МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
"ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ"



На правах рукописи

АНДРЮШИН Константин Петрович

ЭВОЛЮЦИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ И МАКРООТКЛИКОВ СЕГНЕТОАКТИВНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ n-КОМПОНЕНТНЫХ (n=2…6) СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА - ТИТАНАТА СВИНЦА И БЕССВИНЦОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Специальность
1.3.8. Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
доктор физико-математических наук,
профессор **Резниченко** Лариса Андреевна

Ростов-на-Дону
2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4
1 Современные проблемы физики сегнетоактивных твердых растворов с различным числом компонентов – основ функциональных материалов *(литературный обзор)* 10
1.1 Бинарная система (1-*x*)$PbZrO_3$ - *x*$PbTiO_3$ (PZT, ЦТС) 13
1.2 Сегнетоактивные среды с *n*>2 на основе системы PZT 18
1.3 Бессвинцовые сегнетопьезокерамические материалы 21
2 Объекты исследования. Методы изготовления и диагностики образцов 31
2.1 Объекты исследования и их твердотельные состояния 31
2.2 Методы изготовления образцов 35
2.3 Методы диагностики образцов 39
3 Титанат свинца и твердые растворы бинарных и тройных систем 51
3.1 Влияние термодинамической предыстории на фазовую картину, макроотклики и эффекты временного старения модифицированного $PbTiO_3$ 51
3.2 Теплофизические свойства твердых растворов системы цирконата - титаната свинца 59
3.3 Тройная система твердых растворов вида (1-*x*-*y*) $NaNbO_3$ – *x*$KNbO_3$ – *y*/2$CdNb_2O_6$ ... 66
3.4 Внутренняя структура и макроотклики модифицированных редкоземельными элементами твердых растворов системы (1-*x*-*y*) $NaNbO_3$ – *x*$KNbO_3$ – *y*/2$CdNb_2O_6$ 83
3.5 Кристаллическая структура, микроструктура, электрофизические свойства, диэлектрическая спектроскопия и фазопереходная усталость твердых растворов системы (1-*x*)$Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ - *x*/2$CdNb_2O_6$ 100
4 Четырех-, пяти-, шестикомпонентные системы твердых растворов 111
4.1 Твердые растворы системы с *n*=4 вида (1-*x*)$(Na_{0.875}Li_{0.125})NbO_3$–*x* $Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ 113
4.2 Реальная диаграмма состояний, микроструктура, электрофизические свойства, реверсивная нелинейность и фазопереходная усталость твердых растворов системы с n=4 вида (1-*x*)$(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ -*x*$Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ 116
4.3 Фазовый состав, микроструктура, диэлектрические, пьезоэлектрические, деформационные характеристики, электрическая усталость и механическая прочность твердых растворов системы с *n*=4 вида PZT - PZN - PMN 157
4.4 Поверхности температур Кюри в системах твердых растворах с *n*= 3; 4 176
4.5 Структура, микроструктура, диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие свойства керамик твердых растворов системы с *n*=5 вида (1-x)(($Na_{0.5}$, $K_{0.5}$)NbO_3- $Pb(Zr_{0.5}, Ti_{0.5})O_3$)- *x*/2$CdNb_2O_6$ 180

4.6 Структура, микроструктура, диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие свойства керамик твердых растворов системы с n=6
вида (1-y-a-z)($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$)-y$LiNbO_3$-a/2$CdNb_2O_6$-z$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ 185
4.7 Эволюция макрооткликов при переходе от систем с n= 2 к системам твердых растворов с n=6 199
4.8 Особенности зависимостей диэлектрических свойств твердых растворов многокомпонентных систем от электроотрицательности катионов 212
5 Функциональные материалы на основе n- компонентных систем 216
5.1 Структура, зеренный ландшафт и электрофизические свойства функциональных фильтровых материалов на основе твердых растворов систем с n=3 216
5.2 Кристаллическая структура, зеренное строение и электрофизические свойства высокочувствительных сегнетоактивных материалов на основе систем с n=3 238
Заключение 251
Список литературы 255
Приложение А. Разработанные в ходе выполнения диссертационного исследования сегнетоактивные материалы с целевыми сочетаниями параметров и технологии их приготовления 291
Приложение Б. Перечень основных сокращений, условных обозначений 318
Приложение В. Список основных публикаций автора 319

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Стремление к универсальности наукоемкой продукции приводит к необходимости совмещения в одной химической композиции нескольких разнородных опций. Кроме того, становится очевидным, что возможности создания новых функциональных материалов исчерпаны из-за практически полного использования существующих химических основ и способов их получения, а разнообразия опций невозможно достигнуть в рамках монообъектов. Это заставляет переходить к гетерогенным мезоскопически неоднородным средам, прежде всего, к многокомпонентным системам (МС), сочетающим разные макросвойства и обладающим другими достоинствами, ранее не реализуемыми.

С ростом числа компонентов, n, (n=2…6), расширяются области составов с оптимальными для различных применений сочетаниями характеристик, возрастает разнообразие опций сегнетоактивных твердых растворов (ТР) – основ промышленно востребованных материалов, улучшаются важнейшие электрофизические показатели. Все это свидетельствует о значительных преимуществах МС перед составляющими их более простыми композициями [1-5], которые, к тому же, могут обладать принципиально отличающимися свойствами. Именно к ним в последнее время приковано внимание исследователей, в том числе, и нас, в связи с возможностью формирования новой совокупности параметров, сочетающей разнородную функциональность макроотклико в базовых композиций

Среди прочих перспективны МС, включающие сегнетоактивные ТР на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС), (другие обозначения PZT или $Pb(Zr,Ti)O_3$) и ниобаты щелочных металлов (НЩМ), для которых характерны, соответственно, либо высокие диэлектрическая проницаемость и пьезокоэффициенты (Pb-содержащие ТР), либо низкие диэлектрические проницаемости и высокие скорости звука на фоне более чем в два раза меньшего удельного веса (бессвинцовые ниобатные композиции), что обеспечивает применимость первых в низкочастотных устройствах, а вторых – в СВЧ-технике, а также в устройствах, где весовые характеристики являются решающими. Сочетание этих базовых основ может обеспечить их применимость в комбинированных аппаратурных комплексах, работающих в достаточно широких эксплуатационных частотных диапазонах. Однако, несмотря на практическую привлекательность, такие *n*-компонентные среды не нашли широкого применения ни в реальном секторе отечественной экономики, ни в масштабах промышленных производств других стран. Во многом это связано с их недостаточной изученностью, обусловленной, в том числе, затруднённостью изготовления в различных твердотельных состояниях из-за кристаллофизических особенностей составляющих элементов, соединений, ТР, а также специфики взаимодействий исходных веществ в процессе технологического передела.

Вышесказанное определяет **актуальность** темы диссертации, посвященной установлению закономерностей эволюции фазовых диаграмм состояния и макроотклико в ТР *n*-компонентных (*n* = 2…6) систем на основе ЦТС и бессвинцовых композиций, при их легировании и/или введении новых сегнетоактивных компонентов, что и стало **целью** настоящей работы.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие основные задачи:

- на основе анализа современного состояния проблемы по выбранной теме, информации об актуальных мировых направлениях и тенденциях, а также основных научных конкурентах разработать и реализовать концепцию достижения поставленной цели;
- опираясь на результаты обзора библиографических и патентных сведений, мотивированно выбрать объекты исследования, перспективные как в научном, так и в практическом плане;
- рассмотреть возможные варианты физических подходов к проблеме приготовления выбранных объектов и определить рациональные условия их формирования с различной твердотельной архитектурой: дисперсно-кристаллические порошки, керамика, монокристаллы, тонкие пленки;
- изготовить экспериментальные образцы выбранных составов необходимых топологии и твердотельных состояний;
- осуществить полную диагностику их кристаллической и доменной структур, зёренного строения, диэлектрических, пьезоэлектрических, упругих, теплофизических, деформационных, люминесцентных и других свойств в широком диапазоне внешних воздействий;
- построить фазовые диаграммы состояний изученных систем ТР (сегнето/антисегнетоэлектрических, мультиферроидных), выявить в них локализацию фаз, фазовых состояний, областей их сосуществования, морфотропных переходов, элементов кластеризации структуры;
- раскрыть механизмы возникновения структурных неустойчивостей в изученных ТР и дать описание их физических свойств в окрестности особых точек на фазовых диаграммах систем;
- установить закономерности изменения внутренней структуры (кристаллической, доменной, зеренной, дефектной) и макроотклико объектов при вариациях термодинамической предыстории и на этой основе оптимизировать условия приготовления экспериментальных образцов;
- выявить взаимосвязь макросвойств объектов с параметрами внутренней структуры, мезоскопическими неоднородностями и установить возможность управления электрическими и другими свойствами объектов путем изменения упомянутых выше несовершенств структуры;
- изучить эволюцию фазовых диаграмм состояния и макроотклико в системах на основе ЦТС и бессвинцовых композиций при их усложнении легированием и/или введением новых

сегнетоактивных компонент; сформулировать рекомендации по выбору отвечающего целевым задачам числа компонентов и элементного состава композиций;

- на основе полученных результатов разработать способы получения сегнетопьезоэлектрических материалов (СПМ), включающие, в том числе, технологические регламенты и последовательности операций на каждой стадии технологического процесса, адаптированные к конкретным базовым композициям и обеспечивающие оптимальность их целевых свойств.

Объекты исследования и их твердотельные состояния:

– Системы керамических твердых растворов:

- $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})TiO_3$, с $0.02 \le \alpha_1 \le 0.36$, $0.0073 \le \alpha_2 \le 0.1339$;
- $(1-x)PbZrO_3$-$xPbTiO_3$ ($0.00 \le x \le 0.12$, $0.30 \le x \le 0.36$, $0.37 \le x \le 0.42$, $0.52 \le x \le 0.57$- $\Delta x=0.01$; $0.42<x<0.52$- $\Delta x=0.005$; $0.60<x<1.0$- $\Delta x=0.025$);
- $(1-x)Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$- $x/2CdNb_2O_6$ с $x=0.025\ldots0.100$, $\Delta x=0.025$;
- $(1-x-y)NaNbO_3 - xKNbO_3 - y/2CdNb_2O_6$ ($y = 0.05\ldots0.30$, $x = 0.05\ldots0.65$, $\Delta x = 0.05$, $\Delta y = 0.05$; $y = 0.025\ldots0.150$, $x=0.45$, $\Delta y = 0.025$);
- $(1-x)(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)РЗЭ_xO_{3-\delta}$ (РЗЭ = La, Pr, Tb, Dy или Ho) с $x = 0.05$, $\delta=0.075$;
- $(1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$xPb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ ($0.0 \le x \le 0.2$; $\Delta x = 0.1$; $0.25 \le x \le 0.85$; $\Delta x = 0.05$);
- $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})$ $[Ti_xZr_y\langle(Nb_{2/3}Zn_{1/3})(Nb_{2/3}Mg_{1/3})\rangle_{1-x-y}]O_3$ вида PZT-PZN-PMN, где $\alpha_1=0.02\ldots0.12$, $\Delta\alpha_1=0.02$, $\alpha_2= 0.0073\ldots0.045$, $x = 0.395\ldots0.42$, $y = 0.412\ldots0.437$;
- $(1-x)$ $(Na_{0.875}Li_{0.125})NbO_3 - xPb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ ($\Delta x = 0.05$ в интервалах $0.0 < x \le 0.20$ и $0.9 < x \le 1.0$; $\Delta x=0.1$ в интервале $0.20 < x \le 0.70$; $\Delta x = 0.025$ в интервале $0.70 < x \le 0.90$);
- $(1-x)((Na_{0.5}, K_{0.5})NbO_3$- $Pb(Zr_{0.5}, Ti_{0.5})O_3)$-$x/2CdNb_2O_6$ с $x = 0.0\ldots0.075$, $\Delta x = 0.025$;
- $(1-y-a-z)(Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3)$ - $yLiNbO_3$- $a/2CdNb_2O_6$- $zPb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ где $y = 0.05\ldots0.10$, $a = 0.025\ldots0.05$, $0.15 \le z < 0.5$;

– ряд функциональных материалов на основе системы ЦТС [1]: высокочувствительные – ПКР-1 и ПКР-37; с высокой стабильностью резонансной частоты – ПКР-13 и ПКР-80;

– Твердотельные состояния:

- дисперсно- кристаллические порошки: все вышеперечисленные объекты в виде шихт, синтезированных порошков, измельченных поликристаллов;
- монокристаллы: ТР системы $(1-x)PbZrO_3$-$xPbTiO_3$ с x= 0.00, 0.09, 0.30, 1.00;
- тонкие пленки: материал ПКР-13.

Научная новизна. В ходе выполнения исследования *впервые*:

- разработаны оптимальные условия приготовления, то есть методы и технологические регламенты, адаптированные к конкретным композициям, и получены практически

беспримесные, трещиностойкие образцы объектов исследования в различных твердотельных состояниях;

- осуществлена диагностика их кристаллической и доменной структур, зёренного строения, диэлектрических, пьезоэлектрических, упругих, теплофизических, деформационных, люминесцентных и некоторых других макроотликов в широком диапазоне внешних воздействий с использованием комплекса независимых взаимодополняемых экспериментальных методов и методик исследования физических свойств объектов;
- построены фазовые диаграммы состояний изученных систем ТР, выявлена в них локализация фаз, фазовых состояний, областей их сосуществования, морфотропных переходов, элементов кластеризации структуры; раскрыты механизмы формирования структурных неустойчивостей различной природы и дано описание особенностей физических свойств ТР в окрестности особых точек на фазовых диаграммах систем;
- установлены закономерности трансформации внутренней структуры объектов и их макроотликов при взаимодействии различных типов пространственных неоднородностей, как имеющихся в предшествующих фазах, так и возникающих в процессе усложнения элементного состава ТР; детально изучен генезис дефектной ситуации, связанной с аниондефицитной нестехиометричностью объектов, и установлена возможность целенаправленного её варьирования, в том числе, путем изменения термодинамической предыстории;
- разработаны научно-обоснованные критерии целенаправленного моделирования и управления физическими свойствами выбранных объектов, методология поиска и атомарно-молекулярного дизайна перспективных композиций и способов их конструирования с различной твердотельной архитектурой и созданы физические основы получения функциональных, в том числе, экологически чистых материалов с заданными свойствами для различных применений в практике и доказано их соответствие требованиям патентоспособности “изобретательский уровень” и “промышленная применимость”, что позволило осуществить патентование разработанных материалов и способов их получения, реализованное в ряде охранных документов.

Практическая значимость основных результатов.

На основе установленных в исследуемых объектах корреляционных связей «элементный состав - кристаллическая, доменная, зёренная и дефектная структуры – диэлектрические, пьезоэлектрические, упругие, механические свойства – области применения в реальном секторе экономики» **созданы** новые высокоэффективные **материалы и способы** их конструирования (технологии), защищенные охранными документами. При этом автор для изучения закономерностей этих взаимосвязей разработал новые компьютерные программы, базы данных и измерительные стенды, зарегистрированные в соответствующих органах. (Приложение В4.3, В4.4., В.5):

Основные научные положения, выносимые на защиту

1. Модифицирование керамического $PbTiO_3$ одновременно стронцием и барием по формуле $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})TiO_3$ приводит при частотах f = 20…10^6 Гц к формированию трех групп составов с отличающимся характером проявления диэлектрических свойств: при $0.04 \le \alpha_1 < 0.18$ – с дисперсией диэлектрической проницаемости в диапазоне температур 350…900 К; при $0.18 \le \alpha_1 < 0.30$ – с постепенным ослаблением дисперсии до температур фазовых переходов 580…630 К вплоть до полного исключения этого явления при α_1 = 0.26...0.28 с последующим возрастанием при температуре Кюри, T_K, и выше; при $0.30 \le \alpha_1 \le 0.36$ – с дисперсией $\varepsilon/\varepsilon_0$ только выше T_K.

2. В моно- и поликристаллических твердых растворах бинарной системы $PbZrO_3$–$PbTiO_3$ аномалии на температурных зависимостях их теплофизических параметров в окрестности полиморфных фазовых превращений коррелируют с изменениями диэлектрических макроотклико в, которые, в свою очередь, зависят от природы этих структурных превращений и твердотельного состояния объектов.

3. В тройной системе $(1-x-y)NaNbO_3 - xKNbO_3 - y/2CdNb_2O_6$ с x = 0.05…0.65 и y = 0.05…0.30 локализация морфотропных фазовых границ коррелирует с изменением электрофизических свойств твердых растворов: от типичных для классических сегнетоэлектриков при y = 0.05…0.10 к свойственным сегнетоэлектрикам- релаксорам – при y = 0.25, и затем при y = 0.30 - к характерным для сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом.

4. В тройной системе $(1-x)Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3 - x/2CdNb_2O_6$ с x = 0.025 … 0.10 термоциклирование керамических образцов до некоторого критического количества циклов, N, равного 30 в твердых растворах с x=0.025 и N, равного 10…15 в твердых растворах с x= 0.05…0.10, приводит к монотонному снижению температуры максимума диэлектрической проницаемости и размытию фазового перехода, а при последующем увеличении количества циклов диэлектрические свойства в интервале температур 500…750K не изменяются.

5. Экспериментальные (T, x) – фазовые диаграммы состояния четырехкомпонентных систем твердых растворов вида $(1-x)(Na_{0.875}Li_{0.125})NbO_3$–$xPb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ и $(1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$xPb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$, исследованных в данной работе с переменным шагом изменения концентрации вплоть до Δx=0.025, характеризуются последовательностью фазовых превращений различной природы, в том числе, связанных с переходами от твердых растворов с превалирующим влиянием бессвинцовых бинарных составов к Pb-содержащим твердым растворам из окрестности системы $Pb(Zr, Ti)O_3$.

6. В группе n-компонентных (с n = 2…6) систем твердых растворов на основе $Pb(Zr, Ti)O_3$ с бессвинцовыми композициями различных структурных семейств, исследованных в данной

работе, наиболее эффективными по пьезоэлектрическим характеристикам K_P, d_{ij}, g_{ij} являются системы с n = 3; 4, в отличие от систем с участием Pb(Zr, Ti)O_3, но с дополнительными родственными Pb-содержащими перовскитовыми компонентами, среди которых оптимальными параметрами обладают системы с n = 5.

7. Выявленные закономерности изменения физических свойств *n*-компонентных твердых растворов при изменении их состава, а также созданные физические основы технологии их приготовления позволили разработать и приготовить новые функциональные сегнетопьезокерамические материалы, в том числе, экологически чистые с целевыми параметрами для:

- высокотемпературных пьезоэлектрических датчиков объектов, испытывающих внешние экстремальные тепловые воздействия, на основе твердых растворов систем с $n = 2$;
- высокочувствительных приемников ультразвуковых колебаний и сенсоров на основе твердых растворов систем с $n = 3$;
- высоковольтных актюаторов и приборов точного позиционирования объектов на основе твердых растворов систем с $n = 4$.

Публикации

Всего опубликовано 411 работ, в том числе, по теме диссертации- 3 монографии, 8 глав в зарубежных монографиях, индексируемых в БД Scopus; 31 статья в рецензируемых журналах, индексируемых в БД Web of Science и Scopus, из них 24 - в журналах квартилей Q1 и Q2; 10 статей, индексируемых в составе базы Russian Science Citations Index (RSCI)-4 региональной на ведущей мировой платформе "Web of Science"; 16 патентов РФ на изобретения; 20 свидетельств о гос. регистрации программ для ЭВМ и баз данных; 5 методик ГСССД, 198 – статей и тезисов докладов в трудах конференций различного уровня. Основные публикации автора приводятся в ссылках вида [А…].

1 Современные проблемы физики сегнетоактивных твердых растворов с различным числом компонентов – основ функциональных материалов *(литературный обзор)*

Долгосрочная комплексная программа – Национальная технологическая инициатива (НТИ), заявленная Президентом РФ в декабре 2014 года в Послании Федеральному собранию [6] и в документах [7 - 12], предусматривает создание условий для обеспечения лидерства российских компаний на новых высокотехнологичных рынках “прорывных материалов”. Среди них особый интерес вызывают пространственно неоднородные среды с особыми электрическими/магнитными свойствами, прежде всего, сегнетопьезокерамики со структурой типа перовскита и родственных семейств [13-16], обладающие рядом уникальных характеристик: высокими значениями пьезооткликов, стабильностью свойств при внешних критических воздействиях, сочетанием сегнетоэлектрического (СЭ) и магнитного упорядочений в одной композиции.

К настоящему времени в мире разработан ряд пьезоэлектрических материалов с указанными структурами, нашедших практическое применение: керамические твердые растворы (ТР) на основе системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT, ЦТС), а также более сложные композиции с её участием. Уникальность системы состоит в чрезвычайно богатом фазовом наполнении [17-19], определяющем её практическое применение: в ромбической области, вблизи $PbZrO_3$,– для систем охлаждения на основе электрокалорического эффекта; в области антисегнетоэлектрического – сегнетоэлектрического перехода – для взрывных преобразователей энергии; в ромбоэдрической области – для высокочастотных акустоэлектрических преобразователей, пироприемников; в области морфотропного перехода из ромбоэдрической фазы в тетрагональную и его окрестности – для дефектоскопов, приборов медицинской диагностики, пьезотрансформаторов, низкочастотных преобразователей, пьезодвигателей; в тетрагональной области, вблизи $PbTiO_3$,– для ультразвуковых излучателей, частотно-селективных устройств, высокотемпературных преобразователей, устройств неразрушающего контроля.

Ввиду того, что на сегодняшний момент возможности монокомпозиций простых соединений и ТР бинарных систем практически исчерпаны, требуется осуществление перехода к n-компонентным (n = 3…6) ТР, что обусловит рост мерности морфотропной области, то есть области симметрийного фазового перехода, вблизи которого макроотклики экстремальны, позволит создавать широкий спектр интеллектуальных материалов, адаптированных к конкретным задачам и условиям эксплуатации.

Дополнительное требование, выдвигаемое к современным компонентам, - исключение свинецсодержащих композиций, являющихся основой большинства современных, используемых

на мировом рынке, пьезоэлектрических материалов и переход к нетоксичным основам, например, ТР на базе ниобатов щелочных металлов (НЩМ) вида: (Na, K)NbO_3, (Na, Li) NbO_3 [20 - 24], что обеспечивает снижение антропогенного загрязнения тяжелыми металлами, переход на экологически чистые производства. Преимуществами таких материалов являются [25]: высокая скорость звука (для толщинной моды колебаний частотная постоянная N_t = 3000 кГц·мм, то есть $V_3^Д$ = 6000 м/с), определяющая высокочастотный (ВЧ) диапазон эксплуатации преобразователя, а также очень низкая диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ < 100), что весьма важно для электрического согласования с генератором и нагрузкой; повышенный толщинный коэффициент электромеханической связи K_t = 0.48 … 0.51, характеризующий эффективность работы преобразователя в эхо-режиме и режиме приема; низкие диэлектрические, tgδ, и умеренные механические, 1/Q_M, потери, что важно для получения коротких импульсов и равномерных амплитудно-частотных характеристик.

Кроме того, воспроизводимость свойств ниобатных керамик не уступает PZT-материалам и значительно превосходит воспроизводимость параметров материалов на основе титаната- и метаниобата свинца. К необходимости создания нетоксичных материалов и экологически безопасных производственных процессов подталкивает и ряд принятых законодательных инициатив: Директива Европарламента и Совета ЕС [26, 27], касающаяся ограничений использования опасных материалов в электронике и электронных приборах, Федеральный закон РФ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» [28], отдельные законодательные акты РФ [29].

Интерес представляют и материалы, основанные на ТР с принципиально разными характеристиками (на основе НЩМ и ЦТС) для получения новых веществ, в которых могут реализовываться свойства, не достижимые в каждой из указанных основ. Трудность изготовления таковых заключается в том, что уже на стадии первичного синтеза, кроме основной перовскитной фазы, может образовываться примесная со структурой типа пирохлора. Последующее спекание керамики по обычной керамической технологии при температурах, обеспечивающих высокую плотность, приводит, как правило, к увеличению её содержания. Это объясняется тем, что по своим кристаллохимическим характеристикам элементы, входящие в состав исследуемых ТР, не удовлетворяют условиям, при которых возможно образование ТР замещения: разность ионных радиусов не должна превышать 15 % относительно меньшей величины и разность электроотрицательностей должна быть не больше 0.4 по Полингу [30]. При нарушении этих условий возможна только ограниченная растворимость или даже микроизоморфизм. В данных ТР ΔR (K-Na)=36 %, ΔR (Pb - Na) = 28 % (ионные радиусы по Белову-Бокию [31]), ΔЭО (Pb-Na)=1.4, ΔЭО (Pb-K)=1.5 [32]. Изготовить беспримесную керамику можно, применяя, например, спекание

методом горячего прессования, но это значительно повышает энергетические затраты и стоимость конечного продукта.

Все вышесказанное делает необходимым разработку многокомпонентных материалов на базе классических систем ЦТС и НЩМ [33-39] и других, включающих композиции с принципиально разными свойствами, и установление в них особенностей фазообразования, формирования внутренней структуры (кристаллической, доменной, зеренной, дефектной) и обусловленных ею корреляционных связей с диэлектрическими, упругими, пьезоэлектрическими макроотликами, прежде всего, в условиях критических внешних воздействий: температур, приложенных постоянного/переменного электрических полей, давлений.

В случае изменения температуры остро встает вопрос о поведении электрофизических и теплофизических свойств в диапазоне от комнатной температуры до фазового перехода в неполярное состояние. Учитывая длительность работы различных устройств в условиях вариации данного воздействия, требуются сведения о возможной деградации свойств. Решение данной задачи возможно посредством формирования искусственного термоиндуцированного старения. В случае воздействия электрического поля, полнота знаний о происходящих в объекте процессах значима как со стороны потенциального применения, например, в крупноразмерных актюаторах [40, 41] за счет прямого пьезоэффекта, в термоэлектрических преобразователях, использующих индуцированный полем фазовый переход (ФП) и других, так и с точки зрения фундаментальных исследований: действие сверхсильных электрических полей приводит, как правило, к появлению новых, именно, сегнетоэлектрических (СЭ) фаз. Так же, в отличие от температуры, давления и других воздействий, электрическое поле является вектором, с помощью которого можно изменить не только величину, но и направление внутрикристаллических электрических сил, баланс которых определяет устойчивость того или иного СЭ состояния, делая электрическое поле параметром, необходимым для исчерпывающего описания особенностей полиморфизма в сегнетокристаллах.

