

УДК 539.89:537.9

## ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ БАРИЙ-СТРОНЦИЕВЫХ НИОБАТОВ $Ba_{1.65}Sr_{3.35}Nb_{10}O_{30}-Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ СО СТРУКТУРОЙ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ВОЛЬФРАМОВОЙ БРОНЗЫ

© 2018 г. С. Е. Кичанов<sup>1</sup>, Р. З. Мехдиева<sup>2</sup>, N. T. Dang<sup>3</sup>, С. Г. Джабаров<sup>1, 2, \*</sup>, Д. П. Козленко<sup>1</sup>,  
L. S. Dubrovinsky<sup>4</sup>, А. И. Маммадов<sup>2</sup>, Е. В. Лукин<sup>1</sup>, А. V. Kurnosov<sup>4</sup>, Б. Н. Савенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия

<sup>2</sup>Институт физики НАНА, AZ-1143 Баку, Азербайджан

<sup>3</sup>Institute of Research and Development, Duy Tan University, 550000 Da Nang, Vietnam

<sup>4</sup>Bayerisches Geoinstitut, University Bayreuth, D-95440 Bayreuth, Germany

\*E-mail: sakin@jinr.ru

Поступила в редакцию 17.02.2018 г.

Кристаллическая структура и колебательные спектры барий-стронцевых ниобатов  $Ba_{1.65}Sr_{3.35}Nb_{10}O_{30}-Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$  исследованы методом нейтронной дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света в диапазоне концентраций  $x = 0-1$  с шагом 0.1 и 0.05. Все исследуемые соединения имеют структуру типа тетрагональной вольфрамовой бронзы с пр. гр. симметрии  $R4mm$ . Получены концентрационные зависимости параметров кристаллической ячейки, межатомных связей и колебательных мод для ряда твердых растворов системы  $(1-x)Ba_{1.65}Sr_{3.35}Nb_{10}O_{30}-xBa_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ . На концентрационных зависимостях при  $x \sim 0.5$  наблюдаются аномалии в поведении кристаллических параметров и колебательных мод, что может быть связано с изменением характера заполнения натрием вакансий в различных кристаллографических позициях тетрагональной структуры.

**Ключевые слова:** нейтронная дифракция, спектроскопия комбинационного рассеяния света, тетрагональная вольфрамовая бронза.

**DOI:** 10.1134/S0207352818120090

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования оксидных сегнетоэлектриков со структурой типа тетрагональной вольфрамовой бронзы и общей формулой  $A_{1-x}B_xNb_2O_6$  в последнее время привлекают пристальное внимание из-за их уникальных физических свойств: развитие сегнетоэлектрического состояния, которое при определенных концентрациях ионов  $A^+$  и  $B^+$  носит релаксорный характер, высокие пьезоэлектрические и пьезоэлектрические коэффициенты, нелинейные оптические свойства [1–4]. Эти физические свойства определяют потенциальное применение таких соединений в качестве материалов для изготовления пьезоэлектрических датчиков, фотоэлектронных и пьезоэлектрических устройств [5–9].

Типичным представителем подобных сегнетоэлектриков является стронций-бариевый ниобат  $Ba_{1-x}Sr_xNb_2O_6$ , в котором при соотношении ионов Sr/Ba  $\sim 1/4$  характер сегнетоэлектрического состояния изменяется от обычного до релак-

сорного [10]. Такое специфическое поведение связывают с особенностями тетрагональной кристаллической структуры стронций-бариевых ниобатов, в которой происходит сложное перераспределение катионов между различными кристаллографическими позициями [11]. Так, кристаллическая структура  $Ba_{1-x}Sr_xNb_2O_6$  типа тетрагональной вольфрамовой бронзы состоит из кислородных октаэдров  $NbO_6$ , которые формируют две кристаллографические позиции, заполняемые ионами стронция и бария: пятиугольные и четырехугольные структурные элементы с различной кристаллографической координацией [11, 12]. Известно, что для соединений  $Ba_{1-x}Sr_xNb_2O_6$  характерно заполнение пятиугольных позиций ионами  $Ba^{2+}$ , в то время как ионы  $Sr^{2+}$  беспорядочно распределяются между четырехугольными и пятиугольными позициями [12, 13]. Вследствие зарядовой компенсации в различных кристаллических позициях стронций-бариевых ниобатов  $Ba_{1-x}Sr_xNb_2O_6$  существуют вакансии,

