

05,07

Микроструктура, кристаллическая структура, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства твердых растворов $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$)

© С.В. Зубков¹, И.А. Паринов², А.В. Назаренко³, Ю.В. Прус^{4,5}

¹ Научно-исследовательский институт физики, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

² Институт математики, механики и компьютерных наук им. И.И. Воровича, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

³ Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, Россия

⁴ Всероссийский научно-исследовательский институт по проблемам гражданской обороны и чрезвычайных ситуаций МЧС России, Москва, Россия

⁵ Академия государственной противопожарной службы МЧС России, Москва, Россия

E-mail: svzubkov61@mail.ru

Поступила в Редакцию 8 июля 2025 г.

В окончательной редакции 28 июля 2025 г.

Принята к публикации 31 июля 2025 г.

Методом высокотемпературной твердофазной реакции синтезирован новый ряд твердых растворов семейства фаз Аутивиллиуса-Смоленского $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$). Рентгеноструктурный анализ показал, что все синтезированные соединения являются однофазными и имеют структуру семейства фаз Аутивиллиуса-Смоленского (АСФ) с параметрами, близкими к орторомбической элементарной ячейке, соответствующей пространственной группе $A2_1am$. Для синтезированного соединения измерены температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ и тангенса угла потерь $\tan \sigma$ на различных частотах, а также пьезомодуль d_{33} ; исследованы микроструктура и петли гистерезиса.

Ключевые слова: фазы Аутивиллиуса-Смоленского, $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$, температура Кюри T_C , микроструктура, диэлектрическая проницаемость $\varepsilon/\varepsilon_0$.

DOI: 10.61011/FTT.2025.08.61321.179-25

1. Введение

В 1949 г. при изучении системы $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ В. Аутивиллиус установил образование оксида $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ со структурой типа перовскита [1]. Спустя десять лет группа Г. Смоленского [2] открыла сегнетоэлектрические свойства в $\text{Bi}_2\text{PbNb}_2\text{O}_9$, относящегося к этому семейству соединений, после чего начался интенсивный этап исследования данных соединений. В 1961, 1962 гг. Е.С. Суббарао получил около десяти новых соединений, почти все они оказались сегнетоэлектриками [3,4]. В связи с этим, по праву, эти соединения можно назвать Аутивиллиуса-Смоленского фазами (АСФ) [5].

В настоящее время синтезированы сотни АСФ. Они образуют большое семейство висмутсодержащих слоистых соединений типа перовскита, химический состав которых описывается общей формулой $\text{Bi}_2A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+3}$. Кристаллическая структура АСФ включает чередующиеся слои $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$, разделенные m перовскитоподобными слоями $[A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$, где A — позиции занятые ионами большого радиуса: Na^+ [6], K^+ [7], Ca^{2+} [8], Sr^{2+} [9], Ba^{2+} [10], Pb^{2+} [11], Y^{3+} [12,13], Bi^{3+} , Ln^{3+} (La [14], Nd [15], Sm [16], Gd [17], Ce [18], Tb [19], Dy [20], Ho [21], Er [22], Eu [23]) и Ac , Th , Pr

(актиниды), которые демонстрируют додекаэдрическую координацию. B -позиции внутри кислородных октаэдров заняты высокозаряженными ($\geq 3+$) катионами малого радиуса: Fe , Cr , Mn , Co , [24–26], а также Cu^{2+} [27], Mg^{2+} [28], Ti^{4+} , W^{6+} [29], Nb^{5+} [30], Ta^{5+} [31].

Значение m определяется числом слоев перовскита $[A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$, расположенных между флюоритоподобными слоями $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ вдоль псевдотетрагональной оси c [32], и может быть целым или полуцелым [33] числом в диапазоне $m = 1–5$. Замещения атомов в позициях A и B существенно влияют на электрические свойства АСФ. Имеют место большие изменения диэлектрической проницаемости и электропроводности; кроме того, температура Кюри T_C также может изменяться в широких пределах. Таким образом, изучение катионзамещенных соединений АСФ имеет большое значение при разработке материалов различного технического назначения.

Изучение микроструктуры и электрических свойств соединений семейства АСФ $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) обусловлено сообщением о высоком пьезомодуле $d_{33} \leq 20 \text{ pC/N}$, низких диэлектрических потерях [34–38] и его пре-восходных свойствах отсутствия усталости [39–44], что

делает это соединение основой для создания новых пьезоматериалов.

Замена в узлах Sr ионами Ca в керамике SBN привела к увеличению T_C , что важно для высокотемпературных резонаторных приложений [45,46]. Однако замена Bi^{3+} в слоях Bi_2O_2 некоторыми редкоземельными ионами, такими как La^{3+} или Pr^{3+} , приводит к сдвигу T_C в сторону более низких температур [47–49]. Было обнаружено, что поведение керамики SBN, легированной неодимом, приводит к переходу от обычного сегнетоэлектрика к сегнетоэлектрику релаксорного типа из-за введения ионов Nd^{3+} в слои Bi_2O_2 [50,51]. В [52] сообщалось, что керамика $\text{SrBi}_{1.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_9$ продемонстрировала релаксорное поведение дисперсии частоты. Замена Bi^{3+} ионов на Nd^{3+} привела к смещению температуры Кюри T_C в сторону более низких температур, уменьшению остаточной поляризации и уменьшению коэрцитивного поля.

В данной работе изучено влияние замещения ионов Bi^{3+} ионами Nd^{3+} на кристаллическую и микроструктуру, диэлектрические, сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства синтезированных соединений АСФ $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$).

Представленное исследование продолжает серию работ по изучению кристаллической структуры, микроструктуры, температуры Кюри T_C , диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств различных соединений семейства АСФ при допировании ионами неодима [53–56].

2. Эксперимент

Поликристаллический ряд АСФ $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$) был синтезирован твердофазной реакцией соответствующих оксидов Bi_2O_3 , SrCO_3 , Nd_2O_3 , Nb_2O_5 . Все исходные соединения были марки ЧДА. После взвешивания по стехиометрическому составу и тщательного измельчения исходных оксидов с добавлением этилового спирта прессованные образцы прокаливали при температуре 860–870 °C в течение 4 h. Обжиг образцов проводился в лабораторной муфельной печи на воздухе. Затем образец дробили, многократно измельчали и прессовали в таблетки диаметром 9 mm и толщиной 1.0–1.5 mm с последующим финальным синтезом при температуре 1140 °C (2 h).

Рентгенограмма регистрировалась на дифрактометре Rigaku Ultima IV с Cu-рентгеновской трубкой. Излучение $\text{Cu K}\alpha_1, \alpha_2$ было выделено из общего спектра с помощью Ni-фильтра. Рентгенограмму измеряли в диапазоне углов 2θ от 10° до 60° с шагом сканирования 0.02° и экспозицией (время регистрации интенсивности) 4 s на точку. Анализ профиля рентгенограммы, определение положения линий, их индексация (hkl) и уточнение параметров элементарной ячейки проводились с помощью программы PCW 2.4 [57].