Анализ литературных данных показал, что, хотя исследования ФП в электрических полях были начаты в середине прошлого века, основное внимание уделялось исследованию процессов переполяризации, в основном, в монокристаллах соединений, либо в наиболее простых бинарных ТР [42]. Публикации следующих десятилетий показали, что огромное число их, в основном, посвящено исследованиям несколько более сложных ТР, но в узких концентрационных диапазонах (зачастую исследования проводились на единичных составах), с возможным легированием различными добавками [43 - 49], например, редкоземельными элементами (РЗЭ), и установлению закономерностей фазообразования и формирования диэлектрических и пьезоэлектрических откликов при воздействии температуры и слабых электрических полей.

1.1 Бинарная система (1-*x*)$PbZrO_3$ - *x*$PbTiO_3$ (PZT, ЦТС)

Достаточно подробный анализ литературы, посвященной получению, исследованию и применению ТР на основе бинарной системы PZT ($Pb(Zr, Ti)O_3$)с 1950 г. по 2017 г. приведен в [50 - 53] и ссылках в них. На рисунке 1.1 приведен анализ публикационной активности (по 2022 г.) по экспериментальным объектам в различных твердотельных состояниях, основанным на бинарной системе PZT, осуществленный с помощью экспертно подобранной базы данных рефератов и цитат Scopus. Для ограничения результатов поиска использовались теги: «PZT and ceramic».

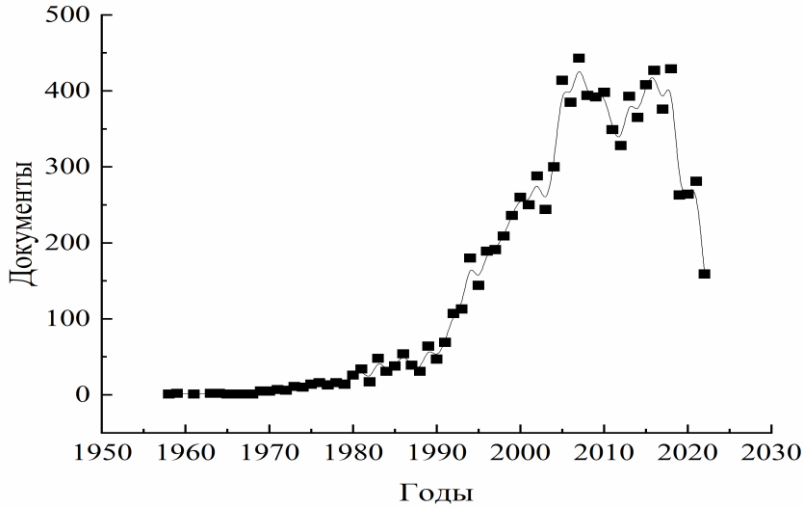


Рисунок 1.1 – Публикационная активность в области разработки и исследования сегнетоактивных материалов на основе бинарной истемы PZT по годам (период с 1954 по 2022 год)

Провал публикационной активности в последние годы, вероятнее всего, обусловлен пандемией вируса COVID-19, затормозившей множество исследований. К сожалению, выделить публикации, посвящённые только бинарной системе PZT не представляется возможным, поскольку в результаты запроса попадают работы, включающие модифицирование, а также разработку многокомпонентных композиций на основе этой базовой системы [54-56 и др.]. Среди десяти стран, активно публикующих работы по данному направлению (рисунок 1.2), Российская Федерация занимает девятое место. Возникающая разница по количеству публикаций, а также позициям в рейтингах, занимаемым научными организациями, проводящими исследования в направлении PZT- содержащих композиций, может быть объяснена применяемыми алгоритмами для анализа имеющихся в их распоряжении данных.

Ввиду того, что до 2000 года большое количество статей из российских журналов не было оцифровано, а часть экспериментальных данных по основным сотрудникам ЮФУ, вносящих значительный вклад в данное направление, существует в виде патентов на материалы, для анализа (рисунок 1.4) взят период с 2000 по 2022 год. Анализ документов по отраслям знаний за период (1958-2022) годы выявил (рисунок 1.5) практически паритетное соотношение исследований свойств материалов на основе системы PZT и последующей разработки различных устройств на

их базе. Лишь в последнее десятилетие наблюдается слабое смещение направленности работ от науки о материалах в сторону создания на их основе различных устройств.

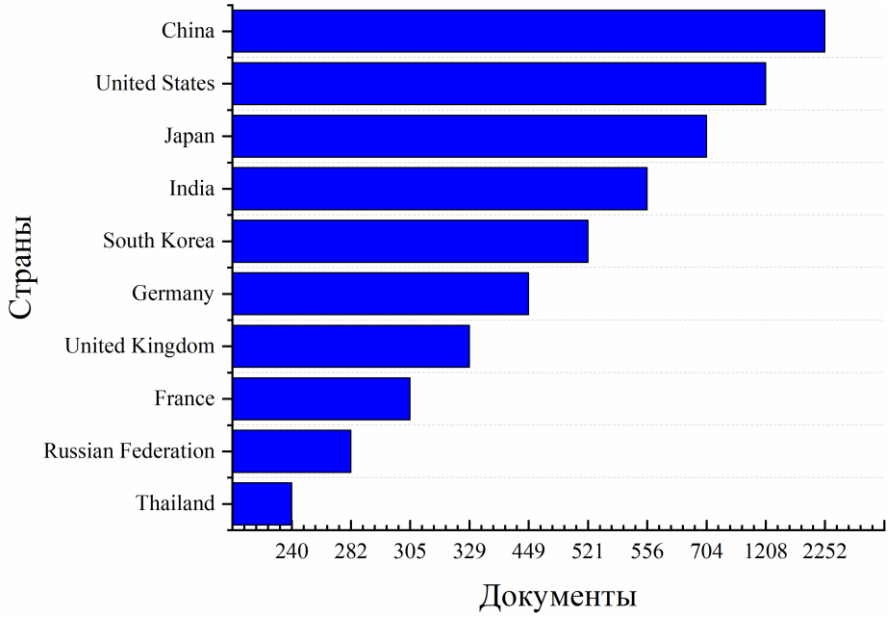


Рисунок 1.2 – Опубликованные документы по странам за период (2000-2022) г.г.

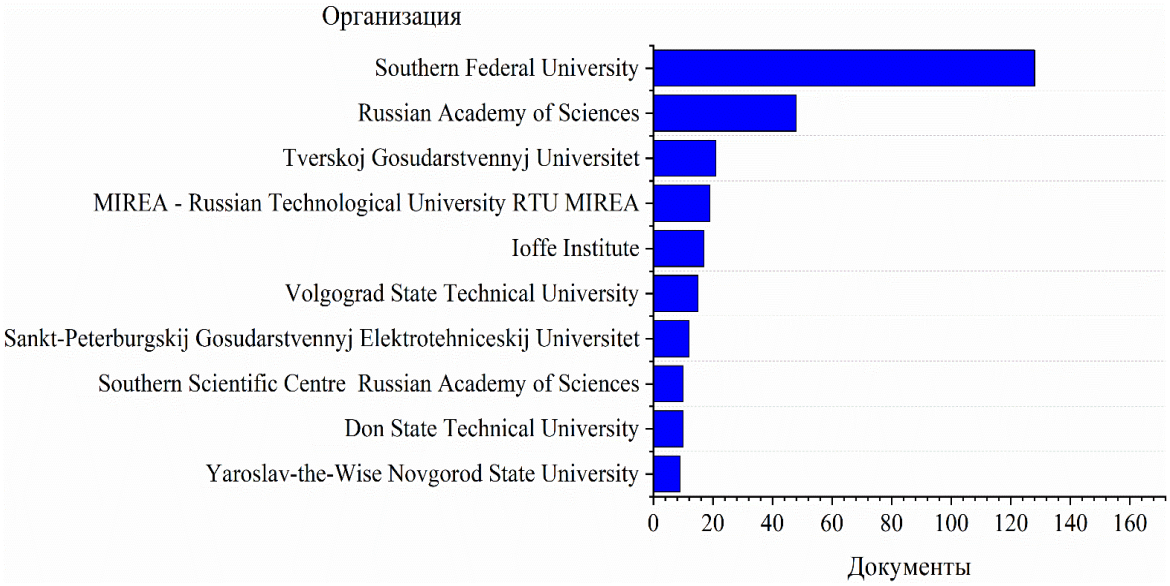


Рисунок 1.3– Документы по организациям за период (1958-2022) г.г.

Последнее указывает на достаточно глубокое понимание свойств композиций на основе бинарной системы PZT. Применение системы Scival для анализа данной тематики показало, что теме T.8128 Lead Zirconate Titanates; Ferroelectric Materials; Ceramics, являющейся частью кластера TC.86 - Ferroelectricity; Dielectric Properties; Ferroelectric Materials (рисунок 1.6), РФ занимает 6 место по публикационной активности, а Южный федеральный университет - 36 место.

Анализ показал, что данное направление представлено недостаточно полно, поскольку научными группами, зачастую, проводились исследования лишь избранных (единичных) составов.

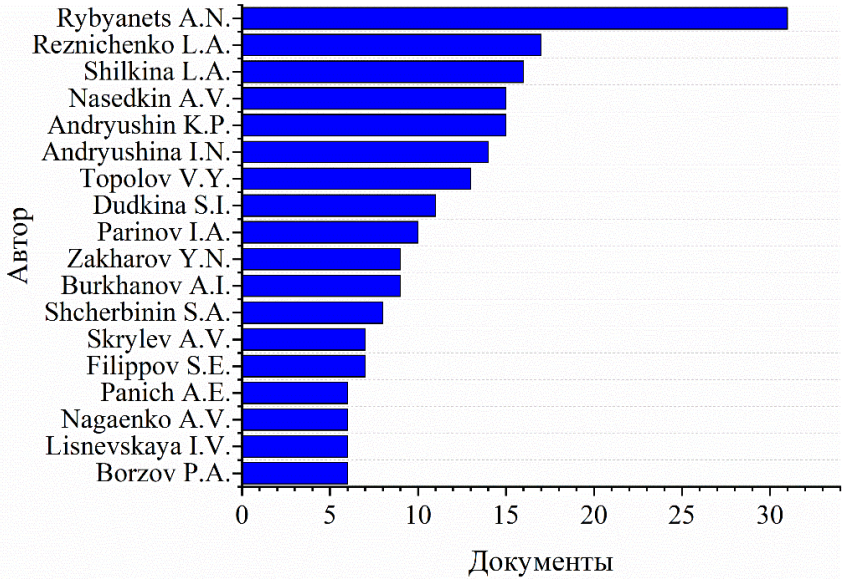
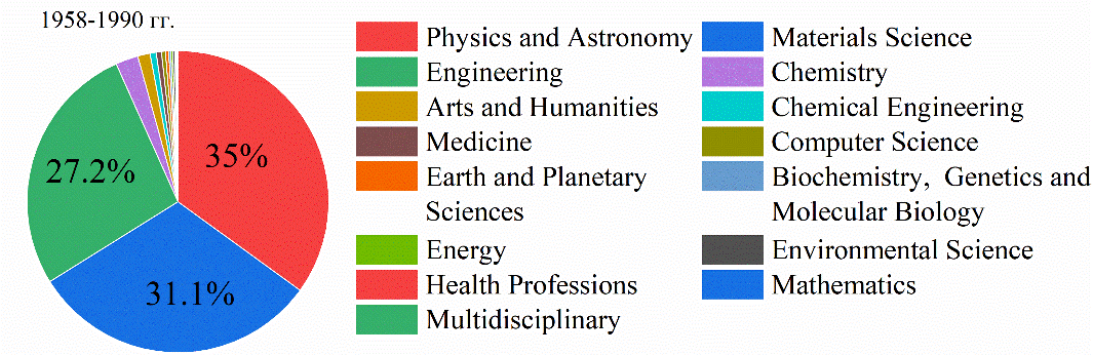


Рисунок 1.4 – Документы по авторам организации, Южный федеральный университет, за период с 2000 г. по 2022 г.



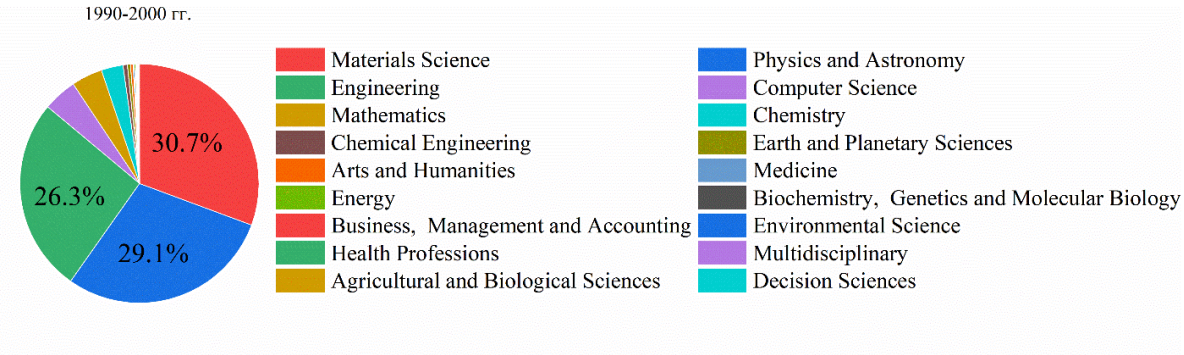
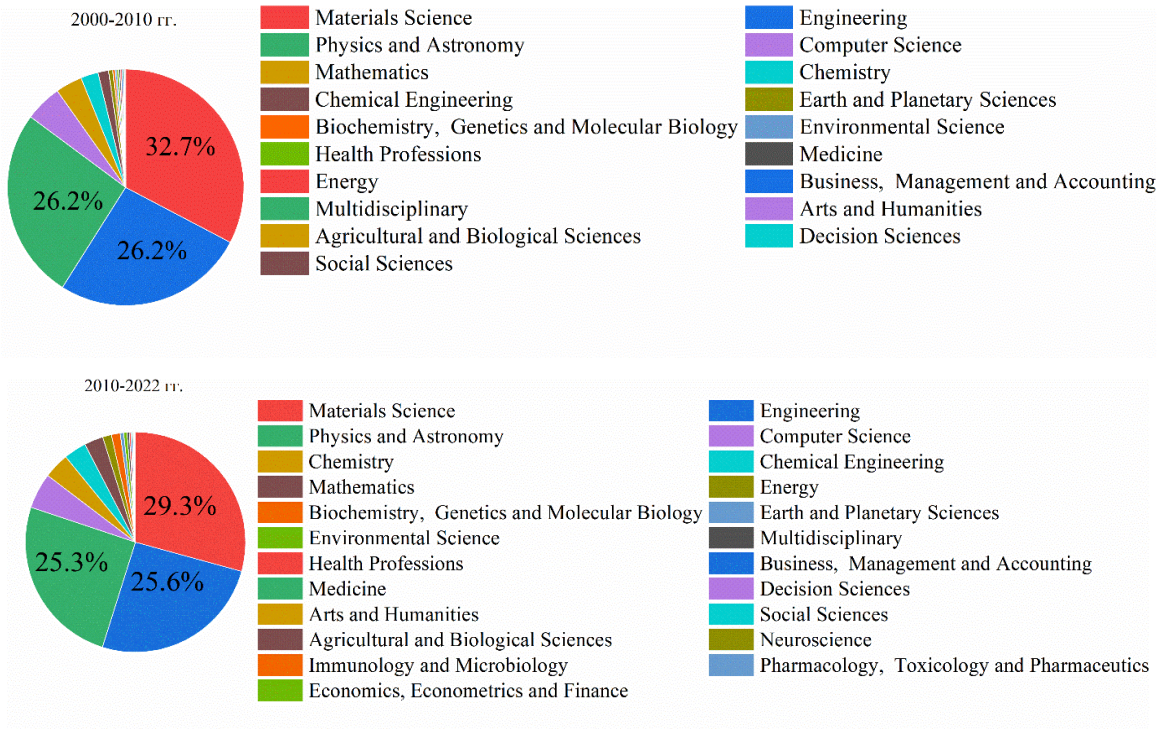


Рисунок 1.5– Документы по отраслям знаний за период (1958-2022) годы

Так, впервые исследование линейного коэффициента теплового расширения (КТР) в системе PZT было проведено в [57]. Однако, в данной работе были исследованы лишь несколько составов из различных участков фазовой диаграммы.



Продолжение рисунка 1.5.

Было установлено аномальное изменение зависимости $((l-l_0)/l_0)(T)$ в окрестности ФП и ее корреляция с поведением структурных параметров в тех же температурных интервалах (рисунки 1.7 и 1.8). Позже в данном направлении были проведены работы B. Noheda [58]. В [58] авторы провели исследования ТР, относящихся к ромбической области фазовой диаграммы системы, (x = 0.05, 0.15, 0.25 или 0.35) и скачков теплового расширения ($\delta L/L$) при их ФП антисегнетоэлектрик (АСЭ) –сегнетоэлектрик (СЭ) – параэлектрик (ПЭ) (при x= 0.05) и СЭ низкотемпературный (F_{RL})–СЭ высокотемпературный (F_{RH})–ПЭ (для 0.05 , x < 0.35).

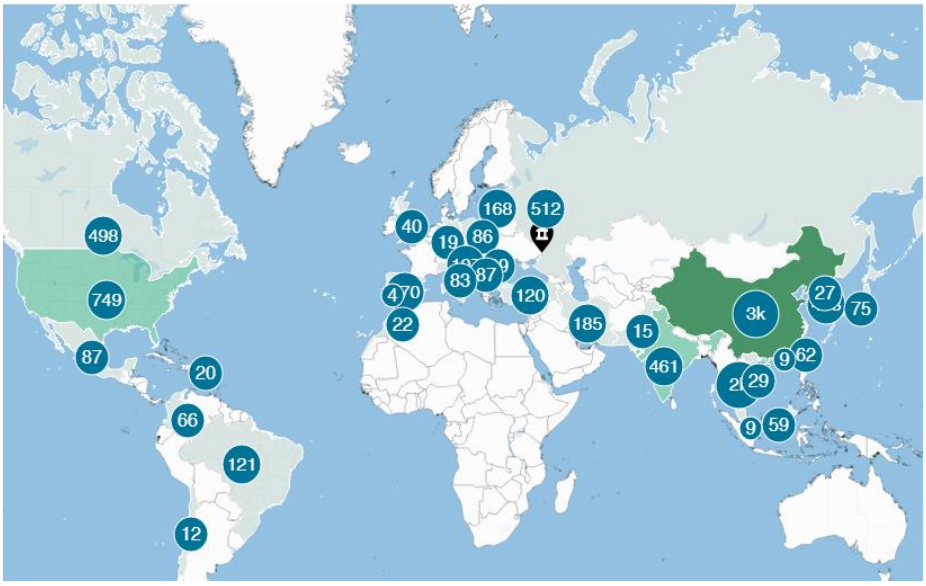


Рисунок 1.6– Ведущие страны по публикациям, относящимся к теме T.8128 Lead Zirconate Titanates; Ferroelectric Materials; Ceramics (является частью кластера TC.86 - Ferroelectricity; Dielectric Properties; Ferroelectric Materials) за период с 2011 по 2020 год.

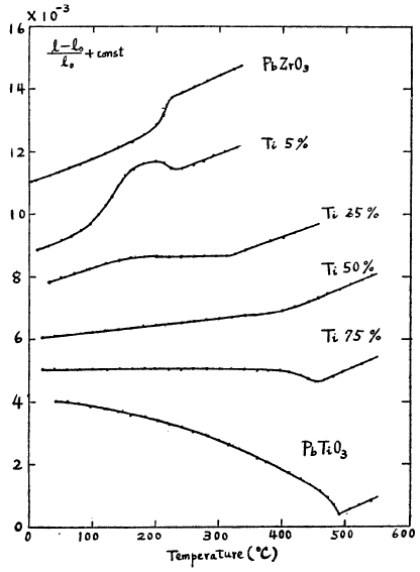


Рисунок 1.7 – Кривые теплового расширения составов $Pb(Zr\text{-}Ti)O_3$

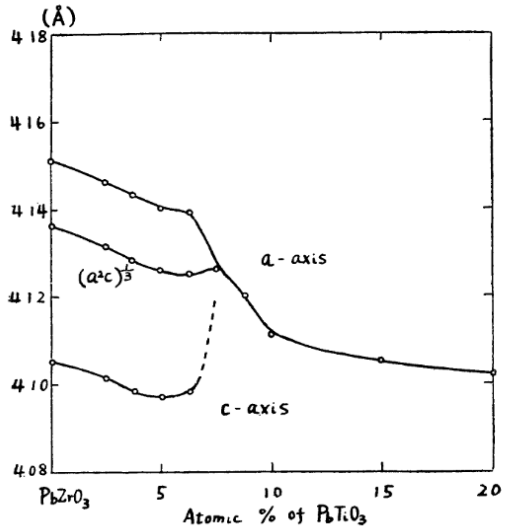


Рисунок 1.8– Параметры решетки ТР со стороны $PbZrO_3$

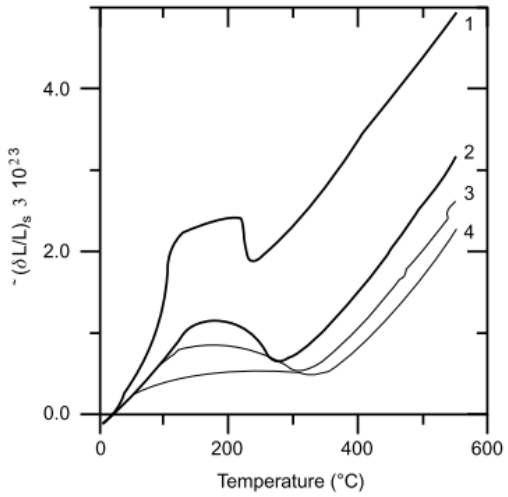


Рисунок 1.9– Относительное тепловое расширение в зависимости от температуры образцов системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT) с составами (1) $x = 0.05$, (2) $x = 0.15$, (3) $x = 0.25$ и (4) $x = 0.35$.

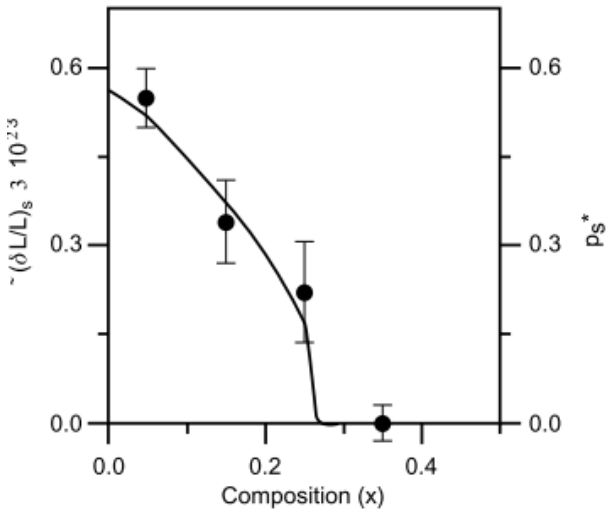


Рисунок 1.10– Наблюдаемые разрывы в тепловом расширении, $\tilde{}(\delta L/L)_s$, при темперратуре сегнетоэлектрического – параэлектрического перехода (T*) от состава (x) для $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT) наряду с расчетными скачками спонтанной поляризаии при Ti =T*, P_s * ≡P_s/P_{so}, $\tilde{}(\delta L/L)_s$; —$P_{,s}$*

Авторы сделали вывод, что наблюдаемые разрывы в тепловом расширении на переходе СЭ- ПЭ (T= T*) для богатых Zr образцов $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ с $0.05 < x < 0.35$, как и ожидалось,

количественно связаны с сопутствующими скачками спонтанной поляризации, а наблюдаемые разрывы на переходах СЭ (F_{RL}) – СЭ (F_{RH}) ($T = T_{LH}$) также имеют закономерную тенденцию изменения с увеличением *x*, но их сложнее количественно проанализировать.Необходимо подчеркнуть, что третья промышленная революция, то есть «цифровая революция» — повсеместный переход в производстве к применению информационно-коммуникационных технологий, - определило, как было отмечено ранее, резкий рост требований к применяемым материалам в различных приложениях. Как указано ранее, базовая система PZT практически исчерпала возможности для удовлетворения возникающих нужд пьезотехнического приборостроения, в результате чего научными группами был смещен акцент на разработку n (с n>2)- компонентных систем.

1.2 Сегнетоактивные среды с n>2 на основе системы PZT

Работы в области разработки и исследования многокомпонентных композиций начали проводиться с середины прошлого века. Обзор литературы по данной тематике за период с 1950 по 2001 г., можно найти в [4, 51, 59, 60]. Однако, не все публикации попали в поле зрения исследователей. Области применения сегнетопьезокерамических материалов с различными характеристиками приведены в [61].

Начало развития и создания сегнето- пьезоэлектрических материалов с заданными параметрами для различных областей применения (электроника, медицинская техника, атомная энергетика, авиа,- железнодорожная, космическая техника) насчитывает уже более 50 лет. За прошедшее время в разных странах большинством ученых через перебор всех возможных модификаторов и их сочетаний PZT – системы было получено огромное число композиций, из которых лишь небольшая часть нашла применение. Основой для модифицирования, как указывалось ранее, в основном, выступали ТР системы PZT, ввиду их высоких пьезоэлектрических параметров, широкого изоморфизма, а также наличия морфотропной области (МО)- области структурного ФП [62, 63], в окрестности которой наблюдаются экстремумы электрофизических характеристик.

В связи с тем, что к концу 60-х годов прошлого века возможности бинарной системы PZT были исчерпаны, японские исследователи осуществили переход к тройным системам на ее основе, что привело к некоторому повышению пьезоэлектрических параметров, улучшению спекаемости и возможности при небольшой вариации исходного состава получать керамики для различных практических применений. Следующий качественный скачок в создании высокоэффективных сегнетопьезоматериалов относится к началу 70-х годов, когда в НИИ физики РГУ (ныне ЮФУ) был осуществлен переход к четырех- и пятикомпонентным системам на основе PZT (спустя некоторое время аналогичные исследования начались в Японии). В настоящее время

количество разработанных n- компонентных композиций только увеличивается. Работы, проводимые в НИИ физики ЮФУ, позволили разработать [64] ряд патентночистых материалов типа ПКР (пьезокерамика ростовская) для различных областей применений (таблицы 1.1 - 1.6).

Таблица 1.1 – Параметры сегнетопьезокерамических материалов, устойчивых к электрическим и механическим воздействиям.

