04,06

Влияние легирования акцепторными примесями на диэлектрические свойства керамики ниобата натрия

© Е.В. Барабанова, Н.М. Оспельников, А.И. Иванова, А.Ю. Карпенков

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
„Тверской государственный университет“,
Тверь, Россия

E-mail: pechenkin_kat@mail.ru

Поступила в Редакцию 13 декабря 2024 г.
В окончательной редакции 3 апреля 2025 г.
Принята к публикации 7 апреля 2025 г.

Поиск новых функциональных материалов неразрывно связан с модификацией свойств уже известных материалов с оптимальными показателями. Так в качестве основы для сложных бессвинцовых сегнетоэлектрических оксидов используется ниобат натрия. Данная работа посвящена исследованию структуры и диэлектрических свойств керамики ниобата натрия, легированной Bi и Fe в концентрации 10, 20 и 30 mol.%, в широком интервале частот ($1-10^6$ Hz) и температур ($30-650\,^\circ$C). Установлено, что при увеличении концентрации примеси происходит уменьшение среднего размера зерен с $5-10\,\mu$m до $0.5-2\,\mu$m, повышается неоднородность микроструктуры, а форма зерен становится ближе к кубической. При этом увеличивается объем элементарной ячейки при неизменной симметрии кристаллической решетки ($Pmc2_1$). Методом диэлектрической спектроскопии выявлено присутствие двух релаксационных процессов, соответствующих ионной тепловой поляризации и релаксации проводимости, влияющей на температурную зависимость диэлектрической проницаемости. Введение примеси приводит к увеличению температурной области фазовых переходов и смещению T_m примерно на $150\,^\circ$C к более низким температурам.

Ключевые слова: ниобат натрия, гетеровалентное легирование, структура перовскита, электропроводность, размытый фазовый переход.

DOI: 10.61011/FTT.2025.04.60545.342

1. Введение

Ниобат натрия $NaNbO_3$ (NN) уже не одно десятилетие вызывает неугасающий интерес исследователей по всему миру. Это удобный материал для создания на его основе твердых растворов, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами, которые рассматриваются как возможные заменители свинецсодержащей керамики цирконата-титаната свинца (ЦТС). Несмотря на большое число экспериментальных данных, в научной литературе нет единого мнения о картине фазовых переходов в ниобате натрия, о его сегнетоэлектрических свойствах, электропроводности и т.д. Изначально ниобат натрия при комнатной температуре рассматривался как антисегнетоэлектрик (P фаза). Всего в нем было обнаружено 6 фазовых переходов: U (paraelectric, $Pm\bar{3}m$) $\rightarrow 913\,\mathrm{K} \rightarrow T_2$ (paraelectric, $P4/mbm$) $\rightarrow 848\,\mathrm{K} \rightarrow T_1$ (paraelectric, $Cmcm$) $\rightarrow 793\,\mathrm{K} \rightarrow S$ (paraelectric, $Pmmn$) $\rightarrow 753\,\mathrm{K} \rightarrow R$ (antiferroelectric, $Pmmn$) $\rightarrow 633\,\mathrm{K} \rightarrow P$ (antiferroelectric, $Pbcm$) $\rightarrow 173\,\mathrm{K} \rightarrow N$ (ferroelectric, $R3c$) [1]. Но при более подробном исследовании было установлено, что при комнатной температуре он может проявлять и сегнетоэлектрические свойства (Q фаза, $Pmc2_1$) при приложении внешнего электрического поля, давления или при легировании [2–5]. Также есть сведения о существовании внутри P фазы еще трех фаз: моноклинной ($250-410\,\mathrm{K}$), несоразмерной ($410-460\,\mathrm{K}$) и орторомбической ($460-633\,\mathrm{K}$) [6]. В некоторых работах отмечается, что при уменьшении размера зерен керамики менее $0.27\,\mu$m происходит стабилизация Q фазы [7,8], а наличие дефектов типа кислородных вакансий приводит к стабилизации P фазы [9].

Для получения материалов на основе NN с заданными для конкретного применения свойствами проводят различного рода модификации состава, например путем введения примесей. Согласно общей формуле класса соединений типа перовскита (ABO_3), к которым относится ниобат натрия, в процессе синтеза возможно замещение ионов металлов как по позиции A, так и по позиции B. При этом необходимо учитывать валентности основного и примесного ионов. Так в ниобатах щелочных металлов, в частности и NN, валентность иона A равна $+1$, а иона B равна $+5$. Замещающая примесь может быть или изовалентной (те же значения валентностей), или гетеровалентной, при этом чаще всего по позиции A — донорная, а по позиции B — акцепторная. В этом случае, согласно условию электронейтральности материалов, в кристаллической решетке NN формируются разного рода дефекты. Тип дефекта определяется типом примеси. Например, акцепторное легирование по позиции B приводит к уменьшению суммарного положительного заряда. Поэтому для сохранения электронейтральности материала в нем одновременно формируются вакансии

в анионной подрешетке, т. е. вакансии кислорода. К возникновению аналогичных дефектов приводит и дефицит катионов, который образуется в процессе синтеза керамики вследствие высокой летучести соединений щелочных металлов. Наличие вакансий в кристаллической решетке является важным условием для существования ионной проводимости в твердых телах. Поэтому в ряде работ ниобат натрия с различными видами точечных дефектов и легирующих примесей рассматривается как перспективный твердотельный электролит [10]. Другие авторы отмечают его полупроводниковые свойства [11] или рассматривают как материал для создания конденсаторов высокой емкости [12,13]. В связи со всем вышесказанным, является актуальным продолжение исследований изменений физических свойств ниобата натрия в зависимости от типа и концентрации легирующей примеси.

