

Д.О. Мишук, О.И. Вьюнов, О.В. Овчар

**ВЛИЯНИЕ ВАКАНСИЙ НА ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ
И РЕЛАКСОРНЫЕ СВОЙСТВА $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Na})\text{Nb}_2\text{O}_6$**

Установлено образование твердых растворов со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ) $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.3$); изучена последовательность фазовых превращений при их образовании. Показано, что увеличение концентрации натрия, которое сопровождается уменьшением концентрации вакансий в подрешетке А структуры ТВБ, приводит к уменьшению релаксации диэлектрических свойств.

Материалы системы $\text{Sr}_y\text{Ba}_{1-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) кристаллизуются в структуре тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ), особенность которой — значительная концентрация катионных вакансий и проявление сегнетоэлектрических свойств [1, 2]. Так, треугольные каналы — свободны, а 4- и 5-угольные — являются частично заполненными. В подобных структурах со значительным количеством вакансий часто проявляются так называемые релаксорные свойства, которые заключаются, в частности, в значительном смещении температурного максимума диэлектрической проницаемости (ϵ_{max}) в зависимости от частоты [3]. Материалы, обладающие релаксорными свойствами, часто имеют значительную величину диэлектрической проницаемости (ϵ), высокий пьезокоэффициент, и это обуславливает интерес к ним [4, 5]. Природа релаксорных свойств в настоящее время недостаточно исследована, в частности, имеются данные, что в системе $\text{Sr}_y\text{Ba}_{1-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ релаксорные свойства зависят от соотношения Sr/Ba, которые распределены в 4- и 5-угольных каналах [6, 7]. Однако влияние вакансий в 4 и 5-угольных каналах на релаксорные свойства не рассматривались, а между тем эти вопросы представляют значительный научный и практический интерес, поскольку их решение дает возможность управлять свойствами материалов со структурой ТВБ на основе системы SBN.

Одним из возможных путей управления концентрацией вакансий в 4- и 5-угольных каналах может быть частичное гетеровалентное замещение ионов Sr и Ba щелочными ионами, например, натрием. В этом случае должно выполняться условие электронейтральности, что предполагает замещение одного иона Sr или Ba двумя ионами Na и таким образом позволит управлять концентрацией вакансий в подрешетке А. Однако в литературе отсутствуют данные как о пределах существования твердых растворов замещения на-

трием бария и стронция, так и о влиянии концентрации вакансий в подрешетке А на электрофизические свойства.

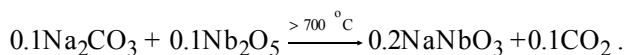
Поэтому целью данной работы было исследование влияния замещения натрием стронция и бария на особенности структуры и релаксорные свойства $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

В качестве исходных реагентов использовали Nb_2O_5 , BaCO_3 , SrCO_3 и Na_2CO_3 квалификации ос.ч. Расчетные количества компонентов взвешивали на весах ВЛП-200 после прокалики при 850 °C (Nb_2O_5), 400 °C (BaCO_3 , SrCO_3) и 200 °C (Na_2CO_3). Смешивание и помол осуществляли в ацетоне в агатовых барабанах с халцедоновыми шарами на вибромельнице GKML-16. Термические эффекты изучали на дериватографе Q-1000. Синтезированные при 1100—1200 °C материалы измельчали в воде, сушили и гомогенизировали. Из высушенных порошков с добавкой пластификатора прессовали заготовки в форме дисков, которые спекали в интервале температур 1300—1350 °C.

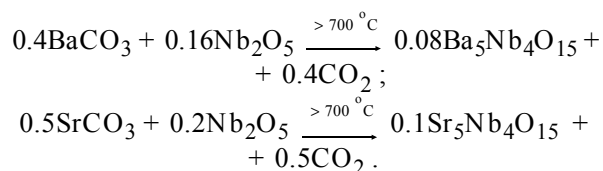
Фазы идентифицировали по дифрактограммам, снятым на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 (CuK_α -излучение; 40 кВ, 20 мА). Параметры кристаллической структуры уточняли по методу полнопрофильного анализа Ритвельда. Дифрактограммы снимали в интервале углов $2\theta = 10 \div 150^\circ$ в пошаговом режиме, с шагом $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, с экспозицией в каждой точке 10 с. В качестве внешних стандартов использовались SiO_2 (стандарт 2 θ) и NIST SRM 1976- Al_2O_3 (сертифицированный стандарт интенсивности) [8].