Материал	T_C, ℃	$\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$	K_p	$\lvert d_{31}\rvert$, пКл/Н	tgδ×100		$Q_м$
					50 В/см	1 кВ/см	
ПКР-8	325	1400	0.58	130	0.35	0.70	2000
ПКР-77	345	1350	0.62	140	0.30	0.40	1200
ПКР-78	350	1250	0.60	130	0. 30	0.60	1000
ПКР-23	325	900	0.58	85	0.85	-	1500
ПКР-22	240	2100	0.57	155	0.35	0.90	1800
ПКР-86	235	2300	0.60	170	0.35	0.60	1250
ПКР-6	230	2300	0.64	195	0.40	1.00	1100

Таблица 1.2 – Параметры сегнетопьезокерамических материалов с высокой и средней диэлектрической проницаемостью.

Материал	T_C, ℃	$\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$	K_P	$\lvert d_{31}\rvert$, пКл/Н	d_{33}, пКл/Н	tgδ×100, 50 В/см	$Q_м$
ПКР-66	280	2800	0.68	245	535	1.2	70
ПКР-7	220	3500	0.68	280	610	2.0	80
ПКР-7М	175	5000	0.71	350	760	2.0	60
ПКР-73	155	6000	0.70	380	860	2.9	35
ПКР-88	315	2200	0.65	210	470	1.4	70
ПКР-89	320	1900	0.67	205	460	1.6	75

Таблица 1.3 – Параметры высокочувствительных, в том числе, анизотропных сегнетопьезокерамических материалов.

Материал	T_C, ℃	$\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$	K_P	K_t	$\lvert d_{31}\rvert$, пКл/Н	d_{33}, пКл/Н	$\lvert g_{31}\rvert$, мВ×м/Н	g_{33}, мВ×м/Н	$Q_м$
ПКР-1	355	650	0.62	0.50	95	220	16.5	38	90
ПКР-37	345	1400	0.68	0.46	170	375	13.7	30.3	105
ПКР-40	440	180	0.07	0.44	5.0	52	3.2	33	2000
ПКР-69	350	170	0.04	0.57	3.5	90	2.3	60	50
ПКР-70	324	120	0		0	114	0	108	8

Таблица 1.4 – Параметры сегнетопьезокерамических материалов с высокой стабильностью резонансной частоты.

Материал	T_C, ℃	$\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$	K_P	K_t	$\delta f_\theta/f_r$, % (-60...85℃)	tgδ×100, 50 В/см	$Q_м$
ПКР-21	310	1400	0.53	0.45	0.25	0.7	300
ПКР-74	365	850	0.52	0.47	0.20	1.6	400

ПКР-63	235	1170	0.37	0.38	0.15	2.0	1100
ПКР-13	335	800	0.40	0.41	0.2...0.25	0.7	2800
ПКР-80	310	800	0.36	-	0.25	0.6	4000
ПКР-62	300	660	0.32	0.35	0.15	1.4	2700
ПКР-28	325	600	0.28	-	0.25	0.5	2000
ПКР-83	360	400	0.26	-	0.15	0.6	4000
ПКР-84	360	180	0.10	0.25	0.15	0.2	12000

Таблица 1.5 – Параметры сегнетопьезокерамических материалов с низкой диэлектрической проницаемостью.

Материал	T_C, °C	$\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$	K_p	$K_{15}(K_s)$	$\lvert d_{31}\rvert$, пКл/Н	Qm	V_R, км/с
ПКР-53	240	260	0.20	(0.16)	16	4500	4.20
ПКР-3	280	350	0.38	-	37	2000	3.95
ПКР-20	315	510	0.54	0.72	70	700	3.6
ПКР-35	370	120	0.22	0.31	12	1000	5.90
ПКР-34	420	460	0.42	0.60	45	150	5.40

Таблица 1.6 – Параметры высокотемпературных материалов.

Материал	T_C, °C	$T_{раб.}$, °C	$\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$	K_P	K_t	d_{33}, пКл/Н	Q_M
ПКР-26	400	300	455	0.32	-	90	200
ПКР-45	420	350	380	0.26	0.46	100	3000
ПКР-40	440	350	180	0.07	0.44	52	2000
ПКР-50	670	500	150	0.04	0.32	25	4000
ПКР-61	1200	950	48	0.015	0.29	12	100

Работы иностранных исследовательских групп в указанном направлении привели также к разработке высокоэффективных *n*-компонентных пьезоэлектрических материалов (таблица 1.7).

Таблица 1.7– Электрофизические параметры ряда высокоэффективных материалов.

PZT керамика	d_{33} (пм/В)	T_C, °C	Ссылки по данным [65]
PZT-PMN	504	225	[66]
PZT-PNN-PMN	377	330	[67]
PZT-PNN-PMW	517	317	[68]
PZT-PMS-PZN	306	290	[69]
Материалы на основе PZT с участием BF, BCW, PNN, PMN	201…640	190…350	[70-80]
PZT-PMN	238	348	[81]
PZT-PMN-PFW	341	304	[82]
PZT-PMN-PFW	309	308	[83]
PZT-PMS-PZN	300	270	[84]
PZT-PZN	560	204	[85]
PZT-PMN	345	352	[86]

Таблица 1.8 – Сравнение различных свойств бинарных и трехкомпонентных материалов.

Состав	T_C, °C	ε_r	d_{33} (пКл/Н)	tanδ	K_{33} (%)	E_c (кВ/см)	Ссылки по данным [87]
0.91PZN-0.09PT кристалл		4600	2500	0.009		2.2	[88]
0.92PZN-0.08PT кристалл		5000	2500	0.01			[88]
0.7PMN-0.3PT кристалл	141	6000	1500 - 2500	0.005		2.5 - 3.0	[89]
PSN-PT кристалл	206	960		0.05	0.72	6	[90]
0.66PIN-0.34PT кристалл	269	3000	2000	0.012			[91]
PMN-0.29PT керамика		4500	650			20	[92]
PMN-PT керамика допированная Sr	210	4000	630		0.52		[93]
PIN-PMN-PT кристалл	160		1380		0.87-0.92	7	[94]
0.35PIN-0.40PZN-0.25PT керамика	245	3300	589		0.59	10	[95]
0.29PSN-0.33PMN-0.38PT керамика	207	3800	680		0.70		[96]
0.15PSN-0.50PMN-0.35PT керамика, допированная Sm	167	4928	682	0.125	0.61	6.25	[97]

Однако, необходимо отметить, что при разработке высокоэффективных сегнетоактивных основ исследовательские группы не стали ограничивать себя системой PZT, в результате чего список объектов для возможного применения в пьезотехнической отрасли расширяется и по сей день.

К сожалению, публикации, касающиеся сегнетоактивных материалов на основе систем с n> 3, немногочисленны. В приложении А мы приводим, в качестве примера, перечень актуализированных работ по этой тематике. Хотя отметим, что такой переход к многокомпонентным системам был осуществлен еще в начале 70-х годов в России (НИИ физики РГУ), а несколько позже продолжен в Японии [4, 5], о чем сказано ранее.

1.3 Бессвинцовые сегнетопьезокерамические материалы

Достаточно подробный анализ литературы по получению, исследованию и применению различных бессвинцовых сегнетопьезокерамических материалов за период с 1954 г. по 2020 г. можно найти в работах [51, 96-105] и ссылках в них. Ввиду того, что ниобаты натрия - калия (KNN) наиболее близки по пьезоэлектрическим свойствам к PZT, исследователи часто используют их как основу при разработке материалов различного назначения.

Ниобаты калия и натрия являются, соответственно, СЭ и АСЭ кристаллами, которые впервые были изучены Матиасом в 1949 году, но только в 1952 году впервые был установлен обширный полиморфизм этих двух кристаллов [100]. Фазовая диаграмма системы $KNbO_3$ - $NaNbO_3$ впервые была представлена в 1971 году Яффе и др. (рисунок 1.11 - фазовая диаграмма KN–NN из [101]). Наиболее интересные ФП происходят вблизи морфотропнной фазовой границы (МФГ). При комнатной температуре ТР в окрестности МФГ представляют собой смесь двух орторомбических фаз, показанных на этой диаграмме вертикальной пунктирной линией при соотношении K/Na около 50/50.

После работы Яффе и др. [101, 102] была опубликована модифицированная фазовая диаграмма для KNN (рисунок 1.12), которая показывает сосуществование моноклинной и орторомбической фаз при x = 0.5. История развития разработки типичных бессвинцовых пьезоэлектрических материалов (рисунок 1.13), а также достижения в направлении улучшения свойств полученных керамик и создания на их основе новых материалов (таблица 1.9 - таблица 1.11) представлены ниже. При анализе публикационной активности с 2003 г. по 2022 г. по направлению разработки и применению бессвинцовых материалов (рисунок 1.14) использовались теги: Lead AND free AND ceramic. анализа. Экспоненциальный рост количества работ в указанном направлении обусловлен, как указано ранее, принятой Европарламентом законодательной инициативы [26]. Также указанное обусловлено, возможностью достижения в ряде бессвинцовых композиций электрофизических свойств, не реализуемых в свинецсодержащих аналогах.

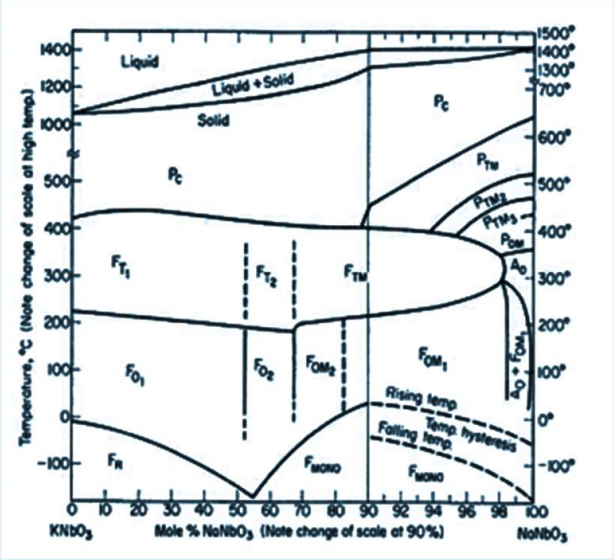


Рисунок 1.11 – Фазовая диаграмма системы KN–NN из [101].

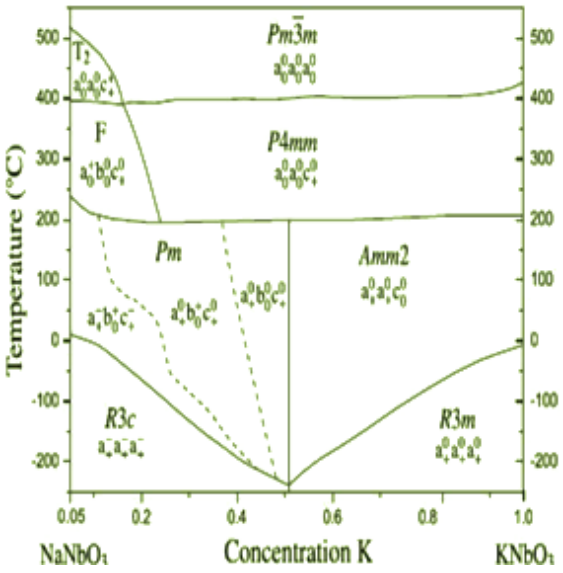


Рисунок 1.12 – Модифицированная фазовая диаграмма системы KNN с сосуществованием моноклинной и орторомбической фаз (x=0.50) [102].

Необходимо отметить, что РФ входит в топ 20 стран, вносящих существенный вклад (рисунок 1.15) в указанное направление, благодаря, в определенной мере, многолетнему успешному опыту сотрудников НИИ физики, в частности, отдела Интеллектуальных материалов и нанотехнологий, являющихся представителями старейшей научной школы “Сегнетоэлектрического материаловедения”, основанной в 70-е годы Заслуженным деятелем науки РФ, Лауреатом государственной премии СССР, д-ром физ.-мат. наук, профессором Фесенко Е.Г. Основное направление работы Школы - создание, исследование и применение сегнетоэлектрических и мультиферроидных сред в различных твердотельных состояниях, принадлежащих многочисленным структурным семействам. Более 2500 публикаций (в том числе WoS и Scopus – около 600) и более 300 охранных документов - в активе этой Школы.

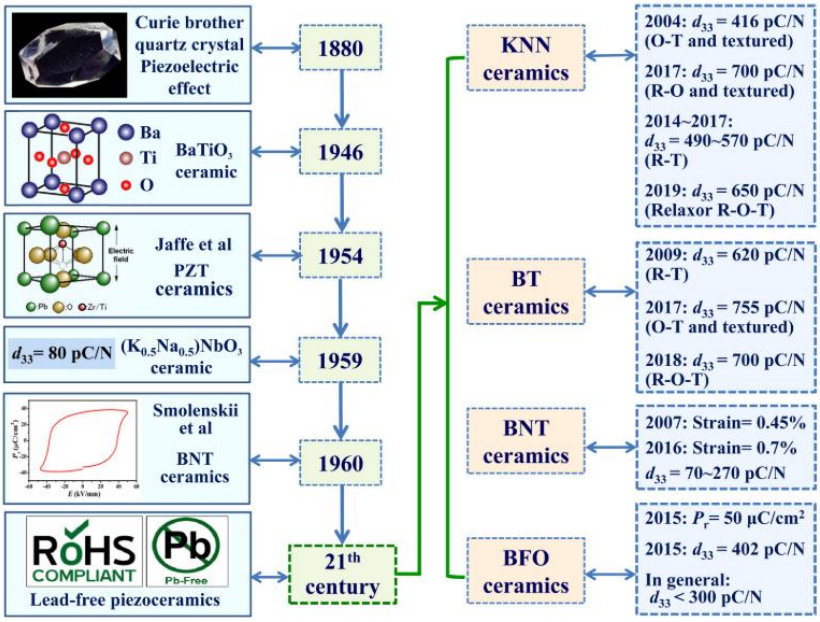


Рисунок 1.13 – История развития разработки типичных бессвинцовых пьезоэлектрических материалов, а также достижения в направлении улучшения свойств полученных керамик (по дным [103]).

Таблица 1.9 – Электрофизические характеристики различных бессвинцовых материалов (по данным [104])

Химическая формула	$\varepsilon/\varepsilon_0$	tgδ	d_{33}, пКл/Н	K_p	K_{33}	T_K, °С	$T_{О-Т}/T_d$, °С
$BaTiO_3$	1700	0.01	190	0.36	0.5	115	0
$BaTiO_3$-$CaTiO_3$-Co	1420	0.005	150	0.31	0.46	105	-45
$(Na_{0.5}Ka_{0.5})NbO_3$ (HP)	500	0.2	127	0.46	0.6	420	-
$(Na_{0.5}Ka_{0.5})NbO_3$	290	0.40	80	0.35	0.51	420	195
KNN-Li (7%)	950	0.084	240	045	0.64	160	~20
KNN-Li (7%)- Ta(20%)	920	0.024	190	016	0.615	310	50
KNN-LF4**	1570	-	410	061	-	253	25
KNN-$SrTiO_3$ (5%)	950	-	200	0.37	-	277	27

KNN-$LiTaO_3$ (5%)	570	0.04	200	0.36	-	430	55
KNN-$LiNbO_3$ (6%)	500	0.04	235	0.42	0.61	460	70
KNN-$LiSbO_3$ (5%)	1288	0.019	283	0.50	~	392	45
NBT- KBT-LBT	1550	0.034	216	0401	-	350	160
NBT-KBT-BT	820	0.03	145	0.162	0.519	302	224
NBT-KBT-BT (MPB)	730	0.02	173	0.33	0.59	290	162
NBT-KBT-BT	770	0.034	183	0367	0.619	290	100
SBT-KBT90	870	0.04	110	0.15	0.507	296	-
SBT-KBT85	1000	0.05	120	0.16	0.491	250	-
BBT-KBT90	837	0.05	140	0.23	0.538	297	144
BBT-KBT80	630	0.04	95	0.15	0.361	290	238
$Sr_2NaNb_5O_{15}$**	1100	-	120	-	-	280	-

**Текстурированная; $T_{O\text{-}T}$: фазовый переход из орторомбической в тетрагональную фазу; HP: горячее прессование; T_d: температура деполяризации; NBT: $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$, KBT: $(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$; LBT: $(Li_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$; BT: $BaTiO_3$; SBT: $(Sr_{0.7}Bi_{0.3})TiO_3$; BBT: $(Ba_{0.7}Bi_{0.3})TiO_3$

Таблица 1.10 – Пьезоэлектрические свойства, фазовое состояние материалов на базе KNN.

Химическая формула	E_c (кВ/см)	P_r (мКл/см^2)	tgδ	d_{33} (пКл/Н)	K_P (%)	Фаза	Ссылки по данным [105]
$0.92K_{0.8}Na_{0.2}NbO_3$–$0.08LiNbO_3$				> 200		R-O-T	[106]
$(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$ + MnO_2				212		O-T	[107]
$0.95(K_{0.48}Na_{0.52})NbO_3$–$0.05Ca_{0.2}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.8}ZrO_3$	12.8	14.5	0.0436	308	49	R-O-T	[108]
$0.96K_{0.4}Na_{0.6}Nb_{0.96}Sb_{0.04}O_3$–$0.04Bi_{0.5}K_{0.5}Zr_{0.9}Hf_{0.1}O_3$	10.1	21.7	0.036	451	52	R-O-T	[109]
$[Li_{0.06}(K_{0.9}Na_{0.1})_{0.94}](Nb_{0.9}Ta_{0.1})O_3$ - 25wt%MnO_2				545			[110]
$0.965K_{0.4}Na_{0.6}Nb_{0.96}Sb_{0.04}O_3$–$0.035Bi_{0.45}La_{0.05}K_{0.5}ZrO_3$	1.05	17.5	0.025	385	50	R-O-T	[111]
$0.95(Na_{0.49}K_{0.49}Li_{0.02})(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$- $0.05CaZrO_3$ + 2wt%MnO_2			0.050	238	40	O-T	[112]
$0.96K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.98}Sb_{0.02}O_3$–$0.04Bi_{0.5}Na_{0.5}ZrO_3$				257		R-T	[113]
$0.96(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.95}Li_{0.05}Nb_{0.93}Sb_{0.07}O_3$ $AZrO_3$ (A= Sr, Ba, Na, Hf)	7…8.4	12.21….24.2	0.020…0.036	230…440	53…70		[114-116]
Материалы на основе KNN с участием $BiFeO_3$, Cu, Eu, Sm, MWCNT	5.2…20.4	17.02…24	0.0022	94…508	32.9…49.6		[117-123]
$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$- $LiTaO_3$ + 0.1 mol% MnO_2	10.67	20.59		251	29.5	O	[124]

$(K_{0.48}Na_{0.52})_{0.86}Ca_{0.04}Li_{0.02}Nb_{0.85}O_3$- $K_{0.85}Ti_{0.85}Nb_{1.15}O_5$- $BaZrO_3$- Fe_2O_3-MgO			0.022	324	59	R-O-T	[124]
Материалы на основе KNN с участием Bi содержащих основ		11.19		325…350	70		[125, 126]

Таблица 1.11 – Пьезоэлектрические свойства материалов на основе KNN.

Химическая формула	tanδ	d_{33}* (пм/В)	K_P (%)	Ссылки по данным [105]
$0.99Li_{0.05}(Na_{0.515}K_{0.485})_{0.95}Nb_{0.8}Ta_{0.2}O_3$–$0.01BiFeO_3$	0.018	225	36.3	[118]
$0.96(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.95}Li_{0.05}Nb_{0.93}Sb_{0.07}O_3$ -$0.04CaZrO_3$		450 при 40 кВ/см		[114]
$0.96(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}Ag_{0.02}(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O_3$- $0.04(Bi_{0.5}Na_{0.5})ZrO_3$	0.022	553	53	[116]
$0.993K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.965}Sb_{0.035}O_3$- $0.007BiFeO_3$		534.5 при 35 кВ/см	46	[122]
$0.945K_{0.48}Na_{0.52}Nb_{0.96}Ta_{0.04}O_3$- $0.055BaZrO_3$ + 6mol%MnO_2		575 при 20 кВ/см		[127]
$(K_{0.5}Na_{0.5})Nb_{0.99}Fe_{0.01}O_{2.98}$		820 при 50 кВ/см		[123]
$(K_{0.5}Na_{0.5})Nb_{0.99}Cu_{0.01}O_{2.98}$		1000 при 50 кВ/см		[123]
$0.98(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$– $0.02Ba(Li_{0.4}W_{0.6})O_3$		400		[128]
$0.915(K_{0.45}Na_{0.5}Li_{0.05})NbO_3$– $0.075BaZrO_3$– $0.01(Bi_{0.2}Sm_{0.3}Na_{0.5})TiO_3$		384		[129]

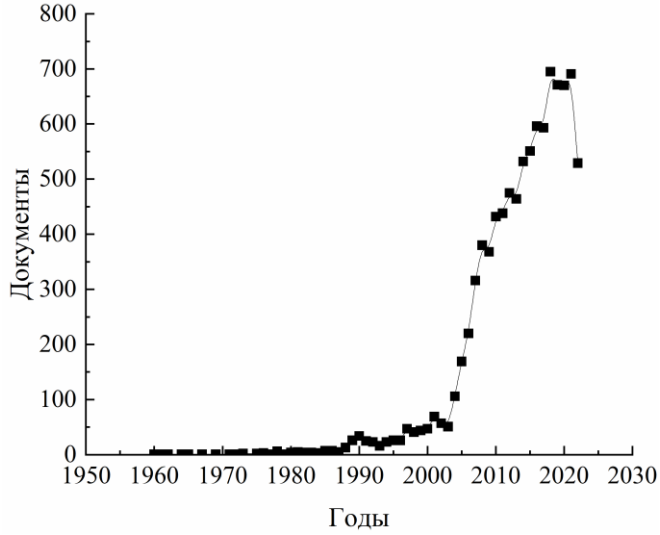


Рисунок 1.14– Публикационная активность в области разработки и исследования бессвинцовых сегнетоактивных материалов по годам (период: с 1954 г. по 2022 г.).

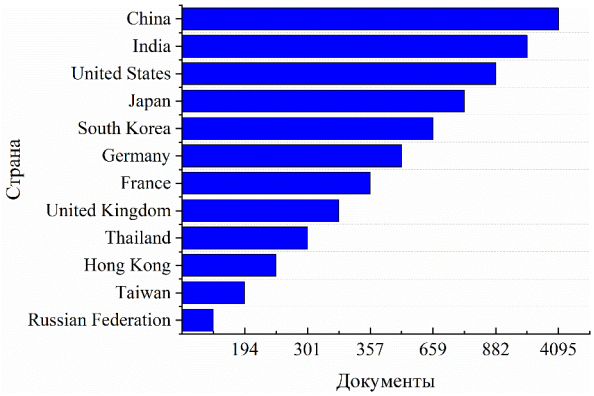


Рисунок 1.15– Опубликованные документы в области разработки и исследования бессвинцовых сегнетоактивных материалов, распределенные по странам (период: 1954 г. по 2022 г.).

Южный федеральный университет занимает первое место среди научных организаций и групп РФ в области разработки и создания экологически чистых основ сегнетоактивных материалов (рисунок 1.16), а коллектив отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий ЮФУ, являющийся представителем вышеуказанной Школы - лидер в данном направлении.

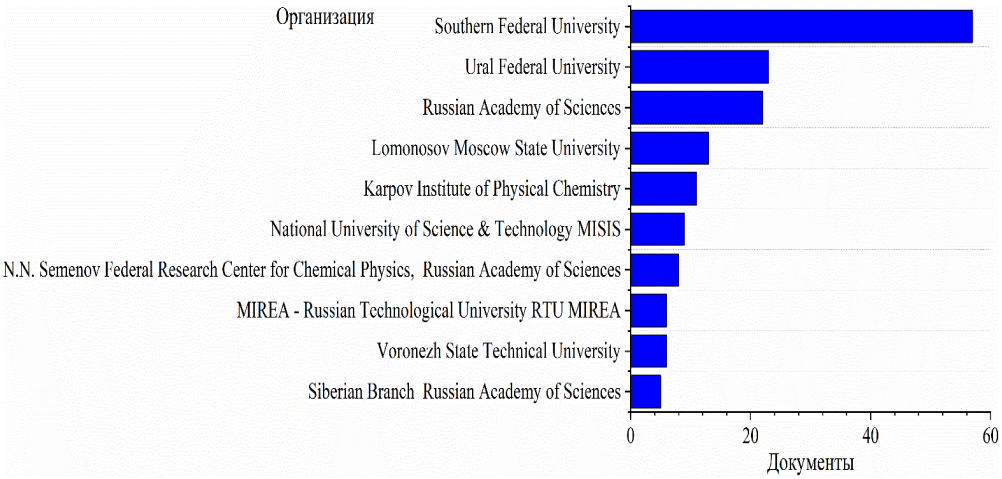


Рисунок 1.16 – Документы по организациям в Российской Федерации в области разработки и исследования бессвинцовых сегнетоактивных материалов за период с 1987 г. по 2022 г..

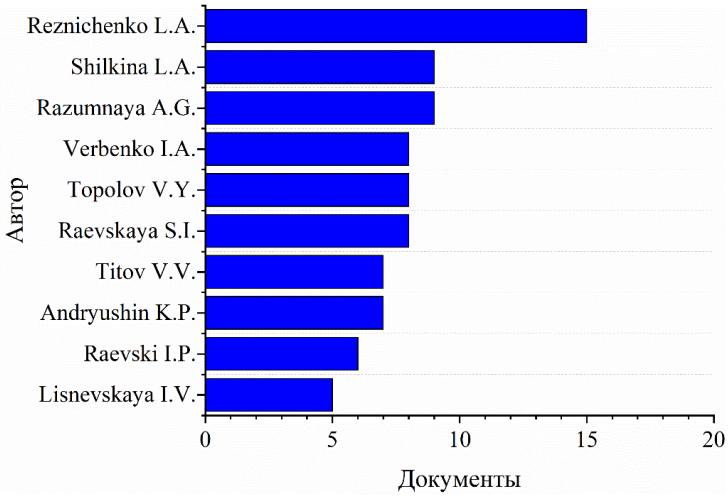


Рисунок 1.17 – Документы по авторам ЮФУ, занимающимся разработкой и исследованиями бессвинцовых сегнетоактивных материалов за период с 1987 г. по 2022 г.

В последнее время возобновился интерес к бинарной системе (Ba, Sr)TiO_3 (BST). Керамики ТР этой системы – пример сегнетоэлектрической (СЭ) среды, сохраняющей на протяжении десятков лет высокую технико – технологическую ценность из-за широкого использования в мировой практике в качестве основ функциональных материалов различного назначения [130, 131].

