

УДК 537. 226. 4

**СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ  
ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ВОЛЬФРАМОВОЙ БРОНЗЫ****Р.З.МЕХТИЕВА***Институт Физики НАН Азербайджана  
mrafiga@physics.ab.az**Посвящается 100-летнему юбилею  
Исмаилзаде Ибрагима Гасановича*

*В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по изоморфным замещениям в сложных оксидах со структурой типа перовскита, пироклора, псевдоильменита и др. В остальных структурных типах сегнетоэлектрические твердые растворы исследованы недостаточно. Среди них особое место как по количеству сегнетоэлектрических фаз, так по уникальности физических свойств занимают соединения и твердые растворы со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ). В данном обзоре обобщены результаты исследований твердых растворов со структурой ТВБ. Изучена взаимосвязь между структурой и электрофизическими свойствами. На основании полученных данных определяются условия существования твердых растворов оксидов со структурой ТВБ устойчивых к высоким температурам, давлению и радиации.*

**Ключевые слова:** керамика, сегнетоэлектрик, фазовый переход, высокая температура.

Твердые растворы со структурой ТВБ представляют значительный интерес при разработке пироэлектрических датчиков пьезоэлектрических и электрооптических устройств. Большая распространенность этого структурного типа среди сложных оксидов связана, по мнению некоторых авторов, с особой термодинамической стабильностью соединений со структурой ТВБ. Основу структуры составляет каркас из связанных по вершинам октаэдров. Октаэдры соединяются между собой с образованием в структуре трех различных типов пустот, отличающихся по размеру и координационному числу А-катиона, занимающего данный тип пустот, которые могут быть заняты большими по размеру катионами  $A'$  (к.ч. = 15),  $A''$  (к.ч. = 12),  $A'''$  (к.ч. = 9). Октаэдры заселены многозарядными ма-

лыми катионами  $B$  (к.ч. = 6). С учетом кристаллографического различия ионов  $B$  состав элементарной ячейки ТВБ при заполнении всех позиций можно записать:  $A'_4 A''_2 A'''_4 B'_8 B''_2 O_{30}$ .

Многочисленные твердые растворы со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы, описанные в литературе [1-33], собраны и систематизированы в данной работе, некоторые из них приведены в табл.1. Учитывая, что октаэдрические позиции  $B$  в структуре тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ) всегда полностью заполнены, в основу предлагаемой кристаллохимической классификации положен характер заполнения межоктаэдрических позиций  $A$ , и все системы твердых растворов разделены следующим образом:

- «незаполненные» ТВБ типа  $A_5 B_{10} O_{30} - A_5 B_{10} O_{30}$  ( $A_5 - A_5$ );
- «смешанные» ТВБ типа  $A_5 B_{10} O_{30} - A_6 B_{10} O_{30}$  ( $A_5 - A_6$ );
- «заполненные» ТВБ типа  $A_6 B_{10} O_{30} - A_6 B_{10} O_{30}$  ( $A_6 - A_6$ );
- «полностью заполненные» ТВБ типа  $A_{10} B_{10} O_{30} - A_{10} B_{10} O_{30}$  ( $A_{10} - A_{10}$ );
- «смешанные» ТВБ типа  $A_5 B_{10} O_{30} - A_{10} B_{10} O_{30}$  ( $A_5 - A_{10}$ );
- «смешанные» ТВБ типа  $A_6 B_{10} O_{30} - A_{10} B_{10} O_{30}$  ( $A_6 - A_{10}$ );

В таблице 1 также приводятся границы взаимной растворимости компонентов и области морфотропного фазового перехода (МФП), установленные рентгенографическим методом.

Таблица 1

**Границы взаимной растворимости конечных компонент некоторых двойных систем твердых растворов установленные рентгенографическим методом**

№	Компоненты системы		Растворимость 2-го компонента	Концентрация 2-го компонента МФП	Электроотрицательность	Δ R/R 100%		Симметрия конечных компонентов	Литература
	1	2				4-угольный канал	5-угольный канал		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>IA<sub>5</sub>-A<sub>5</sub></b>									
1	Pb <sub>5</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>30</sub> <sub>0</sub>	Sr <sub>5</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>30</sub>	50	----	161.8	6.72	4.8	P-T	1
2	Pb <sub>5</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>30</sub>	Ba <sub>5</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>30</sub>	80	----	164.5	5.08	6.02	P-P	1,2
3	Sr <sub>5</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>30</sub>	Ba <sub>5</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>30</sub>	75 - 85	----	119.4	8.67	16.40	T-P	1,8
<b>II.A<sub>5</sub>-A<sub>6</sub></b>									
4	Pb <sub>5</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>30</sub>	K <sub>2</sub> Pb <sub>4</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>30</sub>	100	-----	158.4	3.14	2.76	P1-P1	1,6
5	Ba <sub>5</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>30</sub> <sub>0</sub>	Na <sub>2</sub> Ba <sub>4</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>30</sub>	60	-----	115.8	17.3	0	P1-P1	1,10
6	Sr <sub>5</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>30</sub>	K <sub>2</sub> Sr <sub>4</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>30</sub>	60	-----	116.7	3.3	2.8	T-T	1
7	Pb <sub>5</sub> Ta <sub>10</sub> O <sub>30</sub>	Na <sub>2</sub> Pb <sub>4</sub> Ta <sub>10</sub> O <sub>30</sub>	100	-----	151.5	10.1	0	P-T	1
8	Ba <sub>5</sub> Ta <sub>10</sub> O <sub>30</sub>	Na <sub>2</sub> Ba <sub>4</sub> Ta <sub>10</sub> O <sub>30</sub>	80	-----	115.5	17.3	0	P-T	1

