

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тверской государственный университет»

На правах рукописи

Оспельников Никита Михайлович

**СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ
НИОБАТА НАТРИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ОКСИДАМИ
ЖЕЛЕЗА И ВИСМУТА**

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Научный руководитель:
к.ф.м.н., доцент
Барабанова Е.В.

Тверь 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1. Общие сведения о диэлектриках. Поляризация диэлектриков	10
1.2. Дисперсия диэлектрической проницаемости.....	14
1.3. Нелинейные диэлектрики.....	20
1.4. Электрофизические свойства керамики на основе NaNbO_3	29
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	43
2.1 Технология изготовления образцов	43
2.2 Диэлектрическая спектроскопия	46
2.3. Растровая электронная микроскопия	49
2.4. Рентгеноструктурный анализ.....	51
2.5. Силовая микроскопия пьезоотклика.....	52
ГЛАВА 3. Структура и диэлектрические свойства керамики $\text{Na}(\text{Nb}, \text{Bi}, \text{Fe})\text{O}_3$	55
3.1. Микроструктура и кристаллическая структура керамики.....	55
3.2. Дисперсия диэлектрической проницаемости.....	69
3.3. Фазовые переходы в модифицированной керамике ниобата натрия	81
3.4. Электропроводность модифицированной керамики ниобата натрия	89
3.5. Старение керамики, модифицированной оксидом железа	106
3.6. Доменная структура модифицированной керамики ниобата натрия	109
Выводы:	112
Список литературы:	114
Публикации по теме диссертации в журналах из перечня ВАК и приравненных к ним:	128

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы. Активные диэлектрики, к которым относятся сегнетоэлектрические и родственные им материалы (антисегнетоэлектрики, релаксоры) прочно вошли в современную жизнь. Они интересны не только с фундаментальной, но и практической точек зрения. Сочетание разнообразных функциональных свойств (диэлектрических, пьезоэлектрических, пирозлектрических, нелинейных оптических, гистерезисных и т.д.) делает их неотъемлемой частью наукоемких технологий, позволяя создавать на их основе такие устройства как конденсаторы высокой емкости, датчики, сонары, устройства микропозиционирования, актюаторы, элементы памяти и многие другие. Наиболее известны системы на основе титаната бария, титаната свинца, цирконата свинца, ниобатов щелочных металлов (калия, натрия, лития) и висмута и т.д. [1,2]. Создание твердых растворов на их основе от бинарных систем до многокомпонентных помогает варьировать свойства и создавать материалы под конкретные применения.

Но введенные законодательные требования Евросоюза [3], обеспечивающие безопасность окружающей среды и здоровья человека при эксплуатации электронных компонентов, содержащих токсичные вещества, такие как свинец, делают актуальным получение бессвинцовых функциональных материалов взамен широко используемой керамики цирконата-титаната свинца. Среди них пристальное внимание уже не одно десятилетие уделяется твердым растворам на основе ниобатов щелочных металлов со структурой типа перовскита ABO_3 . Одним из таких составов является ниобат натрия (NN, $NaNbO_3$). Изначально было установлено, что при комнатной температуре ниобат натрия является антисегнетоэлектриком (АСЭ) [4], но при определенных условиях может проявлять сегнетоэлектрические (СЭ) свойства, например при приложении внешнего электрического поля, давления или при легировании [6, 7].

Известно, что характеристики оксидов со структурой типа перовскита

являются высокочувствительными к стехиометрии состава и к любым структурным изменениям. Так создание твердых растворов на основе NN путем изовалентного замещения ионов натрия позволяет получать сегнетоэлектрические материалы, такие как ниобат калия натрия [5] и ниобат натрия лития. Также интерес представляет гетеровалентное замещение катионов А и/или В в структуре ABO_3 , в процессе которого условие электронейтральности решетки выполняется за счет появления различных заряженных дефектов. Поэтому сегодня на основе ниобата натрия происходит поиск не только новых сегнетоэлектриков, но и составов для других применений. Так в ряде работ ниобат натрия с различными видами точечных дефектов и модифицирующих примесей рассматривается как основа для создания перспективных твердотельных электролитов с достаточной ионной проводимостью [8]. Другие авторы отмечают его полупроводниковые [9] или релаксорные свойства [10, 11]. Вопрос о сосуществовании СЭ и АСЭ фаз сегодня важен еще за счет роста интереса к новым бессвинцовым оксидам с обратимым антисегнетоэлектрическим-сегнетоэлектрическим фазовым переходом для применения в системах хранения и накопления энергии, например суперконденсаторах, для которых является определяющим именно стабилизация антисегнетоэлектрического или релаксорного состояния [12,13,14].

В тоже время большое число фазовых переходов, разупорядоченность структуры, которая формируется за счет образования дефектов, затрудняет выявление общих закономерностей связи состав-структура-свойства, а также существования сегнетоэлектрического и антисегнетоэлектрического состояний. В связи с этим в литературе наблюдается расхождение в результатах различных исследований ниобата натрия и составов на его основе и содержится много противоречивых данных. В связи с этим вопрос об установлении закономерностей влияния модификаторов на свойства как самого ниобата натрия, так и перовскитоподобные структуры в целом остается нерешенным и

актуальным.

Целью данной работы является исследование структуры и диэлектрических свойств керамики ниобата натрия, модифицированной оксидами железа и висмута.

Задачи исследования:

- изготовить образцы по традиционной керамической технологии с разной концентрацией и соотношением замещающих ионов железа и висмута в позиции В: $\text{NaNb}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $\text{NaNb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, $x=0.05, 0.1, 0.2$, $\text{NaNb}_{1-x}(\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_x\text{O}_3$, $x=0.1, 0.2, 0.3$;

- исследовать структуру (микроструктуру, доменную структуру) методами электронной и атомно-силовой микроскопии;

- исследовать фазовый и химический состав методами рентгеноструктурного и энергодисперсионного анализа;

- исследовать диэлектрические свойства в широком интервале частот и температур (дисперсия диэлектрической проницаемости, механизмы поляризации, фазовые переходы по температурным аномалиям диэлектрической проницаемости);

- исследовать электропроводимость составов в постоянных и переменных полях в широком диапазоне температур.

Методология и методы исследования. В работе использовались современные методы получения и исследования функциональных материалов, а также анализа экспериментальных результатов: классическая керамическая технология, атомно-силовая микроскопия (зондовый микроскоп NanoeducatorII, ТвГУ), сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный микроанализ (растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6610LV, ТвГУ), рентгенофазовый анализ (рентгеновский аппарат «ДРОН-7», ОАО НПЦ «Тверьгеофизика»), диэлектрическая спектроскопия (фазочувствительный анализатор «Вектор-175», измеритель импеданса E7-20, ТвГУ).

В качестве объектов исследования были выбраны три группы

керамических материалов на основе ниобата натрия: модифицированные оксидом железа в количестве 5, 10 и 20 мол. %, оксидом висмута в тех же концентрациях, а также с двойным модифицированием оксидами железа и висмута в равных количествах с суммарным содержанием примеси 10, 20 и 30 мол. %.

Научная новизна работы определяется следующими результатами исследований, полученными впервые:

- проведено системное исследование влияния концентрации примеси железа и висмута на структуру и диэлектрические свойства керамики ниобата натрия;

- установлена роль модификаторов: добавление оксида железа приводит к повышению электропроводности, добавление оксида висмута – изменению формы зерен, снижению температуры фазового перехода из Q-фазы в R-фазу;

- для керамики ниобата натрия дефицит натрия и катионное модифицирование железом создают условия для существования проводимости по катионным вакансиям с участием ионов натрия;

Положения, выносимые на защиту:

1. Катионное модифицирование железом керамики ниобата натрия приводит к значительному росту проводимости на постоянном токе до значений $4 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ при 600 °С, что достигается за счет уменьшения с ростом температуры активного и реактивного сопротивлений границ зерен и интерфейса электрод-образец по сравнению с объемом зерен.

2. Все синтезированные соединения характеризуются дефицитом натрия в количестве 20 мол.%. В случае замещения ионами железа ионов ниобия в позиции В наблюдается диффузия натрия, обусловленная искажением кристаллической решетки, понижающим потенциальный барьер для ионов в позиции А, что приводит к возникновению вакансионного механизма ионной проводимости с участием катионов натрия. При добавлении висмута происходит увеличение энергии активации проводимости, связанное с

уменьшением подвижности ионов натрия.

3. В керамике ниобата натрия с ростом концентрации примеси при двойном модифицировании железом и висмутом увеличение объема элементарной ячейки сопровождается уменьшением размера зерен. При этом увеличивается степень размытия фазового перехода из Q фазы в R фазу и наблюдается уменьшение температуры фазового перехода, а также смещение температуры максимума диэлектрической проницаемости при изменении частоты измерительного поля.

Степень достоверности полученных результатов. Результаты исследования получены на основе экспериментов, проведенных на современном сертифицированном научном оборудовании, с использованием статистических методов обработки экспериментальных данных и специализированного программного обеспечения. Используемые в работе модели адекватны и апробированы. Достоверность результатов обеспечивалась их воспроизводимостью и согласием с имеющимися в литературе данными других научных групп. Полученные результаты исследований опубликованы в индексируемых журналах и апробированы на тематических международных конференциях.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в получении новой информации о влиянии модификаторов на структуру и электрофизические свойства ниобата натрия в широком температурном интервале. Обнаруженные взаимосвязи между концентрацией примесей железа и висмута, структурой и диэлектрическими свойствами углубляют представления о механизмах проводимости, поляризации и характере фазового перехода из Q в R фазу в керамике ниобата натрия и могут быть использованы для управляемого синтеза функциональных материалов на его основе.

Личный вклад автора. В диссертации изложены результаты прямых экспериментальных исследований, полученные и обработанные лично автором или при его непосредственном участии. Автором лично проведен синтез

исследуемых керамик, а также исследования температурных и частотных зависимостей диэлектрических характеристик, вольтамперных характеристик.

Исследование микроструктуры методом РЭМ и элементного состава методом ЭДА образцов керамики выполнен доцентом кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» к.ф.-м.н., доцентом А.И. Ивановой. Экспериментальные рентгенограммы получены заведующим отделом геологолитологических исследований отделения петрофизических исследований ОАО НПЦ «Тверьгеофизика» к.ф.-м.н. А.Г. Грушичевым. Анализ рентгенограмм проведен к.ф.-м.н., доцентом, заведующим кафедрой физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» А.Ю. Карпенковым.

Постановка цели и задач, обсуждение результатов экспериментов, формулировка положений и выводов выполнялись автором совместно с научным руководителем. Подготовка публикаций и научных докладов по результатам научных исследований в рамках диссертационной работы осуществлялась совместно с соавторами.

Апробация. XXVIII Всероссийская научно-техническая конференции молодых учёных Каргинские чтения (2022); Международный семинар «Фазовые переходы и неоднородные состояния в оксидах» (2022); XXIX всероссийская научно-техническая конференция молодых учёных «Физика, химия и новые технологии» Каргинские чтения (2023); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (2023); XXIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXIII) (2023); XXXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам «Ломоносов-2024» (2024); Тринадцатый международный междисциплинарный молодёжный симпозиум «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование ЭКО-систем (анализ современного состояния и перспективы развития)» (2024); Всероссийская молодёжная научная конференция с

международным участием «Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение» YOUNG ISC (2024); XXXI Каргинские чтения. Всероссийская научно-техническая конференция студентов и молодых ученых “Физика, химия и новые технологии» (2025); Черноголовская конференция по электронной микроскопии КЭМ-25 с международным участием (2025).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 работы в журналах, входящих в перечень ВАК и приравненных к ним.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на 128 страницах, содержит 46 иллюстраций и 13 таблиц. Список литературы включает 118 наименований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Общие сведения о диэлектриках. Поляризация диэлектриков

Диэлектриками называют вещества, в которых под действием внешнего электрического поля возникает поляризация, представляющая собой дипольный момент единицы объема материала [15]. При отсутствии внешнего электрического поля любой элемент объема диэлектрика обладает нулевым электрическим моментом, так как векторная сумма дипольных моментов в полярных диэлектриках вследствие их хаотического распределения равна нулю, а центры положительных и отрицательных зарядов в неполярных диэлектриках совпадают. При этом имеется в виду, что этот элемент объема значительно больше размера частиц диэлектрика (атомов, ионов, молекул). Под действием внешнего электрического поля в неполярных диэлектриках происходит некоторое смещение зарядов друг относительно друга, что приводит к образованию упорядоченных диполей, а в полярных диэлектриках - ориентация диполей вдоль направления поля. Поляризация реальных диэлектриков имеет обычно сложный характер. Она является совокупностью отдельных простейших видов поляризации. Наличие поляризации в диэлектрике приводит к тому, что поле внутри него уменьшается относительно внешнего электрического поля, т.е. диэлектрик ослабляет внешнее электрическое поле. [16-19].

Поведение диэлектрика, помещенного во внешнее электрическое поле, можно описать с помощью векторной величины, равной сумме вектора напряженности электрического поля и вектора поляризации, которая называется электрической индукцией или электрическим смещением [20]:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}. \quad (1)$$

Связь поляризации $\vec{P}$ с напряженностью электрического поля $\vec{E}$ определяется выражением:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}. \quad (2)$$

Здесь χ – величина, характеризующая способность диэлектрика поляризоваться

в поле единичной напряженности, которая называется диэлектрической восприимчивостью. Исходя из этих формул, связь электрической индукции $\vec{D}$ с напряженностью поля $\vec{E}$ имеет вид:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E}, \quad (3)$$

где $\varepsilon=1+\chi$ – параметр, который показывает, во сколько раз поле ослабляется диэлектриком (диэлектрическая проницаемость). Исходя из такого определения, ε можно вычислить следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{E_0}{E}, \quad (4)$$

где E_0 – модуль напряжённости поля в вакууме, а E – напряжённость поля в диэлектрике.

В реальном диэлектрике поляризацию $\vec{P}$ можно представить в виде суммы составляющих, каждой из которой свойственен свой механизм возникновения. Различают следующие виды поляризации:

- деформационная поляризация (упругая);
- релаксационная поляризация (тепловая).
- миграционная (в частности, поляризация Максвелла-Вагнера).

По типу заряженных частиц, участвующих в образовании дипольного момента, деформационная и релаксационная поляризации подразделяются на электронную, ионную, дипольную [15, 20]:

1. Электронная упругая поляризация возникает, когда при наложении внешнего электрического поля в каждом атоме, молекуле и ионе электронные орбитали смещаются относительно ядер против внешнего поля. Таким образом, центр отрицательного заряда и центр положительного расходятся на некоторое расстояние – возникает диполь (рис.1 а, б левый фрагмент). Это универсальный механизм поляризации, присущий всем диэлектрикам.

2. В случае ионной упругой поляризации под действием внешнего электрического поля происходит смещение ионов из положения равновесия, вследствие чего возникают дипольные моменты (рис. 1а, б, средний фрагмент). Данный вид поляризации характерен для твёрдых ионных диэлектриков.

3. Дипольная упругая поляризация (ориентационная) характерна для полярных диэлектриков. В них под действием внешнего электрического поля диполи стремятся ориентироваться по полю, тем самым, создавая поляризацию диэлектрика (рис. 1а, б, правый фрагмент).

4. Электронная тепловая поляризация характерна для твёрдых диэлектриков, имеющих слабо связанные электроны, которые могут находиться в двух или нескольких эквивалентных позициях. Чаще всего это электроны, захваченные дефектами. При приложении внешнего электрического поля возникает некоторая упорядоченность в переходах электронов из одного вероятностного положения в другое, а следовательно, возникают дипольные моменты (рис. 1 в, г, левый фрагмент).

5. Ионная тепловая поляризация характерна для твёрдых диэлектриков с дефектной структурой. При приложении внешнего электрического поля слабосвязанные ионы могут менять своё положение под действием тепловых флуктуаций, перескакивая из одного положения равновесия в другое в направлении, задаваемом внешним полем (рис. 1 в, г, средний фрагмент).

6. Дипольная тепловая поляризация характерна для полярных диэлектриков со слабосвязанными диполями в структуре. При приложении внешнего электрического поля происходит упорядочение собственных дипольных моментов молекул полярного диэлектрика, которому препятствует тепловое движение частиц.

7. Для неоднородных сред основным механизмом поляризации является миграционная поляризация или поляризация Максвелла-Вагнера [22, 21,23,24]. В этом случае слабосвязанные ионы и/или электроны перемещаются на расстояния много больше межатомных (мигрируют) внутри материала и накапливаются на внутренних границах неоднородностей структуры: границах фаз (зерен), доменов, у электродов (истощенный слой между образцом и электродом) или в дефектных слоях. Максвелл-Вагнеровская поляризация относится к ориентационному типу поляризации, поскольку области, в

пределах которых перемещаются носители зарядов, ведут себя как макроскопические объекты с индуцированными диполями [23]. При этом проводимость и диэлектрические свойства рассматриваемых областей отличаются, но в процессе поляризации считаются постоянными. Все это приводит к гигантским значениям диэлектрической проницаемости, измеряемой в эксперименте.

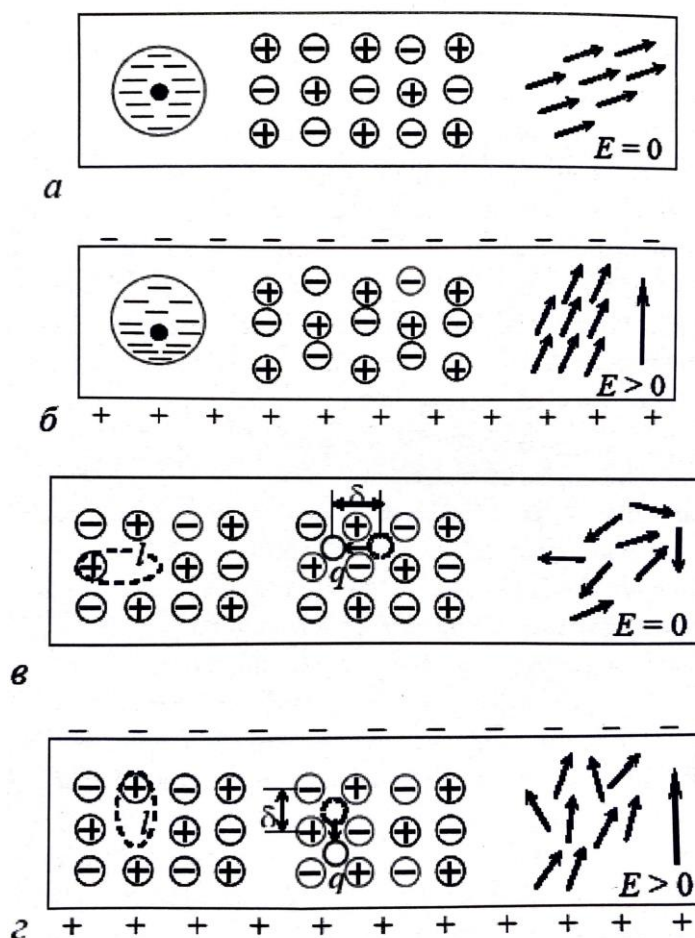


Рисунок 1. Микроскопические механизмы поляризации:

а, б – три механизма упругой поляризации, в, г – три механизма тепловой поляризации (фрагменты диэлектрика при отсутствии электрического поля E и при его включении) [15].

Процессы, которые отвечают за установление или исчезновения любого вида поляризации требуют некоторого времени, зависящего от механизма поляризации и типа носителей заряда. Традиционно время установления поляризации увеличивается в направлении от электронной упругой

поляризации (10^{-7} с) до миграционной, где может составлять минуты и даже часы.

1.2. Дисперсия диэлектрической проницаемости

В переменных электрических полях диэлектрические свойства материалов описываются с помощью комплексной диэлектрической проницаемости:

$$\underline{\varepsilon} = \varepsilon' - i\varepsilon''.$$
 (5)

Здесь ε' характеризует емкостную часть диэлектрической проницаемости, связанную с реактивной составляющей тока, которая опережает напряжение на $\pi/2$. Она отражает свойство диэлектрика ослаблять внешнее электрическое поле. Чем больше диэлектрическая проницаемость вещества, тем больший заряд можно накопить на конденсаторе, включающем данный диэлектрик.

Мнимая часть диэлектрической проницаемости ε'' характеризует активную часть тока, которая совпадает по фазе с напряжением. Она отражает диэлектрические потери, возникающие в диэлектрике, помещенном в переменное электрическое поле. Диэлектрические потери в диэлектрике возникают, во-первых, за счет проводимости (выделение джоулева тепла при протекании постоянного тока). Во-вторых, потери возникают за счет установления процессов поляризации диэлектрика во внешнем электрическом поле. По виду частотной зависимости (дисперсии) комплексной диэлектрической проницаемости можно сделать вывод о механизмах поляризации исследуемых диэлектриков.

В общем случае временная зависимость поляризации не будет точно следовать за изменением напряженности поля во времени. Пусть поляризация изменяется со временем по некоторому закону $\alpha(t)$, который называется функцией диэлектрического отклика (или функцией спада/затухания поляризации). Тогда при достижении равновесия в диэлектрике, внесенном во внешнее переменное гармоническое поле с частотой ω , комплексная диэлектрическая проницаемость определяется с помощью преобразования

Фурье от функции отклика $\alpha(t)$ по принципу суперпозиции [25,26,27]:

$$\underline{\varepsilon} = \varepsilon_{\infty} + \int_0^{\infty} \alpha(t) \exp(i\omega t) dt, \quad (6)$$

где ε_{∞} учитывает вклад быстрых механизмов поляризации на высоких частотах. Если функция возрастания/спадания поляризации при приложении/снятии внешнего поля является экспоненциальной ($\alpha(t) = \exp(-t/\tau)$) (рис. 2 а), то будет наблюдаться так называемая Дебаевская дисперсия, а механизмы поляризации, описываемые зависимостями $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$, показанными на рис. 2 б, называют релаксационными. В диапазоне частот до 10^{10} Гц это в основном медленные процессы тепловой и миграционной поляризации.

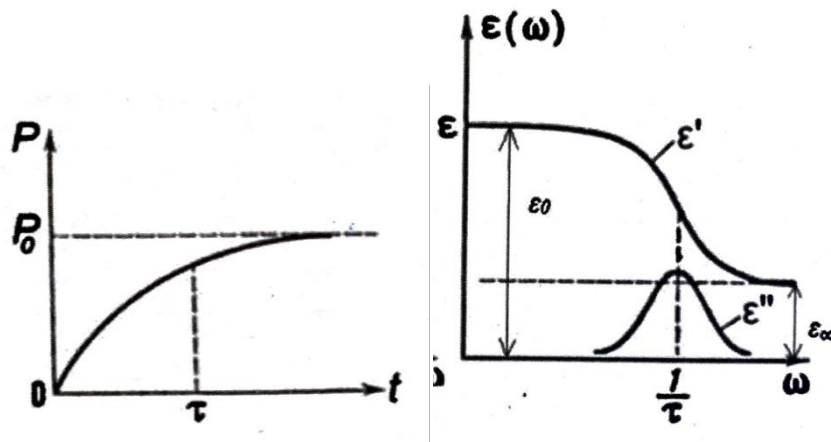


Рисунок 2. а) Изменение вектора поляризации со временем для релаксационной поляризации [28] и б) зависимость комплексной диэлектрической проницаемости от частоты внешнего поля для релаксационной поляризации.

Модель Дебая это исторически первая физическая модель диэлектрического отклика [28, 29]. Основная суть данной модели заключается в описании поведения полярных жидкостей в электрических полях, берущая начало из характеристики среды посредством единственной температурно-зависимой постоянной времени τ , которая и определяет релаксацию среды после снятия электрического поля по экспоненциальному закону, - времени релаксации. Соотношение для комплексной диэлектрической проницаемости в этом случае имеет вид:

$$\underline{\varepsilon} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau_{\varepsilon}}, \quad (7)$$

где ε_s и ε_∞ – соответственно низко- и высокочастотные пределы области дисперсии (рис. 3), т. е. значения действительной части диэлектрической проницаемости, соответственно на низкой ($\omega \rightarrow 0$) и высокой ($\omega \rightarrow \infty$) частотах (ниже и выше области дисперсии). Здесь время релаксации τ_ε определяется из условия $\tau_\varepsilon \omega = 1$, $\omega = 2\pi f$, f – частота переменного поля. Циклическая частота в данном выражении, соответствующая максимуму коэффициента диэлектрических потерь (ω_p), называется частотой дисперсии $\omega = \omega_p = 1/\tau_\varepsilon$. Диаграмма дисперсии $\varepsilon''(\varepsilon')$ в этом случае представляет собой полуокружность с центром на оси абсцисс (рис.3).

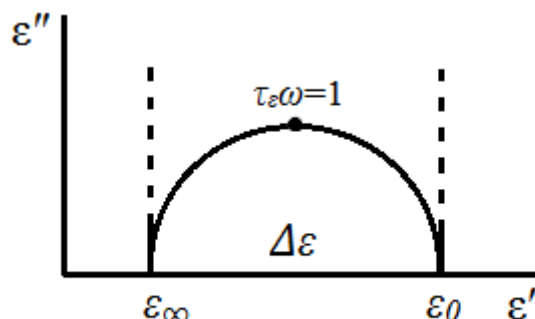


Рисунок 3. Диаграмма комплексной диэлектрической проницаемости для модельной функции Дебая.

На практике чаще всего диэлектрическая среда характеризуется не одним фиксируемым временем релаксации, а некой совокупностью времён. В самом простом случае наблюдаемую ситуацию можно представить как совокупность множества независимых релаксационных дебаевских процессов, которые формируют спектр времен релаксации, описываемый функцией $g(\tau)$ — функция распределения времени релаксации. Она характеризует вклад диполей, имеющих время релаксации от τ до $\tau + d\tau$, и амплитуду дисперсии диэлектрической проницаемости, равную $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ [26]. Тогда функцию диэлектрического отклика можно выразить через $g(\tau)$ согласно принципу суперпозиции

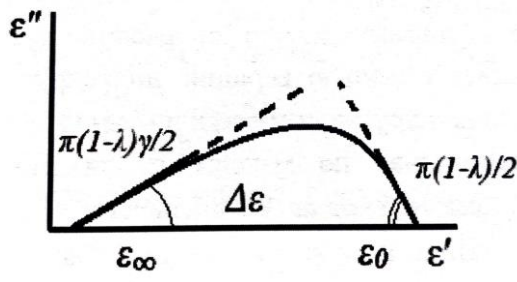
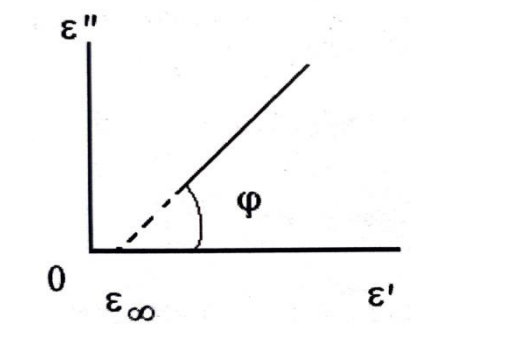
$$\alpha(t) = \int_0^{\infty} g(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau. \quad (8)$$

При определённом выборе функции распределения времен релаксации $g(\tau)$ можно получить множество дисперсионных формул для диэлектрической проницаемости. При этом любое распределение будет приводить к уширению области дисперсии и размытию спектра диэлектрической проницаемости. Если спектр времен релаксации представляет собой набор значений симметрично распределённых около центра группирования τ_e – наиболее вероятного времени релаксации, то в этом случае для описания дисперсии диэлектрической проницаемости применяется эмпирическая формула Коула-Коула (табл. 1 а).

Если функция диэлектрического отклика $\alpha(t)$ не будет экспоненциальной, как это рассматривается для Дебаевских процессов, то будут наблюдаться диаграммы дисперсии $\varepsilon''(\varepsilon')$ в виде ассиметричных дуг окружности, описываемых эмпирическими формулами Девидсона-Коула, Гаврильяка-Негами и т.д. [26] или линейными функциями [30] (табл.1 б, в, г). Примером такой функции затухания является функция Кольрауша-Вильямса-Ваттса [31] или линейная функция [32].

Таблица 1. Диаграммы дисперсии.

модель	формула	Диаграмма комплексной диэлектрической проницаемости
а. Коула-Коула	$\underline{\varepsilon}(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_e)^{1-\lambda}}$ λ – параметр размытия спектра времен релаксации, $0 < 1-\lambda \leq 1$	
б. Девидсон-Коула	$\underline{\varepsilon}(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau_e)^\gamma}$ где γ описывает уширение пика на частотах $\omega \geq 1/\tau_e$ (асимметричность функции распределения $g(\tau)$), $0 < \gamma \leq 1$	

в. Гаврильяка-Негами	$\underline{\varepsilon}(\omega) - \varepsilon_{\infty} = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_{\infty}}{[1 + (i\omega\tau_{\varepsilon})^{1-\lambda}]^{\gamma}}$	
г. Линейная дисперсия (эмпирическая формула)	$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{\infty}}{(i\omega\tau_{\varepsilon})^{1-\lambda}}$	

Теоретически совокупность множественных исследований диэлектрического отклика самых разнообразных сред с единых позиций описывает эмпирический универсальный закон диэлектрической релаксации Йоншера [26,30,33]. Согласно ему по виду частотной зависимости отклики реальных материалов делятся на две категории:

1) Присутствие пика потерь ε'' . В этом случае формулы зависимости компонент диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(\omega) \propto \chi'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega) \propto \chi''(\omega)$ имеют вид:

$$\begin{cases} \chi'(\omega) \propto \omega^{n-1}, \text{ когда } \omega \gg \omega_p \\ \chi'(\omega) = \text{const}, \text{ когда } \omega \ll \omega_p, \end{cases} \quad (9)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{A}{(\omega/\omega_p)^{-m} + (\omega/\omega_p)^{1-n}}, \quad (10)$$

где ω_p - частота пика потерь.

2) Монотонный рост потерь в низкочастотной области. Здесь отклик рассматривается, как реакция на внешнее поле носителей зарядов, участвующих в общей проводимости.

$$\underline{\varepsilon}(\omega) = A_l(i\omega)^{n_2-1} + A_h(i\omega)^{n_1-1} \quad (n_2 \sim 0, \text{ и } n_1 \sim 1) \quad (11)$$

где A_l и A_h - коэффициенты для низко- и высокочастотной слагаемых общей

частотной зависимости, а n_1 и n_2 – соответствующие показатели степеней [21]. В этом случае отсутствует максимум на частотной зависимости $\varepsilon''(\omega)$, а диаграммы дисперсии диэлектрической проницаемости представляются в виде прямых линий $\varepsilon''(\varepsilon')$. В этом случае говорят о линейной дисперсии.

Одной из причин подобного рода линейной дисперсии может быть протекание релаксационного процесса, связанного с поляризацией Максвелла-Вагнера, характерной для керамических диэлектриков. Он обусловлен разной величиной проводимости отдельных структурных частей материала, например, проводящих включений и диэлектрической матрицы, границы и объема зерен, материала и приэлектродной области. Объемный пространственный заряд не способен преодолевать подобного рода неоднородности структуры и накапливается на них. Таким образом, формируется дополнительный дипольный момент, создающий вклад в поляризацию, что часто приводит к гигантским значениям диэлектрической проницаемости в области низких частот и ее линейной дисперсии [34,35,36]. Поскольку первоначальной причиной возникновения релаксационного процесса является проводимость, а не переориентация молекулярных диполей, как это описано в теории Дебая, то подобного рода процессы часто называются «релаксацией проводимости» [37].

Для определения параметров данных релаксационных процессов, обусловленных явлениями переноса зарядов, модель Йоншира сложно применима, поэтому на практике удобно перейти к описанию диэлектрических свойств через электрический модуль M , который является величиной обратной комплексной диэлектрической проницаемости [28,33,38,39]:

$$\underline{M} = \frac{1}{\underline{\varepsilon}} = M' + iM'' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + i \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}, \quad (12)$$

где ε' и ε'' – действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости, M' и M'' – действительная и мнимая части комплексного электрического модуля.

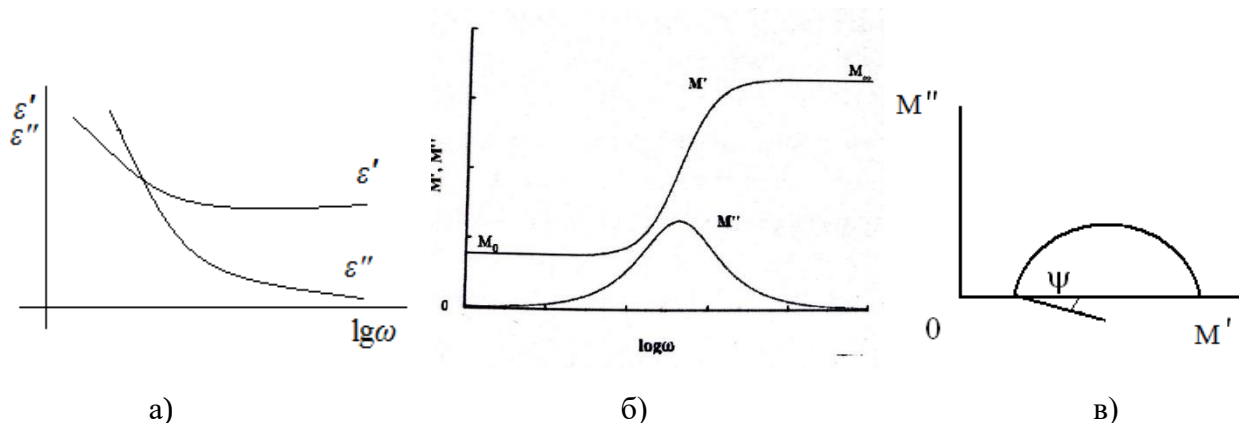


Рисунок 4. Частотная зависимость электрического модуля при линейной дисперсии (а); частотная зависимость диэлектрической проницаемости при наличии релаксационного процесса и проводимости (б); диаграммы дисперсии электрического модуля $\underline{M}$ (в).

Как видно на рис. 4 в, в случае линейной дисперсии $\varepsilon''(\varepsilon')$ диаграммы дисперсии $M''(M')$ – это дуги окружностей, центры которых лежат ниже оси, описываемые выражением формально подобным соотношению Коула-Коула [33,35,40,41]:

$$\underline{M} = M_{\infty} + \frac{M_s - M_{\infty}}{1 + (i\omega\tau_M)^{1-\lambda}}, \quad (13)$$

где $M_{\infty} = 1/\varepsilon_{\infty}$ и $M_s = 1/\varepsilon_s$ - значения электрического модуля на частотах выше и ниже области дисперсии; τ_M - наиболее вероятное время релаксации, определяемое из анализа дисперсии электрического модуля. Тогда на частотной зависимости мнимой части электрического модуля можно наблюдать максимум (рис. 4 б).

Если в диэлектрике кроме линейной дисперсии присутствует некоторый иной релаксационный механизм, о наличии которого говорит максимум на зависимости $\varepsilon''(\omega)$, то релаксационные пики $\varepsilon''(\omega)$ в координатах электрического модуля будут также преобразовываться в пики зависимости $M''(\omega)$

1.3. Нелинейные диэлектрики

По характеру зависимости диэлектрической проницаемости от напряженности внешнего электрического поля диэлектрики делятся на линейные и нелинейные. У линейных диэлектриков ε не зависит от

напряженности поля E .

Для нелинейных диэлектриков наблюдается сложная зависимость проницаемости от внешнего поля. Физически это обусловлено тем, что поляризация нелинейных диэлектриков состоит из двух составляющих: индуцированной поляризации $P_{\text{инд}}$, пропорциональной напряженности поля; спонтанной поляризации P_c , которая зависит от E не по линейному закону. Спонтанная поляризация - дипольный момент единицы объема диэлектрика, существующий в отсутствие внешнего электрического поля. Она обусловлена особенностями строения. Тогда:

$$\vec{P} = \vec{P}_{\text{инд}} + \vec{P}_c = \varepsilon_0 \chi_{\text{инд}} \vec{E} + \varepsilon_0 \chi_c(E) \vec{E} \quad (14)$$

$$\varepsilon = 1 + \chi_{\text{инд}} + \chi_c \quad (15)$$

У линейных диэлектриков диэлектрическая восприимчивость такова, что ε составляет единицы, а у нелинейных диэлектриков за счет $\chi_c(E)$ ε достигает десятков тысяч [17].

Сегнетоэлектрики

В сегнетоэлектрических материалах спонтанная поляризация существует только в определенной области температур и ее направление можно изменить приложением внешнего электрического поля. Переход сегнетоэлектрика из состояния, в котором он обладает спонтанной поляризацией (сегнетофаза), в состояние, в котором она отсутствует (парафаза) является структурным фазовым переходом, так как изменение фаз связано с перестройкой кристаллической структуры. Парафаза является более высокосимметрией, чем сегнетофаза. Температура, при которой происходит фазовый переход, называется температурой или точкой Кюри. При температуре Кюри наблюдается максимум диэлектрической проницаемости. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости выше точки Кюри T_k описывается законом Кюри-Вейсса:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_c}, \quad (16)$$

где C – постоянная Кюри; T_c – температура Кюри, при которой происходит фазовый переход, связанный с возникновением или исчезновением спонтанной поляризации.

Постоянная Кюри-Вейсса C характеризует как тип, так и особенности фазового перехода. Если эта величина $C \sim 10^3$, то фазовый переход в таком кристалле происходит с упорядочением некоторых структурных элементов, обладающих собственным дипольным моментом в парафазе. Он характерен для полярных диэлектриков, и такой фазовый переход называют переходом типа порядок-беспорядок. Если же постоянная $C \sim 10^5$, то фазовый переход является переходом типа смещения, который происходит в результате смещения одного или нескольких ионов относительно первоначального положения равновесия (положения равновесия в параэлектрической фазе). Он характерен для ионных кристаллов.

В сегнетоэлектриках спонтанно поляризованное состояние реализуется в виде доменной структуры. Домены – области с различным направлением спонтанной поляризации, внутри которых поляризация однородна. Существование доменов в сегнетоэлектрике можно объяснить, основываясь на качественных энергетических соображениях: диэлектрик таким образом стремится минимизировать свою энергию. Вследствие разбиения сегнетоэлектрика на домены его суммарная поляризация в начальном состоянии равна нулю. При приложении внешнего электрического поля можно изменить направление спонтанной поляризации в образце таким образом, что во всех доменах оно станет одинаковым, т.е. можно перевести его в монодоменное состояние, при котором суммарная поляризация принимает максимальное значение $P_{\max}$. При снятии поля сегнетоэлектрик не возвращается в исходное состояние из-за нелинейности зависимости $P(E)$, а остается поляризованным, но значение поляризации, которая в данном случае называется остаточной P_c , будет уже меньше $P_{\max}$. Величина напряженности электрического поля, требующаяся для изменения направления поляризации

(переключения доменов) образца, называется коэрцитивным полем E_c . Общий вид зависимости $P(E)$ представлен на рис.5 и называется диэлектрическим гистерезисом.

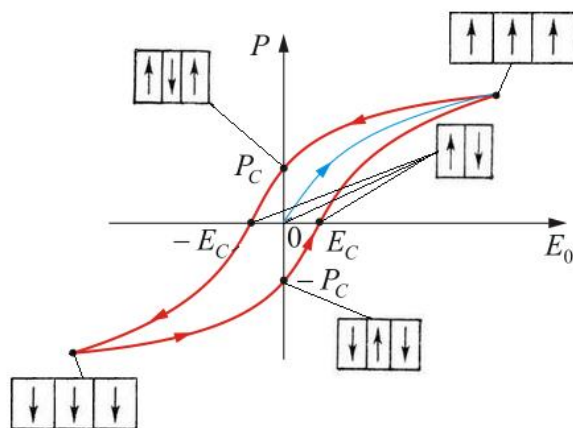


Рисунок 5. Петля диэлектрического гистерезиса.

Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом и сегнетоэлектрики-релаксоры

Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом — это сегнетоэлектрики, у которых переход из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую характеризуется не резким структурным фазовым переходом, а довольно постепенным, размытым переходом, наблюдаемым в широком температурном интервале, называемом областью Кюри.

Так если при обычных фазовых переходах (рис. 6 а) в точке $T=T_c$ спонтанная поляризация $P(T)$ обращается в ноль, а диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(T)$ стремится к бесконечности, то при размытии фазового перехода (рис. 6 б) поляризация изменяется постепенно, а максимум температурной зависимости диэлектрической проницаемости имеет значительное уширение. При этом $T_m \neq T_0 \neq T_p$, где T_m — температура максимума диэлектрической проницаемости, T_0 — температура, при которой поляризация обращается в ноль, T_p — температура, при которой наблюдается максимум пирокoeffициента: $\gamma = \frac{\partial P(T)}{\partial T}$, т.е. когда скорость изменения поляризации с изменением температуры максимальна.

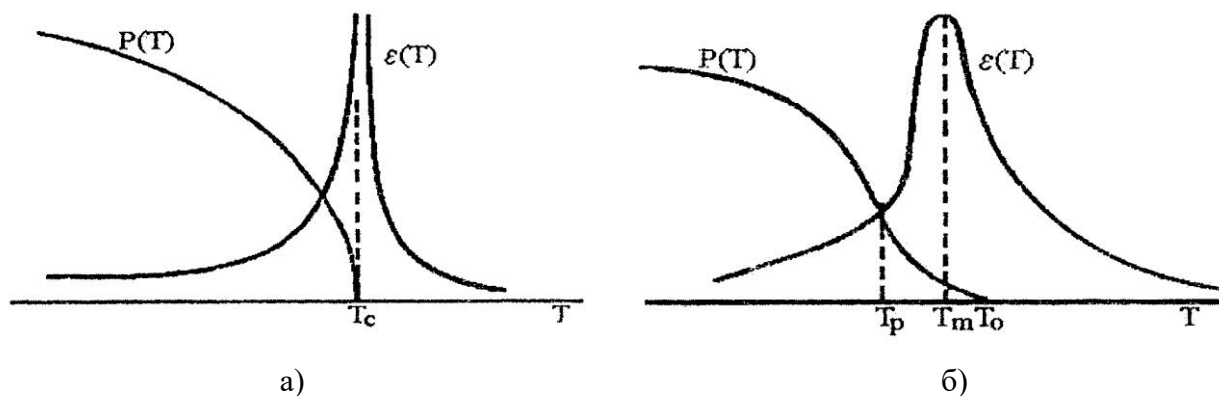


Рисунок 6. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и поляризации сегнетоэлектриков с «острым» фазовым переходом (а); с размытым фазовым переходом (б).

Особенности сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом [42]:

- наличие высокого размытого максимума диэлектрической проницаемости при некоторой максимальной температуре;
- отсутствие изменений в макроскопической симметрии при охлаждении образцов без поля, но появление последних при приложении электрического поля в области низких температур, сохранение этого изменения симметрии после снятия поля при низких температурах, но его исчезновение при нагревании выше некоторой температуры, лежащей существенно ниже температуры фазового перехода;
- отклонение относительной диэлектрической проницаемости в достаточно широком температурном интервале от закона Кюри-Вейсса и выполнение соотношения [43,44]:

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T - T_m)^n}{C}, \quad (17)$$

где ε_m — максимальное значение диэлектрической проницаемости, T_m — температура максимума диэлектрической проницаемости, C — постоянная, а n представляет собой степень размытия фазового перехода, $1 \leq n < 2$. При $n=1$ наблюдается неразмытый фазовый переход и выполнение закона Кюри-Вейсса сразу после прохождения температуры максимума диэлектрической проницаемости на зависимости $\varepsilon'(T)$. При $n>1$, фазовый переход размывается,

но при повышении температуры n уменьшается до 1, т.е. начиная с некоторой температуры закон Кюри-Вейсса выполняется.

К сегнетоэлектрикам с размытым фазовым переходом относятся и, так называемые, *сегнетоэлектрики-релаксоры* (рис. 7). Для них показатель степени n в выражении (17) равен 2, а температура максимума диэлектрической проницаемости и $\text{tg}\delta$ зависят от частоты, при которой проводятся измерения, и в общем случае не совпадают ни с температурой максимума пироккоэффициента, ни с температурой максимума диэлектрических потерь. Причем эти зависимости носят характер релаксационной поляризации. Иными словами с увеличением частоты максимумы ϵ и $\text{tg}\delta$ сдвигаются в область более высоких температур, при этом величина ϵ в максимуме уменьшается, а $\text{tg}\delta$ растет [45]. Частотная дисперсия хорошо описывается законом Фогеля-Фулчера [46]:

$$\nu_m = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{T_m - T_F}\right), \quad (18)$$

где T_m – температура максимума диэлектрической проницаемости на частоте ν_m , E_a – энергия активации, T_F – температура Фогеля-Фулчера-Таммана (температура «замораживания» диполей).

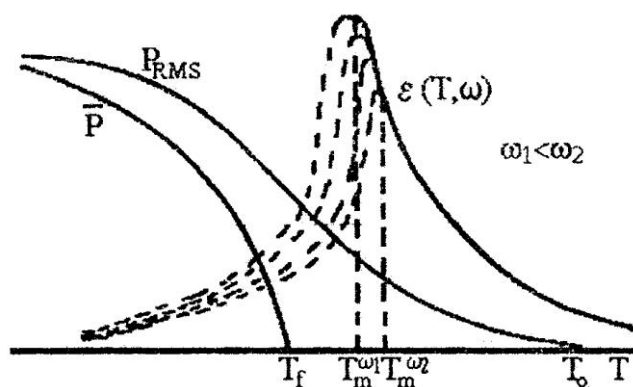


Рисунок 7. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и поляризации сегнетоэлектриков-релаксоров.

Антисегнетоэлектрики

В отличие от сегнетоэлектриков, в которых ионы одного сорта при температуре ниже температуры фазового перехода смещаются во всех элементарных ячейках в пределах домена в одном направлении, в антисегнетоэлектриках ионы одного сорта смещаются антипараллельно и спонтанная поляризация в таких кристаллах равна нулю [47]. Таким образом, антисегнетоэлектрики можно рассматривать как совокупность двух и более вставленных друг в друга подрешеток, в каждой из которых дипольные моменты направлены антипараллельно. Поэтому антисегнетоэлектрики имеют неполярную структуру и центр симметрии, а пьезоэффект в них отсутствует [45]. Как и в сегнетоэлектриках у них наблюдается структурный фазовый переход в параэлектрическое состояние и обратно. Характерной особенностью такого перехода является изменение числа ионов в элементарной ячейке. При приложении достаточно сильного электрического поля антисегнетоэлектрик может перейти в сегнетоэлектрическое состояние. В этом случае на зависимости $P(E)$ будут наблюдаться «двойные» петли гистерезиса (рис.8).

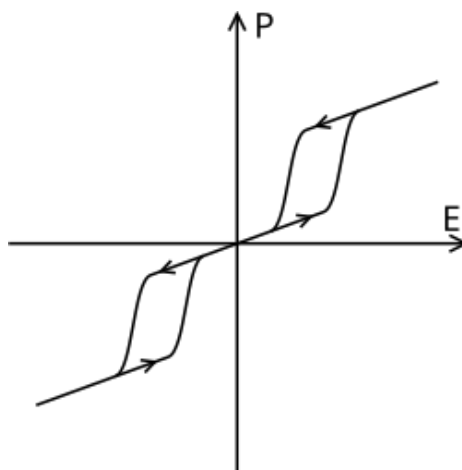


Рисунок.8. Двойные петли гистерезиса для антисегнетоэлектриков.

Материалы для хранения и накопления энергии

Одним из первых и самым распространенным применением диэлектрических материалов является создание конденсаторов, в которых используется их способность накапливать электрическую энергию. Способность диэлектрического конденсатора заряжаться и, следовательно,

накапливать заряд, в конечном итоге связана с диэлектрической проницаемостью ϵ диэлектрика. Теоретически, плотность энергии конденсатора может быть определена по зависимости поляризации от электрического поля $P(E)$ в соответствии со следующим уравнением:

$$W = \int_0^{P_{\max}} E dP, \quad (19)$$

где $P_{\max}$ — максимальная поляризация, достигаемая при $E_{\max}$. Математическое интегрирование площади над кривой $P(E)$, верхний предел которой определяется $P_{\max}$, позволяет определить энергию восстановления W_{rec} [49,48].

Для линейных диэлектриков, таких как Al_2O_3 , где ϵ не зависит от приложенного поля E , величина W_{rec} на зависимости $P(E)$ равна площади красной области (рис. 9 а). В нелинейных диэлектриках, в которых ϵ зависит от приложенного поля E , энергия при заряде конденсатора поглощается в основном переключением доменов и сохраняется в виде остаточной поляризации (P_c). Поэтому материалы без остаточной поляризации предпочтительны для достижения высокой величины W_{rec} . Типичная высокая остаточная поляризация классических сегнетоэлектриков может быть эффективно минимизирована с помощью легирования, что приводит к отклику, показанному на рисунке 9 в, который характерен для релаксорных сегнетоэлектриков, таких как легированный титанат бария и $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. Антисегнетоэлектрики демонстрируют низкую остаточную поляризацию при низкой напряженности, но при большой величине E петля $P(E)$ открывается из-за стабилизации сегнетоэлектрической фазы и они демонстрируют насыщенную поляризацию, как показано на рисунке 9 г.

Диэлектрический гистерезис обусловлен необратимым смещением доменных границ под действием поля и свидетельствует о механизме диэлектрических потерь, связанных с затратами энергии на ориентацию доменов. Диэлектрические потери — это мощность, поглощаемая в диэлектрике под действием приложенного к нему напряжения. Площадь гистерезисной петли пропорциональна энергии, рассеиваемой в диэлектрике за один период

W_{loss} (зеленая область на рисунке 9). Таким образом, все нелинейные диэлектрические материалы, такие как сегнетоэлектрики, сегнетоэлектрики-релаксоры и антисегнетоэлектрики, демонстрируют рассеяние энергии.

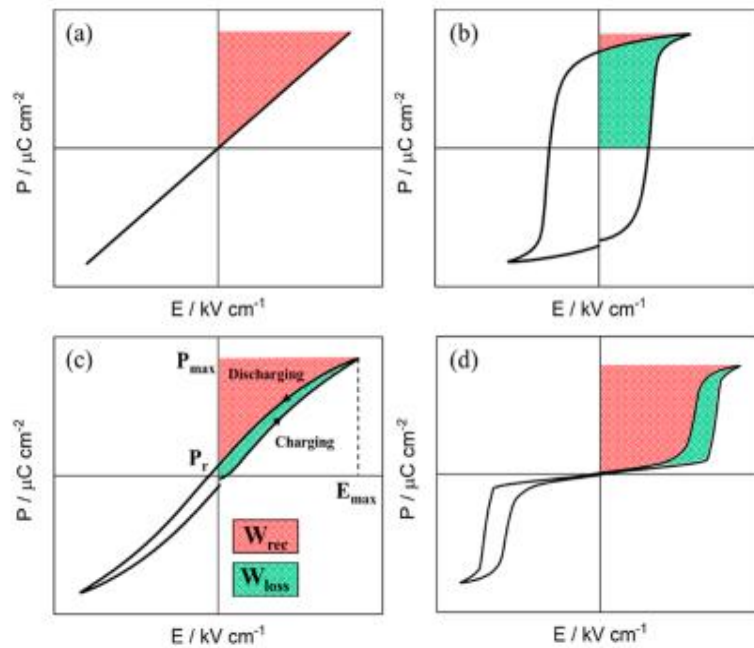


Рисунок 9. Четыре различных петли гистерезиса $P - E$ и их поведение при накоплении энергии для: (а) линейных, (б) сегнетоэлектрических, (в) релаксорных (со схемой расчета накопления энергии) и (г) антисегнетоэлектрических материалов.

Поэтому W_{rec} можно записать в виде

$$W_{rec} = \int_{P_r}^{P_{max}} E dP \quad (20)$$

Для оценки эффективности конденсаторного материала можно ввести коэффициент преобразования энергии конденсатора:

$$\eta = \frac{W_{rec}}{W_{rec} + W_{loss}} \quad (21)$$

1.4. Электрофизические свойства керамики на основе NaNbO_3

Ниобат натрия занимает особое место среди соединений кислородно-октаэдрического типа, широко исследуемых и находящихся все большее применение в последнее время. На его основе создаются новые функциональные материалы, в том числе обладающие сегнетоэлектрическими свойствами. Отдельные характеристики твердых растворов на основе NaNbO_3 - низкая диэлектрическая проницаемость, высокая скорость звука, низкая плотность - практически не реализуются в других системах твердых растворов и поэтому имеют практический и теоретический интерес [32,50,51, 52].

Структурный тип перовскита

Ниобат натрия относится к классу оксидных соединений со структурой перовскита, описываемых общей формулой ABX_3 , где А и В позиции занимают катионы металлов, а Х – анион кислорода. В кристаллической структуре идеального оксидного перовскита типа ABO_3 катионы в позиции А превосходят по размеру катионы в позиции В и имеют размер, сопоставимый с ионами кислорода. Как показано на рисунке 10, катионы А координируются двенадцатью кислородными анионами, формируя кубоктаэдрическое окружение. В то же время катионы В расположены в центре октаэдров, образованных кислородными анионами. Каждый такой анион кислорода, в свою очередь, координирован двумя катионами В и четырьмя катионами А. Описанное расположение, известное как стандартная или прямая структура перовскита, является наиболее распространенным. Однако существует и второй вариант — обратная (инвертированная) структура. Она реализуется в случае, когда исходный катион А оказывается по размеру меньше катиона В. В этой ситуации их координационные окружения меняются ролями: теперь более крупный катион В занимает позицию с координационным числом 12 (как катион А в стандартной структуре), а меньший катион А — октаэдрическую позицию с координационным числом 6 (как катион В в стандартной структуре).

Таким образом, тип формирующейся структуры перовскита — прямая или обратная — определяется соотношением размеров катионов А и В. [53,54]

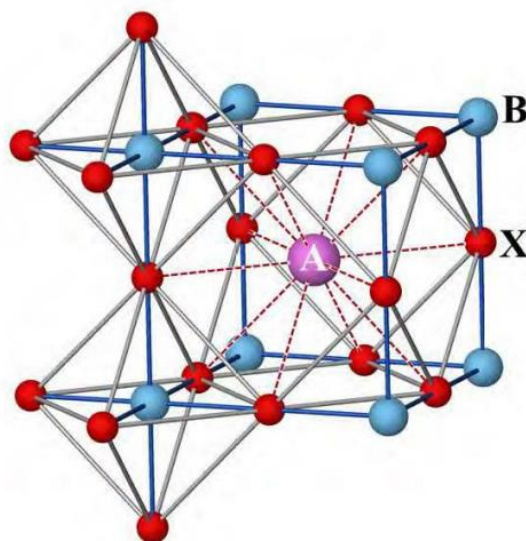


Рисунок 10. Элементарная ячейка идеального перовскита с общей формулой ABX_3 (рисунок из работы Mitchell et al., 2017 [55]).

В своем неискаженном или идеальном состоянии кристаллическая структура перовскита является кубической и принадлежит к пространственной группе $Pm\bar{3}m$. Структуры, имеющие более низкую симметрию по сравнению с идеальным перовскитом, могут проявлять сегнетоэлектрические свойства, например титанат бария ($BaTiO_3$), титанат свинца ($PbTiO_3$), которые при комнатной температуре имеют тетрагонально искаженную структуру перовскита, или антисегнетоэлектрические свойства, как например цирконат свинца ($PbTiO_3$) [56,58].

Для того чтобы предсказать, сможет ли данная комбинация ионов сформировать кристаллическую структуру перовскита и как она исказиться, вводится понятие толеранц-фактора Гольдшмидта или структурного фактора:

$$t = \frac{\bar{R}_A + R_O}{\sqrt{2} \cdot (\bar{R}_B + R_O)}, \quad (22)$$

где $\bar{R}_A$ и $\bar{R}_B$ - средние радиусы катионов в положениях А и В соответственно ($\bar{R}_A = \sum_{i=1}^k R_{A_i} \cdot x_{A_i}$, $\bar{R}_B = \sum_{j=1}^l R_{B_j} \cdot x_{B_j}$ x_{A_i} и x_{B_j} — концентрации ионов) [57, 58]. Область существования структуры типа перовскита ограничивалась следующими

значениями: $0.72 \leq t \leq 1.06$ [59].

Если $t=1$, то в этом случае ионы А, В и О подобраны идеально. Они плотно упакованы, как сферы в кубической структуре, где катион А находится в полости, образованной октаэдрами BO_6 . Такая структура является кубической.

Если $t<1$, то катион А слишком мал для своей полости. В этом случае говорят, что ему «свободно» в полости и при переходе в сегнетоэлектрическую фазу именно катион А будет смещаться относительно каркаса решетки, поэтому он будет считаться сегнетоактивным катионом. Чтобы компенсировать это, октаэдры BO_6 начинают наклоняться и искажаться, что снижает симметрию кристалла. Это самое распространенное отклонение. Например, $0.72<t<0.90$ соответствует сильному искажению структуры перовскита и переходу к орторомбической симметрии. Если $0.90<t<0.97$, то наблюдается умеренное искажение и ромбоэдрическая структура. Если $t>0.98$, то структура, вероятнее всего, тетрагональная.

Если $t>1$, то катион А слишком велик для своей полости. Он «распирает» структуру изнутри, что также приводит к искажениям и снижению симметрии. В этом случае сегнетоактивным будет катион В.

Более подробный анализ геометрических условий существования структуры типа перовскита совместно с анализом большого числа экспериментальных данных позволили записать границы поля оксидов со структурой перовскита с помощью трех условий [59]:

$$\begin{aligned}\overline{R_A} &\geq 0.90 \text{ \AA} \\ 0.51 \text{ \AA} &\leq \overline{R_B} \leq 1.1 \text{ \AA} \\ \overline{R_A} &\geq \overline{R_B}\end{aligned}\tag{23}$$

Широкая способность перовскитных оксидов к замещению атомов, позволяет синтезировать большое количество соединений с общей структурой. Изучение таких образцов раскрывает закономерности влияния химического состава на свойства этих материалов [52].

Структура и фазовые состояния ниобата натрия

Особенностью NN является наличие у него необычно большого для оксидов семейства перовскита числа разнородных фазовых переходов. Всего в нем было обнаружено 6 фазовых переходов: U (paraelectric, $Pm\bar{3}m$) $\rightarrow$ 913 K $\rightarrow$ T_2 (paraelectric, $P4/mbm$) $\rightarrow$ 848 K $\rightarrow$ T_1 (paraelectric, $Cmcm$) $\rightarrow$ 793 K $\rightarrow$ S (paraelectric, $Pmmn$) $\rightarrow$ 753 K $\rightarrow$ R (antiferroelectric, $Pmmn$) $\rightarrow$ 633 K $\rightarrow$ P (antiferroelectric, $Pbcm$) $\rightarrow$ 173 K $\rightarrow$ N (ferroelectric, $R3c$). [4]. Фазовому переходу R-P соответствует максимум $\varepsilon(T)$, изменение двойного лучепреломления и скрытая теплота перехода. При температуре выше этого перехода ε подчиняется закону Кюри-Вейсса. При более подробном исследовании было установлено, что при комнатной температуре NN может проявлять и сегнетоэлектрические (СЭ) свойства (Q фаза, $Pmc2_1$). Например, при приложении внешнего электрического поля [45], что подтверждает антисегнетоэлектрическую (АСЭ) природу Р-фазы, а также давления или при легировании [6,7,60,61]. Следует отметить, что обратимый переход Р-Q, вызванный электрическим полем, наблюдался только в высококачественных монокристаллах. Это позволяет предположить, что после снятия электрического поля сегнетоэлектрическая Q-фаза не возвращается в Р-фазу, что можно объяснить фиксацией дефектами или значительным потенциальным барьером между двумя фазами. Уменьшение размера зёрен в керамических образцах или частиц в порошках NN также может привести к стабилизации сегнетоэлектрической Q-фазы, когда их размер меньше 0.27 мкм [62]. Стабилизация антисегнетоэлектрического состояния была достигнута при комнатной температуре после воздействия биполярного электрического поля ± 160 кВ/см при 373 K [63].

Отмечается, что небольшие количества примеси могут существенно изменить доли сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической фаз в NaNbO_3 [64,65]. Например, менее чем 2-процентное замещение К или Li увеличивает среднюю долю СЭ-фазы до 95 и 85 % соответственно. Напротив,

введение CaZrO_3 , SrZrO_3 , SrSnO_3 , CaSnO_3 и CaHfO_3 приводит к повышению стабильности АСЭ-фазы. Это объясняется существованием 180° двойников, увеличение числа которых способствует стабилизации АСЭ-фазы. Степень двойникования, определяемая конкуренцией между дальнедействующим поляризующим полем и локальными атомными искажениями, может изменяться под действием легирования.

Модификация ниобата натрия

Согласно классификации [4], все твердые растворы на основе NN, описываемые общей формулой $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{ABO}_3$, можно разделить на две группы. В растворах I группы возникает высокотемпературная СЭ-фаза, а в растворах II группы такой фазы не возникает [45]. В твердых растворах II группы антисегнетоэлектрическая фаза остается стабильной до сравнительно высокого значения концентрации второго компонента x_0 , тогда как при $x > x_0$ становится стабильной сегнетоэлектрическая фаза, что сопровождается резким падением значений температуры максимума диэлектрической проницаемости T_m и резким увеличением размытия максимумов $\varepsilon(T)$. Т.е. составы, принадлежащие ко II группе, демонстрируют релаксорное поведение при $x > x_0$. Кроме того, при некоторой концентрации x_0 второго компонента наблюдается «обрыв» линии АСЭ фазового перехода на зависимости $T_m(x)$. Напротив, для соединений I группы характерны: довольно плавная зависимость $T_m(x)$, резкие максимумы $\varepsilon(T)$, стабильность сегнетоэлектрической фазы при малых значениях x . Попыткой обосновать эту систематизацию было предположение о более высокой по сравнению с ионом Na^+ поляризуемости ионов типа А у вторых компонентов твердых растворов первой группы [45]. В [66] в качестве признаков твердых растворов II группы были избраны аномально большие величины температурного гистерезиса; характер электрического упорядочения вторых компонентов (СЭ или АСЭ). В I группу не попадает ни одна система, вторым компонентом которой является АСЭ, а во II - ни одна система, вторым компонентом которой является СЭ. В качестве примера твердого раствора 1

группы можно привести $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$, $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$, а второй - $\text{NaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ [52,67,68,10].

Твердые растворы $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ (KNN) являются сегнетоэлектриками и имеют два фазовых перехода: один при $T=220^\circ\text{C}$ внутри сегнетоэлектрической фазы, второй соответствует точке Кюри при $T=420^\circ\text{C}$. В них происходит замещение ионов натрия ионами из той же первой группы таблицы Д.И. Менделеева – калия. Свойства этих твердых растворов значительно зависят от соотношения компонент x [11].

Гетеровалентное легирование

Вследствие требования принципа электронейтральности соединений гетеровалентное легирование приводит к формированию дефектов в кристаллической структуре перовскита, в частности катионных вакансий (по А- и В-позициям) и анионных вакансий (по позициям кислорода), т.е. нарушению стехиометрии состава. Кислородные вакансии образуются чаще, чем катионные. При наличии кислородных вакансий образуется соединение с химической формулой $\text{ABO}_{3-\delta}$, где величина δ , связанная с содержанием кислородных вакансий, является параметром кислородной нестехиометрии соединения. Следует отметить, что перовскитоподобные структуры со значительным количеством неупорядоченных кислородных вакансий демонстрируют высокие значения кислородно-ионной и электронной проводимости, что позволяет использовать их в качестве материалов для электродов твердотельных оксидных топливных элементов и кислородных мембран [69,70]. Особенно сильно это проявляется в кубической фазе, так как высокая симметрия кристаллической структуры снижает потенциальный барьер для движения ионов кислорода. Именно в таких кристаллах, начиная с 1987 г., активно велся поиск новых высокотемпературных сверхпроводников, что привело к обнаружению многих новых структурных типов.

Модификации ниобата натрия соединениями Bi_2O_3 и Fe_2O_3

Значительная часть работ посвящена модификации ниобата натрия по А-

позиции гетеровалентной примесью, например, замещение натрия (I) висмутом (III). В статье [71] наночастицы NaNbO_3 , легированные различными концентрациями Bi^{3+} (0.00; 0.01; 0.02; 0.03 ммоль), синтезированные гидротермальным методом при 200 °С в течение 12 часов, обладали орторомбической структурой типа перовскита с пространственной группой $\text{Pmc}2_1$. Увеличение концентрации Bi приводило к уменьшению объема элементарной ячейки и среднего размера кристаллитов.

Кроме того, замещение Na^+ на Bi^{3+} в NaNbO_3 может приводить к образованию вакансий в А-позициях, тогда формула твёрдого раствора может быть выражена как $\text{Na}_{1-3x}\text{Bi}_x\text{V}_{2x}\text{NbO}_3$. Вакансии в А-позиции также могут возникать и спонтанно в процессе синтеза из-за испарения Bi_2O_3 и/или Na_2O , что может вызывать изменения в свойствах. В работе [72] получено, что все составы $\text{Na}_{1-3x}\text{Bi}_x\text{NbO}_3$ ($x=0.015, 0.05, 0.10, 0.15$ и 0.20) имели примерно одинаковый средний размер зерен около 5–10 мкм. Относительная плотность таблеток составляла 95.6%, 96.3%, 96.9%, 94.1% и 93.7% от теоретической плотности для композиций с $x = 0.015, 0.05, 0.10, 0.15$ и 0.20 соответственно. Согласно данным рентгеновской дифракции при низком содержании Bi ($x \leq 0.05$) реализовывалась орторомбическая структура Р-фазы NaNbO_3 с пространственной группой Pbcm . В диапазоне концентраций $0.10 \leq x \leq 0.15$ изменение рентгенограммы соответствовало появлению тетрагональной фазы с пространственной группой $\text{P4}/\text{mbm}$, аналогичной Т2-фазе в чистом ниобате натрия. При $x=0.20$ появлялась кубическая структура с пространственной группой $\text{Pm}\bar{3}m$, что соответствует U-фазе в NaNbO_3 . Таким образом, сосуществование нескольких видов ионов — Bi^{3+} , Na^+ и вакансий V_{Na} в А-позиции приводит к формированию неупорядоченной системы с увеличенной энтропией. С ростом степени легирования беспорядок возрастает, а симметрия кристаллической структуры изменяется от упорядоченной орторомбической фазы через тетрагональную к полностью неупорядоченной кубической фазе. Следовательно, увеличение концентрации примеси висмута и вакансий по А-

позициям приводит к уменьшению стабильности сегнетоэлектрического состояния в ниобате натрия.

Аналогичные данные получены в работе [73] для поликристаллических образцов $\text{Na}_{0.4}\text{Bi}_{0.2}\text{NbO}_3$ (BNN), синтезированных с использованием традиционного метода твёрдофазной реакции. Чистая керамика NN имела орторомбическую антисегнетоэлектрическую структуру Р-фазу ($Pbcm$). Согласно полученным в работе спектрам комбинационного рассеяния образцов при легировании висмутом наблюдалось уменьшение искажений NbO_6 -октаэдров, и структура BNN преобразовывалась в кубическую ($Pm\bar{3}m$). Кроме того, отмечалось увеличение размера зерен при легировании, что сопровождалось уменьшением объема межзеренных границ. Все это в свою очередь сказывается на электрофизических свойствах керамики BNN, в частности росте проводимости.

Для верификации механизма проводимости в керамике BNN приведены диаграммы импеданса при температурах 300–400 °С [73]. В диапазоне измерений отклик образцов с $x=0$ и $x=0.2$ сильно различается: у NN наблюдаются чёткие изоляционные свойства, проявляющиеся в виде только одной полуокружности. Для $x=0.2$ можно сказать, что три участка диаграммы следует описывать как вклады от зерен, границы зерен и электрода. Примечательно, что сопротивление объёмной и граничной проводимости уменьшается. Учитывая, что испарение висмута создаёт кислородные вакансии, керамика BNN может быть кислорода проводником. Энергия активации проводимости зерен E_a снизилась с 1,75 эВ для чистого NN до 0,35 эВ для BNN. Снижение энергии активации способствует получению высокой проводимости ионов кислорода, однако механизм этого изменения всё ещё неясен и, вероятно, связан с концентрацией кислородных вакансий, структурными особенностями и другими факторами в керамике на основе NaNbO_3 .

Ионно-оксидная проводимость также отмечается в работе [74] для образцов поликристаллической керамики стехиометрического,

нестехиометрического BNN и легированного BNNN с различной концентрацией примеси, которые были получены традиционным методом твердофазной реакции. Для проверки утверждения о кислородной проводимости образцов использовался метод измерения комплексного импеданса при различных парциальных давлениях кислорода (pO_2). Структурный и химический анализ подтверждает, что вакансии кислорода являются основным источником ионной проводимости в BNN. Известно, что интерстициальные и вакантные позиции кислорода являются основными путями миграции ионов кислорода в кислородно-ионных проводниках. В данном случае предполагается, что вакансии кислорода обеспечивают путь миграции для O^{2-} в BNN.

Однако, помимо наличия вакансий, критически важным фактором является подвижность ионов O^{2-} . Введение дефектов по позициям натрия в $NaNbO_3$ (например, путём испарения натрия) должно приводить к образованию вакансий кислорода. Но на практике ионной проводимости в $Na_{0.98}NbO_{2.99}$ не наблюдается. Известно, что легирование висмутом не только вызывает появление вакансий кислорода, но и значительно увеличивает подвижность ионов O^{2-} . Таким образом, именно сочетание вакансий кислорода и высокой подвижности O^{2-} , обеспеченной легированием Bi, делает BNN эффективным кислородно-ионным проводником. Но на проводимость может в значительной степени влиять неоднородность структуры, в частности наличие вторичных фаз и различный характер соединения основной и вторичной фаз. Таким образом, ионная проводимость образцов определяется совокупностью факторов: электропроводностью основной фазы, наличием и проводимостью вторичных фаз, а также их расположением (последовательное или параллельное соединение) в структуре материала, что объясняет несоответствие измеренной проводимости ожидаемым значениям.

Для улучшения проводимости $Na_{0.4}Bi_{0.2}NbO_3$ были подробно изучены составы керамики, легированной Mg^{2+} и Fe^{3+} . Согласно уравнению $\sigma = nq\mu$,

можно ожидать, что легирование акцепторами, такими как Mg^{2+} и Fe^{3+} , может существенно повысить проводимость по ионам кислорода за счёт введения дополнительных кислородных вакансий.

Напротив, в работе [71] отмечается, что повышение концентрации примеси приводит к уменьшению проводимости на постоянном токе наночастиц ниобата натрия с $9.26 \cdot 10^{-5}$ С/м до $3.27 \cdot 10^{-5}$ С/м. Измерения импеданса Z каждого образца проводились в диапазоне частот 500 Гц – 2 МГц при комнатной температуре. На низких частотах до 2–3 кГц активное сопротивление Z' оставалось практически постоянным для всех образцов, но увеличивалось по мере повышения концентрации ионов висмута от 25 МОм (для $x=0$) до 78 МОм (для $x=3$ %).

В работе [75] были исследованы связи состав-структура-свойства и фазообразование в сегнетоактивных материалах на основе ниобата натрия лития, модифицированных сверх стехиометрии примесью $Bi_2O_3+Fe_2O_3$. Рентгенографически установлена практически полная беспримесность полученных образцов (<5 %). Анализ элементного состава зёрен в случае комбинированного модифицирования ниобата натрия лития примесью $Bi_2O_3+Fe_2O_3$ соединения Bi^{3+} , образуя жидкие фазы, равномерно распределяются по межзеренным пространствам, а более тугоплавкие оксиды железа образуют изолированные вкрапления отдельных фаз, близких по составу к Fe_2O_3 . Максимальное значение диэлектрической проницаемости достигается при концентрации примеси 2.5 %.

Интерес представляют керамические материалы на основе ниобата натрия и мультиферроика феррита висмута (BF, $BiFeO_3$), описываемые формулой $(1-x)BiFeO_3-xNaNbO_3$ (NBNF). В таких соединениях А-позиции занимают либо ионы натрия, либо висмута, а В-позиции – ионы ниобия/железа. Согласно данным рентгеновской дифракции все соединения NBNFO демонстрируют структуру типа перовскита. Соединения с избытком $BiFeO_3$ и $NaNbO_3$ демонстрируют ромбоэдрическое и орторомбическое искажение

(пространственная группа $P2_1ma$ (сегнетоэлектрическая модификация) и/или $Pbma$ (антисегнетоэлектрическая модификация)), соответственно [76,77]. Разногласия кроются в значении концентрации x второго компонента, при которой происходит данный переход. Так согласно данным [76] кристаллическая структура соединений с $0.25 < x \leq 0.90$ относится к кубической симметрии. Напротив, ряд авторов отмечает, что при $x=0.50$ происходит переход либо из ромбоэдрической (пространственная группа $R3c$) [77], либо из тетрагональной (пространственная группа $P4/mbm$) [78] симметрии. Также в литературе есть уточнение, что NBNF имеет орторомбическую симметрию до значений $x=0.875$. А с увеличением содержания BF может произойти фазовый переход из пространственной группы $Pbma$ в $Pnma$ [48].

При этом с помощью данных электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) часто отмечается, что на микроструктурном уровне система может быть описана картиной композиционной сегрегации, в которой присутствует локальная неоднородность состава и структуры: наличие областей, обогащенных NN, сосуществующих с областями, обогащенными BF. Средний размер зерен значительно уменьшается с 19.52 мкм до 2.69 мкм с увеличением содержания BF, что указывает на то, что введение BF значительно подавляет рост зерен керамики NN [48].

При исследовании соединений NBNF в диапазоне температур от -180°C до 500°C обнаружен максимум диэлектрической проницаемости, положение которого сильно зависит от соотношения концентраций компонентов [76]. Концентрационная зависимость температур T_m максимумов $\epsilon(T)$ при 1 МГц демонстрирует глубокий минимум примерно при $x \approx 0.85$. Следовательно, данные твердые растворы подчиняются эмпирическому правилу, которое было ранее установлено для бинарных систем сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических перовскитов ABO_3 [79]. Согласно этому правилу, зависимость $T_m(x)$ имеет минимум, если конечные компоненты твердого

раствора не имеют общих катионов. Интересно отметить, составы с $0.95 \leq x \leq 1$ имеют довольно резкие максимумы $\varepsilon(T)$ и большой температурный гистерезис. Такой тип зависимости $\varepsilon(T)$ и диэлектрического поведения характерен для так называемой группы II твердых растворов на основе NaNbO_3 [68,10]. Согласно существующим критериям, вторая компонента бинарных твердых растворов $\text{NaNbO}_3\text{--ABO}_3$, принадлежащих к группе II, должна быть либо антисегнетоэлектрической, либо параэлектрической с коэффициентом толерантности $t < 0.99$. В то же время, BiFeO_3 известен как сегнетоэлектрик, так как при комнатной температуре у него наблюдаются петли гистерезиса и, следовательно, система $\text{BiFeO}_3\text{--NaNbO}_3$ должна принадлежать к группе I бинарных твердых растворов $\text{NaNbO}_3\text{--ABO}_3$. Однако этот факт подразумевает лишь то, что фаза, стабильная при комнатной температуре, является сегнетоэлектрической. Полиморфный фазовый переход между двумя АСЭ фазами Р и R при легировании BiFeO_3 смещается в сторону более низких температур, при этом уменьшается величина диэлектрической проницаемости в максимуме [80].

Отличительной особенностью материалов на основе NBNF является наличие положительного температурного коэффициента сопротивления (PTCR) при $x \geq 0.5$ вблизи комнатной температуры и по отдельным данным [77] до максимальных значений температуры 410, 393, 405 и 463 К при значениях x 0.50, 0.75, 0.85 и 1, соответственно. Выше этих температур, в температурном диапазоне отрицательного температурного коэффициента сопротивления (NTCR), явления проводимости и поляризации анализируются с помощью двух механизмов, подразумевающих различные носители заряда: прыжковое перемещение поляронов и/или диффузия катионов и кислородных вакансий (ионная проводимость). В то время как первый механизм в основном развивается между границами зерен при умеренных температурах и низких частотах, второй становится важным при более высоких температурах и частотах. Значения E_a , соответствующие этим процессам, составляют около 0.5

и 1 эВ соответственно.

Ниобат натрия – основа для конденсаторных материалов

Среди множества материалов для накопления энергии (суперконденсаторы, батареи, твердотопливные элементы и т. д.) керамические конденсаторы широко изучаются благодаря их способности к быстрой зарядке-разрядке. Очевидно, что большое значение $\Delta P = P_{\max} - P_c$ и высокое электрическое поле пробоя (E_n) являются ключевыми факторами для достижения превосходных характеристик накопления энергии. По сравнению с линейными диэлектриками и сегнетоэлектрической керамикой, антисегнетоэлектрическая керамика имеет особую сверхрешеточную структуру и демонстрирует уникальный фазовый переход АСЕ-СЭ, который приводит к большому значению ΔP . Однако, в чистой керамике NN энергия восстановления W_{rec} уменьшается за счет роста потерь W_{loss} при переходе в сегнетоэлектрическое состояние, когда керамика NaNbO_3 обычно демонстрирует квадратные P - E кривые с большим P_c . Это происходит как при низкотемпературном фазовом переходе АСЭ-СЭ, так и за счет сегнетоэлектрической Q-фазы, сосуществующей с антисегнетоэлектрической при комнатной температуре и индуцированной электрическим полем [76,81]. Все это уменьшает коэффициент качества η и в значительной степени ограничивает практическое применение керамики NN в качестве конденсаторных материалов. Для улучшения свойств NN применяют несколько способов: 1) доменная инженерия; 2) модификация состава; 3) модификация технологии.

В статье [48] было проведено исследование по влиянию примеси BF на энергетические характеристики керамики NaNbO_3 . Керамика NBNF обладала выраженной АСЭ релаксорной фазой, увеличенным значением E_n , что способствовало значительному увеличению W_{rec} и η . В частности, оптимальные значения $W_{\text{rec}} = 4,43 \text{ Дж/см}^3$ и $\eta = 71,51 \%$ были достигнуты в составе 0.9NN-0.1BF. Кроме того, стабильные энергетические характеристики сохранялись в

широком диапазоне температур (20–120 °C).

Таким образом, одной из тенденций совершенствования емкостных параметров керамики ниобата натрия является создание на основе NaNbO_3 релаксорных антисегнетоэлектриков, которые объединяют в себе свойства антисегнетоэлектриков (низкое P_c) и релаксорных сегнетоэлектриков (высокая η). Введение более сложного модификатора твердого раствора $\text{BiFeO}_3 - \text{SrTiO}_3$ в ниобат натрия $(0.94-x)\text{NaNbO}_3 - 0.06\text{BiFeO}_3 - x\text{SrTiO}_3$ ($x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) нарушило дальний полярный порядок, обусловленный локальной неоднородностью состава, и уменьшило фактор толерантности t , что замедлило фазовый переход АСЭ–СЭ (при -150 °C), приводя к релаксорным свойствам составов и снижая поляризационный гистерезис, тем самым стабилизируя антисегнетоэлектрическую фазу [80].

