

ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МАТЕРИАЛОВ И ПРИБОРОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ/TECHNOLOGY AND EQUIPMENT FOR THE PRODUCTION OF MATERIALS AND ELECTRONIC DEVICES

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.66>

СИНТЕЗ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ ФАЗ СИСТЕМЫ $\text{PbO} - \text{MgO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА И ПЕРОВСКИТА

Научная статья

Федулов Д.Ю.^{1,*}, Козлов В.И.², Буш А.А.³, Глаз О.Г.⁴¹ ORCID : 0000-0003-4864-9784;² ORCID : 0000-0003-2117-5056;^{1, 2, 3} МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация² Институт физических проблем РАН им. П.Л. Капицы, Москва, Российская Федерация⁴ Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (d.feduloff[at]yandex.ru)

Аннотация

По керамической технологии синтезированы образцы составов $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$, $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ и $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), в условиях медленного охлаждения расплава $0.40\text{PbO} \cdot 0.60\text{PMN}$ получены монокристаллы $\text{Pb}_{1.42(8)}[\text{Nb}_{0.79(2)}\text{Al}_{0.20(2)}\text{Mg}_{0.011(5)}]\text{O}_{6.5}$, состав которых был уточнен методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Результаты выполненного рентгеновского фазового анализа показали, что керамические $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$, $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ и монокристаллические образцы состоят из кубической фазы со структурой пироклора с параметром элементарной ячейки, равным $a=10,571(2), 10,591(2)$ и $10,570(2)$ Å соответственно. Керамика PMN, синтезированная обычным оксидным методом состоит из смеси фаз со структурой перовскита (~85 мас.%) и пироклора (~15 мас.%). «Колумбитным» методом получены однофазные керамические образцы PMN, состоящие из фазы со структурой перовскита. В температурном (4.2–420 K) и частотном (0.025 – 200 кГц) диапазонах были проведены измерения диэлектрической проницаемости $\epsilon(T, f)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T, f)$ синтезированных образцов. Установлено, что образцы фаз со структурой пироклора проявляют поведение, характерное для квантовых параэлектриков типа SrTiO_3 с монотонным возрастанием ϵ при понижении температуры от 296 K до 4.2 K.

Ключевые слова: $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$, $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$, $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, керамика, монокристаллы, структура пироклора, структура перовскита, диэлектрические свойства, квантовые параэлектрики.

SYNTHESIS AND DIELECTRIC PROPERTIES OF $\text{PbO} - \text{MgO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ SAMPLE PHASES WITH PYROCHLORE AND PEROVSKITE STRUCTURE

Research article

Fedulov D.U.^{1,*}, Kozlov V.I.², Bush A.A.³, Glaz O.G.⁴¹ ORCID : 0000-0003-4864-9784;² ORCID : 0000-0003-2117-5056;^{1, 2, 3} MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation² Kapitza institute for physical problems RAS, Moscow, Russian Federation⁴ National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, Russian Federation

* Corresponding author (d.feduloff[at]yandex.ru)

Abstract

Samples of the compositions $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$, $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ and $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) were synthesised by ceramic technology, under the conditions of slow melt cooling $0.40\text{PbO} - 0.60\text{PMN}$ single crystals $\text{Pb}_{1.42(8)}[\text{Nb}_{0.79(2)}\text{Al}_{0.20(2)}\text{Mg}_{0.011(5)}]\text{O}_{6.5}$ were obtained, the composition of which was clarified by energy dispersive X-ray spectroscopy. The results of X-ray phase analysis showed that the ceramic $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$, $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ and single crystal samples consist of a cubic phase with pyrochlore structure with unit cell parameter equal to $a=10.571(2), 10.591(2)$ and $10.570(2)$ Å, respectively. PMN ceramics synthesised by conventional oxide method consists of a mixture of phases with perovskite structure (~85 wt.%) and pyrochlore (~15 wt.%). 'Columbite' method was used to obtain single phase PMN ceramic samples consisting of a phase with perovskite structure. In the temperature (4.2-420 K) and frequency (0.025 – 200 kHz) ranges, measurements of dielectric permittivity $\epsilon(T, f)$ and dissipation factor $\text{tg}\delta(T, f)$ of the synthesised samples were carried out. It was found that the samples of phases with pyrochlore structure exhibit behaviour characteristic of quantum paraelectrics of SrTiO_3 type with monotonic increase of ϵ at decreasing temperature from 296 K to 4.2 K.

Keywords: $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$, $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$, $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, ceramics, single crystals, pyrochlore structure, perovskite structure, dielectric properties, quantum paraelectrics.

Введение

Интерес к системе $\text{PbO} - \text{MgO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ вызван образованием в ней интересного с научной и прикладной точек зрения соединения $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) со структурой перовскита. PMN относится к семейству сегнетоэлектриков-релаксоров и рассматривается как модельный объект для их фундаментальных научных исследований [1]. Кроме того,

многие твердые растворы на основе PMN, обладают высокими диэлектрической постоянной, пьезоэлектрическими и пьезоэлектрическими коэффициентами, проявляют гигантский электрострикционный эффект, что делает их перспективными для создания конденсаторных, пьезоэлектрических, электрострикционных и других материалов электронной техники [1], [6].

Синтез керамических образцов сегнетоэлектрика-релаксора $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) во многих случаях сопровождается образованием примесной фазы со структурой пироклора (см., например, [7], [8], [9], [10]). Для пироклорной фазы авторами разных работ [11], [13], [19] приводятся близкие, но слегка различающиеся друг от друга химические составы (см. таблицу). Эти различия вызваны, по-видимому, погрешностями определения состава и/или вариациями состава, связанными с различиями в методах и условиях получения образцов. Наиболее надежными данными по составу пироклорной фазы представляются данные работ [16], [17], [18], в которых катионный состав фазы был определен с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) и подтвержден результатами выполненного на монокристаллах рентгеноструктурного анализа.

