

На правах рукописи

ГУСЕВА ОЛЬГА СЕРГЕЕВНА

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ
НИОБАТА БАРИЯ – КАЛЬЦИЯ**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет».

Научный руководитель доктор физико-математических наук,
профессор **Малышкина Ольга Витальевна**

Официальные оппоненты: **Политова Екатерина Дмитриевна**,
доктор физико-математических наук,
профессор, ФГБУН «Федеральный
исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии
наук», главный научный сотрудник
Лаборатории функциональных нанокон-
позитов

Малышкина Инна Александровна,
кандидат физико-математических наук,
доцент, ФГБОУ ВО «Московский
государственный университет имени
М.В. Ломоносова», старший научный
сотрудник кафедры физики полимеров и
кристаллов

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное уч-
реждение науки «Федеральный исследова-
тельский центр Южный научный центр Рос-
сийской академии наук»

Защита состоится 22 декабря 2023 г. в 14-00 на заседании диссертацион-
ного совета 24.2.411.03 при Тверском государственном университете по
адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ТвГУ по адре-
су: 170100, г. Тверь, ул. Трехсвятская, д. 16/31 и в сети Интернет на сайте
Тверского государственного университета <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан « ___ » _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Е.В. Барабанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. В последние десятилетия были предприняты значительные усилия по исследованию бессвинцовых керамических материалов на основе ниобата калия-натрия (**KNN**) [1–3], и других ниобатов щелочных и щелочноземельных металлов со структурой типа перовскита [4, 5]. В улучшении свойств данных материалов имеется значительный прогресс, тем не менее, одним из основных недостатков этих систем является их температурные ограничения, особенно в материалах с высокими эксплуатационными характеристиками. Модифицированные материалы на основе KNN демонстрируют полиморфный фазовый переход между орторомбической и тетрагональной структурой от 200 °С до комнатной температуры. С другой стороны, в последнее время все большее внимание привлекают соединения тетрагональной вольфрамовой бронзы (**ТТВ**) из-за гибкости их состава [6, 7], что дает большие возможности в изменении структуры и улучшению пьезоэлектрических и пироэлектрических свойств. Наиболее исследуемой является керамика на основе ниобата бария – стронция (**SBN**). Увеличение концентрации стронция усиливает сегнетоэлектрические свойства в этой керамике, но и приводит к существенному уменьшению температуры Кюри данного материала, что затрудняет практическое использование керамики SBN [7, 8]. В тоже время общая формула для материалов со структурой ТТВ, имеющая вид $A_1A_2A_4C_4B_{10}O_{30}$, дает широкие возможности для получения различных модификаций твердых растворов на их основе [9]. Поскольку основным недостатком для практического применения керамики SBN является ее низкая температура фазового перехода (менее 100 °С), представляет интерес замена ионов стронция в структуре ТТВ другими ионами. Известно, что у монокристаллических твердых растворов, замена стронция кальцием (материал ниобат бария–кальция – **CBN**) значительно повышает температуру фазового перехода [10, 11], что определяет потенциальную возможность их практического применения.

Поскольку для улучшения пьезоэлектрических свойств керамики цирконата-титаната свинца (ЦТС) и ориентации их на применение в конкретных преобразователях в состав ЦТС вводят различные модифицирующие добавки, то, следовательно, и свойства других, в частности не содержащих свинец пьезокерамических материалов, должны зависеть от введения модификаторов. Все перечисленное выше определяет актуальность исследований диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств керамики твердых растворов на основе ниобата бария – кальция.

Цель работы: получение и исследование образцов бессвинцовых керамических твердых растворов на основе ниобата бария–кальция.

В соответствии с целью были поставлены следующие **задачи**.

1. Изготовить образцы керамики $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (CBN) с различным x : 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 и 0.9;

2. Определить оптимальную температуру спекания образцов;
3. Исследовать структуру и диэлектрические свойства керамики CBN в зависимости от соотношения Ca/Ba и выбрать значения x для получения образцов с сегнетоэлектрическими свойствами;
4. Изготовить образцы керамики твердых растворов на основе $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с выбранным значением x , модифицированной SrTiO_3 , KTaO_3 или LiTaO_3 (5 массовых %).
5. Изучить влияние модифицирующих добавок на диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства керамики CBN.

Научная новизна. В ходе исследований, впервые

1. проведены сравнительные исследования структуры и диэлектрических свойств образцов $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, в зависимости от соотношения Ca/Ba;
2. получены трехкомпонентные твердые растворы на основе керамики $\text{Ca}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN30) с добавлением 5 массовых % SrTiO_3 , KTaO_3 или LiTaO_3 и проведены систематические исследования влияния модификаторов на диэлектрические свойства и проводимость.
3. установлено, что введение модифицирующих добавок в состав керамики твердого раствора CBN30
 - не изменяет ее кристаллическую структуру, все ионы примеси локализуются на соответствующих местах структуры типа ТТВ: катионы Ti и Ta занимают позиции Nb внутри кислородных октаэдров, а Sr, K, Li замещают позиции катионов Ca и Ba (т.е. 4-х и 5-ти угольные каналы) структуры CBN30. В связи с малым радиусом иона лития, возможна его локализация в 3-х угольных каналах структуры ТТВ;
 - увеличивает величину переключаемой поляризации;
4. показано, что отжиг образцов твердых растворов на основе керамики CBN30 при температуре параэлектрической фазы приводит к изменению механизма дисперсии диэлектрической проницаемости в области высоких частот с дисперсии резонансного типа (у образцов сразу после спекания) на релаксационную дисперсию (у отожженных образцов);
5. выявлено, что комплексная проводимость в исследуемых керамиках твердых растворов на основе CBN30, характеризуется не только механизмом прыжковой проводимости в области низких частот (до 10^4 Гц) и большими диэлектрическими потерями на высоких частотах, но и допускает существование суперионного механизма проводимости.

Теоретическая и практическая значимость выполненной работы состоит в получении для керамики ниобата бария–кальция новой информации о влиянии модифицирующих добавок SrTiO_3 , KTaO_3 или LiTaO_3 в количестве 5 массовых % на дисперсию комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости, а также процессы переключения керамики твердого раствора CBN30. Определение взаимосвязи этих процессов с отжигом образцов твердых растворов на основе CBN30 при температуре

параэлектрической фазы позволяет определить не только роль модификаторов в формировании сегнетоэлектрических свойств керамики на основе CBN30, но и условия стабилизации диэлектрических параметров, необходимых для практического применения.

Методология и методы исследования. В работе использовались современные методы исследования и анализа экспериментальных результатов: диэлектрическая спектроскопия, растровая электронная микроскопия, осциллографический метод исследования петель диэлектрического гистерезиса.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Введение в твердый раствор CBN30 модификаторов SrTiO₃, KTaO₃ или LiTaO₃ в количестве 5 массовых %, приводит к увеличению переключаемой поляризации за счет увеличения дипольного момента элементарной ячейки при внедрении в неё ионов модифицирующих добавок.
2. Аномалии на температурных зависимостях параметров петель диэлектрического гистерезиса и действительной части комплексной проводимости керамики модифицированных твердых растворов на основе CBN30, проявляющиеся в температурном интервале 205 – 220 °С не смотря на то, что температура максимума диэлектрической проницаемости керамики твердого раствора CBN30 составляет ~ 260 – 270 °С, обусловлены температурой Кюри монокристалла CBN30 (217 °С).
3. Присутствие суперионного механизма электропроводности у керамики модифицированных твердых растворов на основе CBN30, определяется как наличием 4-х, 5-ти и 3-х угольных каналов в структуре ТТВ, так и малым радиусом иона Li, который, может занимать вакантные позиции в треугольных каналах структуры ТТВ. Последнее приводит к существенному отличию дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости состава CBN30 + 5% LiTaO₃, от составов CBN30, CBN30 + 5% SrTiO₃ и CBN30 + 5% KTaO₃.

Достоверность результатов диссертации обеспечивается корректной постановкой исследовательских задач; применением современных методов регистрации и обработки экспериментальных результатов; соответствием полученных в эксперименте результатов известным теоретическим моделям.

Апробация результатов. Результаты диссертации докладывались на следующих конференциях: XXII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXII), август 2021 г., Екатеринбург; Международном семинаре «Фазовые переходы и неоднородные состояния в оксидах» International Workshop PTISO22, июль 2022 г., г. Казань; XV Международная конференция по релаксационным явлениям в твердых телах (RPS-XXV), сентябрь 2022 г., г. Воронеж; XXIII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXIII), октябрь 2023, г. Тверь.

Основное содержание работы опубликовано в 4 статьях в журналах, индексируемых в RSCI и Международных базах данных.

Личный вклад автора. Настоящая работа выполнялась в лаборатории твердотельной электроники Тверского государственного университета и на кафедре наноэлектроники РТУ МИРЭА. Диссертантом совместно с научным руководителем проводились выбор темы, планирование работы, постановка задач и обсуждение полученных результатов. Автором лично выполнены все представленные в работе эксперименты, проведены расчеты и анализ полученных результатов. В обсуждениях анализа результатов по комплексной проводимости принимала участие Малышева Н.Е.. Исследования структуры на растровом электронном микроскопе проводились в ЦКП ТвГУ при участии А.И. Ивановой. Проведение рентгеноструктурного анализа и интерпретация полученных рентгенограмм были проведены на базе НИ физики ЮФУ при участии Куприной Ю.А. и Рудской А.Г. Работа выполнена в рамках выполнения Государственного задания для университетов №FSFZ-2023-0005 Министерства науки и высшего образования РФ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 138 страниц основного текста, 80 рисунков, 6 таблиц, список литературы из 148 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, определена цель исследований, поставлены задачи работы. Показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, публикациях по теме диссертации, личном вкладе автора, структуре и объеме работы.