относительное количество которых и определяет появление релаксорных свойств в подобных сегнетоэлектриках [12, 14].

Кроме этого, на сегнетоэлектрические свойства соединений  $Ba_{1-x}Sr_xNb_2O_6$  оказывают влияние искажения и взаимная ориентация кислородных октаэдров  $NbO_6$  [5]. Для относительных концентраций Sr/Ba, при которых наблюдается обычное сегнетоэлектрическое поведение в  $Ba_{1-x}Sr_xNb_2O_6$ , характерна так называемая “со-размерная” структурная модификация [15], связанная с упорядочением относительного наклона кислородных октаэдров в системе. При увеличении относительной концентрации Sr/Ba наблюдается увеличение угла наклона октаэдров, что при определенных концентрациях приводит к появлению сложной несоразмерной суперструктуры из искаженных кислородных октаэдров. Такая разупорядоченная структура также является причиной появления релаксорного сегнетоэлектрического состояния [16, 17].

Одним из возможных путей контроля концентрации вакансий в пятиугольных и четырехугольных кристаллических позициях  $Ba_{1-x}Sr_xNb_2O_6$  является частичное гетеровалентное замещение ионов  $Sr^{2+}$  и  $Ba^{2+}$  щелочными элементами, такими как натрий. Ионы натрия  $Na^+$ , заполняя определенные вакансии в кристаллической структуре  $Ba_{1-x}Sr_xNb_2O_6$ , эффективно воздействуют на сегнетоэлектрические и релаксорные свойства материала. В работе проведены детальные исследования влияния распределения ионов натрия по четырехугольным и пятиугольным позициям на кристаллическую структуру и колебательные спектры твердых растворов  $(1-x)Ba_{1.65}Sr_{3.35}Nb_{10}O_{30}-xBa_4Na_2Nb_{10}O_{30}$  методами нейтронной дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

## ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза соединений в качестве исходных реагентов были использованы карбонаты и оксиды высокой чистоты квалификаций ОСЧ, ХЧ, ЧДА:  $BaCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Nb_2O_5$ , и  $SrCO_3$ . Расчетные количества компонентов взвешивали на весах ВЛП-200 с точностью до 0.05%. Смешивание и помол осуществляли в шаровых мельницах с агатовыми барабанами и халцедоновыми шарами с использованием этилового спирта в течение 6–8 ч. Отожженные при температурах 1373–1523 К в течение 6–12 ч образцы дробили, измельчали, перетирали (с использованием этилового спирта), сушили и гомогенизировали. Однородность ших-

ты и степень дисперсности частиц контролировали методами оптической микроскопии. Из синтезированных порошков прессовали диски размерами  $1.2 \times 12$  мм, которые в дальнейшем спекали при удельном давлении 40–50 МПа, выдерживали в течение ~40 мин при выбранной для каждого состава оптимальной температуре в интервале 1523–1623 К.