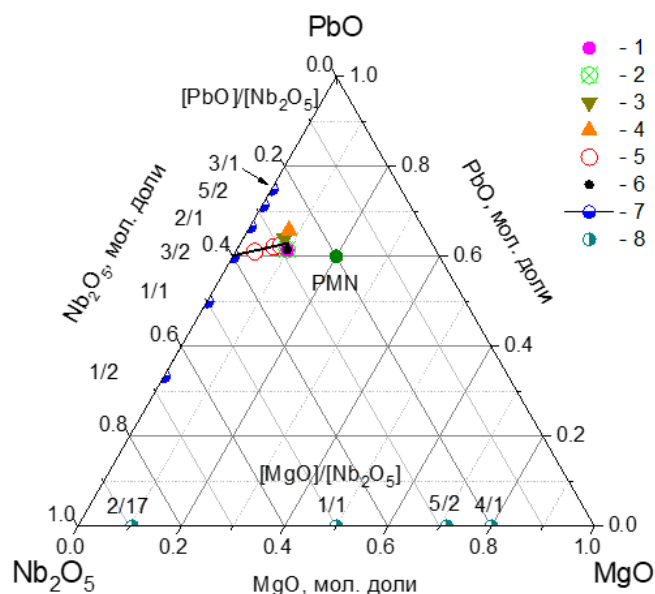


Рисунок 1 - Концентрационный треугольник системы $\text{PbO} - \text{MgO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.66.1>

Примечание: точками показаны составы образующихся в системе фаз; по данным [11] – 1, [12] – 2, [13], [14] – 3, [15] – 4, [16], [17], [18] – 5, [19] – 6, [20], [21], [22] – 7, [22], [23] – 8

Таблица 1 - Данные разных авторов о составе и параметре a кубической элементарной ячейки фаз со структурой пироклора и перовскита, образующихся в системе $\text{PbO}-\text{MgO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.66.2>

Состав пироклорной фазы	a , Å фазы со структурой пироклора	a , Å фазы со структурой перовскита	Источник
$\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$	-	4,0454(3)	[2]
$\text{Pb}_2\text{Mg}_{0.32}\text{Nb}_{1.87}\text{O}_7$ (монокристалл)	-	-	[11]
$\text{Pb}_{1.83}\text{Mg}_{0.29}\text{Nb}_{1.71}\text{O}_{6.39}$ (керамика)	10,5988	-	[12]
$\text{Pb}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Nb}_{1.75}\text{O}_{6.625}$ (керамика)	10,6001	-	[13], [14]
$\text{Pb}_{2.25}\text{Mg}_{0.27}\text{Nb}_{1.79}\text{O}_7$ (керамика)	-	-	[15]
$\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ (керамика)	10,6029(2)	-	[16], [17], [18]

Состав пироклорной фазы	a , Å фазы со структурой пироклора	a , Å фазы со структурой перовскита	Источник
$\text{Pb}_{1.83}\text{Mg}_{0.29}\text{Nb}_{1.71}\text{O}_{6.39}$ (керамика)	10,601(1)	4,049	[19]
$\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$ (керамика)	10,561	-	[20]
$\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$ (керамика)	10,5647(2)	-	[21]
$\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$ (керамика)	10,571(2)	-	Наши данные
$\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ (керамика)	10,591(2)	-	Наши данные
$\text{Pb}_{1.42(8)}[\text{Nb}_{0.79(2)}\text{Al}_{0.20(2)}\text{Mg}_{0.011(5)}]_2\text{O}_{6.5}$ (монокристалл)	10,570(2)	-	Наши данные
$\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (керамика, полученная оксидным методом при 1200°C)	10,594(2)	4,0454(5)	Наши данные
$\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (керамика, полученная «колумбитным» методом)	-	4,0446(2)	Наши данные

В [16], [17] образование фазы со структурой пироклора в тройной системе $\text{PbO} - \text{MgO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ рассматривается как результат частичного замещения атомов Nb атомами Mg в пироклорной фазе двойной системы $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$ с образованием ограниченных твердых растворов $\text{Pb}_{(1.5+3x/2)}\text{Mg}_x\text{Nb}_{(2-x)}\text{O}_{6.5}$, $0 \leq x \leq 0.24$. Предельный состав твердых растворов при $x=0.24$ – $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ подтвержден в [16] результатами выполненного рентгеноструктурного анализа. Установлено, что кристалл характеризуется пироклорной структурой $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ с дефицитом Pb в позиции A(16d) и дефицитом атомов O в позиции O'(8b); Mg и Nb статистически занимают позицию B(16c).

Составы всех зафиксированных в тройной системе $\text{PbO} - \text{MgO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ фаз [7], [13], [16], [23] приведены на концентрационном треугольнике рассматриваемой системы (рис. 1).

В настоящей работе представлены результаты синтеза, рентгеновских и диэлектрических исследований керамических образцов $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$, $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ и $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ со структурой пироклора и перовскита, а также монокристаллов пироклорной фазы, образующихся в системе $\text{PbO} - \text{MgO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$. В литературе представлены данные о диэлектрических свойствах этой фазы, изученные только на керамических образцах [12], [25].