В предлагаемой работе рассматривается керамика ниобата натрия, легированная железом и висмутом. Замещение Nb^{5+} происходит в позиции B на Bi^{3+} и Fe^{3+} в равных концентрациях согласно формуле $Na(Fe_{0.5}Bi_{0.5})_xNb_{1-x}O_{3-\delta}$, при $x = 0.1$ ($NN_{0.9}FB$), $x = 0.2$ ($NN_{0.8}FB$), $x = 0.3$ ($NN_{0.7}FB$), где δ — некоторая концентрация кислородных вакансий. Исследуется влияние концентрации примесей на структуру и диэлектрические свойства материала.

2. Методика

Образцы изготавливались согласно традиционной керамической технологии двустадийным методом. В качестве исходных компонент, согласно вышеуказанным химическим формулам, использовались следующие химические реактивы: карбонат натрия (Na_2CO_3), окись ниобия (V) (Nb_2O_5), окись железа (III) (Fe_2O_3) и оксид висмута (III) (Bi_2O_3). Исходные компоненты тщательно смешивались с использованием ступки и песта в среде этилового спирта. Предварительно спрессованные смеси синтезировались при 700 °C в течение 4 часов в корундовых тиглях в воздушной атмосфере. После повторного помола проводилось формование заготовок в виде таблеток диаметром 10 mm путем холодного одностороннего прессования в металлической форме под давлением в 650 MPa. Далее образцы спекались при 1100 °C ($NN_{0.9}FB$ и $NN_{0.8}FB$) и 1000 °C ($NN_{0.7}FB$) в течение 4 часов. Для создания электродов на противоположные поверхности образцов наносилась серебросодержащая паста и вжигалась при 450 °C.

Исследование диэлектрических свойств проводилось методом диэлектрической спектроскопии. Для этого с помощью фазочувствительного измерителя Вектор-175 измерялись емкость и тангенс угла диэлектрических потерь в диапазоне частот $1-10^6$ Hz и в диапазоне температур от комнатной до 650 °C с шагом 10 °C. Скорость нагрева не превышала 1.5 °C/min.

Электронно-микроскопические исследования микроструктуры проводились на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV. Пробоподготовка образцов заключалась в напылении проводящего слоя Pt. Для определения топографии образца использовался режим вторичных электронов (SEI).

Фазовый состав образцов керамики определялся на рентгеновском аппарате „ДРОН-7“. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась рентгеновская трубка с Cu$K\alpha$-излучением ($\lambda = 0.1540598$ nm). Параметры элементарной ячейки определялись по рефлексам, соответствующих отражениям от серии плоскостей (hkl), в области углов $2\theta = 15-105°$. Образец керамики измельчался в агатовой ступке до размеров зерен меньше 10 μm, просеивался через сита с заданным размером зерна, смешивался с разбавителем (вазелином) и помещался в лунку (глубиной 1 mm) кварцевой кюветы. Избыток образца срезался в одно касание ребром стеклянной пластины. Данная методика позволяла избежать возникновения нежелательной текстуры по плоскостям спайности или граням кристаллитов, которая является помехой при измерении положения пиков на дифрактограмме.

3. Результаты

Для исследования морфологии поверхности выбирались необработанные образцы без электродов. Как можно видеть на рис. 1, у образца $NN_{0.9}FB$ зерна имеют форму многогранников. Их средний размер составляет $5-10\,\mu$m. Наблюдается высокая плотность упаковки зерен, и поры практически отсутствуют. Хорошо видны ступеньки роста зерен. Такая структура характерна для промышленно важной керамики ЦТС и титаната бария [14]. Она отличается наличием точек тройного стыка (границы соседних зерен соединяются под углом 120°) и шестиугольных зерен (в плоскости), что характерно для термодинамически равновесной структуры.

У образца $NN_{0.8}FB$ зерна также представляют собой многогранники, но с бóльшим числом прямых углов, за счет чего увеличивается пористость образца. Распределение зерен по размеру неоднородно, но можно отметить, что преобладают мелкие зерна, размер которых в среднем составляет $2-7\,\mu$m. Образец $NN_{0.7}FB$ имеет мелкодисперсную структуру со средним размером зерен $0.5-2\,\mu$m, ступеньки роста не различимы, форма зерен близка к кубической. Таким образом, уменьшение концентрации ниобия приводит к уменьшению размера зерен, изменению их формы и увеличению пористости (рис. 1). Результат соответствует литературным данным, поскольку уменьшение размера зерен керамики с увеличением концентрации акцепторной примеси отмечается рядом исследователей [10,15].

Для определения кристаллической структуры керамики проводился рентгеноструктурный анализ. Согласно полученным данным элементарная ячейка керамики

