

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. Зубков<sup>1</sup>, И.А. Паринов<sup>2</sup>, А.В. Назаренко<sup>3</sup>, Ю.В. Прус<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт физики, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

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

<sup>3</sup> Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, Россия

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

<sup>5</sup> 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 Ауривиллиуса-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 Ауривиллиуса-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 Ауривиллиуса-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. Ауривиллиус 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 Ауривиллиуса-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 заняты ионами большого радиуса:  $\text{Na}^+$  [6],  $\text{K}^+$  [7],  $\text{Ca}^{2+}$  [8],  $\text{Sr}^{2+}$  [9],  $\text{Ba}^{2+}$  [10],  $\text{Pb}^{2+}$  [11],  $\text{Y}^{3+}$  [12,13],  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{La}$  [14],  $\text{Nd}$  [15],  $\text{Sm}$  [16],  $\text{Gd}$  [17],  $\text{Ce}$  [18],  $\text{Tb}$  [19],  $\text{Dy}$  [20],  $\text{Ho}$  [21],  $\text{Er}$  [22],  $\text{Eu}$  [23]) и  $\text{As}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{Pr}$

(актиниды), которые демонстрируют додекаэдрическую координацию.  $B$ -позиции внутри кислородных октаэдров заняты высокозаряженными ( $\geq 3+$ ) катионами малого радиуса:  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Co}$ , [24–26], а также  $\text{Cu}^{2+}$  [27],  $\text{Mg}^{2+}$  [28],  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{W}^{6+}$  [29],  $\text{Nb}^{5+}$  [30],  $\text{Ta}^{5+}$  [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  $m = 1\text{--}5$ . 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  $d_{33} \leq 20$  пС/Н, низких диэлектрических потерях [34–38] и его превосходных 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  $\text{Bi}^{3+}$  в слоях  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  некоторыми редкоземельными ионами, такими как  $\text{La}^{3+}$  или  $\text{Pr}^{3+}$ , 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  $\text{Nd}^{3+}$  в слои  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [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  $\text{Bi}^{3+}$  ионов на  $\text{Nd}^{3+}$  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  $\text{Bi}^{3+}$  ионами  $\text{Nd}^{3+}$  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  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . 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 °С в течение 4h. 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 °С (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  $2\theta$  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 °С

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

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

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

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 (ЭНТ = 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 АСФСBN. 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, а 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, а 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  $\text{Nd}^{3+}$ , что характерно при спекании в течение короткого ( $t < 25$  h) времени. На рис. 1, б 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,