В подавляющем большинстве случаев мы имеем дело с существенно неупорядоченными средами на всех масштабах – от атомного (локальное отличие химического состава от средних значений, атомное упорядочение в отдельных областях, наличие вакансий и внедрённых атомов, нанодоменов) до макроскопического (сложные доменные структуры и границы между доменами, зёренный ландшафт, примеси, жидкие фазы, приповерхностные области [132, 133]). Описание таких сред уже сейчас начинает опираться на новую понятийную базу: спинодальный распад, фракталы, кинки, релаксоры, дипольные и квадрупольные стёкла [134]. Однако, это пока касается отдельных соединений и ТР. В том числе, с этих позиций рассмотрена система BST, которая была также объектом исследования [135, 136] сотрудников НИИ физики ЮФУ.

В то же время до сих пор нет однозначного объяснения некоторых аномалий, выявленных в ранних исследованиях объемных керамических образцов ТР BST. Леманов В.В. и др. [137] установили, что в керамике и монокристаллах системы $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0.0 \le x \le 1.0$) при малой (меньше 4 мол. %) концентрации Ba в области низких температур имеет место частотная дисперсия диэлектрической проницаемости и предположили существование здесь стеклоподобного состояния. Такой же эффект наблюдали Zhou L. et al. [138], но в более широком интервале концентрации Ba (до 10 мол %). C. Mènoret et al. [139] в не СЭ области вблизи $SrTiO_3$ обнаружили локальную поляризацию, величина которой сопоставима со значением спонтанной поляризации в сегнетоэлектрической фазе в богатых Ba составах. D. Barb et al. [140] показали, что в области фазовой диаграммы (ФД), близкой к $BaTiO_3$, замещение бария стронцием приводит к размытию максимума действительной части диэлектрической проницаемости при ФП. Причиной размытия ε' авторы считали сосуществование тетрагональной (Т) и кубической (С) фаз в интервале $0.715 \le x(\mathrm{Ba}) \le 0.76$. Tiwari V.S. et al. [141] также наблюдали размытый фазовый Т→С переход в интервале $0.25 < x \le 0.30$ и частотную дисперсию диэлектрической проницаемости, характерную для дипольного стекла. На наш взгляд, не так однозначна, прежде всего, ФД системы $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ при комнатной температуре. Общеизвестно [142], что она содержит при комнатной температуре только один концентрационный ФП из тетрагональной (Т) фазы в кубическую (К) фазу при $x \approx 0.3$. Однако, в [143] мы показали, что существующая в интервале $0.3 < x \le 0.7$ фаза не является кубической, дифракционные пики уширены либо за счет очень малого искажения перовскитовой ячейки, либо за счет неоднофазности ТР.

Объяснение этим аномалиям предложили D. Fuks et al. [134]. Они рассчитали теоретическую фазовую диаграмму системы $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$, согласно которой при низких температурах “below 400 K for c=0.5 and 300 K for c=0.1” происходит спинодальный распад ТР. Между бинодалью и спинодалью в метастабильной области, по мнению авторов, в окрестности титаната бария локально формируются зародыши практически чистого титаната стронция. Это же имеет место и в окрестности последнего, где содержание $BaTiO_3$ мало, но образуются включения почти чистого титаната бария.

Ниже спинодали в начальной стадии спинодального распада ТР переходит в мелкодисперсное равновесное двухфазное состояние, в котором каждая фаза представляет собой ТР с простой кубической решеткой. Кристаллические решетки фаз связаны когерентно, плавно переходят одна в другую, межфазные границы сильно размыты [144, 145]. Развитие кластерной структуры при спинодальном распаде и при ФП по механизму нуклеации и роста различно. В случае спинодального распада кластеры новой фазы образуются в момент ФП и ТР переходит в мелкодисперсное состояние во всем объеме образца. Выделение кластеров новой фазы из матричного ТР по механизму классической нуклеации происходит задолго до ФП. Например, в системе $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT) выделение кластеров ромбоэдрической фазы внутри Т-матрицы (x = 0.70-0.75 Ti) происходит на расстоянии ~ 20 мол. % Ti до ФП ($x \approx 0.49$), причем микродеформации, $\Delta d/d$, в преддверии отрыва кластеров от матрицы увеличиваются с 0.6×10^{-3} до 3.0×10^{-3}, а после их выделения скачком уменьшаются до 0.2×10^{-3} [146]. Еще одно существенное отличие ТР, расположенных выше и ниже спинодали, состоит в том, что фазовый СЭ→ПЭ переход выше спинодали в метастабильной области является переходом первого рода, а ниже спинодали – переходом второго рода [147].

В связи с тем, что в последние годы наблюдается тенденция к усложнению и расширению опций отдельных узлов и аппаратурных комплексов [148], возрастает интерес к композициям, сочетающим сегнетоэлектрические и магнитные свойства. Феррит висмута ($BiFeO_3$) является наиболее перспективным представителем данных объектов для применений в энергонезависимой памяти, спинтронике и сенсорах [149, 150]. $BiFeO_3$ (пространственная группа R3c), обладающий достаточно высокими температурами сегнетоэлектрического (T_c ~ 1083 К) и магнитного упорядочений (T_N ~ 643 К) [151], а также ряд ТР на его основе были достаточно глубоко исследованы еще с 60-х по 80-е годы XX века [152, 153]. Его магнитная симметрия допускала существование линейного магнитоэлектрического эффекта и намагниченности, легко переключаемой полями в несколько эрстед. Однако, большая проводимость, наличие спин-модулированной структуры, трудности синтеза однофазного продукта ($BiFeO_3$ находится на границе структурного типа перовскита) затрудняют его широкое применение [154]. Частично указанные проблемы решаются за счет замещения в A- позиции ионов Bi редкоземельными

элементами (РЗЭ - La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb или Lu) и другими ионами [155-163]. Достаточно подробный обзор литературы по исследованию данного мультиферроика можно найти в работах [98, 99, 164].

Нынешнее увлечение портативной и носимой электроникой в современном мире высоких технологий вызвало растущий интерес научных сообществ к проектированию и разработке гибких пьезо/трибоэлектрических наногенераторов для устройств сбора и хранения энергии. Для изготовления этих наногенераторов исследователи во всем мире широко использовали композиты на основе поливинилиденфторида (PVDF), чтобы получить желаемый материал с превосходным технологическим потенциалом [168-170]. PVDF представляет собой электроактивный полукристаллический полимер, проявляющий ферро-, пиро- и пьезоэлектрические свойства. Электроактивные свойства PVDF тесно связаны с его структурным состоянием. Пять структурных фаз PVDF формируются из уникального молекулярного расположения атомов водорода и фтора в углеродной цепи. Среди пяти структурных полиморфов β- и γ-фазы являются электроактивными фазами. Но β-фаза дает наибольший дипольный момент на элементарную ячейку и, следовательно, более предпочтительна, чем γ-фаза, с точки зрения применения. Однако тенденция PVDF проявлять неполярную α-фазу в нормальных экспериментальных условиях заставляет исследователей следовать различным стратегиям, таким как специальные методы синтеза, механическое растяжение, электрическая поляризация, включение наполнителей и т. д. для получения электроактивных фаз.

Исследователи также приложили многочисленные усилия [172-176] для изменения характеристик композитов на основе PVDF путем: добавления различных типов наполнителя (проводящего или керамического), модификации поверхности наполнителя, вариации различной концентрации наполнителя, варьирования различных параметров наполнителей, размер частиц (микро- и нано) и форма (наностержни, наноцветы, наносферы/частицы), для получения оптимизированного результата для практических приложений.

Вышеприведенный анализ библиографических и патентных сведений в области создания, исследования и применения СЭ- материалов показал, что стремление к универсальности наукоемкой продукции приводит к необходимости совмещения в одной химической композиции нескольких разнородных опций. Но такая комбинаторика, порой, разнородных свойств исследуемых композиций может препятствовать созданию некоторой аппаратуры на их основе. Необходимо также учесть, что ассортимент простых базовых основ востребованных современной промышленностью СЭ сред весьма ограничен, что мотивирует исследователей активизировать их поиск среди более сложных по элементному составу соединений и ТР и, в итоге, переходить к многокомпонентным системам (МС), сочетающим разные макросвойства и обладающим другими достоинствами, ранее не реализуемыми.

Такая многокомпонентность обеспечивает большее разнообразие свойств получаемых материалов, что, несомненно, приковывает внимание исследователей, в том числе, и нас, в связи с возможностью формирования новой совокупности параметров, сочетающей разнородную функциональность макроотклико в базовых композиций.

Все это определяет **актуальность** диссертационного исследования, посвященного установлению закономерностей эволюции фазовых диаграмм состояния и макроотклико в ТР n-компонентных ($n = 2…6$) систем на основе ЦТС и бессвинцовых композиций, при их легировании и/или введении новых сегнетоактивных компонентов, что и стало **целью** настоящей работы.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **основные задачи**, изложенные нами во Введении.

2 Объекты исследования. Методы изготовления и диагностики образцов

Выбор объектов исследования определялся как научной, так и конкретной практической задачей по созданию новых функциональных материалов с особыми электрическими свойствами и их комбинаторикой.

2.1 Объекты исследования и их твердотельные состояния

Объекты исследования.

– ТР на основе титаната свинца состава $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})TiO_3$, с $0.02 \leq \alpha_1 \leq 0.36$, $0.0073 \leq \alpha_2 \leq 0.1339$ (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Содержание α_1, α_2 и $1-\alpha_1-\alpha_2$ в $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})TiO_3$.

α_1(Sr)	α_2(Ba)	$1-\alpha_1-\alpha_2$(Pb)	α_1(Sr)	α_2(Ba)	$1-\alpha_1-\alpha_2$(Pb)	α_1(Sr)	α_2(Ba)	$1-\alpha_1-\alpha_2$(Pb)
0.02	0.0073	0.9727	0.14	0.0521	0.8079	0.26	0.0967	0.6433
0.04	0.0149	0.9451	0.16	0.0595	0.7805	0.28	0.1042	0.6158
0.06	0.0215	0.9185	0.18	0.0670	0.7530	0.30	0.1116	0.5884
0.08	0.0295	0.8905	0.20	0.0744	0.7256	0.32	0.1191	0.5609
0.10	0.0365	0.8635	0.22	0.0819	0.6981	0.34	0.1265	0.5335
0.12	0.0446	0.8355	0.24	0.0893	0.6707	0.36	0.1339	0.5061

– бинарная системы ТР состава $(1-x)PbZrO_3 - xPbTiO_3$ (PZT) $(1-x)PbZrO_3 - xPbTiO_3$ (ЦТС, PZT) с $0.0 \leq x \leq 1.0$. В интервалах $0 \leq x \leq 0.12$, $0.30 \leq x \leq 0.36$, $0.37 \leq x \leq 0.42$ и $0.52 \leq x \leq 0.57$ исследовательский концентрационный шаг $\Delta x = 0.01$; в интервале $0.42 < x < 0.52$, $\Delta x = 0.005$; в интервале $0.60 < x < 1.0$ при $\Delta x = 0.025$. При необходимости (для уточнения закономерностей изменения свойств в отдельных областях) использованы $\Delta x = 0.0025$;

– тройные системы ТР состава $(1-x)Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3 - x/2CdNb_2O_6$, $(1-x-y)NaNbO_3 – xKNbO_3 – y/2CdNb_2O_6$ и $(1-x)(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)Ln_xO_{3-\delta}$:

- ТР системы $(1-x-y)NaNbO_3 – xKNbO_3 – y/2CdNb_2O_6$ с различным содержанием $CdNb_2O_6$ (рисунок 2.1):
  - I разрез с $y = 0.05$, $x = 0.05...0.65$, $\Delta x = 0.05$;
  - II разрез с $y = 0.10$, $x = 0.05...0.50$, $\Delta x = 0.05$;
  - III разрез с $y = 0.15$, $x = 0.05...0.30$, $\Delta x = 0.05$;
  - IV разрез с $y = 0.20$, $x = 0.05...0.20$, $\Delta x = 0.05$;
  - V разрез с $y = 0.25$, $x = 0.05...0.20$, $\Delta x = 0.05$;
  - VI разрез с $y = 0.30$, $x = 0.05...0.20$, $\Delta x = 0.05$;
  - VII разрез с $y = 0.025...0.150$, $x = 0.45$, $\Delta y = 0.025$.
- ТР системы $(1-x)Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3 - x/2CdNb_2O_6$ с $x = 0.025…0.10$, $\Delta x = 0.025$ (рисунок 2.2);

- ТР системы (1-x)($Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb$)РЗЭ$_x$$O_{3-\delta}$ (РЗЭ = La, Pr, Tb, Dy или Ho) с x = 0.05, δ=0.075.

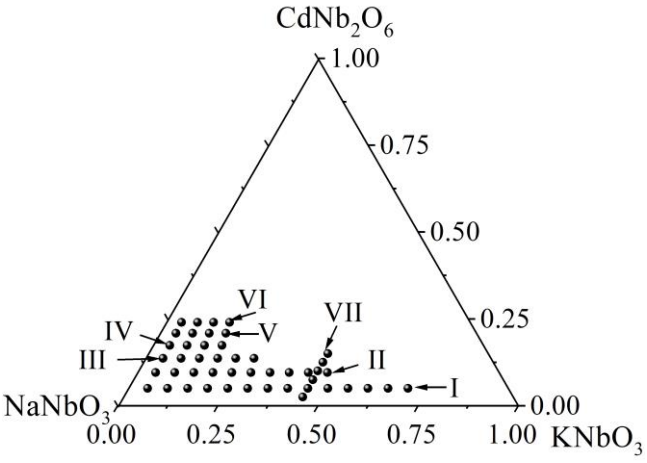


Рисунок 2.1 – Треугольник Гиббса составов системы (1-*x*-*y*)$NaNbO_3$ – *x*$KNbO_3$ – *y*$CdNb_2O_6$ с нанесёнными на нём экспериментальными точками.

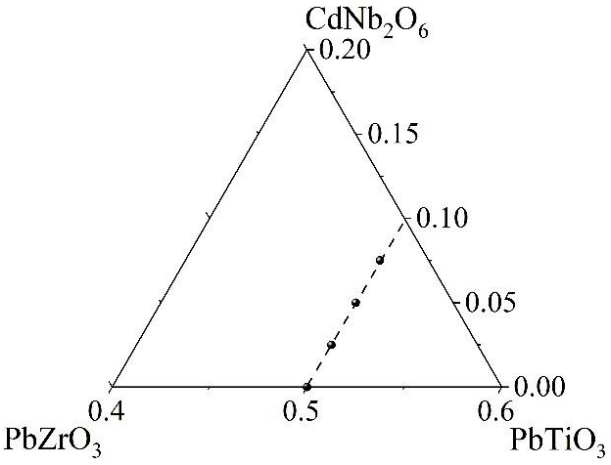


Рисунок 2.2– Треугольник Гиббса составов системы (1-*x*)$Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$- *x*$CdNb_2O_6$ с выделенным разрезом (пунктирная линия) и нанесенными на нем экспериментальными точками.

– четырехкомпонентные системы ТР состава (Na, Li)NbO_3 – Pb(Ti, Zr)O_3, (1-*x*)$(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-*x*$Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ и $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})$ $[Ti_xZr_y\{(Nb_{2/3}Zn_{1/3})$ $(Nb_{2/3}Mg_{1/3})\}_{1-x-y}]O_3$.

- ТР квазибинарной системы состава (1-*x*)$(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-*x*$Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ ($0.0 \le x \le 1.0$); Δx = 0.025 - 0.05...0.1) квазибинарного разреза четырехкомпонентной системы вида KNN - PZT. На рисунке 2.3 показан тетраэдр состава с выделенным квазибинарным разрезом (*AB*) и нанесенными на нем экспериментальными точками.
- ТР многокомпонентной системы $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})$ $[Ti_xZr_y\{(Nb_{2/3}Zn_{1/3})$ $(Nb_{2/3}Mg_{1/3})\}_{1-x-y}]O_3$ вида PZT-PZN-PMN, где α_1=0.02...0.12, $\Delta\alpha_1$=0.02, α_2= 0.0073...0.045, *x*=0.395... 0.42, *y*=0.412...0.437. Наиболее детально изучены (таблица 2.22) ТР с α_1=0.02 (1 группа, 1 гр.), α_1=0.10 (2 группа, 2 гр.), α_1=0.12 (3 группа)
-

Таблица 2.2 - Значения α_1, α_1, x, y в исследуемых ТР.

α_1	α_2	x	y	α_1	α_2	x	y	α_1	α_2	x	y
0.02	0.073	0.410	0.422	0.10	0.036	0.390	0.442	0.12	0.045	0.385	0.447
		0.415	0.417			0.395	0.437			0.390	0.442
		0.420	0.412			0.400	0.432			0.395	0.437
		0.425	0.407			0.405	0.427			0.400	0.432
		0.430	0.402			0.410	0.422			0.405	0.427

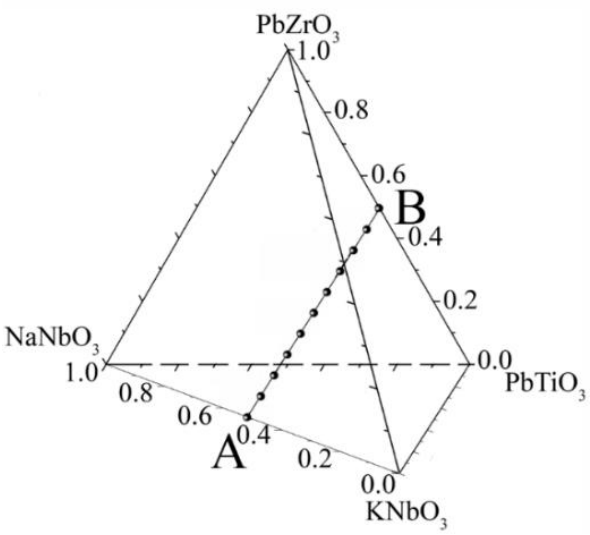


Рисунок 2.3 – Тетраэдр составов системы KNN - PZT с выделенным квазибинарным разрезом (пунктирные линии) и нанесенными на нем экспериментальными точками [А9].

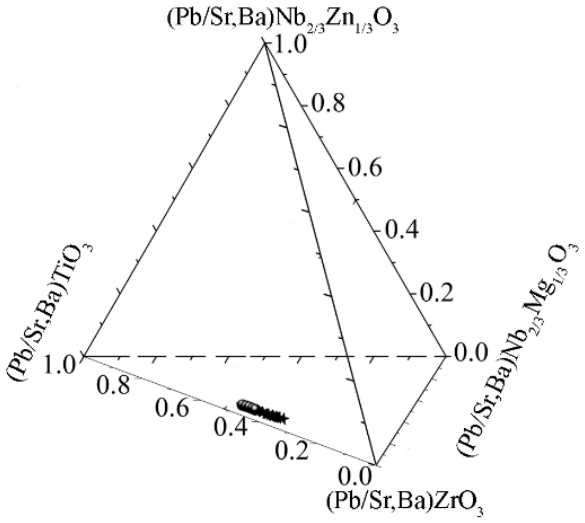


Рисунок 2.4 – Тетраэдр составов системы PZT-PZN-PMN с нанесенными экспериментальными точками.

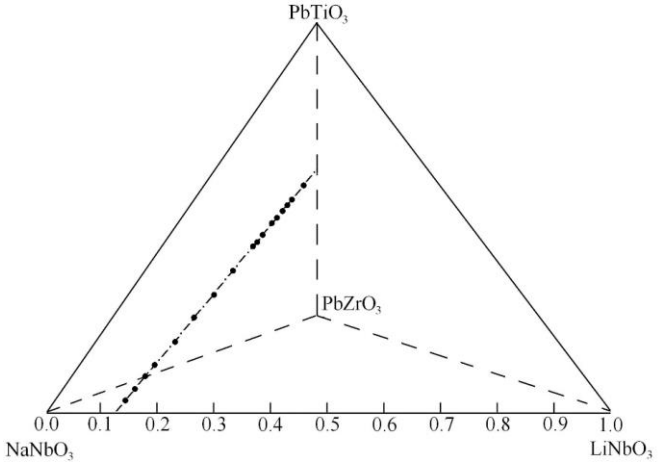


Рисунок 2.5 – Тетраэдр составов системы $(Na, Li)NbO_3 – Pb(Ti, Zr)O_3$ с выделенными разрезом (штрихпунктирная линия) и экспериментальными точками

- ТР многокомпонентной системы $(1-x)(Na_{0.875}Li_{0.125})NbO_3–x\ Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ (квазибинарный разрез четырехкомпонентной системы $NaNbO_3–LiNbO_3 –PbTiO_3–PbZrO_3$) с шагом $\Delta x=0.05$ в интервале $0.0<x\leq0.20$ и $0.90<x\leq1.00$, $\Delta x=0.10$ в интервале $0.20<x\leq0.70$, $\Delta x=0.025$ в интервале $0.70<x\leq0.90$.

На рисунке 2.5 показан тетраэдр составов с выделенными разрезом системы (штрихпунктирная линия) и экспериментальными точками, а на рисунке 2.6 - ФД бинарных систем $(Na, Li)NbO_3$ и $Pb(Ti, Zr)O_3$ по данным [18, 178].

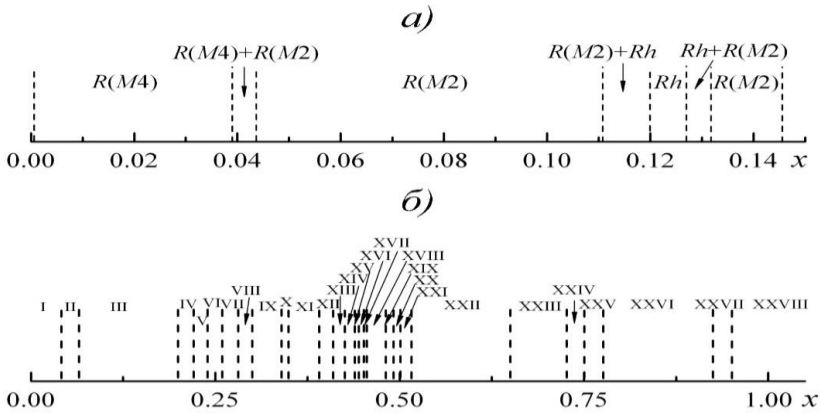


Рисунок 2.6 – Фазовые диаграммы бинарных систем: а – $(Na,Li)NbO_3$ [178]; б – $Pb(Ti, Zr)O_3$ [18] (обозначения фаз даны в соответствии с [18, 178])

– пятикомпонентная система ТР системы $(1-x)((Na_{0.5}, K_{0.5})NbO_3- Pb(Zr_{0.5}, Ti_{0.5})O_3)-x/2CdNb_2O_6$ с x=0.0...0.075, Δx=0.025 (рисунок 2.7).

– ТР шестикомпонентной системы $(1-y-a-z)(Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3)-yLiNbO_3-a/2CdNb_2O_6-zPb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ (рисунок 2.8):

- I разрез с y=0.05, a=0.025, $0.15 \le z < 0.5$;
- II разрез с y=0.10, a=0.050, $0.15 \le z < 0.50$;

– Функциональные материалы: ряд материалов на основе системы PZT: ПКР-1, ПКР-37 (высокочувствительные); ПКР-13, ПКР- 80 (с высокой стабильностью резонансной частоты).

Твердотельные состояния

- Дисперсно-кристаллические порошки: шихты, синтезированные продукты, измельченные керамические заготовки (все представленные в работе объекты исследования);
- керамики (все представленные в работе объекты исследования), в том числе, прозрачные;
- монокристаллы (ряд составов бинарной системы PZT);
- тонкие пленки (материал ПКР-13);

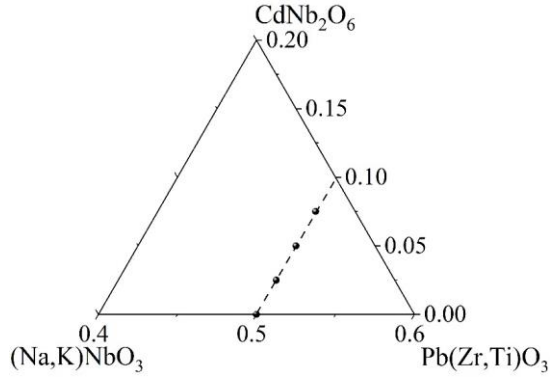


Рисунок 2.7 – Треугольник Гиббса составов системы $(1-x)((Na_{0.5}, K_{0.5})NbO_3- Pb(Zr_{0.5}, Ti_{0.5})O_3)-xCdNb_2O_6$ с выделенным разрезом (пунктирная линия) и нанесенными на нем экспериментальными точками.

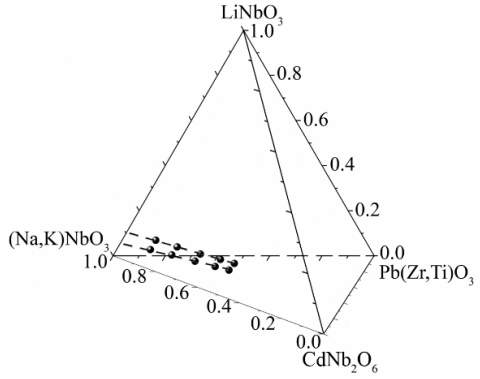


Рисунок 2.8 – Тетраэдр составов системы $(1-y-a-z)(Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3)-yLiNbO_3-aCdNb_2O_6-zPb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ с выделенными разрезами (пунктирные линии) и нанесенными на них экспериментальными точками.

