

УДК [[546.42'43'33'882.5–323]–165]:548.73:537.226.1/.3

СИНТЕЗ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

$\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$

© 2006 г. Д. О. Мищук, О. И. Вьюнов, О. В. Овчар, А. Г. Белоус

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины

Поступила в редакцию 24.06.2005 г.

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

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы $\text{Sr}_y\text{Ba}_{1-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN), относящиеся к классу релаксорных сегнетоэлектриков, представляют значительный интерес при разработке пьезоэлектрических датчиков, электрооптических и пьезоэлектрических устройств [1, 2]. Твердые растворы $\text{Sr}_y\text{Ba}_{1-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ образуются в интервале концентраций $0.1 \leq y \leq 0.8$ и имеют структуру так называемой незаполненной тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ) [3, 4]. Элементарная ячейка SBN может быть описана общей структурной формулой $[(\text{A}(1)_2(\text{A}(2))_4\text{C}_4][(\text{B}(1))_2(\text{B}(2))_8]\text{O}_{30}$, где А(1) – 12-координированные позиции, находящиеся в четырехугольных (в плоскости *ab*) структурных каналах, А(2) – 15-координированные позиции в пятиугольных каналах, а С – 9-координированные позиции в треугольных каналах, которые для SBN вакантны. Особенностью структуры SBN является распределение ионов стронция и бария по двум частично вакантным позициям А(1) и А(2). В то время как четырехугольные позиции А(1) заняты только атомами стронция, пятиугольные позиции А(2) статистически заполняются оставшимися атомами стронция и бария. Со степенью разупорядочения атомов подрешетки А по двум кристаллографическим позициям связывают изменение электрофизических свойств SBN, в частности релаксорный характер температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ [5, 6]. Увеличение соотношения $[\text{Sr}] : [\text{Ba}]$ в составе SBN приводит к смещению температуры фазового перехода в область низких температур, увеличению диэлектрической проницаемости, а также к усилению их релаксорных свойств, что проявляется в смещении температурного положения максимума диэлектрической проницаемости с увеличением частоты измерений [7]. Следует отметить, что, независимо от соотношения

$[\text{Sr}] : [\text{Ba}]$, 1/6 кристаллографических позиций в подрешетке А структуры SBN не заполнены. В то же время количество и характер распределения катионных вакансий в структуре ТВБ может также в значительной степени влиять на электрофизические свойства материалов, как это показано на примере твердых растворов $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ [8, 9].

Влияние количества катионных вакансий на структуру и электрофизические свойства твердых растворов SBN ранее не рассматривалось. Учитывая то, что синтез материалов на основе сложных оксидных систем, как правило, является многостадийным процессом, целесообразным представлялось исследовать последовательность твердофазных реакций, приводящих к образованию SBN, для оптимизации процесса его получения.

Целью данной работы являлось изучение условий синтеза, кристаллографических особенностей и электрофизических свойств твердых растворов SBN, в которых количество вакансий в подрешетке А изменяется за счет гетеровалентного замещения стронция натрием согласно формуле $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.3$).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

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 прокалки при 850°C (Nb_2O_5), 400°C (BaCO_3 , SrCO_3) и 200°C (Na_2CO_3). Смешивание и помол проводили 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 высушен-

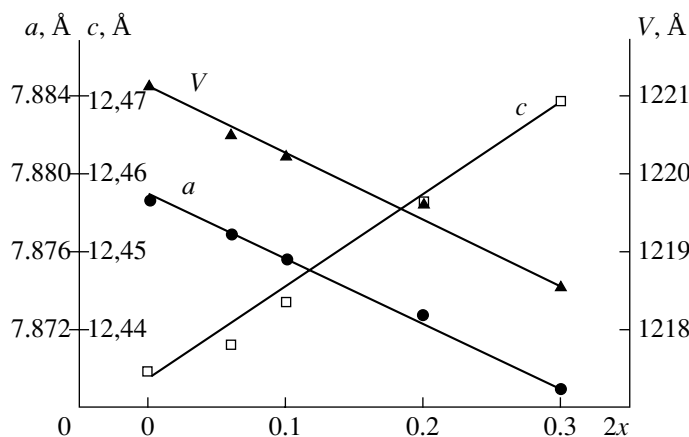


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

ных порошков с добавкой пластификатора прессовали заготовки в форме дисков, которые спекали в интервале температур 1300–1350°C.