Первая глава посвящена обзору литературы. Рассмотрены общие сведения о структуре тетрагональных вольфрамовых бронз (ТТВ). Особое внимание уделено монокристаллам со структурой ТТВ – ниобату бария–стронция (SBN) и ниобату бария-кальция (CBN). Приводятся имеющиеся в литературе данные о керамиках на основе материалов со структурой ТТВ. Подробно рассмотрены теоретические подходы к анализу дисперсии диэлектрического отклика.

Во второй главе рассмотрено получение пьезоэлектрической керамики. Отмечены особенности твердофазного синтеза ниобатов щелочных и щелочноземельных металлов с использованием соответствующих карбонатов. Представлены исследования структуры и тестовые измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости.

В работе твердофазный синтез основных составов BaNb_2O_6 и CaNb_2O_6 для получения керамики ниобата бария – кальция (CBN) осуще-

ствлялся при температурах 1300 и 700°C соответственно. Модифицирующей добавки SrTiO₃ – при температуре 1100°C, KTaO₃ и LiTaO₃ – при температуре 700°C. Смешивание порошков шихты в определенных пропорциях происходило перед прессованием образцов. Изготовление образцов керамики твердого раствора Ca_xVa_{1-x}Nb₂O₆ (CBN) на первом этапе исследований осуществлялось в различных процентных соотношениях бария и кальция (с $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ и 0.9). Образцы прессовались в форме таблеток диаметром 10.4 мм и толщиной 1 – 1,5 мм под давлением 600 атмосфер. Первая партия спекалась при температуре 1100°C в течение 4 часов.

Исследования структуры (рис. 1), проведенные на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL 6510LV показали, что температуры 1100°C не достаточно для формирования структуры зерен, типичной для пьезоэлектрических керамик, поскольку у образцов, спеченных при этой температуре, присутствует большой процент агломератов «сырой» заготовки, что свидетельствует о том, что процесс рекристаллизации зерен находился в начальной стадии.

В связи с этим, вторая партия образцов керамики CBN спекалась при температуре 1250°C. У этих образцов (рис. 2), уже наблюдалась структура из плотно прилегающих друг к другу зерен без видимых пустот, характерная для сегнетоэлектрических керамик. Среди зерен, лежащих в плоскости образца, встречаются зерна с достаточно вытянутой формой. Такая форма не является обычной для пьезоэлектрических керамик, но соответствует габитусу монокристаллов ниобата бария–кальция и ниобата бария–стронция [10].

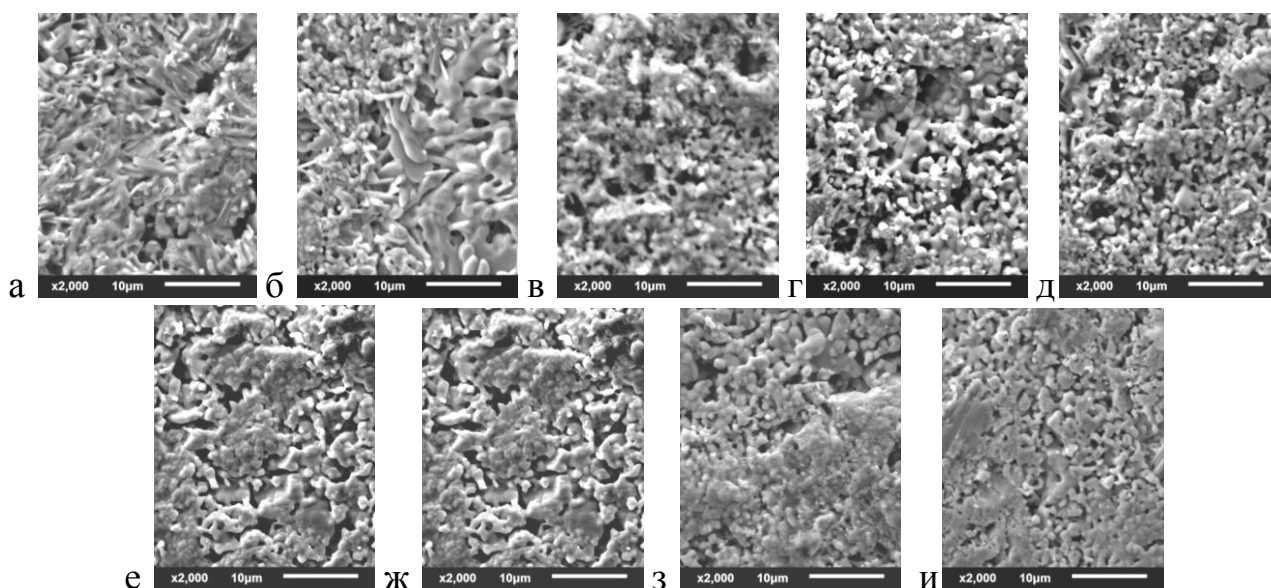


Рис. 1. РЭМ изображения поверхности образцов керамики CBN с $x = 0,9$ (а); 0,8 (б); 0,7 (в); 0,6 (г); 0,5 (д); 0,4 (е); 0,3 (ж); 0,2 (з) и 0,1 (и), спеченных при 1100°C. Масштабная метка 10 мкм

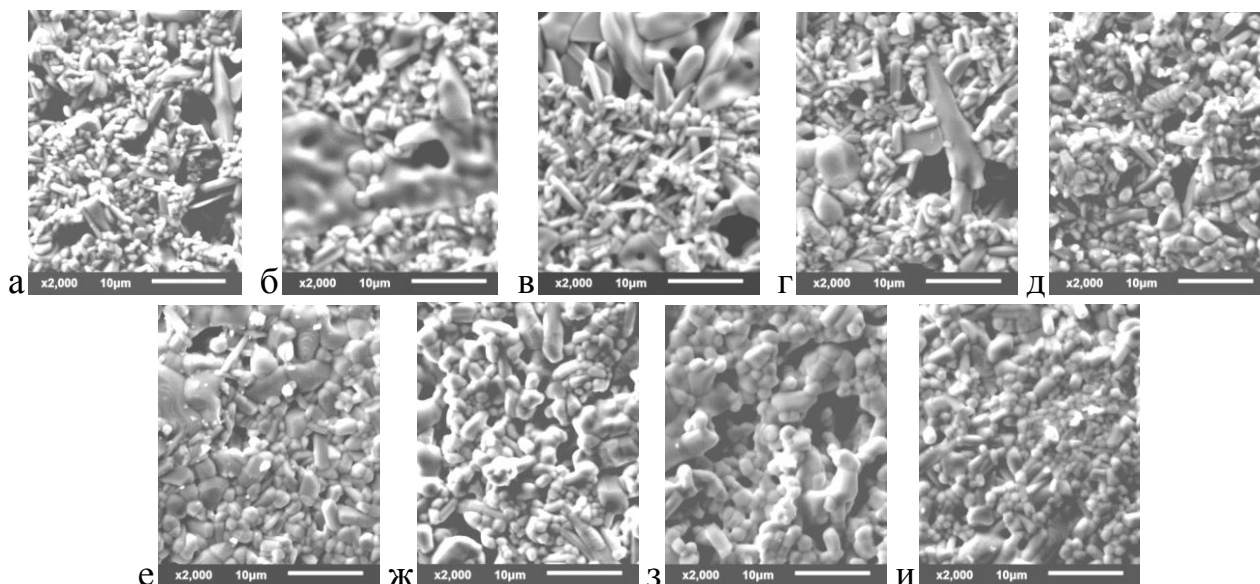


Рис. 2. РЭМ изображения поверхности образцов керамики CBN с $x = 0,9$ (а); $0,8$ (б); $0,7$ (в); $0,6$ (г); $0,5$ (д); $0,4$ (е); $0,3$ (ж); $0,2$ (з) и $0,1$ (и), спеченных при 1250°C . Масштабная метка $10\ \mu\text{м}$

Максимум на температурной зависимости диэлектрической проницаемости образцов CBN спеченных при температуре 1250°C , который можно отождествить с температурой Кюри, имеют образцы с x от $0,1$ до $0,5$. Причем наибольшее изменение диэлектрической проницаемости при температуре фазового перехода наблюдается у образца $\text{Ca}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN30). Этот результат коррелирует с тем, что согласно [12] монокристаллы CBN существуют в кристаллической фазе только в достаточно узком интервале $0,2 < x < 0,4$.

Необходимо отметить, что максимальную плотность $4,5\ \text{г/см}^3$ из всех исследуемых составов также имеют образцы CBN30, спеченные при 1250°C . В пользу состава CBN30 говорят и исследования элементного состава образцов, спеченных при 1250°C , проведенные в аналитическом комплексе РЭМ, оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Oxford INCA. Так у образцов с содержанием кальция $0,5$ и более, барий наблюдается не во всех зернах, тогда как кальций, даже при $x = 0,1$, входит равномерно по всему образцу. Таким образом, именно состав CBN30 был выбран для более детальных исследований диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств.