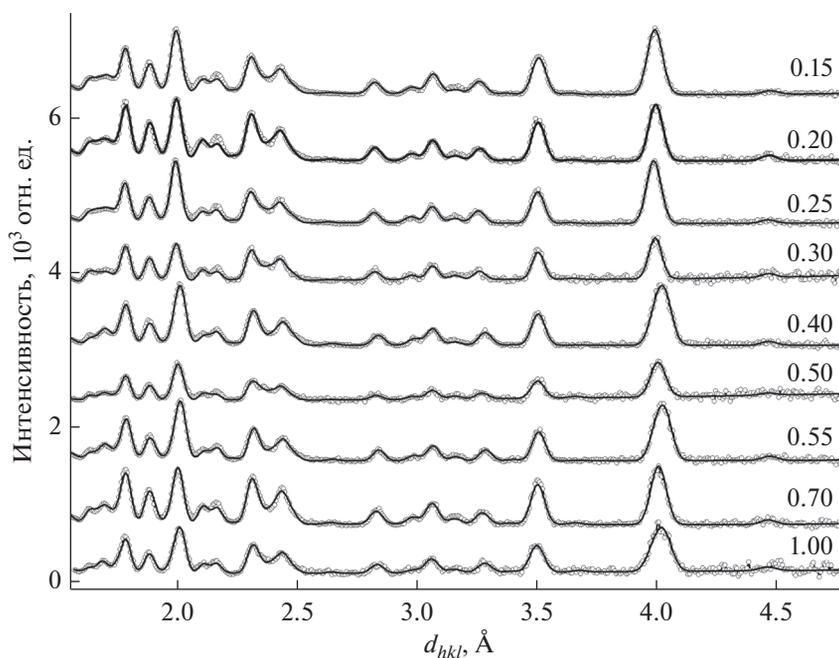
Дополнительно было установлено, что образование стронций-бариевых ниобатов является многостадийным процессом, включающим формирование промежуточных фаз с их последующим взаимодействием между собой и с компонентами исходной системы оксидов и получение конечного продукта. Промежуточными фазами были  $NaNbO_3$ ,  $Ba_5Nb_4O_{15}$ ,  $Sr_5Nb_4O_{15}$ ,  $BaNb_2O_6$ ,  $SrNb_2O_6$ ,  $Ba_2NaNb_5O_{15}$ . Оптимальный режим синтеза для конкретного состава определяли на основе результатов термографического и рентгенографического исследований и серией контрольных обжигов при различных температурах и различных временах выдерживания. Рентгенофазовый анализ получаемых образцов выполняли на дифрактометре ДРОН-3М.

Эксперименты по нейтронной дифракции проводили на спектрометре ДН-6 [18] импульсного высокопоточного реактора ИБР-2 (ЛНФ им. И.М. Франка, ОИЯИ, Дубна). Дифрактограммы измеряли при угле рассеяния  $2\theta = 90^\circ$ . Характерное время измерения одной дифрактограммы – 20 мин. Дифракционные данные анализировали методом Ритвельда с помощью программ MR1A [19] и FullProf [20].

Спектры комбинационного рассеяния света измеряли в диапазоне  $180-900 \text{ см}^{-1}$  на спектрометре LabRam (Ne–He-лазер с длиной волны 632 нм, конфокальная щель 110 мкм и объектив  $\times 50$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Нейтронная дифракция.** На рис. 1 представлены нейтронные дифрактограммы твердых растворов  $(1-x)Ba_{1.65}Sr_{3.35}Nb_{10}O_{30}$  (BSN) и  $xBa_4Na_2Nb_{10}O_{30}$  (BNN) для различных концентраций BNN. Все дифрактограммы, измеренные при комнатной температуре, соответствуют тетрагональной фазе, пр. гр.  $P4mm$  [7]. Рассчитанные из экспериментальных данных структурные параметры системы твердых растворов BSN–BNN представлены в табл. 1. Полученные для твердых растворов параметры элементарной ячейки хорошо согласуются с результатами предыдущих исследований [7]. Концентрационная зависимость параметров эле-



**Рис. 1.** Нейтронные дифрактограммы твердых растворов  $(1-x)\text{Ba}_{1.65}\text{Sr}_{3.35}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}-x\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  ( $x = 0.15-1$ ) при комнатной температуре.

ментарной ячейки системы твердых растворов BSN–BNN представлена на рис. 2. При значениях  $x = 0.5-0.55$  наблюдается аномалия поведения параметра  $c$  элементарной ячейки, хотя для параметра  $a$  характерно почти линейное изменение (уменьшение) (рис. 2).