2.2 Методы изготовления образцов

Двухстадийным твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии (ОКТ) (без извне приложенного давления) получены нижеследующие объекты (с указанием конкретных технологических регламентов):

- $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})TiO_3$: с $0.00 \le \alpha_1 \le 0.12$ $T_{синт.1} = T_{синт.2} = 1190$ К, с $0.14 \le \alpha_1 \le 0.22$ $T_{синт.1} = T_{синт.2} = 1220$ К с $0.24 \le \alpha_1 \le 0.36$ $T_{синт.1} = 1220$ К, $T_{синт.2} = 1250$ К; спекание: с $0.00 \le \alpha_1 \le 0.22$ $T_{спек.} = 1470$ К, с $0.00 \le \alpha_1 \le 0.22$ $T_{спек.} = 1490$ К и $T_{спек.} = 1470$ К, с $0.26 \le \alpha_1 \le 0.36$ $T_{спек.} = 1530$ К. Для всех ТР $\tau_{спек.} = 3$ часа. В качестве исходных реагентов использовали оксиды PbO, TiO_2 и карбонаты $SrCO_3$, $BaCO_3$ высокой степени чистоты (квалификация “осч” с содержанием основного вещества > 99.95%);
- (1-*x*)$PbZrO_3$-*x*$PbTiO_3$: $T_{синт.1} = 1143$ К, $T_{синт.2} = 1173$ К, $\tau_{синт.1} = \tau_{синт.2} = 7$ часов. Подбор оптимальной температуры спекания ($T_{сп}$) произведен путем выбора из трех используемых температур спекания $T_{сп}$, лежащих в интервале $T_{сп} = 1473 \ldots 1533$ К. Наибольшей плотности заготовок отвечает режим $T_{сп} = 1493 \ldots 1513$ К, $\tau_{сп} = 3$часа в зависимости от состава;
- (1-*x*)$Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$- *x*$CdNb_2O_6$: $T_{синт.1} = 1170$ К, $\tau_{синт.1} = 4$ часа, $T_{синт.2} = 1220$ К, $\tau_{синт.2} = 10$ часов, $T_{сп.} = 1490$ К, $\tau_{спек.2} = 2$ часа в зависимости от состава;
- (1-*x*-*y*)$NaNbO_3$ – *x*$KNbO_3$ – *y*$CdNb_2O_6$: $T_{синт.1} = 1170$ К, $\tau_{синт.1} = 4$ часа, $T_{синт.2} = 1220$ К $\tau_{синт.2} = 10$ часов, $T_{сп.} = 1490$ К, в зависимости от состава;
- (1-*x*)$(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ –*x*$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$: $T_{синт.1} = (1170 \ldots 1220)$ К, $\tau_1 = 4$ час., $T_{синт.2} = (1248 \ldots 1273)$ К, $\tau_2 = 4$ часа, в зависимости от состава. Для составов с $x = 0.6 \ldots 0.8$ была применена механическая активация порошков, прошедших 2 стадии синтеза, в шаровой планетарной мельнице в течение 15 минут (высокоэнергетический помол в барабанах АГО-2, частота - 1800 об/мин): $T_{сп.} = (1400 \ldots 1520)$ К (в зависимости от состава);
- $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})$ $[Ti_xZr_y\langle(Nb_{2/3}Zn_{1/3})(Nb_{2/3}Mg_{1/3})\rangle_{1-x-y}]O_3$: $T_{синт.1} = 1140$ К, $\tau = 5$ ч., $T_{синт.2} = 1160$ К, $\tau = 5$ ч.; $T_{спек.} = 1570$ К, $\tau_{спек.} = 3$ часа. В качестве исходных реагентов использовались оксиды и карбонаты металлов следующих квалификаций: PbO, TiO_2, Nb_2O_5, ZrO_2- “ч”, ZnO, MgO_2-“ч.д.а.”, $SrCO_3$, $BaCO_3$ - “о.с.ч.” (“ч”- чистый, “ч.д.а.”- чистый для анализа, “о.с.ч.”- особо чистый);
- (1-*x*)$((Na_{0.5}, K_{0.5})NbO_3 - Pb(Zr_{0.5}, Ti_{0.5})O_3)$ - *x*$Cd_{0.5}NbO_3$: $T_{синт.1} = 1220$ К, $\tau_{синт.1} = 4$ часа., $T_{синт.2} = 1250$ К, $\tau_{синт.2} = 4$ часа, $T_{спек.} = 1488 \ldots 1498$ К, $\tau_{спек.} = 2$ часа (в зависимости от состава);
- (1-*y*-*a*-*z*)$(Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3)$ - *y*$LiNbO_3$ - *a*$Cd_{0.5}NbO_3$ - *z*$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$: $T_{синт.1} = 1220$ К, $\tau_{синт.1} = 4$ часа, $T_{синт.2} = 1240$ К, $\tau_{синт.2} = 4$ часа, $T_{спек.} = 1410 \ldots 1470$ К, $\tau_{спек.} = 2$ часа в зависимости от состава;

- ПКР-13: с Pb – содержащей засыпкой (ССТ): $T_{синт.1}$ =1140 К, $\tau_{синт.1}$=6 часов, $T_{синт.2}$= 1120 К, $\tau_{синт.2}$= 4 часа, $T_{сп}$= 1500 ... 1520 К, $\tau_{спек.}$= 2...5 часа. В качестве исходных реагентов использовались оксиды следующих квалификаций: PbO, ZrO_2, TiO_2, Nb_2O_5, MnO_2 - “ч”, ZnO-“ч.д.а.” поставщика в г. Ростове-на-Дону ООО “РОСТЕХНОХИМ” (где “ч”- чистый, “ч.д.а.”- чистый для анализа);
- ПКР-13 (1), ПКР-80 (2): $T_{синт.1}$ = 1123 К, $T_{синт.2}$ = 1143 К, τ_1= τ_2= 6 часов с промежуточным помолом, гранулированием синтезированных порошков и спеканием без применения извне приложенного давления при $T_{сп.}$=1490 К (1), $T_{сп.}$=1410 К (2), τ = 2 часа.
- ПКР-3 (1), ПКР-1 (2), ПКР-37 (3), синтез- $T_{синт.1}$ =1093 К (1); 1123 К (2) и (3), $\tau_{синт.1}$=5 ч. $T_{синт.2}$= 1123 К (1); 1143К (2) и (3), $\tau_{синт.2}$= 4 ч; спекание: $T_{спек.}$= 1453К(1); 1473К(2); 1513 К(3), $\tau_{спек.}$=2 ч. Весь цикл спекания составляет одни сутки.

Во избежание потерь свинца, связанных с легкоплавкостью, летучестью и, как следствие, высокой диффузной активностью оксида свинца в ходе технологического процесса, в состав некоторых материалов дополнительно вводилось избыточное количество (1...2 вес.) % PbO, а также создавалась свинецсодержащая атмосфера в рабочей камере печи за счет обжигов в засыпке из синтезированного материала. Кроме того, учитывая возможность присутствия в шихтах материала небольшого (~ 1 вес. %) количества непрореагировавшего PbO, использованы двухстадийный синтез с промежуточным помолом продуктов реакции и последующей грануляцией подготовленных к спеканию порошков, обеспечивающих, кроме гомогенизации состава, разрушение слоя продукта реакции на “покрываемых” тугоплавких частицах (TiO_2, ZrO, Nb_2O_5) и реализацию, тем самым, доступа “покрывающего” (PbO) реагента к непрореагировавшим объемам тугоплавких малоактивных оксидов. Сохранение стехиометрии заданного состава материала обеспечивалось также использованием тонкодисперсного сырья (0.5...2.0 мкм), не содержащего крупные фракции, что позволяло значительно увеличить реакционную поверхность частиц, ускорить их диффузию, и, как следствие, обеспечить полноту прохождения реакции и предотвратить потери свинца.

Двухстадийным твердофазным синтезом с последующим спеканием методом горячего прессования (ГП, HP) (одновременное приложение к заготовке из пресспорошка температур и давления) получены нижеследующие объекты (с указанием конкретных технологических регламентов):

- $0.95(Na_{1-x-y}K_xCd_yNbO_3)$-0.05РЗЭ (La, Pr, Tb, Dy, Ho) с y= 0.05, x= 0.05 и y=0.5, x=0.50: y= 0.05, x= 0.05 $T_{синт.1}$ =1020 К, $T_{синт.2}$ = 1070 К, τ=5 часов, $T_{сп.}$= 1460 К, τ=60 минут, Р= 200 кг/см^2, $T_{синт.1}$ =1020 К, $T_{синт.2}$ = 1070 К, τ= 5 часов, $T_{сп.}$=1360 К, τ=60 минут, Р= 200 кг/см^2. Для синтеза ТР в соответствии с заданным составом готовили смесь химически чистых компонентов гидрокарбоната натрия “х.ч.” ($NaHCO_3$, 99%), гидрокарбоната калия

($KHCO_3$, 99%), оксидов ниобия (Nb_2O_5, 99%) и кадмия (CdO, 99%) В качестве модифицирующих добавок использовали оксиды лантана (La_2O_3, 99%), празеодима (Pr_2O_3, 99%), тербия (Tb_2O_3, 99%), диспрозия (Dy_2O_3, 99%) и гольмия (Ho_2O_3, 99%).

- (1-*x*)($Na_{0,875}Li_{0,125}$)NbO_3–*x* $Pb(Ti_{0,5}Zr_{0,5})O_3$: $T_{синт.1}$=1070К, $T_{синт.2}$=1120К, $\tau_{синт.1}=\tau_{синт.2}$=5 ч., $T_{спек.}$=1220…1520К (в зависимости от состава), $\tau_{спек.}$=40 мин.
- *x*$NaNbO_3$ - *y*$LiNbO_3$ - *z*$PbTiO_3$: $T_{синт.1}$=1123 К, $T_{синт.2}$=1173 К, $\tau_{синт.1}=\tau_{синт.2}$= 4 час; $T_{сп.}$=(1220...1450) К (в зависимости от состава), $\tau_{сп}$=40 мин, *P*=20 МПа.
- ПКР-13 образцы в форме малоразмерных (Ø10 х 1мм) дисков в воздушной атмосфере (лабораторная технология, HP– lab.), крупногабаритных блоков - (110х110х25мм, HP-block) и в кислороде (HP + O_2): синтез- $T_{синт.1}$ =1140 К, $\tau_{синт.1}$=6 ч. $T_{синт.2}$= 1120К, $\tau_{синт.2}$= 4 ч. (для всех способов); спекание: (HP– lab.)- $T_{спек.}$= 1450 К, $\tau_{спек.}$=2 ч., $P_{спек.}$=200 кг/см^2; (HP-block)- $T_{спек.}$= 1430 К, $\tau_{спек.}$=2 ч., $P_{спек.}$=100 кг/см^2;(HP + O_2)- $T_{спек.}$= 1430 К, $\tau_{спек.}$=2 ч., $P_{спек.}$= 200 кг/см^2. В качестве исходных реагентов использовались оксиды следующих квалификаций: PbO, ZrO_2, TiO_2, Nb_2O_5, MnO_2 - “ч”, ZnO-“ч.д.а.” поставщика в г. Ростове-на-Дону ООО “РОСТЕХНОХИМ” (где “ч”- чистый, “ч.д.а.”- чистый для анализа);
- ПКР-80 в виде дисков размерами Ø20 × 1 мм: $T_{синт.1}$ =1123 К, $T_{синт.2}$ =1143 К и $\tau_{синт.1}=\tau_{синт.2}$=6 ч. $T_{спек.}$=1423 К, $\tau_{спек.}$= 0.66 h, давление P=20 MPa;

Спекание синтезированных заготовок методом ГП осуществлялось с помощью модернизированной установки УГПЭ-2 [2]. Подача давления осуществлялась при комнатной температуре, поддерживалась на стадиях подъема температуры и изотермической выдержки. В процессе охлаждения приложенное давление снималось.

Как хорошо известно, использование горячего прессования [179]) в сравнении с обычной керамической технологией позволяет применять дополнительный параметр – давление и, за счет этого, лучше контролировать процесс спекания, получать керамические спеки более высокой плотности и с лучшими электрофизическими параметрами.

Получение монокристаллических образцов бинарной системы (1-x)$PbZrO_3$-x$PbTiO_3$. Инконгруэнтное плавление свинецсодержащих оксидов со структурой типа перовскита и их ТР исключает использование для выращивания кристаллов PZT все известные методы, кроме кристаллизации из раствора - расплава. Результаты выращивания показали, что, в соответствии с данными фазовых диаграмм систем PbO - TiO_2 и PbO - ZrO_2, можно получить кристаллы PZT с небольшими флуктуациями состава в образцах в диапазоне содержания титана $0.0<x<0.25$ и $0.84<x<1.00$. Выращивание же кристаллов промежуточных концентраций , особенно в области морфотропной границы, существенно затруднено из-за крутого подъема кривой зависимости состава кристалла от состава исходной шихты при охлаждении раствора - расплава.

Исходя из изученных растворимостей титаната свинца и цирконата свинца в расплаве $0.8PbO\text{-}0.2B_2O_3$ и его вязкости, определен оптимальный интервал кристаллизации (1270–1370)К и получены пластинчатые формы кристаллов упомянутых выше составов размером до 5 мм по ребру, толщиной (3–100) мкм. Значительные неоднородности состава кристаллов, выращенных в режиме охлаждения раствора - расплава, а также неуправляемый характер образования ТР PZT с $0.2 < x < 0.8$ исключают возможность выращивания совершенных кристаллов PZT в режиме охлаждения и требуют иной методики. Выращивание кристаллов в изотермических условиях во всем диапазоне концентраций было реализовано по методике, когда перекристаллизуемый материал переносится в раствор - расплаве $PbO\text{-}B_2O_3\text{-}PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ со дна платинового тигля в зону кристаллизации за счет вертикального температурного градиента, создаваемого системой нагревателей печи. Состав кристаллов задавали составом шихты и температурным режимом опыта. Их качество и размеры зависели от градиента температуры и способа приготовления оксидов: поликристаллический (порошкообразный), полученный твердофазным синтезом; кристаллы.

Лучшие результаты получены при использовании в качестве шихты смеси предварительно выращенных кристаллов титаната свинца и цирконата свинца. После кристаллизации в течение (70…100) час. в изотермических условиях раствор - расплав сливали. Скачок температуры в момент слива сопровождался образованием на поверхности развитых граней кристаллов слоя толщиной до 20 мкм, значительно отличавшегося по составу от объема кристаллов. Поверхностный слой удалялся шлифовкой, а возникавшие механические напряжения устраняли отжигом. Неоднородность элементного состава кристаллов по объему исследовалась на рентгеновском микроанализаторе Camebax-Micro.

Тонкие пленки материала ПКР-13 изготавливались методом высокочастотного (ВЧ) распыления керамических мишеней соответствующего состава при давлениях кислорода (0.5...0.6) Torr. В качестве подложки использовался монокристаллический кремний *p*-типа с удельным сопротивлением 12 Ом×см среза (001) толщиной 0.35 mm (производитель – фирма «MTI Corporation», USA).

Механическая обработка. Поисковые измерительные образцы изготавливали в виде дисков (10 х 1 мм или 10 х 0.5 мм). Обработку поверхностей производили алмазным инструментом по 6 классу точности. Гибкие композитные пленки вырезали в форме круга (диаметром: ~ (8…10) мм и толщиной: ~0.01 мм…0.04 мм).

Металлизация. Электроды наносили двукратным вжиганием серебросодержащей пасты при температуре 1073К в течение 0.5 час на плоские поверхности образцов. Для микроструктурных и рентгенографических исследований специально готовили один образец из серии образцов каждого состава, плоская поверхность которого полировалась до 13 класса.

Металлизация композитов осуществлялась путем нанесения серебросодержащей токопроводящей пасты Mechanic MCN-DJ002.

Металлизация Pt. Для получения металлических пленок Pt толщиной (100...150) нм на поверхности керамических образцов использовалась установка ВУП-4, переоборудованная под катодное напыление в вакууме на постоянном токе. В качестве катода выступил платиновый лист (25×35) мм и толщиной 1.0 мм, установленный в нижней части вакуумной камеры. Керамический диск диаметром 10 мм устанавливался над катодом на расстоянии 25 мм. Начальная температура составляла ~ 720К. Перед началом распыления вакуумная камера откачивалась до предельного давления $2 \cdot 10^{-3}$ Торр, затем устанавливалось рабочее давление $4\text{-}5 \cdot 10^{-2}$ Торр. Система напуска газа обеспечивала постоянство давления рабочего газа (контроль давления осуществлялся вакуумметром МЕРАДАТ с датчиком ПМТ-6-3М-1). Высоковольтный источник питания и конструкция установки позволяли проводить осаждение Pt при катодном напряжении до 8.0…8.5 кВ и токе разряда (i_p) до 15 мА.

Формирование поляризованного состояния. Метод "горячей" поляризации заключается в том, что электрическое поле к образцам прикладывается при высокой температуре [2]. Образцы загружали в камеру с полиэтиленсилоксановой жидкостью ПЭС-5 при ~ 297К, в течение 0.5 час. осуществляли плавный подъем температуры до 423 К, сопровождающийся увеличением создаваемого поля от 0 до (2...7) кВ/мм в зависимости от состава. В этих условиях образцы выдерживали (20...25) мин и затем охлаждали под полем до ~297 К (комнатная температура).

Метод импульсной поляризации. Импульсную поляризацию проводили в жидком диэлектрике – четыреххлористом углероде (CCl_4) при напряженности электрического поля (4…5) кВ/мм в течение 1 мин., на установке, разработанной в НКТБ "Пьезоприбор" ЮФУ.

2.3 Методы диагностики образцов

Рентгенографические исследования при комнатной температуре проводились методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 (отфильтрованное Co_{K_α}-излучение, схема фокусировки по Брэггу - Брентано). Исследовались измельченные керамические объекты, что позволило исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе получения керамик. Расчет параметров перовскитовой ячейки и однородного параметра деформации, δ, характеризующего величину спонтанной деформации, проводили по формулам, соответствующим реализованным симметриям кристаллической решетки.

Аппроксимацию дифракционных пиков проводили с использованием функции Лоренца. Расчёт теоретического объёма, $V_{th.}$, исследуемых ТР проводили по формулам: $\bar{a}_{th} = [\sqrt{2}[n_{\mathrm{Ba}}L_{\mathrm{BaO}} \times (1-x-y) + n_{\mathrm{Ln}}L_{\mathrm{LnO}} \times y + n_{\mathrm{Sr}}L_{\mathrm{SrO}} \times x] + 2n_{\mathrm{Ti}} \times L_{\mathrm{TiO}}] / [n_{\mathrm{Ba}} \times (1-x-y) +$

$n_{\mathrm{Ln}} \times y + n_{\mathrm{Sr}} \times x + n_{\mathrm{Ti}}]$, $V_{th} = \overline{a}_{th}^{\,3}$ [180], где n- валентность катиона, L- длина ненапряжённой связи катион – кислород с учётом координационного числа катиона по кислороду. Для расчета использовались ионные радиусы по Белову-Бокию [31]. Погрешности измерений структурных параметров имеют следующие величины: линейных $\Delta a=\Delta b=\Delta c=\pm(0.002\ldots0.004)$ Å; объёма $\Delta V=\pm 0.05\text{-}0.1$ Å.

Высокотемпературные исследования ТР проводили методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре АДП – 1 (фокусировка по Брэггу- Брентано) с использованием отфильтрованного Cu_{K_α}. Точность стабилизации температуры составляла ± 1 К, скорость подъёма температуры произвольная, изотермическая выдержка 10 минут, в отдельных случаях она изменялась от 0 до 30 минут. Образцы приготавливались следующим образом: сначала измельчалась керамическая таблетка из серии образцов одного состава, приготовленных для электрофизических измерений, затем из полученного порошка прессовалась таблетка под давлением ~ 700 кг/см^2, которая приклеивалась на подложку с помощью силикатного клея с небольшим количеством ZnO в качестве связки. При этом иногда возникала текстура, особенно заметная в тетрагональных составах.

Определение плотности. Определение измеренной ($\rho_{\text{изм.}}$) плотности образцов осуществляли методом гидростатического взвешивания, где в качестве жидкой среды использовали октан. Плотность рассчитывали по формуле $\rho_{\text{изм.}} = (\rho_{\text{окт}} \times m_1)/(m_2 - m_3 + m_4)$, где $\rho_{\text{окт}}$ – плотность октана, m_1 – масса сухой заготовки, m_2 – масса заготовки, насыщенной октаном, m_3 – масса насыщенной заготовки, взвешенной в октане с подвесом, m_4 – масса подвеса для заготовки. Расчет рентгеновской плотности ($\rho_{\text{рентг.}}$) производили по формуле: $\rho_{\text{рентг.}}=1.66 \times M/V$, где M - вес формульной единицы в граммах, V – объем перовскитной ячейки в Å. Относительную плотность ($\rho_{\text{отн.}}$) рассчитывали по формуле ($\rho_{\text{изм.}}/\rho_{\text{рентг.}}$) $\times 100\%$.

Силовая микроскопия пьезоотклика. Исследования доменной структуры выполнялось методом силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) с использованием зондовой нанолаборатории Ntegra (NT-MDT SI, Russia). В качестве зонда использовался проводящий кантилевер HA_NC/Pt с коэффициентом жёсткости 12 Н/м и резонансной частотой 235 КГц. Сканирование проводилось на частоте колебаний зонда 5 КГц и напряжении смещения 10 В.

Для анализа размеров доменов для каждого образца был выполнен корреляционный анализ геометрических параметров доменов на основе метода горизонтальных сечений доменов на заданном уровне нормального пьезоотклика, равного 30% от максимального значения для каждого домена, с использованием программного обеспечения Image Analysis (NT-MDT SI).

Микро- рентгеноспектральный флуоресцентный анализ для исследования химического состава образцов. Для исследования химического состава образцов сегнетопьезокерамических

материалов был использован микрорентгеноспектральный флуоресцентный анализ (микро-РСФА). Рентгеноспектральный элементный анализ проведён в режиме “Multi-Point” на рентгеновском микрофлуоресцентном спектрометре M4 TORNADO (Bruker) [181-184]. Предварительное вакуумирование объема камеры образца (20 мбар) дает возможность проводить микро-РСФА химических элементов начиная с ^{11}Na. Принципиальная схема спектрометра M4 TORNADO приведена на рисунке 2.9.

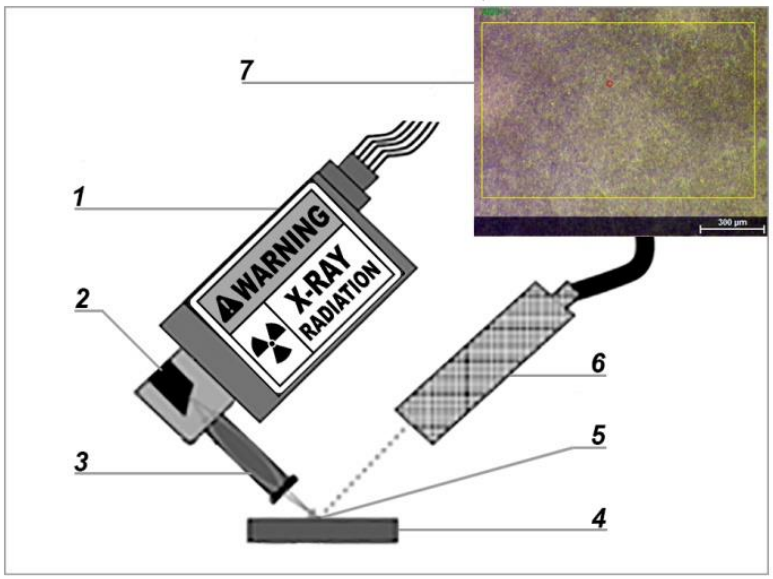


Рисунок 2.9 – Схема лабораторного микрофлуоресцентного рентгеновского спектрометра M4 TORNADO (Bruker): 1 – маломощная рентгеновская трубка; 2 – Rh анод рентгеновской трубки; 3 – поликапиллярная линза; 4 – исследуемый образец; 5 – пятно сфокусированного рентгеновского излучения; 6 – детектор рентгеновского излучения; 7 – исследуемая область на поверхности образца.

Оптическая и сканирующая электронная микроскопия. Исследование микроструктуры проводили в отраженном свете на оптическом микроскопе Neophot 21. Образцы предварительно шлифовали на мелкозернистой абразивной бумаге. Затем осуществляли более тонкую шлифовку на свободном абразиве, имеющем размер частиц $D \leq 5$ мкм, в присутствии водной среды. Далее образцы полировали в водной среде с применением порошка Cr_2O_3 с размером частиц (0.1 ... 0.2) мкм. Качество обработки на двух последних этапах контролировали с помощью микроскопа (режимы: светлое поле и поляризованный свет). Визуализацию межкристаллитных границ керамик мультиферроиков производили методом термического травления. Температуры травления подбирали экспериментально, на (30 ... 50) К ниже, чем температуры спекания образцов. Времена выдержки образцов при данных температурах травления также подбирали индивидуально для каждого из них из интервала (0.5 ... 3) мин. по характеру реализуемой картины.

Визуализация межкристаллитных границ сегнетокерамик производилась методом химического травления 5 %-ным водным раствором концентрированной азотной кислоты с добавлением 15 капель концентрированной плавиковой кислоты на 200 мл травителя. Времена травления, как и концентрации травителя, подбирались для каждого материала по характеру

реализуемой картины. Для анализа микроструктуры СПКМ использовались оптические микрофотографии и аппроксимированные изображения участков полированной поверхности. Под «аппроксимацией» подразумевается цифровая обработка оригинальных изображений участков поверхности. При этом черно-белые фотографии поверхности объектов, полученные при помощи оптического микроскопа, подвергались компьютерной обработке, в результате чего исключались посторонние шумы и выявлялась чистая сетка границ зерен керамики.

Для исследования микроструктпитуры сколов образцов использовали сканирующий электронный микроскоп JSM–6390L (Япония) с системой микроанализаторов фирмы Oxford Instruments (Великобритания). Разрешение микроскопа до 1.2 nm при ускоряющем напряжении 30 кВ (изображение во вторичных электронах), пределы ускоряющего напряжения – от 0.5 до 30 кВ, увеличение от ×10 до ×1000000, ток пучка до 200 нА.

Метод резонанса - антирезонанса для определения диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих свойств. Измерение электрофизических параметров ТР при Т=(300...970)К проводили с использованием прецизионного LCR- метра Agilent 4980A методом резонанса- антирезонанса [185]. При этом определяли относительные диэлектрические проницаемости неполяризованных ($\varepsilon/\varepsilon_0$) и поляризованных ($\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$) образцов, диэлектрические потери в слабом поле (тангенс угла диэлектрических потерь, tgδ), пьезомодули (d_{ij}: $|d_{31}|$, d_{33}), пьезоэлектрические коэффициенты (пьезочувствительности) (g_{ij}: $|g_{31}|$, g_{33}), коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний (K_p), механическую добротность ($Q_м$), модуль Юнга (Y_{11}^E), скорость звука (V_1^E). Погрешности измерений электрофизических параметров имеют следующие величины: $\varepsilon/\varepsilon_0$, $\varepsilon^T{}_{33}/\varepsilon_0 \leq \pm 1.5\%$, $K_p \leq \pm 2.0$ %, $|d_{31}| \leq \pm 4.0$ %, $d_{33} \leq \pm 10$ %, $Q_m = \leq \pm 12\%$; $Y^E{}_{11} \leq \pm 0.7\%$. Пьезомодуль d_{33} и, соответственно, пьезоэлектрический коэффициент g_{33} исследовались при комнатной температуре квазистатическим методом при помощи прибора Piezo d_{33} Test System (YE2730A d_{33} METER).