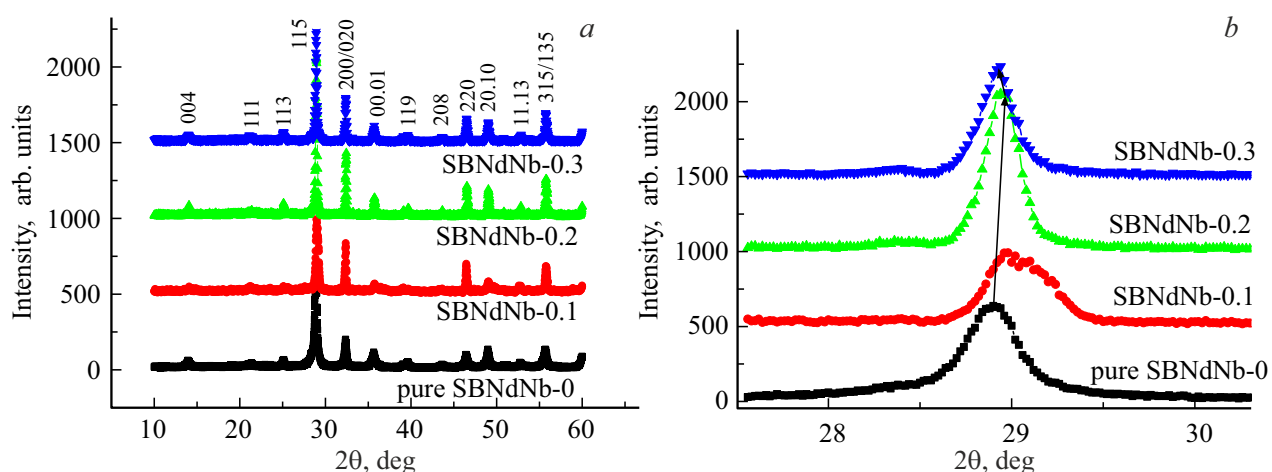


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы керамики  $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) в