Идентификацию фаз проводили по дифрактограммам, снятым на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение; 40 кВ, 20 мА). Параметры кристаллической структуры уточняли по методу полнопрофильного анализа Ритвелда. Съемку дифрактограмм проводили в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}150^\circ$ в пошаговом режиме с шагом $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ и экспозицией в каждой точке 10 с. В качестве внешних стандартов использовались SiO_2 (стандарт 2 θ) и NIST SRM1976– Al_2O_3 (сертифицированный стандарт интенсивности) [10].

Диэлектрическую проницаемость (ϵ) и диэлектрические потери ($\text{tg}\delta$) керамических образцов на частотах $10^5\text{--}10^6$ Гц измеряли с помощью Q-метра ВИ560, а при 10^9 Гц – с помощью метода коаксиальных линий. Для измерения использовали образцы в виде цилиндров диаметром 2 и толщиной 2 мм. Электроды наносили методом вжигания серебряной пасты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовые превращения, которые имеют место при синтезе методом твердофазных реакций твердых растворов $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, изучали для значения $2x = 0.2$, что соответствует составу $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Согласно результатам РФА и термического анализа, установлено, что образование происходит через следующие промежуточные продукты: NaNbO_3 , $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, BaNb_2O_6 , SrNb_2O_6 , $\text{Ba}_2\text{NbNb}_5\text{O}_{15}$. Это позволило оптимизировать условия синтеза, используя в качестве прекурсоров соединения NaNbO_3 , BaNb_2O_6 и SrNb_2O_6 .

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

Структурные параметры поликристаллических образцов $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ представлены в таблице 1. В качестве исходных были взяты коор-

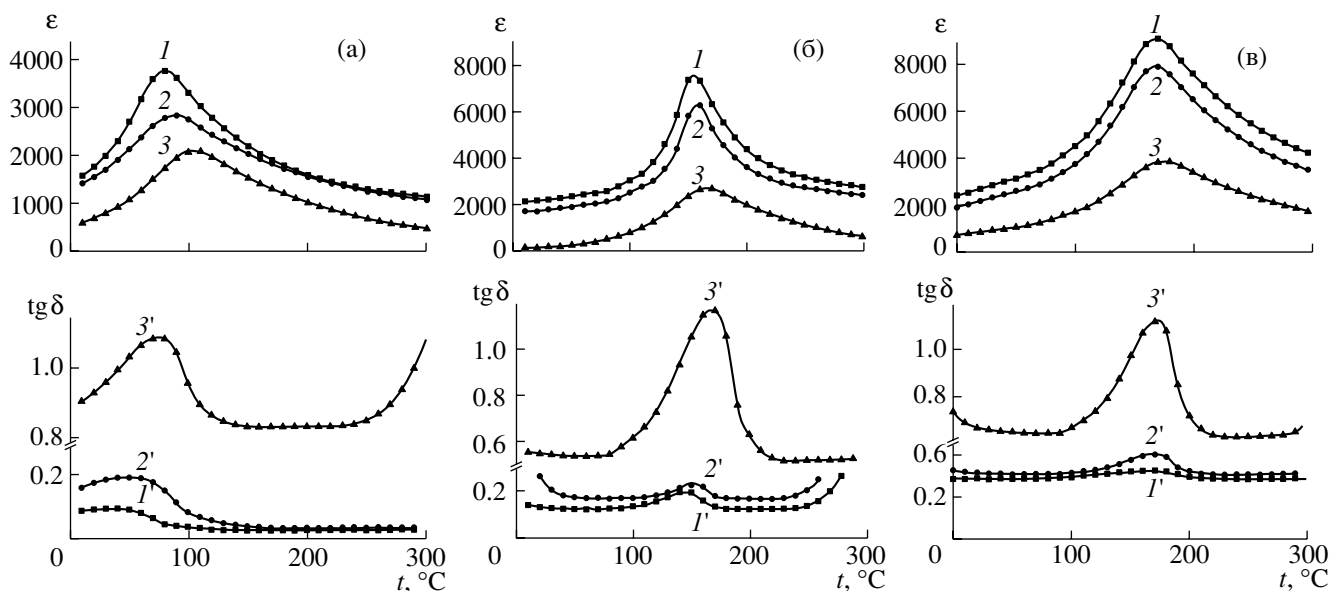


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (1–3) и диэлектрических потерь (1'–3') при различном содержании натрия в образцах $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$; $2x = 0$ (а); 0.1 (б); 0.2 (в) и частоте измерения 10^5 (1, 1'); 10^6 (2, 2'); 10^9 Гц (3, 3').