Рисунок 2 - Внешний вид выращенных монокристаллов $\text{Pb}_{1.42(8)}[\text{Nb}_{0.79(2)}\text{Al}_{0.20(2)}\text{Mg}_{0.011(5)}]\text{O}_{6.5}$.
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.66.3>

Экспериментальная часть

2.1. Рост монокристаллов

Монокристаллы были выращены в условиях медленного охлаждения расплава смеси 0.40 PbO·0.60 PMN в открытых тиглях из оксида алюминия в атмосфере воздуха. В качестве шихты использовали смеси оксидов Pb_3O_4 (марки ч.д.а.), MgO (ч.) и Nb_2O_5 (ос.ч.), гомогенизированные путем измельчения в агатовой ступке в среде этилового спирта. Затем шихту плавил, нагревая ее в течение 3 часов до температуры 1573 К; расплав выдерживали при этой температуре в течение 1 часа, затем охлаждали до 1173 К со скоростью 6.4 К/ч, после чего — до комнатной температуры вместе с выключенной печью. Из закристаллизованного расплава можно было выделить монокристаллы желтоватого цвета гексагонального габитуса, размеры которых достигали 0.3 x 4 x 6 мм (рис. 2). По данным рентгенофазового анализа эти кристаллы имели структуру типа пироклора (см. ниже).

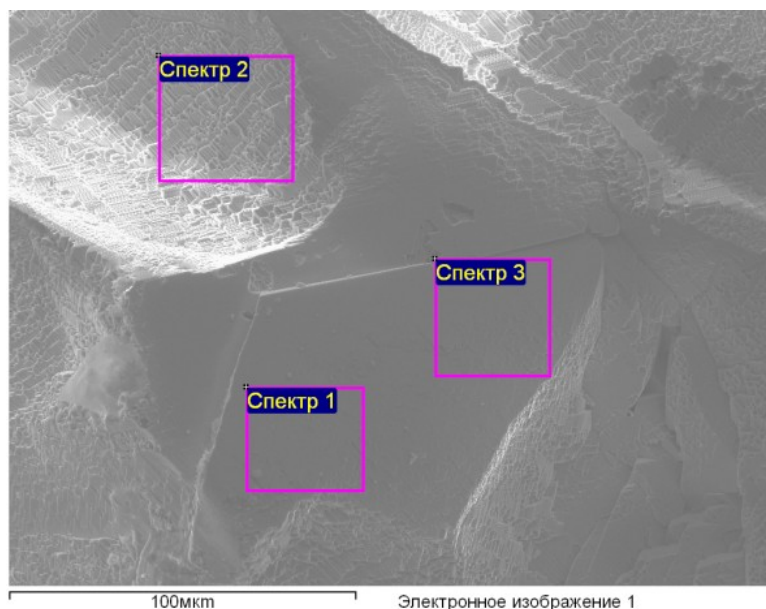


Рисунок 3 - Микрофотография участка кристалла, на котором проводился энергодисперсионный рентгеновский (SEM-EDX) анализ выращенных монокристаллов
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.66.4>

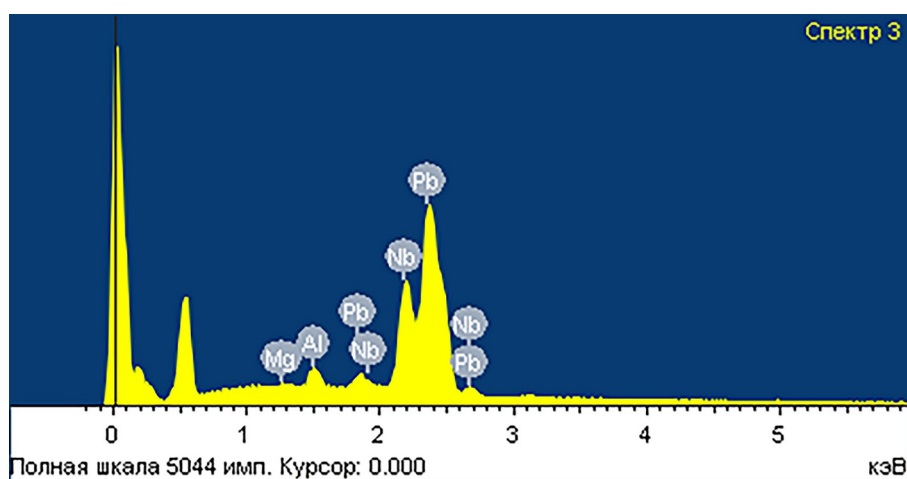


Рисунок 4 - EDS спектр кристалла
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.66.5>

Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ элементного состава кристаллов выполнен на сканирующем электронном микроскопе Zeiss Ultra 55 SEM при ускоряющем напряжении 10 кВ. Анализ полученных изображений проводился с помощью программного обеспечения ImageJ [26]. На рис. 2 и 3 приведены микрофотография участка кристалла, на котором проводился анализ, и полученный энергодисперсионный (EDS) спектр. Определенный состав описывается формулой $\text{Pb}_{1.42(8)}[\text{Nb}_{0.79(2)}\text{Al}_{0.20(2)}\text{Mg}_{0.011(5)}]\text{O}_{6.5}$. Присутствие в составе кристаллов атомов Al объясняется, очевидно, входением их в кристалл в процессе роста из материала используемого тигля. Обращает на себя внимание низкое содержание Mg в полученных кристаллах.

2.2. Получение керамических образцов

Образцы составов $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$, $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ и $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) были получены по обычной керамической технологии в воздушной атмосфере. Обжиг смесей соответствующих оксидов проводили при 1000°C в течение 8 ч с промежуточным их охлаждением и перетиранием. Спекание сформованных из продуктов обжига цилиндрических таблеток диаметром 10 мм и толщиной 1–3 мм проводили при 1250°C ($\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$ и $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$) и 1200°C ($\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$) в течение 2 ч.