диапазоне  $2\theta$ ,  $10^\circ$ – $60^\circ$ .

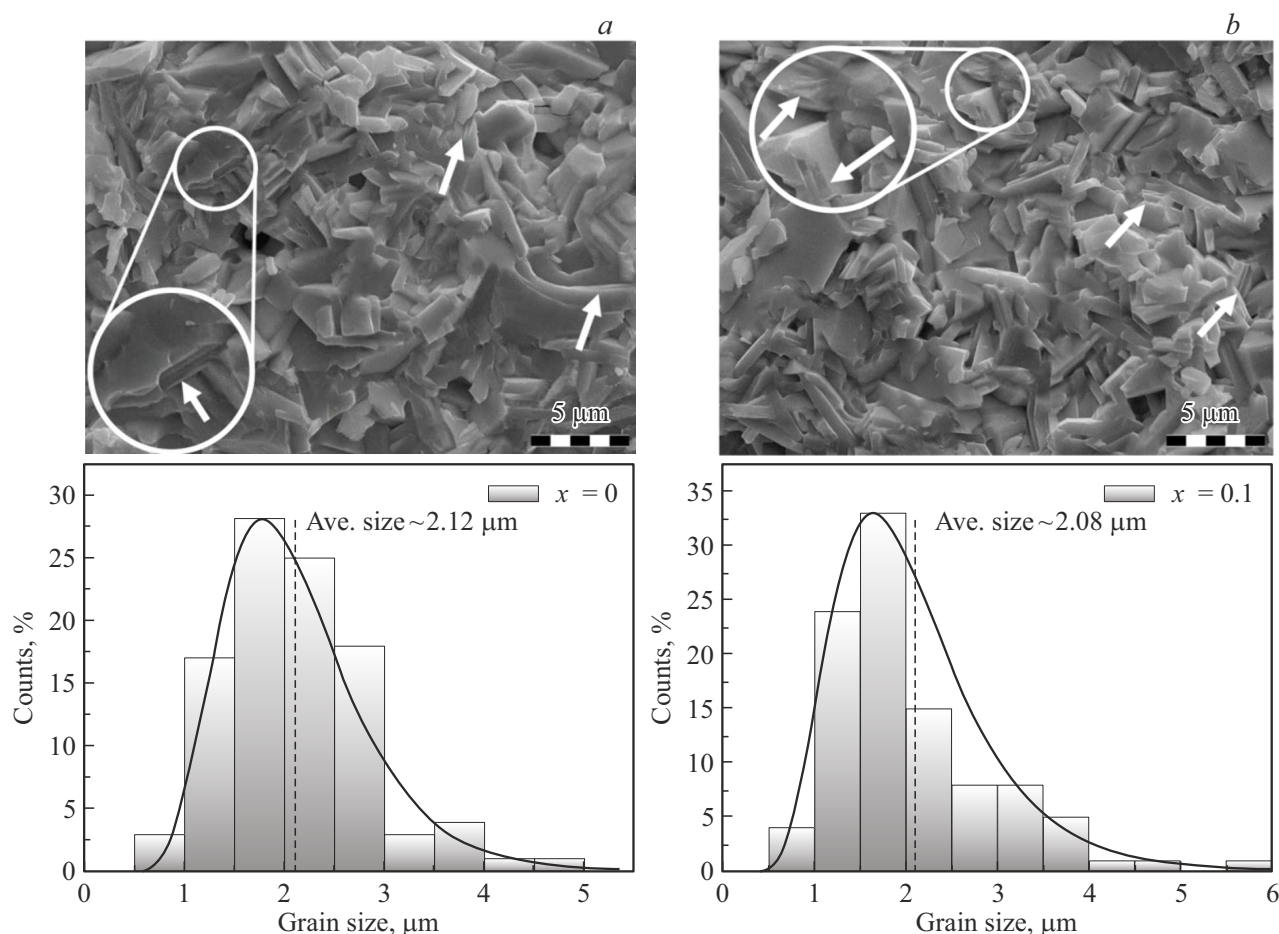
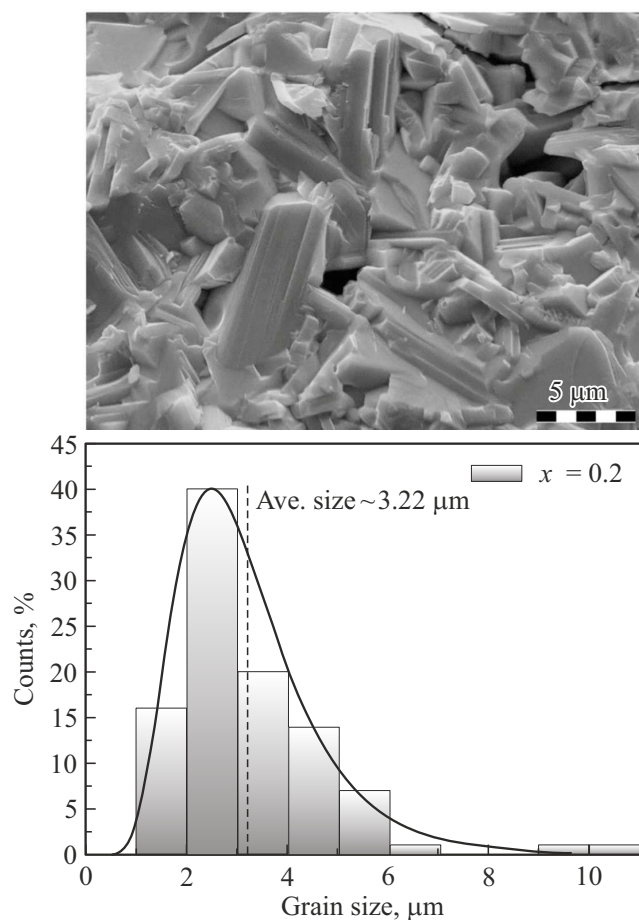