Для измерения диэлектрической проницаемости и электропроводности на плоские поверхности исследуемых образцов наносились электроды с использованием Ag-пасты, отожженной при температуре 720 °C

(20 min.). Температурные и частотные зависимости диэлектрических характеристик измерялись с помощью измерителя имmittанса E7-20 в диапазоне частот от 100 kHz до 1 MHz и в интервале температур от комнатной до 500 °C.

Для измерения пьезомодуля d_{33} образец подвергался поляризации в масляной бане при 150 °C при напряжении 45–65 kV/cm в течение 30 min.

Петли гистерезиса $P-E$ были исследованы с помощью схемы Сойера–Таузрана стенда для изучения пьезоматериалов в сильных электрических полях „Петля“ [58]. Измерения проводили при комнатной температуре с максимальным напряжением ~ 5 kV, помещая образец в масло. Значение пьезомодуля, исследуемых соединений, находили из соотношения с известным значением пьезомодуля эталонного образца кварца X-реза.

Снимки микроструктуры поверхностей получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 40 (Германия) в ЦКП ЮНЦ РАН. Исследование проводилось на поперечных сколах изготовленной керамики без предварительной механической обработки. Дополнительный проводящий слой также не применялся. Изображения получены в режиме высокого ускоряющего напряжения (ЕНТ = 20 kV), зондовый ток составлял $I_{\text{probe}} = 25$ pA, а рабочее расстояние $WD = 7.5–8$ mm.

3. Результаты и их обсуждение

Порошковые рентгенограммы всех исследованных твердых растворов $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$) соответствуют однофазным АСФ с $m = 2$ и не содержат дополнительных рефлексов. Эти соединения изоструктурны известному перовскитоподобному оксиду АСФSBN. Все пики были проиндексированы на основе орторомбических ячеек, связанных с пространственной группой $A2_1am$, которая соответствует файлу JCPDS под номером № 49-0617 (№ 36 в программе PCW 2.4). На рис. 1, a представлены экспериментальные порошковые рентгенограммы исследуемых соединений $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$). Пик (115) на рентгенограмме рис. 1, a показывает самую высокую интенсивность в плоскости (11(2m + 1)). Этот типичный дифракционный пик соответствует слоистой структуре SBN [59].

Видно, что степень ориентации $00l$ керамики остается постоянной и не зависит от концентрации Nd^{3+} , что характерно при спекании в течение короткого ($t < 25$ h) времени. На рис. 1, b видно, что пик (115) незначительно смещается в сторону большего угла при увеличении x от 0.0 до 0.3.

3.1. Микроструктура

Микроструктура исследованных участков керамики $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$) при концентрациях x до 0.2 идентична (рис. 2); присутствуют хаотично,

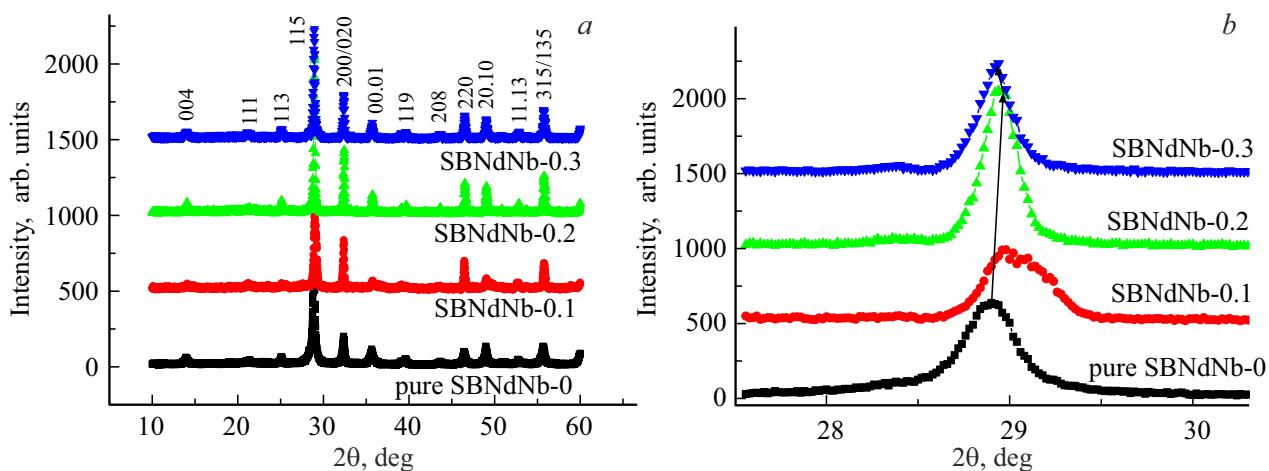


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы керамики $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$) в диапазоне $2\theta, 10^\circ–60^\circ$.