III.A <sub>5</sub> -A <sub>10</sub>									
9	Pb <sub>5</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>3</sub> <sub>0</sub>	K <sub>6</sub> Li <sub>4</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>30</sub>	90	20	168.5	6.4	5.4	P1-T	9,12
IV.A <sub>6</sub> -A <sub>6</sub>									
1	K <sub>2</sub> Pb <sub>4</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>30</sub>	K <sub>2</sub> Ba <sub>4</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>30</sub>	0-80	60	113.4	8.3	1.83	P1-T	6
1	K <sub>2</sub> Pb <sub>4</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>30</sub>	Rb <sub>2</sub> Pb <sub>4</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>30</sub>	0-100	20	146.2	0	5.6	P1-P1	9
1	K <sub>2</sub> Pb <sub>4</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>30</sub>	Na <sub>6</sub> W <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>30</sub>	Т в е р д ы е р а с т в о р ы н е о б р а з у ю т с я						9
1	Na <sub>2</sub> Pb <sub>4</sub> Nb <sub>1</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>6</sub> W <sub>4</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>30</sub>	0-60	15.0	116.5	16.5	5.4	P1-T	9

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
14	$K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$	$K_2Ba_4Nb_{10}P_{30}$	0-100	-----	113.4	4.3	4.0	T-T	6,18
15	$Bi_2K_4Nb_{10}O_{30}$	$Na_2Ba_4Nb_{10}O_{30}$	0-100	----	123.85	1.44	1.17	T-T	11
16	$Rb_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$	$K_2Ba_4Nb_{10}O_{30}$	0-80	50.0	127.85	7.74	6.77	P1-T	11
17	$Ag_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$	$K_6W_4Nb_6O_{30}$	0-80	----	140.0	9.6	4.8	T-T	11
18	$Na_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$	$K_2Ba_4Ta_{10}O_{30}$	0-70	----	110.0	15.3	5.9	T-T	13
19	$Na_2Ba_4Nb_{10}O_{30}$	$Ba_6Nb_9InO_{30}$	0-70	----	115.0	14.6	0	T-T	9
Y.A <sub>6</sub> -A <sub>10</sub>									
20	$Bi_2K_4Nb_{10}O_{30}$	$K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$	0-80	----	120.85	17.9	0	T-T	9
21	$Rb_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$	$K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$	0-50	25.0	127.85	9.58	7.4	P1-T	11
22	$K_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$	$K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$	0-80	60.0	157.5	9.58	2.68	P1-T	21,22
23	$K_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$	$Na_6Li_4Nb_{10}O_{30}$	0-70	50.0	134.0	6.9	9.8	P1-T	9
24	$Bi_2K_4Nb_{10}O_{30}$	$Na_6Li_4Nb_{10}O_{30}$	30-70	----	126.3	7.2	12.5	T-T	9
YI.A <sub>6</sub> -A <sub>10</sub>									
25	$K_2Li_4Nb_{10}O_{30}$	$K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$	0-100	----	100	0	0	T-P	23,24,25

В случае систем твердых растворов «незаполненных» ТВБ типа  $A_5 - A_5$  структура ТВБ наблюдается в широком ряду ниобатов и танталатов. Хотя среди бинарных ниобатов  $A_5Nb_{10}O_{30}$ , где  $A - Pb, Ba, Sr, Ca$  только  $Pb_5Nb_{10}O_{30}$  (PN) [31] содержит фазу со структурой ТВБ, метастабильную при комнатной температуре в системах твердых растворов  $Ba_5Nb_{10}O_{30} - Sr_5Nb_{10}O_{30}$  (BN-SN),  $Ba_5Nb_{10}O_{30} - Ca_5Nb_{10}O_{30}$  (BN - CN), так же, как и в PN - BN, PN -SN, PN - CN фазы типа ТВБ существуют в широком интервале концентраций. Существование структуры ТВБ в танталатах типа  $A_5Ta_{10}O_{30}$  [5,32], где  $A - Ba, Sr$  и их твердых растворах свидетельствует о том, что  $Ta$  способствует возникновению и стабилизации структуры ТВБ. В двойных системах твердых растворов «незаполненных» ТВБ типа  $A_5 - A_5$  (табл.1. №1-3) полная растворимость имеет место лишь в одной системе  $Pb_5Nb_{10}O_{30} - Pb_5Ta_{10}O_{30}$  (PN - PT) с внутритроэдрическим замещением, хотя в системе твердых растворов  $Ba_5Ta_{10}O_{30} - Ba_5Nb_{10}O_{30}$  структура ТВБ существует в очень малом, примыкающем к  $BT$  интервале (до 20% BN) [5,6]. В системе твердых растворов  $Ba_5Nb_{10}O_{30} - Sr_5Nb_{10}O_{30}$  образуются хорошо известные кристаллы BSN [7,9,33]. Из структурных исследований [9] известно, что ионы  $Ba^{2+}$  из-за их большого ионного радиуса предпочитают занимать большие пространства в 5-угольных каналах ( $A^I$ ), в то время как в 4-угольных ( $A^{II}$ ) и в вакантных 5-угольных каналах беспорядочно распределяются ионы  $Sr^{2+}$ . Вероятность заселения позиций  $A^{II}$  ионами  $Sr$  составляет 0,822, позиций  $A^I$  ионами  $Ba$  или  $Sr - 0,847$ . Вероятность наличия вакансий в этих позициях – 0,178 и 0,153, соответственно. В позициях  $B$  расположены ионы  $Nb^{5+}$ , окруженные кислородными октаэдрами, а позиции  $A^{III}$  остаются вакантными из-за больших размеров радиусов ионов  $Ba^{2+}$  и  $Sr^{2+}$ . Концентрация ионов бария, равная 0,67, является предельной, т.к. соответствует заполнению всех по-

зиций  $A^I$  лишь ионами  $Ba^{2+}$ . Уменьшение концентрации ионов  $Ba^{2+}$  приводит к тому, что ионы  $Sr^{2+}$  начинают занимать позиции  $A^I$ . В системе  $Sr_5Nb_{10}O_{30}-Ca_5Nb_{10}O_{30}$  твердые растворы со структурой ТВБ в чистом виде вообще не образуются.