Рис. 2. Микроструктуры и распределение размеров зерен при  $x = 0.0$  (a) и  $x = 0.1$  (b).

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 срastaются 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 керамик проходил преимущественно по зернам, а сама керамика имела высокую плотность. Зерна в основном плоские, неправильной формы и с достаточно четко выраженными

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  $\delta b_0$  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 А и В, соответственно;  $R_O$  — ионный радиус кислорода. Значения толеранс-фактора  $t$  для исследуемого образца приведен в табл. 2. В настоящей работе толеранс-фактор рассчитывался с учетом таблицы ионных радиусов Р.Д. Шеннона [64] для соответствующих координационных чисел (КЧ) ( $\text{O}^{2-}$  (КЧ = 6),  $R_{\text{O}^{2-}} = 1.40\ \text{\AA}$ ;  $\text{Nb}^{5+}$  (КЧ = 12),  $R_{\text{Nb}^{5+}} = 0.64\ \text{\AA}$ . Шеннон не привел ионный радиус  $\text{Bi}^{3+}$  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  $\text{Bi}^{3+}$  (КЧ = 12)  $R_{\text{Bi}^{3+}} = 1.38\ \text{\AA}$ .

### 3.3. Диэлектрические свойства

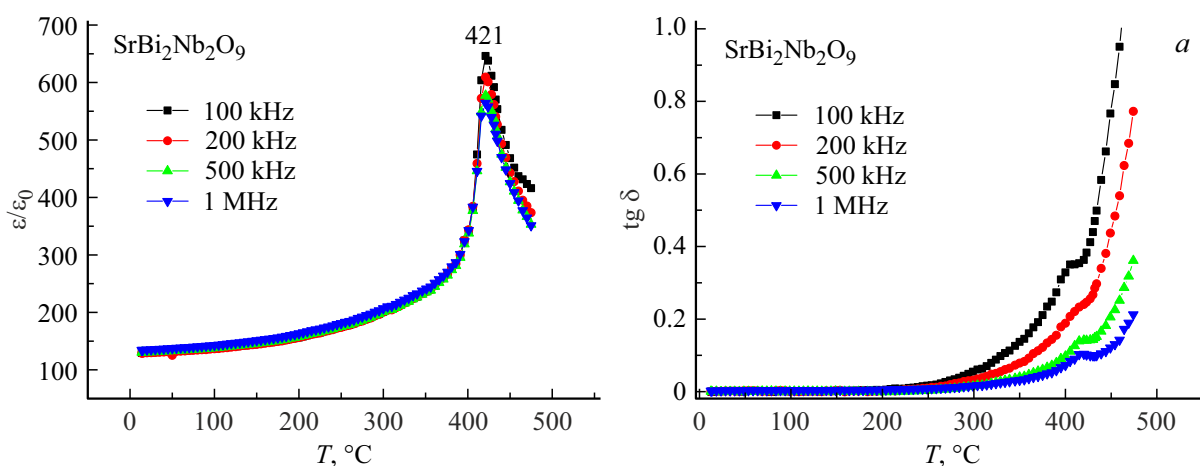
На рис. 4 представлены зависимости относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon/\epsilon_0$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  от температуры для АСФ  $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) при значениях частоты от 100 kHz до 1 MHz для керамик, спеченных при температурах  $1140^\circ\text{C}$ .

**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,  $\delta b_0$  — ромбическое искажение

Compounds	$a_0$ , Å	$b_0$ , Å	$c_0$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$c'$ , Å	$a_t$ , %	$\delta c'$ , %	$\delta b_0$ , %
SrBi <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	551	5.5	25.16	762.474	3.774	3.893	−3.08	−0.20
SrBi <sub>1.9</sub> Nd <sub>0.1</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	5.539	5.518	25.161	769.025	3.7742	3.909	−3.40	−0.37
SrBi <sub>1.8</sub> Nd <sub>0.2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	5.542	5.515	25.355	774.935	3.80	3.909	−2.80	−0.48
SrBi <sub>1.7</sub> Nd <sub>0.3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	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  $\tan \delta$ , измеренные на частоте 100 kHz, пьезомодуль  $d_{33}$ .

N <sup>o</sup>	Compounds	$t$ -factor	$T$ , °C	$\varepsilon/\varepsilon_0$	$\tan \delta$	$d_{33}$ , pC/H
1	SrBi <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	0.971	421	646	0.4	7.6
2	SrBi <sub>1.9</sub> Nd <sub>0.1</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	0.969	375	386	0.15	7.0
3	SrBi <sub>1.8</sub> Nd <sub>0.2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	0.968	318	275	0.022	7.8
4	SrBi <sub>1.7</sub> Nd <sub>0.3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	0.966	235	204	0.012	5.1

**Рис. 4.** Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$  (a, b) и  $\tan \delta$  для SrBi<sub>2-x</sub>Nd<sub>x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ ).