Из экспериментальных дифракционных данных рассчитаны длины связей Ba–O, Sr–O и Nb–O

в структуре твердых растворов системы BSN–BNN. В структуре типа тетрагональной вольфрамовой бронзы кислородное окружение атомов Ba, Sr и Na формирует неэквивалентные кислородные октаэдры  $\text{NbO}_6$  двух типов (рис. 3). При введении ионов  $\text{Na}^+$  длины связи Nb–O незначительно изменяются в обоих октаэдрах, но для связей Nb–O<sub>11</sub> и Nb–O<sub>21</sub> наблюдается характерный

**Таблица 1.** Параметры элементарных ячеек твердых растворов  $(1-x)\text{Ba}_{1.65}\text{Sr}_{3.35}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}-x\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  при комнатной температуре

Соединение	Параметры элементарной ячейки	
	$a$ , Å	$c$ , Å
$\text{Ba}_{2.0025}\text{Sr}_{2.8475}\text{Na}_{0.3}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$	12.66262	3.99219
$\text{Ba}_{2.2000}\text{Sr}_{2.6800}\text{Na}_{0.4}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$	12.65461	3.99986
$\text{Ba}_{2.2375}\text{Sr}_{2.5125}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$	12.64520	3.98849
$\text{Ba}_{2.3550}\text{Sr}_{2.3450}\text{Na}_{0.6}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$	12.65156	4.01564
$\text{Ba}_{2.5900}\text{Sr}_{2.0100}\text{Na}_{0.8}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$	12.65289	4.04021
$\text{Ba}_{2.8250}\text{Sr}_{1.6750}\text{Na}_{1.0}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$	12.64649	4.01564
$\text{Ba}_{2.9425}\text{Sr}_{1.5075}\text{Na}_{1.1}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$	12.66003	4.04200
$\text{Ba}_{3.2950}\text{Sr}_{1.0050}\text{Na}_{1.4}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$	12.64502	4.01909
$\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$	12.63413	4.03860

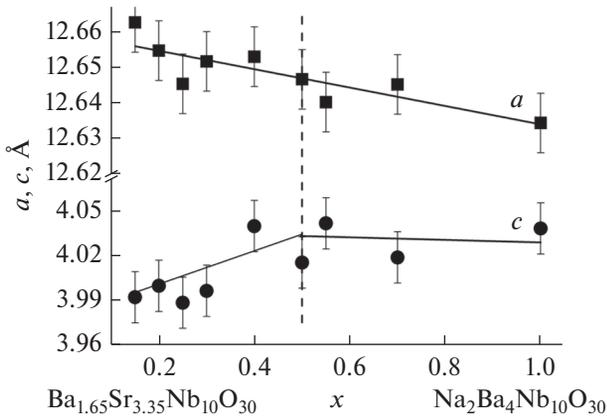


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки твердых растворов  $(1-x)\text{Ba}_{1.65}\text{Sr}_{3.35}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}-x\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  при комнатной температуре.

излом при  $x \sim 0.5$ . Больше всего удлиняются две связи Ва–О при увеличении концентрации бария и натрия (рис. 3б). Следует отметить, что другие связи Ва–О не изменяются или их длины слабо увеличиваются при росте концентрации натрия. Эти факты указывают на сильную анизотропию изменения кислородного окружения различных позиций в структуре твердых растворов BSN–BNN.

