

на правах рукописи

Оспельников Никита Михайлович

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

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Тверь — 2026

Работа выполнена на кафедре прикладной физики и в лаборатории твердотельной электроники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет».

Научный руководитель кандидат физико-математических наук, доцент
Барабанова Екатерина Владимировна

Официальные оппоненты: **Милинский Алексей Юрьевич**,
доктор физико-математических наук, доцент,
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Благовещенский государственный
педагогический университет», профессор
кафедры физического и математического
образования;

Киселев Дмитрий Александрович,
Ph.D., кандидат физико-математических наук,
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСИС»,
заведующий кафедрой материаловедения
полупроводников и диэлектриков

Ведущая организация федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Южный федеральный
университет»

Защита состоится 27 ноября 2026 г. в 12:30 часов на заседании диссертационного совета 24.2.411.03 при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Тверского государственного университета по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Советская, д. 58 и в сети Интернет на сайте ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» <https://dissertations.tversu.ru>

Автореферат разослан «____» _____ 2026 г.

И.о. ученого секретаря
диссертационного совета

А.Ю Карпенков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. 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 [1], 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) [2], но при определенных условиях может проявлять сегнетоэлектрические (СЭ) свойства, например при приложении внешнего электрического поля, давления или при легировании [3,4].

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 [6]. Другие авторы отмечают его полупроводниковые [7] или релаксорные свойства [8,9]. 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 [10-12].

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 Е7-20, 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 $4 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, определены цель и задачи исследования, обозначены объекты исследования. Изложены научная новизна работы, а также теоретическая и практическая значимость полученных результатов. Представлены основные научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения о достоверности результатов, апробации работы и личном вкладе автора, а также описаны структура и объём диссертации.

Первая глава представляет собой обзор литературы по теме диссертации. Разделы 1.1 и 1.2 посвящены описанию механизмов поляризации диэлектриков и видов дисперсии диэлектрической проницаемости. В разделе 1.3 внимание уделяется нелинейным диэлектрикам и их применению. Последний раздел главы посвящен ниобату натрия: его структуре, фазовым переходам, сегнето- и антисегнетоэлектрическим состояниям и влиянию модификаторов на его структуру и свойства.

Во **второй главе** изложены методы получения образцов и исследования их структуры и свойств. Образцы изготавливались по традиционной керамической технологии с применением двойного синтеза. Исходными реагентами служили Na_2CO_3 , Nb_2O_5 , Fe_2O_3 и Bi_2O_3 . Технологический цикл включал составление шихты, её измельчение с добавлением этилового спирта с помощью ступки и песта. Далее проводили синтез предварительно брикетированных порошков при 700 °С в течение 4 часов. После повторного помола методом холодного одностороннего прессования при давлении 650 МПа получали заготовки в форме таблеток диаметром 10 мм. Спекание проводили при 1100 °С в течение 4 часов. Для состава NNFB0.3 температура была снижена до 1000 °С из-за сильной деформации образцов. На завершающем этапе образцы шлифовали и наносили на них электроды вжиганием серебряносодержащей пасты при 450 °С. Плотность полученных образцов варьировалась от 2970 до 4300 кг/м³.

Для исследования образцов применялся комплекс методов. Диэлектрические свойства изучались методом диэлектрической спектроскопии на фазочувствительном измерителе «Вектор-175» с помощью приставки Impedance analysis interface в диапазоне частот 0.1–10⁶ Гц при нагреве до 650 °С с шагом 5 °С. Вольтамперные характеристики снимались на измерителе иммитанса E7-20 через каждые 100 °С со стабилизацией температуры. Микроструктуру и фазовый состав исследовали на растровом электронном

микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-6610LV в режимах вторичных и отражённых электронов. Информацию об элементном составе получали методом рентгеноспектрального микроанализа (ЭДА), который выполнялся на РЭМ с помощью энергодисперсионного детектора INCA-energy. Фазовый состав определяли методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-7 (CuK α -излучение). Обсчет результатов эксперимента проводили с помощью Ритвельд анализа в программе Powder Cell 2.4. Доменную структуру керамики изучали методом силовой микроскопии пьезоотклика на атомно-силовом микроскопе NanoeducatorII.

Третья глава посвящена анализу структуры и диэлектрических свойств керамики Na(Nb, Bi, Fe)O₃. В **разделе 1** приведены результаты исследования структуры керамики методами РЭМ, ЭДА и рентгеноструктурного анализа. Зеренная структура керамики чистого ниобата натрия представляет собой неплотную упаковку однородных зёрен, близких по форме к сферическим, со средним размером 1.5-2 мкм и большим числом пор. Образцы с примесью железа имеют схожую микроструктуру со средним размером зёрен 1-5 мкм, высокой плотностью упаковки, ступенями роста и точками тройного стыка, характерными для равновесной структуры (рис. 1 а-в). Согласно данным ЭДА (табл. 1), концентрация железа у составов NNF0.05 и NNF0.1 близка к формульной, а у состава NNF0.2 значительно меньше и примерно совпадает с концентрацией у NNF0.1.

При добавлении примеси висмута форма зерен резко меняется на кубическую (рис.1 г-е). Выделяется по микроструктуре состав NNB0.1: для него характерно биполярное распределение зёрен по размеру (1–30 мкм) при низкой пористости. Также в нём достигнута максимальная концентрация примеси висмута (табл.1). У составов NNB0.05 и NNB0.2 зёрна значительно мельче (0.25–3 мкм) и однороднее, концентрация висмута много меньше формульной, а на РЭМ-изображениях наблюдается вторая фаза, соответствующая по составу ниобату висмута натрия.

При двойном модифицировании форма и размер зерен определяется концентрацией примеси (рис.1.ж-и). Образец NNFB0.1 имеет зёрна в форме многогранников размером 5-10 мкм и практически не содержит пор. Такая структура с точками тройного стыка и шестиугольными зёрнами (в плоскости) характерна для промышленно важной керамики ЦТС и титаната бария. У образца NNFB0.2 зёрна имеют размер 2-7 мкм и форму с большим числом прямых углов. Образец NNFB0.3 характеризуется мелкодисперсной структурой с зёрнами, близкими к кубическим, размером 0.5-2 мкм. Анализ формы и размера зерен образцов с двумя типами примесей позволяет сделать вывод, что увеличение концентрации примеси ведет к уменьшению размера зёрен, изменению их формы. Причем за форму зерен отвечает примесь висмута. При этом при двойном модифицировании достигаются более высокие концентрации обеих примесей, чем при одиночном (табл.1).