В работе [82] ионы Bi^{3+} и Mg^{2+} одновременно вводятся в АСЭ керамику NaNbO_3 с образованием твердых растворов $(\text{Na}_{1-3/2x}\text{Bi}_{3/2x})(\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_3$ для стабилизации АСЭ фазы и улучшения релаксорных свойств. Установлено, что в керамике $(\text{Na}_{0.91}\text{Bi}_{0.09})(\text{Nb}_{0.94}\text{Mg}_{0.06})\text{O}_3$ одновременно достигаются высокая прочность на пробой $E_{\text{п}}=78,3$ кВ/мм, сверхвысокая плотность энергии восстановления $W_{\text{гес}}=10,9$ Дж/см³ и эффективность $\eta=83\%$. А также превосходная частотная (1–100 Гц), циклическая ($100-10^5$) и термическая (30–100 °C) стабильность и сверхбыстрая скорость разряда (< 25 нс).

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Технология изготовления образцов

Для производства керамических диэлектрических материалов наиболее простым и распространенным способом является так называемая традиционная керамическая технология. Согласно этой технологии в качестве исходных компонентов используют твердотельные порошкообразные вещества. Чаще всего это оксиды, карбонаты, карбиды соответствующих металлов.

Для того чтобы конечный продукт соответствовал выбранной химической формуле и составу, изготавливают шихту (смесь исходных компонентов в определенных пропорциях). Шихта тщательно перемешивается и измельчается. Всё это способствует полному протеканию твердофазных реакций (твердофазному синтезу). Твердофазный синтез представляет собой метод получения неорганических соединений и материалов путём взаимодействия твёрдых реагентов при повышенных температурах. Твердофазное взаимодействие складывается из двух фундаментальных процессов: из самой химической реакции и переноса вещества к реакционной зоне. Таким образом, химические реакции протекают в этом случае за счет процессов диффузии. Для активации диффузии атомов и ионов в твёрдой фазе требуются температуры от 500 до 2000 °С в зависимости от природы веществ. Важно максимально качественно измельчить и перемешать шихту, чтобы обеспечить однородность распределения исходных компонентов в объеме шихты. Это способствует уменьшению формирования вторичных фаз и полному протеканию твердофазных реакций. Из-за простоты твердофазный синтез является одним из самых распространённых способов получения неорганических материалов и применяется при создании керамики.

В зависимости от состава получаемого материала используют как одноступенчатую технологию с одним измельчением и синтезом-спеканием, так и двухступенчатую технологию, когда после синтеза проводится повторное измельчение и только потом окончательное спекание. Спекание является

основным этапом производства керамики. По совместительству он является завершающим и определяет электрофизические и механические свойства будущего изделия.

Если синтез направлен в основном на получение заданного химического состава, то процесс спекания – на формирование зеренной структуры керамики. Зерно представляет собой минимальный объём керамики с кристаллической структурой, окружённый стеклофазой и/или пора́ми. Размер зёрен зависит от количества центров кристаллизации и их скорости роста. Чем меньше центров кристаллизации, тем больше зерно. Рост зёрен вызван стремлением системы к более равновесному состоянию с меньшей свободной энергией.

В нашей работе объектом исследования является керамика ниобата натрия, модифицированная оксидами железа и висмута. Для катионного модифицирования, т.е. замещения пентавалентного катиона ниобия трехвалентными катионами железа и висмута, использовали соответствующие оксиды железа и висмута в количестве 5, 10 и 20 мол. %. Далее были синтезированы образцы, в которых модификаторы вводили совместно в равных молярных процентах, так что общая концентрация примеси составляла 10, 20 и 30 мол.%. Таким образом, в работе синтезированы десять образцов следующих составов: $\text{NaNb}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $\text{NaNb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, $x=0.05, 0.1, 0.2$, $\text{NaNb}_{1-x}(\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_x\text{O}_3$, $x=0.1, 0.2, 0.3$ и чистый ниобат натрия.

Образцы получены по традиционной керамической технологии, включающей синтез, промежуточное измельчение и спекание, что уменьшает ошибки, приводящие к нарушению состава. В качестве исходных компонентов согласно вышеуказанным химическим формулам были взяты следующие реактивы: карбонат натрия (Na_2CO_3) марки «хч» 99,8 %, окись ниобия (5) (Nb_2O_5) марки «осч» 99,99 %, окись железа (3) (Fe_2O_3) марки «чда» 99% и оксид висмута (3) (Bi_2O_3) марки «чда» 99,9%.

Получение данной керамики происходило в несколько этапов:

1.Расчёт шихты для исходных компонентов;

2. Взвешивание исходных компонентов на электронных весах ГОСМЕТР «ВЛ-120» (точность весов ± 0.1 мг). Компоненты предварительно высушивались в муфельной печи в течение 2 часов при 150°C ;

3. Тщательное смешение-измельчение с использованием фарфоровых ступки и песта для увеличения площади взаимодействия частиц и более высокой гомогенности смеси. В процессе добавляли этиловый спирт для улучшения подвижности частиц.

4. Брикетирование с помощью ручного гидравлического пресса.

5. Синтез при 700°C в муфельной печи в воздушной атмосфере. Образец находился в корундовом тигле. Режим подъёма температуры состоял из двух этапов: нагрев со скоростью $0.7^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 150°C и последующей выдержкой в течение 2 часов; нагрев со скоростью $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 700°C с выдержкой в течение 4 часов.

6. Повторный помол и формование заготовки. Образцы были изготовлены в виде таблеток диаметром 10 мм и массой $m \approx 0.3$ г с помощью ручного гидравлического пресса путём сухого холодного одностороннего прессования в металлической цилиндрической форме с расчётным давлением в 650 МПа.

7. Спекание при 1100°C (обжиг) в муфельной печи (для образца NNFB0.3 температура спекания была понижена до 1000°C из-за сильной деформации при 1100°C). Режим подъёма температуры отличался от этапа синтеза. После сушки на 150°C нагрев происходил со скоростью $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ с последующей выдержкой при температуре до 1100°C в течение 4 часов.

8. Образцы подвергались шлифованию для придания им плоскопараллельности, устранения неровностей поверхности.

9. Нанесение электродов с помощью серебрясодержащей пасты с последующим вжиганием электродов в муфельной печи при температуре 450°C .

Плотность синтезированных образцов и используемые сокращенные названия представлены в таблице 2.

Таблица. 2. Составы исследуемых образцов керамики и их плотность

Состав	Краткое обозначение	Плотность, кг/м ³
NaNbO ₃	NN	2970
NaFe _{0.05} Nb _{0.95} O ₃	NNF0.05	4300
NaFe _{0.1} Nb _{0.9} O ₃	NNF0.1	3810
NaFe _{0.2} Nb _{0.8} O ₃	NNF0.2	3370
NaBi _{0.05} Nb _{0.95} O ₃	NNB0.05	3230
NaBi _{0.1} Nb _{0.9} O ₃	NNB0.1	2990
NaBi _{0.2} Nb _{0.8} O ₃	NNB0.2	3190
NaFe _{0.05} Bi _{0.05} Nb _{0.9} O ₃	NNFB0.1	3510
NaFe _{0.1} Bi _{0.1} Nb _{0.8} O ₃	NNFB0.2	3810
NaFe _{0.15} Bi _{0.15} Nb _{0.7} O ₃	NNFB0.3	4030

2.2 Диэлектрическая спектроскопия

Под диэлектрической спектроскопией понимают анализ данных измерений температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$. В переменных полях диэлектрическая проницаемость является комплексным числом (5), действительную и мнимую составляющие которой можно определить из эксперимента через емкость и тангенс угла диэлектрических потерь образца:

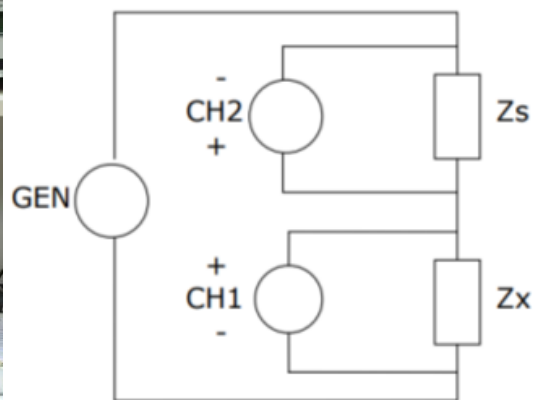
$$C = \frac{\varepsilon' \varepsilon_0 S}{d}; \operatorname{tg} \delta = \varepsilon' \varepsilon'' \quad (24)$$

По виду частотной зависимости (дисперсии) комплексной диэлектрической проницаемости можно сделать вывод о механизмах поляризации в исследуемых диэлектриках. С ростом частоты все больше зарядов, участвующих в процессах поляризации, начинают отставать от поля. Поэтому величины действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости будут уменьшаться. Но для любого механизма есть определенная частота, после которой данный механизм уже не будет давать вклад в поляризацию образца. Выражается это в виде максимума диэлектрических потерь. Но потери в диэлектриках могут быть связаны не только с поляризацией, но и с проводимостью. Исследование частотных и температурных зависимостей удельной электропроводности дает информацию о зарядах, участвующих в проводимости. Для этого надо определить энергию активации наблюдаемого механизма.

В современных реалиях диэлектрические измерения охватывают большой диапазон частот от оптических 10^{15} Гц до ультранизких 10^{-6} Гц. С помощью фазочувствительного измерителя Вектор-175 (рис.11 а) можно измерить LCR параметры (индуктивность, ёмкость, сопротивление) в диапазоне частот 10^{-1} - 10^6 Гц. Для снятия показаний используется приставка Impedance analysis interface, которая соединяется с ВЕКТОР-175, обеспечивая контакт тестируемого образца по 4-х проводной схеме Кельвина. Данный блок выступает в роли шунта, который подключается по одной из трех схем к тестируемому образцу (рис. 11 б). Встроенные буферные усилители минимизируют паразитные ёмкости и индуктивности соединительных проводов. Выбор шунта зависит от подаваемого напряжения, тока и рабочей частоты. В данной схеме ток протекает через шунт и измеряется напрямую в канале КАН2, а напряжение измеряется на выводах исследуемого образца Z_x в канале КАН1. «Плюсы» каналов КАН1 и КАН2 подключены к средней точке схемы для минимизации помех. Благодаря чему измеряемый импеданс: $Z_X = Z_S \times \text{КАН1} / \text{КАН2}$.



а)



б)

Рисунок 11. Внешний вид установки для исследования диэлектрических свойств (а) и схема «shunt» подключения образца к Вектор-175 (б).

Если составляющие сигнала напряжения обозначить $(m+jn)$, а составляющие сигнала тока - $(o+jp)$, то получим импеданс в виде комплексного числа: $z = v/i = (m+ jn)/ (o+ jp)$. После измерения импеданса в комплексной

форме происходят вычисления значений остальных величин. Погрешность измерений при использовании шунта с «высоким» импедансом составляет 10 %.

Образцы для исследования помещались в печь, оснащенную нагревательным элементом NOMACON. Контроль скорости нагрева осуществлялся с помощью «Минитерм-300.31» позволяет поддерживать линейный нагрев с заданной скоростью и стабилизировать заданную температуру. Нагрев проводили до 650 °С со скоростью 1.5 °С/мин. Каждые 5 °С, начиная с комнатной температуры, с прибора Вектор-175 снимались данные о тангенсе угла диэлектрических потерь и емкости на разных частотах в диапазоне 0.1-10⁶ Гц. Показания обрабатывались в программе Origin.

Вольтамперные характеристики

Для измерений вольтамперных характеристик (ВАХ) использовался измеритель иммитанса «Е7-20». В основу работы прибора положен метод вольтметра-амперметра (рис.12).

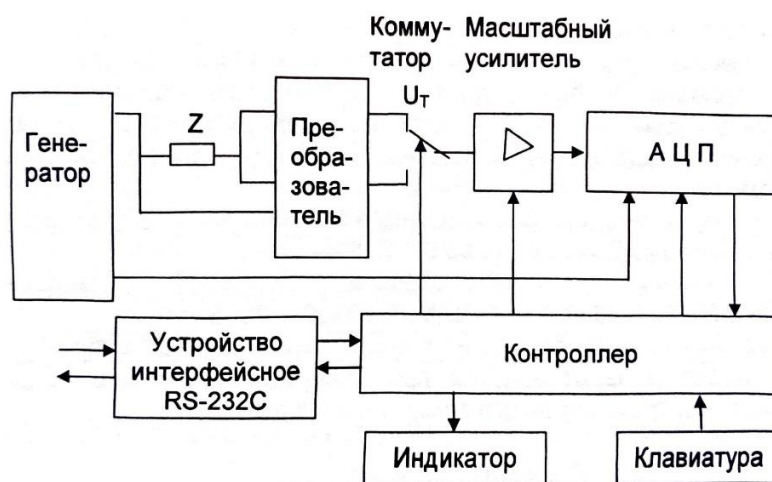


Рисунок 12. Структурная схема прибора Е7-20.

Напряжение рабочей частоты от генератора подаётся на измеряемый объект. Преобразователь формирует два напряжения, одно из которых (U_T) пропорционально току, протекающему через измеряемый объект, другое (U_H) – напряжению на нём. Отношение этих напряжений равно комплексной проводимости (Y) или комплексному сопротивлению (Z) объекта. Измерение отношения напряжений проводится аппаратно—программным логометром. Аппаратная часть логометра состоит из коммутатора, масштабного усилителя,

аналого-цифрового преобразователя (АЦП). Итогом работы программной части логометра является расчёт отношений напряжений [83]. Погрешность прибора составляет $\pm 0.1\%$ для измеряемых RCL-параметров. Измерения ВАХ проводили со стабилизацией температуры через каждые 100 °С.

2.3. Растровая электронная микроскопия

Электронно-микроскопические исследования микроструктуры проведены на РЭМ JEOL JSM-6610LV (рис.13) (оборудование НИЛ электронной микроскопии Центра коллективного пользования научным оборудованием и аппаратурой ТвГУ): увеличение от X5 до X300 000; ускоряющее напряжение от 0,3 кВ до 30 кВ; разрешение – 2,5 нм в режиме высокого вакуума (30 кВ) и 4 нм в режиме низкого вакуума. Исследования выполнялись в режимах вторичных и отраженных электронов при ускоряющем напряжении 15кЭв. Пробоподготовка образцов заключалась в приготовлении сколов, напылении проводящего слоя Pt.



Рисунок 13. Растровый электронный микроскоп JEOL 6610.

При взаимодействии электронов зонда с веществом возникают ответные сигналы различной физической природы (отраженные и вторичные электроны, Оже-электроны, рентгеновское излучение, свет, поглощенный ток и пр.), которые используются для синхронного построения изображения на экране монитора. На рисунке 14 представлена схема образования вторичных сигналов под влиянием электронного зонда. Для формирования изображения не

используется электронно-оптическая система. Изменение масштабов изображения осуществляется радиотехническими средствами.

Для определения топографии образца используется режим вторичных электронов (SEI), а для исследований фазового и химического состава образца – режим отраженных (обратно-рассеянных) электронов (BEC). Топографический контраст обусловлен формированием выхода вторичных электронов за счет рельефа поверхности, так как меняется угол наклона как облучения первичным пучком, так и эмиссии вторичных электронов. Так, при угле наклона поверхности в 65° изменение его на $1 - 2^{\circ}$ приводит к изменению яркости более, чем на 10 %. Характерной чертой топографического контраста является повышение яркости изображения острых вершин, который связан с условиями более эффективного улавливания вторичных электронов от них на детекторе.

Рентгеноспектральный микроанализ позволяет получать информацию об элементном составе вещества - о концентрации и пространственном распределении химических элементов. Метод основан на сравнении интенсивности рентгеновских линий, генерируемых образцом, и интенсивностей соответствующих линий в стандартном образце известного состава. С помощью данной методики можно исследовать состав образца на глубину около 1 мкм с точностью до 0.1 %. Рентгеноспектральный микроанализ выполнялся на РЭМ с помощью энергодисперсионного детектора INCA-energy (аналитической приставки на основе полупроводникового кремний-дрейфового детектора с площадью активной зоны детектора 20 мм^2), который сортирует фотоны по их энергии.



Рисунок. 14 Схема образования вторичных сигналов при взаимодействии электронного пучка с веществом.

2.4. Рентгеноструктурный анализ

Фазовый состав образцов керамики определялся на рентгеновском аппарате «ДРОН-7», стоящем на вооружении лаборатории рентгеновского анализа ОАО «НПЦ «Тверьгеофизика»». Используемый дифрактометр модифицирован системой быстрой регистрации на основе линейного стрипового позиционно-чувствительного детектора Mythen 1K (производитель – фирма Dectris Ltd., Швейцария). Данная система увеличивает быстродействие прибора на два порядка при сохранении углового разрешения. Высокое энергетическое разрешение детектора, подавляющее вторичный рентгенфлуоресцентный фон, позволяет получать значительное улучшение отношения сигнал/шум, т.е. более высокую контрастность спектра и, как следствие, более низкий предел обнаружения фазы в образце.

Щелевая система гониометра состоит из входного и выходного щелевых устройств, дающих возможность вырезать первичный и отражённый пучок требуемой формы и размеров. В отличие от фотографического метода дифракционная картина регистрируется последовательно по мере вращения образца и счётчика. Поэтому необходимо, чтобы интенсивность излучения рентгеновской трубки была постоянной; геометрия съёмки должна быть фокусирующей, а размеры образца сравнительно большими.

В качестве источника рентгеновского излучения использовалась рентгеновская трубка с $\text{CuK}\alpha$ -излучением ($\lambda = 0.1540598$ нм). Параметры элементарной ячейки определялись по отражениям в области углов $2\theta=15-105^\circ$.

Подготовка образца: образец керамики измельчался до размеров зерен меньше 10 мкм и в виде тонкого ровного слоя наносился на плоскую поверхность кварцевой кюветы в соответствии с методиками дифрактометрических измерений. Кювета с образцом помещалась под рентгеновский пучок дифрактометра и в координатах: угол Брэгговского отражения - интенсивность отражения записывалась дифрактограмма.

Для обсчета результатов рентгеноструктурного анализа использовались две компьютерные программы - Table Curve и Powder Cell 2.4. С помощью первой из них обрабатывались первоначальные данные. Так, для отделения фона полученной дифрактограммы, использовалась программа Table Curve. Вычитание фона производилось с помощью подбора аналитических функций, которые были наиболее близки к фону на исходной дифрактограмме. Фазовый состав образца исследовался с помощью Ритвельд анализа в программе Powder Cell 2.4.

2.5. Силовая микроскопия пьезоотклика

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) является одним из видов сканирующей зондовой микроскопии. В основе работы АСМ лежит силовое взаимодействие между зондом и поверхностью исследуемого образца - межатомное взаимодействие силами Ван-дер-Ваальса. Для регистрации взаимодействия используются специальные зондовые датчики (кантилеверы), которые представляют собой упругую консоль с острым зондом на. Сила, которая воздействует на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью. По этим данным на экране строится двумерное изображение рельефа поверхности. На сегодняшний день разработаны разные методы, позволяющие получать информацию не только о

топографии, но и свойствах исследуемой поверхности. Одним из таких методов является силовая микроскопия пьезоотклика (СМП) [84]. В режиме СМП можно получить важную информацию по электромеханическим характеристикам исследуемых материалов. Например, данный режим позволяет исследовать доменную структуру сегнетоэлектрических материалов.

В основе СМП лежит обратный пьезоэлектрический эффект. Между зондом и подложкой с образцом прикладывается переменное напряжение, амплитуда которого выбирается намного меньше напряжений переключения поляризации, и проводящий зонд приводится в контакт с поверхностью исследуемого материала (рис. 15). В результате этого между зондом и образцом создается электрическое поле. Так как у сегнетоэлектрических материалов имеется доменная структура, то в результате обратного пьезоэлектрического эффекта на разных участках поверхности можно получить разные отклики: область образца под зондом локально расширяется или сжимается в зависимости от направления внешнего электрического поля.

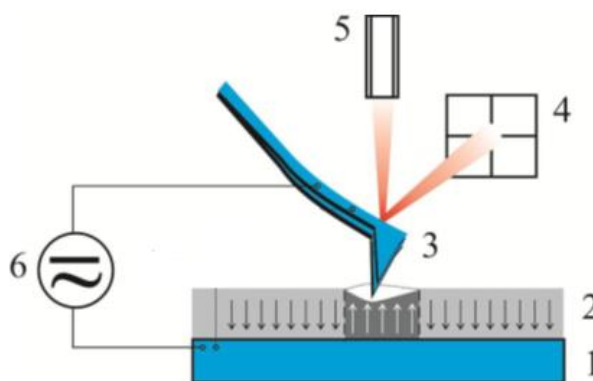


Рис. 15. Схема СЗМ эксперимента по исследованию структуры поляризационных доменов в сегнетоэлектрических материалах. 1 - проводящий электрод (подложка), 2 - сегнетоэлектрик, 3 - проводящий зонд, 4 - фотодатчик, 5 - лазер, 6 - источник переменного напряжения.

Если направление поляризации в домене перпендикулярно поверхности образца и совпадает по направлению с приложенным электрическим полем, то домены будут испытывать вертикальное расширение. Если же направление поляризации в домене перпендикулярно поверхности, но не противоположно направлению внешнего электрического поля, то домен будет сжиматься. Это

приводит к уменьшению изгиба кантилевера (рис. 16) [85]. Возникающие на частоте переменного возбуждения локальные колебания (пьезоотклик) двигают кончик зонда и приводят к изменению изгиба кантилевера, которые измеряются с помощью оптической системы регистрации отклонений кантилевера (рис. 15). При этом колебания кантилевера происходят по закону: $\Delta Z = \Delta Z_0 \cos(\omega t + \varphi)$, с амплитудой вибрации $\Delta Z_0 = d_{33} V_0$ и фазой $\varphi = 0$, если поляризация домена образца совпадает по направлению с внешним электрическим полем и $\varphi = 180^\circ$, если она направлена противоположно внешнему электрическому полю.

Для доменов, лежащих в плоскости сканирования, деформации будут не нормальными к поверхности, а латеральными. Соответственно, величина нормальных колебаний кантилевера будет равна нулю. Однако вследствие наличия трения между кончиком зонда и поверхностью образца будет происходить смещение положения кончика зонда и кантилевер будет поворачиваться (скручиваться). При этом направление скручивания также зависит от направления поляризации в домене.

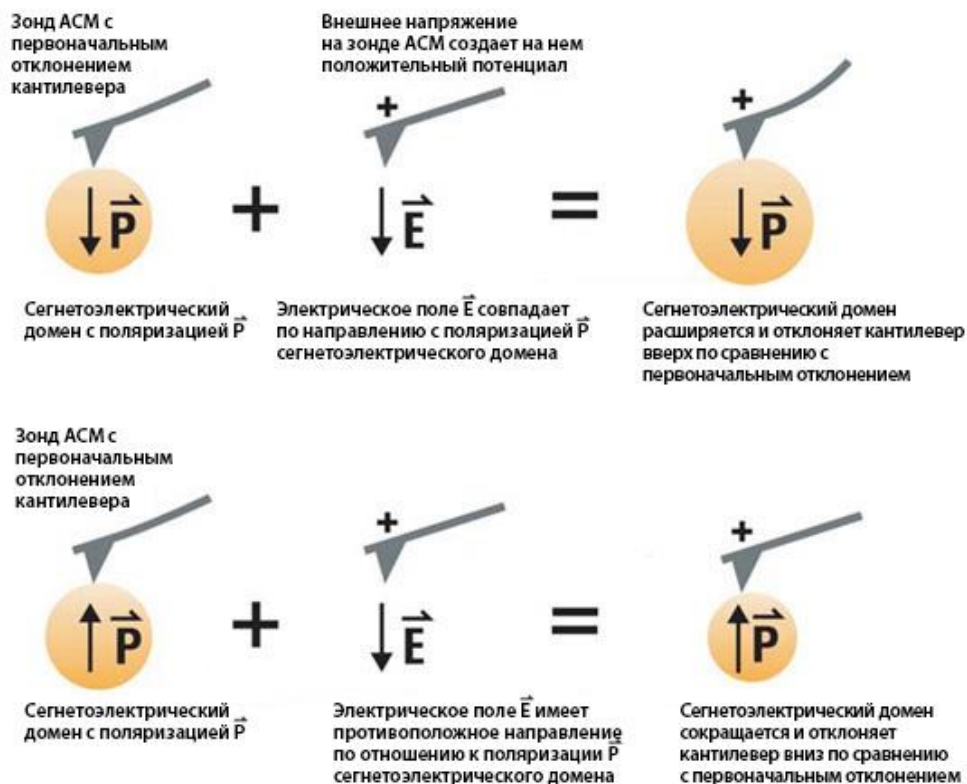


Рис. 16. Отклонение кантилевера в режиме СЗМ.

ГЛАВА 3. Структура и диэлектрические свойства керамики

$\text{Na}(\text{Nb}, \text{Bi}, \text{Fe})\text{O}_3$

3.1. Микроструктура и кристаллическая структура керамики

Исследование структуры поверхности керамики проводилось при помощи растрового электронного микроскопа JEOL 6610 LV. Для этого использовались образцы без электродов и механической обработки поверхности (шлифовки, полировки).

Микроструктура керамики чистого ниобата натрия представляет собой неплотную упаковку однородных зёрен близких по форме к сферическим с большим числом пор (рис.17). Средний размер зёрен составляет 1.5-2 мкм. Согласно результатам ЭДА в исследуемых образцах наблюдается дефицит натрия (табл. 3). Это связано с летучестью оксидов натрия, которые испаряются в течение технологического процесса.

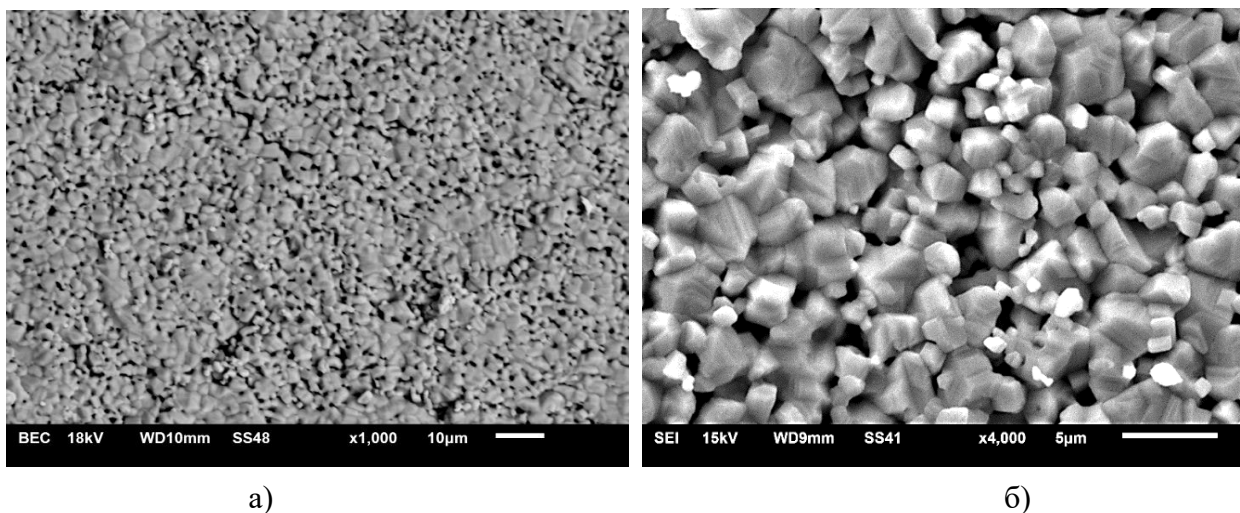


Рисунок 17. Структура керамики NaNbO_3 в режиме отраженных (а) и вторичных электронов (б).

Таблица 3. Химический состав керамики NN в ат.%

Элемент	O	Na	Nb	Итог
Среднее по спектрам	62.5	16.8	20.7	100.0
По формуле	60.0	20.0	20.0	100.0

Для определения типа кристаллической структуры керамики проводился рентгеноструктурный анализ. Согласно полученным данным элементарная ячейка для синтезированной керамики NN соответствует искаженной ячейки

перовскита - орторомбическая модификация структуры перовскита с пространственной группой $Pmc2_1$ (рис. 18).

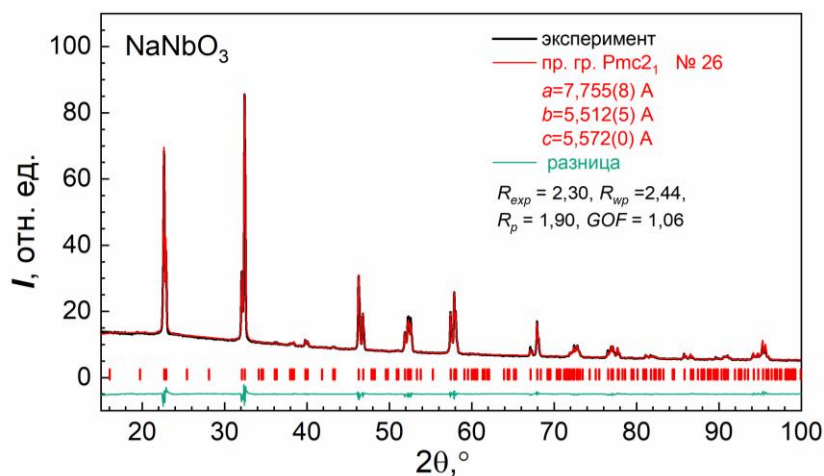


Рисунок. 18. Данные рентгенофазового состава для образца керамики $NaNbO_3$.

Образцы, легированные железом, имеют схожую микроструктуру: форма зёрен приближена к сферической, средний размер зёрен колеблется в диапазоне от 1 мкм до 5 мкм (рис. 19). Изменение концентрации железа слабо влияет на размер зерен: отмечается небольшое уменьшение размера, не превышающее указанный интервал. Наблюдается достаточно высокая плотность упаковки из-за неоднородности размера зёрен, несмотря на их сферическую форму. Размеры пор малы, но их число увеличивается при увеличении концентрации примеси. На зернах можно видеть ступени роста, а также точки тройного стыка, характерные для равновесной структуры.

Согласно данным энергодисперсионного анализа во всех составах, легированных железом, как и в случае чистого ниобата натрия наблюдается дефицит натрия (табл. 4). Стоит отметить, что в керамике NNF0.1 и NNF0.2 на РЭМ изображениях поверхности четко видны следы второй фазы, основным компонентом которой являются углерод и кислород. Видимо, в процессе спекания формируются тяжелые нелетучие соединения углерода, аналогичные саже. Согласно данным ЭДА концентрация примеси железа у составов NNF0.05 и NNF0.1 близки к формульному. Но у состава NNF0.2 значительно меньше и примерно совпадает с концентрацией у состава NNF0.1. Можно предположить,

что при концентрации примеси железа больше 10 мол. % не образуются твердые растворы.

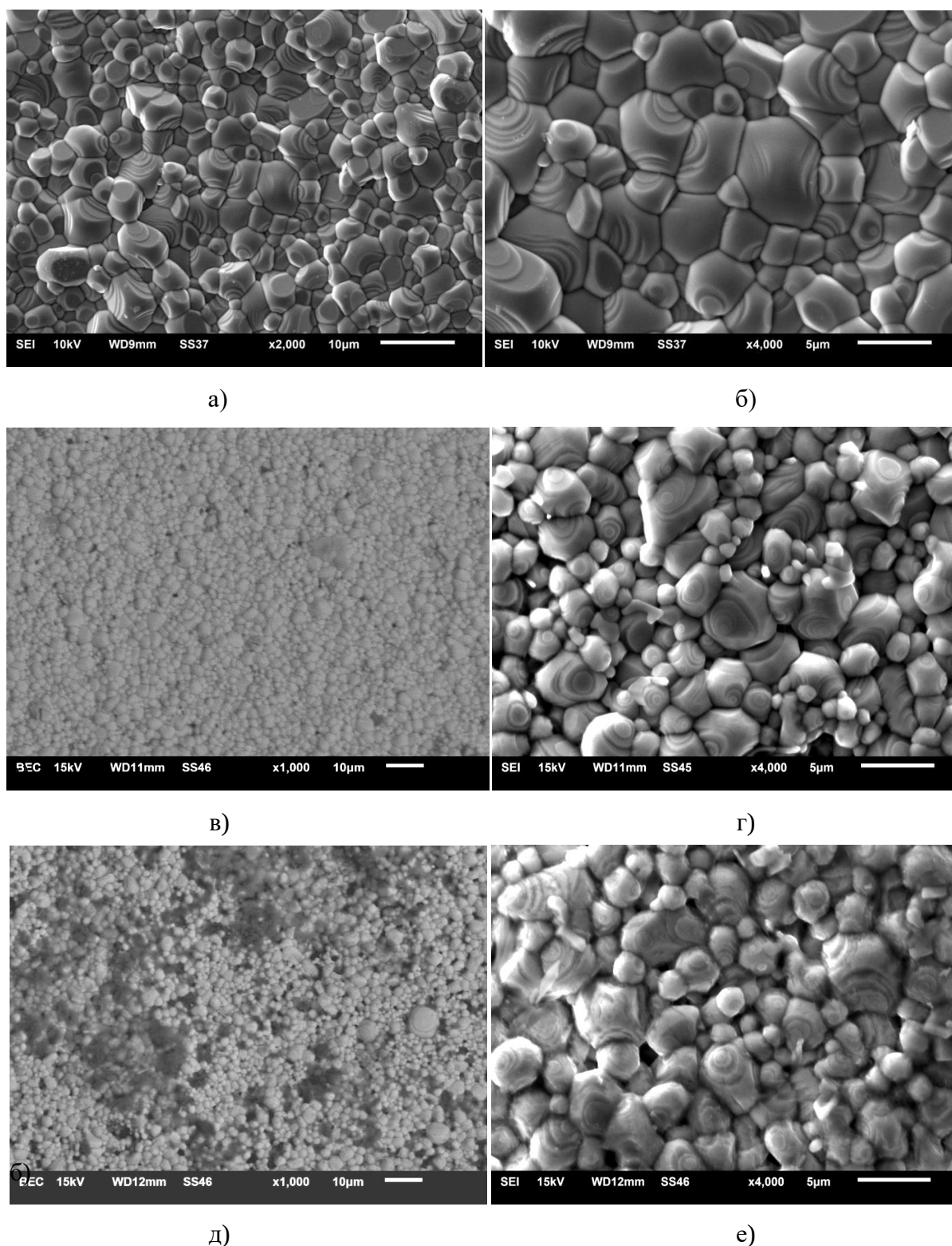
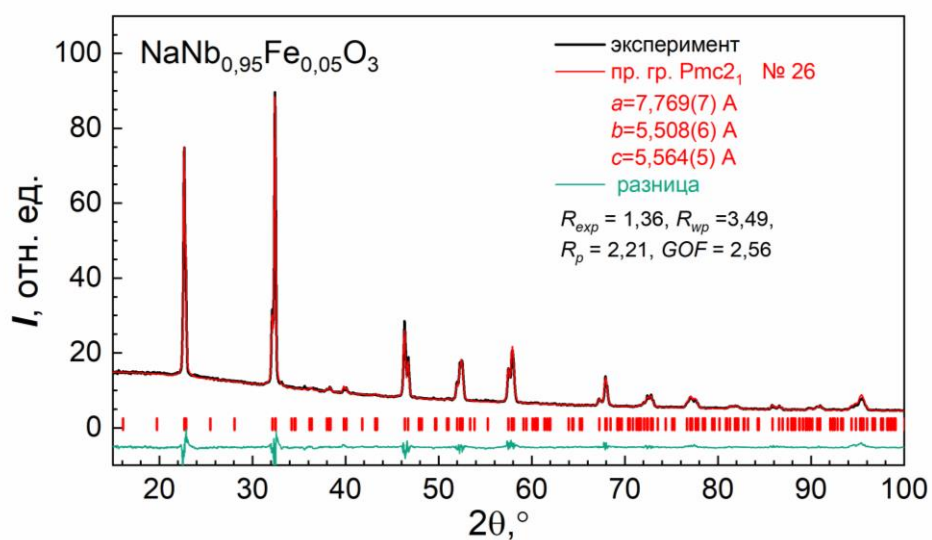
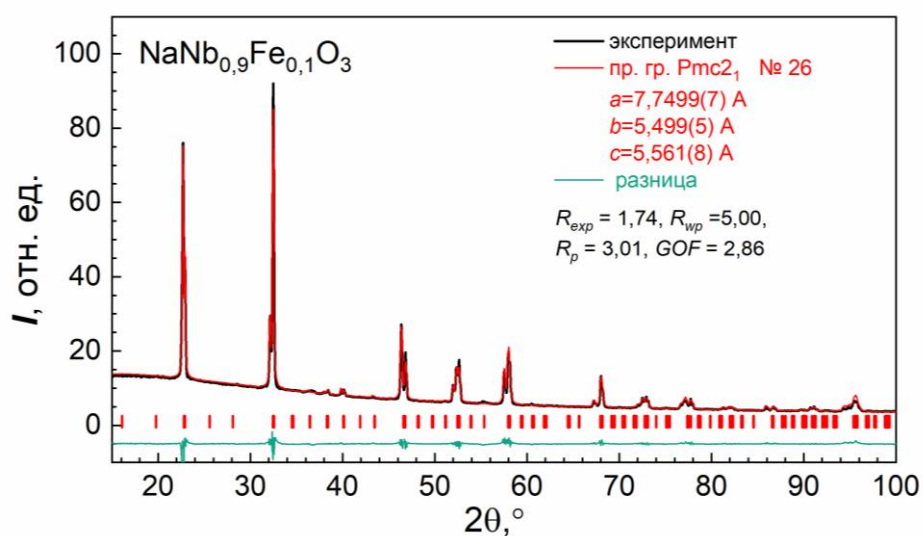


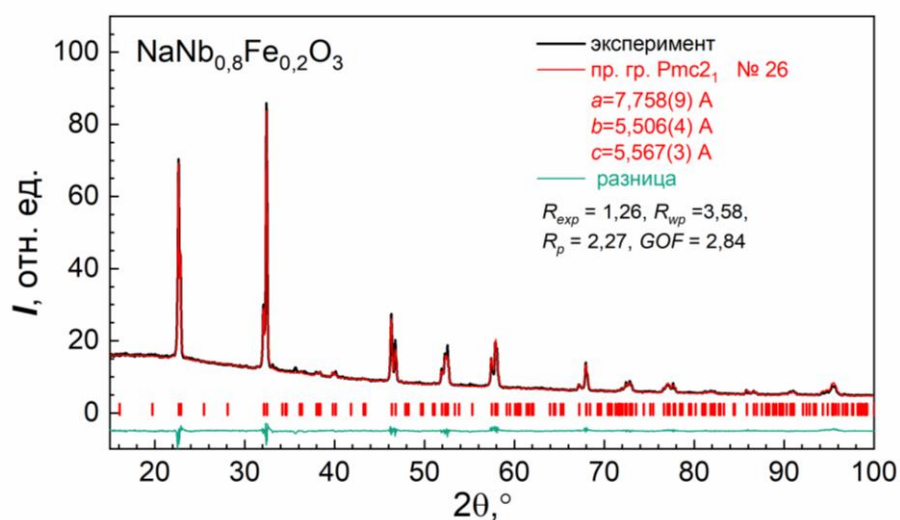
Рисунок 19. Структура керамики $\text{NaFe}_{0.05}\text{Nb}_{0.95}\text{O}_3$ (а, б), $\text{NaFe}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ (в, г), $\text{NaFe}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$ (д, е) в режиме отраженных (а,в,д) и вторичных электронов (б,г,е).