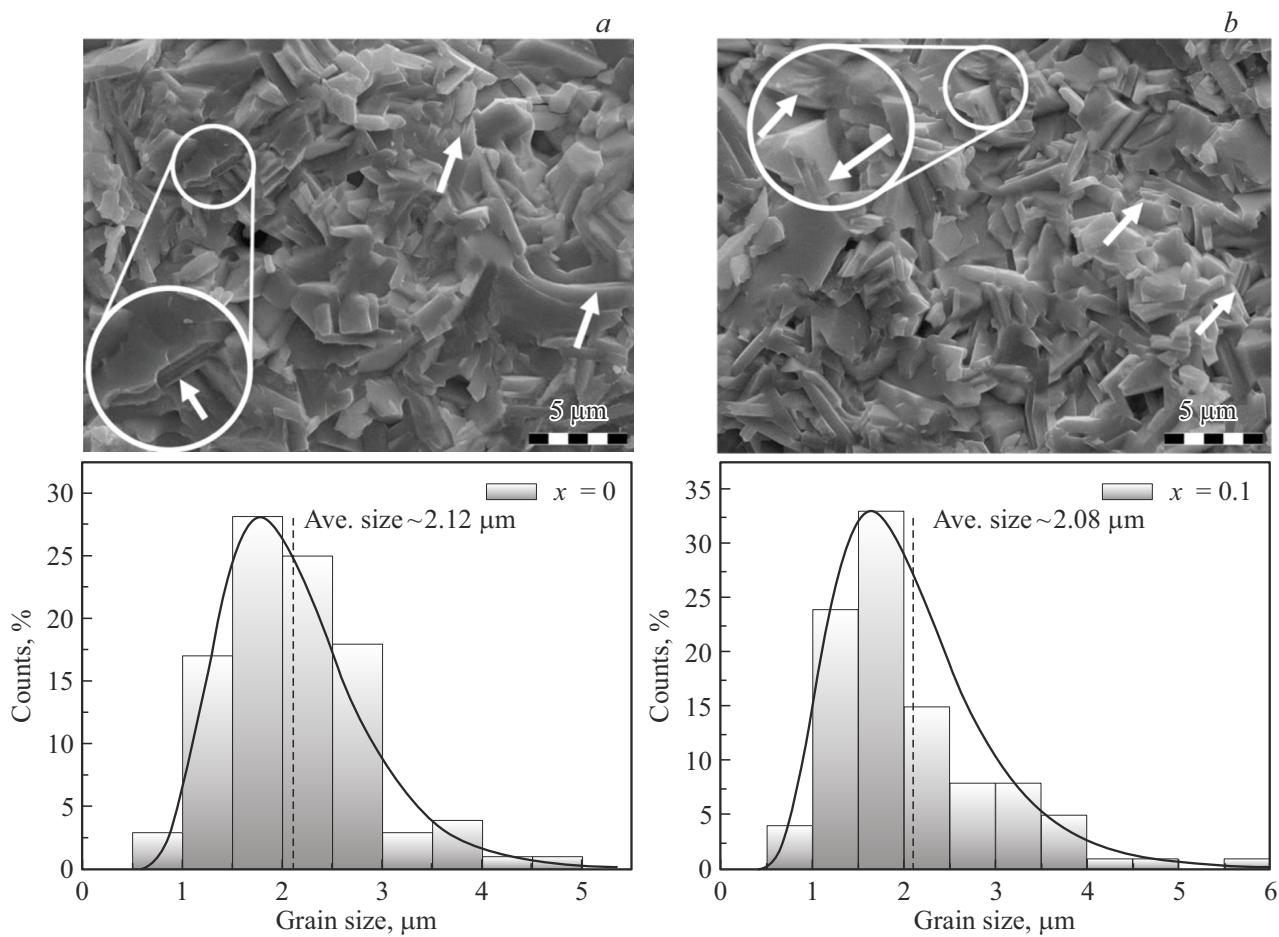


Рис. 2. Микроструктуры и распределение размеров зерен при $x = 0.0$ (a) и $x = 0.1$ (b).

но плотно расположенные кристаллиты, размеры которых варьируются от $\sim 0.8 \mu\text{m}$ до $\sim 5.0 \mu\text{m}$. В основном зерна имеют однородную внутреннюю структуру, но в некоторых областях, где они расположены под углом к плоскости спайности, наблюдаются неоднородности,

представляющие собой стопку слоев субмикронной толщины (рис. 2, выделенные области и стрелки). Несмотря на то, что при $x = 0.1$ распределение размеров немного шире и менее однородно, чем при $x = 0.0$, их формы аппроксимируются практически идентичными логнормаль-

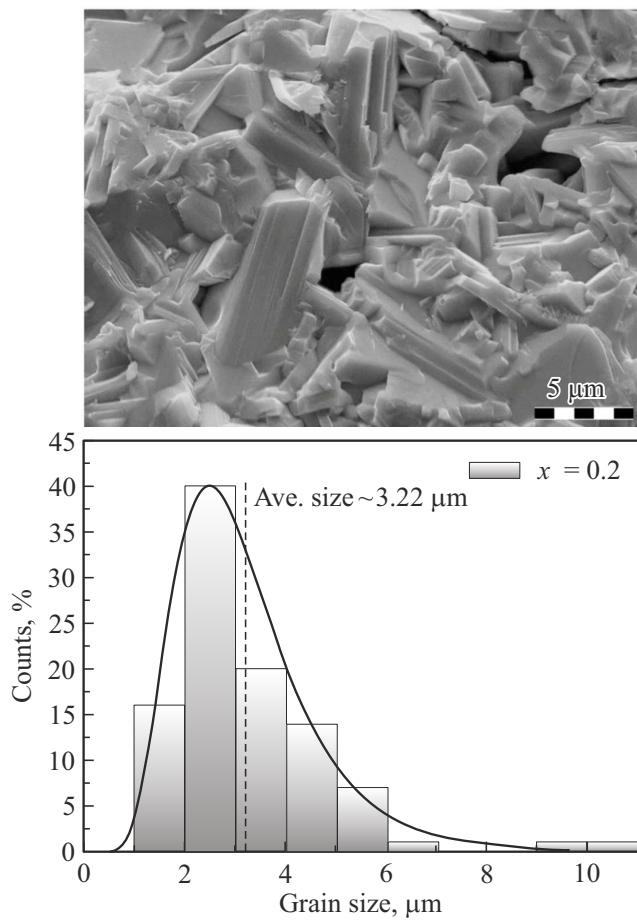


Рис. 3. Микроструктура и распределение размеров зерен при $x = 0.2$.

ными кривыми и 90 % размеров зерен лежат в диапазоне от $1.0 \mu\text{m}$ до $3.0\text{--}3.5 \mu\text{m}$, при почти одинаковом среднем значении размера около $2.1 \mu\text{m}$.

При $x = 0.2$ структура керамики становится менее плотной с образованием трещин и пор, частично технологического и диффузионного характера (рис. 2). Зерна также срастаются хаотично, а их внутренняя структура становится в основном неоднородной (почти везде заметна слоистая структура). При этом зерна выглядят значительно крупнее и толще. Их максимальный размер достигает $\sim 11 \mu\text{m}$, а средний рост составляет около 34 %, в отличие от зерен в образцах с концентрациями $x = 0.0\text{--}0.1$.

Анализ распределения размеров кристаллитов при $x = 0.2$ также показывает логнормальное поведение, которое менее однородно и имеет „более тяжелый хвост“, чем при $x = 0.0\text{--}0.1$. Здесь 90 % размеров находятся в более широком диапазоне $1\text{--}5 \mu\text{m}$. Средний размер зерна составляет около $3.2 \mu\text{m}$.

Микроструктурный анализ показал, что скол керамики проходил преимущественно по зернам, а сама керамика имела высокую плотность. Зерна в основном плоские, неправильной формы и с достаточно четко выраженным

ми границами. Это свидетельствует об анизотропном росте кристаллитов, характерном для семейства АСФ. Локализованные поры могут иметь как технологическую, так и диффузионную природу, которая, по-видимому, меняется с ростом концентрации. Также с ростом концентрации средний размер зерен увеличивается от $\sim 2.1 \mu\text{m}$ до $\sim 3.2 \mu\text{m}$, что может влиять на физико-механические свойства материалов.

3.2. Кристаллическая решетка

По данным рентгеновской дифракции были определены параметры элементарной ячейки (постоянные решетки a_0 , b_0 , c_0 и объем V), которые приведены в табл. 1.

Также в табл. 1 приведены параметры орторомбической δb_0 и тетрагональной $\delta c'$ деформации; средний тетрагональный период a_t , средняя толщина одного перовскитоподобного слоя c' ; $c' = 3c_0/(8 + 6m)$, $a_t = (a_0 + b_0)/(2\sqrt{2})$ — среднее значение тетрагонального периода; a_0 , b_0 , c_0 — периоды решетки; $\delta c' = (c' - a_t)/a_t$ — отклонение ячейки от кубической формы, то есть удлинение или сокращение кубической формы; $\delta b_0 = (b_0 - a_0)/a_0$ — орторомбическая деформация [60,61]. Полученные параметры элементарной ячейки исследованного образца $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$: $a = 5.55 \text{ \AA}$, $b = 5.48 \text{ \AA}$, $c = 25.261 \text{ \AA}$ [62].