Диэлектрическую проницаемость (ϵ) и диэлектрические потери ($\text{tg}\delta$) керамических образцов на частотах 10^5 — 10^6 Гц измеряли с помощью Q-метра Tesla BM560, а при 10^9 Гц — методом коаксиальных линий. Для измерения использовали образцы в виде цилиндров с диаметром и толщиной по 2 мм. Электроды наносили методом жвигания серебряной пасты.

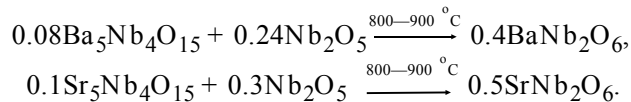
Фазовые превращения, наблюдаемые при синтезе ниобатов стронция–бария–натрия в системе $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Na})\text{Nb}_2\text{O}_6$ методом твердофазных реакций изучали на примере твердого раствора $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Согласно результатам РФА и термического анализа, при нагреве смеси исходных реагентов выше 600°C происходит термическое разложение карбоната натрия Na_2CO_3 , которое сопровождается образованием метаниобата натрия NaNbO_3 . При температуре выше 700°C Na_2CO_3 взаимодействует с Nb_2O_5 , что приводит к образованию фазы NaNbO_3 :



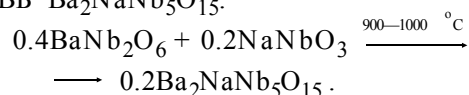
Также при температуре выше 700°C происходит разложение карбонатов стронция и бария с образованием ниобатов $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ и $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$:



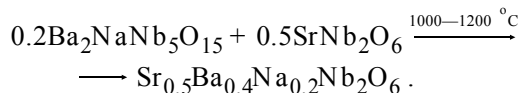
При температуре выше 800°C ниобаты $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ и $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ взаимодействуют с оксидом ниобия, что приводит к образованию метаниобатов BaNb_2O_6 и SrNb_2O_6 соответственно:



При нагреве смеси выше 900°C ниобат натрия NaNbO_3 взаимодействует с ниобатом бария BaNb_2O_6 с образованием соединения со структурой ТББ $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$:



При температуре выше 1000°C в результате взаимодействия соединения $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ с ниобатом стронция SrNb_2O_6 образуется твердый раствор $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$ со структурой ТББ:



Кристаллографические параметры поликристаллических образцов систем $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$

Параметры	$\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6^*$	$\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$		$\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$	
2x	0	0.1	0.2	0.1	0.2
Параметры элементарной ячейки (пр.гр. $P4bm$ (100), $Z=10$)					
a , Å	12.4566(9)	12.4489(2)	12.4417(2)	12.4441(2)	12.4260(2)
c , Å	7.8698(6)	7.8734(2)	7.8786(2)	7.8530(2)	7.8471(2)
V , Å ³	1221.1(2)	1220.18(4)	1219.57(4)	1216.08(4)	1211.64(4)
$P_{\text{рент}}$, г/см ³	5.286(1)	5.262(2)	5.236(2)	5.249(1)	5.202(1)
$P_{\text{эксп}}$, г/см ³	5.095	4.99	4.86	4.980	4.840
Заселенности позиций					
четыреугольные каналы (позиция 2a)					
Na	0.00	0.25	0.50	0.250	0.500
Sr ₁	0.71(5)	0.67(1)	0.65(2)	0.59(1)	0.52(1)
пятиугольные каналы (позиция 4c)					
Sr ₂	0.450(16)	0.38(1)	0.30(1)	0.47(1)	0.50(1)
Ba	0.442(20)	0.487	0.487	0.425	0.363
Факторы достоверности					
R_B , %	3.3	9.59	9.90	6.08	7.90
R_F , %	4.5	8.03	9.11	5.82	7.74
Ацентричность Nb ₁ - и Nb ₂ -октаэдров					
$\Delta[\text{Nb}_1-\text{O}_4]$, Å	0.29	0.31	0.31	0.08	0.02
$\Delta[\text{Nb}_2-\text{O}_5]$, Å	0.20	0.25	0.31	0.09	0.08

* Параметры структуры уточнялись только для составов, содержащих натрий, а для состава с $x=0$ приведены данные из работы [11].

Однофазный $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$ образуется при температуре выше 1200°C .

Исследования показали, что твердые растворы $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ со структурой ТВБ образуются в широком интервале значений $2x$ с пр. гр. $Pb4m$. При увеличении концентрации натрия ($2x \geq 0.3$) образуется дополнительная фаза Na_3NbO_4 .