В соответствии с литературными данными [7], [8], [9], [10] синтезированные в указанных условиях образцы PMN содержали заметное количество примесной фазы со структурой пирохлора (см. ниже). Для получения однофазных образцов этой фазы был использован предложенный в [7] так называемый «колумбитный» метод. В этом методе на первой стадии по реакции $\text{MgO} + \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{MgNb}_2\text{O}_6$, проводимой при 1200°C в течение 4 ч, был синтезирован магноколумбит MgNb_2O_6 . Далее проводился обжиг смеси $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{MgNb}_2\text{O}_6$ при 900°C (4 ч), а затем при 1200°C (8 ч) с промежуточным охлаждением и перетиранием. Из измельченных продуктов обжигов формовались таблетки

диаметром 30 мм и толщиной ~12 мм. Методом горячего прессования на установке УГП-2 (АО НИИ «ЭЛПА», Зеленоград) было проведено спекание заготовок PMN в засыпке Al_2O_3 при 1235°C в течение 6 ч под постоянным одноосным давлением 1530 кГ/см^2 на протяжении всего процесса спекания. Плотность полученных заготовок PMN составляла 97–99% от рентгеновской. Механической обработкой размеры спеченных заготовок были доведены до $\varnothing 17 \times 0.5 \text{ мм}$.

2.3. Рентгеновский фазовый анализ (РФА)

Исследование кристаллической структуры полученных монокристаллов проводилось на управляемом компьютере дифрактометре ДРОН-4. В качестве источника излучения использовалось фильтрованное медное излучение. Полученные дифрактограммы измельченных в порошок керамических и монокристаллических образцов приведены на рис. 5.

Все рефлексы дифрактограммы кристаллов индицируются на основе кубической элементарной ячейки с параметром решетки $a=10.570(2) \text{ \AA}$, наблюдаемые систематические погасания рефлексов соответствуют пространственной группе $Fd-3m$. Эти данные, а также соответствие дифрактограммы монокристаллов данным [12], [14], [21], [22] по дифрактограммам, приводимым для пироклорной фазы системы $\text{PbO} - \text{MgO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$, позволяют заключить, что полученные кристаллы имеют структуру пироклора.

Параметр кубической элементарной ячейки $a=10.570(2) \text{ \AA}$ полученных кристаллов имеет заметно меньший размер, чем размер ячейки описанных в [16], [17], [18] аналогичных кристаллов со структурой пмпрхлора (см. таблицу). Такое уменьшение вызвано, очевидно, замещением в структуре кристаллов 20 ат.% катионов ($\text{Nb}^{5+} + \text{Mg}^{2+}$) меньшими по размеру катионами Al^{3+} (ионные радиусы Nb^{5+} , Mg^{2+} , Al^{3+} в октаэдрической координации составляют 0.64 \AA , 0.72 \AA и 0.53 \AA соответственно [27]).

Практически все рефлексы дифрактограмм керамических образцов $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$ и $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ индицируются на основе кубической элементарной с параметром $a=10.571(2) \text{ \AA}$ и $a=10.591(2) \text{ \AA}$ (рис. 5) соответственно, наблюдаемые при этом систематические погасания рефлексов соответствуют пр. гр. $Fd-3m$. Эти результаты соответствуют данным [12], [16], [19], [22] по фазам системы $\text{PbO} - \text{MgO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ со структурой пироклора.

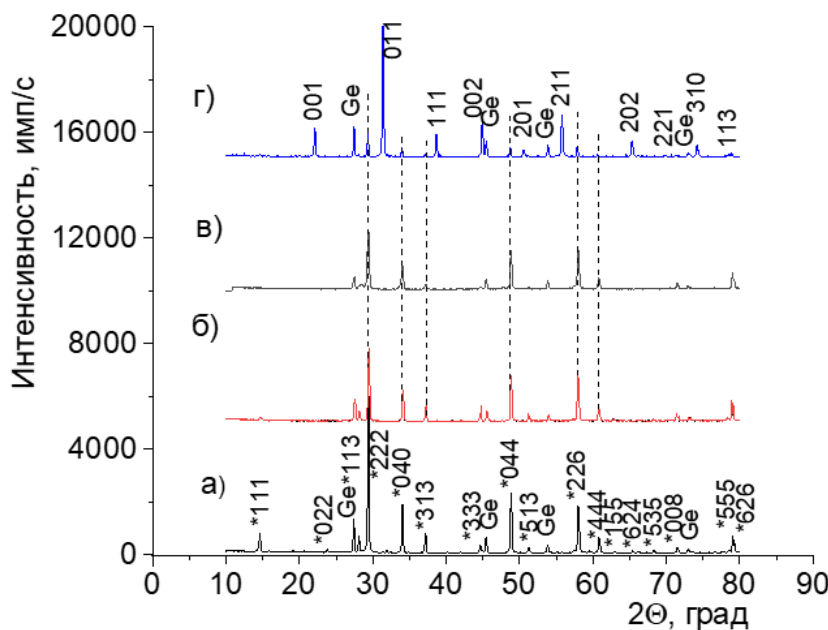


Рисунок 5 - Дифрактограммы порошка монокристаллов (а) и керамики общего состава $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ (б), $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$ (в), $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (г)
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.66.6>

Примечание: керамика (г) состоит из смеси кубических фаз со структурой перовскита ($a=4.0454(5) \text{ \AA}$) и пироклора ($a=10.594(5) \text{ \AA}$); рефлексы от пироклорной фазы отмечены звездочкой

Дифрактограмма PMN керамических образцов PMN, синтезированных по обычной оксидной технологии, идентифицируется как смесь кубических фаз со структурой перовскита (~85 мас.%) и пироклора (~15 мас.%). Дифрактограмма керамических образцов PMN, синтезированных «колумбитным» методом, содержит только рефлексы от кубической перовскитной фазы, что свидетельствует об однофазности этих образцов.