а)



б)



в)

Рисунок 20. Данные рентгенофазового состава для образцов керамики NNF0.05 (а), NNF0.1 (б), NNF0.2 (в)

Таблица 4. Химический состав керамики NNF в ат. %

Элемент		O	Na	Fe	Nb
NNF0.05	Среднее по спектрам	63.7	16.9	1.02	18.2
	По формуле	60.0	20.0	1.0	19.0
NNF0.1	Среднее по спектрам	63.6	16.5	1.9	18.0
	По формуле	60.0	20.0	2.0	18.0
NNF0.2	Среднее по спектрам	64.5	17.0	1.9	16.6
	По формуле	60.0	20.0	4.0	16.0

Проведенный рентгеноструктурный анализ керамики NNF выявил существование орторомбической кристаллической структуры с пространственной группой $Rmc2_1$ (рис. 20) [A4]. Параметры ячейки легированной керамики нелинейно зависят от концентрации: минимальные значения параметра a , b и c принимают у состава NNF0.05. При этом данные значения меньше, чем у чистой керамики. Вероятно, это связано с меньшим размером иона железа Fe^{3+} по сравнению с ионом ниобия Nb^{5+} [86,87] и максимальным замещением последнего без формирования вакансий по позициям B (табл. 4).

В отличие от предыдущих составов образцы, легированные висмутом, имеют форму зёрен, приближённую к кубической. Но образцы значительно различаются по микроструктуре и распределению химических элементов. Резко выделяется состав NNB0.1. Средний размер зёрен в нем колеблется в диапазоне от 1 до 30 мкм, т.е. для него характерно биполярное распределение зерен по размеру (рис.21). Причем зерна разного размера неравномерно распределены по объему образца: крупные зерна располагаются ближе к центру (рис. 21а,б), а мелкие – к краю образца (рис.21 в,г). При этом структура характеризуется низкой пористостью. На зернах видны ступени роста. Согласно данным ЭДА концентрация висмута ниже формульной, но на порядок больше, чем в других составах. А концентрация натрия, наоборот, занижена больше, чем в других составах. При этом уменьшено содержание и ниобия, чего не наблюдается в других исследованных составах.

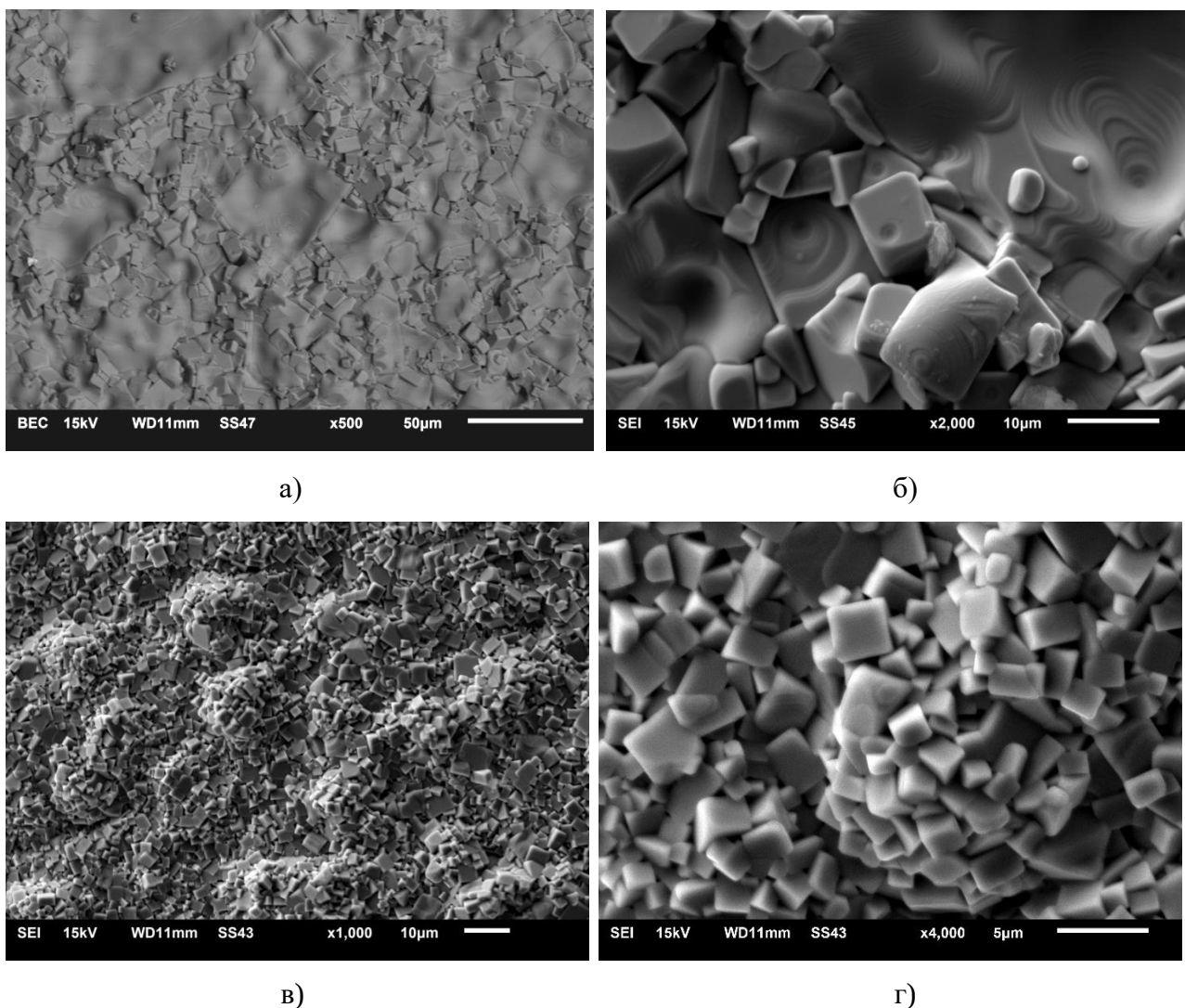
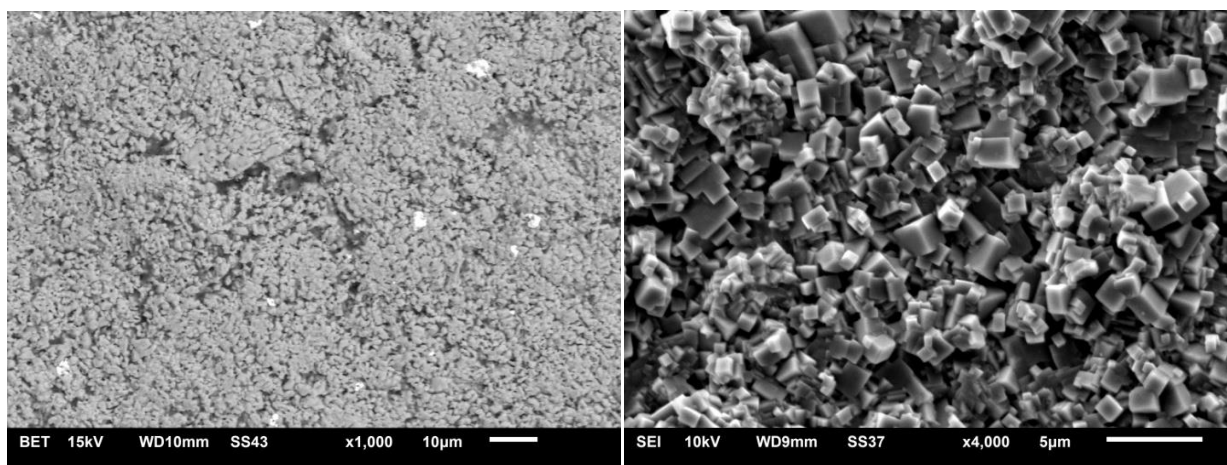


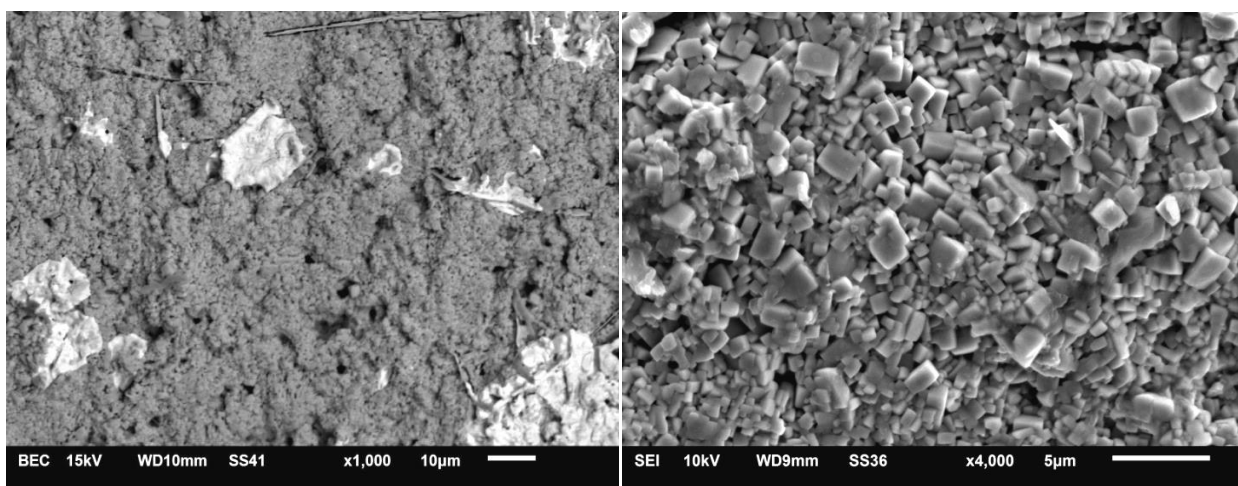
Рисунок 21. Структура керамики $\text{NaBi}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ в центре (а,б) и на краю образца (в,г).

Для составов NNB0.05 и NNB0.2 зерна имеют размер значительно меньший (0.25-3 мкм), но более однородный и примерно одинаковый у обоих образцов (рис. 22). По данным ЭДА видно, что концентрация висмута много меньше формульной и незначительно увеличивается при росте x (табл. 5). На РЭМ изображениях в этом случае можно наблюдать вторую фазу в виде произвольной формы образований (рис. 22). Размер образований крупнее в образце NNB0.2 . По химическому составу они соответствуют ниобату висмута натрия, доля второй фазы больше в образце с большей концентрацией висмута. Для керамики данных составов наблюдаются поры, сравнимые с размерами зёрен. Структура равновесная, пористая, ступени роста не различимы, точки тройного стыка плохо видны из-за кубической формы зёрен и пористости керамики.



а)

б)



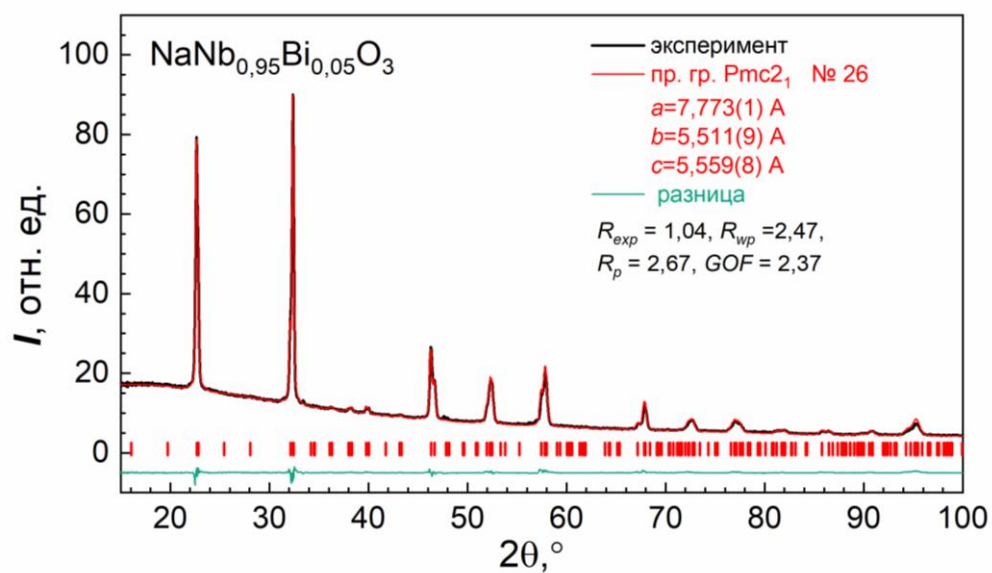
в)

г)

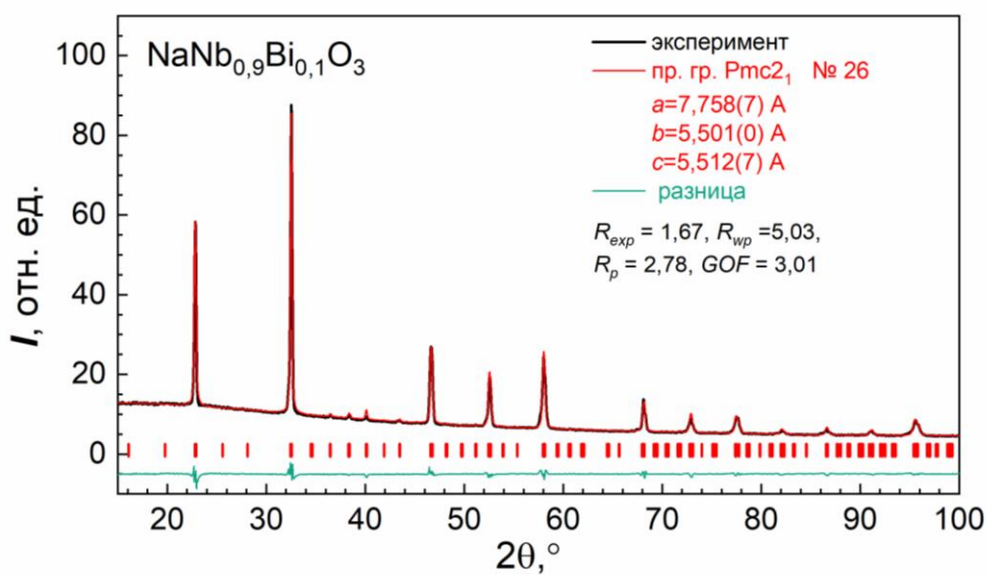
Рисунок 22. Структура керамики $\text{NaNb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{O}_3$ (а,б) и $\text{NaBi}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$ (в,г) в режиме отраженных (а,в) и вторичных электронов (б,г).

Таблица 5. Химический состав керамики NNB в ат.%.

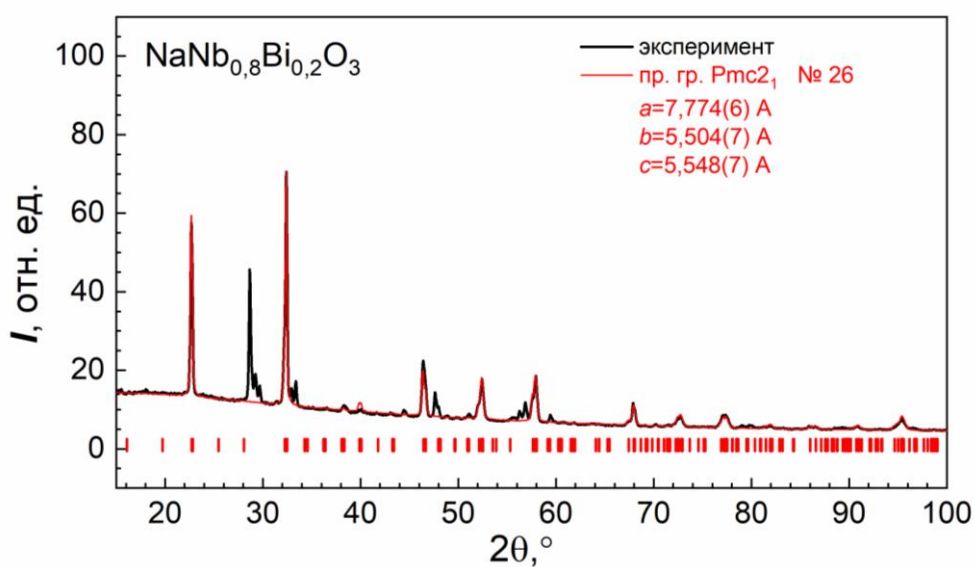
Элемент		O	Na	Bi	Nb
NNB0.05	Среднее по спектрам	63.4	16.4	0.5	19.7
	По формуле	60.0	20.0	1.0	19.0
	Вторая фаза	67.1	4.7	17.9	10.3
NNB0.1	Среднее по спектрам	68.4	14.0	1.6	16.0
	По формуле	60.0	20.0	2.0	18.0
NNB0.2	Среднее по спектрам	64.1	16.6	0.9	18.4
	По формуле	60.0	20.0	4.0	16.0
	Вторая фаза	59.5	6.5	21.1	12.9



а)



б)



в)

Рисунок 23. Данные рентгенофазового состава для образцов керамики NNB0.05 (а), NNB0.1 (б), NNB0.2 (в)

Согласно данным рентгеноструктурного анализа при легировании висмутом сохраняется орторомбическая структура керамики с пространственной группой $Rmc2_1$ (рис. 23). По сравнению с чистым ниобатом натрия размер элементарной ячейки по оси a увеличивается, а по осям b и c уменьшается. Если сравнивать объем элементарной ячейки легированных образцов между собой, то как и с железом, минимальный объем будет у состава NNB0.1. Таким образом, можно отметить, что минимальный объем элементарной ячейки соответствует составам с максимальной концентрацией примеси, не содержащих вторых фаз. В обоих случаях это наблюдается при 10 мол.% примеси.

После синтеза составов, модифицированных отдельно оксидами железа и висмута, были получены керамики, в которых использовались оба модификатора в равных молярных соотношениях: 5, 10 и 15 мол. %. Согласно РЭМ-изображениям структуры модифицированной керамики образец NNFB0.1 имеет зёрна в форме многогранников. Их средний размер составляет 5-10 мкм. Наблюдается высокая плотность упаковки, и поры практически отсутствуют (рис. 24 а,б). Хорошо видны ступеньки роста зёрен. Такая структура характерна для промышленно важной керамики ЦТС и титаната бария [91]. Она отличается наличием точек тройного стыка и шестиугольных зёрен (на плоскости), что характерно для равновесной структуры.

Образец NNFB0.2 имеет зёрна в форме многогранников, но с большим числом прямых углов. Преобладают мелкие зерна. Размер зерна в среднем составляет 2-7 мкм (рис. 24 в, г). Образец NNFB0.3 имеет мелкодисперсную структуру, ступеньки роста не различимы, зёрна по форме близки к кубическим. Размер зерна в среднем составляет 0.5-2 мкм (рис. 24 д, е.). В целом микроструктура данного состава близка по всем параметрам к микроструктуре керамики, легированной висмутом (составы NNB0.05 и NNB0.2). Таким образом, увеличение концентрации примеси ведет к уменьшению размера зёрен, изменению их формы. Причем за форму зерен отвечает примесь висмута.

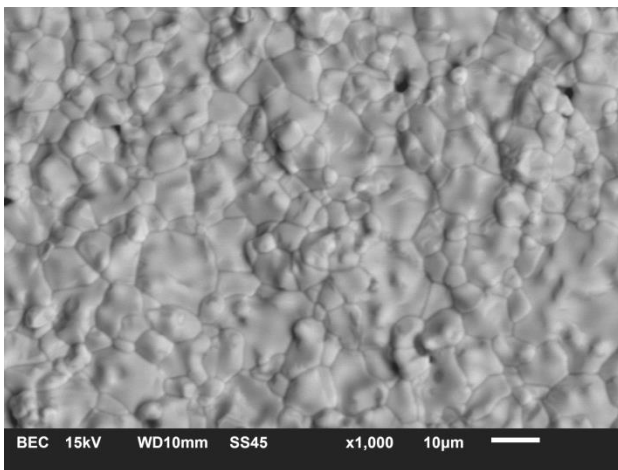
Стоит также отметить, что согласно данным ЭДС при двойном легировании железом и висмутом можно достигнуть более высоких концентраций обеих примесей в образцах, чем при одиночном легировании: во всех составах она близка к формульной (табл. 6). Также во всех составах наблюдается дефицит натрия, но в остальном химический состав близок к формульному. РЭМ-изображения и энергодисперсионный анализ не выявили вторых фаз в данных составах [А4].

Таблица 6. Химический состав керамики NNFB.

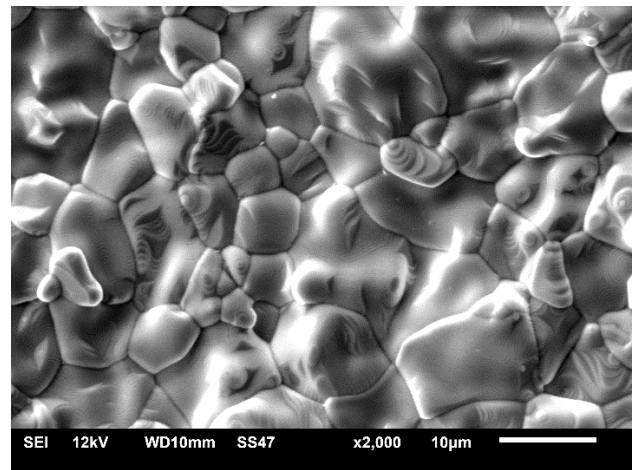
Элемент		O	Na	Fe	Nb	Bi
NNFB0.1	Среднее по спектрам	61.1	18.5	0.9	18.7	0.9
	По формуле	60.0	20.0	1.0	18.0	1.0
NNFB0.2	Среднее по спектрам	63.8	16.0	1.9	16.4	1.9
	По формуле	60.0	20.0	2.0	16.0	2.0
NNFB0.3	Среднее по спектрам	61.2	17.3	3.2	15.4	2.8
	По формуле	60.0	20.0	3.0	14.0	3.0

Согласно рентгеноструктурному анализу тип пространственной решетки остается прежним (рис.25). При этом увеличение концентрации примеси сопровождается растяжением кристаллической ячейки вдоль осей a ($\Delta=+0.0004\text{нм}$), b ($\Delta=+0.0027\text{нм}$) и сжатием вдоль оси c ($\Delta=-0.0021\text{нм}$). Минимальный объем элементарной ячейки наблюдается у состава с 10 мол.% примеси, как и у составов серий NNF и NNB.

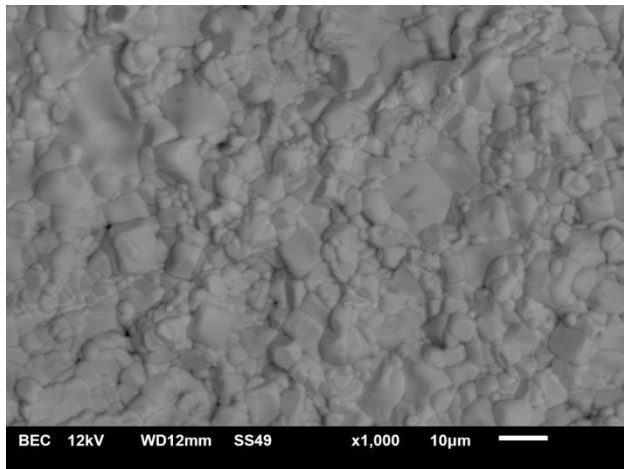
Стоит отметить, что для образца с 30 % содержанием примеси на рентгенограммах отмечается незначительное присутствие второй фазы, которую не удалось идентифицировать. Т.е. образцы с концентрацией ниобия выше 80 мол. % представляют собой однофазные твердые растворы, а ниже – композиты. Таким образом, предел растворимости примеси для ниобата натрия, легированного одновременно железом и висмутом в позиции В, лежит в интервале концентрации ниобия между 20 и 30 мол. % атомов примеси. Отсутствие второй фазы на РЭМ-изображениях связано с тем, что она представляет собой тонкую прослойку между зернами.



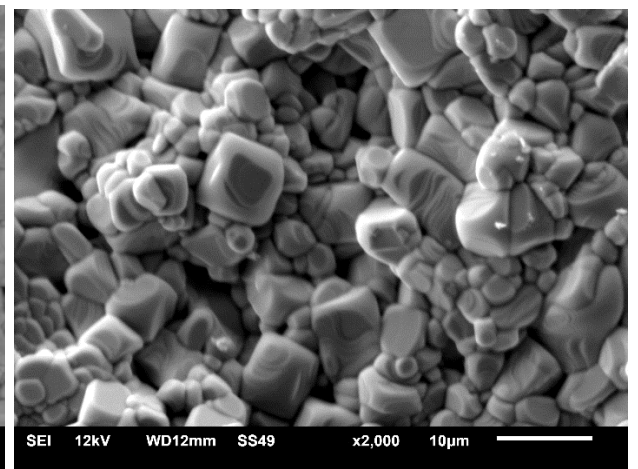
а)



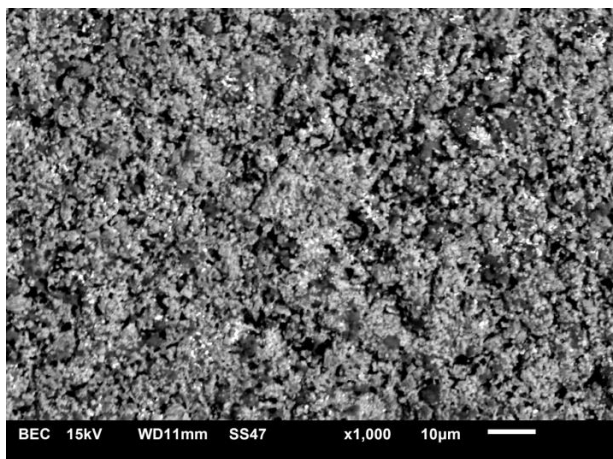
б)



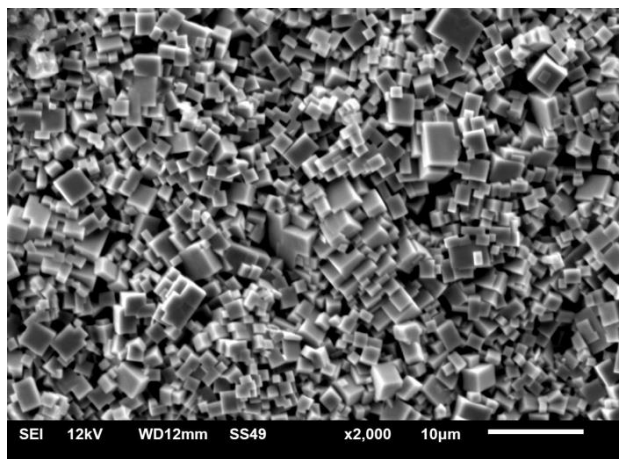
в)



г)

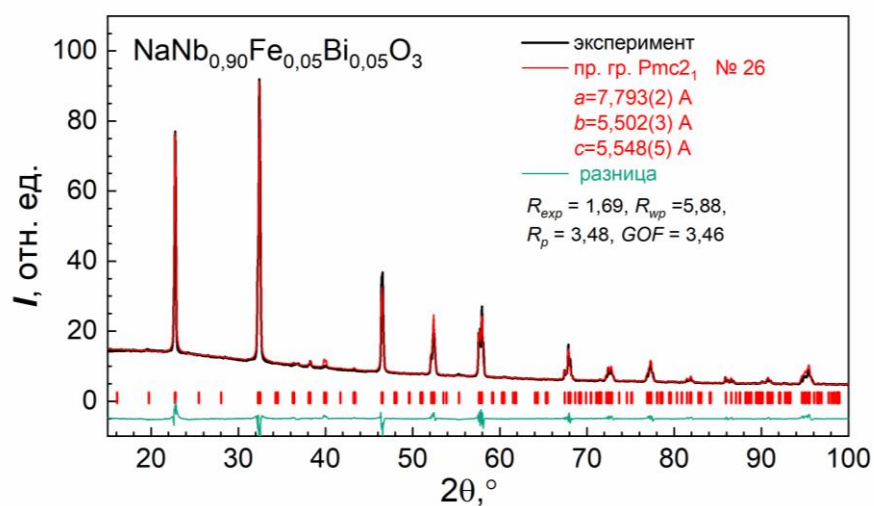


д)

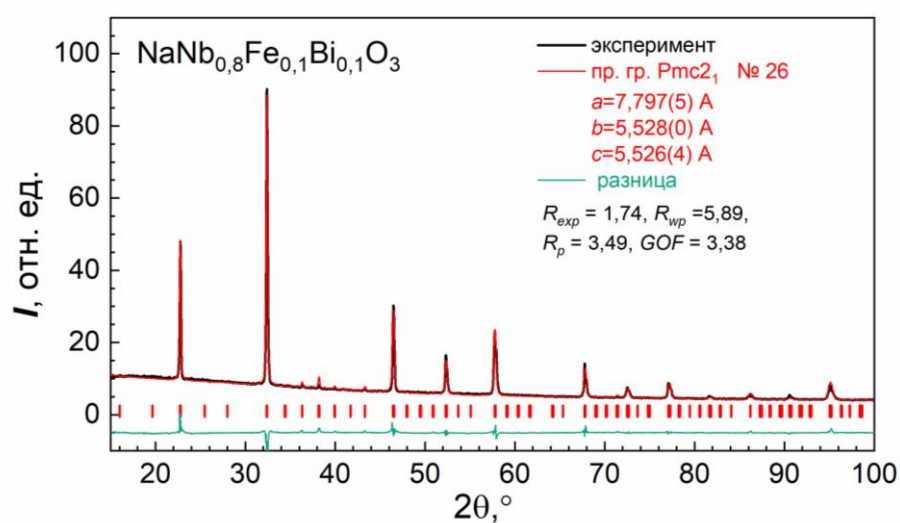


е)

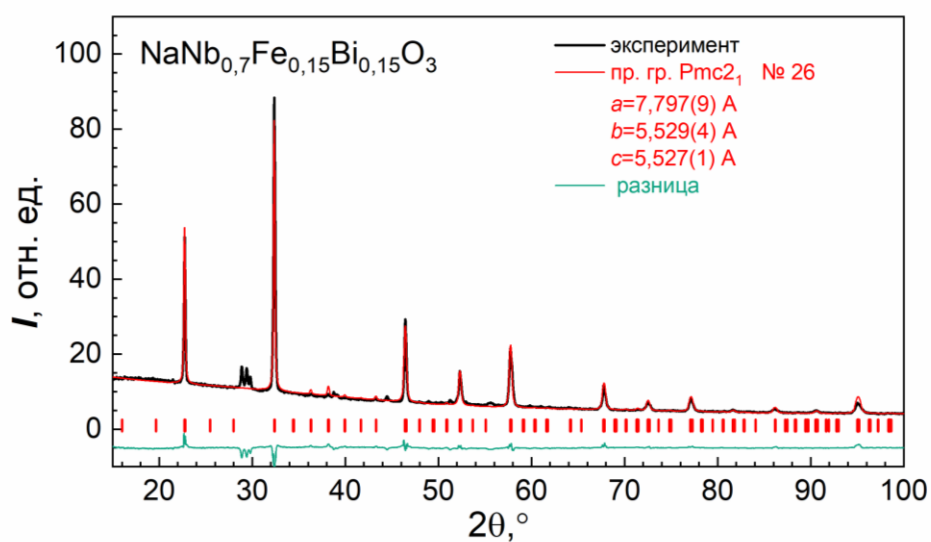
Рисунок 24. Структура керамики $\text{NaFe}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ (а,б), $\text{NaFe}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$ (в,г), $\text{NaFe}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_3$ (д,е) в режиме отраженных (а,в,д) и вторичных электронов (б,г,е).



а)



б)



в)

Рисунок 25. Данные рентгенофазового состава для образцов керамики NNFB0.1 (а), NNFB0.2 (б), NNFB0.3 (в).

Исходя из вышеизложенного, можно сформулировать выводы. Для керамики, NNF и NNFB характерна равновесная структура с точками тройного стыка, большие зёрна, приближённые по форме к сфере или многограннику с ярко выраженными ступеньками роста, малые размеры пор. А для керамик, содержащих висмут, характерна мелкодисперсная структура зёрен с формой близкой к кубической, сопровождающейся порами. Согласно энергодисперсионному анализу для всех образцов происходит примерно одинаковое уменьшение концентрации натрия относительно формульной (16 ат. % вместо 20). Это связано с тем, что щелочные металлы в процессе синтеза образуют летучие соединения. Таким образом, получаем уточнённую формулу соединений $\text{Na}_{0.8}(\text{Nb}_{1-2x}\text{Fe}_x\text{Bi}_x)\text{O}_3$, отражающую нарушение стехиометрии состава за счет технологического уменьшения концентрации натрия.

Существование при комнатной температуре Q-фазы согласуется с литературными данными [94], что технология получения, а точнее температура синтеза (700 °C), влияет на формирование сегнетоэлектрического состояния керамики ниобата натрия. Но противоречит другим литературным данным [95], что дефицит натрия (наличие вакансий по А-позициям) приводит к стабилизации антисегнетоэлектрического состояния (Р фазы). Вместе с тем, показано, что легирование железом и висмутом в пределах до 20 мол.% одним типом примеси и до 30 мол. % двумя типами примеси не изменяет тип кристаллической структуры керамики NN, а приводит к формированию вторичных фаз.

Интересно, что при анализе структуры с помощью фактора допуска t согласно формуле (22), который рассматривается как теоретический параметр, отражающий возможность существования перовскитных структур, получаются значения, соответствующие ромбоэдрическому искажению, а не орторомбическому, как показал рентгеноструктурный анализ (табл.8). Но если учесть потери натрия при синтезе и провести расчеты исходя из концентрации

Na не 100 мол. %, а 80 мол. %, то получается, что все составы должны принадлежать к ромбической сингонии, как это и наблюдается в эксперименте. Следовательно, на тип кристаллической решетки в большей степени влияют не ионы примеси, а наличие вакансий по катионным позициям, в данном случае по позиции *A*.

Также синтезированные составы удовлетворяют условию (23) для определения границ существования структур типа перовскита. Используемые в расчетах ионные радиусы с учетом их координационных чисел представлены в таблице 7.

Таблица 7. Ионные радиусы.

Координационное число	Ион	Ионный радиус
6	Fe ⁺³	0.55 Å [86]
6	Nb ⁺⁵	0.64 Å [86]
12	Na ⁺	1.39 Å [87]
6	O ⁻²	1.40 Å [86]
6	Bi ⁺³	1.02 Å [86]

Таблица 8. Размерный фактор для синтезированной керамики.

Состав	t	t, с учетом потерь Na
NaNbO ₃	0.97	0.87
NaFe _{0.05} Nb _{0.95} O ₃	0.97	0.87
NaFe _{0.1} Nb _{0.9} O ₃	0.97	0.87
NaFe _{0.2} Nb _{0.8} O ₃	0.98	0.88
NaBi _{0.05} Nb _{0.95} O ₃	0.96	0.86
NaBi _{0.1} Nb _{0.9} O ₃	0.95	0.85
NaBi _{0.2} Nb _{0.8} O ₃	0.93	0.84
NaFe _{0.05} Bi _{0.05} Nb _{0.9} O ₃	0.96	0.86
NaFe _{0.10} Bi _{0.10} Nb _{0.8} O ₃	0.95	0.86
NaFe _{0.15} Bi _{0.15} Nb _{0.7} O ₃	0.95	0.85

3.2. Дисперсия диэлектрической проницаемости

Согласно результатам диэлектрической спектроскопии, частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости для всех образцов являются монотонно убывающими функциями: с ростом частоты действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости убывают. Исключение составляют низкие температуры до 150-300 °С: на высоких частотах у отдельных образцов на зависимостях $\epsilon''(f)$ можно наблюдать экстремумы. Согласно теории метода диэлектрической спектроскопии, максимум диэлектрических потерь говорит о наличии релаксационного процесса, протекающего в диэлектрике и обусловленного установлением того или иного механизма поляризации. В исследуемой области частот, вероятнее всего это некоторый механизм тепловой поляризации.

Напротив, рост обеих составляющих комплексной диэлектрической проницаемости с уменьшением частоты обычно объясняется возникновением поляризации Максвелла-Вагнера. Так из-за разницы в величине проводимости и диэлектрической проницаемости отдельных структурных элементов неоднородных диэлектриков может происходить накопление пространственных зарядов на структурных неоднородностях. В керамических диэлектриках в качестве неоднородностей структуры могут выступать включения вторичных фаз, границы зерен или приэлектродные области [88].

Анализ частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости показал, что для керамики NN на низких частотах величина диэлектрической проницаемости ϵ' достигает 10^7 , а значение диэлектрических потерь 10^8 при 600 °С. При легировании значения ϵ' и ϵ'' возрастают пропорционально концентрации примеси. Так для NNF значение ϵ' увеличилось на порядок до 10^8 , а значение диэлектрических потерь выросло на два порядка 10^{10} при концентрации примеси 10 и 20 мол. %. Для NNB значение ϵ' достигает 10^8 , а значение диэлектрических потерь 10^9 при максимальной концентрации примеси. Следовательно, легирование железом в большей

степени приводит к росту потерь, чем легирование висмутом. Так как поляризация Максвелла-Вагнера связана часто с разной проводимостью отдельных элементов структуры диэлектрика, то можно предположить, что у составов NNF больше величина проводимости, чем у NNB, что будет рассмотрено в следующей главе.

В случае наличия экстремума на зависимости $\varepsilon''(f)$ диаграммы дисперсии диэлектрической проницаемости $\varepsilon''(\varepsilon')$ представляют собой дуги полуокружностей. В случае монотонного роста обеих компонент – диаграммы дисперсии представляют собой прямые линии, которые невозможно описать классическими эмпирическими формулами (таблица 1). Следовательно, определение параметров релаксационных процессов, обусловленных, например, поляризацией Максвелла-Вагнера, усложняется. Для определения параметров релаксационных процессов и анализа их поведения с температурой часто используется электрический модуль M [89, 90]. Он является величиной, обратной комплексной диэлектрической проницаемости, и рассчитывается по формуле (12) [92, 33]. Согласно такому определению значения электрического модуля на низких частотах ($M_s = 1/\varepsilon_s$), где диэлектрическая проницаемость ε_s достигает очень больших значений, много меньше 1, что позволяет провести анализ диэлектрических спектров.

Согласно проведенным исследованиям у всех исследуемых составов на низких частотах наблюдается линейная дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости, а в области высоких частот в зависимости от состава – дуги полуокружности (рис. 26 - 29). При переходе к представлению данных через электрический модуль на графиках зависимостей мнимой части электрического модуля от частоты $M''(f)$ наблюдаются один или два максимума (в зависимости от состава), положение которых с ростом температуры смещается в область высоких частот.