Сравнительные исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости образцов CBN30

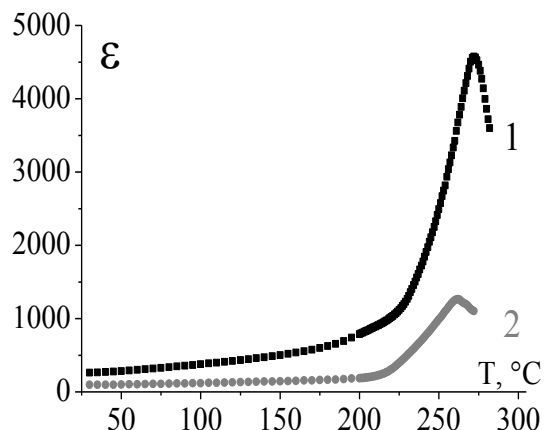


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов CBN с $x=0,3$, спеченных при 1250 (кривая 1) и 1100 (кривая 2) $^{\circ}\text{C}$

(рис.3), спеченных при 1100°C и 1250°C, показали, что во втором случае образцы CBN30 имеют диэлектрические характеристики, наиболее приближенные к диэлектрическим свойствам сегнетоэлектрических материалов. Это подтвердило вывод, сделанный на основе исследований структуры зерен, что температуры спекания 1100 °C не достаточно для получения образцов керамики CBN с сегнетоэлектрическими свойствами.

Поскольку, не смотря на то, что образцы, спеченные при 1250 °C, имеют структуру из плотно прилегающих друг к другу зерен, у них еще остаются области с «рыхлой» структурой, поэтому спекание образцов твердых растворов на основе CBN30 осуществлялось при температуре 1300 °C. В качестве модификаторов использовались SrTiO₃, KTaO₃ или LiTaO₃ в количестве 5 массовых %. При выборе модифицирующих добавок мы руководствовались следующим. Большинство промышленных составов ЦТС содержат от 3 до 5 % SrTiO₃. Литий благодаря малому ионному радиусу, один из немногих металлов, ионы которого могут занимать вакантные треугольные позиции в структуре ТТВ [8]. Существует информация о возможности замены ионов бария ионами калия [9]. Катионы ниобия, тантала и титана взаимозаменяемы в структуре ТТВ [7]. Таким образом, представляло интерес проверить влияние добавок SrTiO₃, KTaO₃ или LiTaO₃ на сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства керамики CBN30.

Как и керамика чистого CBN30, модифицированные твердые растворы на основе CBN30 имеют достаточно сильно вытянутую форму зерен (рис. 4). Исследование элементного состава показало, что модификаторы входят в образцы равномерно по объему.

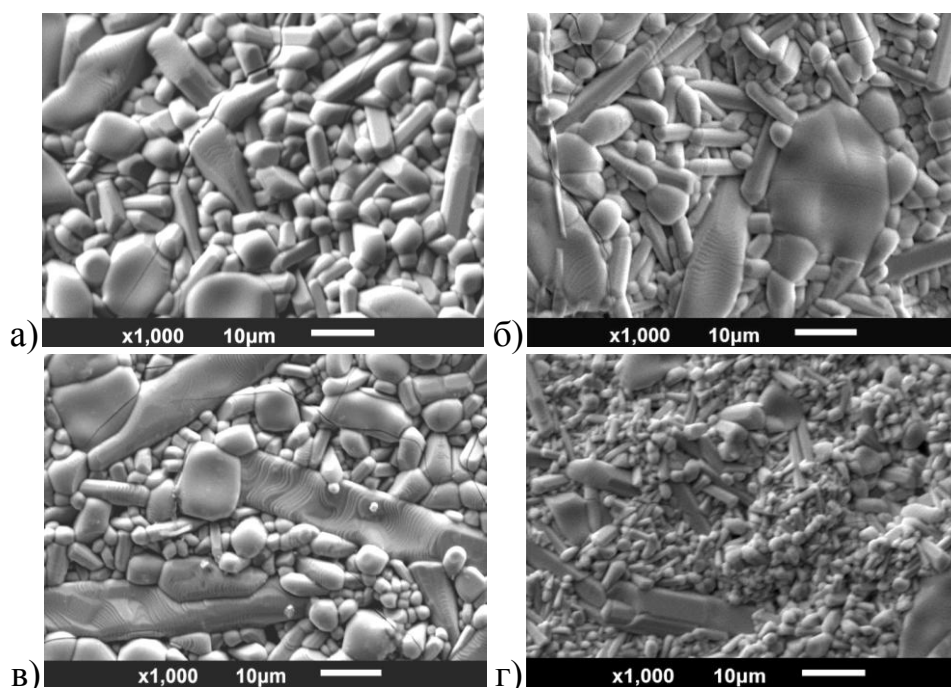


Рис. 4. РЭМ изображения структуры зерен образцов керамики CBN30 (а), CBN30 + 5% SrTiO₃ (б), CBN30 + 5% KTaO₃ (в) и CBN30 + 5% LiTaO₃ (г).

Для выявления структурной однородности / неоднородности изготовленных образцов были проведены рентгеноструктурные исследования. Измерения проводились на рентгеновском дифрактометре Ultima IV Rigaku, CuK_α излучение, $5 \leq 2\theta \leq 100^\circ$. Константы решетки (таблица 1) для всех образцов определялись с помощью метода полнопрофильного анализа Ритвельда (параметры элементарных ячеек с точностью $0,004 \text{ \AA}$, объемы с точностью $0,02 \text{ \AA}^3$). Введение в состав LiTaO_3 приводит к незначительному уменьшению параметров и объема ячейки CBN30, в то время как добавление SrTiO_3 приводит к их увеличению, а KTaO_3 к незначительному увеличению параметра c .

При уточнении структуры в программе FullProf для каждого образца создавалась модель, учитывающая его состав. Катионы модификаторов размещали в разрешенных данной группой симметрии позициях и следили за распределением интенсивностей и степенью сходимости экспериментальной и теоретической рентгенограмм. Все ионы примеси «вписались» в соответствующие места структуры ТТВ (рис. 5). Так, катионы Ti и Ta занимают позиции Nb внутри кислородных октаэдров, а Sr, K, Li, являясь катионами типа A1 и A2 структуры ТТВ, замещают позиции катионов Ca и Ba (т.е. 4-х и 5-ти угольные каналы) в структуре CBN30. В тоже время, в связи с малым радиусом иона лития, нельзя исключить его локализацию в 3-х угольных каналах структуры ТТВ.

Результаты рентгенографических исследований, проведенные на двух партиях образцов, были полностью идентичные. Они подтвердили отсутствие примесных фаз, следовательно, образцы имеют однофазную структуру.

Таблица 1. Параметры решетки и объем элементарных ячеек образцов модифицированной керамики CBN30.

Образец	$c, \text{ \AA}$	$a=b, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$
$\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6 + 5\% \text{ LiTaO}_3$	3.946	12.435	610.17
$\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$	3.953	12.439	611.64
$\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6 + 5\% \text{ KTaO}_3$	3.969	12.440	612.82
$\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6 + 5\% \text{ SrTiO}_3$	3.993	12.448	618.73

Третья глава посвящена исследованию дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости и процессов переключения в образцах чистой керамики CBN30 и керамики CBN30, модифицированной SrTiO_3 , KTaO_3 или LiTaO_3 (5 массовых %) в температурном интервале от комнатной, до 300°C (температура Кюри монокристалла CBN30 $\sim 217^\circ\text{C}$ [11]).

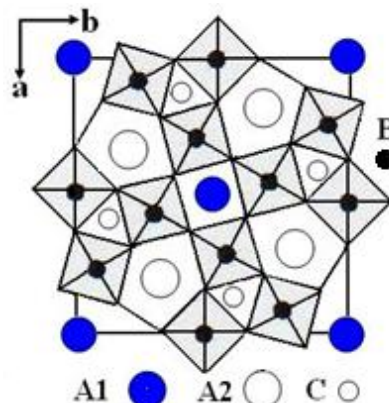


Рис. 5. Проекция структуры ТТВ (общая формула $\text{A1}_2\text{A2}_4\text{C}_4\text{V}_{10}\text{O}_{30}$) на ось (001) [13]

В этой же главе кратко описаны используемые в работе современные экспериментальные методики по исследованию диэлектрических свойств – метод диэлектрической спектроскопии и метод макроскопического исследования петель диэлектрического гистерезиса – метод Сойера-Гауера. Диэлектрические спектры снимались с использованием фазочувствительного измерителя иммитанса Вектор-175 в частотном диапазоне от 0,01 Гц до 20 МГц. При измерениях в режиме непрерывного нагрева образца со скоростью не более 1 градуса в минуту Вектор-175 позволяет записывать диэлектрические спектры в диапазоне 1 Гц – 30 МГц за время, не превышающее нагрев образца на один градус. Поскольку измерения проводились в температурном интервале до 300°C, точность в 1 градус является достаточно высокой. Вектор-175 имеет интерфейс выхода на компьютер и возможность записывать в текстовый файл следующий набор параметров: *частота, добротность, тангенс угла диэлектрических потерь, импеданс, фаза, индуктивность, ёмкость, активное сопротивление.*

Для исключения вклада в диэлектрический отклик пьезорезонанса, все измерения проводились на неполяризованных образцах.