В силу того, что ионный радиус натрия  $\text{Na}^+$  практически равен ионному радиусу стронция  $\text{Sr}^{2+}$ , то изначально натрий занимает четырехугольные позиции, однако при содержании BNN (и, соответственно, Na)  $x \geq 0.5$  наблюдается сильное изменение всех длин связей в структуре (рис. 3). Можно предположить, что при достижении этой концентрации натрия почти полностью заселяет вакансии в четырехугольных позициях, и начинается заполнение пятиугольных позиций (для  $x = 0.9$  состав твердого раствора выражается следующей формулой:  $\text{Ba}_{3.765}\text{Sr}_{0.335}\text{Na}_{1.8}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ , т.е. имеет вид  $A_{5.90}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ ), которые преимущественно заселены ионами бария  $\text{Ba}^{2+}$ . Этот факт подтверждают зависимости длин связи  $\text{Sr}(\text{Na})\text{--O}$  от концентрации натрия (рис. 3в): при концентрации  $x < 0.5$  наблюдается заметное анизотропное изменение четырехугольного кислородного окружения, а при  $x > 0.5$  длины связи  $\text{Sr}(\text{Na})\text{--O}$  практически не изменяются.

#### Спектроскопия комбинационного рассеяния света.

Спектры комбинационного рассеяния света твердых растворов BSN–BNN, измеренные при комнатной температуре, представлены на рис. 4. В соответствии с данными [21] в исследуемом диапазоне волновых чисел ( $180\text{--}900\text{ см}^{-1}$ ) для  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  наблюдаются три колебательные