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

Образец	$\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [11]	$\text{Sr}_{0.57}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{0.006}\text{Nb}_2\text{O}_6$	$\text{Sr}_{0.55}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$	$\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$
Параметры элементарной ячейки				
a , Å	12.4566(9)	12.4521(2)	12.4489(2)	12.4417(2)
c , Å	7.8698(6)	7.8712(1)	7.8734(2)	7.8786(2)
V , Å ³	1221.1(2)	1220.47(3)	1220.18(4)	1219.57(4)
$\rho_{\text{рент}}$, г/см ³	5.286(1)	5.272(1)	5.262(2)	5.236(2)
Координаты ионов				
Nb(1)(2b)*: z	0.00268(19)	0.005(4)	0.010(6)	0.010(5)
Nb(2)(8d): x	0.07451(3)	0.0741(1)	0.0736(2)	0.0750(2)
y	0.21161(3)	0.2115(1)	0.2115(2)	0.2111(2)
z	−0.00708(17)	−0.010(9)	−0.010(8)	−0.010(8)
Na/Sr(1)(2a)*: z	0.2382(2)	0.245(4)	0.240(4)	0.263(4)
Ba/Sr(2)(4c): x	0.17227(3)	0.1621(4)	0.1611(5)	0.1603(6)
y	0.67227(3)	0.6747(4)	0.6850(5)	0.6836(6)
z	0.24093	0.225(4)	0.251(8)	0.250(4)
O(1)(8d): x	0.2179(3)	0.2203(9)	0.226(1)	0.223(1)
y	0.2821(3)	0.2788(9)	0.273(1)	0.276(1)
z	−0.0150(15)	0.025(4)	0.055(4)	0.069(3)
O(2)(8d): x	0.1389(4)	0.139(1)	0.141(1)	0.151(3)
y	0.0695(3)	0.072(2)	0.070(2)	0.077(3)
z	−0.0254(11)	−0.025(5)	−0.025(5)	−0.010(5)
O(3)(2b): x	−0.0065(4)	−0.018(2)	−0.006(1)	−0.018(2)
y	0.3441(3)	0.336(3)	0.336(2)	0.348(3)
z	0.0229(14)	0.030(9)	0.025(9)	0.046(3)
O(4)(4c)*: z	0.2340(14)	0.236(4)	0.240(4)	0.240(3)
O(5)(8d): x	0.0838(9)	0.081(2)	0.093(2)	0.093(3)
y	0.2005(6)	0.204(2)	0.212(2)	0.221(2)
z	0.2299(9)	0.255(4)	0.256(4)	0.260(3)
Заселенности позиций				
4-угольные каналы (позиция 2a)				
Na	0.00	0.15	0.25	0.50
Sr(1)	0.71(5)	0.68(1)	0.67(1)	0.65(2)
5-угольные каналы (позиция 4c)				
Sr(2)	0.450(16)	0.41(1)	0.38(1)	0.30(1)
Ba	0.442(20)	0.487	0.487	0.487
Факторы достоверности				
R_B , %	3.3	7.05	9.59	9.90
R_f , %	4.5	6.52	8.03	9.11
Ацентричность Nb(1)- и Nb(2)-октаэдров				
$\Delta[\text{Nb}(1)\text{--O}(4)]$, Å	0.29	0.30	0.31	0.31
$\Delta[\text{Nb}(2)\text{--O}(5)]$, Å	0.20	0.24	0.25	0.31

* Позиция 2a: 00z; 2b: 01/2z; 4c: $x1/2 + xz$.

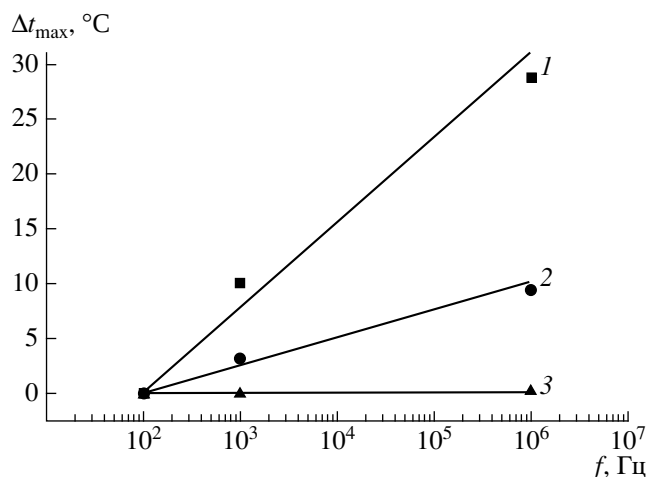


Рис. 3. Зависимости смещения температуры максимума диэлектрической проницаемости от частоты при различном содержании натрия в образцах $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$: $2x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3).