Исследования дисперсии диэлектрической проницаемости показали, что при температурах 240°C и ниже, на частотах до 10 Гц у всех исследуемых образцов наблюдается сильный разброс значений диэлектрической проницаемости (рис. 6), свойственный пьезоэлектрическим керамикам на низких частотах. Исключение составляет состав CBN30 + 5% SrTiO₃, у которого такие колебания исчезают уже при температуре ~210°C. Подобное поведение диэлектрической проницаемости керамик на низких частотах обычно связывают с миграцией свободных зарядов по границам зерен, что приводит к значительным диэлектрическим потерям. Действительно, значения тангенса угла диэлектрических потерь в этом частотном диапазоне на порядок больше, чем в частотном диапазоне 10 Гц – 5 МГц.

Обращает на себя внимание присутствие на частотных зависимостях диэлектрической проницаемости отклика типа «резонанс – антирезонанс» в частотном диапазоне 1 – 30 МГц (рис. 6) у керамик всех составов, кроме CBN30 + 5% LiTaO₃. Это, согласно [14, 15], свидетельствует о наличии инерционных эффектов в диэлектрическом отклике и характеризуется прыжковым механизмом электронного переноса. Повторные (т.е. на этих же образцах, после нагрева и выдержки при температуре ~ 300°C, соответствующей температуре параэлектрической фазы) температурные измерения дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости привели к исчезновению резонансного отклика на высоких частотах (рис. 6). Частотному диапазону спада диэлектрической проницаемости соответствует наличие максимума на частотных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь, что, согласно [14, 15], свидетельствует о присутствии в материале релаксационных процессов поляризации. Следовательно, отжиг об-

разцов в параэлектрической фазе привел к изменению характера дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости на высоких частотах с дисперсии резонансного типа на релаксационную дисперсию.

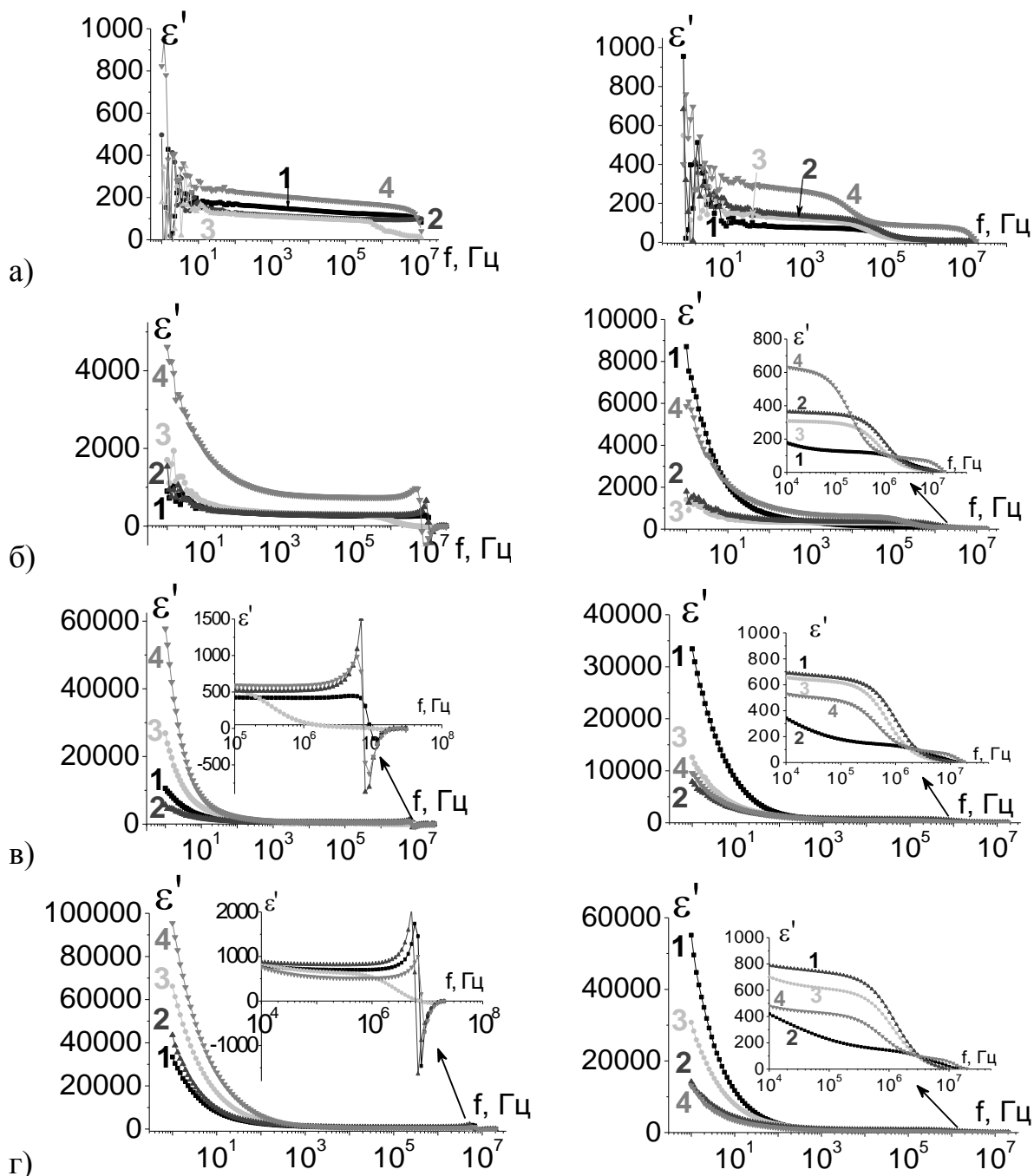


Рис. 6. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости при первичном (слева) и повторном (после отжига при 300°C) нагреве керамики CBN30 чистого (кривая 1) и модифицированного 5% KTaO_3 (кривая 2), LiTaO_3 (кривая 3), SrTiO_3 (кривая 4). Температура измерения 27 (а), 215 (б), 250 (в) и 272 °С (г).

Для более детального анализа релаксационных процессов, происходящих в керамических образцах твердых растворов на основе CBN30, было проведено построение с использованием математического аппарата и анализ диаграмм дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости и расчет наиболее вероятных времен релаксации.

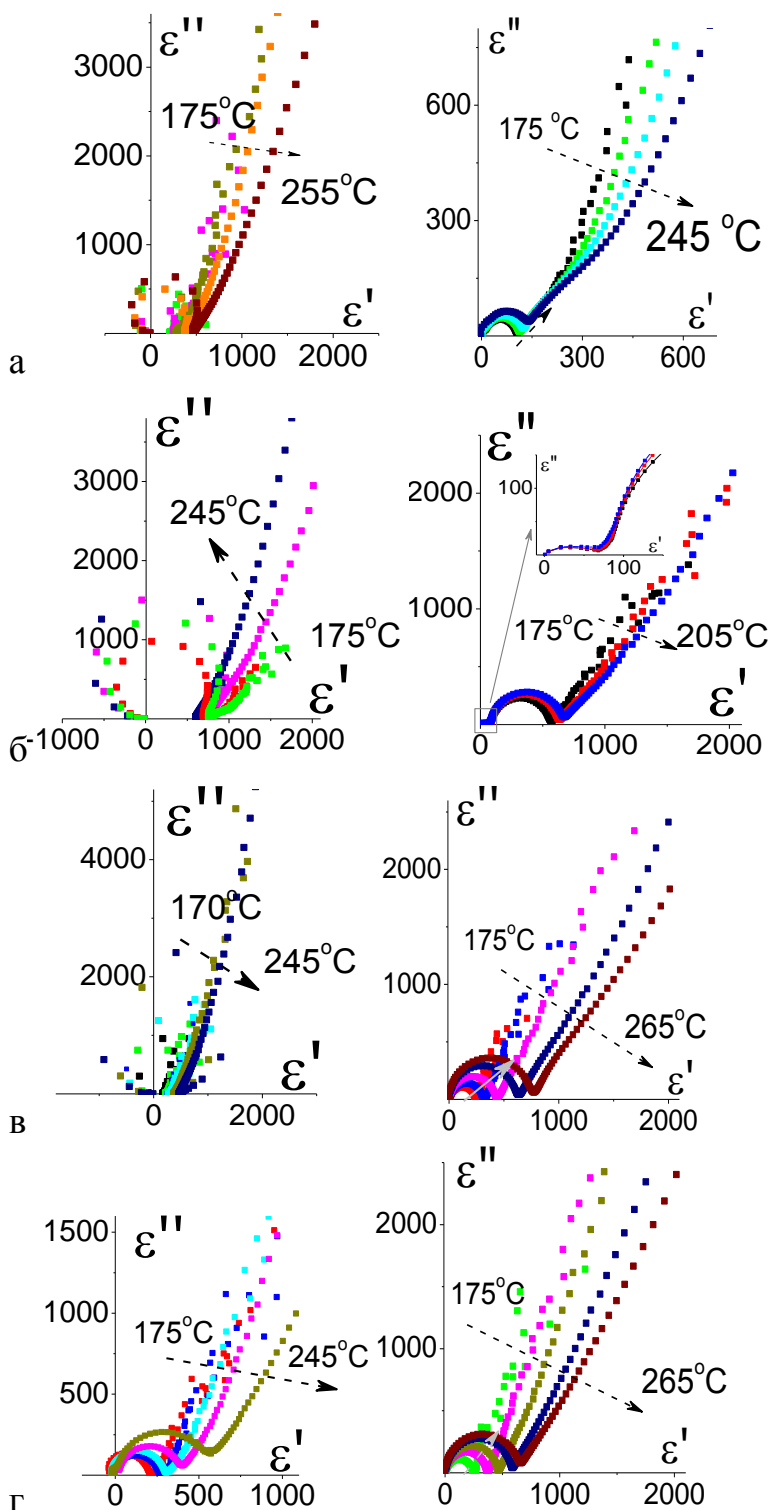


Рис. 7. Диаграммы $\epsilon''(\epsilon')$ при первичном (слева) и повторном (после отжига при 300°C) (справа) нагреве керамики CBN30 чистого (а) и модифицированного 5% SrTiO_3 (б), KTaO_3 (в), LiTaO_3 (г).