При использовании в качестве одной из компонент системы соединений с общей формулой  $A_6B_{10}O_{30}$  образуются твердые растворы «смешанных» ТВБ типа  $(A_5 - A_6)$  [5,16,24,25], представленные в таблице 1 (№ 4-8). Эти системы обладают лучшей взаимной растворимостью, чем системы  $(A_5 - A_5)$ , с сохранением структуры ТВБ. Система, одна из компонент которой либо  $Pb_5Nb_{10}O_{30}$ , либо  $Pb_5Ta_{10}O_{30}$  за исключением системы  $Pb_5Nb_{10}O_{30}-K_6W_4Nb_6O_{30}$ , с внутриякэдрическим замещением обладает неограниченной растворимостью (табл.1 №4,7). Так же как и в случае  $(A_5 - A_5)$ , системы твердых растворов типа  $(A_5 - A_6)$  с компонентами  $Ba_5Ta_{10}O_{30}$ ,  $Ba_5Nb_{10}O_{30}$ ,  $Sr_5Nb_{10}O_{30}$ , обладают ограниченной растворимостью.

Самыми многочисленными являются системы твердых растворов «заполненных» ТВБ типа  $(A_6 - A_6)$  (табл.1 № 10-19). Для систем твердых растворов «заполненных» ТВБ типа  $(A_6 - A_6)$  в качестве критерия изоморфизма [13] взято относительное изменение среднего ионного радиуса взаимозамещающихся ионов в положении А, и установлено, что при  $\Delta R/R \leq 0,15$  имеет место неограниченная растворимость; при  $\Delta R/R \approx 0,15 \div 0,20$  ограниченная; при  $\Delta R/R \geq 0,20$  растворимость отсутствует. Однако, в нем не учтено распределение катионов по межкэдрическим позициям  $A^I$  и  $A^{II}$ , данное в [16], в которой с помощью специально разработанной методики установлено, что характер распределения определяется разностью ионных радиусов  $A^I$  и  $A^{II}$ , независимо от их зарядов и электронной конфигурации; при  $|r_{A^{II}} - r_{A^I}| \leq 0,05 \overset{\circ}{\text{А}}$  распределение

хаотическое, а при  $|r_{A^{II}} - r_{A^I}| \geq 0,08 \overset{\circ}{\text{А}}$  становится упорядоченным с заполнением большими по величине катионами максимального числа позиций в 5-угольных каналах. Исходя из [16] вышеприведенный критерий не выполняется. В системе  $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30} - Na_6W_4Nb_6O_{30}$  твердые растворы не образуются [13].

Известны также результаты получения и исследования твердых растворов ТВБ типа  $A_5 - A_{10}$  на основе метаниобата свинца (табл. 1, №9)  $(1-x) Pb_5Nb_{10}O_{30} - x K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$  [16], в которой также имеет место неограниченная растворимость и область МФП выделена при переходе из ромбической (Р) фазы в тетрагональную (Т) при содержании  $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$  от 35 до 55 мол. %.

Для систем твердых растворов «заполненных» ТВБ типа  $A_6 - A_{10}$  (табл.1, №20-24) характерна ограниченная растворимость и неограни-

ченная растворимость для твердых растворов «полностью заполненных» ТВБ типа  $A_{10} - A_{10}$  (табл. 1, №25).

Таким образом, фаза ТВБ наблюдается во всех 6 типах твердых растворов:  $A_5 - A_5$ ,  $A_5 - A_6$ ,  $A_6 - A_6$ ,  $A_5 - A_{10}$ ,  $A_6 - A_{10}$ ,  $A_{10} - A_{10}$  и даже в тех случаях, когда конечные компоненты твердых растворов структурой ТВБ не обладают. Для 34 систем твердых растворов имеет место ограниченная растворимость, для 27 – неограниченная, а в 2-х твердые растворы со структурой ТВБ не образуются. Основной отличительной особенностью для всех 6 типов твердых растворов со структурой ТВБ является характер и степень заполнения межоктаэдрических пустот: 5-, 4- и 3-угольных каналов, который и определяет структурные и электрофизические свойства твердых растворов со структурой ТВБ. Область существования твердых растворов тем более протяженная, чем ближе по размерам ионы, занимающие эквивалентные позиции. Установлено, что в этих двойных системах при изменении состава в ряду твердых растворов наблюдается МФП из одной фазы в другую ( $P1 - P2$ ,  $P1 - T$ ,  $P2 - T$ ,  $P1 - P^I1$ ,  $T - T^I$ ). Для сегнетоэлектрических переходов характерны переходы из сегнетофазы в сегнетофазу с экстремальными значениями электрофизических параметров, попадающих либо в область МФП, либо в непосредственной близости от нее. Как видно, в системах твердых растворов «незаполненных» ТВБ типа  $A_5 - A_5$  позиции  $A^I$  и  $A^{II}$  заполнены частично, т.е. имеется вакансия, обуславливающая ярко выраженный структурный беспорядок, заключающийся в том, что для таких систем твердых растворов, как и для соединений типа  $A_5B_{10}O_{30}$ , число возможных позиций  $A^I$  и  $A^{II}$  превышает число ионов, имеющих возможность занять эти места.