Максимум диэлектрической проницаемости, соответствующий фазовому переходу „сегнетоэлектрик–параэлектрик“ ( $T_C$ ), отчетливо наблюдается для ряда твердых растворов SrBi<sub>2-x</sub>Nd<sub>x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ( $x = 0.0, 0.1$ ) на частотах от 100 kHz до 1 MHz. Для этого ряда можно также наблюдать соответствие минимума  $\tan \delta$  в области температуры Кюри  $T_C$ . Для ряда SrBi<sub>2-x</sub>Nd<sub>x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ( $x = 0.2, 0.3$ ) наблюдается размытый максимум  $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ , температуру максимума которого можно отнести к температуре фазового перехода  $T_C$ . Для  $\tan \delta$  у SrBi<sub>2-x</sub>Nd<sub>x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> в интервале  $x = 0.2-0.3$  не наблюдается привычной зависимости температуры Кюри  $T_C$  и минимума значения  $\tan \delta$  (см. рис 4). Кроме того, наблю-

дается смещение минимума  $\tan \delta$  в сторону больших значений в интервале  $x = 0.0-0.3$  от температуры фазового перехода, то может быть более наглядным признаком релаксорных свойств SrBi<sub>2-x</sub>Nd<sub>x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ( $x = 0.2, 0.3$ ) по сравнению со смещением  $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$  в сторону больших значений температуры с ростом частоты (рис. 4, a). Релаксорные свойства для SrBi<sub>2-x</sub>Nd<sub>x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 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 (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> слоях.

С ростом концентрации ионов Nd<sup>3+</sup> в ряде синтезированных соединений SrBi<sub>2-x</sub>Nd<sub>x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) наблюдается уменьшение значения тангенса угла

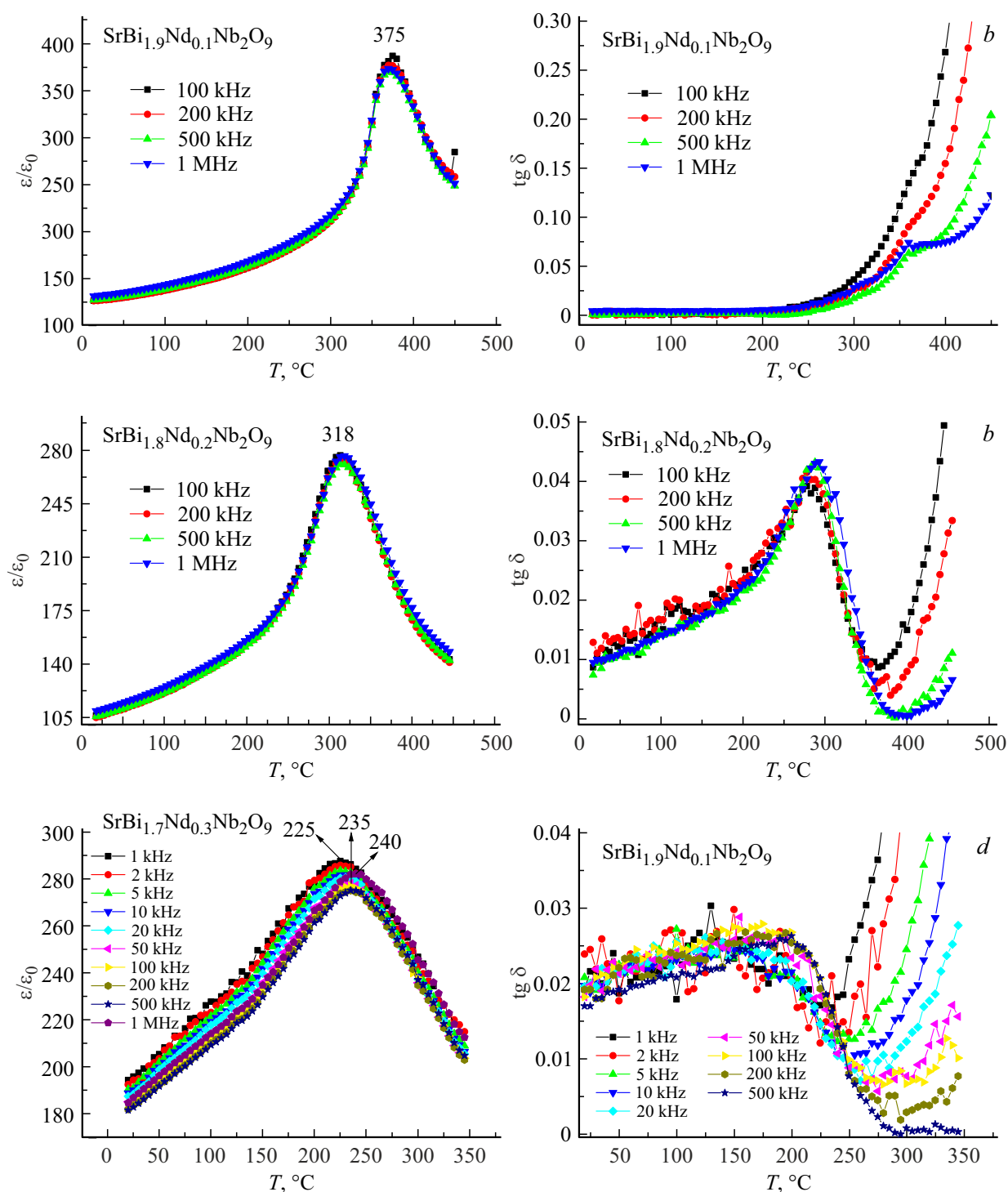
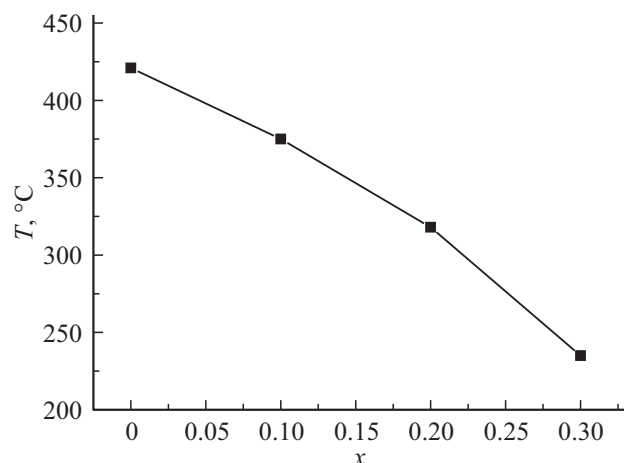