Расчет наиболее вероятного времени релаксации для всех типов дисперсии (релаксационной, резонансной и линейной) проводился по формуле $1/\tau = \omega = 2\pi f$. Частота для расчета наиболее вероятного времени релакса-

Как и следовало ожидать, в высокочастотной области вид зависимостей $\epsilon''(\epsilon')$ полученных на основании измерений отожженных образцов и в процесс первичного нагрева принципиально различен (рис. 7). При первичном нагреве диаграммы дисперсии имеют вид окружностей, что, согласно [14, 15], характерно для дисперсии резонансного типа. Вид диаграмм дисперсии у образцов керамики на основе CBN30, отожженных в параэлектрической фазе, представляет собой «классическую» дугу окружности, свидетельствующую о присутствии в образцах релаксационных процессов, описываемых теорией Дебая.

В низкочастотной области имеет место линейная дисперсия. Анализ линейной дисперсии проводился с использованием эмпирического расчетного приема [16] по диаграммам дисперсии комплексного электрического модуля $\beta''(\beta')$ (рис. 8), расчет которого производился по формуле $\beta^* = 1/\epsilon^*$. На линейную дисперсию, отжиг влияния не оказал.

ции, в случае релаксационной (Дебаевской) дисперсии и линейной дисперсии находилась по верхней точке дуги (рис. 9а). Для точного определения наиболее вероятного времени релаксации, использовалось графическое решение, с использованием диаграмм дисперсии (рис.9б) и формулы:

$$(\omega\tau_\varepsilon)^{1-\lambda} = \frac{\sqrt{(\varepsilon(0) - \varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2}}{\sqrt{(\varepsilon' - \varepsilon(\infty))^2 + (\varepsilon'')^2}}, \quad \text{где}$$

$\lambda = 2\psi / \pi$ – ширина спектра времен релаксации, ψ – угол раствора диаграммы, $\varepsilon(0)$ – статическая диэлектрическая проницаемость ($\omega = 0$), а $\varepsilon(\infty)$ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость ($\omega \rightarrow \infty$).

В случае резонансной дисперсии частота, по которой рассчитывается наиболее вероятное время релаксации, согласно [15], находится по точке пересечения окружности с осью ОУ (рис.9в). Для её точного определения, в данном случае, использовались частотные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости (рис. 9г).

Несмотря на индивидуальные особенности дисперсионных зависимостей диэлектрической проницаемости и значений наиболее вероятного времени релаксации τ_ε , его порядок для всех составов твердых растворов на основе СВN30, как до, так и после отжига в параэлектрической фазе, составляет $10^{-8} - 10^{-7}$ с. Это, согласно [14] соответствует тепловому ионному механизму поляризации. Наиболее вероятное время релаксации для низкочастотных релаксационных процессов (τ_β) зависит от температуры (рис. 10). Его порядок составляет от 10^{-2} секунды на температурах до 220 °С, до 10^{-5} секунд при более высоких температурах, что соответствует миграционной (объемно-зарядовой) поляризации. В координатах Аррениуса (рис. 10) на графиках температурной зависимости наиболее вероятного времени релаксации в низкочастотной области четко прослеживаются прямолинейные участки (в интервале температур до ~ 283 °С), что позволило провести расчет энергии активации дан-

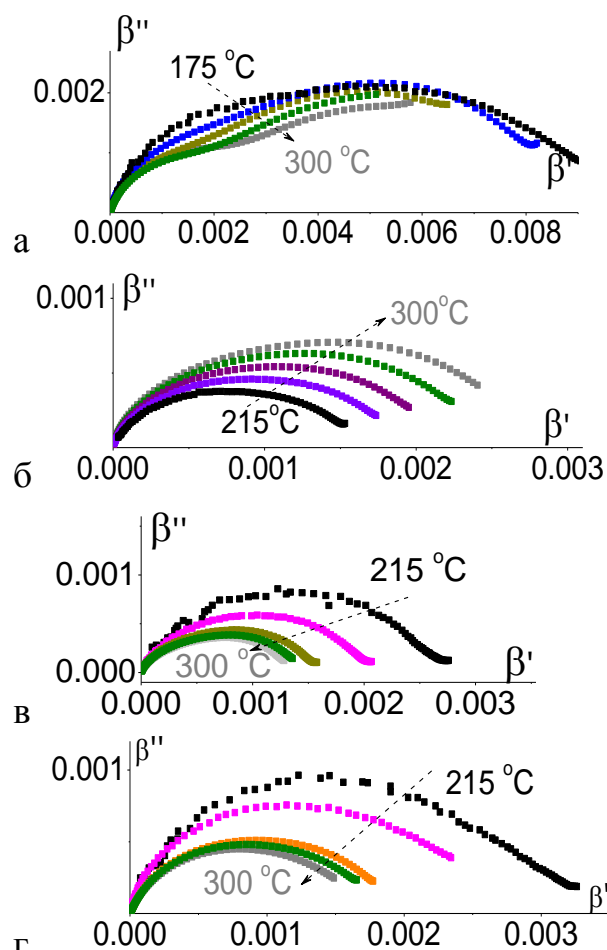


Рис. 8. Диаграммы $\beta''(\beta')$ образцов керамики СВN30 чистого (а) и модифицированного 5% SrTiO₃ (б), KTaO₃ (в), LiTaO₃ (г). Пунктирной стрелкой показано направление трансформации диаграмм дисперсии при увеличении температуры образца

ного релаксационного процесса. Обращает на себя внимание, что, при повторном нагреве, у состава CBN30 + 5% LiTaO₃ можно выделить две прямые с разным углом наклона (рис.10 (кривая 3)). Следовательно, у него

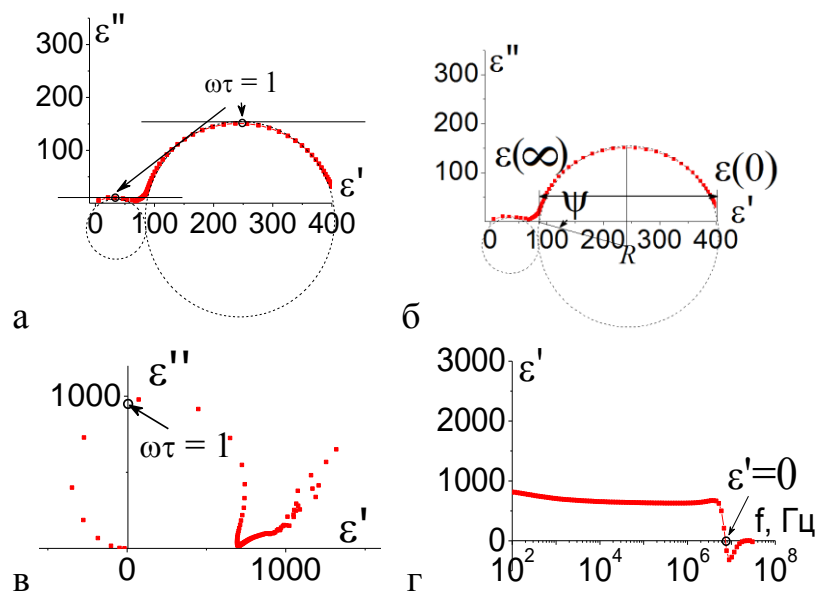


Рис. 9. Графики алгоритмов расчета времени релаксации для резонансной дисперсии (а, б) и релаксационного типа дисперсии (в, г)

имеют место два релаксационных процесса. Причем значение энергии активации при более низких температурах (до 225 °С) почти на порядок меньше (см. табл. 2). Меньшее значение энергии активации при низких температурах, означает присутствие в образце релаксационных процессов, «выключающихся» на высоких температурах. Поскольку дополнительные релаксационные процессы имеют место только у состава с Li, естественно предположить, что они обусловлены малым ионным радиусом Li, т.е. его возможностью занимать вакантные позиции в треугольных каналах структуры ТТВ. По всей видимости, эти процессы обусловлены «перескоками» иона Li по вакантным позициям под воздействием переменного электрического поля, т.е. наличием суперионной проводимости.

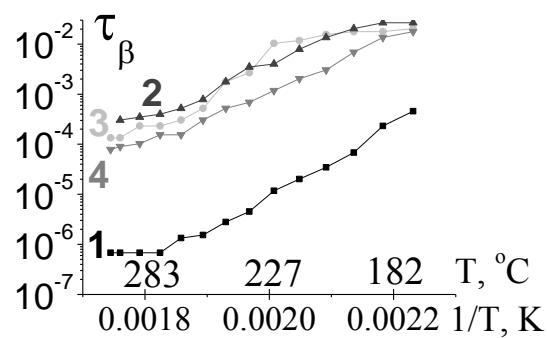


Рис. 10. Зависимости τ_{β} от обратной температуры в координатах Аррениуса для керамик CBN30 чистого (кривая 1) и модифицированного KTaO₃ (кривая 2), LiTaO₃ (кривая 3), SrTiO₃ (кривая 4).

Таблица 2. Энергия активации в низкочастотном поле керамики твердых растворов на основе CBN30.

