

Д.О. Мищук, 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.

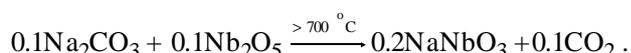
Поэтому целью данной работы было исследование влияния замещения натрием стронция и бария на особенности структуры и релаксорные свойства $\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

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 прокалки при 850 °С (Nb_2O_5), 400 °С (BaCO_3 , SrCO_3) и 200 °С (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 °С 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 °С.

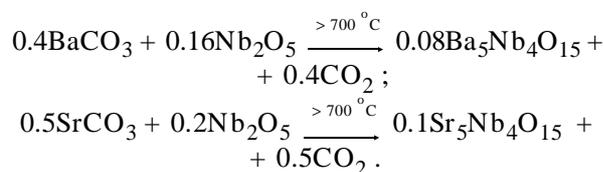
Фазы идентифицировали по дифрактограммам, снятым на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 (CuK_α -излучение; 40 кВ, 20 мА). Параметры кристаллической структуры уточняли по методу полнопрофильного анализа Ритвельда. Дифрактограммы снимали в интервале углов $2\theta = 10 \div 150^\circ$ в пошаговом режиме, с шагом $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$, с экспозицией в каждой точке 10 с. В качестве внешних стандартов использовались SiO_2 (стандарт 2θ) и NIST SRM1976- 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 VM560, 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 жгигания серебряной пасты.

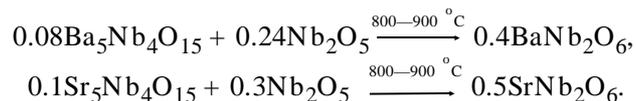
Фазовые превращения, наблюдаемые при синтезе ниобатов стронция–бария–натрия в системе (Sr,Ba,Na)Nb₂O₆ методом твердофазных реакций изучали на примере твердого раствора Sr_{0.5}Ba_{0.4}Na_{0.2}Nb₂O₆. Согласно результатам РФА и термического анализа, при нагреве смеси исходных реагентов выше 600 °С происходит термическое разложение карбоната натрия Na₂CO₃, которое сопровождается образованием метаниобата натрия NaNbO₃. При температуре выше 700 °С Na₂CO₃ взаимодействует с Nb₂O₅, что приводит к образованию фазы NaNbO₃:



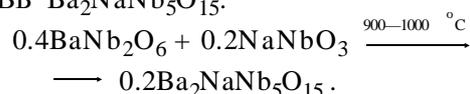
Также при температуре выше 700 °С происходит разложение карбонатов стронция и бария с образованием ниобатов Ba₅Nb₄O₁₅ и Sr₅Nb₄O₁₅:



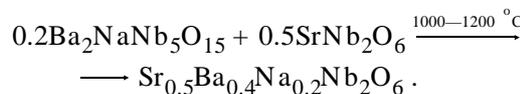
При температуре выше 800 °С ниобаты Ba₅Nb₄O₁₅ и Sr₅Nb₄O₁₅ взаимодействуют с оксидом ниобия, что приводит к образованию метаниобатов BaNb₂O₆ и SrNb₂O₆ соответственно:



При нагреве смеси выше 900 °С ниобат натрия NaNbO₃ взаимодействует с ниобатом бария BaNb₂O₆ с образованием соединения со структурой ТВБ Ba₂NaNb₅O₁₅:



При температуре выше 1000 °С в результате взаимодействия соединения Ba₂NaNb₅O₁₅ с ниобатом стронция SrNb₂O₆ образуется твердый раствор Sr_{0.5}Ba_{0.4}Na_{0.2}Nb₂O₆ со структурой ТВБ:



Кристаллографические параметры поликристаллических образцов систем Sr_{0.6-x}Ba_{0.4}Na_{2x}Nb₂O₆ и Sr_{0.6}Ba_{0.4-x}Na_{2x}Nb₂O₆

Параметры	Sr _{0.61} Ba _{0.39} Nb ₂ O ₆ *	Sr _{0.6-x} Ba _{0.4} Na _{2x} Nb ₂ O ₆		Sr _{0.6} Ba _{0.4-x} Na _{2x} Nb ₂ 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 _{рентг.} , г/см ³	5.286(1)	5.262(2)	5.236(2)	5.249(1)	5.202(1)	
P _{экср.} , 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						
Δ[Nb ₁ -O ₄], Å	0.29	0.31	0.31	0.08	0.02	
Δ[Nb ₂ -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 Vegarda. 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.

