

- Phys. -1994. -33, № 9B -P. 5466- 5470
3. Huang Ch.-L., Pan Ch.-L. // Ibid. -2002. -41, № 2A. -P. 707—711.
4. Tsumooka T., Andou M., Higashida Y. et al. // Absr. Book

- of MMA-2002 Int. I Conf. on MW Materials and Applications. -2002. -York (UK). -P. 58.
5. Belous A.G. // J. Europ. Ceram. Soc. -2001. -№ 21. -P. 2717—2722.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины. Киев

Поступила 14.03.2003

УДК:537.226.17.3

Д. О. Мишук, О. В. Овчар, О. И. Вьюнов

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$

В системе $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 1$) определены области существования твердых растворов со структурой ферсмита ($0 \leq x \leq 0.06$) и перовскита ($0.44 \leq x \leq 1$). Изучены фазовые превращения при твердофазном синтезе твердых растворов $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0.44 \leq x \leq 1$), кристаллографические параметры. Установлено изменение пространственной группы: *Rmm* ($0.44 \leq x \leq 0.80$) и *Pbcm* ($0.8 \leq x \leq 1.0$), а также влияние симметрии кристаллической структуры на электрофизические свойства. Показана принципиальная возможность получения диэлектрических материалов с высокой и термостабильной величиной диэлектрической проницаемости на основе твердых растворов в интервале ($0.44 \leq x \leq 1$), которые могут найти применение для конденсаторов высокой емкости.

Сложные оксиды на основе ниобата натрия представляют значительный интерес для получения новых функциональных материалов электронной техники [1–3]. При частичном гетеровалентном замещении ионов натрия ионами редкоземельных или щелочноземельных элементов образуются твердые растворы с различной структурой. В первом случае образуются твердые растворы со структурой дефектного перовскита. На основе таких твердых растворов ранее была показана принципиальная возможность получения материалов с высокими и термостабильными значениями диэлектрической проницаемости [3]. В случае гетеровалентного замещения ионов натрия ионами стронция и бария образуются твердые растворы со структурой как перовскита, так и тетрагональной вольфрамовой бронзы. С уменьшением ионного радиуса щелочноземельного элемента при переходе от бария к стронцию области образования твердых растворов увеличиваются [4]. При частичном гетеровалентном замещении ионов натрия ионами кальция с близкими значениями ионных радиусов (Na^+ (0.97) и Ca^{2+} (0.99)) можно было ожидать образования более широкой области твердых растворов со структурой перовскита, чем в случае замещения барием и стронцием. Однако в литературе отсутствуют сведения о структуре соединений системы $\text{NaNbO}_3\text{---CaNb}_2\text{O}_6$ и о ее влиянии на электрофизические свойства. Цель настоящей рабо-

ты — определение области образования твердых растворов со структурой перовскита в системе $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, а также исследование влияния особенностей кристаллической структуры на диэлектрические свойства синтезированных материалов в диапазоне высоких частот.

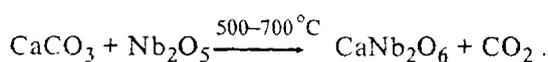
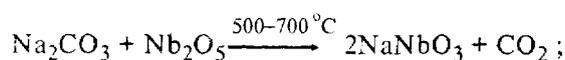
Исследованные в работе материалы получали методом твердофазного синтеза. В качестве исходных реагентов использовали оксид ниобия Nb_2O_5 "ос. ч.", карбонат натрия Na_2CO_3 "х. ч.", карбонат кальция CaCO_3 "х. ч.". Методами термического анализа (TG, DTG, DTA) изучали термические эффекты, сопровождающие фазовые превращения в смеси исходных реагентов. Зависимость фазового состава от температуры термообработки изучали методами рентгеновского фазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии. На основании полученных данных выбирали оптимальную температуру синтеза материалов исследуемой системы. Электрофизические характеристики поликристаллических материалов (диэлектрическую проницаемость (ϵ) и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$)) измеряли на частоте 10^6 Гц.

Согласно результатам РФА поликристаллических образцов системы $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 1$), в исследованной системе образуются твердые растворы с различной кристаллической структурой. При малых значениях x ($0 \leq x \leq 0.06$) образуются твердые растворы со структурой ферсмита

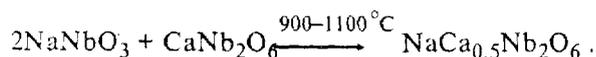
© Д. О. Мишук, О. В. Овчар, О. И. Вьюнов. 2003

та. Для этой структуры характерны цепочки из ниобиевых октаэдров, которые соединяются друг с другом по наиболее коротким ребрам. Соседние цепочки, вытянутые вдоль оси *c*, соединяются между собой вершинами октаэдров в "двухслойные пакеты", перпендикулярные оси *b*. "Двухслойные пакеты" ниобиевых октаэдров соединяются между собой атомами кальция [5]. При более высокой концентрации ионов натрия ($0.44 \leq x \leq 1$) образуются твердые растворы со структурой перовскита. Следует отметить, что при замещении ионов натрия кальцием область концентраций, соответствующих "перовскитным" твердым растворам, в несколько раз шире, чем в случае замещения барием или стронцием (3 и 25% (мол.) соответственно [4]).