образец	E_a , эВ	
	$T < 225^{\circ}\text{C}$	$235^{\circ}\text{C} < T$
CBN30	1,4	
CBN30 + 5% KTaO ₃	1,1	
CBN30 + 5% LiTaO ₃	0,3	1,8
CBN30 + 5% SrTiO ₃	1,0	

Значение диэлектрической проницаемости в максимуме на температурных зависимостях сильно зависит от частоты измерения (рис. 11), уменьшаясь с ростом частоты. В тоже время, зависимость положения максимума от частоты измерительного электрического поля для всех составов кроме $\text{CBN30} + 5\% \text{SrTiO}_3$ не наблюдалась, что свидетельствует об отсутствии у керамических твердых растворов на основе CBN30 релаксорных свойств. Для $\text{CBN30} + 5\% \text{SrTiO}_3$ наблюдается ярко выраженная зависимость положения максимума от частоты измерительного поля (рис. 11г) на частотах выше 1 кГц , что свидетельствует о существовании у этого состава релаксорных свойств, которыми обладает монокристалл SBN . Необходимо отметить, что температура максимума диэлектрической проницаемости керамического CBN30 на 60 градусов выше, чем у монокристалла [11], для которого она составляет 217°C , что по всей видимости связано с механическими напряжениями по границам зерен.

Для составов $\text{CBN30} + 5\% \text{KTaO}_3$ и $\text{CBN30} + 5\% \text{LiTaO}_3$ максимум на температурной зависимости диэлектрической проницаемости существует при этой же температуре, тогда как у состава $\text{CBN30} + 5\% \text{SrTiO}_3$ температура сегнетоэлектрического максимум составляет 200°C .

Исследование процессов переключения осуществлялось осциллографическим методом изучения петель диэлектрического гистерезиса по стандартной схеме Сойера-Тауэра. Для температурных исследований петель диэлектрического гистерезиса была

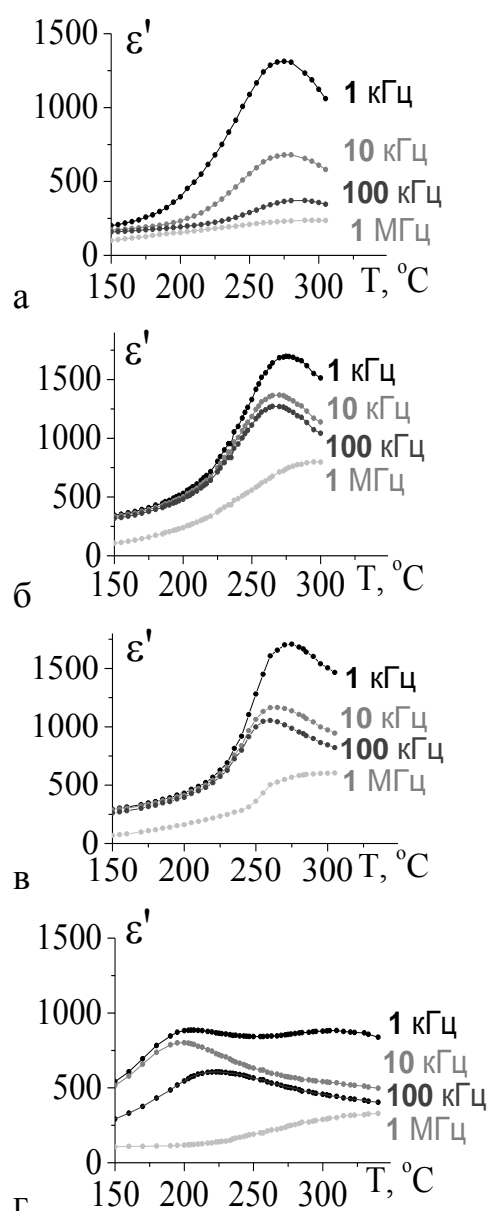


Рис. 11. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости при повторном (после отжига при 300°C) нагреве керамики CBN30 чистого (а) и модифицированного $5\% \text{KTaO}_3$ (б), $5\% \text{LiTaO}_3$ (в), $5\% \text{SrTiO}_3$ (г).

выбрана частота 300 Гц , поскольку на этой частоте наблюдалось раскрытие петель диэлектрического гистерезиса при комнатной температуре для всех исследуемых составов. В результате во время нагрева был зафиксирован процесс формовки петли. Выше температуры 205°C у всех составов начиналось «округлении» петли диэлектрического гистерезиса (рис. 12), что может быть связано с резким

ростом диэлектрических потерь в образцах. Это подтверждают графики температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для частоты 300 Гц (рис.13 а).

Обнаружено несколько принципиальных различий между керамикой и монокристаллом CBN30 в температурных зависимостях переключаемой поляризации и коэрцитивного поля. Если у керамики в процессе формовки петли, сопровождающейся увеличением переключаемой поляризации (рис.13б), наблюдался рост коэрцитивного поля (рис.13в), то у монокристалла CBN30 рост переключаемой поляризации в процессе нагрева сопровождался резким уменьшением коэрцитивного поля [11]. Величина переключаемой поляризации при комнатной температуре керамики CBN30 ($0,001 \text{ Кл/м}^2$) значительно меньше, чем у монокристалла ($0,015 \text{ Кл/м}^2$ [11]).

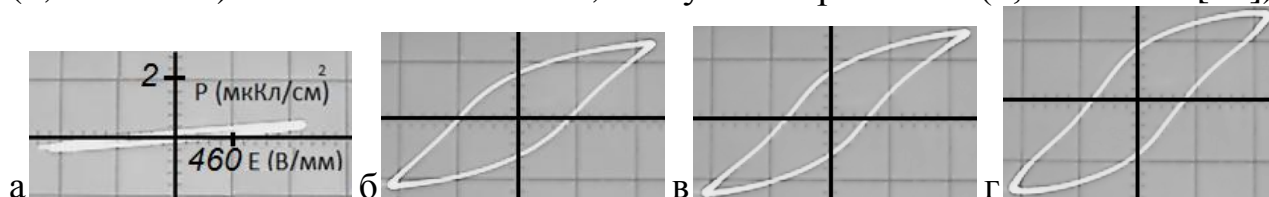


Рис. 12. Пример изменения петли диэлектрического гистерезиса модифицированной керамики CBN30 с ростом температуры. а) 27, б) 160, в) 195 и г) 210 °С.

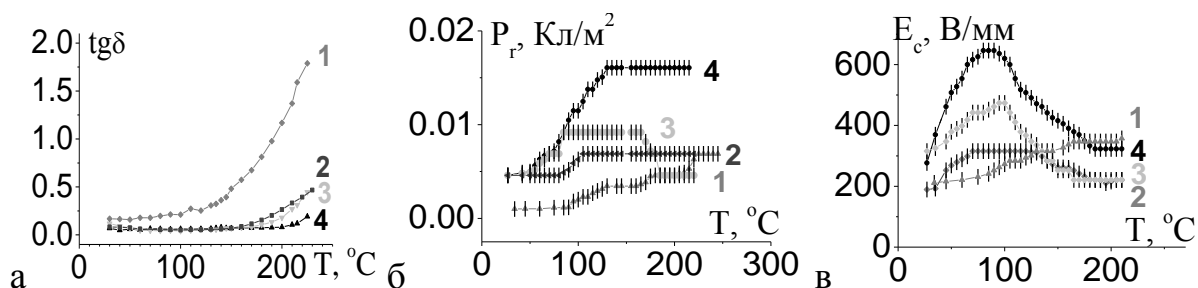


Рис. 13. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (а), остаточной поляризации (б) и коэрцитивного поля (в) образцов керамики CBN30 (кривая 1), CBN30+5%SrTiO₃ (кривая 2), CBN30+5%KTaO₃ (кривая 3) и CBN30+ 5%LiTaO₃ (кривая 4). Частота измерений 300 Гц.

Рассмотри причины разницы переключаемой поляризации керамики и монокристалла. Кристаллы CBN являются одноосными сегнетоэлектриками, тогда как керамика – поликристаллический материал. Если предположить, что ориентация полярной кристаллической оси в каждом отдельно взятом зерне (монокристаллите) с равной вероятностью может быть направлена в любую сторону относительно прямой, перпендикулярной плоскостям образца, к которым прикладывается внешнее электрическое поле, то коэффициент (k) понижения суммарной переключаемой поляризации образца керамики относительно монокристалла можно рассчитать по формуле:

$$k = \frac{\iint_{\substack{x^2+y^2+z^2=1 \\ z \geq 0}} z ds}{\iint_{\substack{x^2+y^2+z^2=1 \\ z \geq 0}} ds}$$

Суммируем все возможные направления полярной оси по всем кристалли-

там. В результате имеем $k = \pi/4 \approx 0.785$. Тогда, согласно оценке, керамический образец должен иметь переключаемую поляризацию 0.011 Кл/м^2 . На практике она в 10 раз меньше (рис. 13б). Причина в следующем. Габитус кристаллов CBN30 вытянут вдоль полярной оси, такую же форму имеют и зерна керамики CBN30 (рис. 4а), и, следовательно, полярная ось в зернах направлена вдоль их длинной оси. Когда такие зерна располагаются под большим углом к нормали к поверхности образца, переключение спонтанной поляризации внешним переменным полем в них затруднено. Оценка угла ориентации зерен, при котором происходит переключение диполей, с учетом коэффициент k в десять раз меньше рассчитанного, т.е. $k = \pi/40$, дает величину ~ 4 градусов. Следовательно, на практике, только процессы переключения в незначительном количестве зерен, ориентированных под углом $86 - 90$ градусов к плоскости образца, дают вклад в макроскопическую переключаемую поляризацию керамики CBN30.

