

Д.О. Міщук, О.І. В'юнов, А.Г. Білоус

**МІКРОСТРУКТУРА ТА РЕЛАКСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ
ГЕТЕРОЗАМІЩЕНИХ СКЛАДНИХ НІОБАТІВ (Sr,Ba,Na)Nb₂O₆**

Вивчено послідовність фазових перетворень при утворенні твердих розчинів зі структурою тетрагональної вольфрамової бронзи. Досліджено мікроструктуру полікристалічних матеріалів. Визначено кристалографічні параметри отриманих твердих розчинів. Електрофізичні властивості полікристалічних матеріалів були досліджені в широкому частотному та температурному діапазоні. Показано, що змінюючи концентрацію вакансій у підгратці А структури ТВБ, можна впливати на релаксацію діелектричних властивостей.

Сегнетоелектрики зі структурою тетрагональної вольфрамової бронзи (ТВБ) представляють значний інтерес при розробці піроелектричних датчиків, електрооптичних і п'єзоелектричних пристроїв. Для структури тетрагональної вольфрамової бронзи характерним є наявність трьох кристалографічних позицій: 12-координовані позиції, що знаходяться в чотирикутних (в площині 001) структурних каналах, 15-координовані позиції в п'ятикутних каналах і 9-координовані позиції в трикутних каналах, які завжди вакантні [1, 2]. У подібних структурах часто виявляються так звані релаксорні властивості, які полягають, зокрема, в значному зміщенні максимуму діелектричної проникності (ϵ_{\max}) по температурі від частоти [3]. Матеріали, в яких виявляються релаксорні властивості, часто мають значну величину діелектричної проникності (ϵ), високий п'єзоефективний коефіцієнт, що обумовлює інтерес до них як з наукової, так і з практичної точки зору [4, 5]. В той же час, управляючи релаксорними властивостями, тобто зменшуючи їх або, навпаки, збільшуючи, можна впливати на важливі електрофізичні властивості.

Об'єктом нашого дослідження був ніобат стронцію-барію, який має структуру тетрагональної вольфрамової бронзи. Особливістю стронцій-барієвих ніобатів є те, що в їх структурі присутня значна кількість незаповнених кристалографічних позицій у 4- і 5-тикутних каналах [6]. Одним з можливих шляхів управління концентрацією вакансій у 4- і 5-кутних каналах може бути часткове гетеровалентне заміщення йонів Sr і Ba лужними йонами, наприклад, натрієм. У цьому випадку повинна виконуватися умова електронейтральності, що припускає заміщення одного йона Sr або Ba двома йонами Na. Таким чином, можна керувати концентрацією вакансій у підгратці А. В той же час існують значні труднощі при

отриманні високощільної кераміки ніобатів стронцію-барію, викликані легким утворенням аномального росту зерен у процесі спікання. Це пов'язується з утворенням рідкої фази внаслідок локальних відхилень складу від стехіометрії [7, 8].

Тому в даному дослідженні ми намагалися шляхом зменшення кількості вакансій у катіонній підгратці ніобатів стронцію-барію спробувати впливати на релаксорні властивості.

Метою роботи було вивчення умов синтезу, особливостей мікроструктури, кристалографічних особливостей і електрофізичних властивостей, складних ніобатів лужних і лужно-земельних елементів, у яких кількість вакансій змінюється за рахунок гетеровалентного заміщення.

В якості вихідних реагентів використовували Nb₂O₅, BaCO₃, SrCO₃ і Na₂CO₃ кваліфікації ос.ч. Розрахункові кількості компонентів зважували на терезах ВЛП-200 після прожарювання при 850 °С (Nb₂O₅), 400 °С (BaCO₃, SrCO₃) і 200 °С (Na₂CO₃). Змішування і помел проводили в ацетоні в агатових барабанах з халцедоновими кулями на вібротоліні GKML-16. Термічні ефекти вивчали на дериватографі Q-1000. Синтезовані при 1100–1200 °С матеріали подрібнювали у воді, сушили і гомогенізували. З висушених порошоків з добавкою пластифікатора пресували заготовки у формі дисків, які спікали в інтервалі температур 1300–1350 °С.