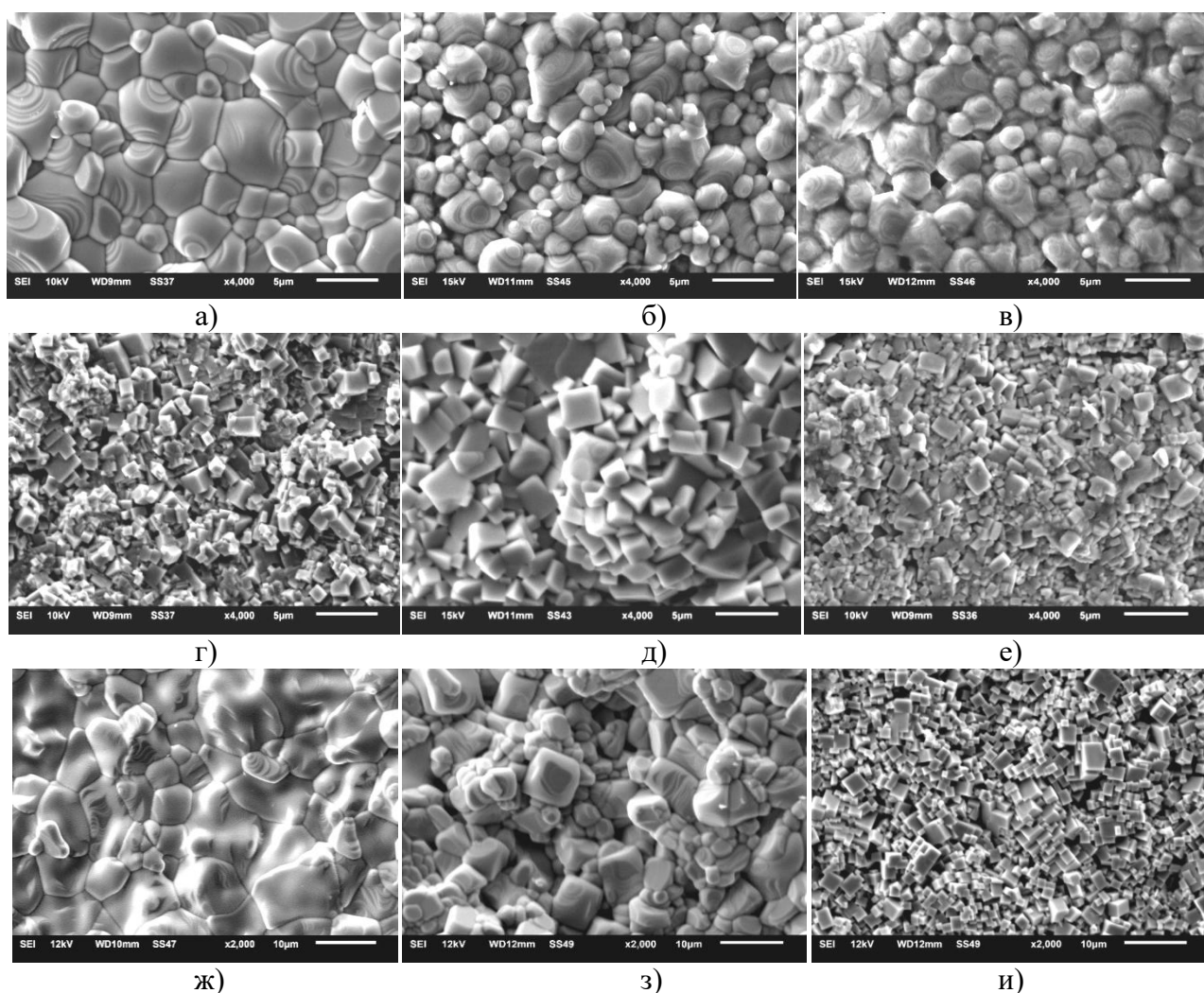


Рис. 1. РЭМ-изображения микроструктуры керамики $\text{NaFe}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0.05$ (а), 0.1 (б), 0.2 (в)), $\text{NaBi}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0.05$ (г), 0.1 (д), 0.2 (е)) и $\text{Na}(\text{Fe}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0.1$ (ж), 0.2 (з), 0.3 (и)) в режиме вторичных электронов. Масштабная метка: 5 мкм (а-е) и 10 мкм (ж-и).

Важно отметить, что во всех составах наблюдается примерно одинаковый дефицит натрия (в среднем $16\text{ ат. \%}$ вместо $20\text{ ат. \%}$), не зависящий от типа и концентрации примеси, что связано с летучестью оксидов натрия, образующихся в процессе синтеза керамики (табл.1).

Рентгеноструктурный анализ показал, что элементарная ячейка всех синтезированных составов соответствует искажённой ячейке перовскита - орторомбической модификации с пространственной группой $Pmc2_1$, допускающей существование сегнетоэлектрических свойств. Легирование железом и висмутом в пределах до $20\text{ мол. \%}$ одним типом примеси и до $30\text{ мол. \%}$ двумя типами примеси не изменяет тип кристаллической структуры керамики, а может приводить к формированию вторичных фаз.

Для образцов NNB0.05, NNB0.2 и NNFB0.3 на рентгенограммах отмечается присутствие второй фазы, которую не удалось идентифицировать. Для образца NNFB0.3 отсутствие её на РЭМ-изображениях связано с тем, что она представляет собой тонкую прослойку между зёрнами.

Существование при комнатной температуре Q -фазы согласуется с литературными данными [13] о влиянии температуры синтеза ($700\text{ }^\circ\text{C}$) на

формирование сегнетоэлектрического состояния керамики ниобата натрия, но противоречит данным [14] о том, что дефицит натрия приводит к стабилизации антисегнетоэлектрической *P*-фазы.

Таблица 1. Химический состав керамики по данным ЭДА, ат. %

Состав		O	Na	Fe	Nb	Bi
NN	Среднее по спектрам	62.5	16.8	—	20.7	—
	По формуле	60.0	20.0	—	20.0	—
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	—
NNB0.05	Среднее по спектрам	63.4	16.4	—	19.7	0.5
	По формуле	60.0	20.0	—	19.0	1.0
NNB0.1	Среднее по спектрам	68.4	14.0	—	16.0	1.6
	По формуле	60.0	20.0	—	18.0	2.0
NNB0.2	Среднее по спектрам	64.1	16.6	—	18.4	0.9
	По формуле	60.0	20.0	—	16.0	4.0
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

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки исследуемой керамики

Состав	a, Å	b, Å	c, Å
NN	7.755(8)	5.512(5)	5.572(0)
NNF0.05	7.769(7)	5.508(6)	5.564(5)
NNF0.1	7.7499(7)	5.499(5)	5.561(8)
NNF0.2	7.758(9)	5.506(4)	5.567(3)
NNB0.05	7.773(1)	5.511(9)	5.559(8)
NNB0.1	7.758(7)	5.501(0)	5.512(7)
NNB0.2	7.774(6)	5.504(7)	5.548(7)
NNFB0.1	7.793(2)	5.502(3)	5.548(5)
NNFB0.2	7.797(5)	5.528(0)	5.526(4)
NNFB0.3	7.797(9)	5.529(4)	5.527(1)

Параметры ячейки нелинейно зависят от концентрации примеси (табл.2). Минимальный объём элементарной ячейки во всех трёх вариантах модифицирования наблюдается при концентрации примеси 10 мол. %. При двойном модифицировании увеличение концентрации примеси сопровождается растяжением ячейки вдоль осей *a* ($\Delta = +0.0004$ нм) и *b* ($\Delta = +0.0027$ нм) и сжатием вдоль оси *c* ($\Delta = -0.0021$ нм).