Таким образом,

- в системах с  $Pb_5Nb_{10}O_{30}$ , а также в системах, одна из компонент которых в А-позициях содержит  $Pb$ , область существования «бронз» сравнительно широкая благодаря ТВБ структуре свинцовых составов;
- склонность к разрушению, наблюдаемая в системах с  $BN$  или  $SN$  вызвана нестабильностью структуры ТВБ в самих  $BN$  и  $SN$ ;
- частичное замещение  $Na$  или  $K$  в – А позиции стабилизирует структуру ТВБ в твердом растворе;
- внутриоктаэдрическое замещение  $Na$  на  $Ta$  в А-позициях во всех типах твердых растворов стабилизирует структуру ТВБ;
- иногда с фазой ТВБ сосуществует небольшое количество пирохлорной фазы: это бывает в системах, содержащих  $Pb$ , в которых пирохлорная фаза, по-видимому, является нестабильной низкотемпературной фазой, промежуточным продуктом твердофазных реакций.

Независимо от типа ТР для всех систем ТР с областями МФП с одной и той же симметрией ( $P1 - P2$ ,  $P1 - P^I1$ ,  $T - T^I$ ) [5,16,24,25] ячейки с увеличением среднего радиуса ионов в А –позиции наблюдается возрастание параметров приведенной ячейки; в то же время увеличение скач-

ком параметра  $c$  и уменьшение параметра  $a$  для систем твердых растворов типа  $A_5 - A_5$ ,  $A_5 - A_6$ ,  $A_6 - A_6$ ,  $A_6 - A_{10}$  [5] при МФП от ромбических составов к тетрагональным ( $P-T$ ).

Для ряда систем твердых растворов типа  $A_5 - A_6$  таких как,  $Pb_5Nb_{10}O_{30} - Pb_4K_2Nb_{10}O_{30}$ ,  $Pb_5Nb_{10}O_{30} - Pb_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ , содержащих  $Pb$  в  $A$  – позициях [1], параметры элементарных ячеек увеличиваются с увеличением концентрации  $K$  и уменьшаются с введением и увеличением концентрации  $Na$  как для ниобатов, так и для танталатов.

В некоторых системах твердых растворов типа  $A_6 - A_6$ , содержащих  $Pb$  в  $-A$  позиции, и с МФП от ромбических составов к тетрагональным:  $(1-x)K_2Pb_4Nb_{10}O_{30} - xK_2Ba_4Nb_{10}O_{30}$ ,  $(1-x)K_2Pb_4Nb_{10}O_{30} - xK_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ ,  $(1-x)K_2Pb_4Nb_{10}O_{30} - xK_2La_4Nb_{10}O_{30}$  параметр  $a$  проходит через минимум на границе МФП в системе со  $Sr$ ; с небольшим уменьшением и линейным изменением в тетрагональной фазе в системе с  $Ba$  и уменьшением в системе с  $La$ . Параметр  $c$  увеличивается со скачком вверх на границе МФП ( $P \rightarrow T$ ) в системе с  $Ba$  и непрерывно увеличивается в системе с  $La$ .

Скачок параметра  $c$  при переходе из ромбической фазы в тетрагональную имеет место и в системе  $Ba_5Nb_{10}O_{30} - Pb_5Nb_{10}O_{30}$  [5,16], впервые изученной Франкомбом, и объясняется тем, что в составах с ромбической симметрией полярная ось направлена перпендикулярно оси  $c$ , а при переходе к тетрагональным составам полярная ось изменяет свое направление и становится параллельной оси  $c$ . Из чего следует, что направление полярной оси довольно чувствительно к изменениям состава с общей формулой  $A_4^I A_2^{II} A_4^{III} B_{10} O_{30}$ .

Все ромбические составы содержат  $Pb$ , которые более поляризуемы и ковалентны, чем щелочноземельные элементы. Ромбические искажения, обнаруженные для составов некоторых твердых растворов оптическими измерениями [18], не подтверждены рентгенографически. Следует также отметить, что для всех материалов на зависимостях тетрагональной элементарной ячейки от степени замещения танталом наблюдается небольшое возрастание параметра  $a$  и более существенное уменьшение параметра  $c$ .

Анализ зависимостей структурных параметров от состава, по литературным данным, показал, что:

- в системах твердых растворов  $A_5 - A_5$ ,  $A_5 - A_6$ ,  $A_6 - A_6$ ,  $A_6 - A_{10}$  с МФП в пределах одной симметрии наблюдается увеличение параметров элементарных ячеек с увеличением среднего ионного радиуса в  $A$ -позициях;

- в системах твердых растворов типа,  $A_5 - A_5$ ,  $A_5 - A_6$ ,  $A_6 - A_6$ ,  $A_5 - A_{10}$ ,  $A_6 - A_{10}$   $A_{10} - A_{10}$ , содержащих  $Pb$  в  $A$  –позициях, при МФП из ромбической фазы в тетрагональную, параметр  $c$  увеличивается, а параметр  $a$  уменьшается;

- в некоторых системах твердых растворов типа  $A_5 - A_6$  с ромбической симметрией, содержащих  $Pb$  в  $A$  – позициях, параметры элементарных ячеек растут с увеличением содержания  $K$  и уменьшаются с увеличением содержания  $Na$  как в танталатах, так и в ниобатах;

- в некоторых системах твердых растворов типа  $A_6 - A_6$  с МФП из ромбической фазы в тетрагональную независимо от среднего радиуса ионов в  $A$  –позициях параметр  $c$  увеличивается со скачком вверх ( $KPN - KBN$ ); параметр  $a$  уменьшается, либо проходит через минимум ( $KPN - KSN$ ).

Для систем твердых растворов «незаполненных» ТВБ типа  $A_5 - A_5$  с тетрагональной симметрией [5] в соответствии с увеличением параметров элементарной ячейки наблюдается рост величины температуры Кюри. Для некоторых систем твердых растворов, таких как  $BN - PN$  и  $SN - PN$  с переходом из тетрагональной фазы в ромбическую при идентичном поведении структурных параметров температура Кюри проходит через минимум на границе МФП в 1-й системе и непрерывно растет во 2-ой [5]. Следует отметить также, что температура Кюри  $Pb_5Nb_{10}O_{30}$  максимальная среди «незаполненных» бронз  $A_5B_{10}O_{30}$ , что делает этот состав наиболее предпочтительным при выборе компонент твердых растворов.