Полученные значения параметров всех измеренных образцов каждого состава усредняли. Построение зависимостей диэлектрических, пьезоэлектрических и сегнетоластических характеристик при комнатной температуре от состава осуществлено с использованием этих усредненных значений.

Диэлектрическая спектроскопия в широком интервале температур и частот. Зависимости от температуры действительной ($\varepsilon'/\varepsilon_0$) и мнимой ($\varepsilon''/\varepsilon_0$) частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости ($\varepsilon_0 = 8.75 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая постоянная) в интервале Т=(300... 943) К исследовали с помощью специально сконструированного стенда, включающего LCR-meter Agilent 4980A (диапазон частот (20...10^6) Гц), а также разработанной программы для ЭВМ (принципиальная схема на рисунке 2.11).

Метод измерения заключается в последовательном переключении фиксированной частоты на приборе при определенной температуре с помощью персонального компьютера (ПК).

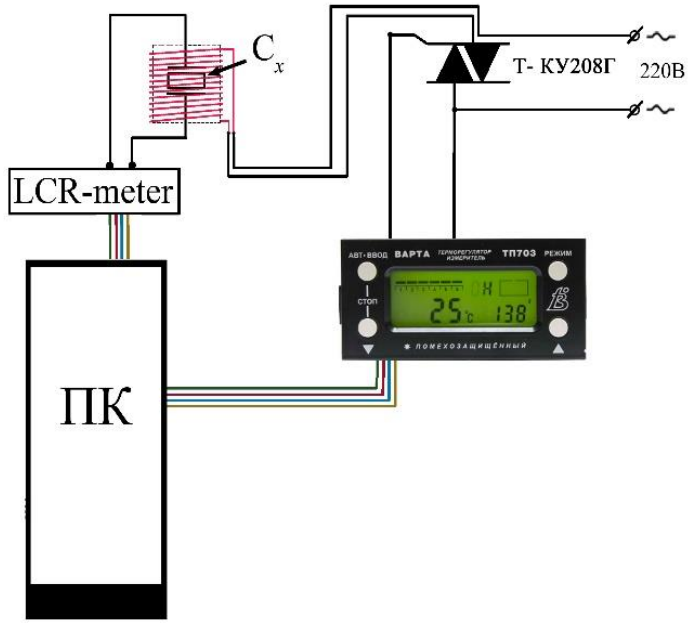


Рисунок 2.11– Принципиальная схема автоматического измерительного стенда электрофизических параметров сегнетопьезоматериалов, позволяющего проводить измерения в диапазоне частот от 25 Гц до 10^6 Гц.

Глубину дисперсии составов рассчитывали по формуле $\Delta\varepsilon/\varepsilon=\{[(\varepsilon_m/\varepsilon_0)_{25Hz}-(\varepsilon_m/\varepsilon_0)_{1MHz}]/(\varepsilon_m/\varepsilon_0)_{25Hz}\}\times 100\%$ (где $\varepsilon_m/\varepsilon_0$ – пиковое значение относительной диэлектрической проницаемости в точке перехода в параэлектрическую (ПЭ) фазу). Количественную оценку степени трансформации полученных кривых производили по величине степени размытия (d) ФП на исследованных частотах при напряженности электрического поля 1 В/см с использованием формулы: $d = (T_m-T_1)/[(\varepsilon_m/\varepsilon_0)-(\varepsilon_1/\varepsilon_0)]$, где $\varepsilon_m/\varepsilon_0$ – относительная диэлектрическая проницаемость в максимуме, $\varepsilon_1/\varepsilon_0 = [(\varepsilon_m/\varepsilon_0)-(\varepsilon_{room}/\varepsilon_0)]/2$, T_m – температура максимума $\varepsilon/\varepsilon_0$, $T_1 = T(\varepsilon_1/\varepsilon_0)$.

Исследование явления фазового наклепа (ФН) в широком интервале температур T= (300...943) К и частот (20...10^6) Гц исследовали с помощью специально сконструированного стенда, включающего LCR-meter Agilent 4980A, а также разработанной программы для ЭВМ. Закономерности проявления ФН изучались в процессе наблюдения за эволюцией зависимостей относительной диэлектрической проницаемости ($\varepsilon/\varepsilon_0$) от температуры при многократных (до 50) последовательных циклах ФП в режиме нагрева и охлаждения.

Диэлектрическая спектроскопия при низких температурах и частотах измерительного электрического поля (10^{-2}...2×10^7) Гц. Диэлектрические измерения проводились в температурном диапазоне (10...300)К, с помощью прецизионного анализатора импеданса Wayne Kerr 6500 B (4), позволяющего проводить измерения емкости и tgδ с высокой точностью в частотном диапазоне от 20Гц до 5 МГц (рисунок 2.12). Образцы охлаждались с помощью гелиевого рефрижераторного криостата замкнутого типа CCS-150 (1), производства Cryogenics. Регулировка температуры осуществлялась посредством температурного контроллера LakeShore 331(3), позволяющего

удерживать заданную температуру с точностью ±0.01 К. При измерении образцы находились в вакуумной камере криостата, вакуум создавался турбомолекулярным насосом Boc Edwadrs (2).

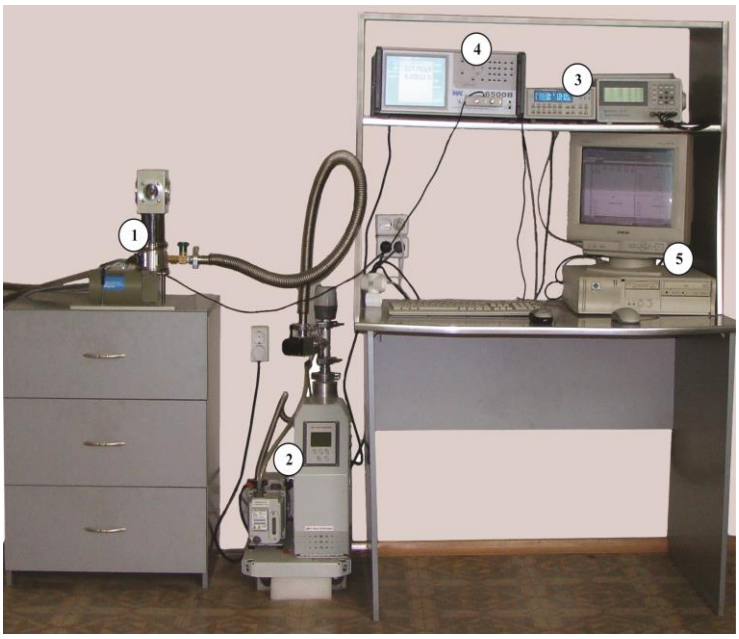


Рисунок 2.12 – Установка для низкотемпературных измерений относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь.

Проверка концевых мер длины в интервале постоянных смещающих электрических полей (0…4000)кВ. Измерения обратных пьезомодулей d_{33} СК различной степени сегнетожесткости производились на предварительно поляризованных пьезоэлементах в форме дисков диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. Для измерения деформации ξ_3, индуцированной приложенным к пьезоэлементу электрическим полем E_3, использовался специально сконструированный стенд (рисунок 2.13):



Рисунок 2.13 – Стенд для измерения обратных пьезомодулей d_{33}.

Стенд включал в себя:

- прецизионную микрометрическую стойку для закрепления пьезоэлемента и измерительного датчика;
- стабилизированный источник электрического напряжения с плавной регулировкой и цифровой индикацией выходного напряжения (диапазон напряжений 0…3000 В);
- гальваномагнитный дилатометр, соединенный с нановольтметром/микроомметром Agilent 34420A, через который осуществляется передача данных в цифровом виде на персональный компьютер;

- для компенсации температурных изменений в процессе измерения использовалась дифференциальная схема подключения индуктивных датчиков. Чувствительность к смещению составляла 10^{-8} м, ошибка измерения ~4 %;
- представительная партия элементов каждого исследованного материала содержала (10...15) шт. В работе приведены наиболее характерные для каждой партии образцов графики, иллюстрирующие зависимости их свойств от напряженности электрического поля.

Реверсивная диэлектрическая проницаемость. Для изучения реверсивной диэлектрической проницаемости объектов в НИИ физики ЮФУ была сконструирована установка, принципиальная схема, которой представлена на рисунке 2.14.

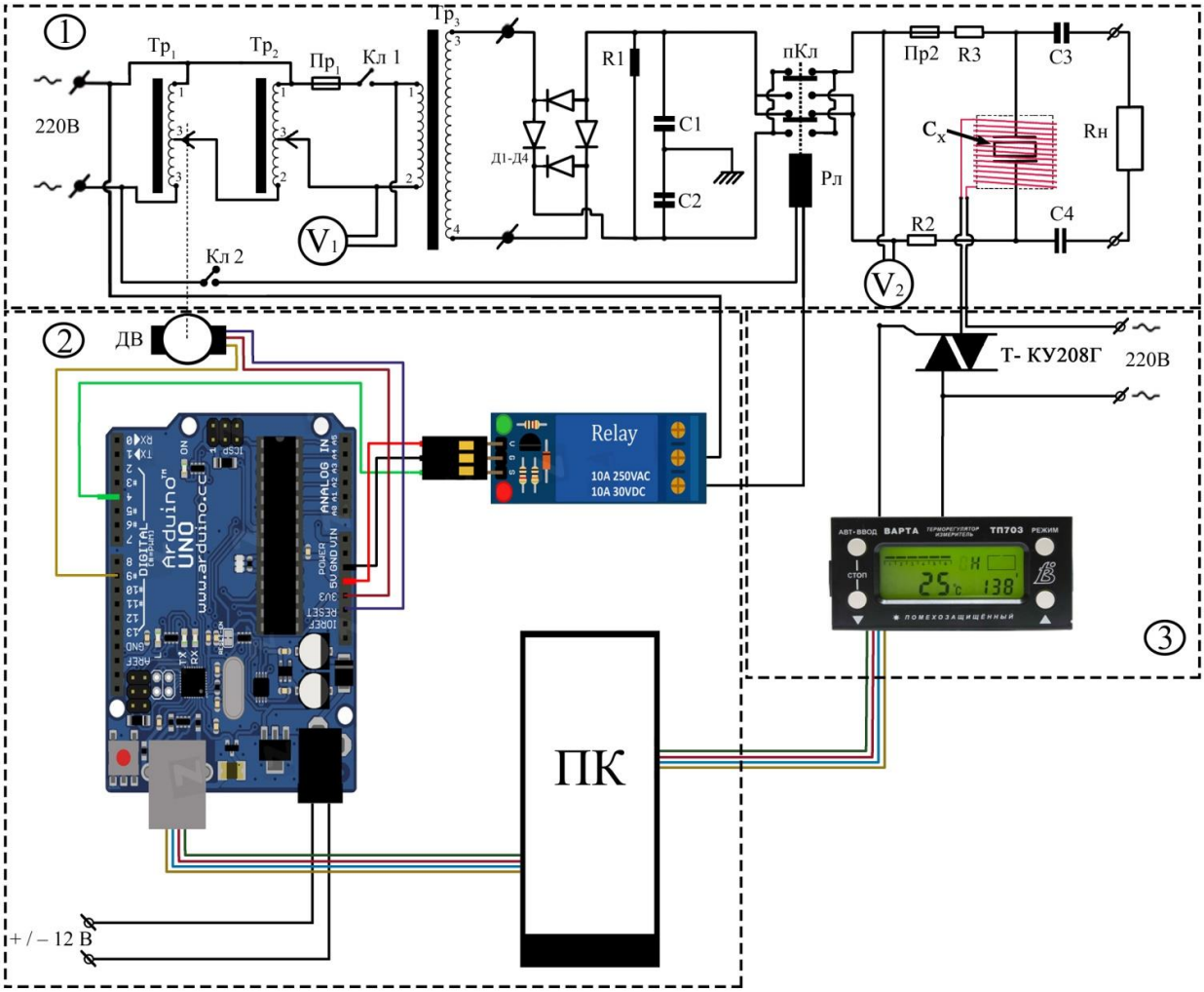


Рисунок 2.14 – Принципиальная схема установки для исследования реверсивных характеристик диэлектриков.

Установка состоит из трех функциональных блоков. Первый предназначен для проведения исследований в ручном режиме и включает в себя: источник постоянного напряжения и высоковольтный выпрямитель для подачи на исследуемый образец постоянного напряжения *U* (от 0 до 4 кВ); LCR-meter Agilent (могут быть использованы различные модели); рабочая камера

для исследуемого образца, внутреннее пространство которой заполнено полиэтиленсилоксановой жидкостью ПЭС-5 (*T* диапазон 300…450 К, данный интервал обусловлен возгоранием ПЭС-5 при увеличении температуры). На втором функциональном блоке осуществляется автоматизированный контроль параметрами установки процессом измерения реверсивных характеристик [186]. Третий функциональный блок отвечает за регулирование *T* в рабочей камере.

Осциллографический метод изучения P-E петель. Исследование *P-E* петель диэлектрического гистерезиса производили с использованием схемы Сойера- Тауэра при *f*= 50 Гц, Т= 300…450 К (рисунок 2.15).

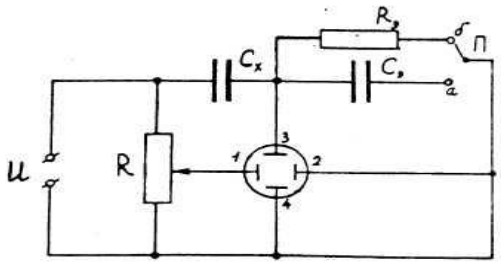


Рисунок 2.15– Принципиальная схема осциллографической установки Сойера-Тауэра (C_x – исследуемый сегнетоэлектрический конденсатор, $C_э$ – эталонный конденсатор, $R_э$ – эталонный резистор).

Исследование электрической усталости на основе *P-E* петель диэлектрического гистерезиса также производили с использованием схемы Сойера- Тауэра при *f*= 50 Гц, Т=300 К. Амплитуда переменного напряжения устанавливалась в начале исследования и далее в течение всего эксперимента не изменялась.

Расчет статистических характеристик экспериментальных образцов. Влияние вариации состава ТР на разброс электрофизических параметров исследовали на основе статистических характеристик согласно методике, описанной в [187], при этом определяли: среднеквадратичное отклонение среднего значения: $S_n = \sqrt{1/(n(n-1))\sum_{n=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}$; абсолютное отклонение: $\overline{\Delta x} = S_n t_\alpha(n)$; относительное отклонение: $\overline{\Delta\delta} = \overline{\Delta x}/x \times 100\%$; где $\bar{x}$ – среднее значение параметра, x_i –текущее значение параметра, *n*– число образцов в партии, tα(n)-коэффициент Стьюдента, характеристики оценивались при доверительной вероятности равной 0.95.

Проверка концевых мер длины в интервале температур (300…720) К. Исследование линейного теплового расширения (α) и относительного удлинения ($\Delta L/L$) проводили на специально сконструированном стенде, включающем прибор для проверки концевых мер длины Микрон-02 (разработанном автором диссертационной работы). На рисунке 2.16 представлена принципиальная схема экспериментальной установки для исследования КТР.

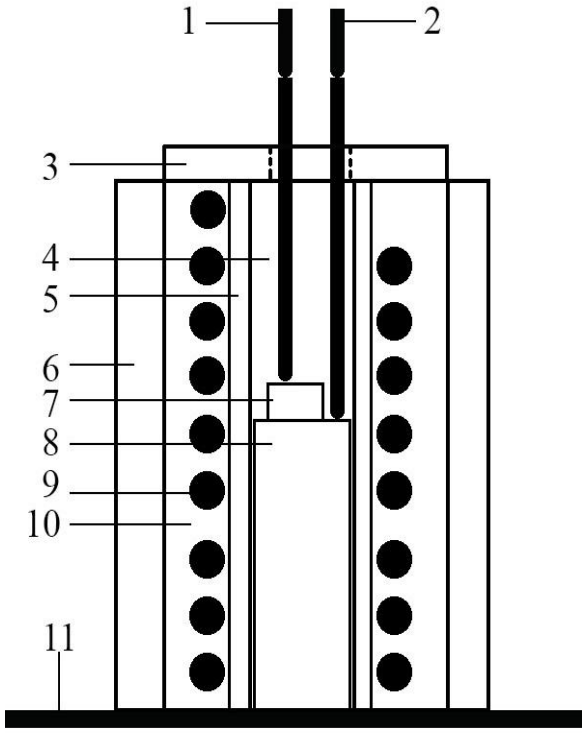
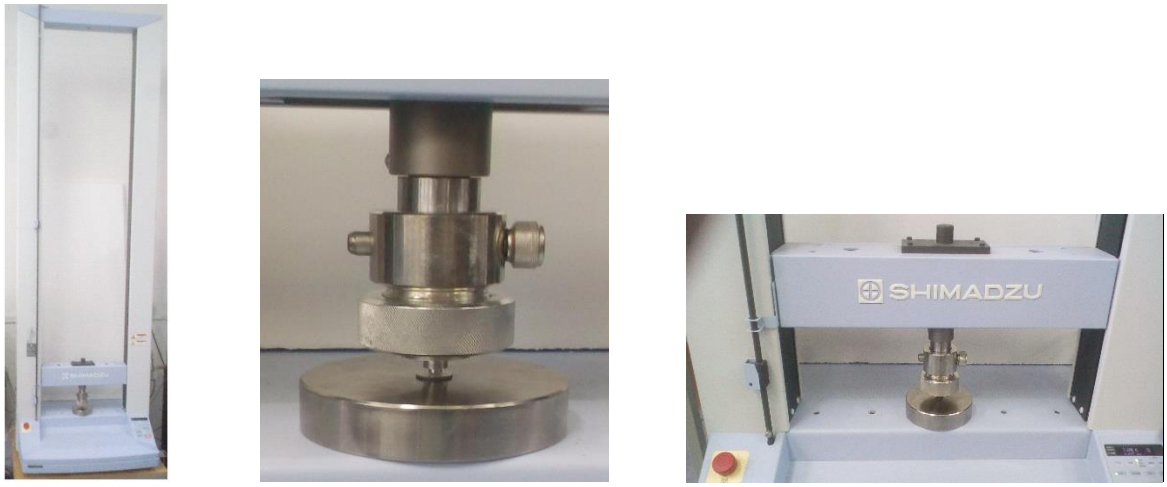


Рисунок 2.16 – Принципиальная схема измерительной камеры для исследования относительного линейного расширения различных материалов: 1- индуктивный датчик *A*; 2- индуктивный датчик *B*; 3- крышка с отверстием для контактов; 4- нагревательная камера, 5- стенка нагревательной камеры; 6- стенка внешней камеры; 7- измерительный образец; 8- плоскопаралельная алундовая основа, на которую помещаются измерительные образцы; 9- нагревательный элемент (нихромовая спираль); 10- теплоизолирующая вата; 11- плоская алундовая основа.

Пределы измерений: (±20, ±200, ±2000) мкм. Дискретность отсчета 0.01 мкм. Погрешность отсчета от предела измерения 0.5%, дополнительная погрешность в режиме алгебраического суммирования 0.2%. Измерительное усилие индуктивного преобразователя (0.6 ±0.15) Н. Одна сторона кварцевого контакта, на которую давит датчик прибора, плоская, вторая имеет сферическую форму. Масса кварцевого контакта ~3 г. Измерение изменения размеров осуществлялось путем алгебраического суммирования показаний с датчиков *A* и *–B* т.е. (*A*+(-*B*)), а именно положительное увеличение размера подложки учитывается датчиком В. Изменение размеров образца и подложки фиксируется датчиком *A*. После измерения прибор производит алгебраическое сложение, принимая изменение подложки отрицательной величиной, за счет чего остается только величина изменения образца. Индуктивные контакты прибора расположены вне нагревательной камеры для исключения теплового воздействия на них.

Ввиду того, что Микрон-02 является аналоговым устройством, в установку дополнительно введен цифровой нановольметр Agilent 34401A, измеряющий напряжение на выходе Микрон-02, а программа конвертирует полученные данные в необходимый формат. Нагрев объектов исследования производится в воздушной среде с помощью спирали из нихрома, намотанной на измерительную ячейку. Теплоизоляция произведена с помощью специальной ваты. Скорость нагрева составляла 1 $К^{-1}$. В каждой температурной точке было получено ~8...10 значений деформации, после чего производилось усреднение. Для расчета теплофизических параметров были использованы данные, полученные в режиме охлаждения.

Испытания на прочность при сжатии. Испытания на прочность при сжатии проводились на образцах различного состава в форме дисков. Размеры варьировались от 10 мм до 12 мм. Нагружение тонкого диска происходило при фиксации его на ровном основании пуансоном. Диаметр пунсона был равным 5 мм. Нагружение происходило на специальной испытательной машине марки SHIMADZU (рисунок 2.17).



а) б) с)

Рисунок 2.17 – Растяжная машина SHIMADZU (а), измерительный пуансон с фиксированным пьезоэлементом (б), система захватов измерительной машины (в).

Специальное устройство обеспечивало соосное осесимметричное приложение усилий вдоль оси цилиндра. Скорость нагружения образцом была одинакова в процессе всего времени испытаний и принималась равной 0.5 мм/мин. За величину прочности принимались сжимающие напряжения в момент разрушения образца, фиксирующиеся скачкообразным увеличением деформации образца, в некоторых случаях, с появление раскалывания (фрагментирования).

В результате испытаний были установлены характерные формы разрушения образцов: фрагментирование на несколько осколков, рассыпание, соответствующее образцам с низкой прочностью, и разделение образца одной трещиной, проходящей через центр фиксации пунсона, на два осколка. Последний вид разрушения соответствует образцам с высокой прочностью. Предельное напряжение при сжатии тонких образцов рассчитывалось по формуле: $\sigma=Pk/S$, где *P*- усилие нагружения пунсона, *S* – площадь нагружающего пунсона, *k* – масштабный коэффициент (по умолчанию *k*= 1).

Фотолюминесцентная спектроскопия. Спектры фотолюминесценции исследуемых керамических образцов регистрировались с помощью спектрографа SOL SL-100M с ПЗС-детектором FLI ML 1107 BlackIlluminated (Hamamatsu) в спектральном диапазоне 380…800 нм. Ширина входной щели монохроматора составляла 0.4 мм. He- Cd лазер (λ_{ex}=325 нм, 15 мВт)

использовался в качестве источника возбуждения люминесценции. Каждый спектр фотолюминесценции исправлялся на фоновый сигнал.

Методика исследования вольт-фарадных характеристик. Измерения зависимостей емкости *(C)* тонких пленок от величины внешнего электрического поля осуществлялись с помощью анализатора TF Analyzer 2000, снабженного модулем «FE». Частота измерительного электрического поля амплитудой 40 мВ составляла 250 кГц, а управляющего (смещающего) поля треугольной формы, амплитуда которого варьировалась в пределах от 1 В до 12 В, – 1 Гц.

Разработанные новые программы измерения и расчета электрофизических характеристиках образцов. Для автоматизации и упрощения сбора данных об электрофизических характеристиках материалов в различных твердотельных состояниях разработаны следующие программные продукты:

- для расчета электрофизических, поляризационных, деформационных и реверсивных характеристик сегнетопьезокерамических материалов [А78];
- для расчета диэлектрических параметров различных сегнетопьезокерамических материалов с помощью LCR-метра Agilent 4980A [А77];
- для расчета диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь различных сегнетопьезокерамических материалов с помощью WAYNE KERR 6500B [А79];
- для исследования диэлектрической проницаемости различных метаматериалов в диапазоне частот 75кГц... 30МГц с помощью прецизионного LCR-метра Agilent 4285A [А76];
- для исследования реверсивных характеристик сегнетопьезокерамических материалов в широком интервале температур и частот 100Гц... 100кГц измерительного поля с помощью прецизионного LCR-метра Agilent 4263B [А75];
- для автоматического расчета коэффициентов влияния постоянного магнитного поля на электрические и диэлектрические параметры сегнетопьезоэлектрических материалов: действительную и мнимую части комплексной диэлектрической проницаемости, проводимости и электрического модуля, тангенса угла диэлектрических потерь с помощью прецизионного LCR- метра Agilent 4980A [А74];
- для расчета навесок исходных компонентов для синтеза стехиометрических ТР, включающих оксиды, гидроксиды, карбонаты и гидрокарбонаты основ разрабатываемых наноматериалов [А73];
- для исследования диэлектрических спектров различных керамических наноматериалов при температурной стабилизации ~ 0.1К [А72];
- для расчета вольт-фарадных характеристик сегнетоэлектрических материалов в заданном интервале с использованием прецизионного LCR-метра Agilent E4980A [А70];

- для расчета C(U) зависимостей конденсаторных структур с использованием LCR-метра Agilent E4980A [A69];
- для исследования диэлектрических свойств сегнетопьезоматериалов с помощью прецизионного LCR-метра WayneKerr4300 [A68];
- для исследования диэлектрических и деформационных характеристик сегнетоэлектриков под воздействием внешних постоянных смещающих полей [A67].

Анализ представленных методов исследования показывает их комплексность, взаимодополняемость, что обеспечивает надежность и достоверность полученных в работе результатов.

3 Титанат свинца и твердые растворы бинарных и тройных систем

Рассмотрим влияние термодинамической предыстории на фазовую картину, макроотклики и эффекты временного старения модифицированного $PbTiO_3$, одного из компонентов ниже изучаемой бинарной системы цирконата- титаната свинца [А2, А3, А5, А48, 101, 179, 188-192].

3.1 Влияние термодинамической предыстории на фазовую картину, макроотклики и эффекты временного старения модифицированного $PbTiO_3$

Сегнетопьезоэлектрические материалы (СПМ), обладающие высокой анизотропией пьезосвойств, $K_t/K_p > 5$, где K_p и K_t - коэффициенты электромеханической связи радиальной и толщинной, соответственно, мод колебаний, представляют большой интерес [101, 148, 193, 194] для применений в различных областях современной техники (ультразвуковая дефектоскопия, толщинометрия, акселерометрия и медицинская диагностика). Основой таких материалов, чаще всего, является титанат свинца, $PbTiO_3$ (ТС), пьезоэлектрические свойства которого и композиций с его участием изучены [195-197] довольно детально. О диэлектрическом же «поведении» их в широком интервале внешних воздействий имеются довольно скудные сведения. Кроме того, склонность таких материалов к саморазрушению [198] и, как следствие, их критическая зависимость от термодинамической предыстории (условий приготовления) сужают границы возможных применений. Модифицированием ТС щелочноземельными элементами (ЩЗЭ) удалось затормозить развитие внутренних механических напряжений- основную причину деструкционных явлений в керамике ТС- и обеспечить её целостность [199, 200]. Несмотря на достигнутые в последние годы результаты получения ТС различными методами: твердофазной реакцией [201-204], золь-гель [205, 206], расплавом соли [207-209] другими;- вопросы о зависимости эксплуатационных характеристик таких СПМ от качественного и количественного соотношения катионов в них и используемых технологических регламентов остаются открытыми. В связи с вышесказанным актуальным представляется установление влияния вариаций химического состава и температур спекания на фазовую картину, электрофизические свойства (макроотклики) в широком диапазоне температур и эффекты временного старения ТС, легированного оксидами бария и стронция.