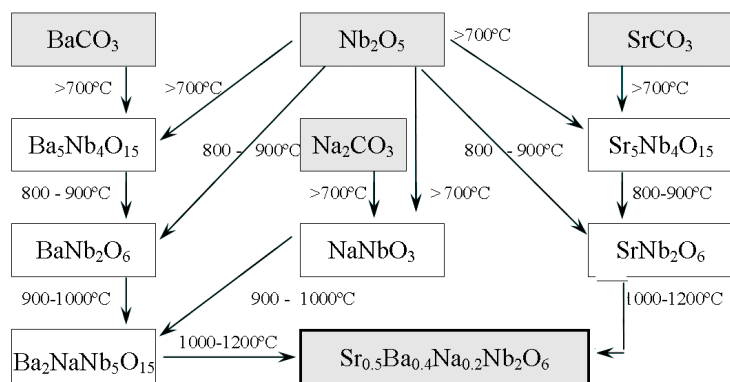
Рентгенівські дослідження проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4-07 (CuK α випромінювання). Параметри кристалічної структури уточнювали по методу повнопрофільного аналізу Рітвельда.

Мікроструктуру вивчали на відполірованих зразках, використовуючи растровий електронний мікроскоп (РЕМ-101, Суми, Україна) після термічного травлення при 1300 °С протягом 10 хв.

© Д.О. Міщук, О.І. В'юнов, А.Г. Білоус, 2009

Діелектричну проникність (ϵ) і діелектричні втрати ($\text{tg } \delta$) керамічних зразків на частотах 10^5 — 10^6 Гц вимірювали за допомогою Q -метра Tesla VM560, на 10^9 Гц — за допомогою методу коаксіальних ліній, на 10^{11} Гц — у режимі передачі сигналу за допомогою методу тимчасових інтервалів на ТГц-спектрометрі, заснованому на посиленому фемтосекундному лазері.

Фазові перетворення, які мають місце при синтезі методом твердофазних реакцій ніобатів стронцію–барію–натрію в системі $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, вивчали для значення $2x=0.2$, що відповідає твердому розчину $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Згідно з результатами РФА і термічного аналізу встановлено, що утворення ніобатів стронцію–барію–натрію відбувається через наступні проміжні продукти — 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 , $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$:



Мікроструктура полікристалічних зразків систем $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ і $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ наведена на рис. 1. Для зразка складу $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ характерна майже гомогенна мікроструктура і розмір зерен 5—20 мкм. В той же час при збільшенні вмісту натрію незалежно від того, заміщуємо ми барій або стронцій, спостерігається дуплексна мікроструктура у вигляді суміші аномально великих і дрібних зерен, на зернах з'являються мікротріщини. Особливо значний аномальний рост зерен спостерігається в зразках із вмістом натрію $2x=0.2$ (рис. 1 (в, д)).

Структурні параметри полікристалічних зразків систем $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ і $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ наведені в таблиці. В якості вихідних були взяті координати відповідних атомів у структурі $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [9].

У досліджуваному інтервалі концентрацій натрію об'єм елементарної комірки твердих розчинів $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ і $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ змінюється лінійно, підкоряючись правилу Vegarda. При цьому зі збільшенням вмісту натрію параметр a зменшується в обох системах, тоді як параметр c у випадку системи $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ зменшується, а у випадку системи $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ збільшується.

Зменшення параметра a пов'язано зі зменшенням середнього йонного радіусу ($\bar{R} = \alpha R_{\text{Sr}} + \beta R_{\text{Ba}}$, де α і β —