В системах твердых растворов типа  $A_5 - A_6$  (табл.1 №4-6,8) наблюдается монотонное уменьшение температуры Кюри с введением и увеличением концентрации  $Na$  или  $K$ . Однако в некоторых системах ТР, таких как  $Pb_5Ta_{10}O_{30} - Pb_4Na_2Ta_{10}O_{30}$  температура Кюри изменяется, проходя через минимум на границе МФП. И кроме того, величина уменьшения температуры Кюри больше в системах с  $Ta$  в качестве  $B$ -ионов, чем с  $Nb$ . Для этой системы параметры элементарной ячейки также уменьшаются, проходя через минимум.

Для систем типа  $A_6 - A_6$ :  $(1-x)K_2Pb_4Nb_{10}O_{30} - xK_2Ba_4Nb_{10}O_{30}$ ,  $(1-x)K_2Pb_4Nb_{10}O_{30} - xK_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ ,  $(1-x)K_2Pb_4Nb_{10}O_{30} - xK_2La_4Nb_{10}O_{30}$  температура Кюри проходит через минимум на границе МФП в 1-ой системе; во 2-ой системе скачкообразно уменьшается, в 3-ей непрерывно уменьшается. В системе  $(1-x)K_2Na_4Nb_{10}O_{30} - xK_2Ba_4Nb_{10}O_{30}$  ( $0,2 \leq x \leq 0,8$ ) температура Кюри непрерывно уменьшается. Диэлектрическая постоянная для всех составов при комнатной температуре при этом почти не изменяется и равна 47, только для состава при  $x = 0,8$ ,  $\epsilon_K = 55$ . Однако значение диэлектрической проницаемости в максимуме увеличивается от 65000 ( $x = 0,2$ ) до 190000 ( $x = 0,8$ ) МФП при  $x = 0,7$ .

Введение ионов  $Li$  в треугольные каналы структуры ТВБ в системах твердых растворов типа  $A_6 - A_{10}$ , например,  $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30} - K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$  [25] вызывает сильное размытие сегнетоэлектрического фазового перехода, вплоть до исчезновения аномалий точки Кюри. Подобное размытие сегнетоэлектрического фазового перехода, по-видимому, имеет место

при заполнении треугольных каналов вообще. Для некоторых систем типа  $A_{10} - A_{10}$ , таких как  $(1-x)K_6Li_4Nb_{10}O_{30} xK_6Li_4Ta_{10}O_{30}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) с увеличением  $x$  ( $KLT$ ) наблюдается уменьшение температуры Кюри от  $480^\circ\text{C}$  до  $-266^\circ\text{C}$ .

Из зависимостей температур Кюри от ионного радиуса в  $A$  и  $B$  позициях и структурных параметров можно сделать нижеследующие выводы:

1. В системах твердых растворов типа  $A_5 - A_5$  с увеличением параметров элементарной ячейки наблюдается либо рост температуры Кюри, либо прохождение через минимум.

2. В системах твердых растворов  $A_5 - A_6$  наблюдается монотонное увеличение температуры Кюри с введением и увеличением концентрации  $Na$  или  $K$ .

3. Сравнение температур Кюри ниобатов и танталатов показало, что величина уменьшения  $T_K$  больше в системах с  $Ta$ , чем с  $Nb$  и при этом уменьшение  $T_K$  более выражено в системах с  $K$ , чем с  $Na$ .

4. В некоторых системах с межоктаэдрическим внедрением и внутриоктаэдрическим замещением ( $PT-PNT$ )  $T_K$  проходит через минимум на границе МФП.

5. Заполнение треугольных каналов (ионами  $Li$ ) вызывает сильное размытие сегнетоэлектрического фазового перехода, вплоть до исчезновения диэлектрических аномалий в точке Кюри.

В структурах, содержащих кислородные октаэдры, сегнетоэлектрические свойства связываются с деформацией кристаллической решетки. Абрагамс предложил два эмпирических соотношения, связывающих смещение  $\Delta z$  катионов  $B$  из центра тяжести октаэдра с температурой Кюри  $T_K$  и спонтанной поляризацией  $\bar{P}_s$ . Затем в [23] для фаз со структурой ТВБ было получено соотношение, связывающее деформацию  $BO_6$  октаэдра с температурой Кюри:

$$T_K = f\left(\sqrt{10} \frac{c_o}{a_o}\right), \text{ где } a_o \text{ и } c_o - \text{параметры приведенной тетрагональной}$$

ячейки. Величина  $\sqrt{10} \frac{c_o}{a_o}$  соответствует в действительности отноше-

нию осей октаэдра в направлениях, перпендикулярном и параллельном плоскости  $xOy$ . Ванг на основе исследований целого ряда ниобатов определил набор эмпирических факторов, позволяющих связать температуру Кюри с химическим составом:

- возрастание температуры Кюри при увеличении размера иона на месте  $A^I$  и при уменьшении на месте  $B$  в результате замещения щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных элементов;

- введение поляризуемых ионов, обладающих незадействованной парой электронов  $bs^2$ , вызывает с одной стороны ориентацию поляризации вдоль направления  $Oy$  ромбической ячейки, с другой - повышение температуры Кюри ( $Tl^+, Pb^{2+}, Bi^{3+}$ );
- независимо от природы и размеров ионов, участвующих в замещении, температура Кюри понижается при уменьшении общего числа ионов в позициях  $A$  и  $B$ ;
- температура Кюри  $T_K$  изменяется в зависимости от упорядочения катионов на местах  $A^I$  и  $A^{II}$ : появление иона большого размера на месте  $B$  и более мелкого на месте  $A$  вызывает понижение температуры Кюри;
- возрастание температуры Кюри при заполнении треугольных каналов;
- уменьшение степени ковалентности связей ионов, расположенных в октаэдрах с анионами приводит к падению значений температуры Кюри.