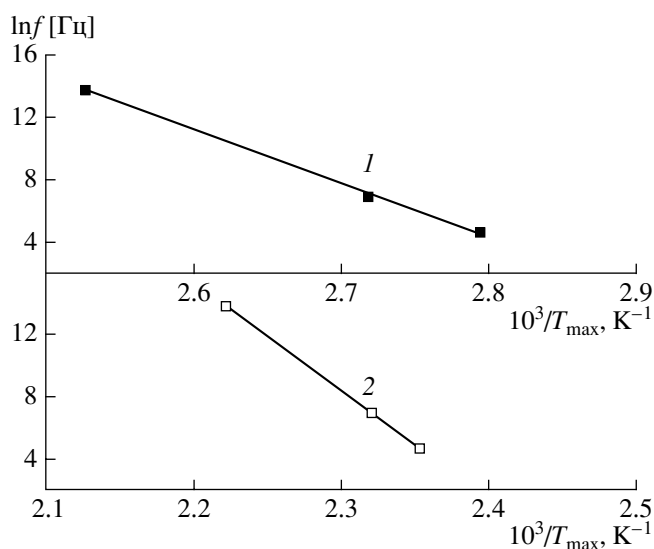


Рис. 4. Аррениусовский график частоты измерения для образцов $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с $2x = 0$ (1), 0.1 (2).

динаты соответствующих атомов в структуре $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [11].

Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ приведены на рис. 1. Видно, что в исследуемом интервале концентраций натрия параметры изменяются линейно, подчиняясь правилу Vegarda. При этом с увеличением содержания натрия (и, соответственно, уменьшением содержания стронция) параметр a уменьшается, а параметр c увеличивается.

В то же время для твердых растворов $\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y\text{Nb}_2\text{O}_6$ без натрия при уменьшении содержания стронция происходит увеличение как пара-

метра a , так и параметра c [12]. При этом увеличение параметра c связано с растяжением октаэдров NbO_6 в направлении $[001]$, что сопровождается смещением Nb из centrosymmetricheskikh позиций кислородных октаэдров и приводит к увеличению их ацентричности [4]. Увеличение параметра a связано с увеличением среднего ионного радиуса ($\bar{R} = \alpha R_{\text{Sr}} + \beta R_{\text{Ba}}$, где α и β – мольные доли стронция и бария соответственно) при замещении стронция барием в пятиугольных каналах, который имеет больший ионный радиус.

В твердых растворах $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ увеличение содержания натрия также приводит к увеличению параметра c (рис. 1) и ацентричности октаэдров NbO_6 (таблица). Однако при этом параметр a уменьшается, что можно объяснить уменьшением среднего радиуса ионов в пятиугольных каналах из-за уменьшения заселенности стронцием позиций $4c$ (см. таблицу). Как видно из таблицы, увеличение содержания натрия от $2x = 0$ до $2x = 0.2$ приводит к перераспределению заселенности позиций в четырех- и пятиугольных каналах: заселенность двукратных позиций в четырехугольных каналах увеличивается от 0.71 до 1.15, в то время как заселенность четырехкратных позиций в пятиугольных каналах уменьшается от 0.89 до 0.79. Натрий входит в четырехугольные каналы, а компенсация положительного заряда происходит за счет уменьшения количества стронция в пятиугольных каналах.

Диэлектрические характеристики образцов $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ были изучены в частотном диапазоне 10^3 – 10^9 Гц. Как видно из рис. 2, для исходного состава ($2x = 0$) характерна значительная релаксация диэлектрической проницаемости. При этом в исследованном диапазоне частот ϵ_{max} смещается на 30°C . При увеличении концентрации натрия, которое сопровождается уменьшением концентрации вакансий в подрешетке А, смещение $\epsilon_{\text{max}}(t)$ (Δt_{max} уменьшается (рис. 3)). Это позволяет предположить, что концентрация вакансий в подрешетке А твердых растворов $\text{Ag}_{1-y}\text{Ba}_y\text{Nb}_2\text{O}_6$ со структурой ТВБ существенно влияет на их электрофизические свойства. Как показывают проведенные исследования, уменьшение концентрации вакансий в катионных подрешетках сопровождается уменьшением релаксации диэлектрических свойств.