2.4. Измерения диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$

Измерения проведены с использованием измерителя иммитанса Е7-20 (МНИПИ, Минск) в температурном диапазоне от 4.2 до 420 К и частотном диапазоне от 25 Гц до 200 кГц. Испытательное напряжение составляло 1 В. Диэлектрические измерения на монокристаллах $\text{Pb}_{1.42(8)}[\text{Nb}_{0.79(2)}\text{Al}_{0.20(2)}\text{Mg}_{0.011(5)}]\text{O}_{6.5}$ выполнены вдоль направления,

перпендикулярного развитой естественной грани кристаллов, которая совпадает с кристаллографической плоскостью (111).

Зависимости $\epsilon(T, f)$, $\text{tg}\delta(T, f)$ образцов пироклорных фаз качественно подобны друг другу (рис. 6, 7). Понижение температуры от комнатной до ~ 10 K вызывает монотонное возрастание величины ϵ без каких-либо признаков структурного фазового перехода. При этом возрастание ϵ для монокристаллов насыщается при температуре $T \approx 14$ K на уровне $\epsilon = 115$, ниже 14 K величина ϵ практически не изменяется. Для керамических образцов возрастание ϵ при низких температурах проявляет тенденцию к насыщению (при $T \lesssim 45$ K). Величина диэлектрической проницаемости, равная при комнатной температуре для кристаллов, керамики $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$ и $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ 86, 263 и 115, возрастает при ~ 10 K до 115, 706 и 174 соответственно. Tgd при этом имеет величину $\lesssim 0.01$. Диэлектрическая проницаемость ϵ в изученном диапазоне частот не проявляет заметной диэлектрической дисперсии. Такое поведение присуще так называемым квантовым параэлектрикам типа SrTiO_3 [25]. Наблюдаемый рост ϵ и $\text{tg}\delta$ кристаллов при $T \gtrsim 260$ K (рис. 6) вызваны очевидно увеличением с температурой электропроводности кристаллов.

О возрастании ϵ керамических образцов пироклорной фазы системы $\text{PbO-MgO-Nb}_2\text{O}_5$ при понижении температуры до ~ 30 K сообщалось в [12], [24]. При этом, в отличие от наших данных и данных [24], возрастание ϵ по [12] заканчивается не насыщением, а размытым частотно-зависимым максимумом в области 25–32 K (для $f = 0.1$ –100 кГц) релаксационного характера.

Величина ϵ керамических образцов $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$ (263 при 296 K и 706 при ~ 10 K) в 2–3 и 3–6 раз соответственно превышает соответствующие значения для керамики $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ и кристаллов $\text{Pb}_{1.42(8)}[\text{Nb}_{0.79(2)}\text{Al}_{0.20(2)}\text{Mg}_{0.011(5)}]\text{O}_{6.5}$, а также приводимые в [12], [24] значения для керамики $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$. Отмеченное понижение величины диэлектрической проницаемости вызвано, по-видимому, замещением в $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$ части катионов Nb^{5+} катионами Mg^{2+} и Al^{3+} .

Зависимости $\epsilon(T, f)$, $\text{tg}\delta(T, f)$ керамических образцов PMN, в соответствии с литературными данными [1], [2], проявляют в области 261–281 K характерный для сегнетоэлектриков-релаксоров широкий выраженный максимум. Положение которого смещается с частотой в сторону высоких температур. При $f = 1$ кГц температура максимума, величины ϵ и $\text{tg}\delta$ в максимуме равны $T_m = 266.6$ K, $\epsilon_m = 12330$, $(\text{tg}\delta)_m = 0.10$.

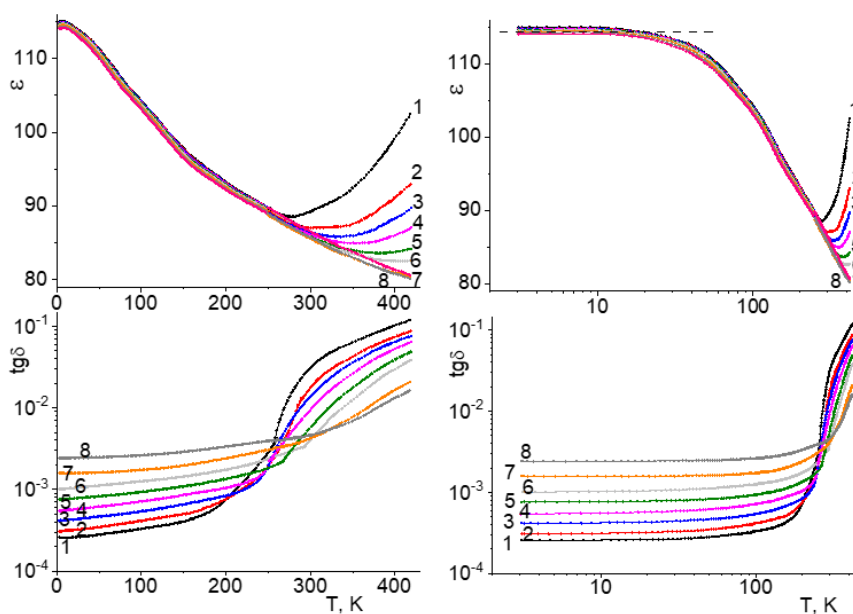


Рисунок 6 - Температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ кристаллов, измеренные вдоль направления [111] на разных частотах

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.66.7>

Закключение

1. По керамической технологии синтезированы образцы составов $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$, $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ и $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN). В условиях медленного охлаждения расплава $0.40\text{PbO} \cdot 0.60\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ выращены кристаллы, имеющие вид прозрачных желтого цвета гексагональных пластин размерами до 0.3 x 4 x 6 мм. Кристаллы по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии имеют состав $\text{Pb}_{1.42(8)}[\text{Nb}_{0.79(2)}\text{Al}_{0.20(2)}\text{Mg}_{0.011(5)}]\text{O}_{6.5}$.