Таким образом, число катионов, присутствующих на местах  $A$  и  $B$ , влияет на искажение кристаллической решетки довольно слабо, т.к. в общем падение значений  $T_K$  сравнительно мало. Немаловажное значение имеют кислородные октаэдры  $BO_6$ , в которых ионы  $B$ , расположенные в центрах октаэдров, способны смещаться; смещения тем больше, чем меньше размер иона  $B$ , приводящие к повышению температуры Кюри  $T_K$ . Изменение заряда иона  $B$  сопровождается обязательно или изменением заряда ионов на местах  $A$ ,  $B$  или  $C$ , или изменением стехиометрии. С другой стороны, неизвестны сегнетоэлектрические фазы, содержащие только один тип ионов  $B^{n+}$  с зарядом, отличающимся от  $5+$ ; при сравнении температур Кюри ниобатов и танталатов, размеры и заряды ионов  $Nb^{5+}$  и  $Ta^{5+}$  одинаковы при полностью заполненных позициях  $A$  и  $B$  [5] при замещении  $Nb$  и  $Ta$  наблюдается резкое падение значений температуры Кюри с увеличением содержания  $Ta$ .

Как отмечает Исмаилзаде И.Г. [10,11], для сегнетоэлектрического состояния, по-видимому, изменение степени ковалентности связей  $B - O$  оказывается превалирующим, роль изменения размеров и заряда оказывается значительно менее важной.

Существующие работы [13,16,24-31], в которых исследуются системы твердых растворов  $A_5 - A_{10}$ ,  $A_6 - A_6$ ,  $A_6 - A_{10}$  представляют собой попытку объяснить поведение структурных и электрофизических параметров (диэлектрической проницаемости до поляризации ( $\varepsilon/\varepsilon_o$ ) и после поляризации ( $\varepsilon_{33}^{\dot{}}/\varepsilon_o$ ), остаточной поляризации  $P_2$ , коэффициента электромеханической связи  $K_p$ , пьезомодуля  $d_{31}$ , механической добротности  $Q_M$ ), их взаимосвязь по аналогии с ОСП [24,27,32]. В этих работах найдены положения областей МФП между  $T$  и  $P$  – фазами с экстремальными значениями электрофизических параметров, при этом ширина областей МФП изменяется в пределах от 7% до 35%. Внутри области МФП имеют место максимумы,  $\varepsilon_{33}^{\dot{}}/\varepsilon_o$ ,  $K_p$ ,  $d_{31}$ ,  $P_2$ , минимум  $Q_M$ , излом на кривой  $T_K$  и

скачок однородного параметра  $\delta$ . Величина  $\delta_p$  для ромбической фазы значительно большая, чем для тетрагональной элементарной ячейки, так же как и  $\delta_o$ , уменьшается при приближении к области МФП. Остаточная поляризация возрастает при переходе от образцов с тетрагональной симметрией к ромбической, образуя максимум в ромбической области. Это связано, во-первых, с возрастанием спонтанной поляризации, во-вторых, с увеличением числа возможных направлений вектора спонтанной поляризации в ромбической фазе. Диэлектрическая проницаемость проходит через максимум вблизи тетрагональной границы. Максимумы  $K_p$ , и  $d_{31}$  занимают промежуточные положения между максимумами  $P_z$  и  $\varepsilon_{33}^0/\varepsilon_o$  в силу известных соотношений между этими величинами [24]. Параметр  $c$  при переходе от ромбических сегнетоэлектрических составов к тетрагональным увеличивается скачком, а параметр  $a$  уменьшается, что объясняется изменением направления вектора спонтанной поляризации: в ромбической фазе  $\vec{P}_s$  лежит в плоскости основания, а в тетрагональной сегнетофазе – перпендикулярно ей. В качестве основной структурной характеристики сегнетосвойств твердых растворов, как и в [17,24], принята спонтанная деформация, выраженная в форме однородного параметра спонтанной деформации  $\delta$ , представляющего собой максимальное относительное удлинение ячейки по сравнению с равновеликой идеальной ячейкой, для которой справедливо соотношение  $a = c\sqrt{10}$ , не подкрепленное никакими термодинамическими условиями, и значения которого для  $T$  и  $P$  ячеек структуры ТВБ даны в литературе. Сочетания различных значений  $\delta$  и  $\eta$  (степень доменных переориентаций, отличных от 180-ных, совершенных в процессе поляризации) [24], определяют значение основных электрофизических параметров твердых растворов ОСП. Авторам [24] удалось интерпретировать сходное поведение параметра  $\delta$  при переходе из  $T$  в  $P$  фазы при прямо противоположных изменениях параметра  $\delta$  в  $P$  и  $T$  фазах систем со структурой перовскита и ТВБ: в системах ОСП (ЦТС) он связан со снижением  $\delta$ , облегчающим 90°-ные доменные переориентации, а в системах со структурой ТВБ – с появлением возможности таких переориентаций. Сходные концентрационные зависимости электрофизических параметров позволили связать различные концентрационные интервалы твердых растворов с областями применения пьезоматериалов [30]. Подтверждается, что решающую роль в образовании экстремумов электрофизических параметров играет резкое изменение спонтанной деформации [30], которое может происходить и по одну сторону от морфотропной области.

Отмечены значительно более интересные сочетания параметров в  $P$ -фазе по сравнению с  $T$ -фазой, в которой преобладают твердые растворы с низкими значениями  $K_p$ , и  $d_{31}$ .

Таким образом, во всех рассмотренных системах твердых растворов [5,16-28] исследуется возможность образования твердых растворов, изоморфизм, пределы растворимости, структурные и электрофизические параметры.