Уменьшение параметра a связано с уменьшением среднего ионного радиуса ($R = \alpha R_{\text{Sr}} + \beta R_{\text{Ba}}$, 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 centrosymmetричных 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-

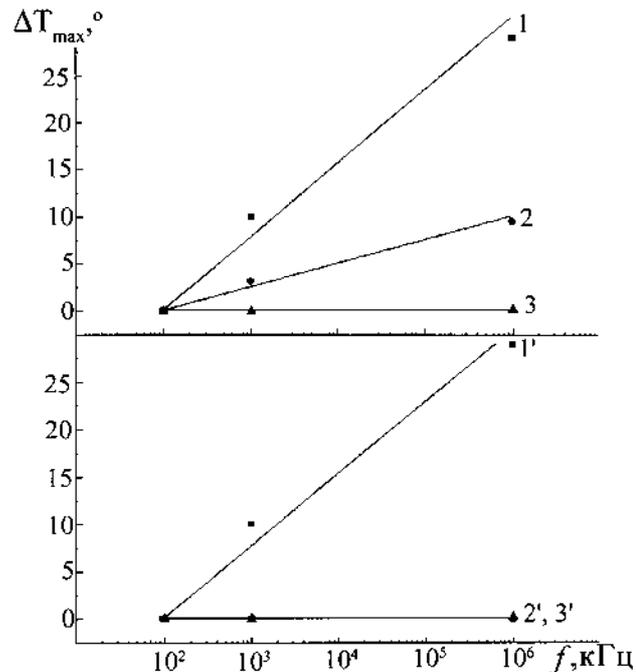
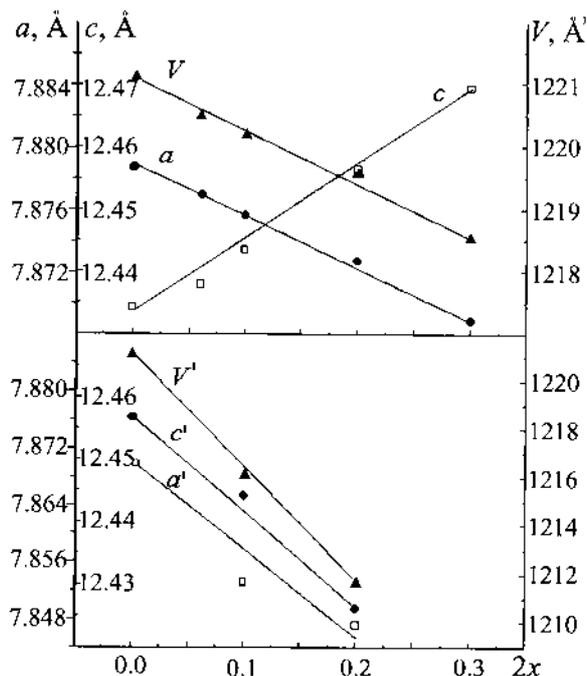


Рис. 1. Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки в образцах систем $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (обозначения со штрихом).

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.

електричної проникності. При цьому в дослідованому діапазоні частот ϵ_{\max} зміщується на 30 °С. С збільшенням концентрації натрія, яке супроводжується зменшенням вакансій в підрешітці А, незалежно від того, заміщаються лі іони стронція або барія, зміщення $\epsilon_{\max}(T)$ зменшується (рис. 2). Це дозволяє передположити, що на релаксаторні властивості в дослідованих системах більше впливає концентрація вакансій, а не співвідношення Sr/Ba, як утверджується в роботах [6, 7].

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

SUMMARY. The formation of solid solutions $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ and $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0 \leq 2x \leq 0.3$) 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 ферромагнітні 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]. Ферромагнітні матеріали, зокрема, на основі манганітів проявляють ефект гігантського магнітоопору [4, 5], що дозволяє створювати маг-

нітні сенсори, а також системи магнітного запиту. 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 ферромагнітні властивості, що в перспективі дозволило би створити нові типи пристроїв.

Потрібно зазначити, що в ферромагнітних матеріалах магнітні та електрофізичні властивості

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