Интересно, что при анализе структуры с помощью фактора допуска *t*, который рассматривается как теоретический параметр, отражающий возможность существования перовскитных структур, согласно формуле

$$t = \frac{\bar{R}_A + R_O}{\sqrt{2} \cdot (\bar{R}_B + R_O)}, \quad (1)$$

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) получаются значения, соответствующие экспериментально наблюдаемому орторомбическому искажению, только при учёте дефицита натрия (80 мол. %). Для анализа использовались ионные радиусы с учетом их координационных чисел согласно данным [15,16]. Все синтезированные составы удовлетворяют также условию границы поля оксидов со структурой перовскита:

$$\begin{aligned} \bar{R}_A &\geq 0.90 \text{ \AA} \\ 0.51 \text{ \AA} &\leq \bar{R}_B \leq 1.1 \text{ \AA} \\ \bar{R}_A &\geq \bar{R}_B \end{aligned} \quad (2)$$

Раздел 2. Частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости для всех образцов являются монотонно убывающими функциями (рис.2). Исключение составляют низкие температуры (до 150–300 °С): на высоких частотах у отдельных образцов на зависимостях $\varepsilon''(f)$ наблюдаются экстремумы, что говорит о наличии релаксационного процесса, обусловленного, вероятнее всего, механизмом ионной тепловой поляризации. Напротив, рост обеих составляющих диэлектрической проницаемости с уменьшением частоты объясняется возникновением поляризации Максвелла–Вагнера. Из-за разницы в величине проводимости и диэлектрической проницаемости отдельных структурных элементов неоднородных диэлектриков происходит накопление пространственных зарядов на границах неоднородностей, например включениях вторичных фаз, границах зёрен, приэлектродных областях.

Поскольку при монотонном росте обеих компонент диаграммы дисперсии $\varepsilon''(\varepsilon')$ представляют собой прямые линии (рис.2 в), не описываемые классическими эмпирическими формулами, для определения параметров релаксационных процессов использовался электрический модуль M , обратный комплексной диэлектрической проницаемости и рассчитываемый по формуле

$$\underline{M} = \frac{1}{\underline{\varepsilon}} = M' + iM'' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + i \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}, \quad (3).$$

Построенные диаграммы $M''(M')$ в общем случае представляют собой две дуги полуокружности, что говорит о протекании двух релаксационных процессов (рис.2.е). Вследствие несимметричности дуг и расположения их центров ниже оси абсцисс анализ проводился по эмпирической формуле Гаврильяка–Негами для двух релаксационных процессов:

$$\underline{M} = M_{\infty,2} + \frac{M_{s,1} - M_{\infty,1}}{(1 + (i\omega\tau_1)^{1-\lambda_1})^{\gamma_1}} + \frac{M_{s,2} - M_{\infty,2}}{(1 + (i\omega\tau_2)^{1-\lambda_2})^{\gamma_2}}, \quad (4)$$

где параметры λ и γ характеризуют размытие и несимметричность спектра времён релаксации, соответственно; M_0 и M_∞ — значения действительной части

электрического модуля ниже и выше области дисперсии для каждого релаксационного процесса. Подбор параметров выполнялся при значении погрешности аппроксимации менее 10 %, определяемой по методу наименьших квадратов, с помощью программного обеспечения Mathcad. Наиболее вероятное время релаксации τ определялось из частотной зависимости мнимой части электрического модуля с учётом смещения частоты релаксации относительно частоты максимума $M''(\omega)$ вследствие несимметричности функции распределения времён релаксации.

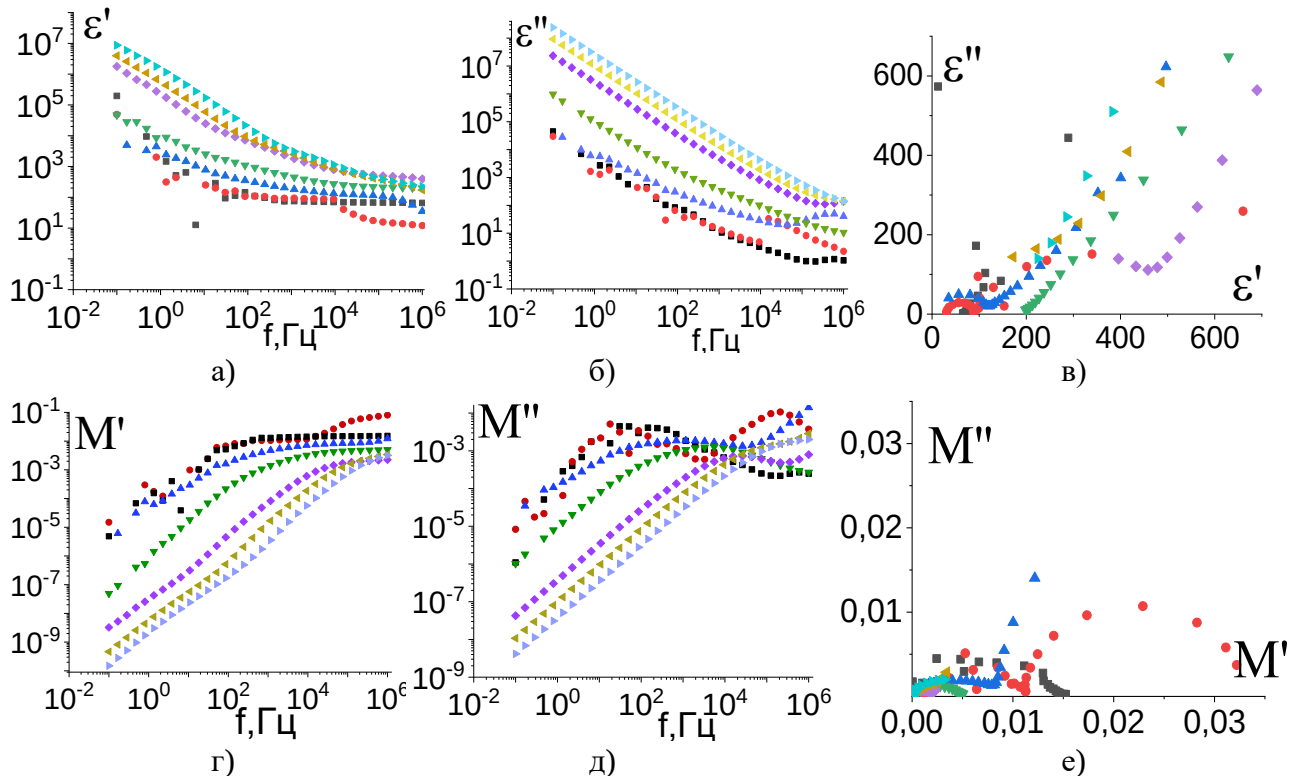


Рис. 2. Дисперсия диэлектрической проницаемости (а-в) и электрического модуля (г-е) для керамики NaNbO_3 . Условные обозначения: ■ - 30 °С, ● – 100 °С, ▲ - 200 °С, ▼ - 300 °С, ◆ - 400 °С, ◀ - 500 °С, ▶ - 600 °С.