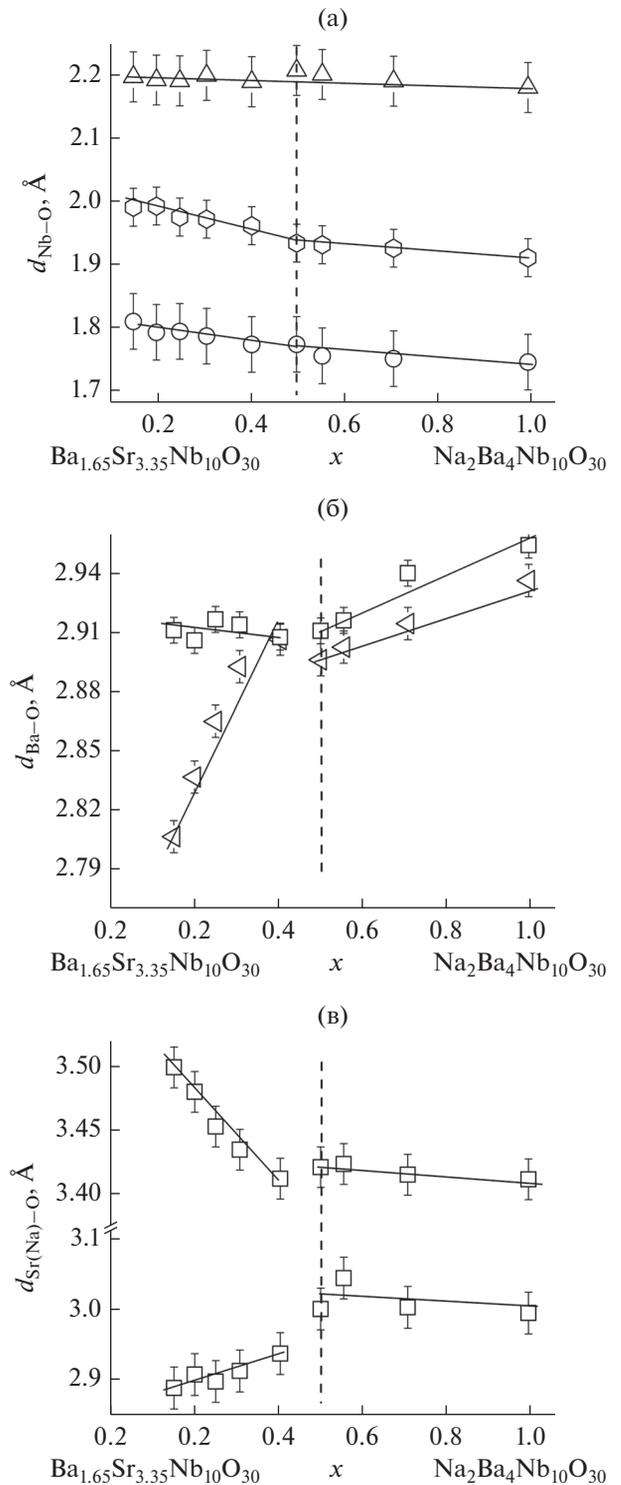


Рис. 3. Концентрационная зависимость длин связей  $d_{\text{Nb-O}}$  (а),  $d_{\text{Ba-O}}$  (б),  $d_{\text{Sr}(\text{Na})\text{-O}}$  (в) твердых растворов  $(1-x)\text{Ba}_{1.65}\text{Sr}_{3.35}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}-x\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  при комнатной температуре.

моды:  $\nu_1 \sim 218$ ,  $\nu_2 \sim 252$ ,  $\nu_3 \sim 597\text{ см}^{-1}$ , связанные с угловыми колебаниями октаэдров  $\text{NbO}_6$ , и две моды  $\nu_4 \sim 631$  и  $\nu_5 \sim 844\text{ см}^{-1}$ , соответствующие

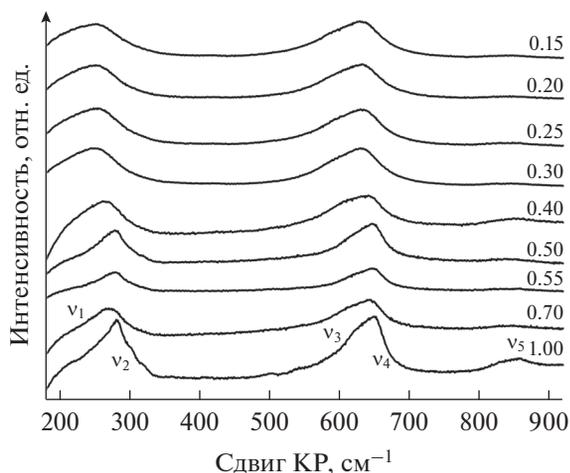


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния света (КР) твердых растворов  $(1-x)\text{Ba}_{1.65}\text{Sr}_{3.35}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}-x\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  ( $x=0.15-1$ ) при комнатной температуре.

валентным колебаниям Nb–O [22, 23, 24]. Положение этих мод для различных соединений представлено в табл. 2.

Концентрационная зависимость волновых чисел колебательных мод для твердых растворов BSN–BNN представлена на рис. 5. С уменьшением концентрации стронция и соответствующим уменьшением концентраций Na и Ba заметно уменьшаются частоты всех колебательных мод. Если частота колебательной моды  $\nu_3$  линейно уменьшается (рис. 5) с ростом концентрации натрия и бария с коэффициентом  $\frac{\partial \nu}{\partial x} = -29.95$ , то в концентрационном поведении остальных коле-

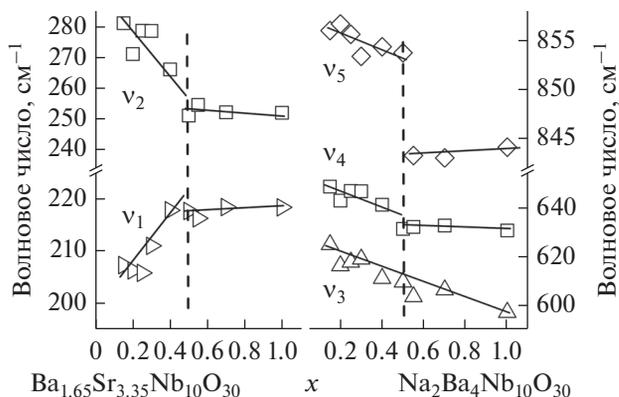


Рис. 5. Концентрационная зависимость волновых чисел колебательных мод комбинационного рассеяния света твердых растворов  $(1-x)\text{Ba}_{1.65}\text{Sr}_{3.35}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}-x\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  при комнатной температуре.

