанаты лантаналития несомненно имеют перспективы использования для разработки новых электролитных материалов и электродов с высокой проводимостью по литию.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 04-03-32094) и гранта Президента РФ (№ МК-3520.2008.3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Robertson A.D., West A.R., Ritchie A.G. Solid State Ionics, 1997, v. 104, p. 1.
2. Tarascon J.-M., Armand M. Nature, 2001, v. 414, p. 359.
3. Birke P., Weppner W. Solid Electrolytes. Handbook of Battery Materials. Ed. J.O. Besenhard. Wiley-VCH, Weinheim, 1999, Ch. 9, p. 525.
4. Бурмакин Е. И. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. М.: Наука, 1992, 263 с.
5. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. Изв. АН СССР, Сер. Неорган. материалы, 1987, т. 23, с. 470.
6. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. Изв. АН СССР, Сер. Неорган. материалы, 1987, т. 32, с. 283.
7. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В. Неорган. матер., 1987, т. 23, с. 1330.
8. Belous A.G. Proc. of the Third Euro-Ceramics Meeting, Madrid, Spain, 1993, v. 2. p. 341.
9. Belous A.G. Solid State Ionics, 1996, v. 90, p. 193.
10. Inaguma Y., Liqun C, Itoh M., Nakamura T., e. a. Solid State Commun., 1993, v. 86, p. 689.
11. Bohnke O., Bohnke C, Fourquet G.L. Solid State Ionics, 1996, v. 91, p. 21.
12. Garcia-Alvarado F., Varez A., Moran E., Alario-Franco M.A. Phase Transitions, 1996, v. 58, p. 111.

13. Fourquet J.L., Duroy H., Crosnier-Lopez M. J. Solid State Chem., 1996, v. 127, p. 283.
14. Emery G., Buzare G.Y., Bahnke O., Fourquet G.L. Solid State Ionics, 1997, v. 99, p.41.
15. Mirumoto K., Hayashi S. Ibid., 2000, v. 127, p. 241.
16. Leon C., Santamaria J., Paris M.A., Sanz J., Ibarra J., Torres L.M. Phys. Rev. B, 1997, v. 56, p. 5302.
17. Martinez-Sarrion M.-L., Mestres L., Herraiz M., Maqueda O., Bakkali A., Fernandez N. Eur. J. Inorg. Chem., 2002, v. 13, p. 1794.
18. Bohnke O., Badot J.C., Emery J. J. Phys.: Condens. Mater., 2003, v. 15, p. 7571.
19. Jena H., Kutty K.V.G. J. Mater. Sci., 2005, v. 40, p. 4737.
20. Garcia-Sanchez M.-F., Fernandez N., Martinez-Sarrion M.-L., Mestres L., Herraiz M., Escribano P., Cordoncillo E., Beltran H. Phys. stat. sol. (b), 2005, Bd. 242, № 9, S. 1924.
21. Garcia-Martin S., Morata-Orrantia A., Alario-Franco M.A., Rodriguez-Carvajal J., Amador U. Chem. Eur. J., 2007, v. 13, p. 5607—5616.
22. Belous A., Yanchevskiy O., V'yunov O. Chem. Mater., 2004, v. 16, p. 407.
23. Inaguma Y., Katsumata T., Itoh M., Morii Y. J. Solid State Chem., 2002, v. 166, p. 67.
24. Katsumata T., Inaguma Y., Itoh M., Kawamura K. Chem. Mater., 2002, v. 14, p. 3930.
25. Белоус А.Г., Новосадова Е.Б., Дидух И.Р., Пашкова Е.В., Хоменко Б.С. Ионные расплавы и электролиты, 1986, вып. 4, с. 68.
26. Дидух И.Р. Автореф. дис. ... канд. хим. наук, ИОНХ НАН Украины, Киев, 1988, 19 с.
27. Белоус А.Г., Дидух И.Р., Новосадова Е.Б., Пашкова Е.В., Хоменко Б.С. Изв. АН СССР, Сер. Неорган. материалы, 1990, т. 26, с. 1294.
28. Belous A.G. Ionics, 1997, v. 3, p. 117.
29. Rooksby H.P., White E.A.D., Langston S.A. J. Am. Ceram. Soc., 1965, v. 48, p. 477.
30. Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Гавриленко О.Н., Янчевский О.З., Хоменко Б.С. Укр. хим. ж., 2000, т. 66, с. 37.
31. Belous A.G. J. European Ceram. Soc., 2001, v. 21, p. 1797.
32. Белоус А.Г., Гавриленко О.Н., Пашкова Е.В., Мирный В.Н. Электрохимия, 2002, т. 38, с. 479.