Фазовые превращения при синтезе ниобатов натрия-кальция со структурой перовскита в системе $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0.44 \leq x \leq 1$) изучали для $x = 0.5$, что соответствует составу $\text{NaCa}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Согласно результатам РФА и термического анализа, при нагревании смеси исходных реагентов выше 500°C происходит термическое разложение карбонатов натрия Na_2CO_3 и кальция CaCO_3 , которое сопровождается образованием метаниобатов натрия NaNbO_3 и кальция CaNb_2O_6 :



При температуре прокалывания смеси выше 900°C происходит взаимодействие фаз NaNbO_3 и CaNb_2O_6 , которое завершается при 1100°C образованием твердого раствора $\text{NaCa}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ со структурой перовскита:



Такая схема взаимодействия позволяет оптимизировать условия синтеза за счет использования в качестве прекурсоров образующиеся при сравнительно низких температурах метаниобаты натрия и кальция.

Анализ кристаллографических параметров указывает на существование двух типов твердых растворов со структурой перовскита, которые имеют различную симметрию. При этом при $0.44 \leq x \leq 0.80$ твердые растворы относятся к прост-

Т а б л и ц а 1

Параметры элементарной ячейки материалов системы $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0.44 \leq x \leq 1$)

<i>x</i>	1.000	0.937	0.875	0.750	0.500
Пр. гр.	<i>Pbcm</i> (57)			<i>Pmnn</i> (59)	
Параметры ячейки					
<i>a</i> , Å	5.5031 (3)	5.4987 (3)	5.4956 (2)	5.5130 (6)	5.5060 (6)
<i>b</i> , Å	5.5649 (3)	5.5604 (3)	5.5554 (2)	5.5170 (6)	5.5060 (6)
<i>c</i> , Å	15.5203 (6)	15.5267 (8)	15.5365 (5)	23.3442 (8)	23.355 (2)
<i>V/Z</i> , Å ³	59.41 (4)	59.34 (4)	59.29 (3)	59.17 (3)	59.0 (1)

* *Z* — число формульных единиц в элементарной ячейке.

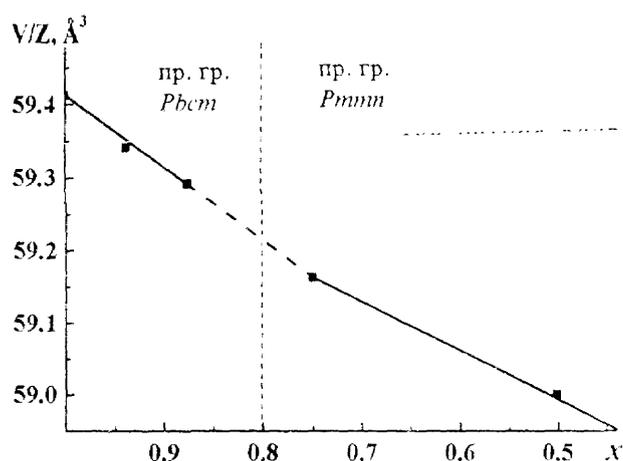


Рис. 1. Концентрационная зависимость объема элементарной ячейки *V* твердых растворов системы $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

ранственной группе *Pmnn*, а при более высоких значениях *x* ($0.8 \leq x \leq 1$) — к пространственной группе *Pbcm* (табл. 1, рис. 1).

В радиочастотном диапазоне (10^6 Гц) исследованные материалы на основе твердых растворов со структурой перовскита характеризуются высокими значениями диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 200-1700$) и относительно невысоким уровнем диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta \approx (1-7) \cdot 10^{-3}$) (табл. 2). В диапазоне частот 10^6-10^{10} Гц дисперсия диэлектрической проницаемости не обнаружена. Следует отметить немонотонный характер изменения диэлектрических параметров в системе $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0.44 \leq x \leq 1$) в зависимости от степени замещения. В результате исследования зависимости $\epsilon(T)$ материалов систе-

Таблица 2

Электрофизические характеристики в системе $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0.44 \leq x \leq 1$)