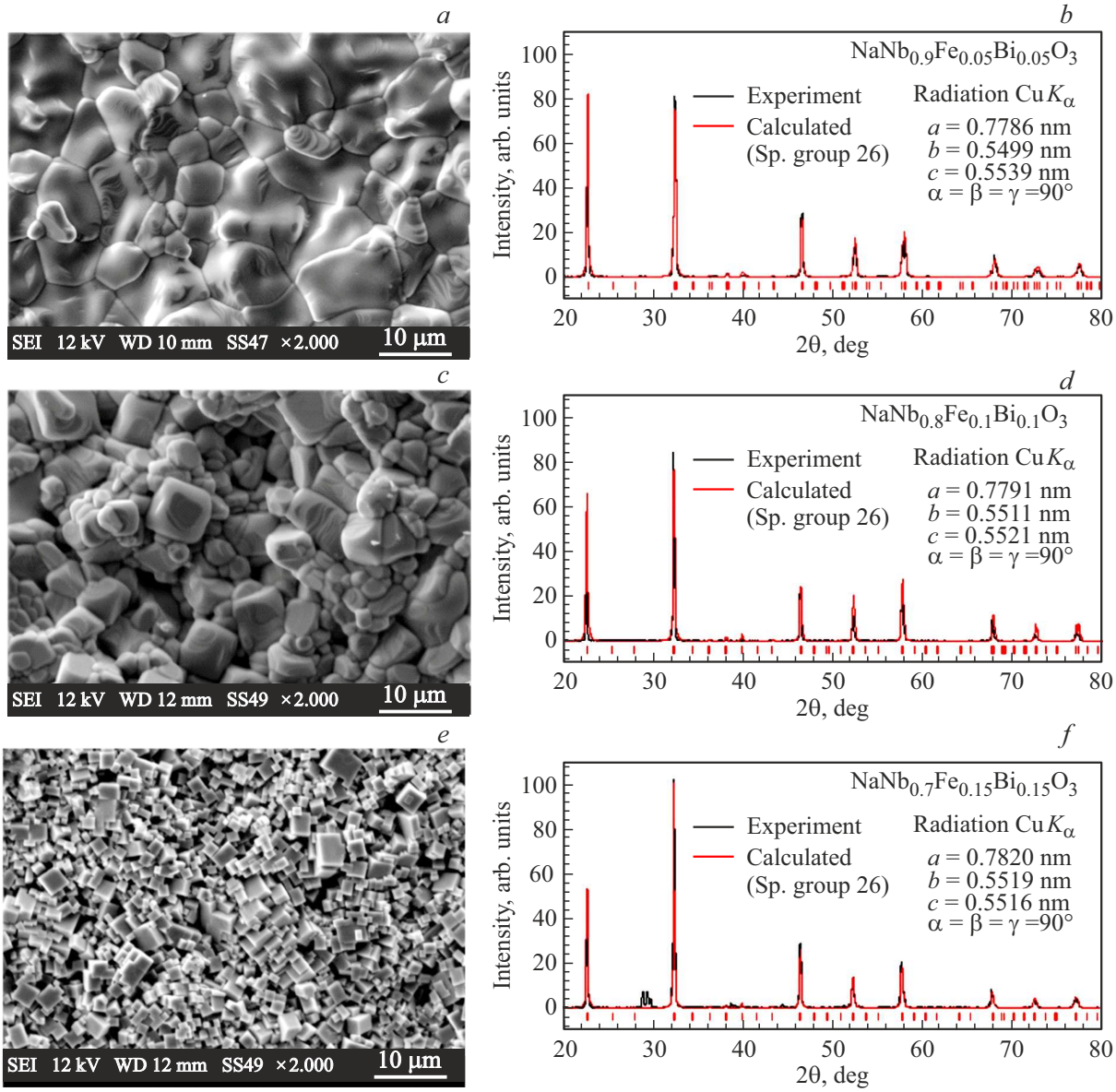

Рис. 1. Структура керамики NNFB. РЭМ изображения микроструктуры (*a, c, e*) и данные рентгеноструктурного анализа (*b, d, f*) образцов керамики NNFB для $x = 0.1$ (*a, b*), $x = 0.2$ (*c, d*), $x = 0.3$ (*e, f*).

NNFB для всех трех составов соответствует искаженной ячейки перовскита — орторомбическая модификация структуры перовскита с пространственной группой $Pmc2_1$ (рис. 1, *b, d, f*). Это согласуется с литературным данными для ниобата натрия [16]. Как показывают результаты исследования, с уменьшением концентрации ниобия элементарная ячейка сжимается вдоль оси *c* (на 0.42 %) и расширяется по осям *a* и *b* (на 0.43 и 0.36 % соответственно). Кроме того, уменьшение концентрации ниобия и увеличение концентрации акцепторной примеси приводят к увеличению числа дефектов в структуре керамики, в частности кислородных вакансий. Таким образом, можно сделать вывод, что с увеличением количества кислородных вакансий объем кристаллической ячейки увеличивается без изменения симметрии решетки. Это хорошо согласуется с литературными данными [11].

При этом для образца с 70 % содержанием ниобия отмечается незначительное присутствие второй фазы, которую не удалось идентифицировать. Т. е. образцы с концентрацией ниобия выше 80 mol.% представляют собой однофазные твердые растворы, а ниже — композиты. Таким образом, предел растворимости примеси для ниобата натрия, легированного одновременно железом и висмутом в позиции *B*, лежит в интервале концентрации ниобия между 70 и 80 mol.%.