Толеранс фактор t был введен В.М. Гольдшмидтом [63], как геометрический критерий, определяющий степень устойчивости и искажения кристаллической структуры:

$$t = (R_A + R_O) / [\sqrt{2}(R_B + R_O)], \quad (1)$$

где R_A и R_B — радиусы катионов в положениях A и B , соответственно; R_O — ионный радиус кислорода. Значения толеранс-фактора t для исследуемого образца приведены в табл. 2. В настоящей работе толеранс-фактор рассчитывался с учетом таблицы ионных радиусов Р.Д. Шеннона [64] для соответствующих координационных чисел (КЧ) (O^{2-} (КЧ = 6), $R_{\text{O}}^{2-} = 1.40 \text{ \AA}$; Nb^{5+} (КЧ = 12), $R_{\text{Nb}^{5+}} = 0.64 \text{ \AA}$. Шенон не привел ионный радиус Bi^{3+} для координации с КЧ = 12. Поэтому его значение определялось из ионного радиуса с КЧ = 8 ($R_{\text{Bi}^{3+}} = 1.17 \text{ \AA}$), умноженного на коэффициент аппроксимации 1.179, тогда для Bi^{3+} (КЧ = 12) $R_{\text{Bi}^{3+}} = 1.38 \text{ \AA}$.

3.3. Диэлектрические свойства

На рис. 4 представлены зависимости относительной диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_0 и тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ от температуры для АСФ $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$) при значениях частоты от 100 kHz до 1 MHz для керамик, спеченных при температурах 1140 °C.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки a_0 , b_0 , c_0 , V , a_t — параметр тетрагонального периода, c' — высота октаэдра по оси c , $\delta c'$ — отклонение от кубической формы, δb_0 — ромбическое искажение

Compounds	a_0 , Å	b_0 , Å	c_0 , Å	V , Å ³	c' , Å	a_t , %	$\delta c'$, %	δb_0 , %
SrBi ₂ Nb ₂ O ₉	551	5.5	25.16	762.474	3.774	3.893	-3.08	-0.20
SrBi _{1.9} Nd _{0.1} Nb ₂ O ₉	5.539	5.518	25.161	769.025	3.7742	3.909	-3.40	-0.37
SrBi _{1.8} Nd _{0.2} Nb ₂ O ₉	5.542	5.515	25.355	774.935	3.80	3.909	-2.80	-0.48
SrBi _{1.7} Nd _{0.3} Nb ₂ O ₉	5.538	5.512	25.308	772.538	3.796	3.906	-2.80	-0.47

Таблица 2. Толеранс фактор t -factor, температура Кюри T_C , относительная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon/\varepsilon_0$ и тангенс потерь $\operatorname{tg} \delta$, измеренные на частоте 100 kHz, пьезомодуль d_{33} .

№	Compounds	t -factor	T , °C	$\varepsilon/\varepsilon_0$	$\operatorname{tg} \delta$	d_{33} , pC/H
1	SrBi ₂ Nb ₂ O ₉	0.971	421	646	0.4	7.6
2	SrBi _{1.9} Nd _{0.1} Nb ₂ O ₉	0.969	375	386	0.15	7.0
3	SrBi _{1.8} Nd _{0.2} Nb ₂ O ₉	0.968	318	275	0.022	7.8
4	SrBi _{1.7} Nd _{0.3} Nb ₂ O ₉	0.966	235	204	0.012	5.1

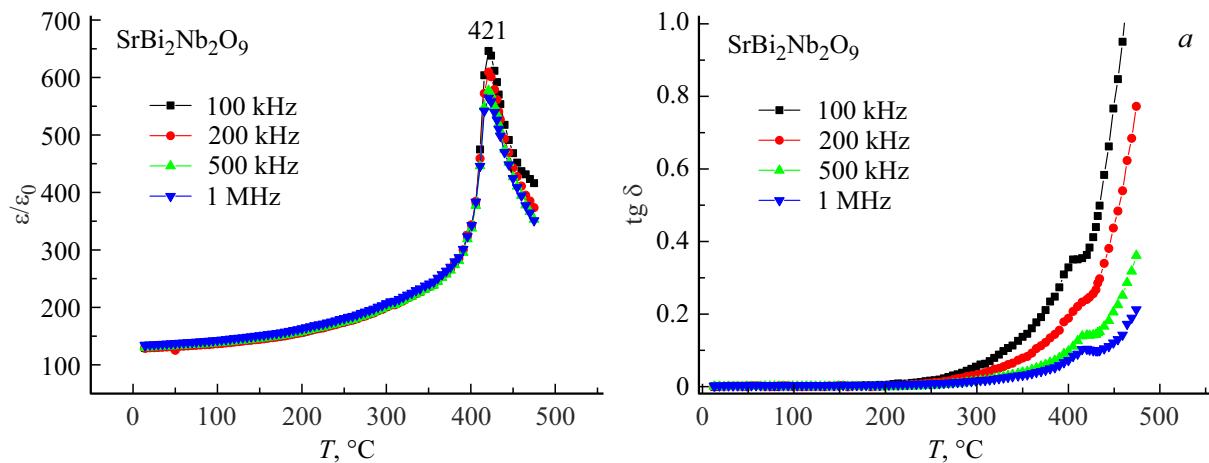


Рис. 4. Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ (а, б) и $\operatorname{tg} \delta$ для $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}-x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$).

Максимум диэлектрической проницаемости, соответствующий фазовому переходу „сегнетоэлектрик–параметрик“ (TC), отчетливо наблюдается для ряда твердых растворов $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.0, 0.1$) на частотах от 100 kHz до 1 MHz. Для этого ряда можно также наблюдать соответствие минимума $\operatorname{tg} \delta$ в области температуры Кюри T_C . Для ряда $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.2, 0.3$) наблюдается размытый максимум $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$, температуру максимума которого можно отнести к температуре фазового перехода T_C . Для $\operatorname{tg} \delta$ у $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ в интервале $x = 0.2–0.3$ не наблюдается привычной зависимости температуры Кюри T_C и минимума значения $\operatorname{tg} \delta$ (см. рис 4). Кроме того, наблю-

дается смещение минимума $\operatorname{tg} \delta$ в сторону больших значений в интервале $x = 0.0–0.3$ от температуры фазового перехода, то может быть более наглядным признаком релаксорных свойств $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.2, 0.3$) по сравнению со смещением $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ в сторону больших значений температуры с ростом частоты (рис. 4, а). Релаксорные свойства для $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ в интервале $x = 0.2–0.3$ связаны с тем, что ионы неодима замещают ионы висмута не в перовскитоподобных слоях, а в флюоритоподобных висмут-кислородных $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ слоях.