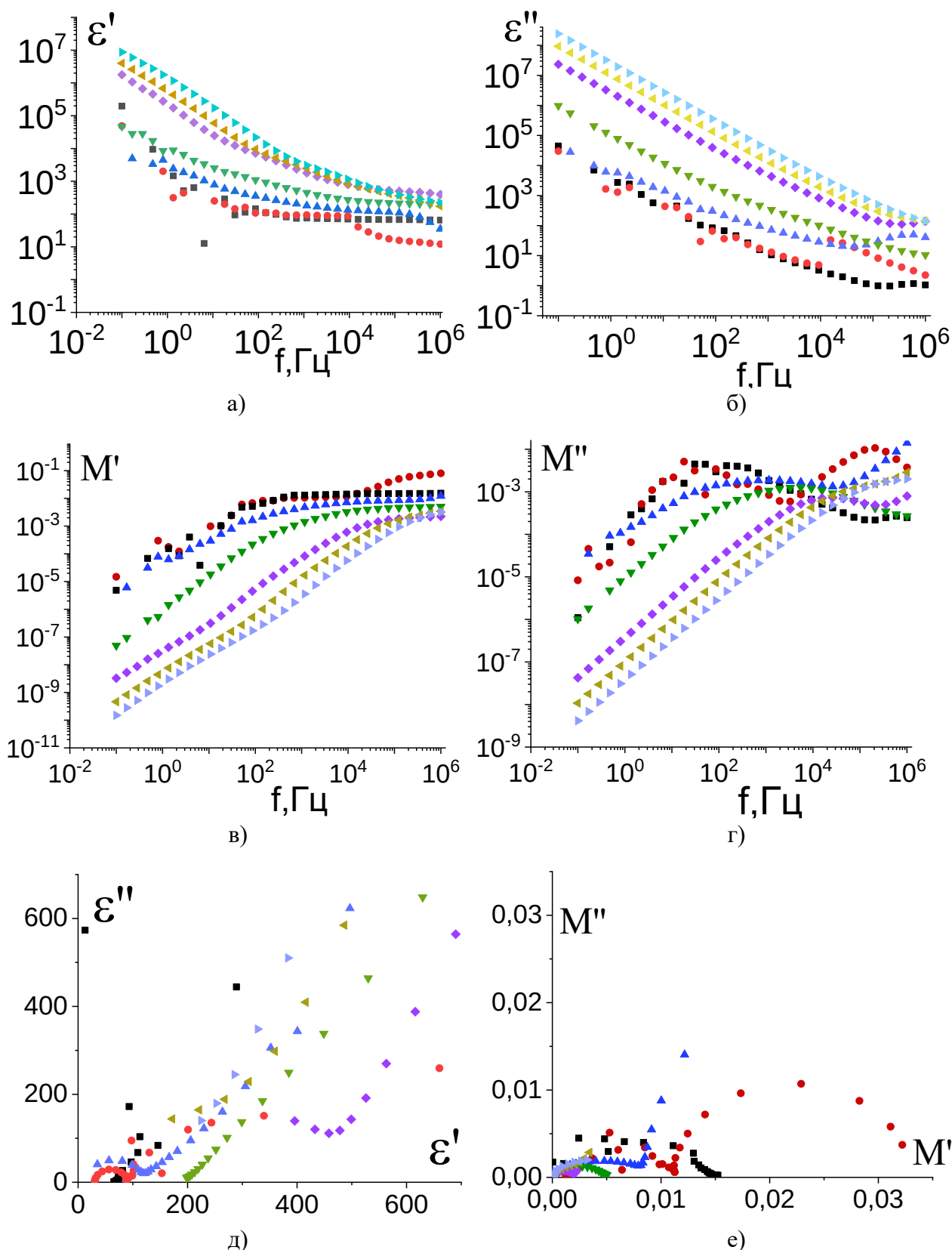


Рисунок 26. Частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости (а,б), электрического модуля (в,г) и диаграммы дисперсии диэлектрической проницаемости (д) и электрического модуля (е) для керамики NN. Условные обозначения: $\blacksquare$ - 30 °C, $\bullet$ - 100 °C, $\blacktriangle$ - 200 °C, $\blacktriangledown$ - 300 °C, $\blacklozenge$ - 400 °C, $\blacktriangleright$ - 500 °C, $\blacktriangleleft$ - 600 °C.

Диаграммы электрического модуля в общем случае представляют собой две дуги полуокружности, что говорит о протекании двух релаксационных процессов (рис. 26 е; 27 б,г,е; 28 б,г,е; 29 б,г,е). При этом с увеличением температуры оба процесса смещаются в область более высоких частот. Вследствие того, что дуги полуокружностей несимметричны и центры их расположены ниже оси абсцисс, для анализа диаграмм $M''(M')$ применялась эмпирическая формула Гаврильяка-Негами (таблица 1 в) [93]. Наиболее вероятное время релаксации τ определялось из частотной зависимости мнимой части электрического модуля с учетом смещения частоты релаксации ($\omega_\tau=1/\tau$) относительно частоты максимума $M''(\omega) - \omega_m$ вследствие несимметричности функции распределения времен релаксации для данной эмпирической формулы [92]. Анализ и подбор параметров проводился с помощью программного обеспечения Mathcad согласно формуле Гаврильяка-Негами для двух релаксационных процессов:

$$M = M_{\infty,2} + \frac{M_{s,1}-M_{\infty,1}}{(1+(i\omega\tau_1)^{1-\lambda_1})^{\gamma_1}} + \frac{M_{s,2}-M_{\infty,2}}{(1+(i\omega\tau_2)^{1-\lambda_2})^{\gamma_2}}, \quad (25)$$

где параметры λ и γ характеризуют размытие и несимметричность спектра времен релаксации, соответственно; M_0 и M_∞ – значения действительной части электрического модуля соответственно ниже ($\omega \ll \omega_m$) и выше ($\omega \gg \omega_m$) области дисперсии для каждого релаксационного процесса. Подбор параметров выполнялся для значения погрешности аппроксимации менее 10 %, которая определялась по методу наименьших квадратов.

В керамике NN двойные дуги, близкие по форме к диаграммам Коула-Коула, на графиках $M''(M')$ наблюдаются при температурах до 200 °С. При более высоких температурах высокочастотный процесс выходит за пределы исследуемого диапазона. Для составов NNF наблюдается следующая закономерность: при увеличении концентрации примеси более 5 мол. % диаграммы $M''(M')$ представляют собой одну дугу полуокружности, асимметричность которой усиливается при увеличении концентрации до 20 мол. %. [A4]

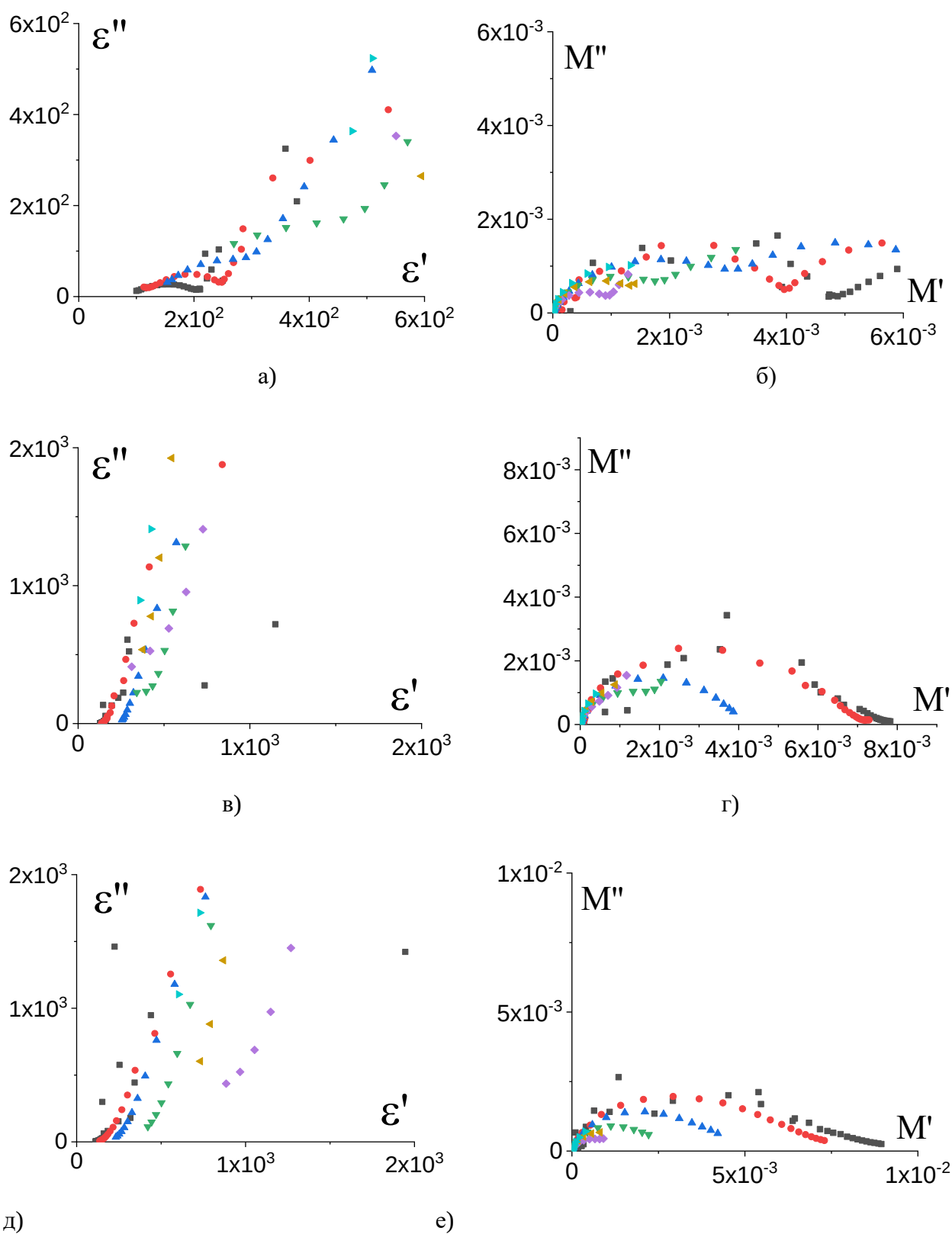


Рисунок 27. Диаграммы дисперсии диэлектрической проницаемости (а,в,д) и электрического модуля (б,г,е) для керамики NNF0.05 (а,б), NNF0.1 (в,г) и NNF0.2 (д,е). Условные

обозначения: ■ - 30 °C, ● - 100 °C, ▲ - 200 °C, ▼ - 300 °C, ◆ - 400 °C, ▲ (yellow) - 500 °C, ▲ (cyan) - 600 °C

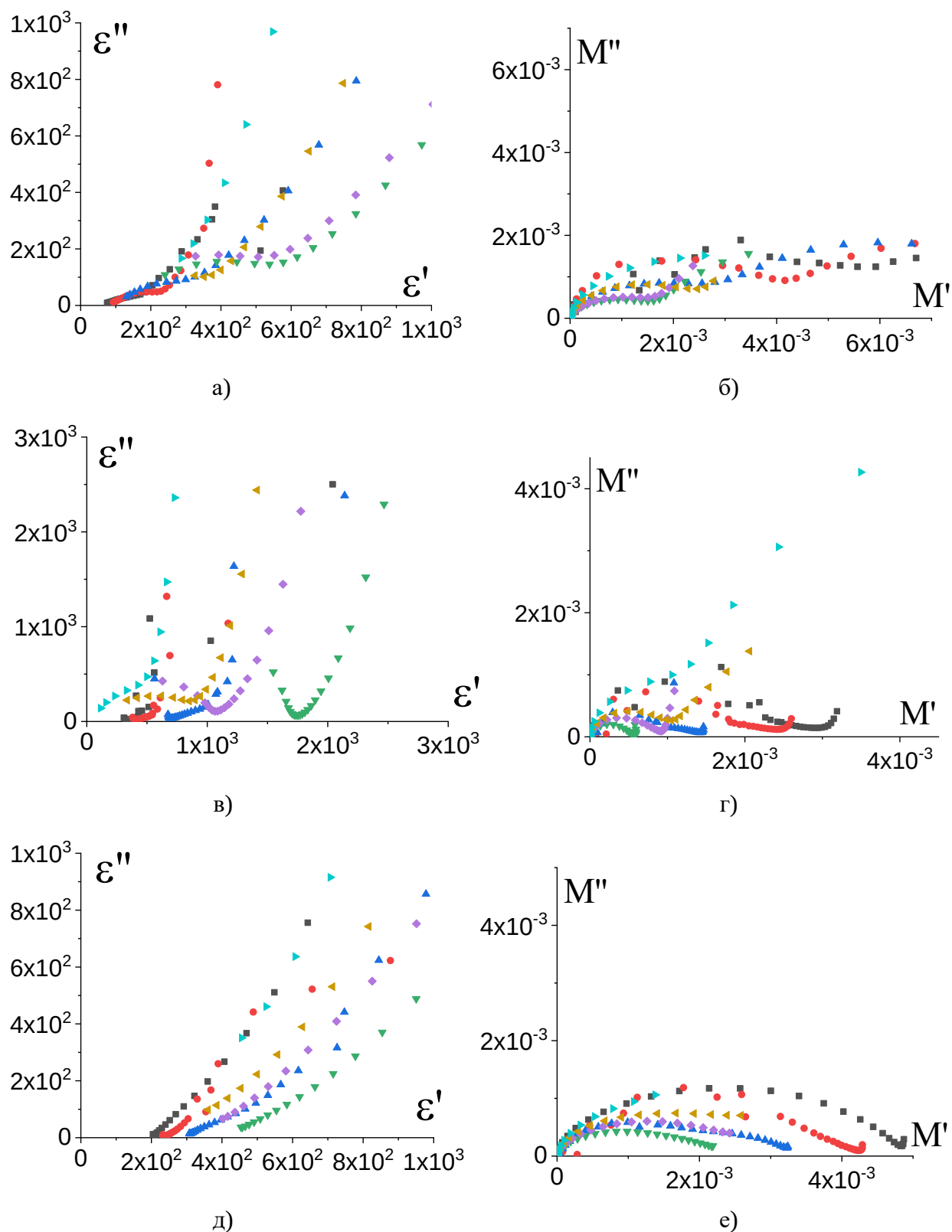


Рисунок 28. Диаграммы дисперсии диэлектрической проницаемости (а,в,д) и электрического модуля (б,г,е) для керамики NNb0.05 (а,б), NNb0.1 (в,г) и NNb0.2 (д,е). Условные

обозначения: ■ - 30 °C, ● - 100 °C, ▲ - 200 °C, ▼ - 300 °C, ◆ - 400 °C,
 ▲ - 500 °C, ▲ - 600 °C

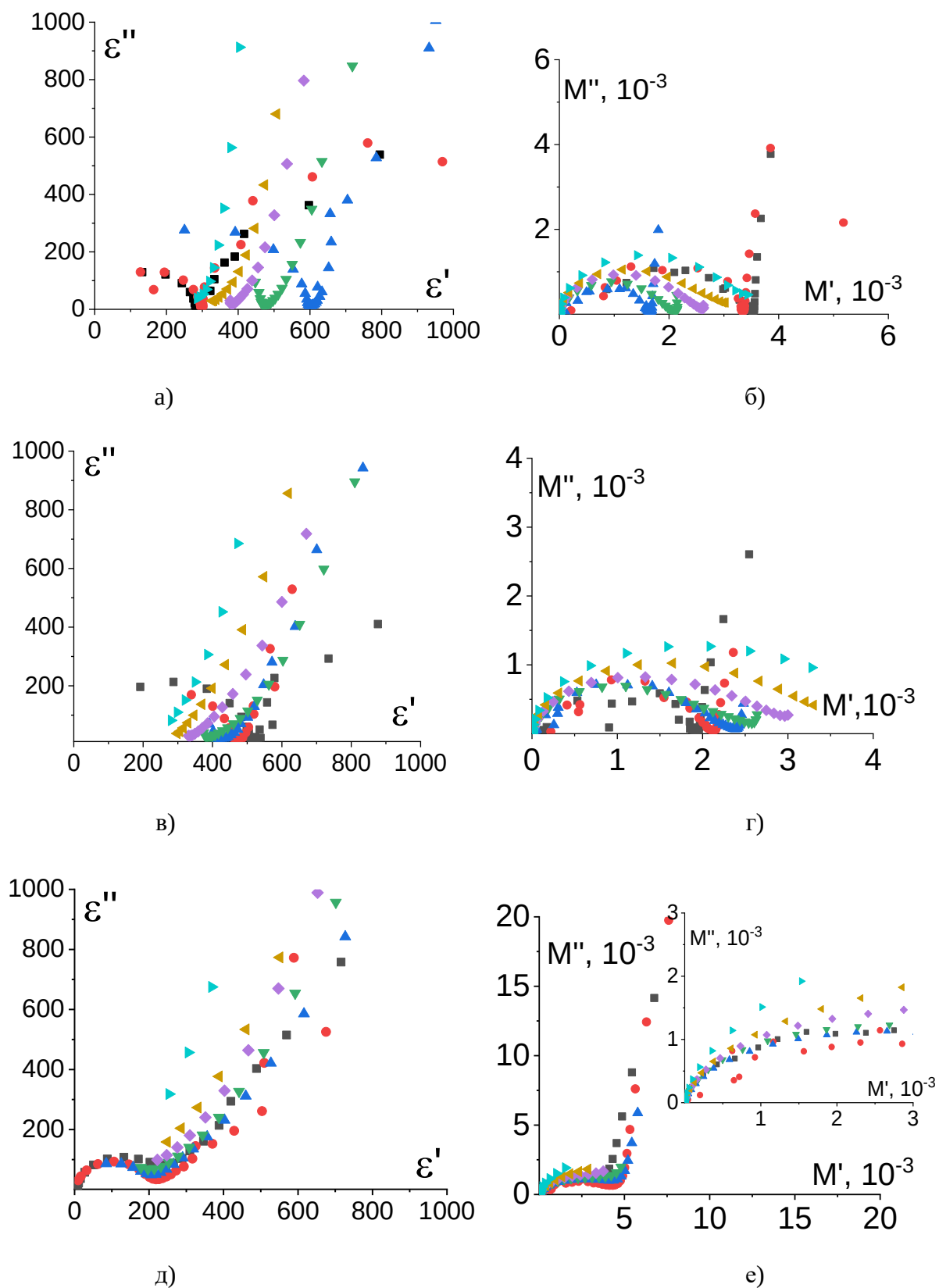


Рисунок 29. Диаграммы дисперсии диэлектрической проницаемости (а,в,д) и электрического модуля (б,г,е) для керамики NNFB0.1 (а,б), NNFB0.2 (в,г) и NNFB0.3 (д,е). Условные

обозначения: ■ - 30 °C, ● - 100 °C, ▲ - 200 °C, ▼ - 300 °C, ◆ - 400 °C,
 ▲ - 500 °C, ► - 600 °C

Для составов с висмутом двойные дуги наблюдаются до концентрации 10 мол. % практически во всем интервале температур. При этом форма дуг близка к полуокружности. Для NNFB диаграммы электрического модуля при комнатной температуре также представляют собой две дуги полуокружности. Так как высокочастотный процесс находится на границе измеряемого частотного диапазона (10^5 – 10^6 Гц), то при температуре выше 300 °С он не наблюдается, а диаграммы трансформируются в одну дугу полуокружности, радиус которой увеличивается с ростом температуры, т.е. в доступном для измерений частотном диапазоне наблюдается уже только один релаксационный процесс.

Вычисленные для всех образцов значения времен релаксации процессов, обнаруженных в исследуемом частотном диапазоне, представлены в таблице 9. Их значения подтверждают предположение, что низкочастотный релаксационный процесс связан, скорее всего, с поляризацией Максвелла-Вагнера, а высокочастотный – с ионной тепловой поляризацией. Для всех составов времена релаксации τ_1 и τ_2 уменьшаются с ростом температуры.

Для керамики NNF время релаксации во всем диапазоне температур максимально у состава с 5 мол. % примеси, а у составов с 10 и 20 мол.% примеси времена релаксации на порядок меньше и примерно близки. Согласно формуле соединения $\text{NaFe}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$, вследствие разности валентностей основного иона (Nb^{5+}) в позиции *B* и примесного иона (Fe^{3+}) в структуре керамики должны присутствовать дефекты в виде кислородных вакансий. В таких разупорядоченных материалах возможно существование прыжкового механизма проводимости, например ионного или поляронного. В этом случае низкочастотный максимум на зависимости $M''(\omega)$, наблюдаемый в области линейной дисперсии диэлектрической проницаемости, называют «пиком проводимости» [89]. Увеличение концентрации примеси также, как и повышение температуры, приводит к росту числа дефектов и свободных носителей заряда и, следовательно, к росту проводимости. Таким образом,

можно сделать вывод, что низкочастотная дисперсия диэлектрической проницаемости обусловлена ионной или поляронной прыжковой проводимостью, которая вследствие неоднородности структуры керамических материалов приводит к накоплению носителей заряда на данных неоднородностях, что дает дополнительный вклад в поляризацию образца. Близкие значения τ_1 для составов NNF0.1 и NNF0.2 объясняются равной концентрацией ионов железа у данных составов, определенной согласно энергодисперсионному анализу (табл. 4). Следовательно, дефектная структура этих образцов схожа и способствует повышению проводимости.

Для керамики составов NNB зависимость времени релаксации от концентрации гораздо сложнее. Так при низких температурах выявить концентрационную зависимость τ_1 не получилось. Выше 200 °С максимальным временем релаксации обладает состав NNB0.1. Если рассматривать границы зерен в качестве неоднородностей, на которых накапливаются объемные пространственные заряды, и учитывая, что размер зерен в керамике NNB0.1 в несколько раз больше, чем в других составах, то увеличение времени релаксации можно объяснить большим смещением зарядов под действием поля, а следовательно, и временем на это перемещение при условии, что во всех образцах это заряды одной природы. Для образцов керамики NNFB можно отметить, что время релаксации на низких частотах уменьшается как с ростом температуры, так и с увеличением концентрации примеси (в области температур выше 200 °С).

Для всех низкочастотных процессов были построены температурные зависимости времени релаксации (рис. 30). Для экспоненциальных участков, которые у большинства составов наблюдались в области температур выше 200 °С, определялась энергия активации E_a^{τ} из уравнения Аррениуса для времени релаксации

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a^{\tau}/kT). \quad (26)$$

Таблица 9. Наиболее вероятные времена релаксации для релаксационных процессов

T, °C	NNF0.05		NNF0.1		NNF0.2	
	$\tau, \text{ c}$					
30	$6.0 \cdot 10^{-3}$		$2.6 \cdot 10^{-3}$		$11 \cdot 10^{-3}$	
100	$1.8 \cdot 10^{-3}$		$2.2 \cdot 10^{-3}$		$3.5 \cdot 10^{-4}$	
200	$3.6 \cdot 10^{-5}$		$5.6 \cdot 10^{-6}$		$6.3 \cdot 10^{-6}$	
300	$1.2 \cdot 10^{-5}$		$1.2 \cdot 10^{-6}$		$1.7 \cdot 10^{-6}$	
400	$4.8 \cdot 10^{-6}$		$3.5 \cdot 10^{-7}$		$7.0 \cdot 10^{-7}$	
500	$2.8 \cdot 10^{-6}$		$1.2 \cdot 10^{-7}$		$1.5 \cdot 10^{-7}$	
600			$3.5 \cdot 10^{-8}$		$2.8 \cdot 10^{-8}$	
650			$2.8 \cdot 10^{-8}$		$1.8 \cdot 10^{-8}$	
	$E_a^{\tau}, \text{ эВ}$					
	0.36		0.48		0.50	
	NNB0.05		NNB0.1		NNB0.2	
	$\tau, \text{ c}$					
30	$3.9 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	$23 \cdot 10^{-3}$		$4.5 \cdot 10^{-4}$	
100	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$9.6 \cdot 10^{-6}$	$21 \cdot 10^{-3}$		$38 \cdot 10^{-3}$	
200	$4.6 \cdot 10^{-4}$	$9.4 \cdot 10^{-7}$	$20 \cdot 10^{-3}$		$25 \cdot 10^{-3}$	
300	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-7}$	$6.7 \cdot 10^{-3}$		$1.0 \cdot 10^{-3}$	
400	$7.4 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-9}$	$6.3 \cdot 10^{-4}$		$2.3 \cdot 10^{-5}$	
500	$6.7 \cdot 10^{-6}$		$5.5 \cdot 10^{-5}$		$2.4 \cdot 10^{-6}$	
600	$7.1 \cdot 10^{-7}$		$5.8 \cdot 10^{-6}$		$5.2 \cdot 10^{-7}$	
650	$1.9 \cdot 10^{-7}$		$1.6 \cdot 10^{-6}$		$1.8 \cdot 10^{-7}$	
	$E_a^{\tau}, \text{ эВ}$					
	0.95		1.08		1.09	
	NNFB0.1		NNFB0.2		NNFB0.3	
	$\tau_1, \text{ c}$	$\tau_2, \text{ c}$	$\tau_1, \text{ c}$	$\tau_2, \text{ c}$	$\tau_1, \text{ c}$	$\tau_2, \text{ c}$
30	$16 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-8}$	$55 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-8}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-7}$
100	$16 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-8}$	$32 \cdot 10^{-3}$	$8.7 \cdot 10^{-9}$	$3.4 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-8}$
200	$14 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$7.3 \cdot 10^{-3}$	$4.5 \cdot 10^{-9}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-8}$
300	$3.9 \cdot 10^{-3}$	$4.2 \cdot 10^{-9}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-9}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$4.6 \cdot 10^{-9}$
400	$3.6 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-9}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$9.8 \cdot 10^{-6}$	$2.5 \cdot 10^{-9}$
500	$4.6 \cdot 10^{-5}$		$1.1 \cdot 10^{-5}$			
600	$7.8 \cdot 10^{-6}$		$2.1 \cdot 10^{-6}$			
650	$2.3 \cdot 10^{-6}$		$1.5 \cdot 10^{-6}$			
	$E_a^{\tau}, \text{ эВ}$					
	0.95	0.10	0.95	0.10	0.44	0.20

Согласно результатам вычислений, представленным в таблице 9, минимальные значения энергии активации характерны для составов, модифицированных оксидом железа, а максимальные — для составов, модифицированных оксидом висмута. При этом, для части составов критичной оказывается температура 300 °C: при данной температуре резко меняется

характер зависимости $\ln\tau(1/T)$. Такое поведение можно объяснить влиянием фазовых переходов на подвижность носителей заряда. Как будет показано далее, после 200-300 °С (кроме NNFB0.3) у всех исследованных составов начинаются последовательно сменяющие друг друга фазовые переходы, что согласуется с фазовой диаграммой ниобата натрия. Таким образом, в составах, модифицированных оксидом железа, на подвижность носителей заряда не оказывают значительного влияния фазовые переходы, для них же характерна минимальная величина энергии активации низкочастотного релаксационного процесса. Напротив, в составах с висмутом и NNFB0.1, NNFB0.2 перестройка кристаллической структуры при фазовых переходах запускает термическую активацию релаксационного процесса, повышая подвижность носителей заряда. Но энергия активации в этом случае больше, чем у составов, модифицированных железом.

Кроме того, как видно из рис. 29 (а-г) и табл. 9, параметры диэлектрического спектра образцов NNFB0.1 и NNFB0.2 имеют много общего. В частности, зависимость времени релаксации от температуры имеет несколько участков, близких друг к другу по характеристикам (рис. 30 г). Энергия активации составила примерно 0.95 эВ для обоих составов.

Иная картина наблюдается у состава NNFB0.3: время релаксации низкочастотного релаксационного процесса на 1-2 порядка меньше, чем у NNFB0.1 и NNFB0.2, а скорость его уменьшения с ростом температуры - больше. Таким образом, при температурах выше 400 °С данный процесс не наблюдается. Его энергия активации составляет 0.44 эВ (рис. 30 г). Уменьшение значения E_a^r можно объяснить тем, что увеличение концентрации точечных дефектов структуры данного образца, по сравнению с двумя другими, приводит к ослаблению связи ионов в кристаллической решетке, а значит понижению потенциального барьера между узлами решетки. При этом можно сказать, что время релаксации низкочастотного релаксационного процесса как бы «догоняет» время релаксации высокочастотного процесса при изменении

температуры. В целом энергия активации высокочастотного процесса для составов с двойной примесью много меньше, чем для низкочастотного процесса (табл. 9). Что подчеркивает разную природу носителей заряда, участвующих в данных процессах, а также локализацию релаксационных процессов: например, внутри зерен и на границе зерен.

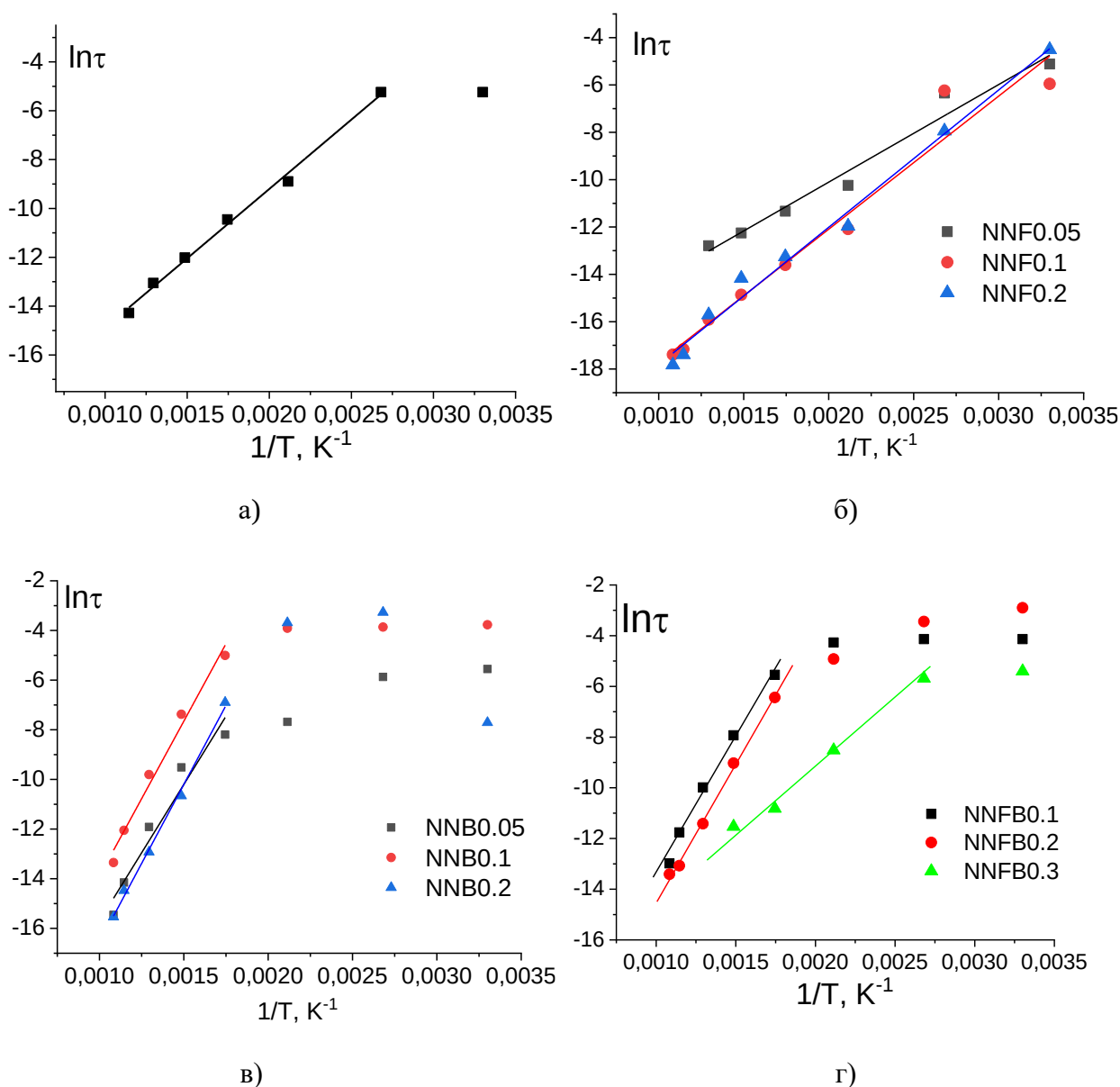


Рисунок 30. Зависимость времени релаксации от температуры для низкочастотного релаксационного процесса в координатах Аррениуса $\ln \tau(1/T)$ для керамики NN (а), NNF (б), NNB (в), NNFB (г).

3.3. Фазовые переходы в модифицированной керамике ниобата натрия

Для исследования фазовых переходов (ФП) синтезированных образцов проведено измерение температурной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости. Фазовые переходы чистого ниобата натрия, согласно литературным данным [4], наблюдаются при температурах -100, 360, 470, 520, 580 и 640 °С. При этом при комнатной температуре он может проявлять и сегнетоэлектрические свойства (**Q** фаза, $Pmc2_1$), и антисегнетоэлектрические свойства (**P** фаза, $Pbcm$) [6, 7].

На полученных зависимостях $\epsilon'(T)$ чистого ниобата натрия на разных частотах можно наблюдать максимум примерно при температуре 400°С, соответствующий фазовому переходу из одной ромбической фазы **Q** в другую ромбическую модификацию **R** (рис. 31) [A2]. Фазовый переход в кубическую фазу в данных материалах должен происходить при температуре 640°С. В нашем эксперименте это предельно возможная для измерения температура, поэтому зафиксировать данный фазовый переход в керамике ниобата натрия не удалось.

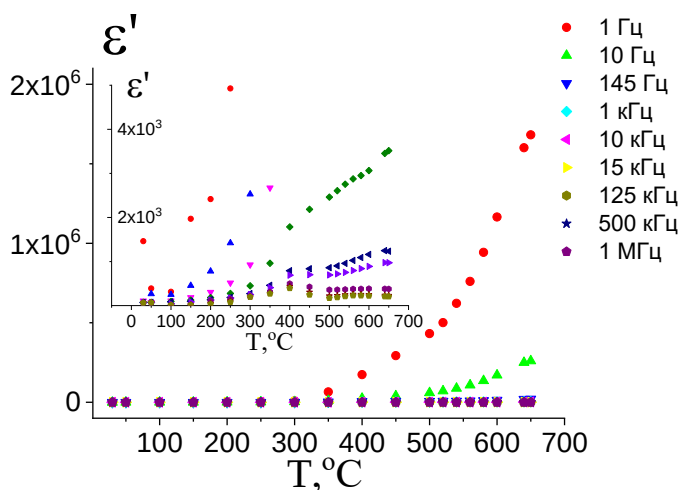


Рисунок 31. Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости.

Исследование температурной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости показало, что у всех составов, легированных железом, наблюдается фазовый переход около 360 °С, как и у чистого ниобата натрия (рис.32). Изменение концентрации примеси оказывает влияние на

данный фазовый переход. Так, при увеличении концентрации железа температура ФП смещается в сторону более высоких температур: 355 °С, 360 °С и 380 °С на частоте 125 кГц, соответственно для NNF0.05, NNF0.1 и NNF0.2. При этом само значение ε' в максимуме не изменяется. Также концентрация влияет на частотный диапазон, в котором можно наблюдать ФП. Для состава NNF0.05 и NNF0.1 четкий максимум видно начиная с частоты 10 кГц и выше, для NNF0.2 – со 125 кГц. Такое поведение можно объяснить влиянием проводимости на диэлектрический отклик, что будет рассмотрено в следующей главе.

Также при измерении на частоте 1 кГц для керамики NNF0.1 при 610 °С наблюдается второй максимум диэлектрической проницаемости на зависимости $\varepsilon'(T)$, для состава NNF0.2 максимум соответствует более низкой температуре – 600 °С. У состава NNF0.05, как и у нелегированной керамики, высокотемпературный максимум отсутствует во всем диапазоне исследуемых частот. Таким образом, можно сделать вывод, что температура фазового перехода в кубическую фазу **U**, равная 640 °С у ниобата натрия, понижается при его легировании железом с ростом концентрации примеси. Вместе с тем положение данного максимума зависит от частоты измерительного поля: при увеличении частоты внешнего поля максимум $\varepsilon'(T)$ сдвигается в сторону более высоких температур, поэтому он наблюдается только на низких частотах.

Согласно литературным данным [94] фазовый переход при 360 °С для керамики ниобата натрия, синтезированной при 700 °С, может быть сегнетоэлектрическим, если ниже данной температуры ниобат натрия находится в сегнетофазе. В этом случае выше температуры фазового перехода должен выполняться закон Кюри-Вейсса (16). Несмотря на то, что зависимость $1/\varepsilon'(T)$ выше температуры ФП представляет собой прямую линию, невыполнение правила четверки для СЭ ФП 1 рода и правила двойки для СЭ ФП 2 рода [16] не позволяет определить тип фазового перехода. В некоторых работах [7] отмечается, что даже если NN находится при комнатной

температуре в сегнетоэлектрической фазе, при повышении температуры происходит не сразу переход в **R** фазу, а через антисегнетоэлектрическую **P** фазу. Многие авторы [64, 7] отмечают сосуществование фаз **P** и **Q** при комнатной температуре, и тип кристаллической структуры определяется по количественному превосходству одной из них. Также стоит отметить, что закон Кюри-Вейсса выполняется не сразу после прохождения максимума $\varepsilon'(T)$, а начиная с некоторой температуры $T > T_c$. Это говорит о размытии структурного фазового перехода.

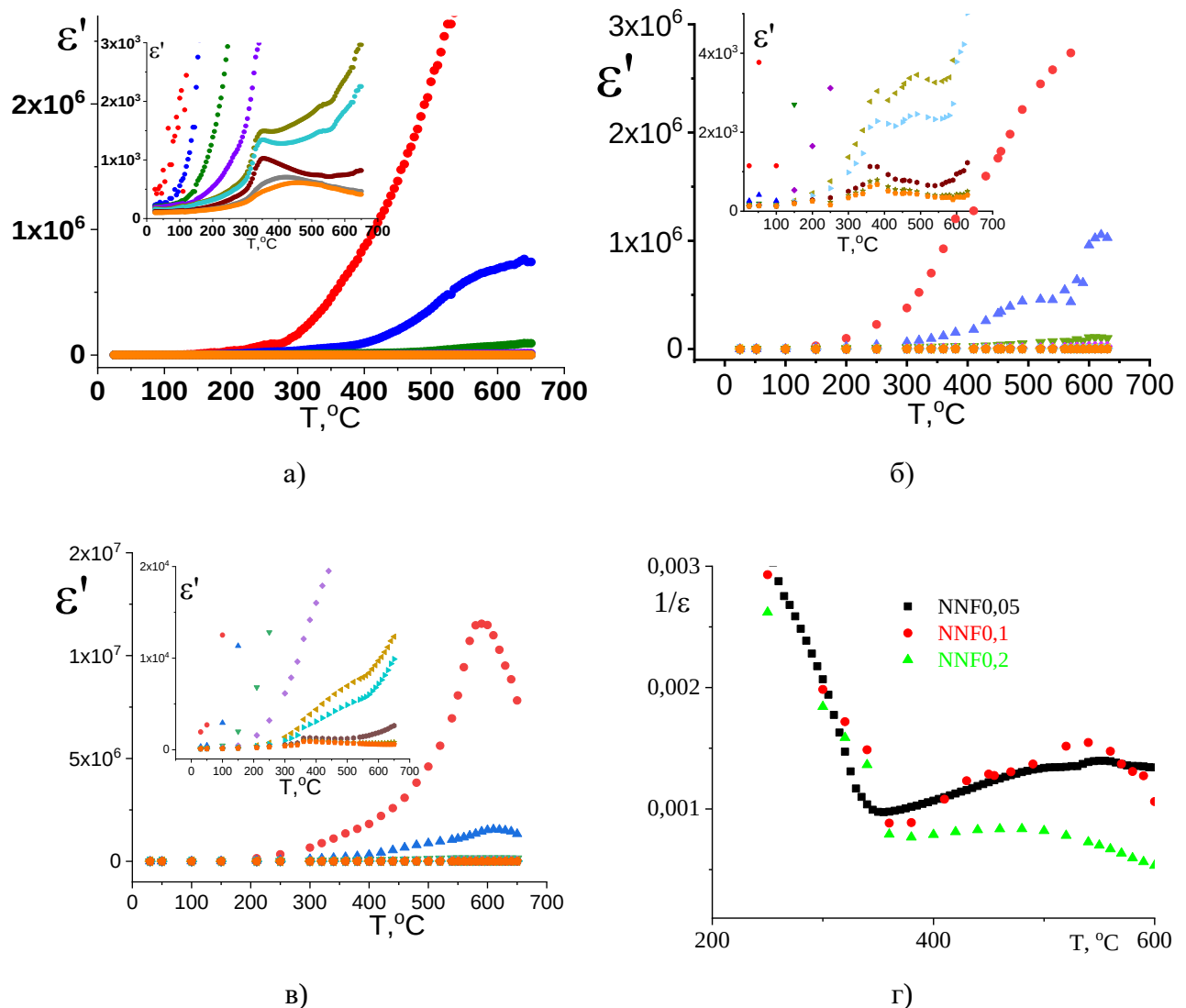


Рисунок 32. Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости для образцов NNF0.05 (а), NNF0.1 (б), NNF0.2 (в). Условные обозначения:
 ● – 1 Гц, ▲ - 10 Гц, ▼ - 145 Гц, ◆ - 1 кГц, ▲ - 10 кГц, ▲ - 15 кГц, ◆ - 125 кГц,
 ★ - 500 кГц, ★ - 1 МГц. Зависимость $1/\varepsilon'(T)$ в области фазового перехода из **Q** в **R** фазу(г).