Рентгенографически установлено, что однофазные ТР вида $(Pb_{1-\alpha1-\alpha2}Sr_{\alpha1}Ba_{\alpha2})TiO_3$ с тетрагональной (Т) симметрией и параметрами ячейки, близкими к параметрам $PbTiO_3$, образуются только при $0.00 \leq \alpha_1 \leq 0.04$ (фаза T_1) [А9]. С небольшими колебаниями параметров ячейки фаза T_1 существует до $\alpha_1 = 0.18$ или 0.20 в зависимости от температуры спекания, но её концентрация не превышает 25 об. %. При $(\alpha_1 + \alpha_2) > 0.0273$ наряду с фазой T_1 появляется вторая тетрагональная фаза, T_2, которая расположена в интервале $0.0273 < (\alpha_1 + \alpha_2) \leq 0.4939$ где $\alpha_1 = 0.36$,

а $\alpha_2 = 0.1339$. В работе [210] было установлено, что фаза T_2 является фазой переменного состава и граница между двумя фазами, обозначенными как *SSI* и *SSII*, находится в интервале $0.12 \le \alpha_1 \le 0.14$ в зависимости от температуры спекания. Химический состав *SSI* – $SrPb_xTi_{1-x}O_3$, *SSII* – $Sr_{1-y}Ba_yPb_xTi_{1-x}O_3$, оба ТР относятся к группе перовскитовых метаплюмбатов стронция-бария, которые являются термоэлектриками *n*-типа [211, 212].

На фазовых диаграммах системы $(Pb_{1-\alpha1-\alpha2}Sr_{\alpha1}Ba_{\alpha2})TiO_3$ при разных температурах спекания (рисунок 3.1) видно, что повышение T_{sint} практически не изменяет фазовую картину, а лишь приводит к небольшому сужению области сосуществования фаз T_1 и T_2, а также интервала существования самого метаплюмбата стронция, что означает, что активнее происходит растворение Ba в $SrPb_xTi_{1-x}O_3$ при T_{sint} =1490...1510 К, а по мере приближения к $(\alpha_1 + \alpha_2) = 0.4939$ при $\alpha_1 = 0.36$ и α_2=0.1339 *SSII* все больше приобретает свойства $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$.

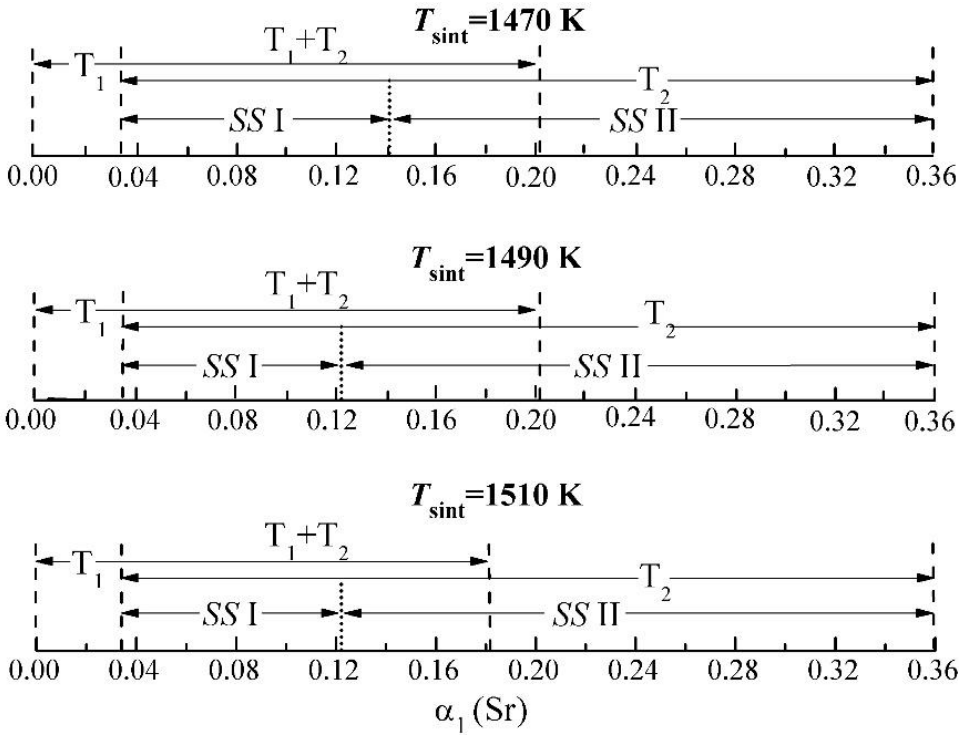


Рисунок 3.1 – Фазовые диаграммы системы $(Pb_{1-\alpha1-\alpha2}Sr_{\alpha1}Ba_{\alpha2})TiO_3$ при различных T_{sint}

Результаты исследования диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик ТР в зависимости от изменения α_1 показали, что их “поведение” практически не зависит от T_{sint} и экстремально в окрестности $T_1 + T_2 \rightarrow T_2$ перехода, что очень напоминает ход параметров в системах ТР с морфотропными областями. На обобщенных кривых для всех T_{sint} (рисунок 3.2) видно, что при $0.10 \le \alpha_1 \le 0.20$ формируются один или два максимума величин, характеризующих электрофизические свойства изученных ТР. На наиболее характерных зависимостях $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ на одной частоте $f = 10^6$ Гц (рисунок 3.3) и разных $f = 200...10^6$ Гц частотах (рисунок 3.4) переменного

электрического поля в последнем случае в зависимости от значений α_1, выделяются три группы ТР, отличающихся характером проявления дисперсионных свойств.

Так, в первой группе при $0.04 \le \alpha_1 < 0.18$ представлены (см. рисунок 3.4, *a* - *d*) объекты с сильной дисперсией $\varepsilon/\varepsilon_0$ во всем исследовательском температурном диапазоне – до сегнето-параэлектрического перехода, во время фазового превращения и после него. При этом на низких частотах, когда дисперсия становится гигантской с гигантскими значениями $\varepsilon/\varepsilon_0$, максимумы на зависимостях $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ не формируются вплоть до частот ~10^6Гц. Реализация в некоторых из них высоких значений K_t/K_p, близких к 8.0 при достаточно высоких V_1^E и средних $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ позволяет рекомендовать эти ТР в качестве основ анизотропных функциональных материалов, эксплуатируемых в высокочастотной технике.

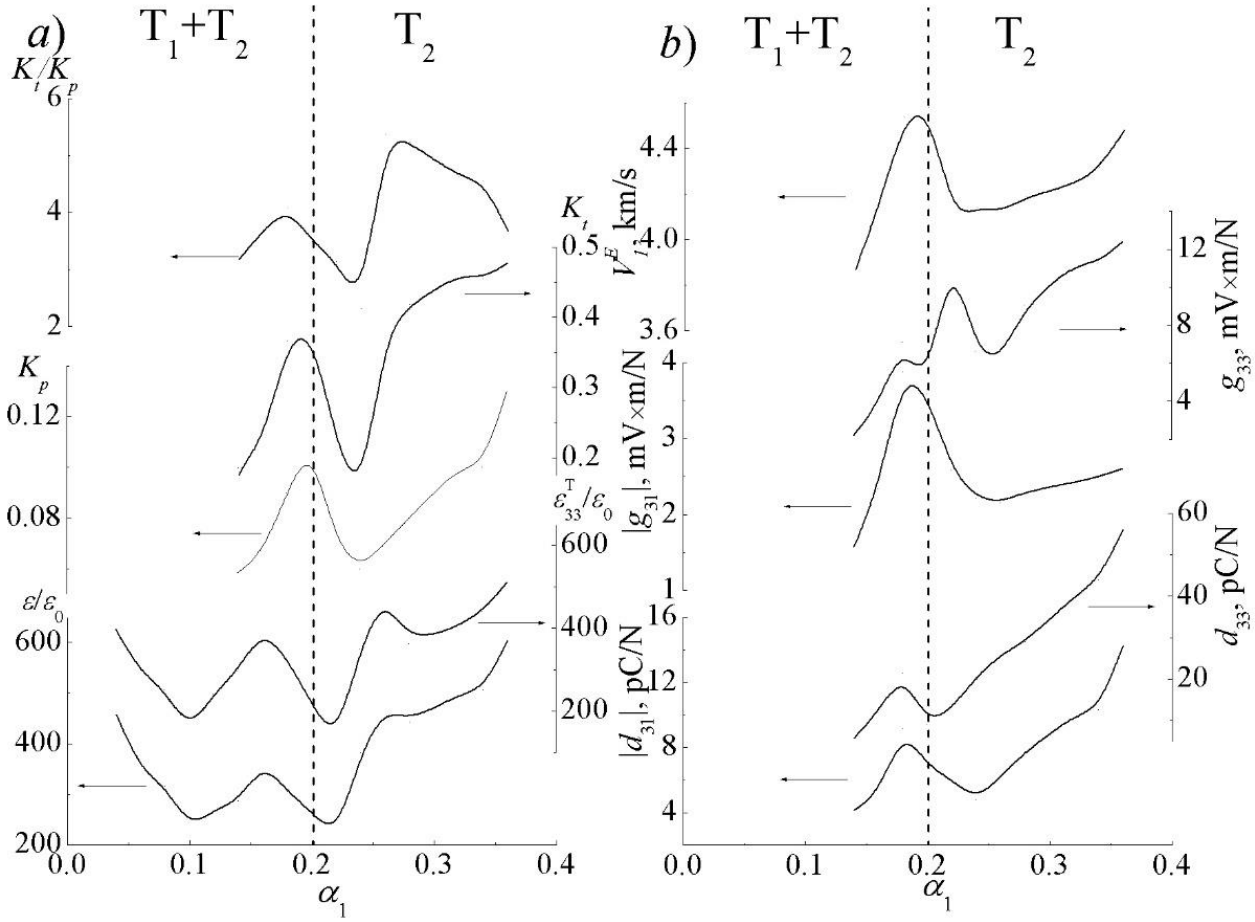


Рисунок 3.2– Зависимости электрофизических характеристик СПМ изученных составов от концентрации α_1

Вторая группа ТР, для которых $0.18 \le \alpha_1 < 0.30$ (см. рисунок 3.4, *e* - *h*), характеризуется резким ослаблением дисперсии $\varepsilon/\varepsilon_0$ до фазового перехода (ФП) и постепенным её исчезновением в этом температурном диапазоне вплоть до полного исключения этого явления при $\alpha_1 = 0.26...0.28$; возникновением дисперсии в момент и после ФП [213].

В третьей группе ТР ($0.30 \leq \alpha_1 \leq 0.36$) (рис. 3.4 *i-l*) заметная дисперсия $\varepsilon/\varepsilon_0$ имеет место только после ФП. Здесь так же, как и во второй группе ТР, отмечается рост $\varepsilon/\varepsilon_0$ в параэлектрической области, который начинается при температурах, T_i, зависящих от частоты электрического поля и тем больших, чем выше частота. Причины дисперсионных эффектов как в ТР этой группы, так и в других, связаны с доменными переориентациями до ФП, разрывом химических связей и дополнительной дефектностью ТР в момент ФП, явлениями проводимости за счет переменной валентности Ti, его восстановлением от Ti^{4+}до Ti^{3+}, сопровождающимся возникновением по схеме $PbTi_{1-x}^{4+}Ti_x^{3+}O_{3-x/2}\square_{x/2}$ вакансий (□) и их миграцией. Образование вакансий при высоких температурах синтеза и спекания титаната свинца возможно и за счет присутствия в структуре не только Pb^{2+}, но и Pb^{4+} [214], нарушающим стехиометрию исходного элементного состава соединения.

ТР второй, в основном, и третьей групп - однофазные, что и определяет большую стабильность их диэлектрических свойств.

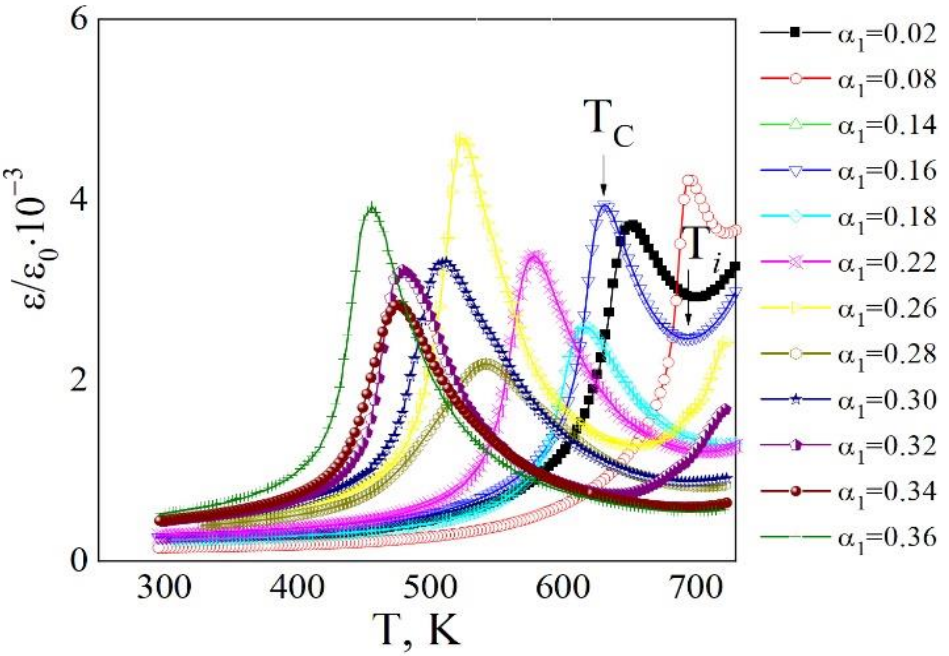


Рисунок 3.3 – Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ при f=10^6 Гц, $T_{\text{сп.}}$ =1490 К

Это подтверждается тем, что ТР с достаточно большими добавками ЩЗЭ свойственны (рисунок 3.8) низкие $\Delta\varepsilon$. Об этом же говорит и увеличение ΔT_{ic} по мере обогащения системы ЩЗЭ, препятствующими, по всей видимости, восстановлению титана. Снижение T_C и повышение $(\varepsilon/\varepsilon_0)_r$ при введении модификаторов связано с уменьшением электроотрицательности и поляризующего действия катионов *A* и, как следствие, ослаблением степени ковалентности связей *A*-O, что влечет за собой [215] усиление «сегнетомягкости» ТР, характеризующейся, в том числе, вышеуказанным поведением T_C и $(\varepsilon/\varepsilon_0)_r$ [215]. Наблюдаемые аномалии на всех кривых (рисунок 3.5) являются следствием трансформации ФД системы – перехода ТР из двуфазного в однофазное состояние.

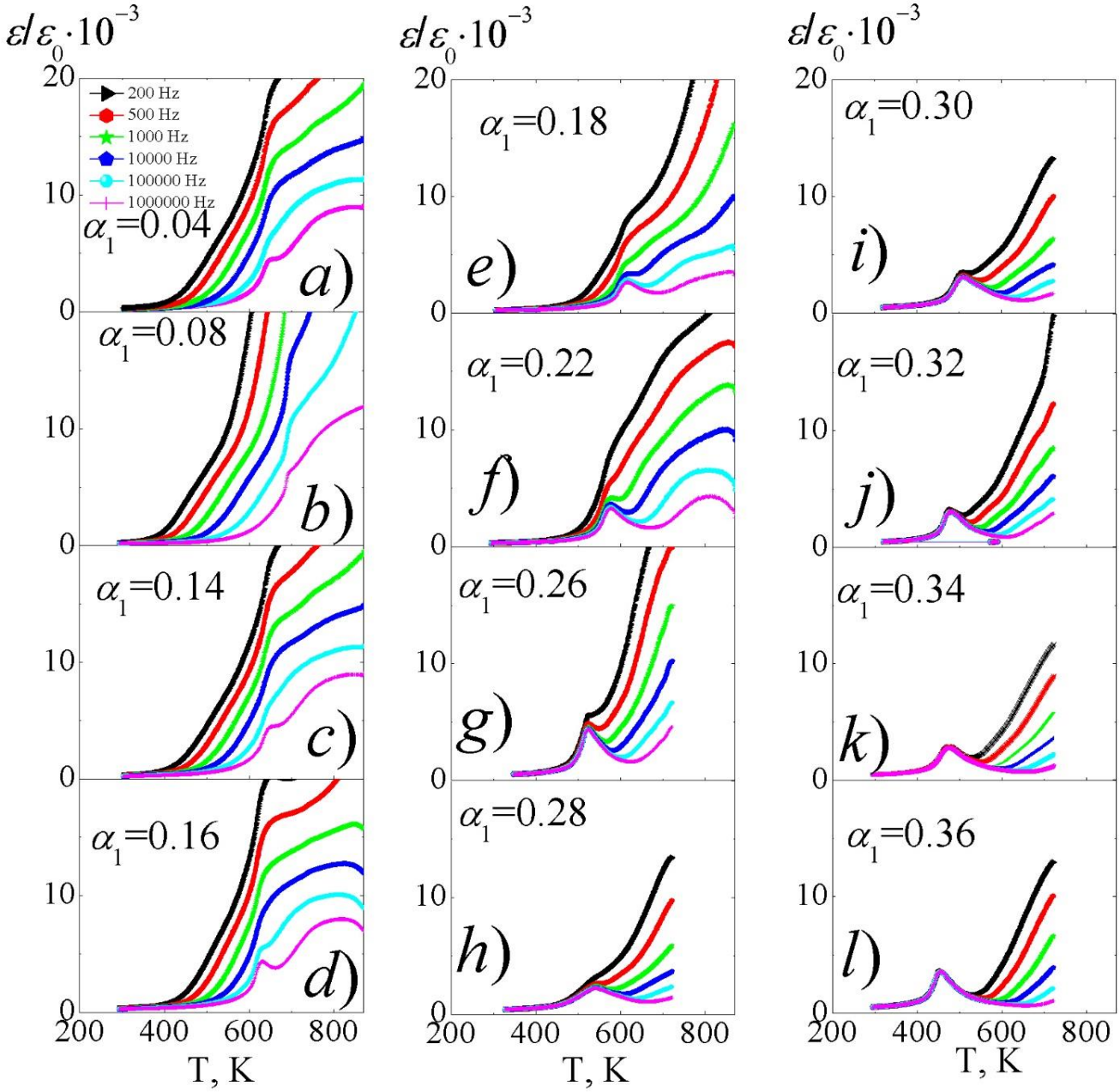


Рисунок 3.4– Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ керамик с α_1=0.04...0.36 в интервале T = 300...773 К и в диапазоне f = 25...10^6Гц, T_{sint}= 1490 К

Таким образом, на основе представленных выше результатов может быть сформулировано ***первое*** **научное положение, выносимое на защиту: модифицирование керамического $PbTiO_3$ одновременно стронцием и барием по формуле $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})TiO_3$ приводит при частотах f = 20…10^6 Гц к формированию трех групп составов с отличающимся характером проявления диэлектрических свойств: при $0.04 \le \alpha_1 < 0.18$ – с дисперсией диэлектрической проницаемости в диапазоне температур 350…900 К; при $0.18 \le \alpha_1 < 0.30$ – с постепенным ослаблением дисперсии до температур фазовых переходов 580…630 К вплоть до полного**

исключения этого явления при α_1 = 0.26...0.28 с последующим возрастанием при температуре Кюри, T_K, и выше; при 0.30 ≤ α_1 ≤ 0.36 – с дисперсией $\varepsilon/\varepsilon_0$ только выше T_K.

Построены зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ на разных частотах для ТР с α_1 = 0.04 (*a*), 0.08 (*b*), 0.18 (*c*), 0.22 (*d*) и 0.36 (*e*) с разными T_{sint}, диэлектрические спектры ТР с α_1 = 0.02, построенные по результатам экспериментов, осуществленных сразу после изготовления и через 7 месяцев, зависимости от температуры $T_{сп}$ начала роста $\varepsilon/\varepsilon_0$ в параэлектрической области (T_i), разницы между T_i и T_C (ΔT_{iC}), относительных диэлектрических проницаемостей при комнатной температуре, $(\varepsilon/\varepsilon_0)_r$ и температуре Кюри, $(\varepsilon/\varepsilon_0)_c$; глубины дисперсии, $\Delta\varepsilon$, при 423 К и $T = T_C$ и на частоте f = 1 МГц и $T_{сп.}$=1490 К (рисунки 3.6 - 3.8).

Следует отметить факт изменившегося профиля кривых $\varepsilon/\varepsilon_0(T)|_f$ ТР с α_1 = 0 .02 (см. рисунок 3.7) спустя 7 месяцев после его изготовления.

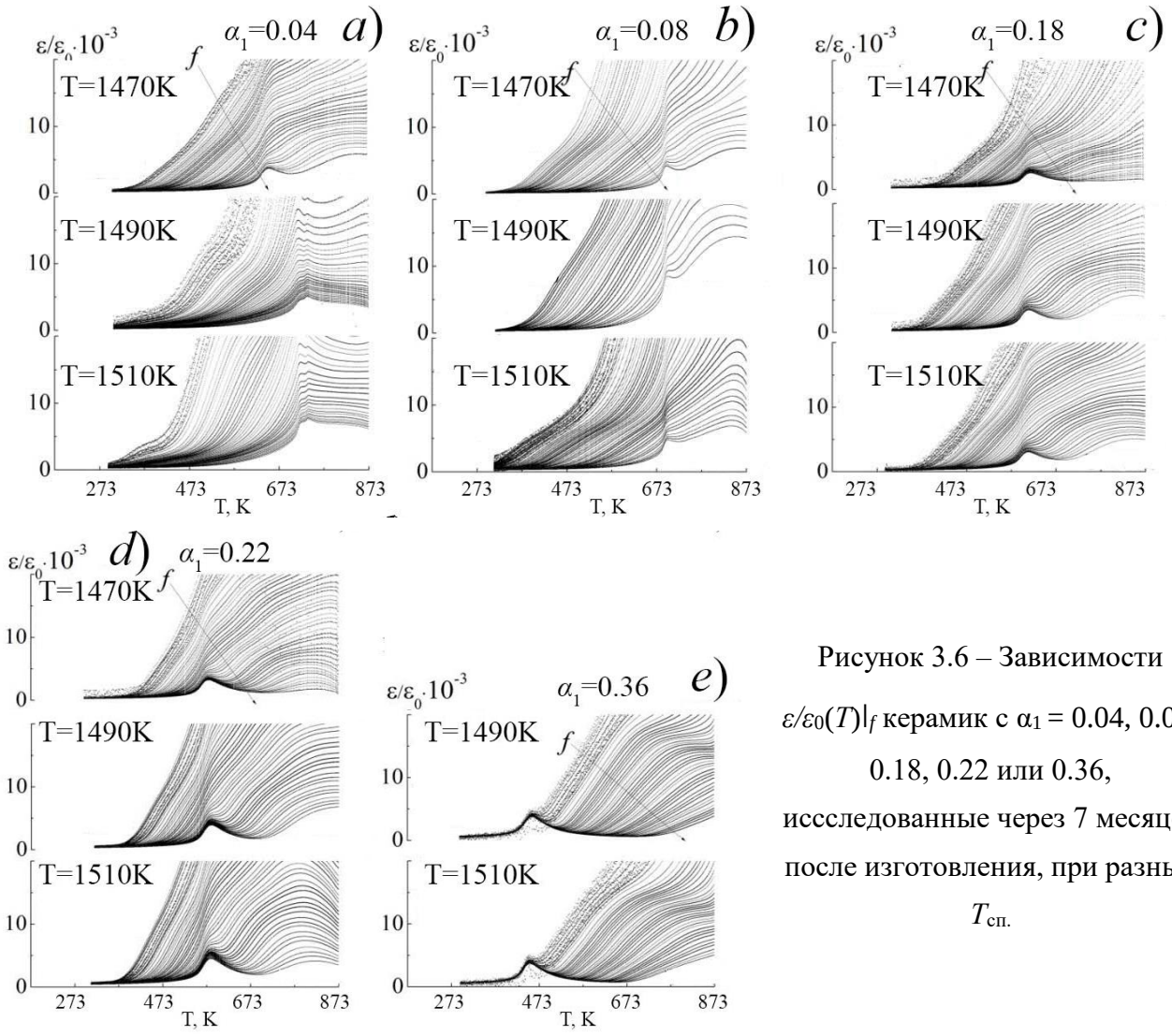


Рисунок 3.6 – Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)|_f$ керамик с α_1 = 0.04, 0.08, 0.18, 0.22 или 0.36, иссследованные через 7 месяцев после изготовления, при разных $T_{сп.}$

Раздвоение максимумов кривых $\varepsilon/\varepsilon_0(T)|_f$, полученных на тех же образцах спустя 7 месяцев, является результатом разложения ТР, близких по составу $PbTiO_3$. Указанное, вероятно, связано с начавшимися процессами саморазрушения керамик [216].

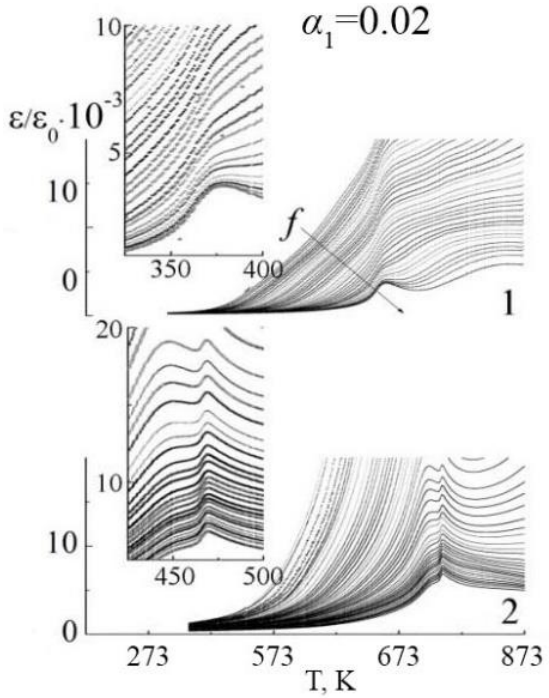


Рисунок 3.7– Диэлектрические спектры ТР с α_1=0.02, построенные по результатам экспериментов, осуществлённых сразу после изготовления (1) и через 7 месяцев (2), $T_{сп.}$= 1490 К.