В результате проведенного анализа и обобщения экспериментальных данных по известным в литературе и изученных в данной работе 63 двойным системам твердых растворов уточнены ранее установленные закономерности изоморфизма [16] в структуре ТВБ. При рассмотрении геометрических условий изоморфизма, впервые сформулированных Исмаилзаде И. Г. [10,11], было учтено распределение катионов по межконтраэдрическим позициям. В системах, компоненты которых имеют общую формулу  $A_2^I A_4^{II} B_{10} O_{30}$ , в качестве стерического фактора рассмотрено относительное изменение радиуса  $\Delta R/\bar{R}$  (табл.1) при замещении позиций в 4-х и 5-угольных каналах. В системах, где один из компонентов имеет общую формулу  $A_5 B_{10} O_{30}$ , размер вакансий оценивался как усредненный радиус ионов, заполняющих межконтраэдрические позиции. При наличии ионов  $A$  с  $s$ - и  $sp$ -электронами предполагалось, что 4-угольные каналы, в первую очередь, заполняются  $s$ -элементами [16,17].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мищук Д.О., Вьюнов О.И., Овчар О.И., Белоус А.Г. Синтез и диэлектрические свойства твердых растворов  $Sr_{0,6-x}Ba_{0,4}Na_{2x}Nb_2O_6$  // Неорг. матер. 2006, т.42, №10, с. 1-5.
2. Гурниковский И.А., Бермус А.Г., Рудковская Р.М., Бунина О.А. Необратимые аномалии электрофизических свойств в оксидах типа тетрагональной вольфрамовой бронзы // Неорг. матер. 2000, т.36, №11, с. 1348-1352.
3. Бурханов А.И., Бондаренко П.В., Ивлева Л.И., Шильников А. В. Влияние гамма-облучения на диэлектрический отклик монокристалла релаксора SBN-75 // ФТТ, 2006, т.48, в.6, с.1052-1054.
4. Дьяченко О.Г., Истомин С.Я., Абакумов А.М., Антипов Е.В. Особенности синтеза, строения и свойств сложных оксидов ниобия (IV, V) // Неорг. матер. 2000, т. 36, №3, с. 315-329.
5. Ikeda T., Uno K., Ojamada K., Sagara A. Some Solid Solutions of the  $A_5B_{10}O_{30}$  -  $A_6B_{10}O_{30}$ -type tungsten Bronze Ferroelectrics // Jap. J. Appl. Phys. 1978, v.17, №2, p.341-348.
6. Subbarao E.C., Shirane G., Jona F. X-ray, dielectric and optical study of ferroelectric lead metatantalate and related compounds // Acta Cryst.-1960. v.13, №1, p.226-231.
7. Francombe M.H. The relation between structure and ferroelectricity in lead barium and barium strontium niobates // Acta Cryst., 1960, v.13, p.131-140.
8. Glass A.M. Investigation of the Electrical Properties of  $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$  with Special Reference to Pseudoferroelectric Detection // J. Appl. Phys., 1970, v.41, №6, p.2268-2278.
9. Jamieson P.B., Abrahams S.C., Bernstein J.L. Ferroelectric tungsten bronze – type structures. I. Barium strontium niobate  $Ba_{0,27}Sr_{0,75}Nb_2O_{5,78}$  // J.chem. Phys., 1968, v.48, №11, p.5048-5057.
10. Чан-Вань-Гъяу, Крайник Н.Н., И.Е.Мельникова, И.Г.Исмаилзаде и др. Исследование условий образования веществ со структурой типа калиево-вольфрамовой бронзы и происходящих в них фазовых переходов // Изв. АН СССР, Сер. Физич., 1971, т.35, №9, с.1825-1828.