При модифицировании керамики ниобата натрия оксидом висмута также меняется температура фазового перехода в зависимости от состава (рис. 45). Так у керамики NNB0.05 на частоте 125 кГц также как и у предыдущих составов наблюдается максимум при 340 °С. Но в области более низких частот максимум наблюдается при более высоких температурах, а при 340 °С - излом на графике $\varepsilon'(T)$. Это может быть как смещение фазового перехода из **Q** в **R** фазу, так и влияние второй фазы, обнаруженной в данном составе. У состава с 20 мол.% висмута максимум на частотах выше 125 кГц наблюдается при 300°С. Но при понижении частоты он постепенно исчезает, за счет интенсивного роста диэлектрической проницаемости с температурой, как и в случае состава NNB0.05 (рис. 33). В этом случае также отмечается присутствие второй фазы.

Также у обоих составов можно наблюдать высокотемпературный фазовый переход при 625 и 620 °С для NNB0.05 и NNB0.2 соответственно. В отличие от керамики NN, легированной железом, он наблюдается и на высоких частотах.

Керамика NNB0.1 имеет максимум диэлектрической проницаемости при более низкой температуре (260°С), который на частотах выше 145 Гц также не зависит от частоты (рис. 33). На частотах ниже 145 Гц после максимума наблюдается резкий рост диэлектрической проницаемости, при этом, чем ниже частота, тем интенсивнее рост. Важно отметить, что в данном составе согласно данным ЭДС получился самый большой процент содержания висмута в решетке ниобата натрия. Если сопоставить данные ЭДС и температурной зависимости диэлектрической проницаемости, то получается, что концентрация висмута увеличивается от образца к образцу в следующем порядке: NNB0.05, NNB0.2, NNB0.1. И в этом же порядке уменьшается температура максимума диэлектрической проницаемости для фазового перехода между **P** или **Q** – **R** фазами: 340, 300, 260 °С. Таким образом, можно сделать вывод, что снижение температуры фазового перехода связано именно с концентрацией висмута в основной фазе.

Во всех составах после максимума $\varepsilon'(T)$ выполняется закон Кюри-Вейсса (рис. 33 г), как и в случае составов NNF, это происходит не сразу. Следовательно, фазовые переходы в керамике NNB также размытые. И также невозможно установить их сегнетоэлектрическую природу.

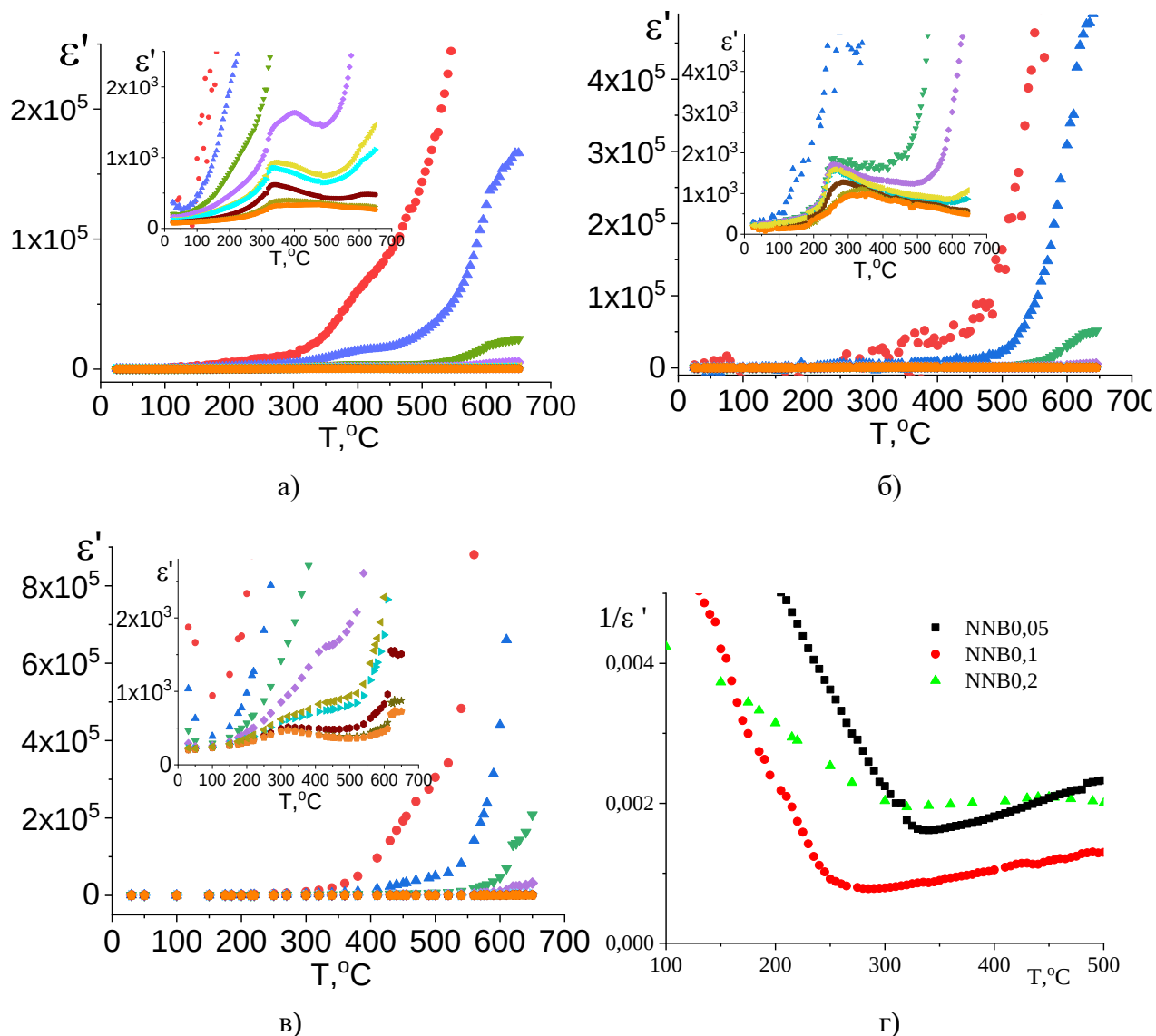


Рисунок 33. Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости для образцов NNB0.05 (а), NNB0.1 (б), NNB0.2 (в). Условные обозначения:

● – 1 Гц, ▲ - 10 Гц, ▼ - 145 Гц, ◆ - 1 кГц, ▲ - 10 кГц, ◀ - 15 кГц, ◆ - 125 кГц, ★ - 500 кГц, ◆ - 1 МГц. Зависимость $1/\varepsilon'(T)$ в области фазового перехода из **Q** в **R** фазу (г).

Как можно видеть на рис. 34 (а), для образца NNF0.1 на графике $\varepsilon'(T)$ наблюдается максимум диэлектрической проницаемости на частоте 125 кГц при 200 °С. При температуре 520 °С наблюдается второй максимум $\varepsilon'(T)$,

соответствующий размытому ФП. Стоит отметить, что в области 360 - 450 °С наблюдается искривление графика $\epsilon'(T)$, что может соответствовать еще одному размытому фазовому переходу. На частотах же ниже 150 Гц все максимумы исчезают, а диэлектрическая проницаемость монотонно растет с температурой. Скорее всего, это связано, как отмечалось ранее, с влиянием проводимости на комплексную диэлектрическую проницаемость, что приводит к искажению истинного диэлектрического отклика образца.

У образца NNFB0.2 данные максимумы размываются настолько, что становятся неразличимыми. Наиболее четко можно наблюдать только низкотемпературный максимум на частотах выше 125 кГц (30 – 190 °С), который при понижении частоты смещается к температурам ниже комнатной. Остальные ФП можно связать с небольшими искривлениями на графиках $\epsilon'(T)$ при температурах 315 – 360 °С и 520 – 550 °С. Как и у предыдущего состава, на низких частотах (ниже 100 кГц) любые максимумы отсутствуют.

При увеличении концентрации примеси до 30 мол. % температурная зависимость диэлектрической проницаемости меняется. А именно, наблюдавшиеся в других составах максимумы отсутствуют, диэлектрическая проницаемость растет с увеличением температуры, и появляется максимум $\epsilon'(T)$ при 625 °С. Данный максимум смещается в область высоких температур с ростом частоты, но уширение пика весьма незначительно. Но более подробный анализ поведения зависимости $\epsilon'(T)$ на разных частотах позволяет предположить, что низкотемпературный максимум сместился к температурам ниже комнатной, поэтому в эксперименте не наблюдается.

Таким образом, можно сделать вывод, что низкотемпературный фазовый переход, соответствующий переходу для ниобата натрия из **P** или **Q** фазы в **R** фазу, сохраняется при легировании одним типом примеси (и железом, и висмутом) до концентрации 20 мол. %. В зависимости от типа примеси меняется только его характер. Во-первых, легирование висмутом приводит к его размытию. Это можно объяснить большей вероятностью формирования

вторичных фаз в этом случае. Во-вторых, увеличение концентрации висмута приводит к значительному снижению температуры фазового перехода. Поэтому при двойном легировании происходит понижение температуры фазового перехода больше, чем на 100 °С для каждого состава при увеличении концентрации примеси, а также наблюдается большая область размытия фазового перехода. Такое же влияние оказывает двойная примесь и на высокотемпературный фазовый переход.

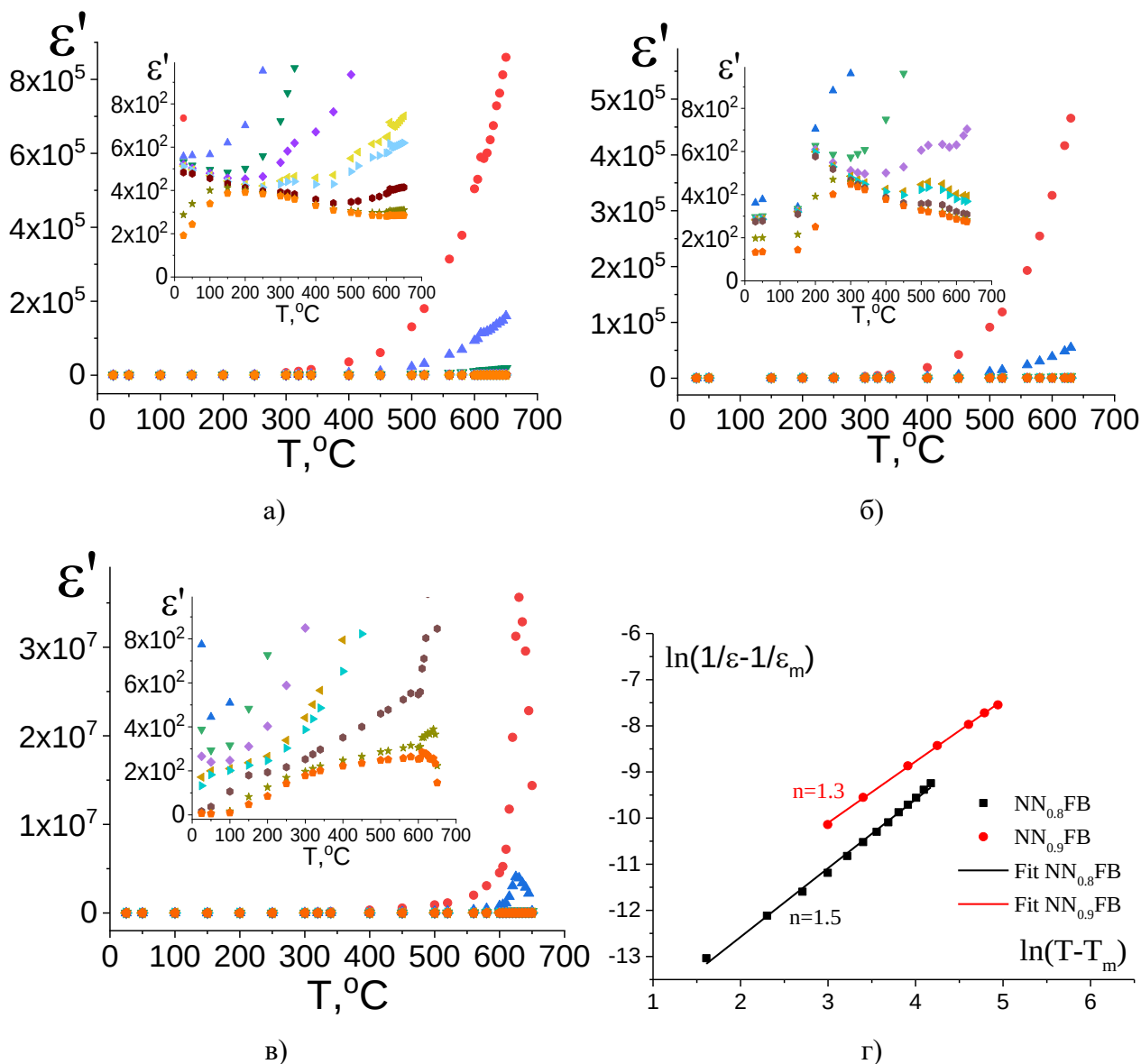


Рисунок 34. Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости для образцов NNFB0.1 (а), NNFB0.2 (б), NNFB0.3 (в). Условные обозначения: ● – 1 Гц, ▲ - 10 Гц, ▼ - 145 Гц, ◆ - 1 кГц, ▲ - 10 кГц, ▲ - 15 кГц, ◆ - 125 кГц, ★ - 500кГц, ◆ - 1МГц. Графики зависимости $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ как функции от $\ln(T - T_m)$ на частоте 125 кГц для образцов NNFB0.2 и NNFB0.1 (г).

Как было сказано ранее, для сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом характерно отклонение относительной диэлектрической проницаемости в достаточно широком температурном интервале выше T_m от закона Кюри-Вейсса и выполнение соотношения (17) [43].

Проведенный анализ низкотемпературного фазового перехода показал, что у исследуемых составов NNFB0.1 и NNFB0.2 значения показателя n , характеризующего степень размытия фазового перехода, лежат в интервале от 1 до 2 (рис. 34 г). Кроме того, связь частоты максимума и температуры максимума диэлектрической проницаемости не описывается выражением (18), а подчиняется закону Аррениуса

$$\nu_m = \nu_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT_m}\right). \quad (27)$$

Следовательно, данные составы являются материалами с размытым фазовым переходом, но не проявляют релаксорных свойств.

3.4. Электропроводность модифицированной керамики ниобата натрия

Исследования дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости показали, что при замещении ионов ниобия ионами железа и висмута сильно увеличиваются диэлектрические потери. Для выявления причины больших диэлектрических потерь было проанализировано поведение электропроводности керамики. Из полученных частотных зависимостей видно, что для всех составов электропроводность растет с увеличением частоты и температуры (рис.35, 36, 38, 40). На низких частотах удельная электрическая проводимость при высоких температурах достигает величины $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, что совпадает с литературными данными [99]. В керамике, легированной железом, величина проводимости выросла до величины $4 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при 600°C , что является нижним пороговым значением для проводимости ионных проводников, в частности для большинства твердых натриевых электролитов. [96, 97]. Подобное поведение наблюдалось при замещении в NN ниобия ионами магния Mg^{2+} [98].

На графике зависимости $\sigma(\omega)$ можно выделить два участка: область слабой частотной дисперсии и рост σ после преодоления отметки частоты в 10^4 - 10^5 Гц (рис. 35). В общем случае, согласно универсальному фрактально-степенному закону Йоншера [33], проводимость в переменных полях представляет из себя сумму двух слагаемых: проводимости на постоянном токе σ_{dc} и поляризационной составляющей проводимости, т.е. описывается уравнением

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + C\omega^n, \quad (28)$$

где параметры C и n , как и σ_{dc} , зависят от температуры. Путем экстраполяции графиков $\sigma(\omega)$ к пределу $\omega \rightarrow 0$ из данных экспериментальных зависимостей было определено значение σ_{dc} при различных температурах.

Температурные исследования электропроводности показали, что проводимость твердых растворов на основе NN имеет термически

активационный характер, т.е. растет с увеличением температуры. Рост проводимости на постоянном токе с увеличением температуры подчиняется экспоненциальному закону Аррениуса:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a^\sigma}{kT}\right) \quad (29)$$

где E_a^σ – энергия активации, k – постоянная Больцмана. Таким образом, исходя из формулы (29), можно вычислить энергию активации проводимости на постоянном токе через тангенс угла наклона прямой $\ln[\sigma_{dc}](1/T)$ [A1]. Для керамики ниобата натрия эта величина составила 0.6 эВ. Это значение меньше ширины запрещенной зоны в ниобате натрия 3.4–3.75 эВ [99, 71], но оно может оказаться достаточным для перескока иона по вакантным позициям или перемещения полярона.

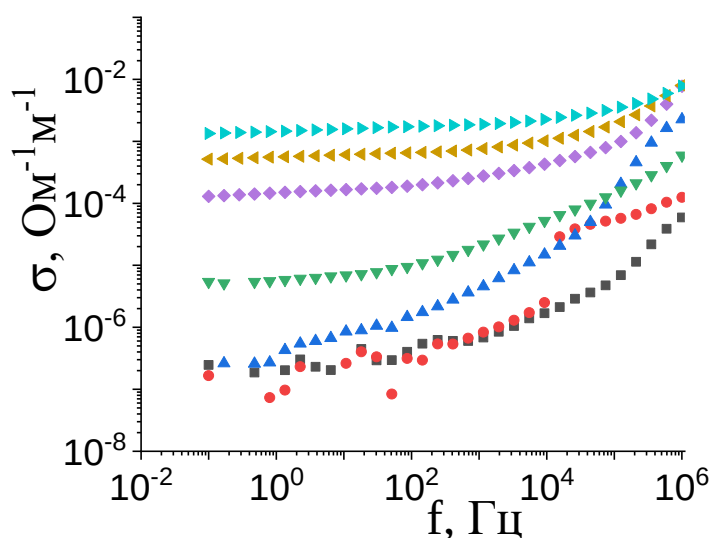


Рисунок 35. Частотная зависимость электропроводности для керамики NN

Условные обозначения: ■ - 30 °C, ● - 100 °C, ▲ - 200 °C, ▼ - 300 °C,
 ◆ - 400 °C, ◀ - 500 °C, ▶ - 600 °C.

При модифицировании оксидом железа проводимость керамики повышается (рис. 36) [A1]. Вычисленные значения энергии активации проводимости на постоянном токе приведены в таблице 10. Можно отметить снижение энергии активации при введении примеси железа, что объясняет рост проводимости. Стоит отметить, что изменение концентрации железа с 10 мол.% до 20 мол.% не увеличивает проводящих свойств. Это согласуется с данными

ЭДС, так как конечная концентрация железа в составах NNF0.1 и NNF0.2 примерно одинаковая. При этом в области температур выше 300 °С практически отсутствует переменная составляющая проводимости, связанная с поляризационными процессами, что может говорить о том, что в образцах NNF0.1 и NNF0.2 в проводимости участвуют слабосвязанные заряды, обусловленные дефектами структуры, сформировавшимися при образовании вещества.

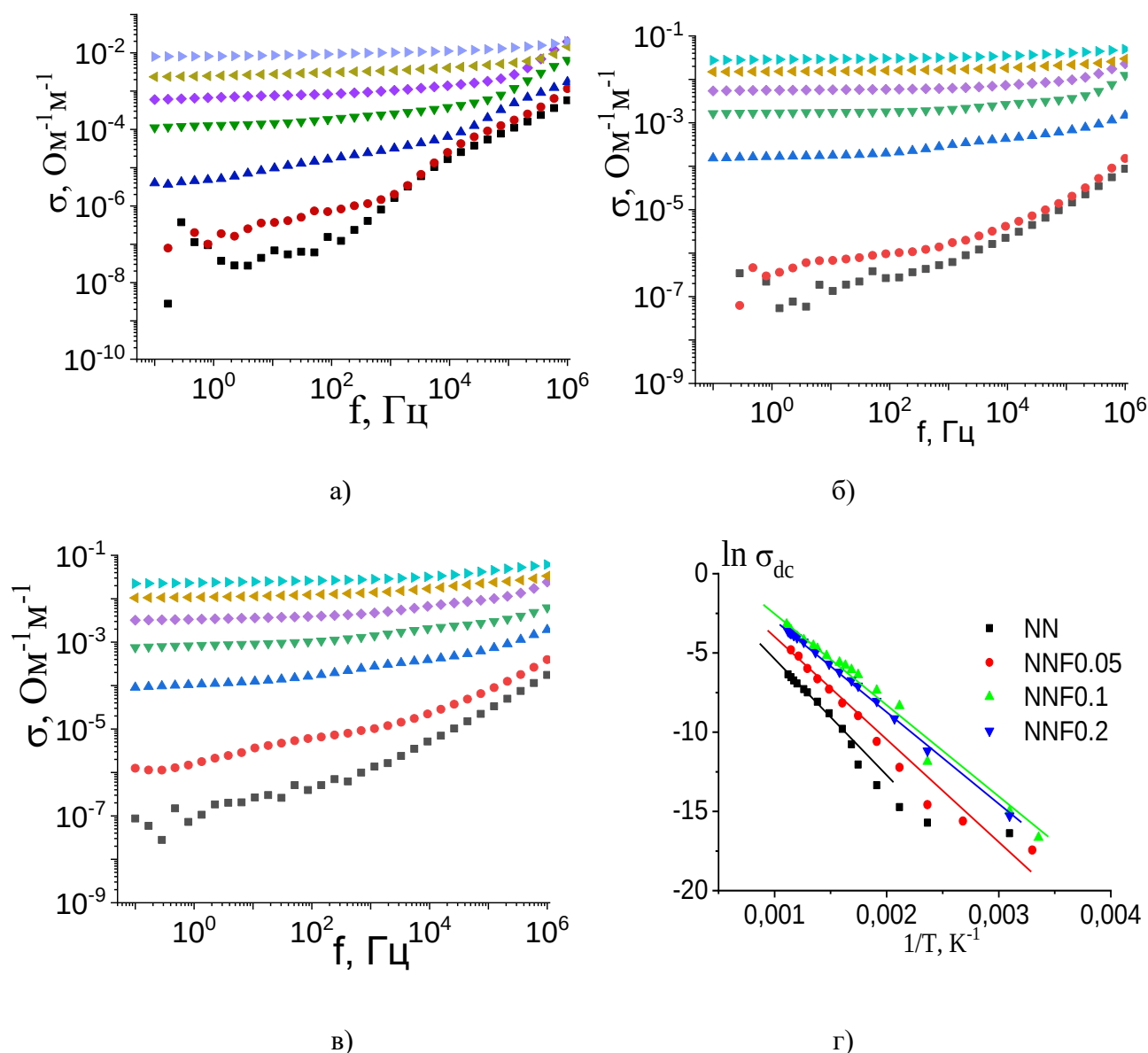


Рисунок 36. Частотная зависимость проводимости для: а – NNF0.05, б – NNF0.1, в – NNF0.2.

Условные обозначения: ■ - 30 °С, ● - 100 °С, ▲ - 200 °С, ▼ - 300 °С, ◆ - 400 °С, ◀ - 500 °С, ▶ - 600 °С. Зависимость проводимости на постоянном токе от $1/T$ (г).

Согласно формуле соединения ABO_3 в NN при катионном модифицировании ионами меньшей валентности (замещение катионов металла) для соблюдения правила электронейтральности соединений должны образовываться вакансии в подрешетке кислорода: $AB_{1-x}M_xO_{3-(5-n)x/2}V_{(5-n)x/2}$. Здесь n - валентность легирующего катиона, x - концентрация легирующей примеси, V – вакансия, M – легирующий катион [100].

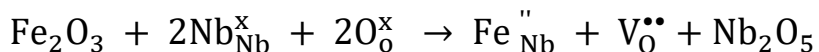
Для описания реакций с дефектами используют метод структурных элементов, предложенный Ф. Крёгером, согласно которому, точечные дефекты следует рассматривать как квазичастицы, которые могут участвовать в квазихимических реакциях [101]. Обозначения Крёгера — Винка для возможных точечных дефектов в кристаллической решетке оксида:

Атомы металла и кислорода в своих регулярных позициях M_M^x , O_O^x ;

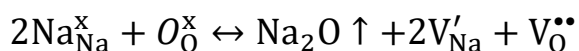
вакансии в подрешетках кислорода и металла V_M' (отрицательно заряженная), $V_O^\bullet$ (положительно заряженная);

Электронные и дырочные дефекты e' , $h^\bullet$.

Тогда формирование кислородных вакансий при акцепторном легировании можно записать уравнением [99]:



Но вследствие высокой летучести соединений натрия, которые образуются при твердофазном синтезе NN, могут образовываться вакансии в позициях натрия V_{Na}' . Это подтверждается данными энергодисперсионного анализа: в большинстве составов содержание натрия составляет 16 ат.% и не зависит от типа и концентрации примеси. Такое нарушение стехиометрии состава может привести к формированию кислородных вакансий по следующей реакции [102]:

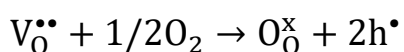


С другой стороны формирование катионных вакансий V_{Na}' также компенсируется созданием дырок [103]:



Существование кислородных вакансий и проводимости, связанной с их перемещением, отмечается во многих работах, посвященных исследованию диэлектрических свойств ниобата натрия с дефицитом натрия и с акцепторной примесью по В-позиции [99,104]. Но вместе с тем многие исследователи отмечают и роль ионов натрия в проводимости и рассматривают смешанную ионно-кислородную проводимость [105,106,107].

Так, в керамике может наблюдаться абсорбция кислорода из воздуха за счет того, что кислород может встраиваться в решетку соединения и, таким образом, происходит окисление кислородных вакансий (восстановление решеточного кислорода). Наиболее интенсивно это должно происходить в случае твердофазного синтеза, когда спекание образцов происходит в окислительной атмосфере (на воздухе). Такое предположение согласуется с данными энергодисперсионного анализа, согласно которому в исследуемых составах практически не наблюдается дефицит кислорода. В этом случае компенсация избыточного отрицательного заряда анионной подрешетки осуществляется за счет образования положительно заряженных дырок:



Все это приводит к формированию р-типа проводимости, как например в керамике ниобата калия натрия [108]. Следовательно, при данном способе легирования и спекании образцов на воздухе кислородные вакансии могут присутствовать в незначительном количестве. Основной тип носителей заряда - это дырки и катионы натрия, перемещающиеся по вакансиям в А-позиции (вакансионный механизм проводимости).

Сравнение энергии активации проводимости и релаксационного процесса поляризации Маквелла-Вагнера в составах NNF0.1 и NNF0.2 подтверждает связь этих процессов и участие одних и тех же частиц, так как значения энергий активаций практически равны. В данном случае накопление зарядов на границах неоднородностей кратковременное, при повышении температуры они сразу принимают участие в проводимости. В составе с 5 мол.% примеси

энергия активации релаксационного процесса меньше, энергии активации проводимости. Следовательно, заряды на границах задерживаются дольше, и требуется дополнительная энергия, которая заставит их преодолеть данный энергетический барьер.

Диэлектрический отклик образца можно смоделировать, используя схемы замещения – электрические цепи, состоящие из идеальных конденсаторов, резисторов, катушек индуктивности и т. д. и имеющие те же зависимости диэлектрических характеристик от частоты, что и исследуемый материал. Т.е. для исследуемого материала и соответствующей ему эквивалентной схемы замещения годографы физических величин, описывающих отклик системы, должны совпадать. При этом каждому элементу схемы сопоставляется некий физический или химический процесс, реально протекающий в материале.

Если построить годографы импеданса для составов, модифицированных железом, то видно, что при низких температурах они имеют форму дуги полуокружности, что отражает объемный импеданс образца. Составы NNF при низких температурах обладают большим активным и реактивным сопротивлением, что обусловлено релаксационными поляризационными процессами. Но при повышении температуры емкость и сопротивление начинают уменьшаться и на годографах появляются сначала вторая, а потом и третья дуги в области низких частот (рис. 37 а-в) [109]. Каждая такая дуга связана с присутствием в керамике неоднородностей структуры, которые влияют на движение носителей заряда. В керамике это обычно границы зерен, поры, включения вторых фаз, а также области вблизи электродов. На них накапливаются пространственные заряды, давая вклад в поляризацию.

Классическая модель для описания отклика поликристаллического образца - модель кирпичной кладки, в которой выделяют вклад объема и границ зерен [110]. Электрический отклик, который отождествляется с границами зерен в керамике, представляет собой взвешенную сумму свойств отдельных границ зерен. Эти макроскопические свойства границ зерен обычно

отождествляются с микроскопическими свойствами границ зерен: формально предполагается, что зерна имеют кубическую форму с одинаковыми электрическими свойствами (электрическая ширина, диэлектрическая постоянная и проводимость) для всех зерен и для всех границ зерен. В случае если поликристаллический образец контактирует с соответствующими электродами, в модели кирпичной кладки добавляется вклад электродов. В простейшем же случае, когда учитывается только последовательный перенос заряда через зерно и границу, ее математическим выражением является схема замещения Бауэрле: [111] эта схема состоит из трех RC-элементов, соединенных последовательно. На высоких частотах (т.е., с малыми постоянными времени $\tau = RC$) импеданс образца обычно определяется вкладом внутренней части зерен; на средних частотах он определяется вкладом границ зерен; и, на низких частотах, вкладом электродов. Постоянные времени трех вкладов часто различаются на порядки величины, что приводит к четкому разделению дуг импеданса. [103,110]. Отдельный резистор R_1 отражает контактное омическое сопротивление, которое приводит к сдвигу годографа вправо. В более усложненных моделях, основанных на классической модели кирпичной кладки, учитывается, что толщина границы может иметь конечные размеры, сравнимые с размером зерна, а также неровности, сложную форму и проводящие свойства границ зерен [110, 112, 113, 114, 115]. В этом случае схема замещения также модифицируется.

Для описания неидеального годографа импеданса наиболее распространенный подход заключается в замене идеальных резисторов и конденсаторов элементами постоянной фазы (constant phase element, CPE), что может быть сделано для любой эквивалентной схемы. Элементы постоянной фазы демонстрируют частотно-независимый угол постоянной фазы ϕ относительно характеристики идеальных элементов. Элементы постоянной фазы, заменяющие идеальные конденсаторы (CPES) и резисторы (CPER), имеют импеданс, равный

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \quad (30)$$

где Q – константа; $0 < n < 1$. Случай $n=1$, соответствует идеальному конденсатору, $n=0$, – идеальному резистору, $n=-1$ – идеальной индуктивности. Таким образом, можно сделать вывод, что n — это показатель степени, который определяет электрическую природу CPE. Следовательно, когда $0.8 \leq n < 1$, CPE соответствует искажению емкости, например из-за шероховатости поверхности электрода или распределения/накопления носителей заряда [116, 117, 112]. При $0.4 < n \leq 0.6$ CPE связан с диффузией, т.е. с массопереносом в электрохимическом процессе. Когда $0 < n \leq 0.2$, CPE представляет собой искаженное сопротивление. При $n < 0$ CPE описывает накопление индуктивной энергии. Следовательно, CPE является обобщенным элементом. На CPE могут влиять несколько факторов: шероховатость поверхности, переменная толщина или состав образца, неравномерное распределение тока и распределение скоростей реакции (неоднородные скорости реакции на поверхности электрода) [118]. Годограф импеданса этого элемента в комплексной плоскости представляет собой прямую линию, составляющую угол φ с действительной осью. Величина угла φ определяется значением показателя n ($\varphi = n \cdot \pi/2$) и остаётся постоянной во всём частотном диапазоне. Представление экспериментальных данных через CPE говорит о наличии спектра времен релаксации, как в случае модельных функций Коула–Коула.

Тогда смеху замещения составов NNF можно представить как три последовательно соединенных R-CPE участка (рис. 37 г). Согласно годографу импеданса: до 200 °С величина реактивной (емкостной) составляющей импеданса для дуги, описывающей свойства границ зерен больше, чем у дуги, описывающей объемные свойства образца. Но при повышении температуры емкость границ зерен уменьшается, а проводимость растет.

В нашем случае при высоких температурах реактивная и активная составляющие импеданса вклада границ зерен и интерфейса образец-электрод (приэлектродной области) меньше, чем объема зерен. Эта разница

увеличивается по мере роста температуры, при этом годограф как бы стремиться сжаться в точку на действительной оси, что отвечает конечному активному сопротивлению образца и большой величине проводимости на постоянном токе. Следовательно, проводимость преимущественно осуществляется за счет движения носителей заряда по границам зерен, на фоне роста общей проводимости образца. Это поведение отвечает за увеличение подвижности носителей заряда, участвующих в процессе проводимости, и может быть связано со снижением потенциального барьера [109].

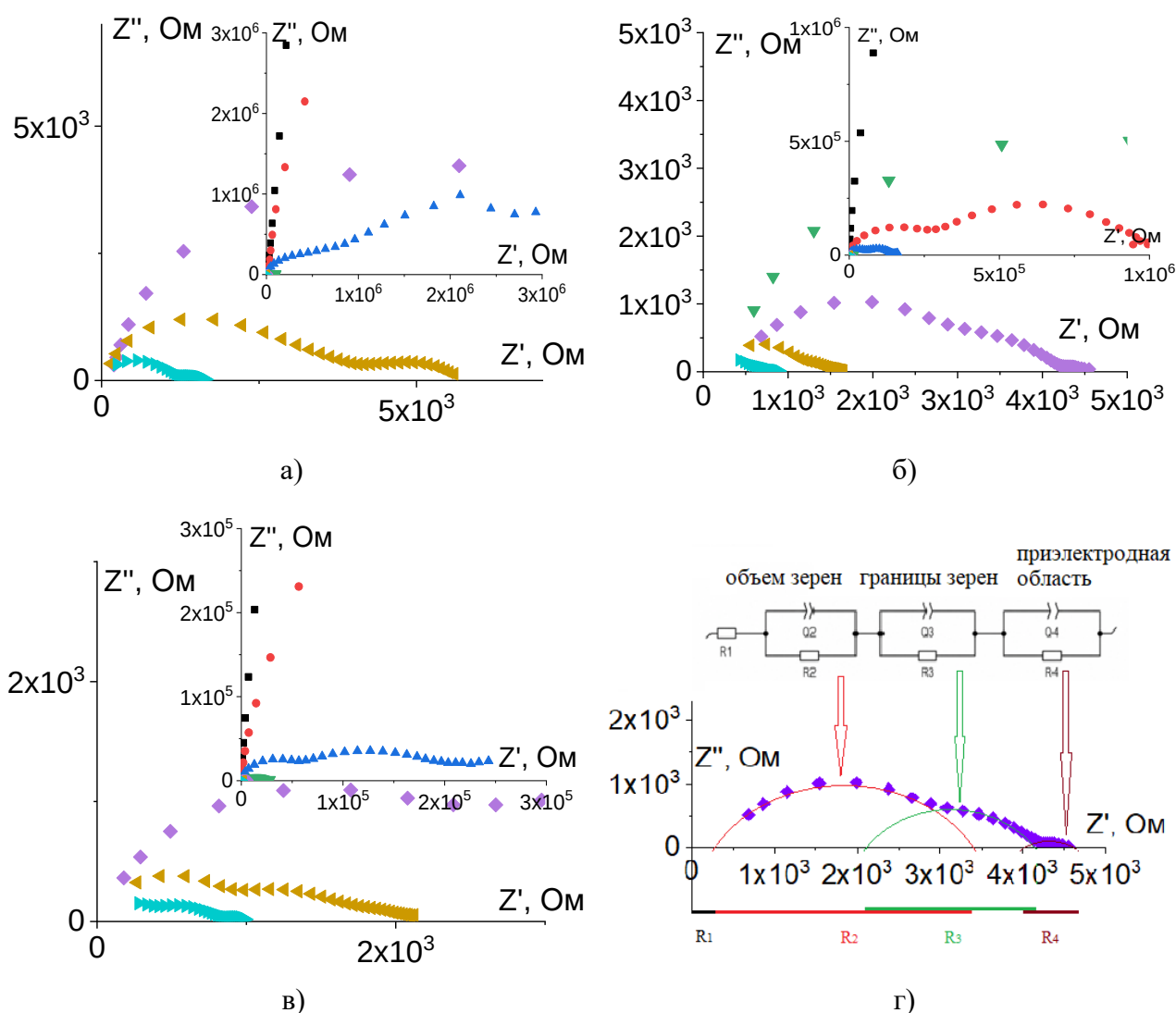


Рисунок 37. Годографы импеданса для: а – NNF0.05, б – NNF0.1, в – NNF0.2. Условные обозначения: ■ - 30 °C, ● - 100 °C, ▲ - 200 °C, ▼ - 300 °C, ◆ - 400 °C, ◀ - 500 °C, ▶ - 600 °C. Схема замещения на примере годографа импеданса для керамики NNF0.1 при 400 °C (г).

Участок, соответствующий вкладу электродов при высоких температурах содержит элемент СРЕ с параметром n порядка 0.4 и малым активным сопротивлением. Таким образом, электрод, который являлся блокирующим при комнатной температуре (эффект поляризации) и давал вклад общую емкость образца, становится частично обратимым за счет диффузии при нагреве, т.е. происходит обмен зарядами между керамикой и электродом. Причиной такого поведения может служить нейтрализация носителей заряда, например кислородный обмен на границе керамики с окружающей средой, или миграция ионов серебра из электрода в керамику на позиции ионов натрия, за счет близости ионных радиусов натрия и серебра.