Вычисленные значения времён релаксации τ подтверждают, что низкочастотный релаксационный процесс связан с поляризацией Максвелла-Вагнера ($10^{-3} - 10^{-8}$ с), а высокочастотный - с ионной тепловой поляризацией ($10^{-7} - 10^{-9}$ с). Для всех составов времена релаксации уменьшаются с ростом температуры, т.е. релаксационный процесс носит термоактивационный характер (рис.3). Для экспоненциальных участков температурной зависимости времени релаксации низкочастотного релаксационного процесса энергия активации E_a^τ определялась из уравнения Аррениуса

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a^\tau/kT). \quad (6)$$

Минимальные значения энергии активации характерны для составов, модифицированных оксидом железа, а максимальные – для составов, модифицированных оксидом висмута (табл.3). При этом, для части составов критичной оказывается температура 200-300 °С: при данной температуре резко меняется характер зависимости $\ln\tau(1/T)$. Как будет показано далее, такое поведение можно объяснить влиянием фазовых переходов на подвижность

носителей заряда. Таким образом, в составах с примесью железа фазовые переходы не оказывают значительного влияния на подвижность носителей заряда, а в составах с примесью висмута и в NNFB0.1, NNFB0.2 перестройка кристаллической структуры при фазовых переходах запускает термическую активацию релаксационного процесса.

Таблица 3.

Энергия активации низкочастотного релаксационного процесса

состав	E_a^r , эВ
NN	0.49
NNF0.05	0.36
NNF0.1	0.48
NNF0.2	0.50
NNB0.05	0.95
NNB0.1	1.08
NNB0.2	1.09
NNFB0.1	0.95
NNFB0.2	0.95
NNFB0.3	0.44

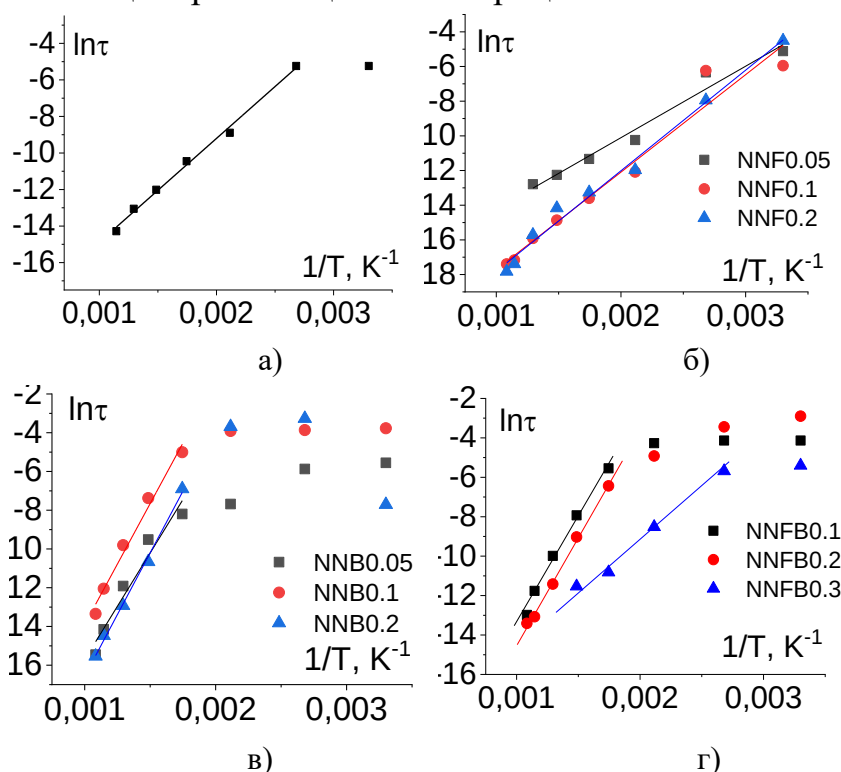


Рис.3 Зависимость времени релаксации от температуры для низкочастотного релаксационного процесса в координатах Аррениуса для керамики NN (а), NNF (б), NNB (в), NNFB (г).

Раздел 3. Для исследования фазовых переходов проведено измерение температурной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости (рис.4). У чистого ниобата натрия, согласно литературным данным [2], наблюдаются следующие фазовые переходы: U (ПЭ, $Pm3m$) $\rightarrow$ 640 $^{\circ}C \rightarrow T_2$ (ПЭ, $P4/mbm$) $\rightarrow$ 575 $^{\circ}C \rightarrow T_1$ (ПЭ, $Cmcm$) $\rightarrow$ 520 $^{\circ}C \rightarrow S$ (ПЭ, $Pmmn$) $\rightarrow$ 480 $^{\circ}C \rightarrow R$ (АСЭ, $Pmmn$) $\rightarrow$ 360 $^{\circ}C \rightarrow P$ (АСЭ, $Pbcm$) или Q (СЭ, $Pmc2_1$) $\rightarrow$ -100 $^{\circ}C \rightarrow N$ (СЭ, $R3c$). При этом при комнатной температуре он может проявлять как сегнетоэлектрические (Q -фаза, $Pmc2_1$), так и антисегнетоэлектрические свойства (P -фаза, $Pbcm$) [3,4]. На полученных зависимостях $\epsilon'(T)$ чистого ниобата натрия наблюдается максимум примерно при 400 $^{\circ}C$, соответствующий фазовому переходу из одной ромбической фазы Q в другую ромбическую модификацию R ; переход в кубическую фазу при 640 $^{\circ}C$ зафиксировать не удалось, так как это предельно возможная для измерения температура.

У всех составов с примесью железа наблюдается фазовый переход около 360 $^{\circ}C$ (рис.4 а-в). При увеличении концентрации железа температура перехода смещается в сторону более высоких температур: 355, 360 и 380 $^{\circ}C$ на частоте 125 кГц, соответственно для NNF0.05, NNF0.1 и NNF0.2. Для NNFB0.1 при

610 °С и для NNF0.2 при 600 °С наблюдается второй максимум $\epsilon'(T)$, тогда как у NNF0.05 и у нелегированной керамики он отсутствует. Следовательно, температура фазового перехода в кубическую фазу U , равная 640 °С у ниобата натрия, понижается при легировании железом с ростом концентрации примеси. Вместе с тем положение данного максимума зависит от частоты измерительного поля: при увеличении частоты внешнего поля максимум $\epsilon'(T)$ сдвигается в сторону более высоких температур, поэтому он наблюдается только на низких частотах.