У керамики твердого раствора CBN30, модифицированной 5% SrTiO_3 , 5% KTaO_3 или 5% LiTaO_3 , значение переключаемой поляризации при комнатной температуре в несколько раз выше, чем у чистого твердого раствора CBN30 (рис. 13б). Поскольку зерна у модифицированных твердых растворов на основе CBN30 (рис. 4б–г) имеют такую же вытянутую форму, как и у керамики чистого CBN30, естественно предположить, что, увеличение переключаемой поляризации происходит за счет увеличения дипольного момента элементарной ячейки при внедрении в ней ионов модифицирующих добавок (Li, K, Sr, Ti или Ta).

Для проверки влияния проводимости на процессы переключения были построены частотные зависимости $\sigma'(f)$, которые для всех составов аналогичны (рис. 14). Это свидетельствует об одинаковом механизме переноса заряда во всех исследуемых твердых растворах на основе CBN30. Зависимость имеет нелинейный и линейные участки, один из которых практически параллелен горизонтальной оси и приходится на область низких частот до $\sim 200 - 500$ Гц («низкочастотное плато»). На низких температурах вместо «низкочастотного плато» наблюдается линейный рост действительной части комплексной проводимости в области частот до 1 МГц (рис. 14). Такое поведение свидетельствует о том, что эти материалы в данном диапазоне температур являются «классическими» диэлектриками. Наличие «низкочастотного плато» свидетельствует о присут-

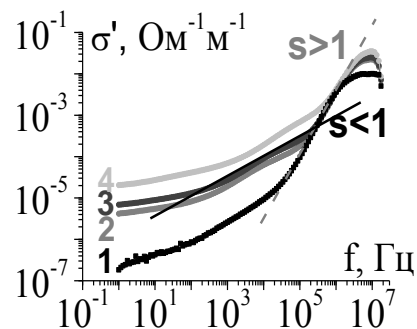


Рис. 14. Частотные зависимости действительной части комплексной проводимости керамик на основе CBN30. $T = 150$ (кривая 1), 210 (кривая 2), 220 (кривая 3) и 250 (кривая 4) $^{\circ}\text{C}$.

ствии у всех составов проводимости, аналогичной проводимости на постоянном токе.

При рассмотрении комплексной проводимости неупорядоченных систем [15], угол наклона линейных участков зависимости вещественной части проводимости $\sigma'(f)$ в логарифмическом масштабе характеризуется параметром s , который описывается универсальной степенной частотной зависимостью: $\sigma' = \text{Re}(\sigma) \propto A\omega^s$, где A , s – постоянные, $\omega = 2\pi f$ – циклическая частота. Согласно [15], $0 \leq s \leq 1$ свидетельствует о прыжковом механизме проводимости, $s > 1$ – о росте диэлектрических потерь.

Как показано на рисунке 14, для всех образцов твердых растворов на основе керамики CBN30, на частотах до 10^4 Гц включительно, имеет место прыжковый механизм проводимости ($s < 1$).

Поскольку связать поведение петель диэлектрического гистерезиса, когда выше определенной температуры они начинают трансформироваться в эллипс диэлектрических потерь, только с характером механизма проводимости оказалось невозможным, были проанализированы температурные зависимости действительной части комплексной проводимости (рис. 15).

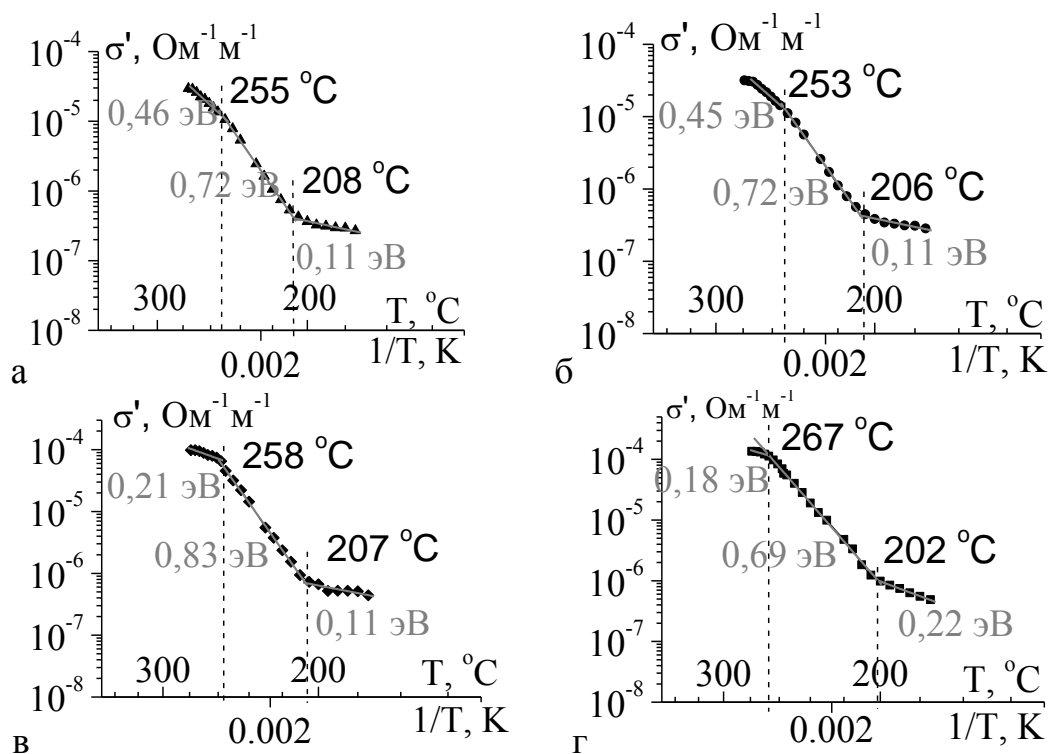


Рис. 15. Температурные зависимости действительной части комплексной проводимости керамики CBN30 чистого (а) и модифицированного 5% KTaO_3 (б), 5% LiTaO_3 (в) и 5% SrTiO_3 (г). Частота измерения 100 Гц.

Действительно, на температурных зависимостях проводимости у всех материалов четко прослеживаются два «излома», разделяющие три прямые на графике действительной части комплексной проводимости в логарифмическом масшта-

бе от обратной температуры (рис. 15). Первый «излом» для всех образцов, наблюдается при температуре $\sim 202 - 208$ °С, при которой происходит резкий рост проводимости в процессе нагрева, и соответствует температуре, при которой петли диэлектрического гистерезиса начинают преобразовываться в эллипс диэлектрических потерь. Температура второго, высокотемпературного «излома», в котором происходит уменьшение проводимости, соответствует температуре максимума диэлектрической проницаемости исследуемых твердых растворов на основе CBN30.

По наклонным прямолинейным участкам температурных зависимостей действительной части комплексной проводимости, построенным в координатах Аррениуса, была рассчитана энергия активации релаксационных процессов проводимости для исследуемых образцов (см. рис.15). Поскольку энергия активации процессов проводимости считается только для проводимости на постоянном токе, для расчета была выбрана частота 100 Гц. Обращают на себя внимание малые значения энергии активации в области сравнительно низких температур. Именно при этих температурах наблюдались сильные флуктуации значений действительной части комплексной диэлектрической проницаемости (рис. 6) и комплексной проводимости.

С повышением температуры повышается энергия колебательных движений атомов, а с учетом наличия в структуре ТТВ вакантных каналов, есть вероятность перескока отдельных ионов в соседние элементарные ячейки. Здесь так же необходимо учитывать переменную валентность ионов Nb (а при наличии модификаторов и ионов Ti и Ta), которая может изменяться с ростом температуры, приводя к уничтожению (или появлению) кислородных вакансий, что способствует появлению дополнительных свободных носителей зарядов. Все перечисленные факторы и являются причиной достаточно резкого увеличения проводимости при температуре выше 200 °С и дальнейшего ее роста до 260 °С.

Наличие нескольких температур, при которых происходит изменение энергии активации, позволяет сделать вывод о существовании у материалов со структурой ТТВ дополнительных механизмов проводимости, отсутствующих у сегнетоэлектрических керамик со структурой типа перовскита. Как отмечалось авторами [17], наличие ряда значений энергий активации у процессов проводимости может свидетельствовать о присутствии механизма ионного (или протонного) транспорта, чувствительного к изменению температуры. Применяя предположение о возможности существования механизмов проводимости ионного транспорта в исследуемых составах, мы опять возвращаемся к специфике структуры ТТВ, имеющей три типа каналов – пятиугольные, четырехугольные и треугольные. Ионы Ba, Ca, Sr и K могут занимать каналы двух первых типов, причем, согласно валентности элементов в химической формуле, одно место остается ва-

кантным. Поскольку, как неоднократно отмечалось в настоящей работе, радиус ионов Li позволяет им занимать вакантные места в треугольных каналах структуры ТТВ, то это увеличивает вероятность участия ионов Li в ионном транспорте.