Рис. 4 (продолжение).

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 нелегированным 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  $\text{Nd}^{3+}$  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  $\text{NbO}_6$  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  $\text{Bi}^{3+}$ , находящийся в перовскитоподобном слое, имеет





**Рис. 5.** Зависимость температуры Кюри  $T_C$  от концентрации  $\text{Nd}^{3+}$ .

одну неподеленную пару электронов  $6s^2$  [65]. Кроме того, некоторые исследования указали, что для АСФ флюоритоподобные слои  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  и перовскитоподобные слои находятся под напряжением растяжения и сжатия [66,67] и, соответственно, при замене на ион меньшего радиуса перовскитоподобные слои будут испытывать

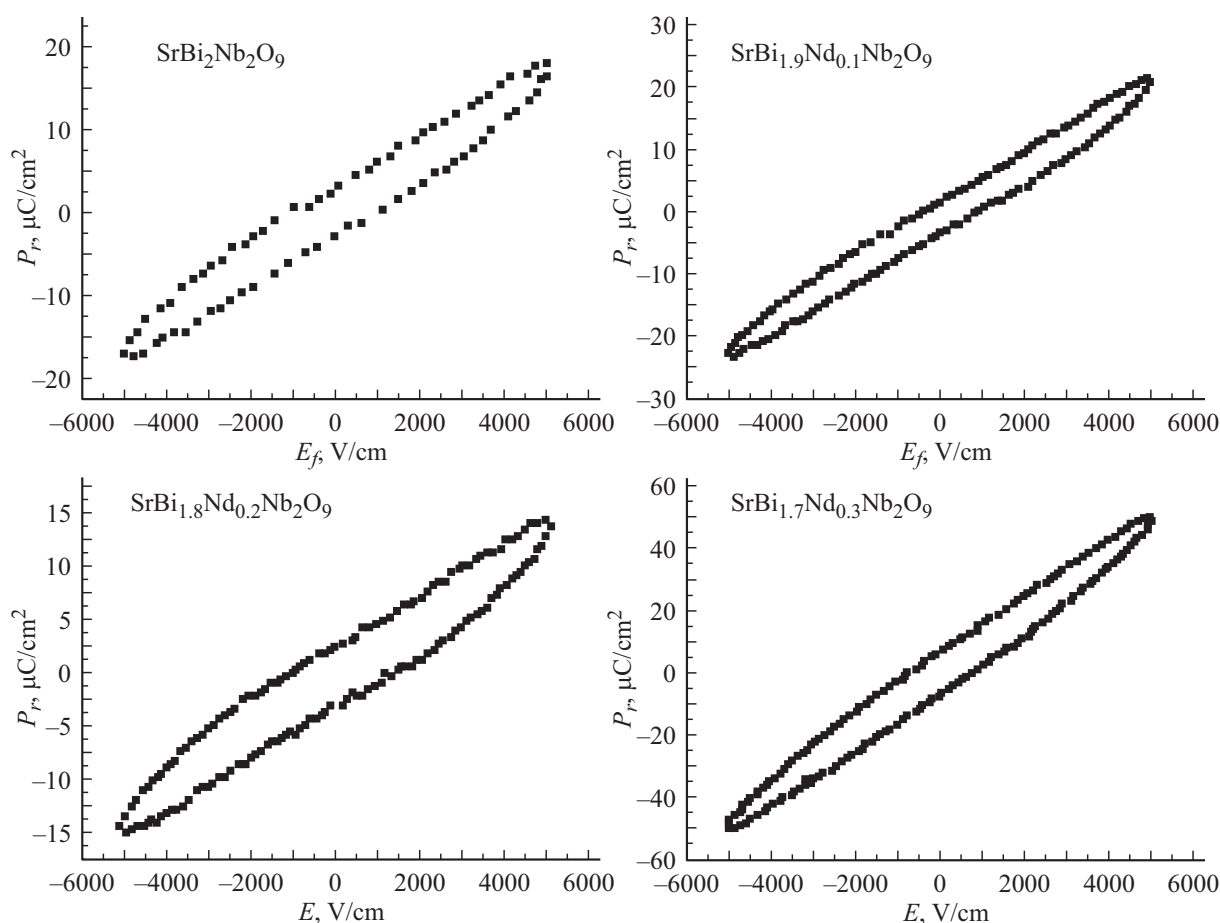
меньшие силы напряжения, что приведет к уменьшению искажения кислородного октаэдра.

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  $\text{NbO}_6$  уменьшится, когда  $\text{Bi}^{3+}$  заменяются на  $\text{Nd}^{3+}$ , у которых нет неподеленных пар электронов.

Этим можно объяснить уменьшение температуры фазового перехода с одновременным уменьшением объема кристаллической ячейки  $V, \text{\AA}^3$  (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 досигают 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  $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2$ ) 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  $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ ).