33. Гавриленко О.Н., Пашкова Е.В., Хоменко Б.С., Белоус А.Г. Укр. хим. ж., 2003, т. 69, с. 67.
34. Belous A., Pashkova E., Gavrilenko O., V'yunov O., Kovalenko L. Ionics. 2003, v. 9, p. 21.
35. Belous A., Pashkova E., Gavrilenko O., V'yunov O., Kovalenko L. J. European Ceram. Soc., 2004, v. 27, p. 1301.
36. Белоус А.Г., Гавриленко О.Н., Пашкова Е.В. Данильченко К.П., Вьюнов О.И. Неорган. материалы, 2004, т. 40, с. 993.
37. Гавриленко О.Н. Автореф. дис. ... канд. хим. наук, ИОНХ НАН Украины, Киев, 2004, 19 с.
38. Tangadurai V., Shukla A.K., Gopalakrishnan J. Chem. Mater., 1999, v. 11, p. 835—839.
39. Le Berre F., Crosnier-Lopez M.-P., Laligant Y., Suard E., Bohnke O., Emery J., Fourquet J.-L. J. Mater. Chem., 2004, v. 14, p. 3558—3565.
40. Arakawa Sh., Shiotsu T., Hayashi Sh. J. Ceram. Soc. Japan, 2005, v. 113, p. 317—319.
41. Belous A., Gavrilenko O., Pashkova O., Galven C., Bohnke O. Eur. J. Inorg. Chem., 2006, p. 1552—1560.
42. Thangadurai V., Kaack H., Weppner W. J. Am. Ceram. Soc., 2003, v. 86, p. 437—440.
43. Thangadurai V., Weppner W. Ibid., 2005, v. 88, p. 411—418.
44. Thangadurai V., Weppner W. Adv. Funct. Mater., 2005, № 1, p. 107—112.
45. Фортальнова Е.А., Политова Е.Д., Мосунов А.В., Сафроненко М.Г., Венсковский Н.У. Сб. тр. (ч. I) 7-го Межд. симп. «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА-2004, Сочи, Россия, 6—10 сентября 2004 г. С. 334.
46. Фортальнова Е.А., Мосунов А.В., Сафроненко М.Г., Венсковский Н.У., Политова Е.Д. Изв. РАН. Сер. физ., 2004, т. 68, с. 743.
47. Фортальнова Е.А., Политова Е.Д., Мосунов А.В., Сафроненко М.Г., Венсковский Н.У. Там же, 2005, т. 69, с. 592.
48. Фортальнова Е.А., Филличева И.В., Политова Е.Д., Мосунов А.В., Сафроненко М.Г. Венсковский Н.У. Сб. тр. (ч. I) 8-го Межд. симп. «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОДРО-2005, Сочи, Россия, 19—22 сентября 2005 г. С. 112.
49. Fortalnova E.A., Mosunov A.V., Safronenko M.G., Venskovskii N.U., Politova E.D. Physica status solidi, c, 2005, v. 2, p. 192.
50. Fortalnova E. A. , Politova E. D., Safronenko M. G., Venskovskii N. U. Abstracts of the 9th Europ.Conf. on Applications of Polar Dielectrics (ECAPD'9). Roma, Italy, 25—29 August 2008. P. 177.
51. Fortalnova E.A., Mosunov A.V., Safronenko M.G., Venskovskii N.U., Politova E.D. Mater. Sci. Forum, 2006, v. 514—516, p. 407.
52. Фортальнова Е.А., Мосунов А.В., Сафроненко М.Г., Венсковский Н.У., Политова Е.Д. Неорган. материалы, 2006, т. 42, с. 447.
53. Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г., Венсковский Н.У., Мосунов А.В., Политова Е.Д., Жижин М.Г., Логинов Б.А. Неорган. материалы, 2007, т. 43, с. 1230.
54. Фортальнова Е.А. Автореф. ... дисс. канд. хим. наук. РУДН, Москва, 2006, 13 с.
55. Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я. и др. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты. М.: Наука, 1984, 234 с.
56. Продан Е.И., Павлюченко М.М., Продан С.А. Закономерности топохимических реакций. Минск: Наука и техника, 1976.
57. Shannon R.D. Acta Cryst., 1976, v. A32, p. 751.
58. Вест А. Химия твердого тела. М.: Мир, 1988, 439 с.; Химия твердого тела. Теория и приложения. М.: Мир, 1988. Т. 1, 2, 334 с., 856 с.
59. Lines M. E. Phys. Rev. B., 1979, v. 19, p. 1189.
60. Glass A.M., Nassau K., Negran T.J. J. Appl. Phys., 1978, v. 49, p. 4808.
61. Paris M.A., Sanz J., Leon C, Ibarra J., Varez A. Chem. Mater., 2000, v. 12, p. 1694.