Состав	ϵ	$\text{tg}\delta$	$\tau_{(20-100)} \cdot 10^{-6}$, град $^{-1}$
CaNb_2O_6 ($x = 0$)	18	$1.0 \cdot 10^{-4}$	+100 +140
$\text{NaCa}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x = 0.5$)	629.75	$2.5 \cdot 10^{-3}$	-1800
$\text{Na}_{1.5}\text{Ca}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x = 0.75$)	1742	$6.7 \cdot 10^{-3}$	-1730
$\text{Na}_{1.75}\text{Ca}_{0.125}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x = 0.875$)	212.26	$2.6 \cdot 10^{-3}$	+1100
$\text{Na}_{1.874}\text{Ca}_{0.063}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x = 0.937$)	190.27	$1.1 \cdot 10^{-2}$	+890
NaNbO_3 ($x = 1$)	204	$1.5 \cdot 10^{-2}$	+710

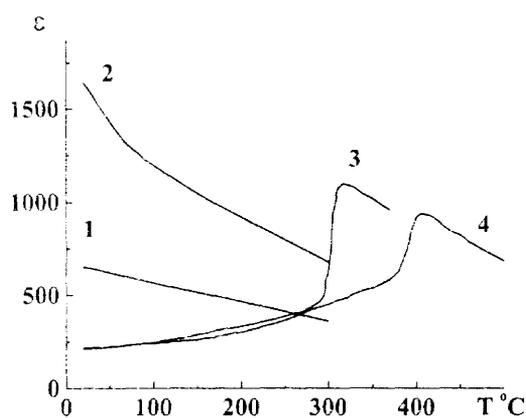


Рис. 2. Зависимости диэлектрической проницаемости от температуры материалов системы $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$: 1 — $x = 0.5$; 2 — $x = 0.75$; 3 — $x = 0.875$; 4 — $x = 1$.

мы установлено изменение знака температурного коэффициента диэлектрической проницаемости (τ_ϵ) в области составов, соответствующей изменению типа пространственной группы ($0.75 \leq x \leq 0.875$) (рис. 2). В этой области концентраций сохраняются высокие значения диэлектрической проницаемости ($\epsilon \approx 250-1700$). Полученные результаты указывают на смещение фазового перехода в область комнатных температур при сохранении низких значений диэлектрических потерь.

Таким образом, в системе $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 1$) установлено образование твердых растворов со структурой ферсмита ($0 \leq x \leq 0.06$) и перовскита ($0.44 \leq x \leq 1$). Для твердых растворов со структурой перовскита в интервале ($0.75 \leq x \leq 0.875$) обнаружено изменение пространственной группы от $Pnmm$ до $Pbcm$, которое сопровождается изменением характера температурной зависимости диэлектрических параметров. В системе получены материалы с высокими значениями диэлектрической проницаемости, которые могут найти применение в конденсаторах высокой емкости.

РЕЗЮМЕ. В системі $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 1$) визначені області існування твердих розчинів зі структурою ферсміту ($0 \leq x \leq 0.06$) та перовскіту ($0.44 \leq x \leq 1$). Вивчені фазові перетворення, які мають місце при твердофазному синтезі твердих розчинів $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0.44 \leq x \leq 1$), їх кристалографічні параметри та встановлено зміну просторової групи: $Pnmm$ ($0.44 \leq x < 0.80$) та $Pbcm$ ($0.8 \leq x \leq 1.0$), а також показано вплив симетрії кристалічної структури на електрофізичні властивості. Показана принципова можливість отримання діелектричних матеріалів з високою та термостабільною величиною діелектричної проникності на основі твердих розчинів в інтервалі ($0.44 \leq x \leq 1$).

SUMMARY. In the system $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solutions with both fersmite ($0 \leq x \leq 0.06$) and perovskite structure ($0.44 \leq x \leq 1$) have been determined. The phase transformations occurring during solid state synthesis of solid solutions $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0.44 \leq x \leq 1$) have been examined and the variation of the space group of crystal lattice from $Pnmm$ ($0.44 \leq x < 0.80$) to $Pbcm$ ($0.8 \leq x \leq 1.0$) as well as the influence of the crystal symmetry on electrophysical properties has been shown. The potential for the producing dielectric materials with high and temperature stable dielectric constant based on the studied system in the range of ($0.44 \leq x \leq 1$) has been shown.

1. Резниченко Л.А., Дергунова Н.В., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А. // Неорган. материалы. -2001. -37, № 12. -С. 1525—1534.
2. Крайник Н.Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. -1958. -22, № 12. -С. 1492—1496.
3. Мищук Д.О., Овчар О.В., Белоус А.Г. // Укр. хим. журн. -2002. -68, № 9. -С. 10—16.
4. Алянган С.В., Кисляков А.М., Арутюнян М.Б. // Неорган. материалы. -1977. -13, № 9. -С. 1647—1651.
5. Александров В.Б. // Докл. АН СССР. Минералогия. -1960. -132, № 3. -С. 669—672.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 17.03.2003