С ростом концентрации ионов Nd^{3+} в ряде синтезированных соединений $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$) наблюдается уменьшение значения тангенса угla

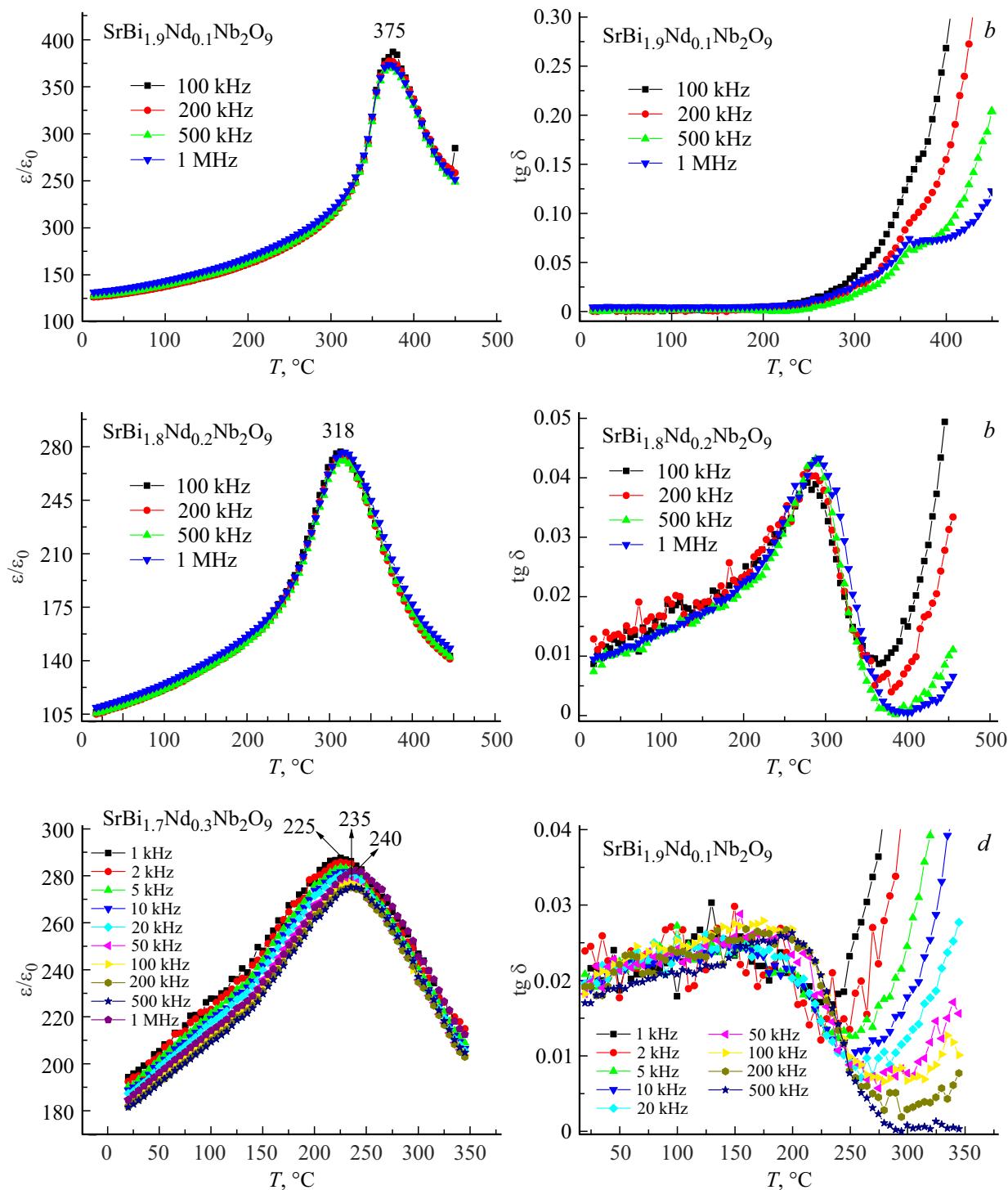


Рис. 4 (продолжение).

диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ почти в 30 раз (см. табл. 2) для $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.3$) по сравнению с нелегированым SBN. Легирование состава $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$) ионами Nd^{3+} приводит к уменьшению тангенса угла диэлектрических потерь, что свидетельствует об уменьшении концентрации кислородных вакансий.

На рис. 5 показано изменение температуры фазового перехода T_C при увеличении концентрации $\text{Nd}^{3+}(x)$. Температура Кюри T_C уменьшается практически линейно с увеличением допанта Nd. Возможной причиной этого может быть уменьшение искажения октаэдра NbO_6 для керамики $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$). Ион Bi^{3+} , находящийся в перовскитоподобном слое, имеет

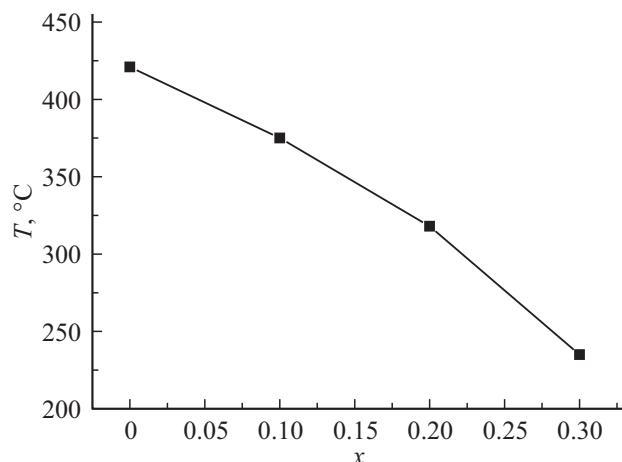


Рис. 5. Зависимость температуры Кюри T_c от концентрации Nd^{3+} .

одну неподеленную пару электронов $6s^2$ [65]. Кроме того, некоторые исследования указали, что для АСФ флюоритоподобные слои Bi_2O_2 и перовскитоподобные слои находятся под напряжением растяжения и сжатия [66,67] и, соответственно, при замене на ион меньшего радиуса перовскитоподобные слои будут испытывать

меньшие силы напряжения, что приведет к уменьшению искажения кислородного октаэдра.

Кроме того, неподеленные пары электронов имеют тенденцию занимать больше места, чем электроны связывающей пары, согласно теории отталкивания электронных пар валентной оболочки. Таким образом, степень искажения октаэдров NbO_6 уменьшится, когда Bi^{3+} заменяются на Nd^{3+} , у которых нет неподеленных пар электронов.

Этим можно объяснить уменьшение температуры фазового перехода с одновременным уменьшением объема кристаллической ячейки V , \AA^3 (таблица 1).

3.4. Сегнетоэлектрические свойства

На рисунке 6 представлена зависимость $P(E)$ для ряда соединений $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$). Полученные петли гистерезиса $P-E$ не досыпают насыщения и имеют вытянутую форму. Как можно видеть, при частичной замене Bi на Nd , остаточная поляризованность P_r и коэрцитивная сила E_f практически не изменились для $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($0.0, 0.1, 0.2$) по сравнению с SBN. Для $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.3$) остаточная поляризованность P_r стала больше в 2.5 по сравнению с SBN.