Согласно результатам диэлектрической спектроскопии, частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости для всех образцов являются монотонно убывающими функциями. Диаграммы дисперсии

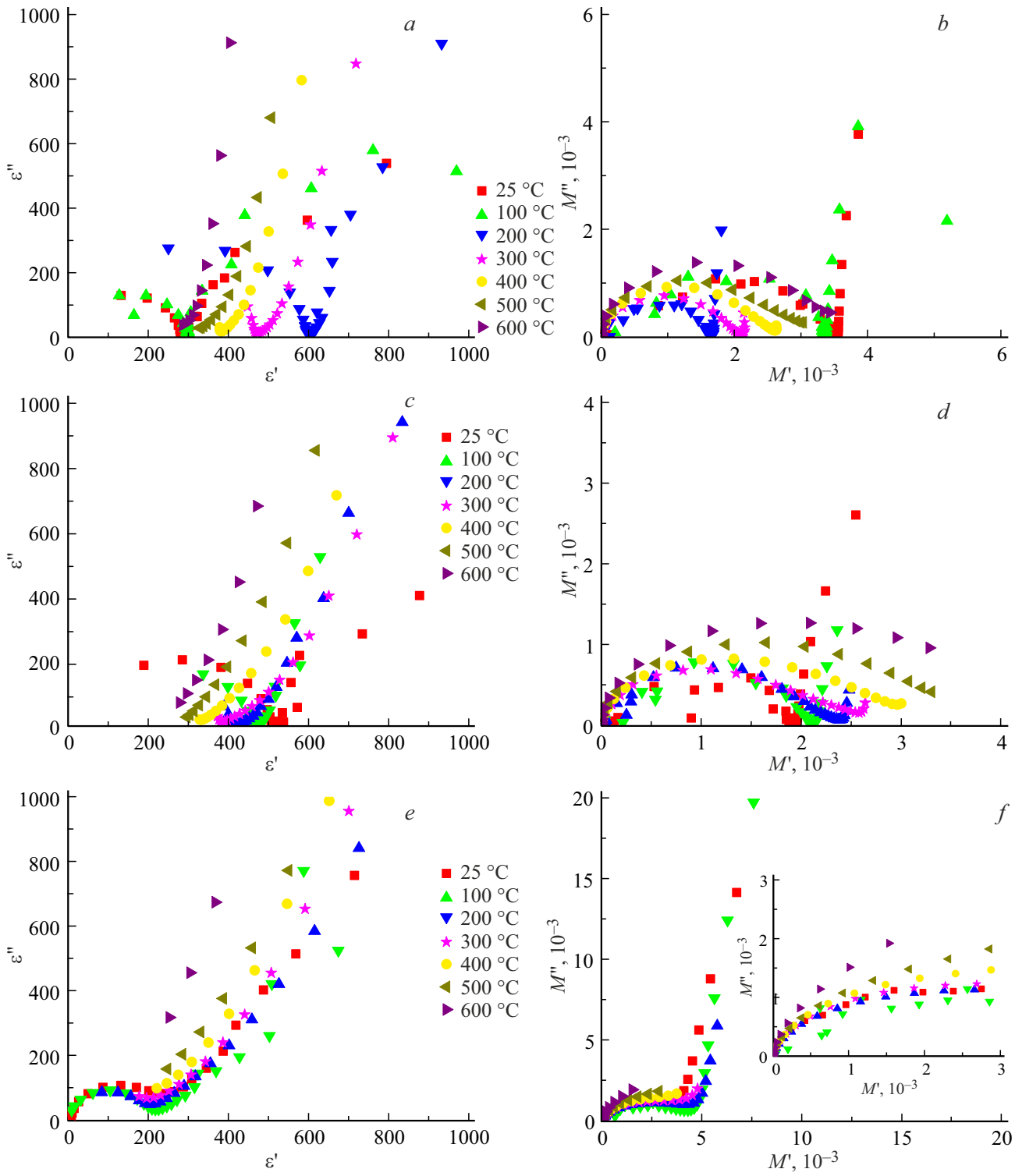

Рис. 2. Диаграммы дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости (*a, c, e*) и электрического модуля (*b, d, f*) для керамики $NN_{0.9}FB$ (*a, b*), $NN_{0.8}FB$ (*c, d*) и $NN_{0.7}FB$ (*e, f*).

представляют собой прямые линии, а в области высоких частот до температур 200–300 °C (в зависимости от состава) — дуги полуокружности (рис. 2). Рост обеих составляющих комплексной диэлектрической проницаемости с уменьшением частоты обычно объясняется влиянием проводимости, которая приводит к разделению и накоплению зарядов на структурных неоднородностях или в приэлектродной области [17]. Таким образом, на низких частотах увеличивается значение ε' и наблюдается линейная дисперсия за счет поляризации Максвелла-

Наиболее вероятные времена релаксации для релаксационных процессов в керамике NNFB

T, °C	$NN_{0.9}FB$		$NN_{0.8}FB$		$NN_{0.7}FB$	
	τ_1, s	τ_2, s	τ_1, s	τ_2, s	τ_1, s	τ_2, s
30	0.016	$2.3 \cdot 10^{-8}$	0.055	$2.3 \cdot 10^{-8}$	0.0045	$2.9 \cdot 10^{-7}$
100	0.016	$2.3 \cdot 10^{-8}$	0.032	$8.7 \cdot 10^{-9}$	0.0034	$3.4 \cdot 10^{-8}$
200	0.014	$2 \cdot 10^{-8}$	$7.3 \cdot 10^{-3}$	$4.5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-8}$
300	$3.9 \cdot 10^{-3}$	$4.2 \cdot 10^{-9}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$4.6 \cdot 10^{-9}$
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	$2.3 \cdot 10^{-6}$	–	$1.5 \cdot 10^{-6}$	–	–	–

Вагнера или электродной поляризации. В связи с этим для определения параметров механизмов поляризации и анализа их поведения с температурой часто используется электрический модуль M [18,19]. Он является величиной, обратной комплексной диэлектрической проницаемости, и рассчитывается по формуле [20]

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

где ε' и ε'' — действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости, M' и M'' — действительная и мнимая части комплексного электрического модуля. Согласно такому определению значения электрического модуля на низких частотах $(M_0 = 1/\varepsilon_{(0)})$, где диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_{(0)}$ достигает очень больших значений, много меньше 1, что позволяет провести анализ диэлектрических спектров.