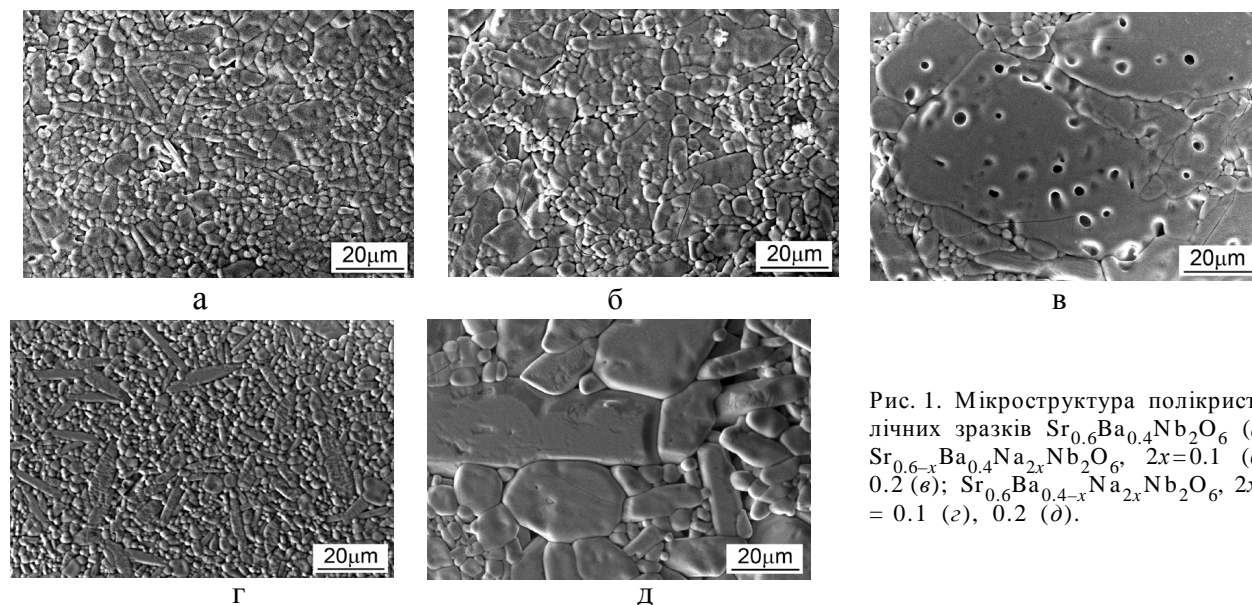


Рис. 1. Мікроструктура полікристалічних зразків $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (а); $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $2x=0.1$ (б), 0.2 (в); $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $2x=0.1$ (г), 0.2 (д).

Кристалграфічні параметри полікристалічних зразків систем $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4} \text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ та $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$

Параметри	$\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6^*$	$\text{Sr}_{0.6x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$		$\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$	
$2x$	0	0.1	0.2	0.1	0.2
Параметри елементарної комірки (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)
$P_{\text{експ}}$, г/см ³	5.095	4.99	4.86	4.980	4.840
Заселеності позицій					
4-кутні канали (позиція 2a)					
Na	0.00	0.25	0.50	0.25	0.50
Sr ₁	0.71(5)	0.67(1)	0.65(2)	0.59(1)	0.52(1)
5-кутні канали (позиція 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
Фактори достовірності					
R_B , %	3.3	9.59	9.90	5.51	7.86
R_f , %	4.5	8.03	9.11	5.37	7.55
Деякі міжатомні відстані					
Nb ₁ -O ₄ , Å	1.820(11)	1.811(57)	1.812(46)	1.924(50)	1.954(50)
Nb ₁ -O ₄ , Å	2.114(11)	2.126(57)	2.127(46)	2.003(50)	1.970(50)
Nb ₂ -O ₅ , Å	1.874(7)	1.862(70)	1.830(67)	1.917(44)	1.927(44)
Nb ₂ -O ₅ , Å	2.078(7)	2.111(70)	2.143(67)	2.011(44)	2.005(44)
Ацентричність Nb ₁ - і Nb ₂ -октаєдрів					
[Nb ₁ -O ₄], Å	0.29	0.30	0.31	0.08	0.02
[Nb ₂ -O ₅], Å	0.20	0.24	0.31	0.09	0.08

* Уточнення параметрів структури проводили тільки для складів, що містять натрій, а для складу з $x=0$ наведені дані роботи [9].

мольні частки стронцію і барію відповідно) у п'ятикутних каналах внаслідок зменшення заселених стронцієм позиції 4c у випадку заміщення йонів стронцію йонами натрію і зменшення заселеності барієм позиції 4c у випадку заміщення йонів барію йонами натрію (див. таблицю). Збільшення параметра c у системі $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ пов'язано з розтягуванням кисневих октаєдрів NbO₆ у напрямку 001, що супроводжується зсувом Nb з центросиметричних позицій кисневих октаєдрів і приводить до збільшення ацентричності октаєдрів NbO₆ [2]. В той же час у системі $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ параметр c і розтягування кисневих октаєдрів у напрямі 001

зменшується, що приводить до зменшення ацентричності октаєдрів NbO₆.

Діелектричні характеристики зразків систем $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ і $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (ϵ , $\text{tg } \delta$) були вивчені в частотному діапазоні 10^5 — 10^{11} Гц. Для вихідного складу $\text{Ba}_{0.39}\text{Sr}_{0.61}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($2x=0$) характерна значна релаксація діелектричної проникності (рис. 2, а). При цьому в дослідженому діапазоні частот ϵ_{max} зміщується на 30 °С. У цьому зразку релаксорні властивості виявляються також і в субміліметровому діапазоні частот: діелектрична проникність значно змінюється з частотою, тобто спостерігається сильна дисперсія, яка характерна для релаксорних мате-