В случае катионного модифицирования висмутом анализ электропроводности показал наличие двух линейных участков на зависимости $\ln(\sigma_{dc})(1/T)$ выше 200 °С (рис. 38) [А3]. Вычисленные значения энергии активации, представленные в таблице 10, возрастают при увеличении формульного содержания примеси. При этом энергия активации проводимости E_{a1}^{σ} на первом участке меньше энергии активации релаксационного процесса E_a^{τ} , а при повышении температуры $E_a^{2\sigma}$ становится больше E_a^{τ} . Таким образом, с ростом температуры сначала происходит перемещение зарядов, участвующих в проводимости, по существующим дефектам структуры. Вместе с тем, вследствие неоднородности структуры некоторые носители зарядов задерживаются на потенциальных барьерах и дают вклад в поляризацию. Дальнейшее повышение температуры сообщает энергию, необходимую на образование и перенос новых носителей заряда, например ионов, и, таким образом, запускает еще один механизм генерации носителей заряда, так как энергетические затраты на движение дефектов всегда меньше, чем на их образование. Как и в случае исследования процессов поляризации термоактивационный характер проводимости наблюдается после 200 °С, в области фазовых переходов. Таким образом, повышению подвижности дефектов структуры способствует ее перестройка при фазовых переходах.

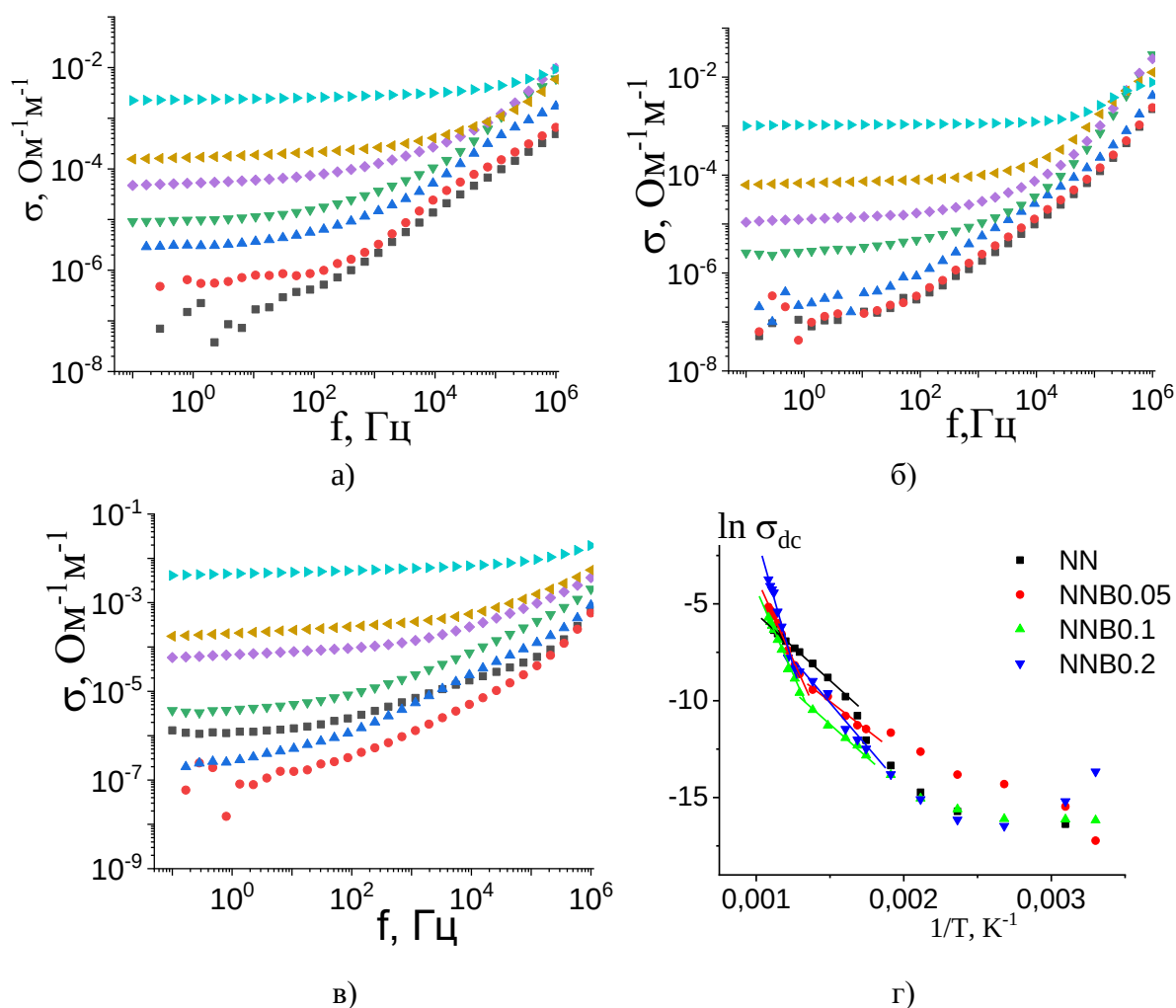


Рисунок 38. Частотная зависимость проводимости для: а – NNB0.05, б – NNB0.1, в – NNB0.2. Условные обозначения: ■ - 30 °C, ● - 100 °C, ▲ - 200 °C, ▼ - 300 °C, ◆ - 400 °C, ◀ - 500 °C, ▶ - 600 °C. Зависимость проводимости на постоянном токе от $1/T$ (г).

Таблица 10. Энергия активации проводимости на постоянном токе и релаксационного процесса для составов NN, NNF и NNB.

образец	E_{a1}^{σ} , эВ	E_{a1}^{σ} , эВ	E_a^{τ} , эВ
NN	0.60		0.49
NNF0.05	0.55		0.36
NNF0.1	0.52		0.48
NNF0.2	0.51		0.50
NNB0.05	0.37	1.49	0.95
NNB0.1	0.54	1.59	1.08
NNB0.2	0.70	2.37	1.09

Согласно предложенной ранее схеме замещения и годографу импеданса для керамики, модифицированной оксидом висмута, свойства объема и границ зерен близки, так как две дуги импеданса сливаются в одну дугу (рис. 39) Это возможно в случае, если две постоянные времени этих процессов очень похожи. В данном случае имеется в виду, что объем и границы зерен не различаются значительно по проводящим свойствам, ток протекает через границы.

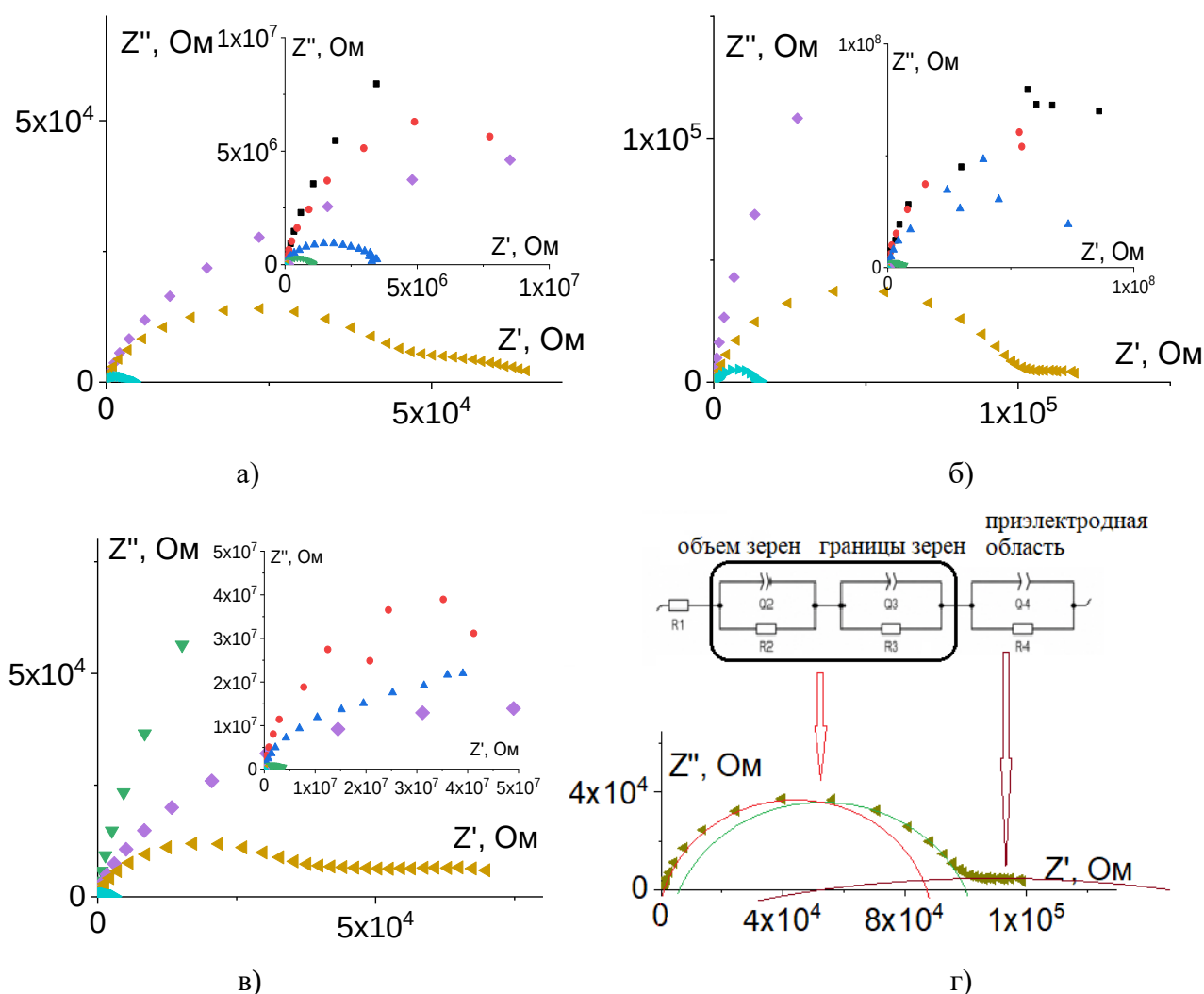


Рисунок 39. Годографы импеданса для: а – NNB0.05, б – NNB0.1, в – NNB0.2. Условные обозначения: ■ - 30 °C, ● - 100 °C, ▲ - 200 °C, ▼ - 300 °C, ◆ - 400 °C, ▲ - 500 °C, ▲ - 600 °C. Схема замещения на примере годографа импеданса для керамики NNB0.1 при 500 °C (г).

При этом приэлектродной области соответствует пологий участок годографа с практически постоянным значением реактивной составляющей, а его активная составляющая уменьшается с ростом частоты, что отражает формирование слоя с частотно зависимым активным сопротивлением. Такое поведение можно описать элементом CPE с очень малым значением n , но большим активным сопротивлением, что графически и приводит к «сплющиванию» дуги. В этом случае постоянная времени τ процессов переноса заряда в приэлектродной области увеличивается. Это может быть связано со сверхмедленной диффузией носителей заряда в приэлектродной области, вызванной сильной пространственной неоднородностью структуры или участием ловушек. Такое поведение отличается от составов, модифицированных оксидом железа, и говорит о сложной природе носителей заряда, участвующих в смешанной проводимости.

В случае двойного модифицирования электропроводность также описывается степенным законом Йоншера и увеличивается при увеличении концентрации примеси и температуры (рис. 40). Но не достигает величин, наблюдаемых у составов NNF0.1 и NNF0.2. Что объясняется введением не только примеси железа, но и висмута. По полученным зависимостям была вычислена энергия активации проводимости на постоянном токе E_a^σ (табл. 11). У состава NNFB0.3 она принимает минимальные значения, что согласуется с максимальным значением проводимости для данного состава. Несмотря на это, энергия активации релаксационного процесса меньше энергии активации проводимости. Согласно полученным годографам импеданса (рис.41) в них проводимость осуществляется по границам зерен и релаксационный процесс обусловлен разницей проводимости объема и границ зерен. При этом с ростом температуры электроды становятся частично обратимыми. Таким образом, наблюдается поведение схожее для составов NNF. В данном случае высокую проводимость границ можно объяснить присутствием второй фазы, которая представляет собой тонкую прослойку между зёрнами.

Для составов с 10 и 20 мол. % примеси наблюдаются годографы схожие с годографами для составов с висмутом: на низких частотах наблюдается «пологий хвост». Наблюдаемый в области самых низких частот фрагмент спектра импеданса – луч, интерпретируется как вклад диффузионного процесса. В соответствии с моделями, обсуждаемыми в литературе, диффузия в подобных структурах, по-видимому, обусловлена градиентом концентрации носителей на границе образца с электродом. С учетом смешанного характера проводимости можно предположить, что проводимость и свойства приэлектродной области определяются одним типом носителей заряда, а увеличение емкости границ зерен – другим.

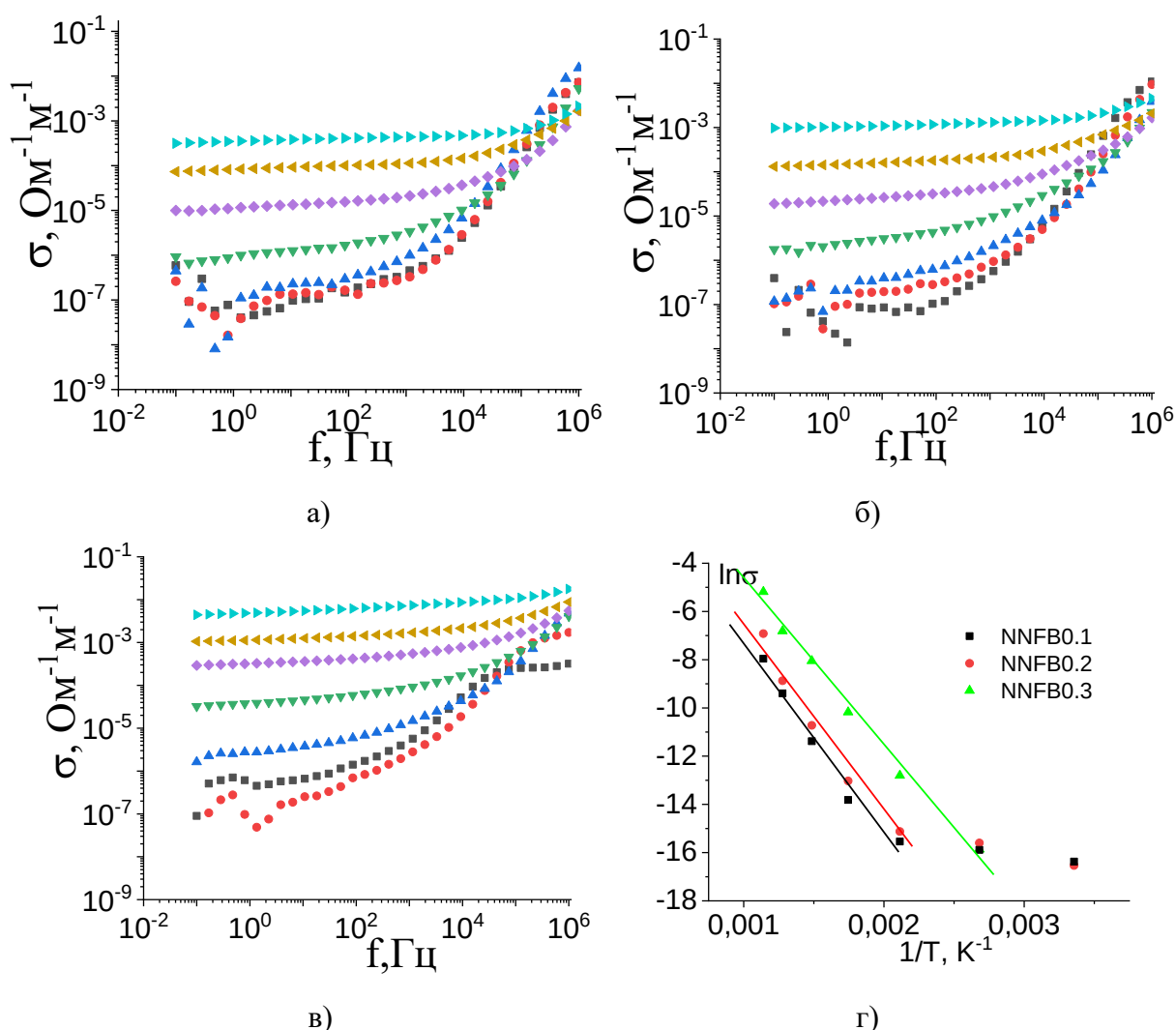


Рисунок 40. Частотная зависимость проводимости при различных температурах для: а – NNFB0.1, б – NNFB0.2, в – NNFB0.3. Условные обозначения: ■ - 30 °C, ● – 100 °C, ▲ - 200 °C, ▼ - 300 °C, ◆ - 400 °C, ◀ - 500 °C, ▶ - 600 °C. Зависимость проводимости на постоянном токе от $1/T$ (г).

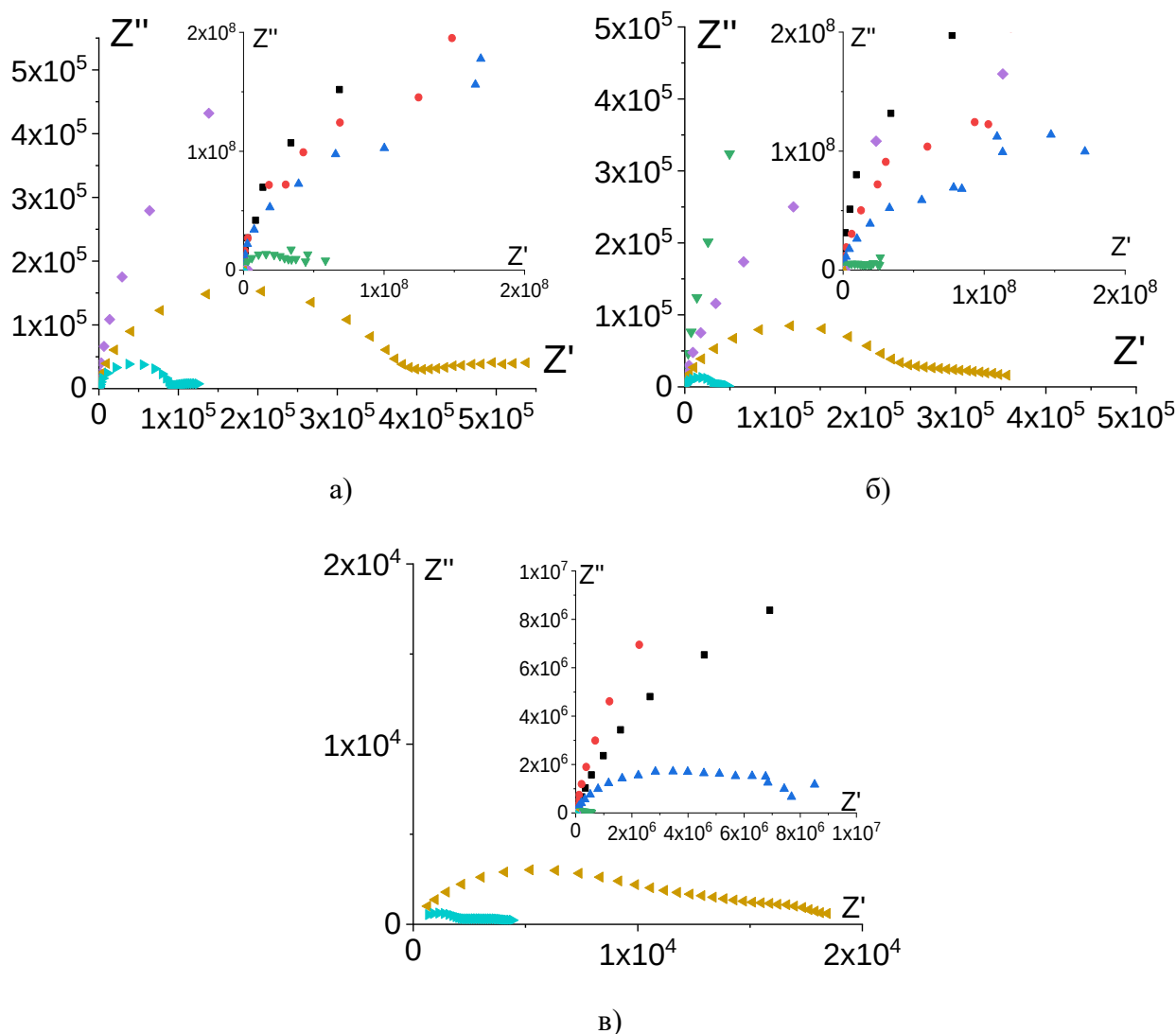


Рисунок 41. Годографы импеданса для: а – NNFB0.1, б – NNFB0.2, в – NNFB0.3. Условные обозначения: ■ - 30 °C, ● - 100 °C, ▲ - 200 °C, ▼ - 300 °C, ◆ - 400 °C, ◀ - 500 °C, ▶ - 600 °C.

Кроме того, для данных составов были проведены исследования электропроводности в постоянных полях – измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ) от комнатной температуры до 600 °C. Как видно на рисунке 42 для образца NNFB0.3 ВАХ имеет омический характер во всей исследованной области температур. Это свидетельствует о достаточно большой концентрации носителей заряда, участвующих в электропроводности и способных перемещаться под действием поля по дефектам структуры, сформированных при образовании вещества. Для составов NNFB0.2 и NNFB0.1

вид ВАХ меняется с температурой. Так при температуре выше 400 °С начинается нелинейный рост проводимости при напряжении на образце выше 16 В, что указывает на возникновение еще одного механизма генерации носителей заряда, участвующих в проводимости. Значения электропроводности, определенные по линейным участкам ВАХ, увеличиваются с ростом концентрации примеси и температуры. Из зависимостей $\sigma_{dc}(T)$, построенных в координатах Аррениуса, определены энергии активации проводимости E_a^{VA} , представленные в таблице 11.

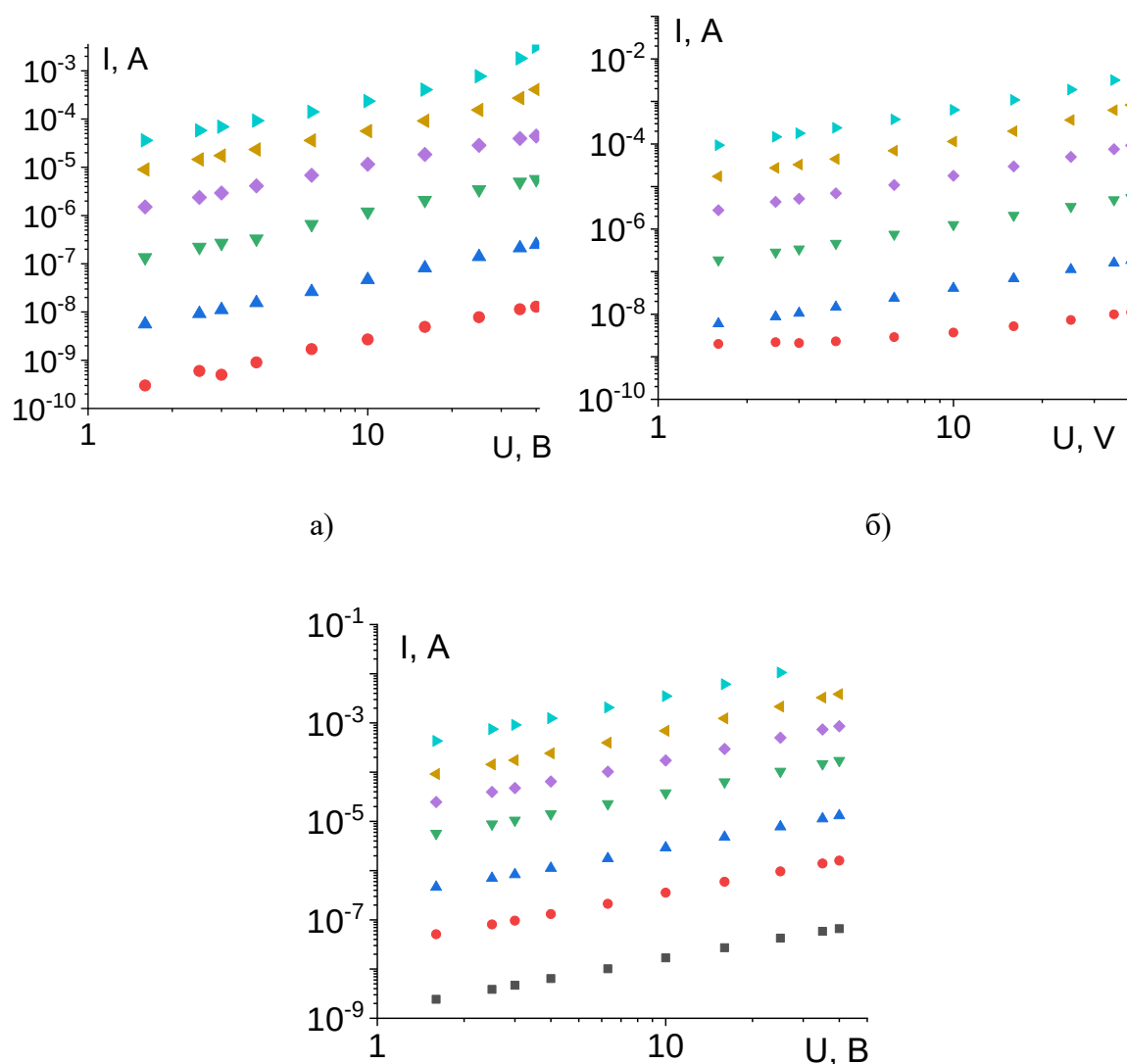


Рисунок. 42. Вольт-амперные характеристики для а – NNFB0.1, б – NNFB0.2, в – NNFB0.3.

Условные обозначения: ■ - 30 °С, ● - 100 °С, ▲ - 200 °С, ▼ - 300 °С, ◆ - 400 °С,
 ▲ - 500 °С, ► - 600 °С.

Таблица 11. Энергия активации проводимости на постоянном токе
и релаксационного процесса для составов NNFB

образец	E_a^{VA} , эВ	E_a^σ , эВ	E_a^τ , эВ
NNFB0.1	0.80	0.83	0.95
NNFB0.2	0.85	0.85	0.95
NNFB0.3	0.62	0.68	0.44

Поскольку при анализе дисперсии диэлектрической проницаемости при различных температурах предполагалось, что релаксационный процесс, наблюдаемый в исследуемом частотном диапазоне, обусловлен поляризацией Максвелла-Вагнера, которая в свою очередь вызвана различной проводимостью элементов структуры керамики, было проведено сравнение энергии активации релаксационного процесса и проводимости на постоянном токе. Для наглядности температурная зависимости времени релаксации была перестроена в координатах частоты релаксации, т.е. $\ln(1/\tau)(1/T)$.

Как можно видеть на рисунке 43 для образцов NNFB0.1 и NNFB0.2 значения проводимости на постоянном токе, вычисленные по ВАХ (σ_{dc}^{VA}) и по частотной зависимости проводимости $\sigma(f)$ (σ_{dc}^σ), практически совпадают при температурах выше 200 °С (см. рис. 43, вертикальная линия). Ниже данной температуры σ_{dc}^s принимает большие значения, чем σ_{dc}^{VA} . Вероятно, при определении проводимости на постоянном токе по зависимости $\sigma(f)$ при низких температурах добавляется вклад проводимости на переменном токе вследствие того, что экстраполяция к нулевой частоте проводится на наклонном участке, а не горизонтальном, и истинное значение проводимости на постоянном токе σ_{dc}^{VA} слишком мало, чтобы заметно влиять на вид $\sigma(f)$. Вклад становится существенным при высоких температурах, тогда же и наблюдается плато на низких частотах. Выше 200 °С энергия активации проводимости на постоянном токе E_a^{VA} , вычисленная по данным ВАХ, также незначительно меньше, чем энергия активации проводимости, вычисленная по результатам измерений в переменных полях E_a^σ , по той же причине (табл.11). Важно отметить, что, как и

в случае модификации висмутом, процессы проводимости и поляризации Маквелла-Вагнера запускаются при перестройке структуры при фазовых переходах. Что является еще одним доказательством ведущей роли примеси висмута при двойном модифицировании.

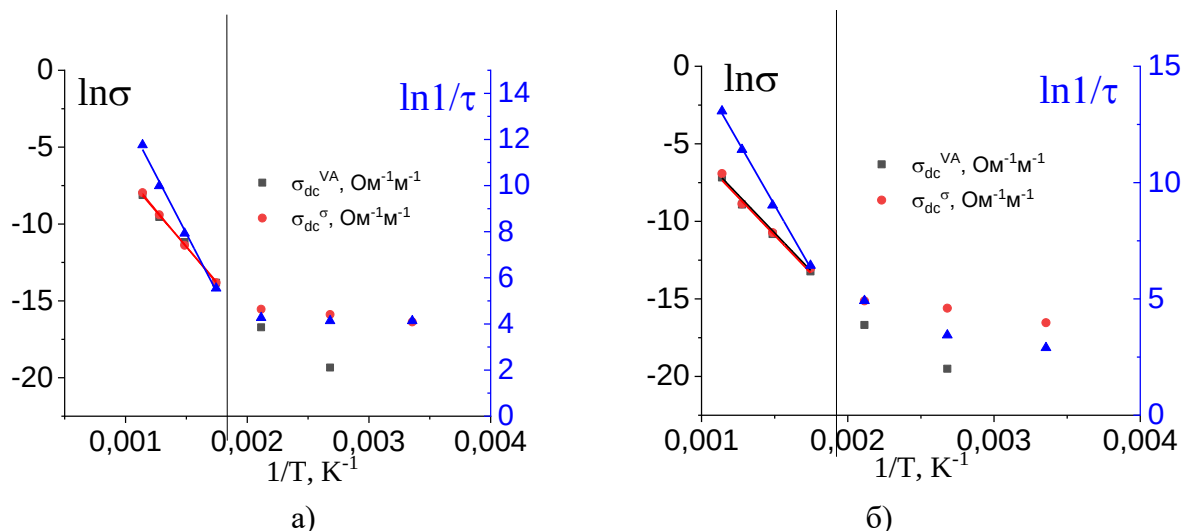


Рисунок. 43. Температурные зависимости проводимости на постоянном токе и времени релаксации для составов NNFB0.1 (а) и NNFB0.2 (б).

3.5. Старение керамики, модифицированной оксидом железа

Отличительной особенностью керамики ниобата натрия, модифицированной железом, является ее старение на воздухе со временем. Спустя некоторое время, зависящее от состава керамики, на образцах появился ярко выраженный белый налёт. Это побудило к повторному исследованию электрофизических свойств образцов, модифицированных оксидом железа. Были выбраны составы с максимальной концентрацией железа NNFB0.1 и NNFB0.2 и наиболее сильно подвергшиеся старению. Согласно данным ЭДС (табл. 12) через год после получения образцов на поверхности керамики образовалась дендритная структура, соответствующая по химическому составу оксиду натрия или карбонату натрия (рис. 44). Что свидетельствует о диффузии ионов натрия к поверхности, где они связываются и образуют твердые соединения с кислородом и углеродом. В литературе также сообщается об участии ионов натрия в проводимости соединений на основе ниобата натрия [105].

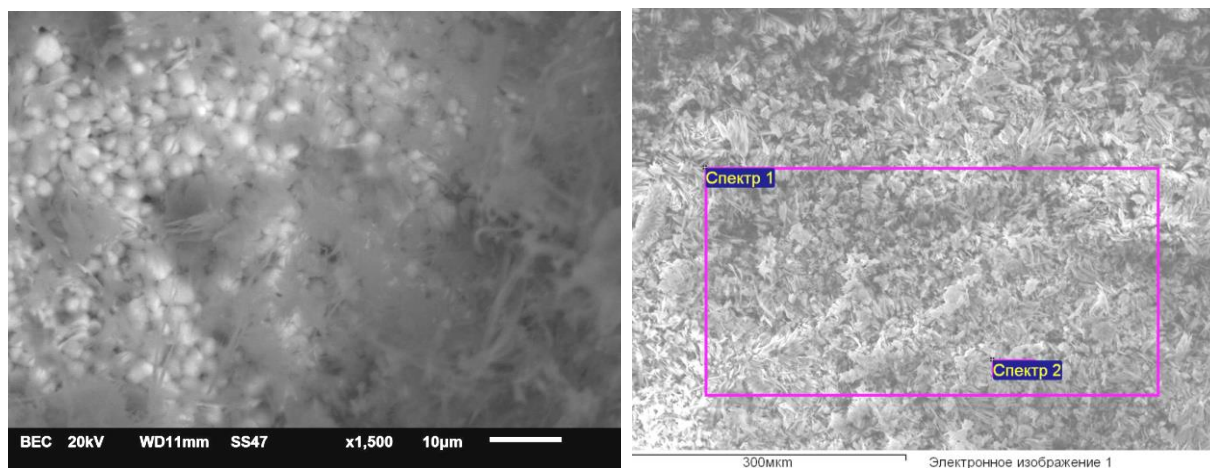


Рисунок. 44 РЭМ-изображения поверхности состаренного образца керамики NNF0.1.

Таблица 12. Химический состав дендритов на поверхности керамики NNF0.1, в ат.%

Спектр	C	O	Na
Спектр 1	18.21	60.00	21.80
Спектр 2	18.18	60.91	20.92
Среднее	18.19	60.45	21.36

Большая подвижность ионов натрия возможна за счет существования вакансий по его позициям за счет испарения оксидов натрия при спекании и синтезе. Диффузию ионов можно описать по вакансионному механизму, рассматривая движение не ионов, а вакансий. Согласно данным энергодисперсионного анализа концентрация ионов натрия составляет в среднем во всех образцах 80 мол. %. Тогда можно оценить концентрацию вакансий по А-позициям, исходя из того, что на одну элементарную орторомбическую ячейку перовскита приходится $Z=4$ формульные ячейки ABO_3 . На одну формульную ячейку приходится $N_0=1$ атом натрия при отсутствии вакансий, а следовательно, на элементарную ячейку - 4 иона натрия. В керамике с дефицитом натрия число вакансий на элементарную ячейку получается $N=0.2N_0Z$. Тогда концентрацию вакансий при комнатной температуре можно определить, зная параметры элементарной ячейки a, b, c , определенные согласно рентгеноструктурному анализу:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{N}{abc} \quad (31)$$

Если предположить, что проводимость на постоянном токе обусловлена

главным образом вакансионным механизмом движения ионов натрия, то можно оценить подвижность и коэффициент диффузии ионов натрия согласно известным формулам:

$$\sigma_{dc} = n\mu q, D = \mu \frac{k_B T}{q} \quad (32)$$

Расчеты, выполненные при комнатной температуре для составов с 10 и 20 мол. % примеси железа, представлены в таблице 13, учитывалось, что заряд иона натрия равен по модулю заряду электрона.

Таблица 13. Примерные значения концентрации, подвижности и коэффициента диффузии вакансий натрия.

	$n, 10^{27} \text{ м}^{-3}$	$\mu, 10^{-16} \text{ м}^2/(\text{Вс})$	$D, 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$
NNF01	3.38	5.7	1.6
NNF02	3.36	4.3	1.2

Так как еще одним условием движения ионов является наличие пустоты, то в данном случае роль катионов железа, которые находятся внутри кислородных октаэдров в позиции В, сводится к формированию коридоров из кислородных октаэдров, по которым могут перемещаться катионы натрия, за счет соответствующего наклона октаэдров, т.е. снижение потенциальных барьеров. Такое явление, но в меньшей степени, отмечается также в составах с двойным модификатором. Следовательно, катионы висмута не препятствуют перемещению катионов натрия, а только снижают их подвижность.

Также были измерены частотные зависимости электропроводности состаренных образцов (рис. 45). Для состава $\text{NaNb}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ после старения наблюдается значительное увеличение проводимости на низких частотах при низких температурах с 10^{-7} до $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$. Вероятно, это связано с тем, что при диффузии натрия к поверхности образуются дополнительные вакансии в А позиции и дырки для компенсации суммарного отрицательного заряда. Это в свою очередь приводит к большей подвижности носителей заряда даже при низких температурах. При этом как сразу после спекания, так и после старения

тип проводимости не изменился.

При высоких температурах частотные зависимости практически совпадают, наблюдается только незначительное увеличение поляризационной составляющей проводимости на состаренных образцах. Но на низких частотах, наоборот, проводимость состаренных образцов уменьшается. В целом, можно сказать, что уменьшается именно составляющая проводимости на постоянном токе, а основной вклад в проводимость дают процессы в переменных полях, например процессы установления поляризации. Это можно объяснить тем, что ионы натрия, оказавшись на поверхности в связанном состоянии, уже не могут принимать участия в проводимости на постоянном токе. Вычисленная в этом случае энергия активации проводимости немного меньше, чем в случае «свежего» образца. Что связано с увеличением дефектности структуры, которая способствует повышению подвижности носителей заряда.

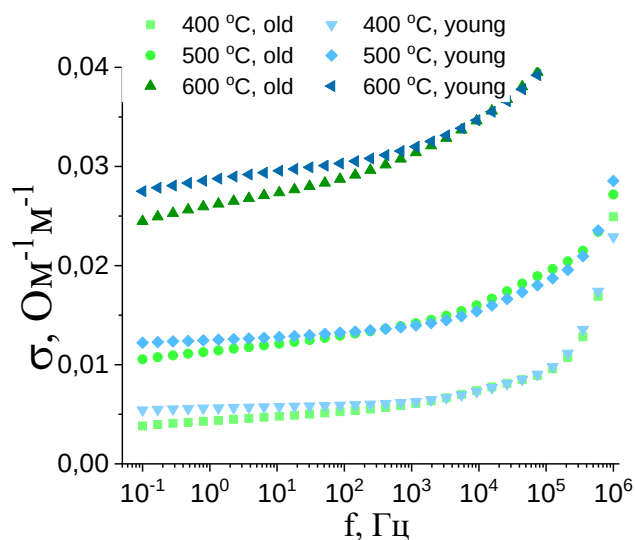


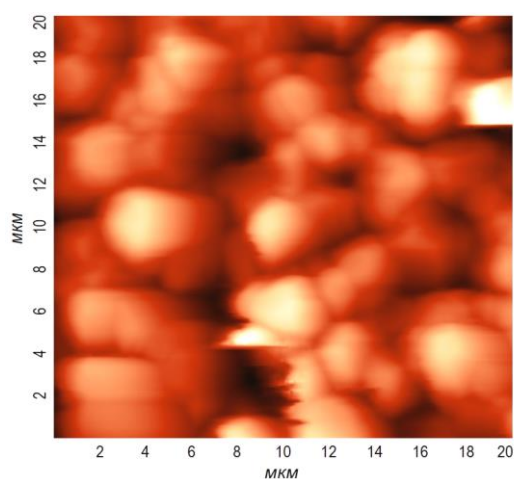
Рисунок 45. Частотная зависимость электропроводности для свежеприготовленного и состаренного образца керамики NNF0.1

3.6. Доменная структура модифицированной керамики ниобата натрия

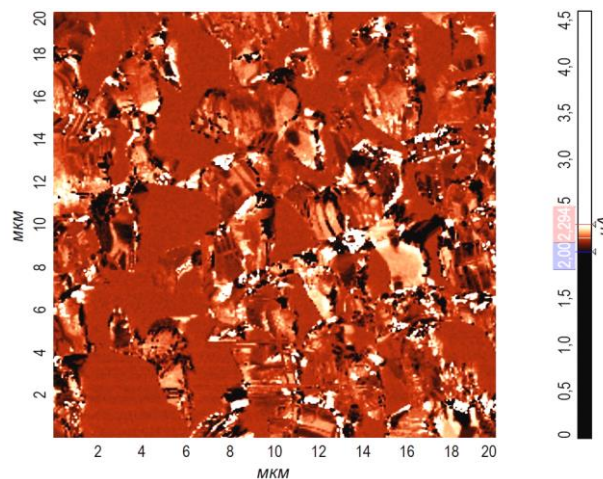
Методом силовой микроскопии пьезоотклика получены изображения доменной структуры исследуемых керамик, которые демонстрируют контрастные области с ненулевым сигналом пьезоотклика (доменную структуру), соответствующие полярной фазе, и области без

сегнетоэлектрического контраста. На изображениях сигнала пьезоотклика чистого NN (рис.46 а, д) видны полосовые домены. По соотношению площадей, занятых контрастными и неконтрастными зернами, можно судить о фазовом составе образцов, т.е. о процентном содержании сегнетоэлектрической фазы. Как показали исследования при легировании уменьшается число зерен с ненулевым сигналом пьезоотклика (рис.46. б-г, е-з).