По полученным данным строились диаграммы электрического модуля. Как видно на рис. 2, при комнатной температуре диаграммы представляют собой две дуги полуокружности, что говорит о протекании двух релаксационных процессов. При повышении температуры выше 300 °C 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. Вследствие того, что дуги полуокружностей несимметричны и центры их расположены ниже оси абсцисс, для анализа диаграмм $M''(M')$ применялась эмпирическая формула Гаврильяка-Негами [21]. 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 [20]. Анализ и подбор параметров проводился с помощью программного обеспечения Mathcad согласно формуле Гаврильяка-Негами для двух релаксационных процессов:

$$M = M_{\infty,2} + \frac{M_{0.1} - M_{\infty,1}}{(1 + (i\omega\tau_1)^{1-\lambda_1})^{\gamma_1}} + \frac{M_{0.2} - M_{\infty,2}}{(1 + (i\omega\tau_2)^{1-\lambda_2})^{\gamma_2}}, \qquad (2)$$

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.

Вычисленные значения времен релаксации для всех трех образцов подтверждают то предположение, что низкочастотный релаксационный процесс связан, скорее всего, с поляризацией Максвелла-Вагнера (таблица). Это характерно для керамических материалов, в которых структурными неоднородностями, накапливающими электрический заряд, являются границы зерен. Кроме того, для всех образцов время релаксации на низких частотах уменьшается как с ростом температуры, так и с увеличением концентрации примеси (в области температур выше 200 °C). Согласно формуле соединения $Na(Fe_{0.5}Bi_{0.5})_xNb_{1-x}O_{3-\delta}$, вследствие разности валентностей основного иона (Nb^{5+}) в позиции B и примесных ионов (Fe^{3+}, Bi^{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“ [18]. 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

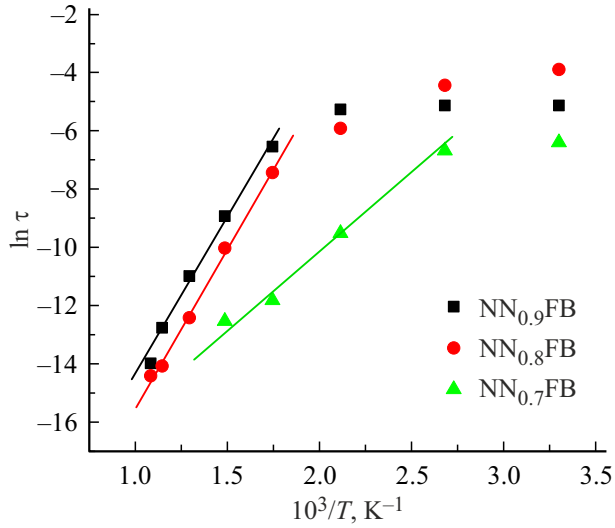

Рис. 3. Зависимость времени релаксации от температуры для низкочастотного релаксационного процесса в координатах Аррениуса $\ln\tau\,(1/T)$.

структуры керамических материалов приводит к накоплению носителей заряда на данных неоднородностях, что дает дополнительный вклад в поляризацию образца.

Как видно из рис. 2 и таблицы, параметры диэлектрического спектра образцов $NN_{0.9}FB$ и $NN_{0.8}FB$ имеют много общего. В частности, зависимость времени релаксации от температуры имеет несколько участков, близких друг к другу по характеристикам у обоих составов (рис. 3). Для экспоненциального участка в области температур выше 300 °C из уравнения Аррениуса для времени релаксации $\tau = \tau_0 \exp(-E_a/kT)$ определялась энергия активации E_a, которая составила примерно 0.95 eV для обоих составов. Это значение меньше ширины запрещенной зоны в ниобате натрия 3.4–3.75 eV [11,22], но оно может оказаться достаточным для перескока иона по вакантным позициям.

Иная картина наблюдается у состава $NN_{0.7}FB$: время релаксации низкочастотного релаксационного процесса на 1–2 порядка меньше, чем у $NN_{0.9}FB$ и $NN_{0.8}FB$, а скорость его уменьшения с ростом температуры — больше. Таким образом, при температурах выше 400°C данный процесс не наблюдается. Его энергия активации составляет 0.43 eV (рис. 3). Уменьшение значения E_a 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. Что подчеркивает разную природу носителей заряда, участвующих в данных процессах.

Согласно проведенным расчетам времени релаксации τ_2, высокочастотный релаксационный процесс во всех исследованных образцах обусловлен тепловой ионной поляризацией (таблица), что характерно для ионных кристаллов.

По результатам измерений были построены графики зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости от температуры. Как можно видеть на рис. 4, *a*, для образца $NN_{0.9}FB$ на графике $\varepsilon'(T)$ наблюдается максимум диэлектрической проницаемости на частоте 1 kHz при 200 °C, который при частоте выше 200 kHz смещается в сторону высоких температур (до 300 °C) с ростом частоты измерительного поля (рис. 5, *a*). При этом область фазового перехода — температурный диапазон, в котором наблюдается максимум $\varepsilon'(T)$ при разной частоте измерительного поля, увеличивается и составляет примерно 300 °C при 1 MHz, т.е. происходит размытие фазового перехода. При температуре 560 °C наблюдается второй размытый максимум $\varepsilon'(T)$. Стоит отметить, что на частотах ниже 150 Hz оба максимума 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.