Структурные параметры поликристаллических образцов систем $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ представлены в таблице. В качестве исходных были взяты координаты соответствующих атомов в структуре $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [9]. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ приведены на рис. 1. В исследуемом интервале концентраций натрия объем элементарной ячейки этих твердых растворов изменяется линейно, подчиняясь правилу Вегарда. При этом с увеличением содержания натрия параметр a уменьшается в обеих системах, в то время как параметр c для системы $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ уменьшается, а для системы $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ увеличивается.

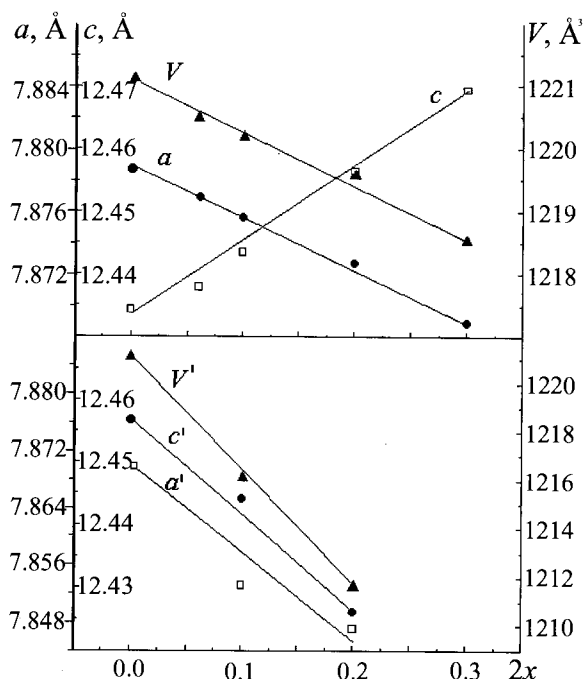
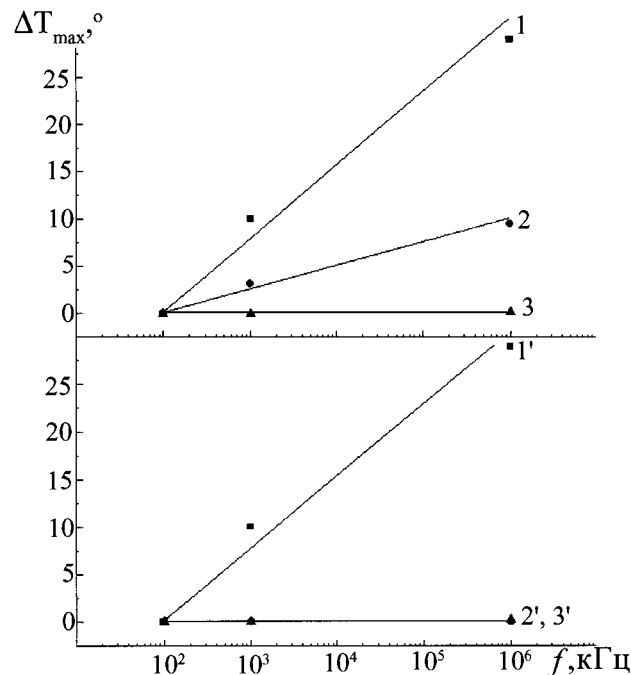


Рис. 1. Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки в образцах систем $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (обозначения со штрихом).

Рис. 2. Смещение температуры максимума диэлектрической проницаемости как функция частоты при различном содержании натрия в образцах систем $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (обозначения со штрихом): 1, 1' — $2x=0$; 2, 2' — 0.1; 3, 3' — 0.2.

Уменьшение параметра a связано с уменьшением среднего ионного радиуса ($\bar{R} = \alpha R_{\text{Sr}} + \beta R_{\text{Ba}}$, где α и β — мольные доли стронция и бария соответственно) в пятиугольных каналах из-за снижения заселенности стронцием позиций 4с в случае замещения ионов стронция ионами натрия и снижения заселенности барием позиций 4с в случае замещения ионов бария ионами натрия (см. таблицу). Увеличение параметра c в системе $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ связано с растяжением кислородных октаэдров NbO_6 в направлении 001, что сопровождается смещением Nb из centrosymmetricheskikh позиций кислородных октаэдров и, как следствие, увеличением ацентричности октаэдров NbO_6 [2]. В то время как в системе $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ параметр c и растяжение кислородных октаэдров в направлении 001 уменьшаются, приводя к уменьшению ацентричности октаэдров NbO_6 .