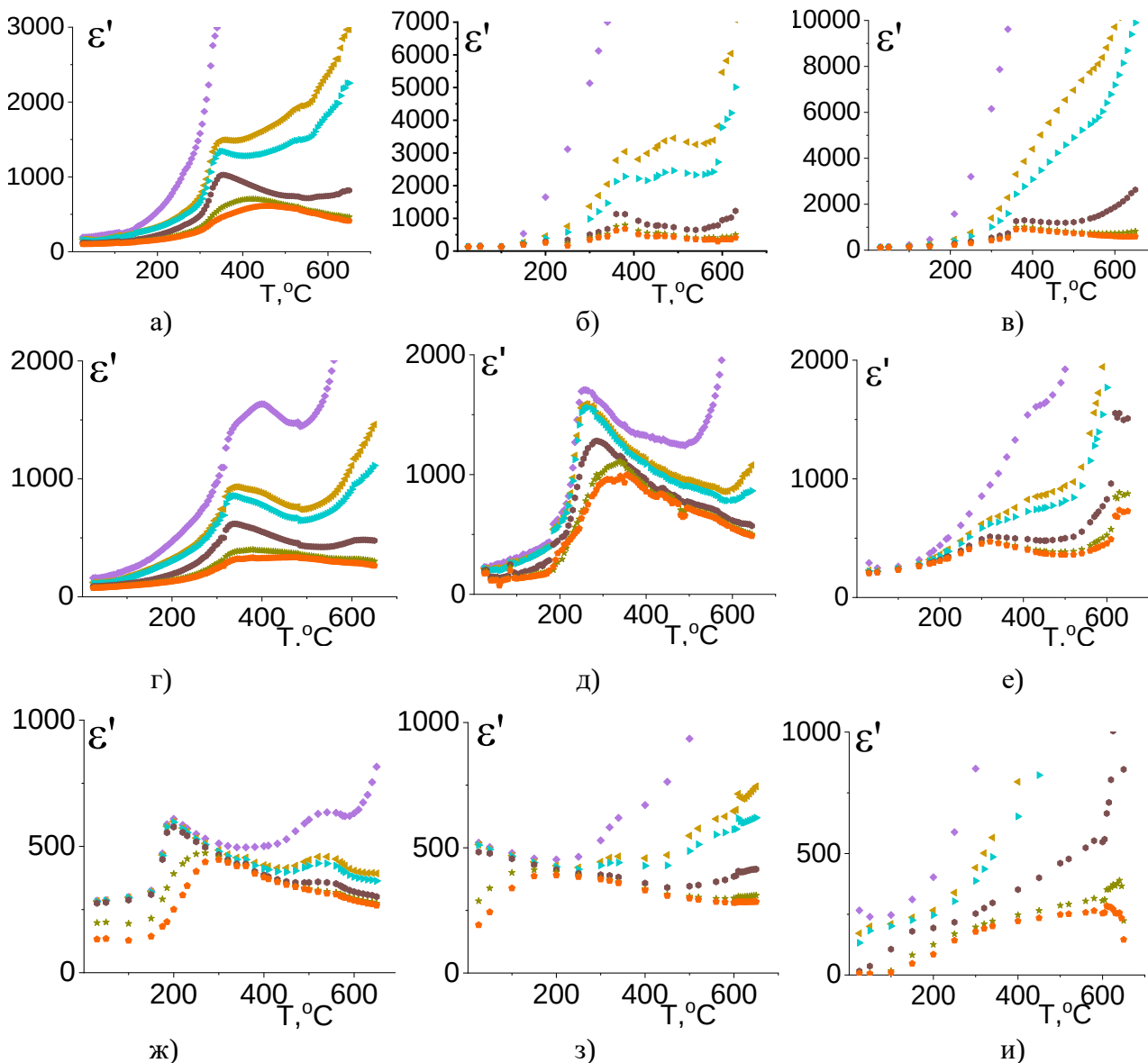


Рис. 4. Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости для образцов NNF (а-в), NNB (г-е), NNFB (ж-и). Условные обозначения:

◆ - 1 кГц, ▲ - 10 кГц, ▲ - 15 кГц, ◆ - 125 кГц, ★ - 500 кГц, ◆ - 1 МГц.

При модифицировании оксидом висмута температура фазового перехода также меняется в зависимости от состава: у NNB0.05 максимум наблюдается при 340 °С, у NNB0.2 при 300 °С, а у NNB0.1 при существенно более низкой температуре 260 °С (рис.4 г-е). Согласно данным ЭДА, концентрация висмута увеличивается от образца к образцу в порядке NNB0.05, NNB0.2, NNB0.1 и

ровно в этом же порядке уменьшается температура максимума диэлектрической проницаемости для перехода между **Q** и **R** фазами. Высокотемпературный переход у этих составов наблюдается при 625 и 620 °С и, в отличие от керамики, легированной железом, регистрируется и на высоких частотах.

Для образца NNFB0.1 максимум $\epsilon'(T)$ на частоте 125 кГц наблюдается уже при 200 °С. Второй размытый фазовый переход соответствует температуре 520 °С, а искривление графика в области 360-450 °С свидетельствует о наличии еще одного размытого фазового перехода согласно фазовой диаграмме ниобата натрия (рис.4 ж). У NNFB0.2 максимумы размываются настолько, что становятся практически 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. На частотах же ниже 150 Гц у составов NNFB0.1 и NNFB0.2 все максимумы исчезают, а диэлектрическая проницаемость монотонно растет с температурой. Скорее всего, это связано с влиянием проводимости на комплексную диэлектрическую проницаемость, что приводит к искажению истинного диэлектрического отклика образца. При концентрации примеси 30 мол. % наблюдавшиеся ранее максимумы отсутствуют, а низкотемпературный максимум, по-видимому, сместился к температурам ниже комнатной.

В целом, анализ зависимостей $\epsilon'(T)$ при двойном модифицировании показывает увеличение размытия фазовых переходов между **Q** и **R** фазами в основном за счет смещения температуры максимума диэлектрической проницаемости с частотой. А также значительное снижение температуры фазового перехода более 100 °С для каждого состава по мере увеличения концентрации примеси. Такое же влияние двойная примесь оказывает и на высокотемпературный фазовый переход. Определяющая роль в таком изменении характера фазовых переходов отводится примеси висмута.

Согласно [13], фазовый переход при 360 °С для керамики ниобата натрия, синтезированной при 700 °С, может быть сегнетоэлектрическим, и в этом случае выше температуры перехода должен выполняться закон Кюри–Вейсса $\epsilon = \frac{C}{T - T_c}$. В составах NNF и NNB он выполняется не сразу после прохождения максимума $\epsilon'(T)$, а начиная с некоторой температуры $T > T_c$, что говорит о размытии структурного фазового перехода (рис.5 а,б). Но анализ зависимости $1/\epsilon'(T)$ не позволяет определить тип ФП. Значительное увеличение области размытия фазового перехода за счет смещения максимума диэлектрической проницаемости с частотой наблюдается у составов NNFB. Анализ степени размытия фазового перехода по модифицированному закону Кюри-Вейсса $\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^n}{C}$, показал, что степень размытия n увеличивается с ростом концентрации примеси. У составов NNFB0.1 и NNFB0.2 показатель n лежит в интервале от 1 (не размытый фазовый переход) до 2 (релаксорное состояние). Следовательно, данные составы являются материалами с размытым фазовым переходом, но не проявляют релаксорных свойств.