Фазовые переходы чистого ниобата натрия, согласно литературным данным [1,23,24], наблюдаются при температурах 360, 430, 470, 520, 580 и 640 °C. Интересно отметить, что исследованные нами ранее образцы керамики ниобата натрия, легированные раздельно 10 mol.% висмута или железа, имеют максимумы на зависимости $\varepsilon'(T)$ при температурах 260 и 620 °C, соответственно [25]. Выше указанных температур выполняется закон Кюри-Вейсса, что свойственно сегнетоэлектрическим фазовым переходам. Тогда можно предположить, что легирование NN приводит к уменьшению температуры фазовых переходов по сравнению с нелегированной керамикой (для систем с Bi от 360 °C до 260 °C, для систем с Fe от 640 °C до 620 °C), и в зависимости от типа примеси меняется температура основного максимума (360 °C или 640 °C). В данном случае при легировании обеими примесями одновременно наблюдаются оба максимума, при этом температуры фазовых переходов смещаются к более низким температурам по сравнению с раздельно легированными составами [25] (низкотемпературный максимум смещается от 260 °C до 200 °C, а высокотемпературный — от 620 °C до 560 °C), а области низкотемпературного и высокотемпературного фазовых переходов увеличиваются в 6 и 3 раза, соответственно.

У образца $NN_{0.8}FB$ данные максимумы размываются настолько, что становятся неразличимыми. На частотах ниже 100 kHz наблюдается смещение фазового перехода к температурам ниже комнатной. Как и у предыдущего состава, на низких частотах любые максимумы отсутствуют.

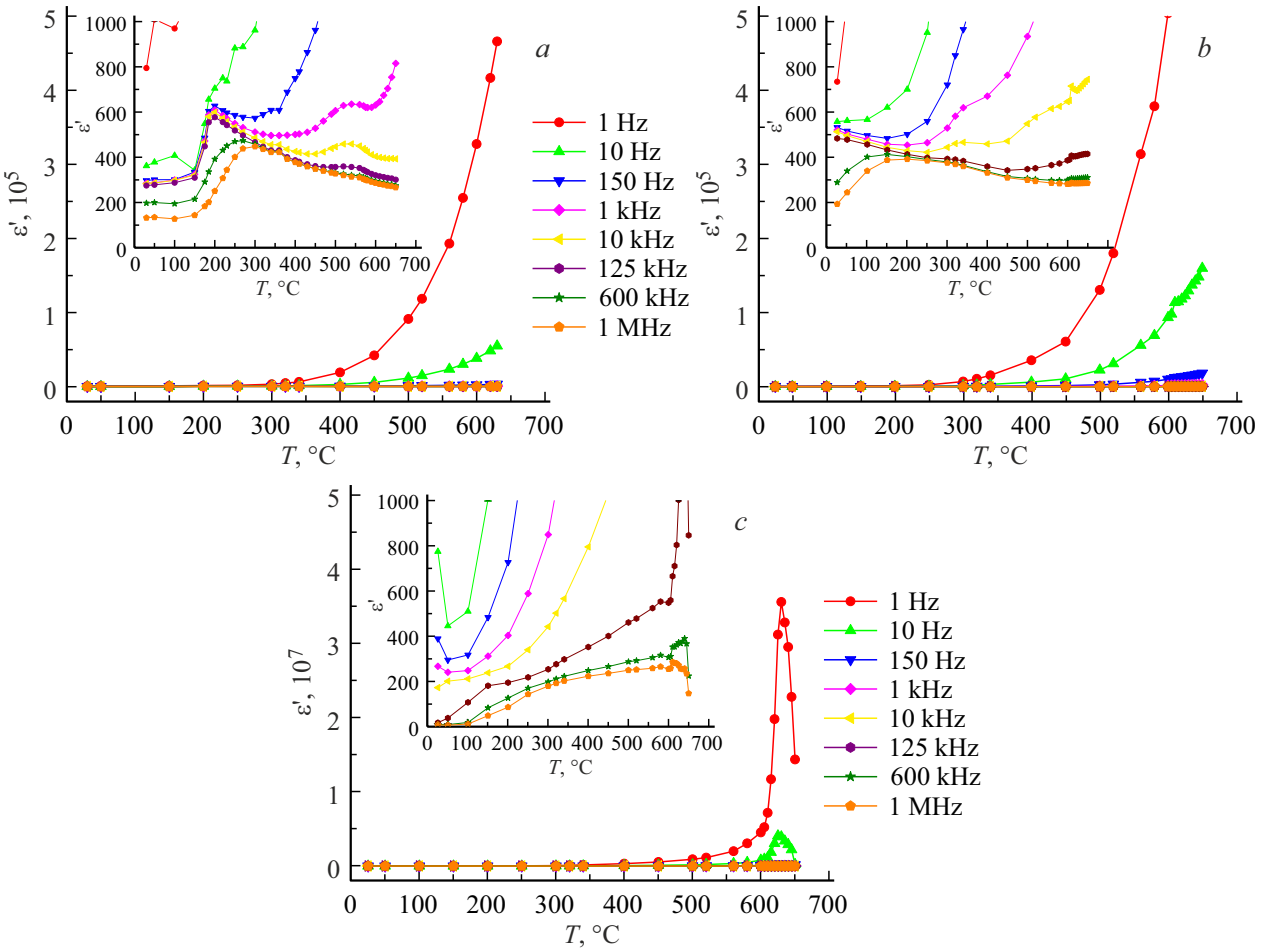

Рис. 4. Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости для образцов $NN_{0.9}FB$ (*a*), $NN_{0.8}FB$ (*b*), $NN_{0.7}FB$ (*c*).