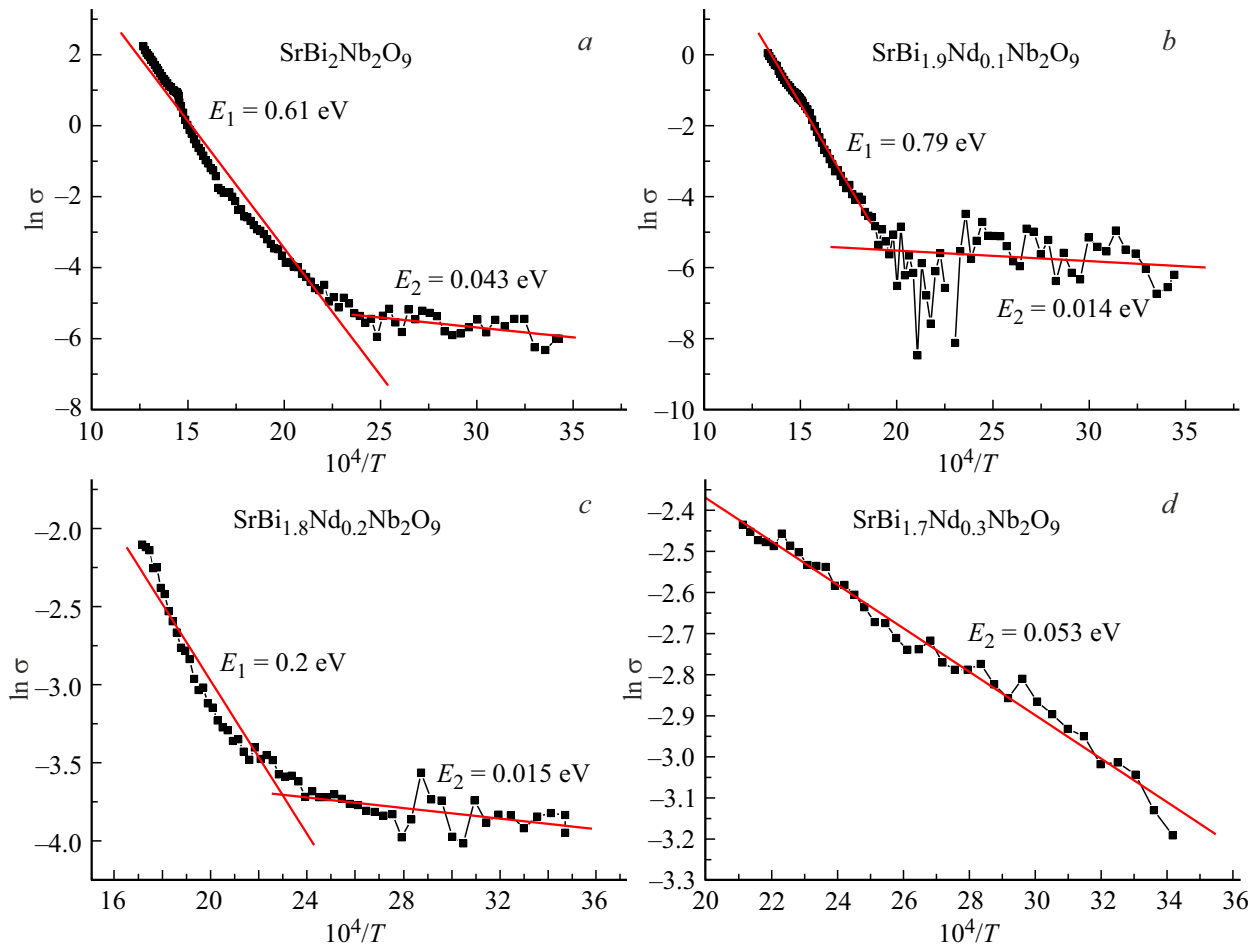


Рис. 7. Зависимость  $\ln \sigma$  от  $10^4/T$  для  $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) на частоте 100 кГц.

### 3.5. Энергия активации

Энергия активации  $E_a$  определялась из уравнения Аррениуса:

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

где  $\sigma$  — электропроводность,  $k$  — постоянная Больцмана,  $A$  — постоянная,  $E_a$  — энергия активации. Типичная зависимость  $\ln \sigma$  ( $\sigma$ -проводимость) от  $10^4/T$  (на частоте 100 кГц), 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  $E_1 \sim 0.6\text{--}0.8$  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 перовскитоподобных 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  $\text{Nd}^{3+}$  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 раза 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  $\text{Nd}^{3+}$  снижало температуру Кюри  $T_C$  с ростом  $x$ . С ростом концентрации  $\text{Nd}^{3+}$  усиливались 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 силе  $E_f$ .

## 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. Cuchiario, 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 **41**, 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 Elaammani, 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, Version 2.3. 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 **41**, 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