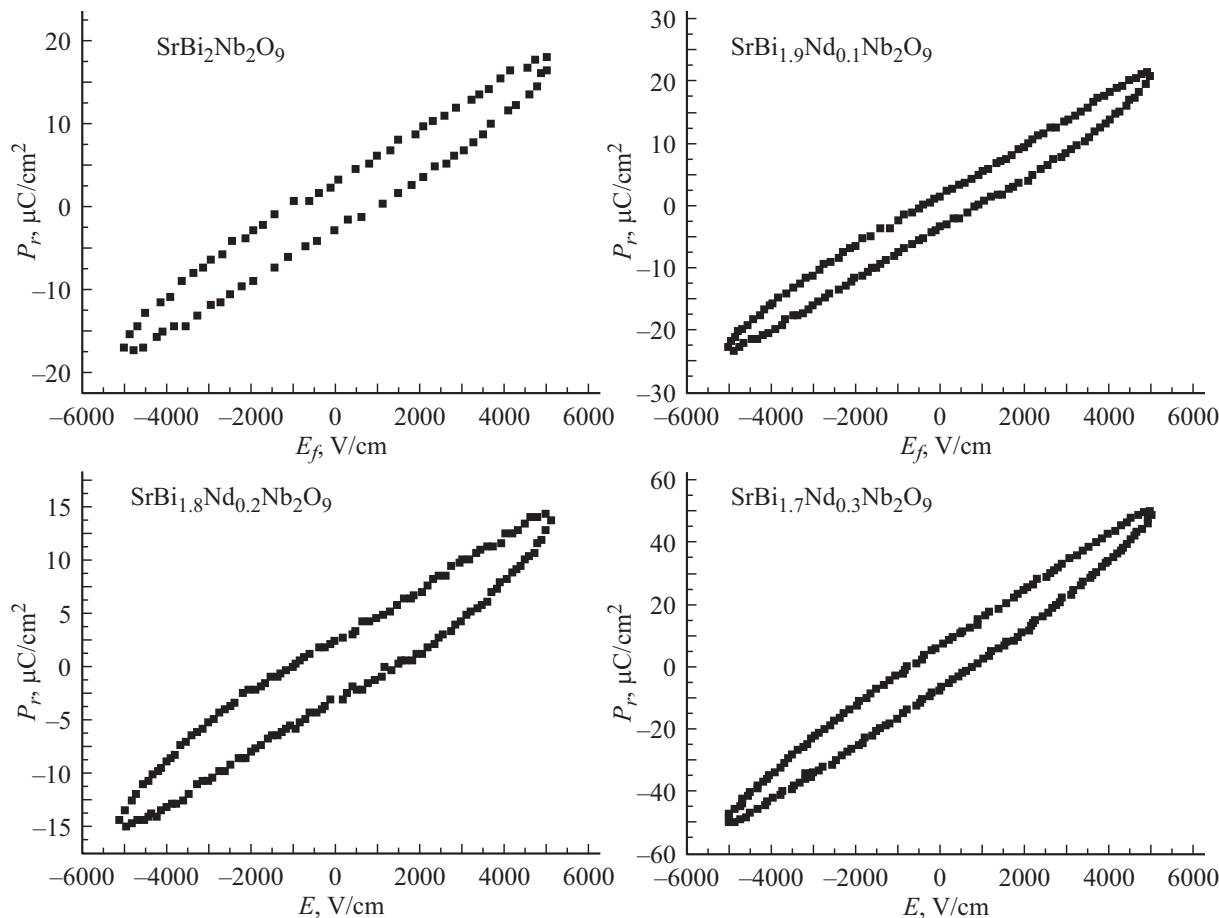


Рис. 6. Петли гистерезиса $P-E$ для образцов $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$).

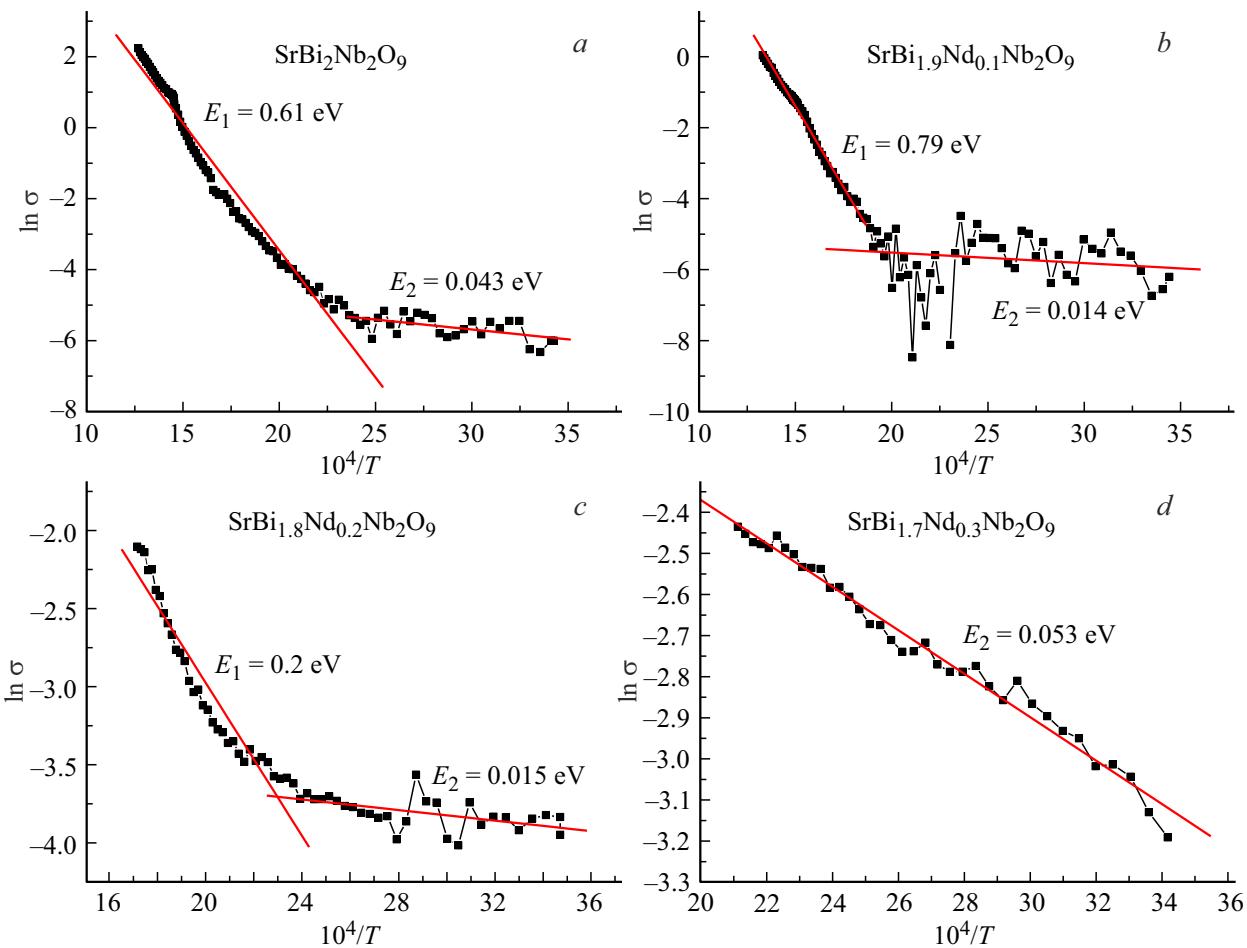


Рис. 7. Зависимость $\ln \sigma$ от $10^4/T$ для $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$) на частоте 100 kHz.