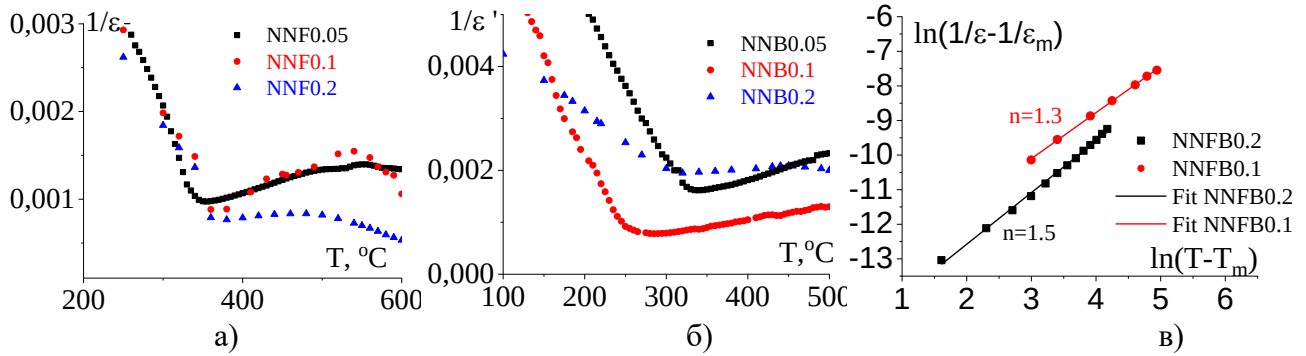


Рис. 5. Зависимость $1/\epsilon'(T)$ в области фазового перехода из Q в R фазу на частоте 125 кГц для образцов NNF (а), NNB (б) и NNFB (в).

Раздел 4. Для выявления причины больших диэлектрических потерь было проанализировано поведение электропроводности керамики. Для всех составов электропроводность растёт с увеличением частоты и температуры. На низких частотах при высоких температурах удельная проводимость достигает $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, что совпадает с литературными данными [17], а в керамике, легированной железом, достигает $4 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при 600 °С. Что является нижним пороговым значением для ионных проводников, в частности для большинства твёрдых натриевых электролитов [18]. Зависимость $\sigma(\omega)$ отвечает закону Йоншера [19], согласно которому проводимость в переменных полях есть сумма проводимости на постоянном токе и поляризационной составляющей:

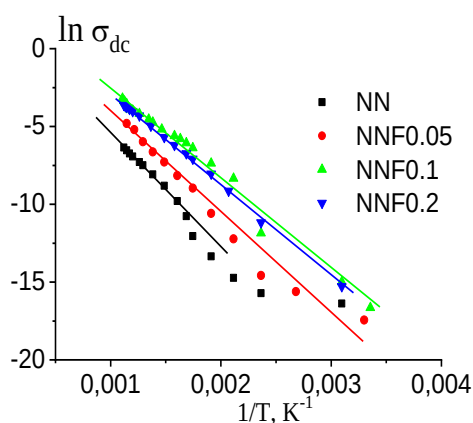
$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + C\omega^n, \quad (7)$$

где параметры C и n , как и σ_{dc} , зависят от температуры. Значение σ_{dc} определялось экстраполяцией $\sigma(\omega)$ к пределу $\omega \rightarrow 0$, а рост σ_{dc} с температурой подчиняется закону Аррениуса

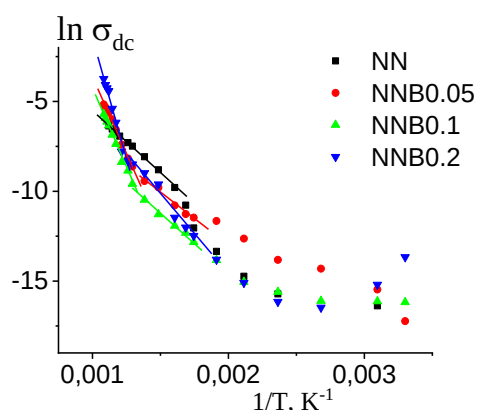
$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp \left(-\frac{E_a^\sigma}{kT} \right), \quad (8)$$

где E_a^σ - энергия активации проводимости, k - постоянная Больцмана (рис. 6). Для керамики NN она составила 0.6 эВ. Данное значение много меньше ширины запрещённой зоны ниобата натрия (3.4–3.75 эВ [17]), но достаточно для перескока иона по вакантным позициям или перемещения полярона.

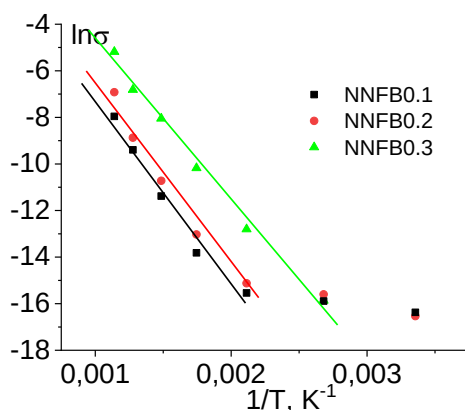
При модифицировании оксидом железа энергия активации снижается по сравнению с чистым ниобатом натрия, что и объясняет рост проводимости. Изменение концентрации железа с 10 до 20 мол. % при этом не увеличивает проводящих свойств, что согласуется с данными ЭДА (табл.1). В области температур выше 300 °С у этих составов практически отсутствует переменная составляющая проводимости, что говорит об участии в проводимости слабосвязанных зарядов, обусловленных дефектами структуры, сформировавшимися при образовании вещества.



а)



б)



в)

Таблица 4.

образец	E_{a1}^{σ} , эВ	E_{a2}^{σ} , эВ
NN	0.60	
NNF0.05	0.55	
NNF0.1	0.52	
NNF0.2	0.51	
NNB0.05	0.37	1.49
NNB0.1	0.54	1.59
NNB0.2	0.70	2.37
NNFB0.1	0.83	
NNFB0.2	0.85	
NNFB0.3	0.68	

Рис. 6. Зависимость проводимости на постоянном токе от $1/T$ для образцов NNF (а), NNB (б) и NNFB (в). Таблица 4. Энергия активации проводимости на постоянном токе.

Согласно формуле соединения ABO_3 в ниобате натрия при катионном модифицировании ионом меньшей валентности с учетом высокой летучести оксидов натрия, а также абсорбции керамикой кислорода из воздуха в образцах могут присутствовать следующие носители заряда: вакансии кислорода и натрия, а также дырки.

Для составов с примесью висмута на зависимости $\ln(\sigma_{dc})(1/T)$ выше 200°C наблюдаются два линейных участка, а энергия активации проводимости возрастает при увеличении формульного содержания примеси. С ростом температуры сначала происходит перемещение зарядов по существующим дефектам структуры, а дальнейшее повышение температуры сообщает энергию, необходимую для образования и переноса новых носителей заряда, запуская ещё один механизм их генерации.

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. Если построить годографы импеданса для составов, модифицированных оксидом железа, то видно, что при низких температурах они имеют форму дуги полуокружности, что отражает объемный импеданс образца, характеризуемый 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. Классическая модель для поликристаллического образца состоит из трех RC-элементов, соединенных последовательно, которые представляют собой на высоких частотах вклад объема зерен; на средних частотах импеданс определяется вкладом границ зерен; и, на низких частотах, вкладом электродов (рис.7 а). Наблюдаемый «неидеальный» годограф описывается схемой, в которой идеальные RC-элементы заменяются элементами постоянной фазы (CPE) с импедансом

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(i\omega)^n}, \quad (9)$$

где Q - константа, $0 < n < 1$. Как видно на рисунке 7 а, на высоких температурах вклады в общий импеданс образца границ зёрен и приэлектродной области меньше, чем объёма зёрен, следовательно, проводимость преимущественно осуществляется за счёт движения носителей заряда по границам зёрен, что связано со снижением потенциального барьера. При этом 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.