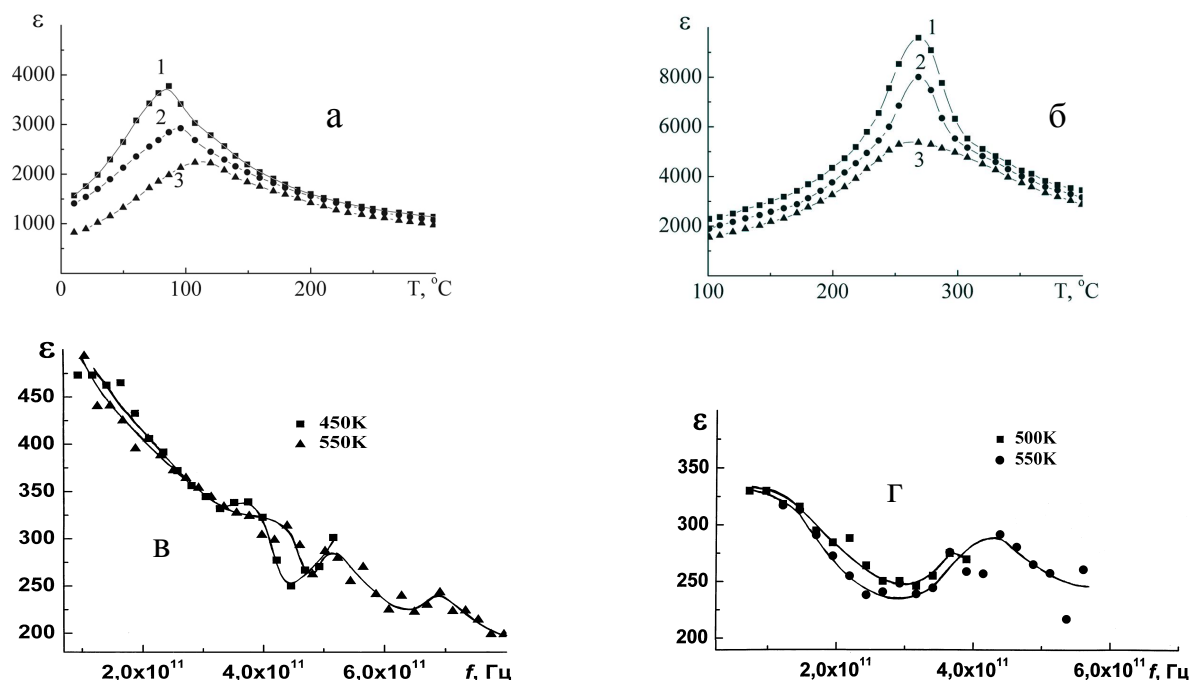


Рис. 3. Діелектрична проникність як функція температури (а, б) і частоти в субміліметровому діапазоні (в, г) при різному вмісті натрію в зразках системи $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$: $2x=0$ (а, в); 0.2 (б, г). Частота вимірювання: 1 — 10^5 ; 2 — 10^6 ; 3 — 10^9 Гц.

ріалів. При збільшенні концентрації натрію, яке супроводжується зменшенням вакансій у підгратці А, незалежно від того, замінюємо йони стронцію або барію, зміщення $\epsilon_{\text{max}}(T)$ повністю зникає і відбувається подавлення дисперсії у діапазоні субміліметрових довжин хвиль (рис. 2, б). Це дозволяє припустити, що на релаксаторні властивості в матеріалах зі структурою ТВБ можна впливати, змінюючи кількість вакансій у катіонній підгратці шляхом гетеровалентного заміщення.

Таким чином, встановлено, що утворення ніобатів стронцію–барію–натрію є багатостадійним процесом, проміжними фазами якого є 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 , $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$. Показано, що гетеровалентне заміщення йонів стронцію або барію йонами натрію, яке супроводжується зменшенням концентрації вакансій у підгратці А, призводить до лінійної зміни об'єму елементарної комірки у всьому дослідженому діапазоні x ($0 \leq 2x \leq 0.3$). Встановлено, що основний внесок у релаксаторний характер вносить концентрація вакансій у катіонній підгратці систем $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ і $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

РЕЗЮМЕ. Изучена последовательность фазовых превращений при образовании твердых растворов со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ). Исследована микроструктура поликристаллических материалов. Определены кристаллографические параметры полученных твердых растворов. Электрофизические свойства поликристаллических материалов были исследованы в широком частотном и температурном диапазоне. Показано, что изменяя концентрацию вакансий в подрешетке А структуры ТВБ, можно влиять на релаксацию диэлектрических свойств.

SUMMARY. A sequence of phase transformations is studied in case of formation of solid solutions with structure of tetragonal tungsten bronze (TTB). The microstructure of polycrystalline materials is studied. Electro-physical properties of polycrystalline materials have been investigated in wide frequency and temperature range. It has been shown that by changing concentration of vacancies in A-sublattice of TTB structure, it is possible to affect the relaxation of dielectric properties.