2. Результатам выполненного рентгеновского фазового анализа показали, что синтезированные керамические и монокристаллические образцы состоят из кубической фазы со структурой пироклора с параметром элементарной ячейки, равным $a = 10.570(2)$ Å, $10.571(2)$ Å и $10.591(2)$ Å для монокристаллов $\text{Pb}_{1.42(8)}[\text{Nb}_{0.79(2)}\text{Al}_{0.20(2)}\text{Mg}_{0.011(5)}]\text{O}_{6.5}$, керамики $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$ и $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ соответственно.

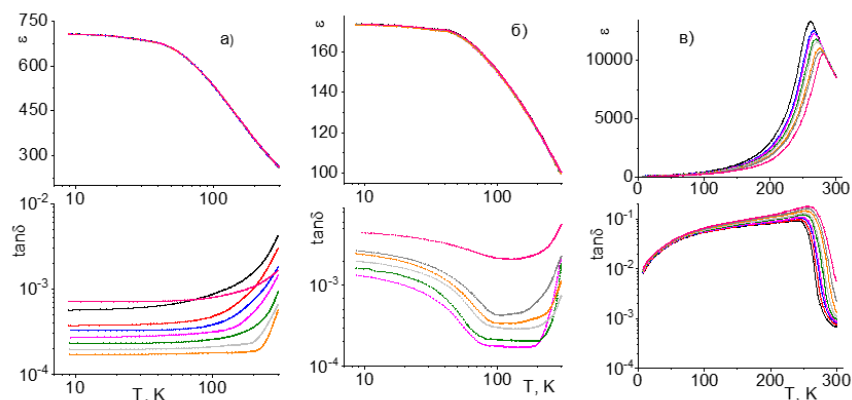


Рисунок 7 - Температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ керамических образцов $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$ (а), $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ (б), $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (в), измеренные на разных частотах

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.66.8>

3. В области температур 4.2–420 К и диапазоне частот $f = 25$ Гц–200 кГц изучены температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T, f)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T, f)$ синтезированных образцов. Найдено, что понижение температуры от комнатной температуры до ~10 К вызывает монотонный рост величины диэлектрической проницаемости образцов пироклорных фаз без характерных для фазовых переходов аномалий, что характерно для так называемых квантовых параэлектриков типа SrTiO_3 . Зависимости $\epsilon(T, f)$, $\text{tg}\delta(T, f)$ проявляют в области 261–281 К характерные для сегнетоэлектриков-релаксоров частотно зависимые максимумы.

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FSFZ-2025-0003).

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Фазылзянов Р.Р., Научно-производственное объединение «Государственный институт прикладной оптики», Казань Российская Федерация

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.66.9>

Funding

The work was carried out within the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project FSFZ-2025-0003).

Conflict of Interest

None declared.

Review

Fazilzyanov R.R., Scientific and Production Association «State Institute of Applied Optics», Kazan Russian Federation

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.66.9>

Список литературы / References

1. Bokov A.A. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure / A.A. Bokov, Z.-G. Ye // *Journal of Materials Science*. — 2006. — Vol. 41. — P. 31–52.
2. Handbook of Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials: Synthesis, Properties and Applications / Ed. by Z.-G. Ye. — New York: Woodhead Publishing, 2008. — 1096 p.
3. Zhang S. High performance ferroelectric relaxor-PbTiO₃ single crystals: Status and perspective / S. Zhang, F. Li // *Journal of Applied Physics*. — 2012. — Vol. 111. — 031301. — 50 p.
4. Sun E. Relaxor-based ferroelectric single crystals: Growth, domain engineering, characterization and applications / E. Sun, W. Cao // *Progress in Materials Science*. — 2014. — Vol. 65. — P. 124–210.
5. Zhang S. Advantages and challenges of relaxor-PbTiO₃ ferroelectric crystals for electroacoustic transducers — a review / S. Zhang, F. Li, X. Jiang [et al.] // *Progress in Materials Science*. — 2015. — Vol. 68. — P. 1–66.
6. Li F. The origin of ultrahigh piezoelectricity in relaxor-ferroelectric solid solution crystals / F. Li, S. Zhang, T. Yang [et al.] // *Nature Communications*. — 2016. — Vol. 7. — 13807. — 9 p.
7. Swartz S.L. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate / S.L. Swartz, T.R. Shrout // *Materials Research Bulletin*. — 1982. — Vol. 17. — № 10. — P. 1245–1250.
8. Wakiya N. Crystal Structural Studies of Thermal Decomposition Process of PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ Single Crystal into Pyrochlore Type Compound / N. Wakiya, N. Ishizawa, A. Saiki [et al.] // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. — 1994. — Vol. 102. — № 1. — P. 8–12. — DOI: 10.2109/jcersj.102.8.
9. Gupta S.M. Synthesis and dielectric properties of lead magnesium niobate - a review / S.M. Gupta, A.R. Kulakari // *Materials Chemistry and Physics*. — 1994. — Vol. 39. — № 2. — P. 98–109.
10. Costa A.L. Pyrochlore phase and microstructure development in lead magnesium niobate materials / A.L. Costa, C. Galassi, G. Fabbri [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. — 2001. — Vol. 21. — № 2. — P. 1165–1170.