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 [26,27]:

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T - T_m)^n}{C}, \tag{3}$$

где ε_m — максимальное значение диэлектрической проницаемости, T_m — температура максимума диэлектрической проницаемости, C — постоянная, а n представляет собой степень размытия фазового перехода. При $n = 1$ наблюдается неразмытый фазовый переход и выполнение закона Кюри-Вейсса сразу после прохождения температуры максимума диэлектрической проницаемости на зависимости $\varepsilon(T)$, а $n = 2$ соответствует релаксорному состоянию. В случае наличия релаксорных свойств максимум диэлектрической проницаемости смещается к более высоким температурам с ростом частоты поля по закону Фогеля-Фулчера [28]:

$$\nu_m = \nu_0 \exp\left(\frac{E_a}{T_m - T_F}\right), \tag{4}$$

где T_m — температура максимума диэлектрической проницаемости на частоте ν_m, E_a — энергия активации, T_F — температура Фогеля-Фулчера-Таммана (температура „замораживания“ диполей). Проведенный анализ основного низкотемпературного фазового перехода показал, что у исследуемых составов $NN_{0.9}FB$ и $NN_{0.8}FB$ значения показателя n, характеризующего степень размытия фазового перехода, лежат в интервале от 1 до 2 (рис. 5, *b*). Кроме того, связь частоты максимума и температуры максимума диэлектрической проницаемости описывается законом Аррениуса (5), а не выражением (4). Следовательно, данные составы являются материалами с размытым фазовым переходом, но не проявляют релаксорных свойств. Согласно формуле

$$\nu_m = \nu_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT_m}\right) \tag{5}$$

была определена энергия E_a процессов, приводящих к смещению с частотой положения ε_m на температурной зависимости $\varepsilon'(T)$. Как следует из рис. 5, *a*, энергия активации данного процесса уменьшается с увеличением концентрации примеси. Это объясняет увеличение

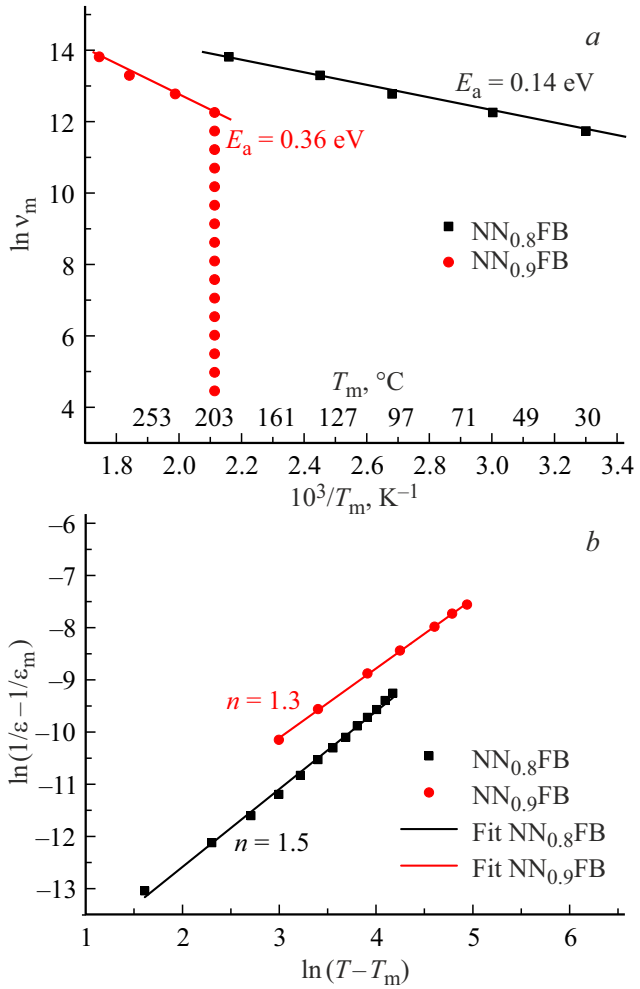

Рис. 5. (a) Зависимость частоты максимума диэлектрической проницаемости от температуры в координатах Аррениуса $\ln \nu_m(1/T)$; (b) графики зависимости $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ как функции от $\ln(T - T_m)$ на частоте 200 kHz для образцов $NN_{0.8}FB$ и $NN_{0.9}FB$.

области фазового перехода: у образца $NN_{0.9}FB$ она составляет 100 °C (от 200 до 300 °C), а у образца $NN_{0.8}FB$ — более 160 °C (от 30 и менее до 190 °C).

При увеличении концентрации примеси до 30 mol.% температурная зависимость диэлектрической проницаемости меняется. А именно, наблюдавшиеся в других составах максимумы отсутствуют, диэлектрическая проницаемость растет с увеличением температуры, и появляется максимум $\varepsilon'(T)$ при 625 °C. Данный максимум смещается в область высоких температур с ростом частоты, но уширение пика весьма незначительно. Обращает на себя внимание тот факт, что величина ε' у образца $NN_{0.7}FB$ в области низких температур и высоких частот на два порядка меньше, чем у остальных составов. Сравнение значений времен релаксации для высокочастотного процесса (таблица) образцов $NN_{0.7}FB$ и $NN_{0.8}FB$, $NN_{0.9}FB$ показывает, что в указанном частотном и температурном диапазонах у данного состава тепловая ионная поляризация начинает отставать от поля при меньших частотах, чем у остальных составов. При „выключении“ механизма поляризации (на частотах выше релаксационного максимума) он не дает вклада в поляризацию образца, что ведет к уменьшению диэлектрической проницаемости.