1. Myoung-Sup Kim, Peng Wang, Joon-Hyung Lee et al. // Jpn. J. Appl. Phys. -2002. -41. -Pt 1. -№ 11B. -P. 7042—7047.
2. Черная Т.С., Максимов Б.А., Волк Т.Р. и др. // Физика тв. тела. -2000. -42, вып. 9. -С. 1668—1672.

3. Carrio J.G., Mascarenhas Y.P., Yelon W. et al. // Materials Res. -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. Tribotte B. Haussonne J.M. Desgardin G. // J. Eur. Ceram. Soc. -1999. -19. -P. 1105—1109.

7. Takahasi J., Nishiwaki S., Kodiara K. // J. Jpn. Appl. Phys. -1994. -33. -P. 5477—5481.
8. Fang T.T., Chen E., Lee W.J. // J. Eur. Ceram. Soc. -2000. -20. -P. 527—530.
9. Woike T., Petricek V., Dusek M. et al. // Acta Cryst. -2003. -B59. -P. 28—35.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 07.11.2008

УДК 546. 65' 56' 431

С.А. Неділько, О.Г. Зенькович, М.А. Зеленько, Ю.А. Шафорост

ФАЗОУТВОРЕННЯ ВТНП-СПОЛУК СКЛАДУ $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$

Досліджено процеси синтезу ВТНП-матеріалів на основі $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$). Встановлено, що утворення сполук $\text{Ln}123$ при твердофазному методі синтезу відбувається ступінчато, з проміжними фазами. Фаза $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ виникає в реакційній суміші вже через годину прокалювання на повітрі при 900°C . Максимальна кількість кінцевого продукту досягається приблизно за 20—30 год термообробки.

Вивчення високотемпературних оксидних надпровідників (ВТНП) є однією з перспективних областей для створення нових матеріалів. На основі оксидних ВТНП-матеріалів ведеться розробка магнітометрів, радіометрів, мікрохвильових резонаторів і т.д. Одним із важливих напрямків дослідження високотемпературної надпровідності є вивчення фізико-хімічних властивостей ВТНП, а також взаємозв'язки хімічного складу з електрофізичними і магнітними властивостями [1]. Отримані результати таких досліджень є базовими як при розробці технології одержання матеріалів, так і при фізичному моделюванні явищ надпровідності оксидних ВТНП, оскільки особливістю оксидних ВТНП є надзвичайно сильний взаємозв'язок кисневої стехіометрії, структури і електрофізичних властивостей [2].

Для розробки методів синтезу високотемпературних надпровідників на основі $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ науковий і практичний інтерес представляють відомості про процеси фазоутворення, розвитку взаємодії при синтезі сполук у системі $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—BaCO}_3\text{—CuO}$. Літературні джерела [3] свідчать, що утворення фази $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ при твердофазному синтезі протікає ступінчато, з проміжними фазами. Саме багатофазність такої системи є однією із причин труднощів, що виникають при одержанні

однофазного продукту складу $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$.

В роботі досліджено зміну фазового складу, властивості та структуру ВТНП-матеріалів на основі $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$, де $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$. Для синтезу оксидних ВТНП використовувались такі матеріали: оксиди рідкісноземельних елементів — $\text{Y}_2\text{O}_3, \text{La}_2\text{O}_3, \text{Sm}_2\text{O}_3, \text{Gd}_2\text{O}_3, \text{Ho}_2\text{O}_3$, барій карбонат BaCO_3 та купрум (II) оксид CuO . Усі вихідні речовини перевірялись перед використанням на вміст основного компонента методами хімічного аналізу: рідкісноземельні метали визначали методом трилонометричного титрування в уротропіновому буфері з індикатором кисневим оранжевим [4], Ba^{2+} — ваговим методом [4], мідь — методом трилонометричного титрування в аміачному середовищі з мурексидом [5].

Зразки ВТНП складу $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ одержували методом керамічного синтезу [6], який включає операції змішування компонентів, термічну обробку суміші, формування і спікання. Головним етапом синтезу ВТНП-матеріалів є прожарювання кераміки при відповідних умовах (температура, склад атмосфери, час), при яких відбувається утворення фази 123.

Рентгенографічні дослідження зразків $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ho}$) проведено на дифрактометрі ДРОН-8 в автоматичному дискретному

© С.А. Неділько, О.Г. Зенькович, М.А. Зеленько, Ю.А. Шафорост, 2009