бательных мод наблюдаются аномалии при концентрациях  $x \sim 0.5$ , что полностью согласуется с данными нейтронной дифракции. Коэффициенты  $\frac{\partial \nu}{\partial x}$  изменяются от 45.92 до 2.78 для колебательной моды  $\nu_1$ , от  $-42.93$  до  $-1.16$  для колебательной моды  $\nu_2$ , от  $-20.36$  до  $-1.94$  для колебательной моды  $\nu_4$  и от  $-7.86$  до 2.12 для колебательной моды  $\nu_5$ .

## ВЫВОДЫ

Предполагается, что при достижении концентрации  $x \sim 0.5$  BNN натрия полностью заселяет вакансии в четырехугольных позициях, и начинается заполнение пятиугольных позиций, которые

Таблица 2. Волновые числа ( $\text{cm}^{-1}$ ) деформационной и полносимметричной валентных мод в твердых растворах  $(1-x)\text{Ba}_{1.65}\text{Sr}_{3.35}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}-x\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  при комнатной температуре

Соединение	Моды					
	x	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$
$\text{Ba}_{2.0025}\text{Sr}_{2.8475}\text{Na}_{0.3}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$	0.15	207.36	281.16	625.24	649.23	855.97
$\text{Ba}_{2.2000}\text{Sr}_{2.6800}\text{Na}_{0.4}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$	0.20	206.33	271.09	616.45	643.4	856.65
$\text{Ba}_{2.2375}\text{Sr}_{2.5125}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$	0.25	205.86	278.7	617.94	647.46	855.59
$\text{Ba}_{2.3550}\text{Sr}_{2.3450}\text{Na}_{0.6}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$	0.30	211.06	278.62	619.2	647.35	853.34
$\text{Ba}_{2.5900}\text{Sr}_{2.0100}\text{Na}_{0.8}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$	0.40	217.89	266.05	611.22	641.76	854.32
$\text{Ba}_{2.8250}\text{Sr}_{1.6750}\text{Na}_{1.0}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$	0.50	217.74	251.01	609.68	631.73	853.7
$\text{Ba}_{2.9425}\text{Sr}_{1.5075}\text{Na}_{1.1}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$	0.55	216.33	254.48	603.61	632.52	843.22
$\text{Ba}_{3.2950}\text{Sr}_{1.0050}\text{Na}_{1.4}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$	0.70	218.49	252.08	606.44	633.09	842.97
$\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$	1.00	218.44	251.93	597.15	631.08	844.06

преимущественно заняты ионами бария  $Ba^{2+}$ . Этот факт подтверждает зависимость длин связи  $Sr(Na)-O$  от концентрации натрия: при  $x > 0.5$  длины связи  $Sr(Na)-O$  изменяются слабо, однако при содержании BNN  $x < 0.5$  четырехугольное кислородное окружение претерпевает заметные изменения.