3.5. Энергия активации

Энергия активации E_a определялась из уравнения Аррениуса:

$$\sigma = (A/T) \exp [-E_a/(kT)] \quad (2)$$

где σ — электропроводность, k — постоянная Больцмана, A — постоянная, E_a — энергия активации. Типичная зависимость $\ln \sigma$ (σ -проводимость) от $10^4/T$ (на частоте 100 kHz), которая использовалась для определения энергии активации E_a , показана на рис. 7 для АСФ $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. Соединения $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.0, 0.1$) имеют две области температур, в которых энергия активации E_a существенно различается по значению. В области низких температур электропроводность определяется, преимущественно, примесными дефектами с очень низкими энергиями активации порядка одной сотой электрон-вольта. Энергия активации собственной проводимости $E_1 \sim 0.6-0.8 \text{ eV}$. Для соединений $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.2, 0.3$) (рис. 7, b, c) таких значений активации нет, так как температуры фазового перехода $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.2, 0.3$) лежат в области температур примесной проводимости (см. рис. 5).

4. Выводы

В данной работе были выполнены исследования электрофизических свойств первоскитоподобных оксидов АСФ для твердых растворов $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$).

Керамика была изготовлена традиционным методом твердофазной реакции. Рентгенограммы проиндексированы как орторомбические $A2_1am$ для всех твердых растворов АСФ.

Легирование Nd^{3+} для состава $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.2, 0.3$) уменьшило тангенс угла диэлектрических потерь в 30 раз по сравнению с нелегированным SBN.

Пьезомодуль соединения $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.2$) выше, чем у SBN, что связано с уменьшением кислородных вакансий.

Минимальная температура Кюри $T_C = 235^\circ\text{C}$ для синтезированного ряда была получена для соединения $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.3$).

Легирование Nd^{3+} снижало температуру Кюри T_C с ростом x . С ростом концентрации Nd^{3+} усиливалась релаксорные свойства $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$).

Для синтезированного ряда соединений $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2$) остаточная поляризованность P_r и коэрцитивная сила E_f оставались практически неизменными. При этом, для соединения $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.3$) остаточная поляризованность P_r увеличилась почти в 2.5 раза по сравнению с нелегированным соединением SBN при практически неизменной коэрцитивной силы E_f .

Благодарности

Анализ микроструктуры выполнен с использованием оборудования Центра коллективного пользования ЮНЦ РАН (№ 501994) в рамках государственного задания ЮНЦ РАН (№ FMRE-2025-0051).