11. Чан-Вань-Тъяу, Н.Н.Крайник, В.А.Исупов, И.Г.Исмаилзаде. Фазовые переходы в танталатах со структурой калиево-вольфрамовой бронзы// Кристаллография, 1972, т.17, №1, с. 134-138.
12. Burns G., O'Kane D.F. Transition temperature variations in sodium barium niobate and related compositions// Phys. Lett., 1969, v.11, p.776-779.
13. Филиппев В.С., Девликанова Р.У., Крыштоп В.Г., Завьялов В.П. Твердые растворы в системах из оксидов со структурой типа тетрагональной калиево-вольфрамовой бронзы. // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер., 1983, т.8, с.1383-1386.
14. Bouner W.A., Carruthers I.R., H.M. O'Bryan. Effect of changes in melt composition in crystal growth or barium niobate // Mat. Res. Bull., 1970, v.5, №4, p.243-252.
15. Мехтиева Р.З., Крыштоп В.Г., Сидоронко Е.Н., Девликанова Р.У. Сегнетоэлектрические фазы в системе  $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30} - Na_2Pb_4Nb_{10}O_{30} - K_6W_4Nb_6O_{10}$  //Изв. АН СССР, сер. физич., 1990, т.54, № 6, с. 1167 – 1170.
16. Филиппев В.С., Девликанова Р.У., Бунина О.А., Очиров В.А. Электрофизические свойства твердых растворов на основе метаниобата свинца Изв. АН СССР, сер. Неорг. матер., 1987, №9, с. 1579- 1581.
17. Мехтиева Р.З. Сегнетоэлектрические твердые растворы со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы. Дис...канд.физ-мат.наук. Ростов-на-Дону: НИИ физики РГУ, 1990, 184 с.
18. Ravez M.J., Perron-Sinom A., Hagenmuller P. Les Phases de Structure “Bronzes de Tungsten quadratiques” Reles cristallographiques, Relation entre proprietes ferroelectriques et distortions structurales// Ann.Chim., 1976, v.1., p. 251-268.
19. Jamada T. Elastic and piezoelectric properties of lead potassium niobate // J.Appl.Phys. 1975, v.46, №7, p. 2894-2898.
20. Jamada T. Single- crystal growth and piezoelectric properties of lead o lead potassium niobate // Appl. Phys. Lett. 1973, v.23, №5, p. 213-214.
21. Лопатин С.С., Медведев Б.С. Пьезоэлектрические свойства керамики  $(Pb_{1-x}Ba_x)_2NaNb_5O_{15}$  //Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер., 1986, т.22, №9, с. 1555-1559.
22. Ravez J., Elonadi B. Couplage ferroelastique – ferroelectrique dans les phases de structure “ bronzes de tungstene quadratiques”// Mat. Res. Bull., 1975, v.10, №11, p.1249-1254.
23. Филиппев В.С., Бондаренко З.В., Девликанова Р.У. и др. Прогнозирование, синтез и рентгенографическое исследование четверных оксидов со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы //Изв. АН СССР. сер. Неорг. матер.,1989,т.25, №3, с.423-427.
24. Данцигер А.Я., Девликанова Р.У., Гавриляченко С.В., Завьялов В.П. Твердые растворы со структурой калиево-вольфрамовой бронзы.// Изв.АН СССР сер. неорг. матер., 1985, №10, с.8-11.
25. Завьялов В.П., Комаров В.Д., Куркин С.А. Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамики  $K_{2+x}Li_xPb_{4-x}Nb_{10}O_{30}$ // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер.,1986, т.22, №5,с.841-845.
26. Mehdiyeva R.Z., Mamedov A.I., Seyidov M.Y., Baykulov I.B., Kadimova F.A. X-ray study of phase transitions in the system of solid solutions  $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30}-Na_2Pb_4Nb_{10}O_{30}-K_6W_4Nb_6O_{30}$ // J. Phys. and Chem. Solids, 2006, 67, p.2623-2627.
27. Scott V.A., Giess E.A., O'Kane D.F., Burns G. Phase equilibrie in the  $KNbO_3-BaNb_2O_6$  and  $KNbO_3-SrNb_2O_6$  system // J. Amer. Ceram. Soc.,1970,v.53, №2, p.106-109.
28. Филиппев В.С., Завьялов В.П., Бунина О.А. и др. Исследование характера текстуры в горячепрессованной керамике  $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$ // ЖТФ, 1984, т.54, №.3, с.633-638.
29. Bondow A., Sapriel J. Raman study in the paraelectric and ferroelectric phases of  $Ba_2K_xNa_{1-x}Nb_5O_{15}$  mixed crystals // Ferroelectrics, 1980, v.29, №1-2, p.37-39.
30. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений – Л.: Наука, 1985, 396 с.

31. Nagata K., Jamamoto J., Igarashi H., Okazaki K. Properties of the hot-pressed strontium barium niobate ceramics // *Ferroelectrics*, 1982, v.38, №1-4, p.853-856.
32. Исупов В.А. О причинах противоречий по вопросу об области сосуществования фаз в твердых растворах ЦТС// ФТТ, 1980, т.22, № I, с.25-28.
33. Лайнс М., Глас А. Сегнеэтоэлектрики и родственные им материалы, М.: Мир, 1981, 736 с.
34. Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. Новые пьезокерамические материалы.- Ростов н/Д: Рост. Ун-т, 1983, 157 с.

## **TETRAQONAL VOLFRAM BÜRÜNC STRUKTURLU OKSIDLƏRİN BƏRK MƏHLULLARININ STRUKTUR VƏ ELEKTROFİZİKİ XASSƏLƏRİ**

**R.Z.MEHDIYEVA**

### **XÜLASƏ**

Hal-hazırda perovskit, piroxlor, psevdoilmenit və s. struktura malik olan mürəkkəb tipli oksidlərdə izomorf əvəzləmələr üzrə çoxlu eksperimental məlumatlar toplanmışdır. Digər struktur tiplərində seqnetoelektrik bərk məhlullar kifayət qədər öyrənilməmişdir. Onların içərisində, seqnetoelektrik fazalarının miqdarına və fiziki xassələrinin unikallığına görə, tetraqonal volfram bürünc (TVB) birləşmələr və onların bərk məhlulları xüsusi yer tuturlar. Bu icmal məqalə TVB strukturuna malik bərk məhlulların tədqiqatlarının nəticələrinə həsr edilmişdir. Struktur və elektrofiziki xassələr arasındakı qarşılıqlı əlaqələr öyrənilmişdir. Alınmış məlumatlar əsasında, TVB strukturuna malik oksidlərin bərk məhlullarının yüksək temperatura, təzyiqa və radiasiyaya qarşı davamlılığı təyin edilmişdir.

**Açar sözlər:** keramika, seqnetoelektrik, faza keçidi, yüksək temperatur.

## **STRUCTURAL AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF THE SOLID SOLUTIONS OF OXIDES WITH THE STRUCTURE OF TETRAGONAL TUNGSTEN BRONZE**

**R.Z.MEHDIYEVA**

### **SUMMARY**

Now the big experimental material of isomorphic replacements in complex oxides with the structure of perovskite, a pyrochlor, pseudo-ilmenite is saved up. The other structural types of the ferroelectric solid solutions are investigated insufficiently. Among them a special place, by the quantity of ferroelectric phases and the uniqueness of physical properties occupy connections and solid solutions with the structure of tetragonal tungsten bronze (TVB). The present paper generalizes the results of researches of solid solutions with TVB structures. The interrelation between the structure and electro-physical properties is studied. On the basis of the received data, the living conditions of solid solutions of oxides with the structure of TVB, steady against high temperatures, the pressure and the radiation are studied.

**Key words:** ceramics, ferroelectric, phase transition, high temperature.

*Поступила в редакцию: 09.03.2012 г.*

*Подписано к печати: 08.05.2012 г.*