4. Заключение

Согласно проведенным исследованиям структуры и диэлектрических свойств керамики ниобата натрия, легированной Fe и Bi по позиции B, можно сделать вывод, что концентрация примесей изменяет форму и размер зерен керамики NN, не изменяя кристаллографической симметрии решетки. При концентрации примеси более 20 mol.% в образцах появляется незначительное количество неопознанной второй фазы. Во всех составах наблюдаются два релаксационных процесса: низкочастотный, обусловленный электропроводностью, и высокочастотный, связанный с тепловой ионной поляризацией. При увеличении температуры времена релаксации данных процессов уменьшаются. Картина фазовых переходов, определенных по максимумам температурной зависимости диэлектрической проницаемости, зависит от концентрации примеси. У образцов $NN_{0.9}FB$ и $NN_{0.8}FB$ на частотах выше 150 Hz наблюдаются два размытых фазовых перехода ($n = 1.3$ и 1.5, соответственно), температура которых уменьшается при увеличении концентрации примеси. Ниже 150 Hz за счет накопления на неоднородностях структуры зарядов, участвующих в проводимости, появляется дополнительный вклад в диэлектрическую проницаемость, маскирующий все экстремумы на зависимости $\varepsilon'(T)$.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания по научной деятельности № 0817-2023-0006 с использованием ресурсов НИЛ электронной микроскопии и магнитных материалов Центра коллективного пользования ФГБОУ ВО „Тверской государственный университет“.

Конфликт интересов

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] H.D. Megaw. Ferroelectrics **7**, *1*, 87 (1974).
[2] L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, E.S. Gagarina, I.P. Raevskii, E.A. Dul'kin, E.M. Kuznetsova, V.V. Akhnazarova. Crystallogr. Rep. **48**, *3*, 448 (2003).
[3] R.A. Shakhovoy, S.I. Raevskaya, L.A. Shakhovaya, D.V. Suzdalev, I.P. Raevski, Yu.I. Yuzyuk, A.F. Semenchev, M. El Marssi. J. Raman Spectrosc. **43**, 1141 (2012).
[4] L.E. Cross, B.J. Nicholson. Philos. Mag. **46**, *376*, 453 (1955).

[5] J.G. Wu, D.Q. Xiao, J.G. Zhu. Chem. Rev. **115**, *7*, 2559 (2015).
[6] Yu.I. Yuzyuk, P. Simon, E. Gagarina, L. Hennet, D. Thiaudière, V.I. Torgashev, S.I. Raevskaya, I.P. Raevskii, L.A. Reznitchenko, J.L. Sauvajol. J. Phys.: Condensed Matter **17**, *33*, 4977 (2005).
[7] J. Koruza, P. Groszewicz, H. Breitzke, G. Buntkowsky, T. Rojac, B. Malič. Acta Materialia **126**, 77 (2017).
[8] J. Koruza, J. Tellier, B. Malič, V. Bobnar, M. Kosec. J. Appl. Phys. **108**, 113509 (2010).
[9] Y. Fan, Z. Zhou, R. Liang, M. Zhou, X. Dong. J. European Cer. Soc. **39**, *15*, 4712 (2019).
[10] D. Kaneria, D. Yadav, U. Jamwal, S.K. Mittal, K.L. Yadav. J. Power Sources **613**, 234948 (2024).
[11] B.K. Yun, Y.K. Park, P.G. Kang, J.H. Jung, N. Lee, W. Jo, H. Shin, S. Yoon. Mat. Sci. and Engin. B **182**, 81 (2014).
[12] Tania, S. Chaudhary, S. Jindal. Interactions **245**, 143 (2024).
[13] L. Lu, L. Li, P. Ren, X. Che, G. Zhao. Ceram. Intern. **48**, 32073 (2022).
[14] E.V. Barabanova, A.I. Ivanova, O.V. Malyshkina, E.S. Tesnikova, M.S. Vahrushev. Ferroelectrics **559**, *1*, 22 (2020).
[15] P. Vlazan, M. Poienar, I. Malaescu, C.N. Marin, C. Casut, P. Sfirloaga Chem. Phys. **579**, 112203 (2024).
[16] P. Villars (Chief Editor), pauling file in: Inorganic Solid Phases, SpringerMaterials (online database), Springer, Heidelberg (2016).
[17] A.K. Jonscher. J. mater. Sci. **26**, 1618 (1991).
[18] 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 **50**, 259 (1992).
[19] N.G. McCrum, B.E. Read, and G. Williams. Anelastic and dielectric effects in polymeric solids. John Wiley and Sons Ltd., London. (1967). 617 p.
[20] A.K. Jonscher. Dielectric relaxation in solids. Chelsea Dielectrics Press., London. (1983). 380 p.
[21] S. Havriliak, S. Negami. J. Polym. sci. C. **14**, 99 (1966).
[22] P. Vlazan, S.F. Rus, M. Poienar, P. Sfirloaga. Mat. Sci. Semicon. Proc. **102**, 104602 (2019).
[23] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura. Nature **432**, 84 (2004).
[24] E.A. Wood. Acta Cryst. **4**, *4*, 353 (1951).
[25] Н.М. Оспельников. Е.В. Барабанова. Известия РАН. Серия физическая **87**, *4*, 546 (2023).
[26] K. Uchino, S. Nomura. Ferroelectrics **44**, *1*, 55 (1982).
[27] H. Du, W. Zhou, F. Luo. et al. J. Appl. Phys. **105**, 12 (2009).
[28] L.S. Garca-Coln, L.F. del Castillo, P. Goldstein. Phys. Rev. B **41**, 4785 (1990).

Редактор К.В. Емцев