Диэлектрические характеристики образцов систем $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (ϵ , $\text{tg}\delta$) были изучены в частотном диапазоне 10^5 – 10^9 Гц. Для исходного состава $\text{Ba}_{0.39}\text{Sr}_{0.61}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($2x=0$) характерна значительная релаксация ди-



електричної проникності. При цьому в дослідженому діапазоні частот $\epsilon_{\max}$ зміщується на 30 °С. З підвищенням концентрації натрію, яке супроводжується зменшенням вакансій в підґратці А, незалежно від того, заміщуються лі іони стронцію або барію, зміщення $\epsilon_{\max}(T)$ зменшується (рис. 2). Це дозволяє передбачити, що на релаксаторні властивості в досліджуваних системах більше впливає концентрація вакансій, а не співвідношення Sr/Ba, як стверджується в роботах [6, 7].

РЕЗЮМЕ. Встановлено утворення твердих розчинів зі структурою тетрагональної вольфрамової бронзи (ТББ) $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ і $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.3$); вивчена послідовність фазових перетворень при їх утворенні. Показано, що збільшення концентрації натрію, яке супроводжується зменшенням концентрації вакансій в підґратці А структури ТББ, приводить до зменшення релаксації діелектричних властивостей.

SUMMARY. The formation of solid solutions $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ and $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.3$) with the structure of tetragonal tungsten bronze (TTB)

have been found; the phase transformations occurring during its synthesis have been studied. It has been shown that the increasing in concentration of sodium which accompanied with decreasing vacancies concentration in A-sublattice of TTB structure leads to reducing the relaxation of dielectric properties.

1. Myoung-Sup KIM, Peng WANG, Joon-Hyung LEE et al. // Jpn. J. Appl. Phys. -2002. -**41**. № 11B. -Pt 1. -P. 7042—7047.
2. Черная Т.С., Максимов Б.А., Волк Т.Р. и др. // Физика тв. тела. -2000. -**42**, № 9. -С. 1668—1672.
3. Carrio J.G., Mascarenhas Y.P., Yelon W. et al. // Materials Research. -2002. -**5**, №1.- P. 57—62.
4. Glass A.M. // J. Appl. Phys. -1969. -**40**. -P. 4699—4716.
5. Xu Y., Li Z., Wang H., Chen H. // Phys. Rev. B. -1989. -**40**. -P. 11902—11908.
6. Cross L.E. // Ferroelectrics. -1987. -**76**. -P. 241—267.
7. Oliver J.R., Neurgaonkar R.R., Cross L.E. // J. Appl. Phys. -1988. -**64**, № 1. -P. 37—47.
8. Certificate of Analysis. Standard Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-ray Powder Diffraction. National Institute of Standards & Technology. -Gaithersburg, 1991. -P. 4.
9. Woike T., Petuieek V., DuBek M. et al. // Acta Cryst. -2003. -**59**. -P. 28—35.

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

Поступила 27.07.2005

УДК 546.6'43:716'654'42:54-185

С.О. Солопан, О.І. В'юнов, Л.Л. Коваленко, А.Г. Білоус

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ ТА МАГНІТНИХ ФАЗ

Показано можливість утворення плівок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ методом трафаретного друку. Проведено порівняльний аналіз електрофізичних властивостей об'ємних матеріалів та плівок, одержаних на різних підкладках (Al_2O_3 , $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$). Плівки, що отримані таким методом, за електрофізичними параметрами не поступаються плівкам, одержаним фізичними методами. Експериментально доведено можливість впливу властивостей підкладки на електрофізичні властивості плівки.

Нелінійні сегнетоелектричні та феромагнітні матеріали викликають значний науковий інтерес. Зокрема, сегнетоелектричні матеріали на основі BaTiO_3 проявляють нелінійні, піро- та позисторний ефекти, що дозволяє використовувати їх для виготовлення датчиків температури, елементів комунікації, а також саморегулюючих нагрівачів [1—3]. Феромагнітні матеріали, зокрема, на основі манганітів проявляють ефект гігантського магнітоопору [4, 5], що дозволяє створювати маг-

нітні сенсори, а також системи магнітного запису. Ці типи матеріалів, як правило, на практиці використовуються окремо. Тому значний науковий та практичний інтерес представляє собою створення структур, в яких одночасно проявлялися б як сегнетоелектричні (нелінійні), так і феромагнітні властивості, що в перспективі дозволило би створити нові типи пристроїв.

Потрібно зазначити, що в феромагнітних матеріалах магнітні та електрофізичні властивості

© С.О. Солопан, О.І. В'юнов, Л.Л. Коваленко, А.Г. Білоус, 2006