11. Andrianova I.I. Electro-optical effect in lead magnesium niobate crystals of pyrochlore structure / I.I. Andrianova, A.A. Berezhnoi, E.V. Nefedova [et al.] // Optics and Spectroscopy. — 1974. — Vol. 36. — № 5. — P. 547–548.
12. Shrout T.R. Dielectric properties of pyrochlore lead magnesium niobate / T.R. Shrout, S.L. Swartz // Materials Research Bulletin. — 1983. — Vol. 18. — № 6. — P. 663–667. — DOI: 10.1016/0025-5408(83)90091-0.
13. Chen J. Effect of Powder Purity and Second Phases on Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics / J. Chen, A. Gorton, H.M. Chan [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. — 1986. — Vol. 69. — № 12. — P. C-303–C-305.
14. Chen J. Microstructure and Dielectric Properties of Lead magnesium Niobate-Pyrochlore Diphasic Mixtures / J. Chen, M.P. Harmer // Journal of the American Ceramic Society. — 1990. — Vol. 73. — № 1. — P. 68–73.
15. Goo E. Microstructure of Lead-Magnesium Niobate Ceramics / E. Goo, T. Yamamoto, K. Okazaki // Journal of the American Ceramic Society. — 1986. — Vol. 69. — № 3. — P. C-188–C-190.
16. Wakiya N. Crystal growth, crystal structure and chemical composition of a pyrochlore type compound in lead-magnesium-niobium oxygen system / N. Wakiya, A. Saiki, N. Ishizawa [et al.] // Materials Research Bulletin. — 1993. — Vol. 28. — № 2. — P. 137–143.
17. Wakiya N. Composition Range of Cubic Pyrochlore Type Compound in Lead-Magnesium-Niobium-Oxygen System / N. Wakiya, B.-H. Kim, K. Shinozaki [et al.] // Journal of the Ceramic Society of Japan. — 1994. — Vol. 102. — № 6. — P. 612–615.
18. Wakiya N. Raman Spectroscopic Determination of Pyrochlore-Type Compound on the Synthesis and Decomposition of Sol-Gel-Derived $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) / N. Wakiya, J. Shiihara, K. Shinozaki [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. — 1999. — Vol. 142. — № 8. — P. 344–348.
19. Mergen A. Fabrication, characterization and formation mechanism of $\text{Pb}_{1.83}\text{Mg}_{0.29}\text{Nb}_{1.71}\text{O}_{6.39}$ Pyrochlore / A. Mergen, W.E. Lee // Journal of the European Ceramic Society. — 1997. — Vol. 17. — № 8. — P. 1033–1047.
20. Roth R.S. Phase Equilibrium Relations in the Binary System Lead Oxide-Niobium Pentoxide / R.S. Roth // Journal of Research of the National Bureau of Standards. — 1959. — Vol. 62. — № 1. — P. 27–38.
21. Beech F. Neutron powder diffraction structure and electrical properties of the defect pyrochlores $\text{Pb}_{1.5}\text{M}_2\text{O}_{6.5}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) / F. Beech, W.M. Jordan, C.R.A. Catlow [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. — 1988. — Vol. 77. — № 2. — P. 322–335.
22. Powder diffraction files of the international centre for diffraction data (ICDD), PDF-2, software Version 4.19.21, Database Version 2.1901, 2019.
23. Ran M. Phase Equilibria in the System $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MgO-SiO}_2$ at 1673 K and 1523 K in Air / M. Ran, G. Ren, S. Xiao [et al.] // JOM. — 2023. — Vol. 75. — № 8. — P. 3162–3169.
24. Квятковский О.Е. Квантовые эффекты в виртуальных и низкотемпературных сегнетоэлектриках (Обзор) / О.Е. Квятковский // Физика твердого тела. — 2001. — Т. 43. — № 8. — С. 1345–1362.
25. Kamba S. Quantum paraelectric behavior of pyrochlore $\text{Pb}_{1.83}\text{Mg}_{0.29}\text{Nb}_{1.71}\text{O}_{6.39}$ / S. Kamba, D. Nuzhnyy, S. Denisov [et al.] // Physical Review B. — 2007. — Vol. 76. — 054125. — 6 p.
26. Collins T.J. Image J for microscopy / T.J. Collins // BioTechniques. — 2007. — Vol. 43S. — № 1. — P. S25–S30.
27. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in Halides and Chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallographica Section A. — 1976. — Vol. 32. — № 1. — P. 751–767. — DOI: 10.1107/S0567739476001551.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Bokov A.A. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure / A.A. Bokov, Z.-G. Ye // Journal of Materials Science. — 2006. — Vol. 41. — P. 31–52.
2. Handbook of Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials: Synthesis, Properties and Applications / Ed. by Z.-G. Ye. — New York: Woodhead Publishing, 2008. — 1096 p.
3. Zhang S. High performance ferroelectric relaxor- PbTiO_3 single crystals: Status and perspective / S. Zhang, F. Li // Journal of Applied Physics. — 2012. — Vol. 111. — 031301. — 50 p.
4. Sun E. Relaxor-based ferroelectric single crystals: Growth, domain engineering, characterization and applications / E. Sun, W. Cao // Progress in Materials Science. — 2014. — Vol. 65. — P. 124–210.
5. Zhang S. Advantages and challenges of relaxor- PbTiO_3 ferroelectric crystals for electroacoustic transducers — a review / S. Zhang, F. Li, X. Jiang [et al.] // Progress in Materials Science. — 2015. — Vol. 68. — P. 1–66.
6. Li F. The origin of ultrahigh piezoelectricity in relaxor-ferroelectric solid solution crystals / F. Li, S. Zhang, T. Yang [et al.] // Nature Communications. — 2016. — Vol. 7. — 13807. — 9 p.
7. Swartz S.L. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate / S.L. Swartz, T.R. Shrout // Materials Research Bulletin. — 1982. — Vol. 17. — № 10. — P. 1245–1250.
8. Wakiya N. Crystal Structural Studies of Thermal Decomposition Process of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ Single Crystal into Pyrochlore Type Compound / N. Wakiya, N. Ishizawa, A. Saiki [et al.] // Journal of the Ceramic Society of Japan. — 1994. — Vol. 102. — № 1. — P. 8–12. — DOI: 10.2109/jcersj.102.8.
9. Gupta S.M. Synthesis and dielectric properties of lead magnesium niobate - a review / S.M. Gupta, A.R. Kulakari // Materials Chemistry and Physics. — 1994. — Vol. 39. — № 2. — P. 98–109.
10. Costa A.L. Pyrochlore phase and microstructure development in lead magnesium niobate materials / A.L. Costa, C. Galassi, G. Fabbri [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. — 2001. — Vol. 21. — № 2. — P. 1165–1170.
11. Andrianova I.I. Electro-optical effect in lead magnesium niobate crystals of pyrochlore structure / I.I. Andrianova, A.A. Berezhnoi, E.V. Nefedova [et al.] // Optics and Spectroscopy. — 1974. — Vol. 36. — № 5. — P. 547–548.