Финансирование работы

ИАП благодарит за финансирование в рамках научного проекта № FENW-2023-0012 Государственного задания в области научной деятельности.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] B. Aurivillius. *Arkiv. Kemi.* **1**, 54, 463–80 (1949).
- [2] G.A. Smolensky, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya. *Soviet Physics Solid State*, **3**, 651–655 (1961).
- [3] E.C. Subbarao. *J. Am. Ceram. Soc.* **45**, 166–169 (1962).
- [4] E.C. Subbarao. *J. Chem. Phys.* **34**, 695–696 (1961).
- [5] I.A. Parinov, S.V. Zubkov. *J. Adv. Dielectr.* **13**, 2340007 (2023).
- [6] C. Long, C. Qi, W. Yun, W. He, Y. Li, H. Fan. *J. Mater. Chem.* **3**, 8852–8864 (2015).
- [7] W.S. Woo, S.S. Won, C.W. Ahn, S.A. Chae, A. Ullah, W. Kim. *J. Appl. Phys.* **115**, 034107 (2014).
- [8] T. Li, X.L. Li, Z.H. Zhao, H.M. Ji, Y. Dai. *J. Integr. Ferroelectr.* **162**, 1–7 (2015).
- [9] S.V. Zubkov, I.A. Parinov, A.V. Nazarenko, Y.A. Kuprina. *Springer Proceedings in Materials*. **20**, 163–174 (2023).
- [10] S. Dubey, O. Subohi, R. Kurchanic. *Appl. Phys. A* **124**, 461 (2018).
- [11] S.V. Zubkov. *Journal of Advanced Dielectrics* **11**, 2160016 (2021).
- [12] S.V. Zubkov, V.G. Vlasenko. *Phys. Solid State* **59**, 2303–2307 (2017).
- [13] Y. Li, C.J. Lu, J. Su, C. Zhang, S.F. Zhao, X.X. Wang, D.J. Zhang, H.M. Yin. *J. Alloys Compd.* **687**, 707–711 (2016).
- [14] J. Su, Y.Z. Long, Q. Li, C. Lu, K. Liang, J. Li, L. Luo, L. Sun, X. Lu, J. Zhu. *J. Alloys Compd.* **747**, 1002–1007 (2018).
- [15] D.L. Zhang, L. Feng, W.C. Huang, W. Zhao, X. Li. *J. Appl. Phys.* **120**, 154105 (2016).
- [16] F. Rehman, L. Wang, H.B. Jin, P. Ahmad, Y. Zhao, J.B. Li. *Journal of Alloys and Compounds* **709**, 686–691 (2017).
- [17] V. Koval, I. Skorvanek, G. Viola, M. Zhang, C. Jia, H. Yan. *J. Phys. Chem. C* **122**, 27, 15733–15743 (2018).
- [18] P.Y. Fang, L. Peng, Z.Z. Xi, W. Long, X. Li. *J. Mater. Sci. Eng. B* **186**, 21–25 (2014).
- [19] A. Faraz, J. Ricote, R. Jimenez, T. Maity, M. Schmidt, N. Deepak, S. Roy, M.E. Pemble, L. Keeney. *J. Appl. Phys.* **123**, 124101 (2018).
- [20] Y.D. Qiu, S.F. Zhao, Z.P. Wang. *Mater. Lett.* **170**, 89–92 (2016).
- [21] Y.L. Bai, J.Y. Chen, S.F. Zhao. *RSC Adv.* **6**, 41385–41391 (2016).
- [22] D.F. Peng, H. Zou, C.N. Xu, X.S. Wang, X. Yao, J. Lin, T.T. Sun. *AIP Adv.* **2**, 042187 (2012).
- [23] Z. Zhu, X.N. Li, W. Gu, J.L. Wang, H.L. Huang, R.R. Peng, X.F. Zhai, Z. P. Fu, Y.L. Lu. *J. Alloys Compd.* **686**, 306–311 (2016).
- [24] Y. Li, M.Y. Bian, N.N. Zhang, W. Bai, J. Yang, Y. Zhang, X. Chu. *Tang. J. Ceram. Int.* **45**, 8634–8639 (2019).
- [25] H. Sun, T. Yao, X. Xie, Y. Lu, Y. Wang, Z. Xu, J. Han, Chen, X.B. Ni. *J. Colloid. Interf. Sci.* **534**, 499–508 (2019).
- [26] Y.H. Shu, Q.Q. Ma, L. Cao, Z. Ding, X. Chen, F. Yang. *J. Alloys Compd.* **773**, 934–939 (2019).
- [27] H.Y. Zhao, H. Wang, Z.X. Cheng, Q.M. Fu, H. Tao, Z.B. Ma, T.T. Jia, H. Kimura, H.D. Li. *Ceram. Int.* **44**, 13226–13231 (2018).
- [28] Y. Huang, L. Mi, J. Qin, S. Bi, H.J. Seo. *J. Am. Ceram. Soc.* **102**, 3555–3566 (2019).
- [29] X.Z. Zuo, J. Yang, B. Yuan, D.P. Song, X.W. Tang, K.J. Zhang, X.B. Zhu, W.H. Song, J.M. Dai, Y.P. Sun. *J. Appl. Phys.* **117**, 114101 (2015).
- [30] F. Rehman, L. Wang, H.B. Jin, A. Bukhtiar, R.B. Zhang, Y.J. Zhao, J.B. Li. *J. Am. Ceram. Soc.* **100**, 602–611 (2017).
- [31] H. Zou, L. Jun, X.S. Wang, D.F. Peng, Y.X. Li, X. Yao. *Opt. Mater. Exp.* **4**, 1545–1554 (2014).
- [32] C.A.-Pazde Araujo, J.D. Cuchiaro, L.D. McMillan, M.C. Scott, J.F. Scott. *Nature London* **374**, 627 (1995).
- [33] T. Kikuchi. *J. Alloys Compd.* **48**, 319 (1976).
- [34] Rajveer Singh, Vandna Luthra, R.S. Rawat, R.P. Tandon. *Ceramics International* **141**, 4468–4478 (2015).
- [35] Ismunandar, J.K. Brendan. *J. Mater. Chem.* 541–544 (2006).
- [36] B.J. Kalaiselvi, R. Sridarane, Ramaswamy Murugana. *Materials Science and Engineering* **127**, 224–227 (2006).
- [37] P. Banerjee, A. Franco. *J. Materials Chemistry and Physics* **225**, 213–218 (2019).
- [38] Y. Wu, M.J. Forbess, S. Seraji, S.J. Limmer, T.P. Chou, C. Nguyen, G. Cao. *J. Appl. Phys.* **90**, 5296–5302 (2001).
- [39] T. Wei, C.Z. Zhaonad, Q.J. Zhou, Z.P. Li, Y.Q. Wang, L.S. Zhang. *Opt. Mater.* **36**, 7, 1209–1212 (2014).
- [40] Maya Verma, Tanwar Amit, K. Mater. Chem. Phys. **209**, 159–164 (2018).
- [41] Vaibhav Shrivastava. *Ceram. Int.* **42**, 8, 10122–10126 (2016).
- [42] M. Nagata, D.P. Vijay, X. Zhang, S.B. Desu. *Phys. Status Solidi A*, **157**, 75–82 (1996).
- [43] P. Banerjee, A. Franco. *J. Phys. Status Solidi* **214**, 10, 1700067 (2017).
- [44] Y. Shimakawa, Y. Kubo, Y. Tauchi, T. Kamiyama, H. Asano, F. Izumi. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2749–51 (2000).
- [45] S.M. Huang, Y.C. Li, C.D. Feng, M. Gu, X.L. Liu. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 29332008 (2016).
- [46] Y. Wu, M.J. Forbess, S. Seraji, S.J. Limmer, T.P. Chou, C. Nguyen, G. Cao. *J. Appl. Phys.* **90**, 5296 (2001).
- [47] P. Fang, H. Fan, J. Li, F. Liang. *J. Appl. Phys.* **107**, 064104 (2010).

- [48] S.M. Huang, C.D. Feng, L.D. Chen, X.W. Wen. Solid State Commun. **133**, 375 (2005).
- [49] M. Verma, K. Sreenivas, V. Gupta. J. Appl. Phys. **105**, 024511 (2009).
- [50] L. Sun, C.D. Feng, L.D. Chen, S.M. Huang. J. Appl. Phys. **101**, 084102 (2007).
- [51] A. Speghini, M. Bettinelli, U. Caldiño, M.O. Ramírez, D. Jaque, L.E. Bausá, J.G. Solé. J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 4930 (2006).
- [52] Mohamed Afqir, Amina Tachafine, Didier Fasquelle, Mohamed Elaatmani, Jean Claude Carru, Abdelouahad Zegzouti, Mohamed Daoud. Applied Physics A. **124**, 83 (2018).
- [53] С.В. Зубков, И.А. Паринов, А.В. Назаренко, А.В. Павленко. ФТТ **65**, 8, 1297–1306 (2023).
- [54] С.В. Зубков, И.А. Паринов, А.В. Назаренко, Ю.А. Куприна. ФТТ **64**, 10, 1475–1482 (2022).
- [55] S.V. Zubkov, Y.A. Kuprina, I.A. Parinov. Electronics **11**, 2 (2022).
- [56] S.V. Zubkov. Journal of Advanced Dielectrics **11**, 5, 2160018 (2021).
- [57] W. Kraus, G. Nolze. Powder Cell for Windows, Version2.3. Fed. Inst. Mater. Res. Test., Berlin (1999).
- [58] С.Н. Галий, М.Б. Копелевич, В.А. Хренкин. Стенд для исследования характеристик пьезоматериалов в сильных электрических полях „Петля“, Инженерный вестник Дона **3**, (2010).
- [59] X.F. Du, I.W. Chen. J. Am. Ceram. Soc. **81**, 3253–9 (1998).
- [60] V.A. Isupov. Ferroelectrics **189**, 211 (1996).
- [61] В.А. Исупов. Неорган. Материалы **421**, 353 (2006).
- [62] Rajveer Singh, Vandna Luthra, R.S. Rawat, R.P. Tandon. Ceramics International **141**, 4468–4478 (2015).
- [63] V.M. Goldschmidt. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, J. Dybwad, Oslo, 1923 (1927).
- [64] R.D. Shannon. Acta Crystallogr. A **32**, 751 (1976).
- [65] B.J. Kennedy, B.A. Hunter. Chem. Mater. **13**, 4612 (2001).
- [66] Y. Shimakawa, Y. Kubo. Appl. Phys. Lett. **74**, 290 (1999).
- [67] N.C. Hyatt, J.A. Hriljac, T.P. Comyn. Mater. Res. Bull. **38**, 837 (2003).

Редактор Т.Н. Василевская