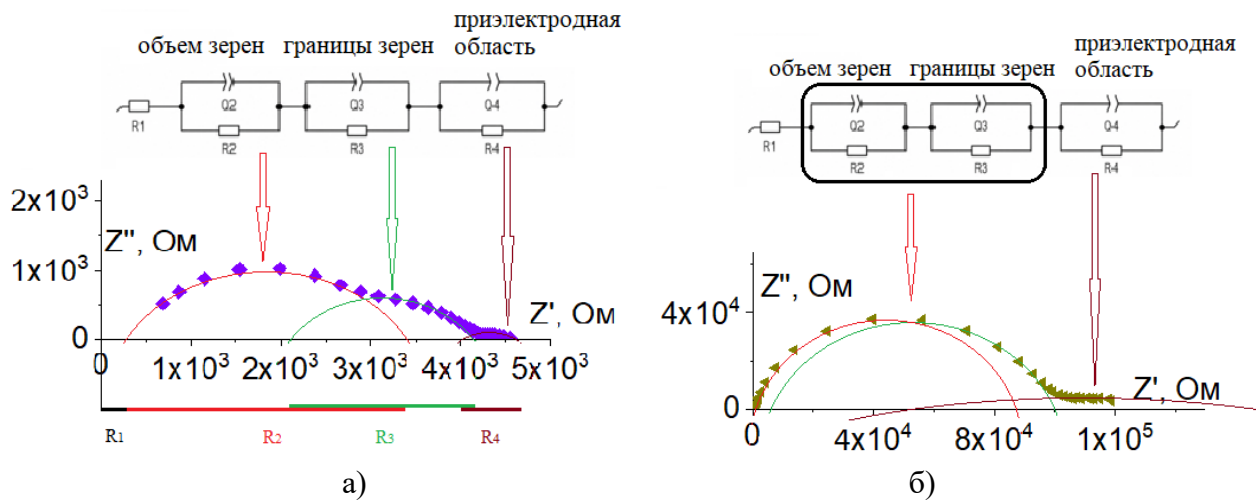


Рис.7. Схема замещения на примере годографа импеданса для керамики NNF0.1 при 400 °C (а) и NNB0.1 при 500 °C (б).

Согласно предложенной 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. 7 б). Это возможно в случае, если две постоянные времени этих процессов очень близки. При этом приэлектродной области соответствует пологий участок годографа с практически постоянным значением реактивной составляющей импеданса, 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 $n \leq 4$, 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.

При двойном модифицировании электропроводность также описывается законом Йоншера, но не достигает величин, наблюдаемых у NNF0.1 и NNF0.2, что объясняется введением наряду с железом и висмута. У состава NNFB0.3 энергия активации проводимости минимальна, что согласуется с максимальным для этой серии значением проводимости. Анализ годографов импеданса демонстрирует поведение схожее для составов NNF. Высокую проводимость границ в этом случае можно объяснить присутствием второй фазы, представляющей собой тонкую прослойку между зёрнами. Для составов NNF0.1 и NNF0.2 наблюдаются годографы схожие с годографами для составов с висмутом: на низких частотах наблюдается «пологий хвост», который интерпретируется как вклад диффузионного процесса.

Раздел 5. Отличительной особенностью керамики ниобата натрия, модифицированной оксидом железа, является её старение на воздухе со временем: спустя некоторое время, зависящее от состава, на образцах появляется ярко выраженный белый налёт. Для повторного исследования электрофизических свойств были выбраны наиболее сильно подвергшиеся старению составы - NNF0.1 и NNF0.2. Согласно данным ЭДА, через год после получения образцов на поверхности керамики образовалась дендритная структура, соответствующая по химическому составу оксиду или карбонату натрия (рис.8). Это свидетельствует о диффузии ионов натрия к поверхности, где они связываются и образуют твёрдые соединения с кислородом и углеродом.

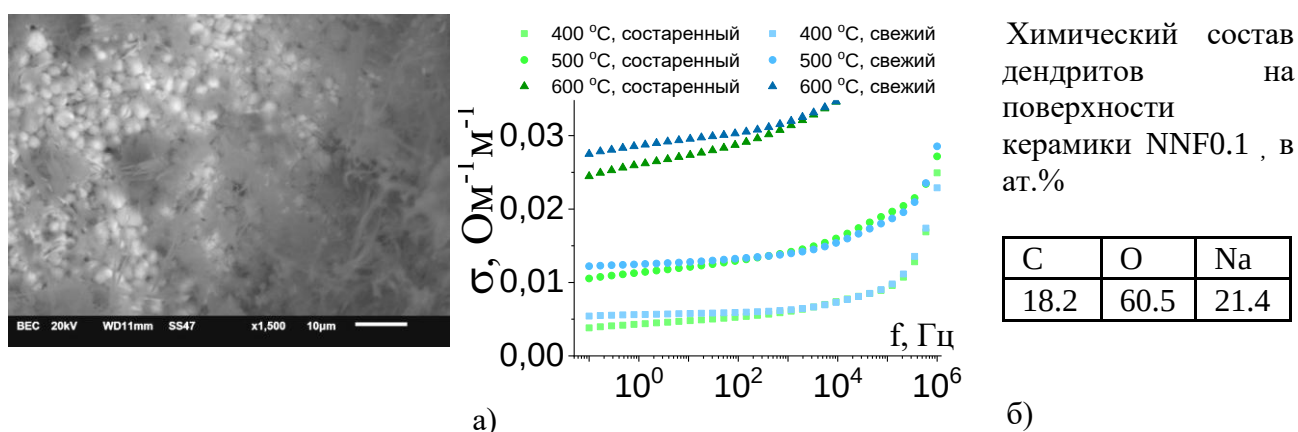


Рис. 8. РЭМ-изображение поверхности состаренного образца керамики NNF0.1 (а) и частотная зависимость электропроводности для свежеприготовленного и состаренного образца (б)

Большая подвижность ионов натрия возможна за счёт существования вакансий по его позициям, образующихся вследствие испарения оксидов

натрия при синтезе и спекании. Диффузию в этом случае удобно описывать по вакансионному механизму, рассматривая движение не ионов, а вакансий. Исходя из того, что доля вакансий натрия составляет 20 мол. %, а на одну элементарную орторомбическую ячейку перовскита приходится 4 формульные единицы ABO_3 , можно оценить концентрацию вакансий по А-позициям, зная параметры ячейки a, b, c , найденные из рентгеноструктурного анализа (табл. 5). Если предположить, что проводимость на постоянном токе обусловлена главным образом вакансионным механизмом движения ионов натрия, то подвижность и коэффициент диффузии вакансий натрия при комнатной температуре можно оценить по формулам:

$$\sigma_{dc} = n\mu q, D = \mu \frac{k_b T}{q} \quad (10)$$

Таблица 5. Примерные значения концентрации, подвижности и коэффициента диффузии вакансий натрия

Состав	$n, 10^{27} \text{ м}^{-3}$	$\mu, 10^{-16} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	$D, 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$
NNF0.1	3.38	5.7	1.6
NNF0.2	3.36	4.3	1.2

Роль катионов железа, находящихся внутри кислородных октаэдров в позиции В, сводится к формированию коридоров из кислородных октаэдров, по которым могут перемещаться катионы натрия, за счёт соответствующего наклона октаэдров, то есть к снижению потенциальных барьеров. Такое явление, но в меньшей степени, отмечается и в составах с двойным модифицированием. Следовательно, катионы висмута не препятствуют перемещению катионов натрия, а только снижают их подвижность.