Из концентрационной зависимости частот колебательных мод в спектре комбинационного рассеяния света твердых растворов  $(1-x)Ba_{1.65}Sr_{3.35}Nb_{10}O_{30}-xBa_4Na_2Nb_{10}O_{30}$  следует, что сильно изменяются колебательные моды  $\nu_1, \nu_2, \nu_4$  и  $\nu_5$  при содержании натрия  $x \approx 0.5$  и линейно уменьшается частота колебательной моды  $\nu_3$  с ростом концентрации натрия, что полностью согласуется с данными нейтронной дифракции.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nagata K., Jamamoto J., Igarashi H., Okazaki K. // *Ferroelectrics*. 1982. V. 38. P. 853.
2. Mehdiyeva R., Mammadov A., Huseynov R.E. et al. // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 711. P. 169.
3. Jabarov S.H., Kichanov S.E., Kozlenko D.P. et al. // *Z. Kristallogr. Crystalline Mater.* 2014. V. 229. P. 731.
4. Mehdiyeva R.Z., Mammadov A.I., Jabarov S.H. et al. // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 645. P. 496.
5. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1980. 736 с.
6. Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982. 400 с.
7. Carrio J.G., Mascarenhas Y.P., Yelon W. et al. // *Mater. Res.* 2002. V. 5. P. 57.
8. Glass A.M. // *J. Appl. Phys.* 1969. V. 40. P. 4699.
9. Xu Y., Li Z., Wang H., Chen H. // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 40. P. 11902.
10. Мишук Д.О., Вьюнов О.И. // *Укр. хим. журн.* 2008. Т. 74. С. 23.
11. Oliver J.R., Neurgaonkar R.R., Cross L.E. // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 64. P. 37.
12. Черная Т.С., Максимов Б.А., Верин И.В. и др. // *Кристаллография*. 1997. Т. 42. С. 421.
13. Мехтмеева П.З. Сегнетоэлектрические твердые растворы со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы: Дис. .... канд. физ.-мат. наук. Ростов-на-Дону: НИИ физики РГУ, 1990. 184 с.
14. Neurgaonkar R.R., Oliver J.R., Cory W.K. et al. // *Ferroelectrics*. 1994. V. 160. P. 265.
15. Jin B.M., Ruyan C., Bhalla A.S. // *Ferroelectrics*. 1997. V. 195. P. 73.
16. Doerfler U., Piechatzek R., Woike Th. et al. // *Appl. Phys. B.* 1999. V. 68. P. 843.
17. Волк Т.П., Салобутин В.Ю., Ивлева Л.И. и др. // *ФТТ*. 2000. Т. 42. С. 2066.
18. Belushkin A.V., Bogdzal A.A., Buzdavin A.P. et al. // *Phys. Particles Nucl. Lett.* 2013. V. 10. P. 436.
19. Zloказов V.B., Chernyshev V.V. // *J. Appl. Crystallogr.* 1992. V. 25. P. 1.
20. Rodriguez-Carvajal J. // *Physica B.* 1993. V. 192. P. 55.
21. Burns G., Gress E.A., O'Kane D.F. et al. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1970. V. 28. P. 153.
22. Burns G. // *Appl. Phys. Lett.* 1972. V. 20. P. 230.
23. Shen Z.X., Wang X.B., Tang S.H. et al. // *J. Raman Spectr.* 2000. V. 31. P. 439.
24. Kishanov S.E., Kozlenko D.P., Belozeroва N.M. et al. // *Ferroelectrics*. 2017. V. 520. P. 22.

## Peculiarities of Crystal Structure and Vibration Spectra of Barium-Strontium Niobates $Ba_{1.65}Sr_{3.35}Nb_{10}O_{30}-Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ with the Structure of Tetragonal Tungsten Bronze

S. E. Kichanov, R. Z. Mehdiyeva, N. T. Dang, S. H. Jabarov, D. P. Kozlenko, L. S. Dubrovinsky, A. I. Mammadov, E. V. Lukin, A. V. Kurnosov, B. N. Savenko

The crystal structure and vibration spectra of barium-strontium niobates  $Ba_{1.65}Sr_{3.35}Nb_{10}O_{30}-Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$  are investigated by neutron diffraction and Raman spectroscopy in a concentration range  $x = 0-1$  with steps of 0.1 and 0.05. All compounds under study have a structure of the tetragonal tungsten bronze type with the space group of symmetry  $P4mm$ . Concentration dependences of the crystal cell parameters, interatomic bonds, and vibration modes for a number of solid solutions of the  $(1-x)Ba_{1.65}Sr_{3.35}Nb_{10}O_{30}-xBa_4Na_2Nb_{10}O_{30}$  system are obtained. On concentration dependences at  $x \sim 0.5$ , anomalies in the behavior of crystal parameters and vibration modes are observed. This may be due to a change in the nature of occupation of vacancies in various crystallographic positions of the tetragonal structure by sodium.

**Keywords:** neutron diffraction, Raman spectroscopy, tetragonal tungsten bronze.