12. Shrout T.R. Dielectric properties of pyrochlore lead magnesium niobate / T.R. Shrout, S.L. Swartz // *Materials Research Bulletin*. — 1983. — Vol. 18. — № 6. — P. 663–667. — DOI: 10.1016/0025-5408(83)90091-0.
13. Chen J. Effect of Powder Purity and Second Phases on Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics / J. Chen, A. Gorton, H.M. Chan [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. — 1986. — Vol. 69. — № 12. — P. C-303–C-305.
14. Chen J. Microstructure and Dielectric Properties of Lead magnesium Niobate-Pyrochlore Diphasic Mixtures / J. Chen, M.P. Harmer // *Journal of the American Ceramic Society*. — 1990. — Vol. 73. — № 1. — P. 68–73.
15. Goo E. Microstructure of Lead-Magnesium Niobate Ceramics / E. Goo, T. Yamamoto, K. Okazaki // *Journal of the American Ceramic Society*. — 1986. — Vol. 69. — № 3. — P. C-188–C-190.
16. Wakiya N. Crystal growth, crystal structure and chemical composition of a pyrochlore type compound in lead-magnesium-niobium oxygen system / N. Wakiya, A. Saiki, N. Ishizawa [et al.] // *Materials Research Bulletin*. — 1993. — Vol. 28. — № 2. — P. 137–143.
17. Wakiya N. Composition Range of Cubic Pyrochlore Type Compound in Lead-Magnesium-Niobium-Oxygen System / N. Wakiya, B.-H. Kim, K. Shinozaki [et al.] // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. — 1994. — Vol. 102. — № 6. — P. 612–615.
18. Wakiya N. Raman Spectroscopic Determination of Pyrochlore-Type Compound on the Synthesis and Decomposition of Sol-Gel-Derived $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) / N. Wakiya, J. Shiihara, K. Shinozaki [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1999. — Vol. 142. — № 8. — P. 344–348.
19. Mergen A. Fabrication, characterization and formation mechanism of $\text{Pb}_{1.83}\text{Mg}_{0.29}\text{Nb}_{1.71}\text{O}_{6.39}$ Pyrochlore / A. Mergen, W.E. Lee // *Journal of the European Ceramic Society*. — 1997. — Vol. 17. — № 8. — P. 1033–1047.
20. Roth R.S. Phase Equilibrium Relations in the Binary System Lead Oxide-Niobium Pentoxide / R.S. Roth // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. — 1959. — Vol. 62. — № 1. — P. 27–38.
21. Beech F. Neutron powder diffraction structure and electrical properties of the defect pyrochlores $\text{Pb}_{1.5}\text{M}_2\text{O}_{6.5}$ (M = Nb, Ta) / F. Beech, W.M. Jordan, C.R.A. Catlow [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1988. — Vol. 77. — № 2. — P. 322–335.
22. Powder diffraction files of the international centre for diffraction data (ICDD), PDF-2, software Version 4.19.21, Database Version 2.1901, 2019.
23. Ran M. Phase Equilibria in the System Nb_2O_5 - MgO - SiO_2 at 1673 K and 1523 K in Air / M. Ran, G. Ren, S. Xiao [et al.] // *JOM*. — 2023. — Vol. 75. — № 8. — P. 3162–3169.
24. Kvyatkovskiy O.E. Kvantovye efekty v virtual'nyh i nizkotemperaturnykh segnetoelektrikah (Obzor) [Quantum effects in virtual and low-temperature ferroelectrics (Review)] / O.E. Kvyatkovskiy // *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State]. — 2001. — Vol. 43. — № 8. — P. 1345–1362. [in Russian]
25. Kamba S. Quantum paraelectric behavior of pyrochlore $\text{Pb}_{1.83}\text{Mg}_{0.29}\text{Nb}_{1.71}\text{O}_{6.39}$ / S. Kamba, D. Nuzhnyy, S. Denisov [et al.] // *Physical Review B*. — 2007. — Vol. 76. — 054125. — 6 p.
26. Collins T.J. Image J for microscopy / T.J. Collins // *BioTechniques*. — 2007. — Vol. 43S. — № 1. — P. S25–S30.
27. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in Halides and Chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Crystallographica Section A*. — 1976. — Vol. 32. — № 1. — P. 751–767. — DOI: 10.1107/S0567739476001551.