Измерение частотных зависимостей электропроводности состаренных образцов (рис.8 б) показало, что 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 $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Вероятно, это связано с тем, что при диффузии натрия к поверхности образуются дополнительные вакансии в А-позиции и дырки для компенсации суммарного отрицательного заряда, что повышает подвижность носителей заряда даже при низких температурах. При высоких температурах на низких частотах проводимость состаренных образцов уменьшается. Ионы натрия, оказавшись на поверхности в связанном состоянии, уже не могут принимать участия в проводимости на постоянном токе, т.е. растет только поляризационная составляющая проводимости.

Раздел 6. Методом силовой микроскопии пьезоотклика получены изображения доменной структуры исследуемых керамик, которые демонстрируют контрастные области с ненулевым сигналом пьезоотклика, соответствующие полярной фазе, и области без сегнетоэлектрического контраста (рис.9).

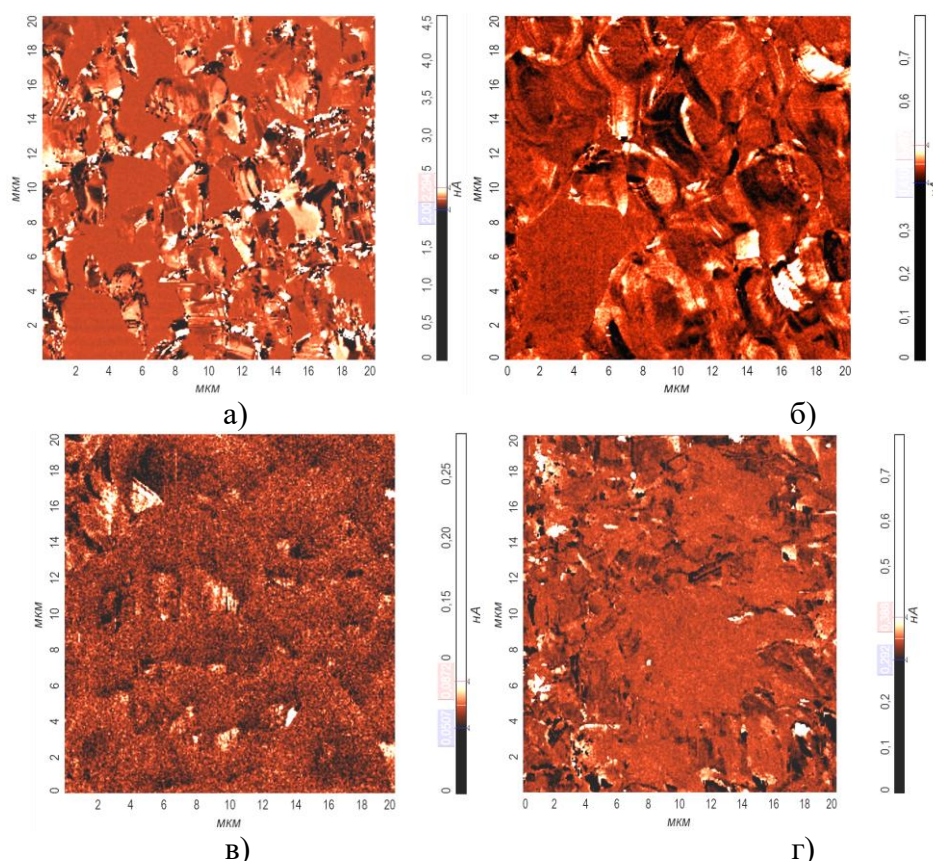


Рис. 9. АСМ изображения доменной структуры образцов керамики NN (а), NNFB0.1 (б), NNFB0.2 (в) и NNFB0.3 (г). Размер сканируемой области 20X20 мкм.

На изображениях сигнала пьезоотклика чистого ниобата натрия чётко видны полосовые домены. Как показали исследования, при легировании уменьшается число зёрен с ненулевым сигналом пьезоотклика. Кроме того, происходит снижение величины самого сигнала пьезоотклика при модифицировании - с нА до пА.

Хотя у состава NNFB0.1 также наблюдается полосовая доменная структура, сигнал пьезоотклика уменьшился на порядок по сравнению с немодифицированной керамикой ниобата натрия. У составов NNFB0.2 и NNFB0.3 доменная структура внутри зёрен неразличима. Для составов NNF и NNB сигнал пьезоотклика аналогичен наблюдаемому для составов NNFB с 20 и 30 мол. % примеси: отдельные полосовые домены в этом случае также плохо различимы и имеют слабый сигнал пьезоотклика.

Таким образом, можно ожидать, что при легировании более 10 мол. % сегнетоэлектрические свойства у керамики NNFB проявляться не будут. Уменьшение сигнала пьезоотклика и числа сегнетоэлектрических доменов свидетельствует о том, что модифицирование керамики ниобата натрия оксидами железа и висмута подавляет сегнетоэлектрическое состояние, несмотря на сохранение пространственной группы $Rmc2_1$, допускающей существование сегнетоэлектрических свойств.

ВЫВОДЫ:

1. Все синтезированные соединения характеризуются дефицитом натрия и сохраняют пространственную симметрию $Rmc2_1$, 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 ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

в журналах из перечня ВАК и приравненных к ним:

A1. 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.

A2. 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 $\text{Na}(\text{Nb}_{0.9}\text{Me}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Bi, 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 Вi 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.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Megaw, H.D. The seven phases of sodium niobate / H.D. Megaw // Ferroelectrics. — 1974. — Vol. 7, No. 1. — P. 87–89.
3. 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.
4. 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.
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. 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.
7. Yun, B. K. Coexistence of piezoelectricity and electric conduction in oxygen-deficient $\text{NaNbO}_{3-\delta}$ 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.
8. Raevski, I. P. NaNbO_3 -based relaxor / I. P. Raevski, L. A. Reznichenko, M. A. Malitskaya, L. A. Shilkina, S. O. Lisitsina, S. I. Raevskaya, E. M. Kuznetsova // Ferroelectrics. — 2004. — Vol. 299. — No. 1. — P. 95–101.

9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. Али Майс. Особенности диэлектрических свойств сегнетоэлектрической керамики ниобата натрия : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 1.3.8 / Али Майс. — Тверь, 2023. — 200 с.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. 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
19. Jonscher, A. K. Dielectric relaxation in solids / A. K. Jonscher // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 1999. — Vol. 32. — No. 14. — P. R57–R70.

Подписано в печать 25.09.2026. Формат $60 \times 84^{1/16}$.

Усл. печ. л. 1,4. Тираж 100 экз. Заказ № 170.

Издательство Тверского государственного университета.

Адрес: 170100, г. Тверь, Студенческий пер. 12, корпус Б.

Тел.: (4822) 35-60-63.