Таким образом, естественно заключить, что электропроводность в исследуемых керамиках твердых растворов на основе CBN30, характеризуется не только механизмом прыжковой проводимости и большими диэлектрическими потерями на высоких частотах, но и допускает существование суперионного механизма проводимости. Это предположение подтверждается, во-первых, малыми значениями энергии активации, которые в случае присутствия в материале суперионной проводимости, согласно [18] принимают значения $< 0,4$ эВ. И, во-вторых, рядом особенностей в поведении диэлектрического отклика и комплексной проводимости состава CBN30 + 5% LiTaO₃, по сравнению с другими составами.

На основании проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Из всех составов твердых растворов Ca_xBa_{1-x}Nb₂O₆, максимальную плотность и диэлектрическую проницаемость имеет состав Ca_{0,3}Ba_{0,7}Nb₂O₆ (CBN30).
2. Согласно рентгенографическим исследованиям, модификаторы SrTiO₃, KTaO₃ и LiTaO₃ входят в твердый раствор CBN30 равномерно по объему, все ионы примеси занимают соответствующие места структуры типа вольфрамовой бронзы (ТТВ): катионы Ti и Ta – позиции Nb внутри кислородных октаэдров; Sr, K, Li – позиции катионов Ca и Ba (т.е. 4-х и 5-ти угольные каналы), также возможна локализация Li в 3-х угольных каналах. Структура всех образцов является однофазной и соответствует структуре ТТВ с пространственной группой симметрии *P4bm* (точечный класс симметрии *4mm*).
3. Внедрение ионов замещения (Li, K, Sr, Ti или Ta) в структуру ТТВ керамики на основе CBN30 приводит как к увеличению значения переключаемой поляризации, так и к увеличению коэрцитивного поля в модифицированных образцах, по сравнению с аналогичной величиной чистой керамики CBN30.
4. Отжиг образцов твердых растворов на основе CBN30 (как чистого, так и с добавлением 5 массовых % SrTiO₃ или KTaO₃) в параэлектрической фазе при температуре ~ 300 °С приводит к изменению характера дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости на высоких частотах, с дисперсии резонансного типа на релаксационную. Для состава CBN30 + 5% LiTaO₃ изначально присутствовала только релаксационная дисперсия, а в случае отоженных образцов CBN30 + 5% LiTaO₃, в низкочастотной области, существуют два релаксационных процесса, значе-

ние энергия активации (0,3 эВ) которого при низких температурах (< 225 °С) свидетельствует о возможном существовании механизма суперионной проводимости.

5. Введение SrTiO_3 в состав твердого раствора CBN30 , в отличие от модификаторов KTaO_3 и LiTaO_3 , приводит к уменьшению температуры Кюри и к появлению у состава $\text{CBN30} + 5\% \text{SrTiO}_3$ релаксорных свойств.
6. Несмотря на индивидуальные особенности дисперсионных зависимостей диэлектрической проницаемости и значений наиболее вероятного времени релаксации, его порядок для всех составов твердых растворов на основе CBN30 , как до, так и после отжига в параэлектрической фазе, составляет $10^{-8} - 10^{-7}$ с (в области высоких частот) и $10^{-2} - 10^{-5}$ с (в области низких частот), что соответствует тепловому ионному механизму поляризации и миграционной (объемно-зарядовой) поляризации соответственно.
7. Резкий рост проводимости при температуре ~ 210 °С, близкой к температуре Кюри монокристалла CBN30 (217 °С), приводит к трансформации петель диэлектрического гистерезиса в эллипс диэлектрических потерь.
8. Электропроводность керамики модифицированных твердых растворов на основе CBN30 характеризуется механизмом прыжковой проводимости, большими диэлектрическими потерями на высоких частотах и присутствием суперионного механизма проводимости.

Основные результаты диссертации опубликованы в журналах, индексируемых в RSCI и международных базах данных:

- A1.О.С. Гусева, О.В. Малышкина. Процессы переключения в керамике твердых растворов на основе $\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$ // Физика твердого тела, 2023, том 65, вып. 9, С.1544–1549. DOI: 10.21883/ФТТ.2023.09.56250.166
- A2.О.С. Гусева, О.В. Малышкина, А.С. Митченко. Влияние модификаторов на структуру керамики ниобата бария - кальция // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2022. Вып. 14. С.572–582. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.572
- A3.О.В. Малышкина, О.С. Гусева, А.С. Митченко, И.Л. Кислова Влияние модификаторов SrTiO_3 , KTaO_3 и LiTaO_3 на диэлектрические свойства керамики $\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$ // Физика твердого тела, 2022, том 64, вып. 7. С.810–815. DOI: 10.21883/ФТТ.2022.07.52565.313.
- A4.О.С. Гусева, О.В. Малышкина, А.И. Иванова, К.Н. Бойцова. Особенности структуры керамики на основе ниобата бария - кальция // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. Вып. 13. С.85–95. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.085

Цитируемая литература:

1. Malic B. Lead-free piezoelectrics based on alkaline niobates: synthesis, sintering and microstructure / B.Malic, A. Bencan, T. Rojac, M. Kosec // *Acta chimica slovenica*. – 2008. – Т. 55. – №. 4.
2. Zhao J.-Q. Preparation, characterisation, and electrical properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics / J.-Q. Zhao, Y.-G. Liu, M.-H. Fang, Z.-H. Huang, T.-H. Zhang // *Journal of Electroceramics*. – 2014. – Т. 32. – С. 255-259.
3. Политова Е. Д. Получение и свойства модифицированных керамик ниобата калия-натрия / Е. Д. Политова, Г. М. Калева, А. В. Мосунов, Н. В. Садовская, Т. С. Ильина, Д. А. Киселев, В. В. Шварцман // *Журнал неорганической химии*. – 2021. – Т. 66. – №. 8. – С. 1156-1162.
4. Резниченко Л.А. Бессвинцовые сегнетопъезоэлектрические поликристаллические материалы на основе ниобатов щелочных металлов: история, технология, перспективы / Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко, К.П. Андрюшин // *Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы*. – 2013. – № 11. – С. 30-46.
5. Saito, Y. Lead-free piezoceramics / Y. Saito, H. Takao, T. Tani, et al. // *Nature*. – 2004. – V. 432. – I. 7013. – P. 84-87.
6. Es'kov A.V., Investigation of the electrocaloric effect in strontium barium niobate (SBN) ceramics with rare-earth dopants / A.V. Es'kov, A.S. Anokhin, M.T. Bui, O.V. Pakhomov, Semenov A.A., Belyavskiy P.Yu., Ustinov. A.B. // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2018. – Т. 1038. – №. 1. – С. 012115.
7. Chena H. Induced anisotropic behavior and enhanced electrical properties on hotpressed strontium barium niobate ceramics / H. Chena, Sh. Ch. Mao, G. Wang // *Ceramics International*. – 2017. – Т. 43. – №. 4. – С. 3610-3615.
8. Yao Y. Pyroelectric properties of calcium doped strontium barium niobate ceramics $\text{Sr}_{0.65-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{0.35}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x = 0.05-0.425$) / Y. Yao, K. Guo, D. Bi, T. Tao, B. Liang, C. L. Mak, S. G. Lu // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2018. – Т. 29. – С. 17777-17785.
9. Li B. Effect of K:Ba ratio on energy storage properties of strontium barium potassium niobate glass ceramics / B. Li, D. Wang, G. Chen, X. Liu, Ch. Yuan // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2019. – Т. 30. – С. 19262-19269.
10. Lukasiewicz T. Strontium–barium niobate single crystals, growth and ferroelectric properties / T.Lukasiewicz, M. A. Swirkowicz, J.Dec, W. Hofman, W. Szyrski // *Journal of Crystal Growth*. – 2008. – Т. 310. – №. 7-9. – С. 1464-1469.
11. Малышкина О.В., Пироэлектрические и диэлектрические свойства монокристаллов ниобата кальция-бария / О.В. Малышкина, В.С. Лисицын, J. Dec, T. Łukasiewicz // *Физика твердого тела*, 2014, том 56, вып. 9. С. 1763–1766.
12. Esser M. Single crystal growth of the tetragonal tungsten bronze $\text{C}_{ax}\text{B}_{a1-}$

- $x\text{Nb}_2\text{O}_6(x-28; \text{CBN}-28)$ / M. Esser, M. Burianek, D. Klimm, M. Muhlberg. // J. of Crystal Growth - 2002 - V. 240. - P. 1.
13. Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением / Ю.С. Кузьминов - М. : Наука, 1982. - 400 с.
 14. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков. Киев: «Вища школа», 1980. 400 с.
 15. Jonscher A.K. Universal relaxation law / Jonscher A.K. // London: Chelsea Dielectrics Press Ltd., 1996. 415 pp.
 16. Галярова Н.М. Эмпирическое описание областей диэлектрической дисперсии с линейной зависимостью между проницаемостью и потерями / Н.М. Галярова. // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Тверь: ТвГУ. 1991. С. 98-104.
 17. Малышкина И. А. Диэлектрические свойства и проводимость монокристаллов $(\text{KNH}_4)_3\text{h}(\text{SO}_4)_2$ при малых концентрациях калия / И. А. Малышкина, Е. В. Селезнева, И. П. Макарова, Н. Д. Гаврилова // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2019. – №. 4. – С. 52-58
 18. Иванов-Шиц А.К -Ионика твердого тела./ А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин Т.1. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2000. – 616 с.

Подписано в печать 19.10.2023. Формат $60 \times 84 \frac{1}{16}$.

Усл. печ. л. 1,4. Тираж 100 экз. Заказ № 247.

Издательство Тверского государственного университета
Адрес: 170100, г. Тверь, Студенческий пер. 12, корпус Б.
Тел. (4822) 35-60-63.