Также стоит отметить, что происходит снижение величины сигнала пьезоотклика при модифицировании с нА до пА. При этом, хотя у состава NNFB0.1 также наблюдается полосовая доменная структура, сигнал пьезоотклика уменьшился на порядок по сравнению с немодифицированной керамикой ниобата натрия. А у составов NNFB0.2 и NNFB0.3 доменная структура внутри зерен неразличима. Можно ожидать, что при легировании более 10 мол. % сегнетоэлектрические свойства у керамики NNFB проявляться не будут. Для составов NNF и NNB сигнал пьезоотклика аналогичен представленному на рисунке 46 для составов NNFB с 20 и 30 мол. % примеси. Отдельные полосовые домены в этом случае также плохо различимы и имеют слабый сигнал пьезоотклика.



а)



б)

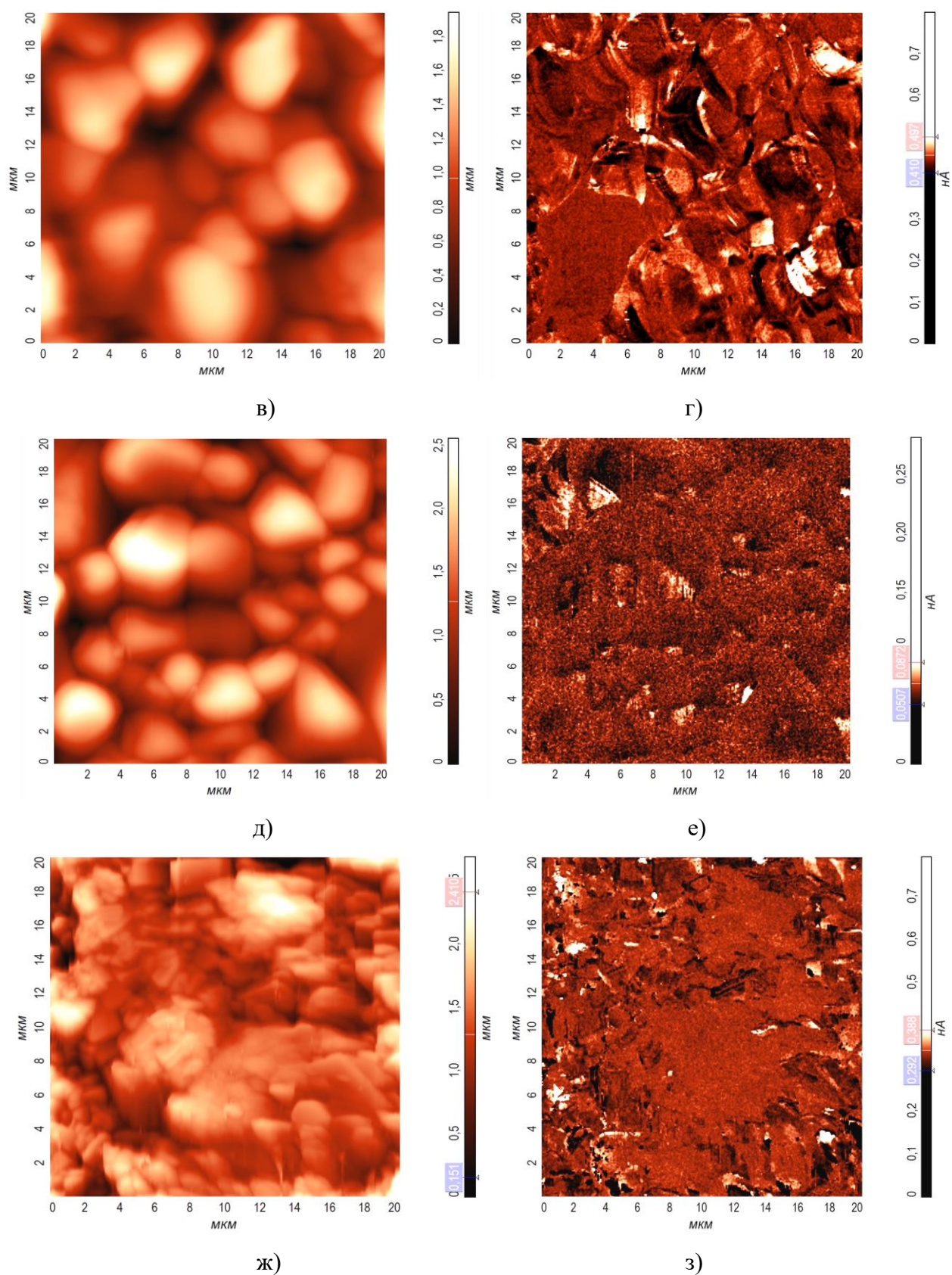


Рисунок. 46. АСМ изображения топографии (а,в,г,д) и доменной структуры (б,г,е,з) образцов керамики NN (а,б), NNFB0.1 (в,г), NNFB0.2 (д,е) и NNFB0.3 (ж,з).

Выводы:

1. Все синтезированные соединения характеризуются дефицитом натрия и сохраняют пространственную симметрию $R\bar{3}m2_1$, которая допускает существование сегнетоэлектрических свойств.
2. Модификация керамики ниобата натрия оксидом висмута приводит к сдвигу фазового перехода между Q и R фазами в область более низких температур, а модификация оксидом железа способствует увеличению электропроводности.
3. Установлено существование двух релаксационных процессов, обусловленных ионной тепловой поляризацией (высокочастотная область) и поляризацией Максвелла-Вагнера (низкочастотная область). Энергия активации низкочастотного релаксационного процесса у составов, модифицированных оксидом железа, меньше, чем в случае модификации висмутом, что говорит о большей подвижности носителей заряда, участвующих в установлении указанного механизма поляризации.
4. В образцах $\text{NaNb}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.05, 0.1, 0.2$) максимальная растворимость примеси наблюдается у состава с $x=0.1$, что соответствует минимальному объему элементарной ячейки. Уменьшение межатомного расстояния и искажения структуры, вызванные замещающими ионами железа, понижают потенциальный барьер для носителей заряда, что выражается в росте проводимости.
5. Образцы $\text{NaNb}_{1-x}(\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_x\text{O}_3$, ($x=0.1, 0.2, 0.3$) с концентрацией примеси ниже 20 мол. % представляют собой однофазные твердые растворы, а выше – композиты. Таким образом, предел растворимости двойной примеси железа и висмута для ниобата натрия лежит в интервале концентрации модификаторов между 20 и 30 мол. %. Присутствие вторичной фазы приводит к росту электропроводности составов.
6. Наблюдаемое посредством силовой микроскопии пьезоотклика уменьшение сигнала пьезоотклика и числа сегнетоэлектрических доменов

свидетельствует о том, что модифицирование керамики ниобата натрия оксидами железа и висмута подавляет сегнетоэлектрическое состояние.

7. Анализ формы зерен и поведения процессов поляризации и проводимости показал, что при двойном модифицировании оксидами железа и висмута доминирующее влияние на диэлектрические свойства и формирование структуры образцов оказывают катионы висмута.

Список литературы:

1. Lines, M.E. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials / M.E. Lines, A.M. Glass. — Oxford: Clarendon Press, 1979. — 680 p.
2. Advanced Piezoelectric Materials : Science and Technology / ed. by K. Uchino. — Sawston, Cambridge : Woodhead Publishing, 2017. — 848 p.
3. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official Journal of the European Union. — 2003. — L 37. — P. 19–23.
4. Megaw, H.D. The seven phases of sodium niobate / H.D. Megaw // Ferroelectrics. — 1974. — Vol. 7, No. 1. — P. 87–89.
5. Крайник, Н.Н. Антисегнетоэлектричество в соединениях со структурой типа перовскита / Н.Н. Крайник // Известия АН СССР. Серия физическая. — 1964. — Т. 28. — № 4. — С. 643–648.
6. Reznichenko, L. A. Structural instabilities, incommensurate modulations and P and Q phases in sodium niobate in the temperature range 300–500 K / L. A. Reznichenko, L. A. Shilkina, E. S. Gagarina, I. P. Raevskii, E. A. Dul'kin, E. M. Kuznetsova, V. V. Akhnazarova // Crystallography Reports. — 2003. — Vol. 48. — No. 3. — P. 448–456.
7. Shakhovoy, R. A. Ferroelectric Q and antiferroelectric P phases coexistence and local phase transitions in oxygen-deficient NaNbO_3 single crystal: micro-Raman, dielectric and dilatometric studies / R. A. Shakhovoy, S. I. Raevskaya, L. A. Shakhovaya, D. V. Suzdalev, I. P. Raevski, Yu. I. Yuzyuk, A. F. Semenchov, M. El Marssi // Journal of Raman Spectroscopy. — 2012. — Vol. 43. — No. 8. — P. 1141–1145.
8. Kaneria, D. Enhanced ionic conductivity through B-site Zr doping in NaNbO_3 solid electrolytes / D. Kaneria, D. Yadav, U. Jamwal, S. K. Mittal, K. L. Yadav // Journal of Power Sources. — 2024. — Vol. 613. — 234948.
9. Yun, B. K. Coexistence of piezoelectricity and electric conduction in oxygen-

- deficient $\text{NaNbO}_3\text{--}\delta$ sub-micron cubes / B. K. Yun, Y. K. Park, P. G. Kang, J. H. Jung, N. Lee, W. Jo, H. Shin, S. Yoon // *Materials Science and Engineering B*. — 2014. — Vol. 182. — No. 1. — P. 81–85.
10. Raevski, I. P. NaNbO_3 -based relaxor / I. P. Raevski, L. A. Reznitchenko, M. A. Malitskaya, L. A. Shilkina, S. O. Lisitsina, S. I. Raevskaya, E. M. Kuznetsova // *Ferroelectrics*. — 2004. — Vol. 299. — No. 1. — P. 95–101.
 11. Раевская, С. И. Диэлектрические свойства монокристаллов и керамики твердых растворов на основе ниобата натрия: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Раевская Светлана Игоревна. — Ростов-на-Дону, 2006. — 174 с.
 12. Tania. Structural, optical and magnetic investigations of silver-modified sodium niobate ($\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{NbO}_3$) ($x=0.00, 0.01, 0.05$) antiferroelectric ceramics for energy storage applications / Tania, S. Chaudhary, S. Jindal // *Interactions*. — 2024. — Vol. 245. — No. 1. — 143.
 13. Lu, L. Conduction mechanism of donor and acceptor doped sodium niobate-based ceramics / L. Lu, L. Li, P. Ren, X. Che, G. Zhao // *Ceramics International*. — 2022. — Vol. 48. — No. 21. — P. 32073–32080.
 14. Luo, G. Improvement of energy storage properties of NaNbO_3 -based ceramics through the cooperation of relaxation and oxygen vacancy defects / G. Luo, A. Li, Y. Zhang, G. Zhang, Y. Sun, R. Tu, Q. Shen // *Ceramics International*. — 2023. — Vol. 49. — No. 1. — P. 801–807.
 15. Поплавко, Ю. М. Физика активных диэлектриков: учебное пособие / Ю. М. Поплавко, Л. П. Переверзева, И. П. Раевский. — Ростов-на-Дону: Южный федеральный университет, 2009. — 478 с.
 16. Сонин, А. С. Введение в сегнетоэлектричество: учебное пособие / А. С. Сонин, Б. А. Струков. — М.: Высшая школа, 1970. — 272 с.
 17. Смоленский, Г. А. Физика сегнетоэлектрических явлений / Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов, Н. Н. Крайник, Р. Е. Пасынков, А. И. Соколов, Н. К. Юшин; отв. ред. Г. А. Смоленский. — Ленинград: Наука, 1985. — 396 с.

- 18.Александров, К. С. Эффективные пьезоэлектрические кристаллы для акустоэлектроники, пьезотехники и сенсоров / К. С. Александров, Б. П. Сорокин, С. И. Бурков. — Новосибирск : СО РАН, 2008. — Т. 2. — 428 с.
- 19.Желудев, И. С. Основы сегнетоэлектричества / И. С. Желудев. — М.: Атомиздат, 1973. — 472 с.
- 20.Сканави, Г. И. Физика диэлектриков (область слабых полей) / Г. И. Сканави. — Москва; Ленинград: Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1949. — 500 с.
21. Барабанова, Е. В. Электродинамика диэлектрических сред: учеб. пособие / Е. В. Барабанова, О. В. Малышкина. — Тверь: Тверской гос. ун-т, 2019. — 72 с.
22. Kestelman, V. N. Electrets in engineering: fundamentals and applications / V. N. Kestelman, L. S. Pinchuk, V. A. Goldade. — New York : Springer, 2000. — 281p.
- 23.Li, W. Maxwell-Wagner relaxations and their contributions to the high permittivity of calcium copper titanate ceramics / W. Li, R. W. Schwartz // Physical Review B. — 2007. — Vol. 75. — No. 1. — 012104.
- 24.Wagner, K. W. Erklärung der dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxwellscher Vorstellungen / K. W. Wagner // Archiv für Elektrotechnik. — 1914. — Vol. 2. — No. 9. — P. 371–387.
- 25.Усманов, С. М. Релаксационная поляризация диэлектриков. Расчет спектров времен диэлектрической релаксации / С. М. Усманов. — М.: Наука: Физматлит, 1996. — 144 с.
- 26.Jonscher, A. K. A many-body model of dielectric polarisation in solids. I. Experimental data and existing interpretations / A. K. Jonscher // physica status solidi (b). — 1977. — Vol. 83. — No. 2. — P. 585–597.
- 27.Williams, G. Phenomenological and molecular theories of dielectric and electrical relaxation of materials / G. Williams, D. K. Thomas. — Novocontrol Application Note Dielectrics 3. — 1998. — P. 1–29.
- 28.Малышкина, И.А. Основы метода диэлектрической спектроскопии: учеб. пособие / И. А. Малышкина. — М.: Физический факультет МГУ, 2012. — 80с.

29. Дебай, П. Избранные труды. Статьи 1909–1965 / под ред. И. Е. Дзялошинского; сост. и пер. В. Л. Гуревич. — Ленинград : Наука, 1987. - 559 с.
30. Гаврилова, Н. Д. Особенности диэлектрического отклика кристаллов триглицинселената вблизи точки Кюри / Н. Д. Гаврилова, А. А. Железняк, А. М. Лотонов, В. К. Новик // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. — 2001. — № 3. — С. 61–65.
31. Williams, G. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function / G. Williams, D. C. Watts // Transactions of the Faraday Society. — 1970. — Vol. 66. — P. 80–85.
32. Галиярова, Н. М. Медленная релаксация поляризации и особенности низкочастотного диэлектрического спектра триглицинсульфата в области фазового перехода / Н. М. Галиярова // Физика твердого тела. — 1989. — Т. 31. — № 11. — С. 248–252.
33. Jonscher, A. K. Dielectric relaxation in solids / A. K. Jonscher // Journal of Physics D: Applied Physics. — 1999. — Vol. 32. — No. 14. — P. R57–R70.
34. Mohamed, Z. Dielectric properties and modulus behavior of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.16}\text{Ca}_{0.17}\text{MnO}_3$ ceramic prepared by solid state reaction / Z. Mohamed, A. Somrani, E. K. Hlil, K. Khirouni // Phase Transitions. — 2019. — Vol. 92. — No. 6. — P. 546–555.
35. Ohki, Y. Broadband complex permittivity and electric modulus spectra for dielectric materials research / Y. Ohki // IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering. — 2022. — Vol. 17. — No. 7. — P. 958–972.
36. Rayssi, Ch. Frequency and temperature-dependence of dielectric permittivity and electric modulus studies of the solid solution $\text{Ca}_{0.85}\text{Er}_{0.1}\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_{4x/3}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$) / Ch. Rayssi, S. El Kossi, J. Dhahri, K. Khirouni // RSC Advances. — 2018. — Vol. 8. — No. 31. — P. 17139–17150.
37. Provenzano, V. Electrical relaxation in $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ glass / V. Provenzano, L. P. Boesch, V. Volterra, C. T. Moynihan, P. B. Macedo // Journal of the American Ceramic Society. — 1972. — Vol. 55. — No. 10. — P. 492–496.

38. Moynihan, C. T. Analysis of electrical relaxation in glasses and melts with large concentrations of mobile ions / C. T. Moynihan // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 1994. — Vol. 172–174. — P. 1395–1407.
39. Molak, A. Electric modulus approach to the analysis of electric relaxation in highly conducting $(\text{Na}_{0.75}\text{Bi}_{0.25})(\text{Mn}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_3$ ceramics / A. Molak, M. Paluch, S. Pawlus, J. Klimontko, Z. Ujma, I. Gruszka // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2005. — Vol. 38. — No. 9. — P. 1450–1460.
40. Khan, M. H. Frequency-dependent dielectric permittivity and electric modulus studies and an empirical scaling in $(100-x)\text{BaTiO}_3/(x)\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ composites / M. H. Khan, S. Pal, E. Bose // *Applied Physics A*. — 2015. — Vol. 118. — No. 3. — P. 907–912.
41. Kyritsis, A. Dielectric studies of polymer-water interactions and water organization in PEO/water systems / A. Kyritsis, P. Pissis // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. — 1997. — Vol. 35. — No. 10. — P. 1545–1560.
42. Глазунов, А. А. Диэлектрическая релаксация в сегнетокерамических твердых растворах PMN-PZT: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Глазунов Алексей Александрович. — Воронеж, 2005. — 129 с.
43. Uchino, K. Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals / K. Uchino, S. Nomura // *Ferroelectrics*. — 1982. — Vol. 44. — No. 1. — P. 55–61.
44. Du, H. Phase structure, dielectric properties, and relaxor behavior of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ lead-free solid solution for high temperature applications / H. Du, W. Zhou, F. Luo, D. Zhu, S. Qu, Z. Pei // *Journal of Applied Physics*. — 2009. — Vol. 105. — No. 12. — 124104.
45. Смоленский, Г. А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов, Н. Н. Крайник, Р. Е. Пасынков, М. С. Шур. — Ленинград: Наука, 1971. — 476 с.

46. García-Colín, L. S. Erratum: Theoretical basis for the Vogel-Fulcher-Tammann equation / L. S. García-Colín, L. F. del Castillo, P. Goldstein // *Physical Review B*. — 1990. — Vol. 41. — No. 7. — P. 4785.
47. Смоленский, Г.А. Новые сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г.А. Смоленский // *Успехи физических наук*. — 1957. — Т. 62. — № 1. — С. 41–69.
48. Wang, B. Superior energy storage properties of BiFeO₃ doped NaNbO₃ antiferroelectric ceramics / B. Wang, J. Wang, Y. Du, J. Dai, Z. Fan, W. Yue, F. Huang, A. Evcin, Y. Tabak, L. Zheng, D. Wang // *Ceramics International*. — 2024. — Vol. 50. — No. 23. — P. 50587–50594.
49. Wang, G. Electroceramics for high-energy density capacitors: current status and future perspectives / G. Wang, Z. Lu, Y. Li, L. Li, H. Ji, A. Feteira, D. Zhou, D. Wang, S. Zhang, I. M. Reaney // *Chemical Reviews*. — 2021. — Vol. 121. — No. 10. — P. 6124–6172.
50. Ахназарова, В. В. Фазовая картина керамики ниобата натрия с различной пористостью в интервале температур 25–700 °С / В. В. Ахназарова и др. // *Кристаллография*. — 2011. — Т. 56. — № 2. — С. 307–313.
51. Резниченко, Л. А. Фазовые переходы и физические свойства твердых растворов n-компонентных систем на основе ниобата натрия: спец. 01.04.07 «Физика конденсированного состояния»: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / Резниченко Лариса Андреевна; Рос. гос. ун-т. — Ростов-на-Дону, 1980. — 25 с.
52. Палатников, М. Н. Материалы электронной техники на основе сегнетоэлектрических монокристаллов и керамических твердых растворов ниобатов-танталатов щелочных металлов с микро- и наноструктурами : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.01 / Палатников Михаил Николаевич. — Апатиты, 2011. — 55 с.
53. Aguado, F. High-pressure behaviour of KMF₃ perovskites / F. Aguado, F. Rodríguez, S. Hirai, J. N. Walsh, A. Lennie, S. A. T. Redfern // *High Pressure Research*. — 2008. — Vol. 28. — No. 4. — P. 539–544.

54. Mitchell, R. H. Neutron diffraction determination of the cell dimensions and thermal expansion of the fluoroperovskite KMgF_3 from 293 to 3.6 K / R. H. Mitchell, L. M. D. Cranswick, I. Swainson // *Physics and Chemistry of Minerals*. — 2006. — Vol. 33. — No. 8. — P. 587–591.
55. Mitchell, R. H. Nomenclature of the perovskite supergroup: A hierarchical system of classification based on crystal structure and composition / R. H. Mitchell, M. D. Welch, A. R. Chakhmouradian // *Mineralogical Magazine*. — 2017. — Vol. 81. — No. 3. — P. 411–461.
56. Тябликов, О. А. Новый гомологический ряд анион-дефицитных перовскитов $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$ со структурой кристаллографического сдвига : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.21 / Тябликов Олег Александрович. — М., 2017. — 140 с.
57. Goldschmidt, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie / V. M. Goldschmidt // *Naturwissenschaften*. — 1926. — Vol. 14. — No. 21. — P. 477–485.
58. Смоленский, Г. А. О сегнетоэлектрических свойствах некоторых перовскитоподобных соединений со свинецсодержащими сложными окислами / Г. А. Смоленский, А. И. Аграновская // *Физика твердого тела*. — 1959. — Т. 1. — № 10. — С. 1562–1568.
59. Фесенко, Е. Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество / Е. Г. Фесенко. — М. : Атомиздат, 1972. — 248 с.
60. Cross, L. E. The optical and electrical properties of single crystals of sodium niobate / L. E. Cross, B. J. Nicholson // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. — 1955. — Vol. 46. — No. 376. — P. 453–466.
61. Wu, J. Potassium–sodium niobate lead-free piezoelectric materials: past, present, and future of phase boundaries / J. Wu, D. Xiao, J. Zhu // *Chemical Reviews*. — 2015. — Vol. 115. — No. 7. — P. 2559–2595.
62. Koruza, J. Grain-size-induced ferroelectricity in NaNbO_3 / J. Koruza, P. Groszewicz, H. Breitzke, G. Buntkowsky, T. Rojac, B. Malič // *Acta Materialia*. — 2017. — Vol. 126. — P. 77–85.

63. Tan, X. L. Double hysteresis loops at room temperature in NaNbO_3 -based lead-free antiferroelectric ceramics / X. L. Tan, Z. P. Xu, X. M. Liu, Z. M. Fan // *Materials Research Letters*. — 2018. — Vol. 6. — No. 3. — P. 159–164.
64. Htet, C. S. Atomic structural mechanism for ferroelectric-antiferroelectric transformation in perovskite NaNbO_3 / C. S. Htet, S. Nayak, A. Manjón-Sanz, J. Liu, J. Kong, D. R. Sørensen, F. Marlton, M. R. V. Jørgensen, A. Pramanick // *Physical Review B*. — 2022. — Vol. 105. — No. 17. — 174113.
65. Htet, C. S. Local structural mechanism for enhanced energy storage properties in heterovalent doped NaNbO_3 ceramics / C. S. Htet, A. M. Manjón-Sanz, J. Liu, C. Babori, M. Barati, F. P. Marlton, L. Daniel, M. R. V. Jørgensen, A. Pramanick // *Journal of the European Ceramic Society*. — 2024. — Vol. 44. — No. 3. — P. 1597–1609.
66. Лисицына, С. О. Систематизация бинарных систем твердых растворов ниобата натрия по характеристикам вторых компонентов / С. О. Лисицына, И. П. Раевский, Г. А. Гегузина // *Журнал технической физики*. — 1986. — Т. 56. — № 6. — С. 1150–1154.
67. Ахназарова, В. В. Особенности свойств нестехиометрических твердых растворов на основе ниобата натрия / В. В. Ахназарова и др. // *Исследовано в России*. — 2003. — Т. 6. — С. 743–752.
68. Raevski, I. P. A new, lead free, family of perovskites with a diffuse phase transition: NaNbO_3 -based solid solutions / I. P. Raevski, S. A. Prosandeev // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 2002. — Vol. 63. — No. 10. — P. 1939–1950.
69. Marques, F. M. B. Oxygen ion conductors for fuel cells and membranes: selected developments / F. M. B. Marques, V. V. Kharton, E. N. Naumovich, A. L. Shaula, A. V. Kovalevsky, A. A. Yaremchenko // *Solid State Ionics*. — 2006. — Vol. 177. — No. 19–25. — P. 1697–1703.
70. Sunarso, J. Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation / J. Sunarso, S. Baumann, J. M. Serra, W. A.

- Meulenberg, S. Liu, Y. S. Lin, J. C. Diniz da Costa // *Journal of Membrane Science*. — 2008. — Vol. 320. — No. 1–2. — P. 13–41.
71. Vlazan, P. Exploiting the Bi-doping effect on the properties of NaNbO_3 perovskite-type materials / P. Vlazan, M. Poienar, I. Malaescu, C. N. Marin, C. Casut, P. Sfirloaga // *Chemical Physics*. — 2024. — Vol. 579. — 112203.
72. Zhang, L. Tunable phase transitions in NaNbO_3 ceramics through bismuth/vacancy modification / L. Zhang, Z. Yan, T. Chen, H. Luo, H. Zhang, T. Khanom, D. Zhang, I. Abrahams, H. Yan // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2021. — Vol. 9. — No. 12. — P. 4289–4299.
73. Lei, X. Realizing oxygen ion conduction in perovskite structure NaNbO_3 by A-site bismuth doping / X. Lei, Z. Peng, P. Liang, D. Wu, X. Chao, Z. Yang // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2022. — Vol. 924. — 166506.
74. Qiao, P. Unveiling the mechanisms of oxide ion conduction in NaNbO_3 -based ceramics / P. Qiao, J. Wang, Y. Guo, D. Wu, Z. Peng, Z. Yang, X. Chao, P. Liang // Available at SSRN 4813299. — 2024.
75. Садыков, Х. А. Фазообразование и связи состав – структура – свойства в сегнетоактивных материалах на основе ниобатов натрия и феррита висмута: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Садыков Хизир Амирович. — Ростов-на-Дону, 2014. — 181 с.
76. Raevski, I. P. Studies of magnetic and ferroelectric phase transitions in BiFeO_3 – NaNbO_3 solid solution ceramics / I. P. Raevski, S. P. Kubrin, J.-L. Dellis, S. I. Raevskaya, D. A. Sarychev, V. G. Smotrakov, V. V. Eremkin, M. A. Seredkina // *Ferroelectrics*. — 2008. — Vol. 371. — P. 113–118.
77. Saad, Y. Dielectric response and thermistor behavior of lead-free $x \text{NaNbO}_3$ – $(1-x) \text{BiFeO}_3$ electroceramics / Y. Saad, I. Álvarez-Serrano, M. L. López, M. Hidouri // *Ceramics International*. — 2018. — Vol. 44. — No. 15. — P. 18560–18570.
78. Giraldo, D. Exploring multiferroicity in BiFeO_3 – NaNbO_3 thermistor electroceramics / D. Giraldo, P. Almodóvar, M. L. López, E. Rodríguez-Aguado,

- E. Rodríguez-Castellón, A. Galdámez, I. Álvarez-Serrano // Journal of the European Ceramic Society. — 2021. — Vol. 41. — No. 14. — P. 7069–7076.
79. Tien, T. Y. Ferroelectric phase transitions in the system $\text{PbTiO}_3\text{--KNbO}_3$ / T. Y. Tien, E. C. Subbarao, J. Hrizo // Journal of the American Ceramic Society. — 1962. — Vol. 45. — No. 12. — P. 572–575.
80. Wang, X. A combined optimization strategy for improvement of comprehensive energy storage performance in sodium niobate-based antiferroelectric ceramics / X. Wang, X. Wang, Y. Huan, C. Li, J. Ouyang, T. Wei // ACS Applied Materials & Interfaces. — 2022. — Vol. 14. — No. 7. — P. 9330–9339.
81. Yadav, A. Influence of Mn-doping on the structure, high-temperature dielectric, and conductive properties of NaNbO_3 ceramics / A. Yadav, S. Sahoo, S. Singh, I. P. Raevski, P. M. Sarun // Materials Science and Engineering: B. — 2023. — Vol. 297. — 116796.
82. Jiang, J. Enhanced energy storage properties of lead-free NaNbO_3 -based ceramics via A/B-site substitution / J. Jiang, X. Meng, L. Li, J. Zhang, S. Guo, J. Wang, X. Hao, H. Zhu, S.-T. Zhang // Chemical Engineering Journal. — 2021. — Vol. 422. — 130130.
83. Измеритель иммитанса Е7-20: руководство по эксплуатации / ОАО «МНИПИ». — Минск: ОАО «МНИПИ», 2004. — 40 с. — УШЯИ.411218.012 РЭ.
84. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. — Нижний Новгород : РАН, 2004. — 110 с.
85. Piezoelectric Force Microscopy (PFM) [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://www.czl.ru/applications/piezoelectric-force-microscopy-pfm/>
86. Shannon, R. D. Effective ionic radii in oxides and fluorides / R. D. Shannon, C. T. Prewitt // Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. — 1969. — Vol. 25. — No. 5. — P. 925–946.

87. 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. — No. 5. — P. 751–767.
88. Jonscher, A. K. Low-frequency dispersion in volume and interfacial situations / A. K. Jonscher // *Journal of Materials Science*. — 1991. — Vol. 26. — No. 6. — P. 1618–1626.
89. Fontanella, J. J. Electrical relaxation in poly(propylene oxide) with and without alkali metal salts / J. J. Fontanella, J. J. Wilson, M. K. Smith, M. C. Wintersgill, C. S. Coughlin, P. Mazaud, S. G. Greenbaum, R. L. Siddon // *Solid State Ionics*. — 1992. — Vol. 50. — No. 3–4. — P. 259–271.
90. McCrum, N. G. *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids* / N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams. — London : John Wiley and Sons, 1967. - 617 p.
91. Barabanova, E. V. Growth features of grains in ceramics based on titanates and niobates of alkali and alkaline earth metals / E. V. Barabanova, A. I. Ivanova, O. V. Malyshkina, E. S. Tesnikova, M. S. Vahrushev // *Ferroelectrics*. — 2020. — Vol. 559. — No. 1. — P. 22–29.
92. Jonscher, A. K. *Dielectric relaxation in solids* / A. K. Jonscher. — London : Chelsea Dielectrics Press, 1983. — 380 p.
93. Havriliak, S. A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems / S. Havriliak, S. Negami // *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. — 1966. — Vol. 14. — No. 1. — P. 99–117
94. Али Майс. Особенности диэлектрических свойств сегнетоэлектрической керамики ниобата натрия : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 1.3.8 / Али Майс. — Тверь, 2023. — 200 с.
95. Fan, Y. The effect of A-site nonstoichiometry on the microstructure, electric properties, and phase stability of NaNbO_3 polycrystalline ceramics / Y. Fan, Z. Zhou, R. Liang, M. Zhou, X. Dong // *Journal of the European Ceramic Society*. — 2019. — Vol. 39. — No. 15. — P. 4712–4718.

96. Buzlukov, A. L. Sodium-ion diffusion in alluaudite $\text{Na}_5\text{In}(\text{MoO}_4)_4$ / A. L. Buzlukov, N. I. Medvedeva, Y. V. Baklanova, A. V. Skachkov, A. A. Savina, I. E. Animitsa, T. A. Denisova, E. G. Khaikina // Solid State Ionics. — 2020. — Vol. 351. — 115328.
97. Кожевникова, Н. М. Синтез и исследование фазы переменного состава $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{1-x}\text{Sc}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$) со структурой насикона / Н. М. Кожевникова // Журнал неорганической химии. — 2014. — Т. 59. — № 9. — С. 1225–1230.
98. Lu, L. Conduction mechanism of donor and acceptor doped sodium niobate-based ceramics / L. Lu, L. Li, P. Ren, X. Che, G. Zhao // Ceramics International. — 2022. — Т. 48. — №. 21. — С. 32073-32080.
99. Nain, R. Defect induced dielectric behaviour, conduction mechanism and phase transition modulation in La–Fe codoped NaNbO_3 ceramics / R. Nain, R. K. Dwivedi // Ceramics International. — 2026. — Vol. 52. — No. 14. — P. 24713–24725.
100. Вербенко, И. А. Экологически чистые интеллектуальные материалы с особыми электрическими и магнитными свойствами. Пути поиска: модифицирование : монография : в 2 т. Т. 2 / И. А. Вербенко, Е. В. Глазунова, С. И. Дудкина, Л. А. Резниченко ; Южный федеральный университет. — Ростов-на-Дону : Фонд науки и образования, 2020. — 324 с.
101. Креггер, Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Креггер; пер. с англ. В. П. Зломанов, В. А. Левицкий, Б. А. Поповкин ; под ред. О. М. Полторака. — М.: Мир, 1969. — 654 с.
102. Qi, X. Enhanced piezoelectric properties of KNN-based ceramics by synergistic modulation of phase constitution, grain size and domain configurations / X. Qi, P. Ren, X. Tong, X. Wang, F. Zhuo // Journal of the European Ceramic Society. — 2025. — Vol. 45. — No. 1. — 116874
103. Usler, A. L. Investigation of charge and mass transport in ion-conducting solids by means of continuum and atomistic simulations : дис. ... / Usler Adrian

- Leonhard. — Aachen, 2025.
104. Ren, P. Enhanced oxide ion conductivity in sodium niobate-based ceramics / P. Ren, L. Lu, M. Li, X. Wang // *J. Mater. Chem. C*. — 2024. — V. 12. — p. 12422.
105. Gouget, G. Associating and tuning sodium and oxygen mixed-ion conduction in niobium-based perovskites / G. Gouget, F. Mauvy, U.-C. Chung, S. Fourcade, M. Duttine, M.-D. Braidia, T. Le Mercier, A. Demourgues // *Advanced Functional Materials*. — 2020. — Vol. 30. — No. 11. — 1909254.
106. Gouget, G. High ionic conductivity in oxygen-deficient Ti-substituted sodium niobates and the key role of structural features / G. Gouget, M. Duttine, U.-C. Chung, S. Fourcade, F. Mauvy, M.-D. Braidia, T. Le Mercier, A. Demourgues // *Chemistry of Materials*. — 2019. — Vol. 31. — No. 8. — P. 2828–2841.
107. Zhang, R. Defect-engineered ionic conduction in non-stoichiometric NaNbO_3 -based ceramics / R. Zhang, P. Ren, L. Lu, Sh. Guo // *Solid State Ionics*. — 2026. — V. 446. - Art: 117314.
108. Rafiq, M. A. Defects and charge transport in Mn-doped $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics / M. A. Rafiq, A. Tkach, M. E. Costa, P. M. Vilarinho // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2015. — Vol. 17. — No. 37. — P. 24403–24411.
109. Behera, B. Impedance spectroscopy study of $\text{NaBa}_2\text{V}_5\text{O}_{15}$ ceramic / B. Behera, P. Nayak, R. N. P. Choudhary // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2007. — Vol. 436. — No. 1–2. — P. 226–232.
110. Schmidt, R. Impedance Spectroscopy of Electroceramics / R. Schmidt // *Ceramic Materials Research Trends* / ed. by P. B. Lin. — Nova Science Publishers, 2007. — P. 321–351.
111. Bauerle, J. E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method / // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 1969. — T. 30. — №. 12. — P. 2657–2670.
112. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications / ed. by E. Barsoukov, J. R. Macdonald. - 3rd ed. - Hoboken : John Wiley & Sons, 2018. - 560 p.

113. Kidner, N. J. Impedance/dielectric spectroscopy of electroceramics in the nanograin regime / N.J. Kidner, B.J. Ingram, Z.J. Homrighaus, T.O. Mason, E.J. Garboczi // MRS Online Proceedings Library (OPL). – 2002. – T. 756. – C. EE4. 6.
114. Kidner, N. J. Impedance/dielectric spectroscopy of electroceramics–part 1: evaluation of composite models for polycrystalline ceramics/ N.J. Kidner, Z.J. Homrighaus, B.J. Ingram, T.O. Mason, E.J. Garboczi //Journal of electroceramics. – 2005. – T. 14. – №. 3. – C. 283-291.
115. Fleig, J. The impedance of ceramics with highly resistive grain boundaries: validity and limits of the brick layer model / J. Fleig, J. Maier //Journal of the European Ceramic Society. – 1999. – T. 19. – №. 6-7. – C. 693-696.
116. Colares, D. da M. Effect of Bi_2O_3 addition on the dielectric properties in radio frequency range of the $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ matrix / D. da M. Colares, R. F. Abreu, F. A. C. Nobrega, J. P. C. Nascimento, F. F. Carmo, M. A. S. Silva, R. S. Silva, C. Singh, D. B. Freitas, A. S. B. Sombra // Emergent Materials. — 2025. — Vol. 8. — No. 2. — P. 615–623.
117. Abreu, R. F. Evaluation of the $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ceramic matrix for radiofrequency and microwave applications / R. F. Abreu, F. A. C. Nobrega, D. da M. Colares, S. O. Saturno, J. P. C. do Nascimento, T. O. Abreu, A. Ghosh, F. F. do Carmo, M. A. S. Silva, A. J. M. Sales, R. S. Silva, A. S. B. Sombra // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. — 2023. — Vol. 34. — 457.
118. Yuan, X.-Z. Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells : Fundamentals and Applications / X.-Z. Yuan, C. Song, H. Wang, J. Zhang. — London : Springer, 2010. — XII, 420 p.

Публикации по теме диссертации в журналах из перечня ВАК и приравненных к ним:

А1. Е.В. Барабанова, Н.М. Оспельников, А.И. Иванова. Электрофизические свойства твердых растворов $\text{NaNb}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,1; 0,2$) // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. - с. 16-24.

А2. Оспельников Н.М., Барабанова Е.В. Фазовые переходы в твердых растворах $\text{Na}(\text{Nb}_{0,9}\text{Me}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Bi}, \text{Fe}$) // Известия Российской академии наук. Серия физическая. - 2023. – Т.87. - № 4.- с. 546-549. (N. M. Ospelnikov and E. V. Barabanova. Phase Transitions in $\text{Na}(\text{Nb}_{0,9}\text{Me}_{0,1})\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Bi}, \text{Fe}$) Solid Solutions // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2023. - Vol. 87. - No. 4. - p. 473–476.)

А3. Барабанова Е.В., Оспельников Н.М., Иванова А.И. Влияние примеси Bi на электрофизические свойства твердых растворов ниобата натрия // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. - 2024. - №16. - С.33-40.

А4. Барабанова Е.В., Оспельников Н.М., Иванова А.И., Карпенков А.Ю. Влияние легирования акцепторными примесями на диэлектрические свойства керамики ниобата натрия // Физика твердого тела. - 2025. - Т.67. - №4. - С.639-647.