Смещение температуры максимума на зависимости диэлектрической проницаемости (T_{max}) с ростом частоты можно проанализировать, используя уравнение Аррениуса [13]:

$$f = f_0 \exp \left[\frac{-E_a}{kT_{\text{max}}} \right],$$

где f – частота измерения, f_0 – частота попыток перескока, относящаяся к ионным колебаниям

кристаллической решетки и составляющая $f_0 \approx 10^{13}$ Гц [14], E_a – энергия активации релаксации диэлектрической проницаемости, $T_{\max}$ – абсолютная температура максимума диэлектрической проницаемости и k – константа Больцмана. На рис. 4 показана зависимость логарифма частоты измерения от обратной температуры, при которой наблюдается максимум диэлектрической проницаемости. Из наклона этой зависимости можно определить энергию активации. Расчеты показывают, что для образцов $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ энергия активации увеличивается с увеличением содержания натрия: в образце с $2x = 0$ $E_a = 3.00(8)$ эВ, с $2x = 0.1$ $E_a = 6.04(3)$ эВ, а в образце с $2x = 0.2$ релаксация отсутствует, что соответствует бесконечному значению энергии активации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что образование твердых растворов $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ является многостадийным процессом, промежуточными фазами которого являются NaNbO_3 , $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{PO}_{15}$, $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, BaNb_2O_6 , SrNb_2O_6 , $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$. Показано, что гетеровалентное замещение ионов стронция ионами натрия, которое сопровождается уменьшением концентрации вакансий в подрешетке А, приводит к линейному изменению параметров элементарной ячейки во всем исследованном диапазоне x ($0 \leq 2x \leq 0.3$), а также к уменьшению релаксации диэлектрических свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Glass A.M. Investigation of the Electrical Properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ with Special Reference to Pyroelectric Detection // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. P. 4600–4716.
2. Xu Y., Li Z., Wang H., Chen H. Phase Transition of Some Ferroelectric Niobate Crystals with Tungsten-Bronze Structure at Low Temperature // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. P. 11902–11908.
3. Myoung-Sup Kim, Peng Wang, Joon-Hyung Lee et al. Site Occupance and Dielectric Characteristics of Strontium Barium Niobate Ceramics: Sr/Ba Ratio Depen-

- dence // Jpn. J. Appl. Phys. Part 1. 2002. V. 41. № 11B. P. 7042–7047.
4. Черная Т.С., Максимов Б.А., Волк Т.Р. и др. Атомное строение монокристалла $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и связь состав–структура–свойства в твердых растворах $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. № 9. С. 1668–1672.
5. Cross L.E. Relaxor Ferroelectrics // Ferroelectrics. 1987. V. 76. P. 241–267.
6. Oliver J.R., Neurgaonkar R.R., Cross L.E. A Thermodynamic Phenomenology for Ferroelectric Tungsten Bronze $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN:60) // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. Issue 1. P. 37–47.
7. Carrio J.G., Mascarenhas Y.P., Yelon W. et al. Structure Refinement of $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ Ceramic Powder from Neutron and X-Rays Diffraction Data // Mater. Res. 2002. V. 5. № 1. P. 57–62.
8. Ohsato H., Mizuta M., Ikoma T. et al. Microwave Dielectric Properties of Tungsten Bronze-Type $\text{Ba}_{6-3x}\text{Nb}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($\text{Ra} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nb}, \text{and Sm}$) Solid Solution // J. Ceram. Soc. Jpn. 1998. V. 106. № 2. P. 178–182.
9. Belous A., Ovchar O., Valant M. et al. The Effect of Partial Isovalent Substitution in the A-Sublattice on MW Properties of Materials Based on $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ Solid Solutions // J. Eur. Ceram. Soc. 2001. V. 21. P. 2723–2730.
10. Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-ray Powder Diffraction. Gaithersburg: National Inst. of Standards & Technology, 1991. P. 4.
11. Woike T., Petřicek V., Dujek M. et al. The Modulated Structure of $\text{Ba}_{0.39}\text{Sr}_{0.61}\text{Nb}_2\text{O}_6$. I. Harmonic Solution // Acta Crystallogr., Sect. B. 2003. V. 59. P. 28–35.
12. Nikasch Ch., Göbbels M. Phase Relations and Lattice Parameters in the System $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ Focusing on SBN ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$) // J. Cryst. Growth. 2004. V. 269. P. 324–332.
13. Do-Kyun Kwon, Randall C.A., Shrout T.R., Langan M.T. Dielectric Properties and Relaxation in $(1-x)\text{BiScO}_3-x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Solid Solutions // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. № 6. P. 1088–1092.
14. Cann S., Randall C., Shrout R. Investigation of the Dielectric Properties of Bismuth Pyrochlores // Solid State Commun. 1996. V. 100. № 7. P. 529–534.