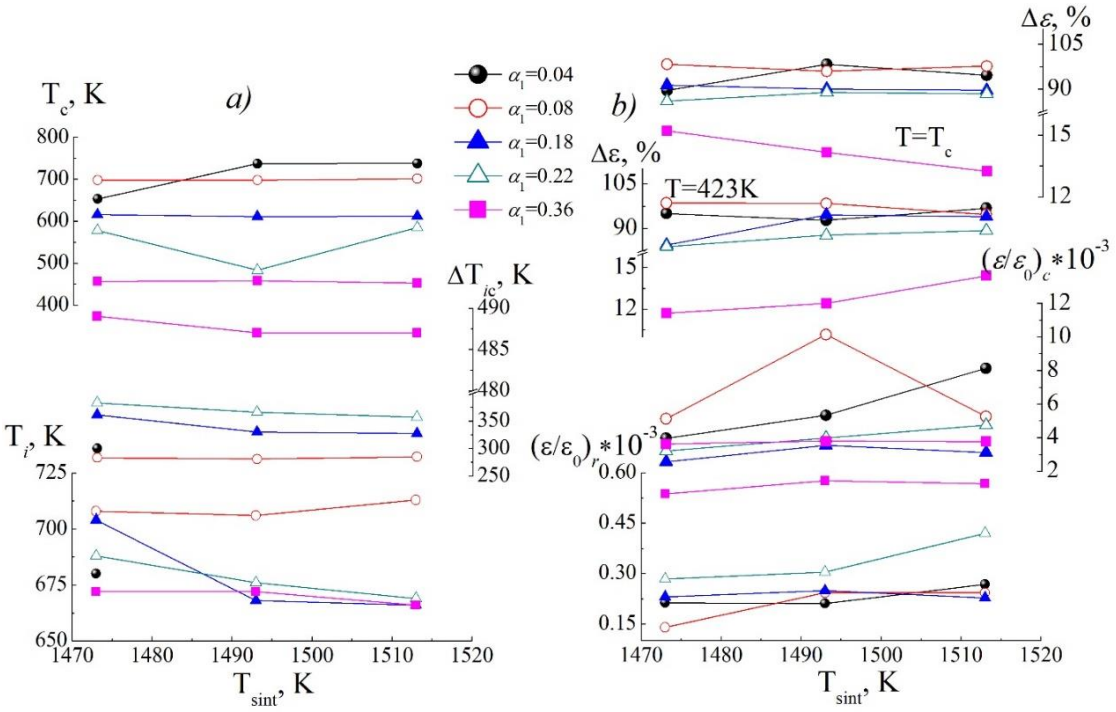


Рисунок 3.8– Зависимости от $T_{сп.}$ T_i, ΔT_{iC}, T_C (*a*), $(\varepsilon/\varepsilon_0)_r$, $(\varepsilon/\varepsilon_0)_m$, $\Delta\varepsilon$ при T =423 К и $T = T_C$ (*b*) исследованные через 7 месяцев после изготовления ($T_{сп.}$=1490 К)

Из профилей дифракционных пиков (002) и (200) из разных областей системы $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})TiO_3$, приведенных для примера, видно (рисунок 3.9), что ТР с α_1=0.04 очень неоднородный, ширина рентгеновского пика 002 составляет 1°, на профиле линии выделяются несколько максимумов, свидетельствующих о большом разбросе *c*. После хранения образца в течение 7 месяцев при неизменной ширине пиков их профиль изменился, четко проявились два, близко расположенных максимума, что свидетельствует о выделении двух ТР с одинаковым параметром ячейки *a* и разными параметрами *c* (таблица 3.1). Этот результат соответствует ФД системы $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})TiO_3$.

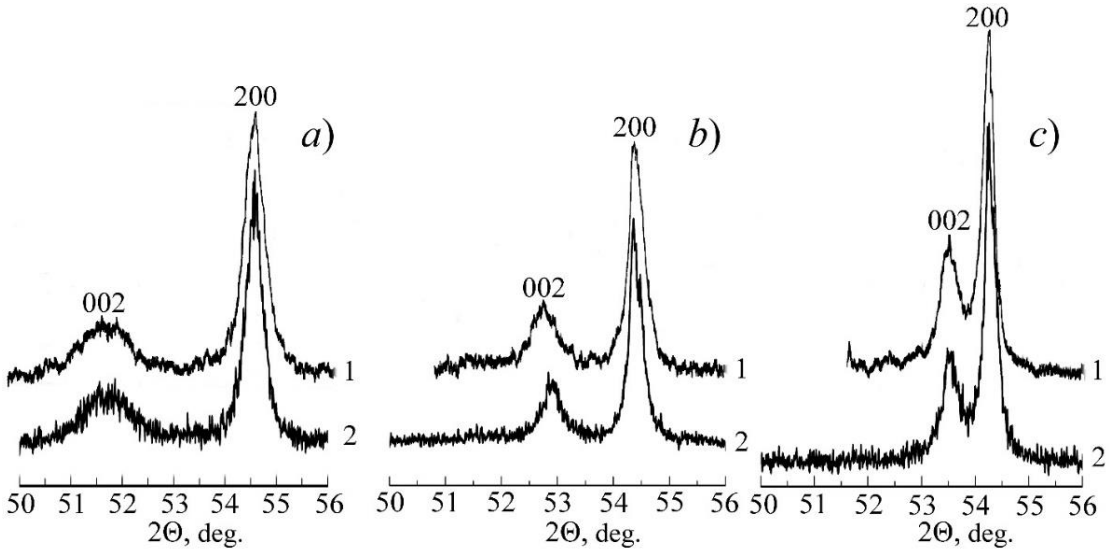


Рисунок 3.9 – Профили дифракционных пиков (002) и (200) ТР $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})TiO_3$ с α_1 = 0.02 (*a*), α_1 = 0.22 (*b*), α_1 = 0.36 (*c*) измеренные сразу после изготовления (1) и через 7 месяцев (2) ($T_{сп.}$=1490 К).

В таблице 3.1 также видно, что после хранения объем ячейки ТР значительно уменьшился. Одной из причин этого может быть уход свинца из структуры метаплюмбатов и его присутствие в ТР в виде мелкодисперсного $PbTiO_3$, количество которого, по данным [210], увеличивается в образцах с ростом α_1 и α_2.

Таблица 3.1 – Параметры тетрагональной ячейки твердых растворов, исследованных с интервалом 7 месяцев.

α_1	Дата измерения	*a*, Å	*c*, Å	*c*/*a*	*V*, Å^3
0.02	Начальные	3.908	4.106	1.050	62.72
	Через 7 мес.	3.909	1) 4.113 2) 4.094	1.052 1.047	62.86 62.56
0.22	Начальные	3.920	4.024	1.026	61.86
	Через 7 мес.	3.917	4.016	1.025	61.60
0.36	Начальные	3.928	3.977	1.012	61.37
	Через 7 мес.	3.924	3.974	1.013	61.19

3.2 Теплофизические свойства твердых растворов системы цирконата - титаната свинца

В серии работ [А1, А14 – А18, А29 – А31, А33, А47] нами уточнена реальная диаграмма состояний и выявлены особенности электрофизических свойств ТР системы PZT. Показано, что при T= 300 К фазовая диаграмма (x–T) системы характеризуется образованием тринадцати однофазных областей, одиннадцати областей сосуществования фазовых состояний, пяти морфотропных полей с реализацией фаз с различной симметрией (рисунок 3.10) [А14], сопровождающихся экстремумами различных макроотликов. Интервалы концентраций локализации фаз, фазовых состояний и областей их сосуществования приведены в таблице 3.2.

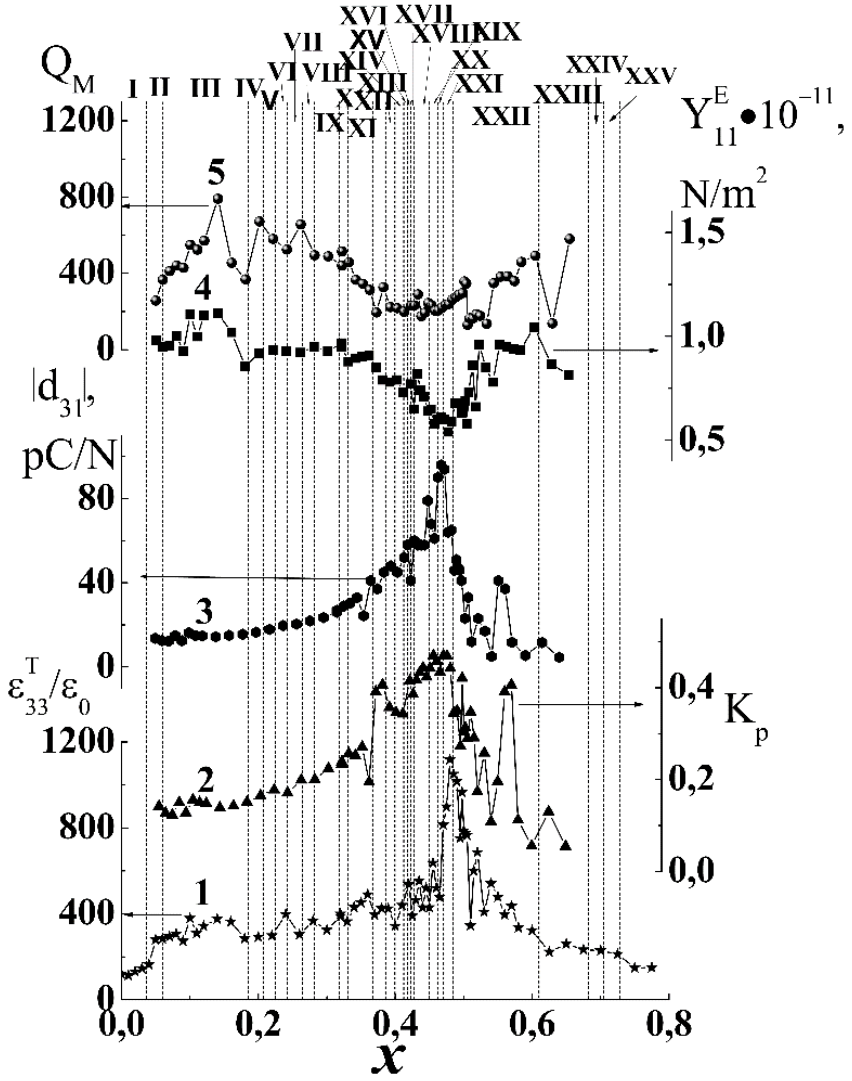


Рисунок 3.10 – Зависимости от концентрации, x, ($PbTiO_3$) электрофизических параметров твердых растворов бинарной системы $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$ (см. [А14]).

Высказано предположение, что одной из причин наблюдаемого многообразия фаз может выступать гетеровалентность титана: $Ti^{4+} \leftrightarrow Ti^{3+}$,- провоцирующая развитие дефектной ситуации в ТР и, как следствие, сложную последовательность структурных неустойчивостей и фазовых

превращений в системе. При T > 300 К сложнейшая фазовая картина системы сохраняется (рисунок 3.11), в том числе, и за счет появления области нечёткой симметрии, предваряющей переход в параэлектрическое состояние. Изломанность всех характеристик наблюдается и при низких температурах (рисунки 3.12 и 3.13).

Таблица 3.2 – Интервалы концентраций локализации фаз, фазовых состояний и областей их сосуществования.

№ п/п	Симметрия	Концентрационный интервал	Область	Симметрия	Концентрационный интервал
I	R	$0.00 \le x \le 0.04$	XV	Rh_7	$0.44 < x \le 0.445$
II	$R+Rh_1$	$0.04 < x \le 0.065$	XVI	Rh_7+Psc_1	$0.445 < x \le 0.45$
III	Rh_1	$0.065 < x \le 0.20$	XVII	$Rh_7+ PSC_1+ PSC_2$	$0.45 < x \le 0.455$
IV	$Rh_1 +Rh_2$	$0.20 < x \le 0.22$	XVIII	$Rh_7+ PSC_1+ PSC_2+T_1$	$0.455 < x \le 0.48$
V	Rh_2	$0.22 < x \le 0.24$	XIX	$PSC_2 + T_1$	$0.48 < x \le 0.49$
VI	Rh_2+Rh_3	$0.24 < x \le 0.26$	XX	T_1	$0.49 < x \le 0.50$
VII	Rh_3	$0.26 < x \le 0.28$	XXI	T_1+T_2	$0.50 < x \le 0.515$
VIII	Rh_3+Rh_4	$0.28 < x \le 0.30$	XXII	T_2	$0.515 < x \le 0.65$
IX	Rh_4	$0.30 < x \le 0.34$	XXIII	T_2+T_3	$0.65 < x \le 0.725$
X	Rh_4+Rh_5	$0.34 < x \le 0.35$	XXIV	T_3	$0.725 < x \le 0.75$
XI	Rh_5	$0.35 < x \le 0.39$	XXV	T_3+T_4	$0.75 < x \le 0.775$
XII	Rh_5+Rh_6	$0.39 < x \le 0.41$	XXVI	T_4	$0.775 < x \le 0.925$
XIII	Rh_6	$0.41 < x \le 0.425$	XXVII	T_4+T_5	$0.925 < x \le 0.95$
XIV	Rh_6+Rh_7	$0.425 < x \le 0.44$	XXVIII	T_5	$0.95 < x \le 1.0$

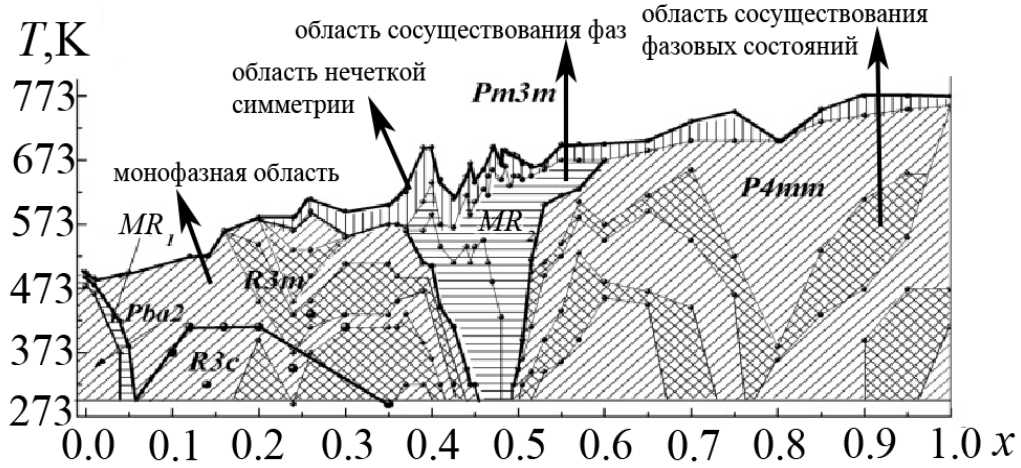


Рисунок 3.11 – Фазовая x-T диаграмма бинарной системы $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$ [А18].

В нашей работе мы устанавливаем закономерности формирования теплофизических свойств ТР ЦТС- системы в различных твердотельных состояниях: монокристаллы/ керамика [А31, А33]. Актуальность этих исследований обусловлена и тем, что ранее в работах [58, 217, 218] проводились исследования теплового расширения ТР этой системы, полученных в виде керамики или монокристаллов только избранных составов. Последующие исследования проводили уже на n-компонентных ТР, основанных на базовой системе ЦТС [219-221]. Наша задача: получить более

полные знания о теплофизических свойствах большего ассортимента ТР системы ЦТС, включая её крайние компоненты– $PbZrO_3$ и $PbTiO_3$.

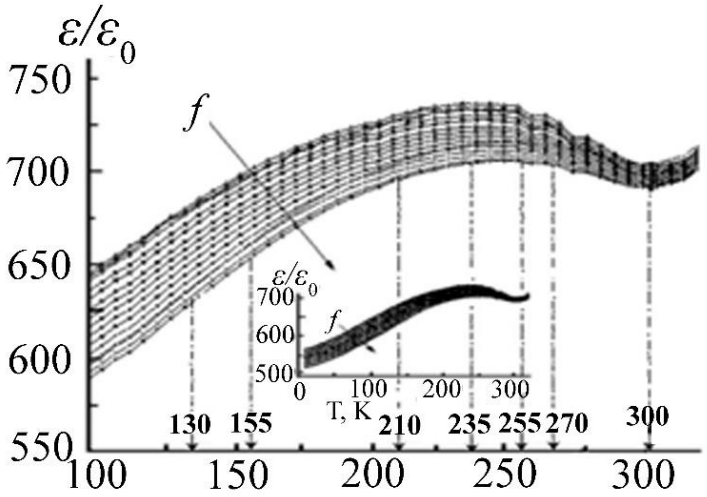


Рисунок 3.12– Зависимости относительной диэлектрической проницаемости, ε'/ε твердого раствора с x = 0.495 [A15] от температуры в интервале T= 100…300 К.

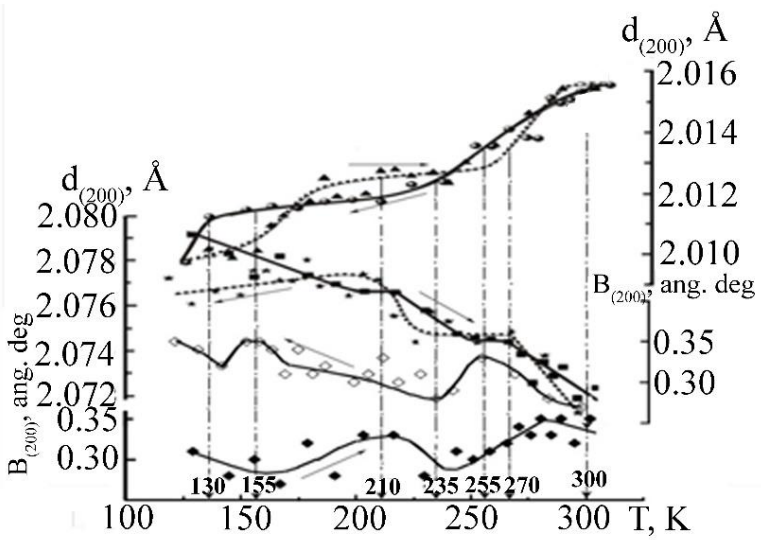


Рисунок 3.13– Зависимости характеристик кристаллической структуры d и B, твердого раствора с x = 0.495 [A15] от температуры в интервале T = 100…300 К.

На дилатометрических кривых $PbZrO_3$, изготовленного в виде монокристалла или керамики (рисунок 3.14) установлено, что увеличение температуры вызывает рост $\Delta L/L$ как керамических, так и монокристаллических экспериментальных образцов, что является характерным для большинства объектов. По мере приближения к переходу из сегнето (СЭ) в параэлектрическую (ПЭ) фазу происходит резкий скачок характеристики $\Delta L/L$.

Как упоминалось в нашем сообщении [A16], область температур перед параэлектрической фазой совпадает с температурным интервалом сосуществования ромбической и ромбоэдрической фаз (R + Rh_1) и соответствует переходу антисегнетоэлектрик (АСЭ) - сегнетоэлектрик (СЭ). Таким образом, сильная аномалия, наблюдаемая как в керамике, так и в монокристалле $PbZrO_3$, может быть связана с совместным влиянием фазового перехода R + Rh_1 → Rh_1 и перехода СЭ – ПЭ. В кубической фазе в обоих исследованных объектах $\Delta L/L$ либо практически не изменяется в

керамике, либо слабо растет в монокристалле. Указанная особенность отчетливо проявляется на зависимости $\alpha(T)$. Видно, что вплоть до T~470 К в керамике и T~500 К в монокристалле, α практически не изменяется. В температурном диапазоне T = 460...520 К в керамике наблюдается формирование двух экстремумов α как в положительной, так и в отрицательной областях значений.

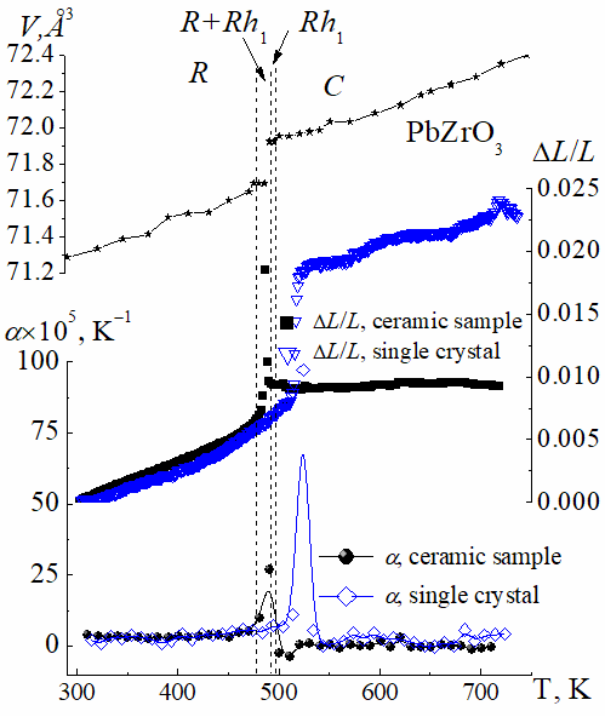


Рисунок 3.14 – Зависимости α, $\Delta L/L$ от температуры $PbZrO_3$, изготовленного в виде монокристалла и керамики.

Для монокристаллического объекта при T = 500...540 К характерно наличие одного экстремума α, который в 4 раза больше, чем в керамике. После перехода в ПЭ область α “выходит” на платообразный участок вплоть до 750 К. Наблюдаемое расхождение в величине T_C может быть связано с большим совершенством монокристаллического образца, в результате чего температура СЭ перехода у монокристалла выше, по сравнению с керамикой. Резкое снижение $\Delta L/L$ после T_C, вероятно, объясняется более подвижной структурой керамики за счет дефектности, и, как следствие, за счет развития процессов релаксации в керамическом объекте. Выявленные аномалии коррелируют с результатами рентгенографических исследований, представленных в той же работе [А16], выявившими три структурных перехода в очень ограниченном температурном диапазоне (примерно в пределах 20 К, то есть в диапазоне T = 473…493 К): из ромбической (R) в смесь ромбической + ромбоэдрической (R + Rh_1) фаз, затем из этой смеси (R + Rh_1) фаз в фазу Rh_1 и, наконец, из Rh_1 в кубическую (C) фазу.

На дилатометрических кривых образца ТР состава $Pb(Zr_{0.91}Ti_{0.09})O_3$ (рисунок 3.15), полученного в виде монокристалла и керамики, видны две отчетливые аномалии на графике температурных зависимостей α и $\Delta L/L$ в окрестности ~480 и ~510 К, соответствующие переходам R + Rh_1 → Rh_1 и Rh_1 → C. Оба упомянутых выше ФП слабо выражены в образце состава $Pb(Zr_{0.91}Ti_{0.09})O_3$ в виде керамики, что может быть связано с наличием дефектов и несовершенств в ней. На дилатометрических кривых монокристалла ТР состава $Pb(Zr_{0.70}Ti_{0.30})O_3$ и его керамики (рисунок 3.16) наблюдаются три отчетливые аномалии на зависимостях $\Delta L/L(T)$ и $\alpha(T)$ в объектах,

полученных в виде монокристаллов, и соответствующих изменению симметрии $R3c \rightarrow R3m$ при ~ 340 К, переходу $Rh_3 + Rh_4 \rightarrow Rh_3$ при ~ 410 К, переходу $Rh_3 + Rh_2 \rightarrow Rh_2$ при ~ 510 К, соответственно.

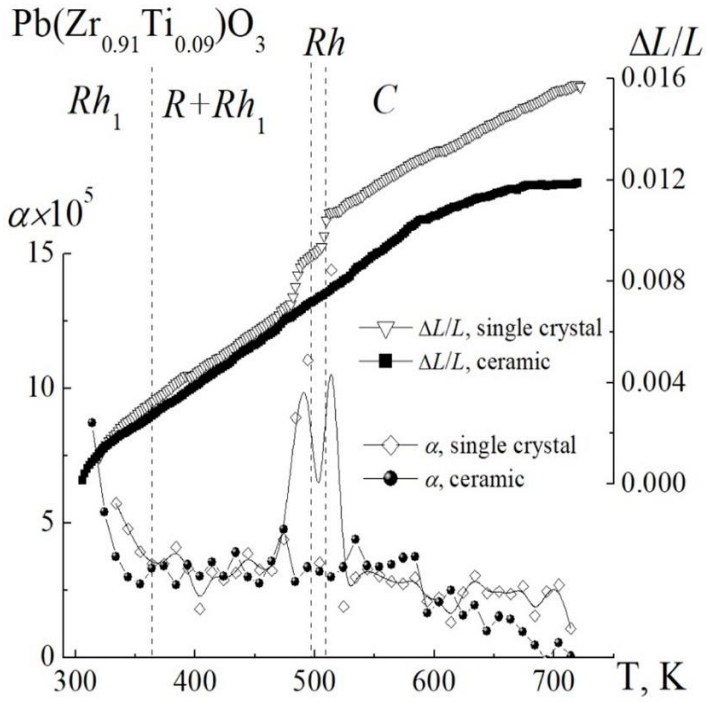


Рисунок 3.15 – Зависимости α, $\Delta L/L$ от температуры ТР состава $Pb(Zr_{0.91}Ti_{0.09})O_3$, изготовленного в виде монокристалла и керамики.

Поскольку ФП в кубическую симметрию, С, происходит через область нечёткой симметрии (ОНС, FSR), мы не наблюдаем никакого экстремума, соответствующего этой температуре. Здесь уместно упомянуть, что наблюдаемый экстремум коэффициента теплового расширения соответствует либо изменению симметрии кристалла, либо переходу из области сосуществования двух ромбоэдрических структурных фаз в одну ромбоэдрическую фазу.

К сожалению, исследование ТР чистого $PbTiO_3$ в виде керамики затруднено, ввиду известного процесса саморазрушения экспериментального объекта, обусловленного гигантской анизотропией параметров ячейки.

Из температурных зависимостей α и $\Delta L/L$ монокристалла $PbTiO_3$ (рисунок 3.17) установлено, что увеличение температуры сопровождается ростом указанных характеристик вплоть до ~350 К, при которой наблюдается формирование экстремума зависимости $\alpha(T)$ и точки перегиба на зависимости $\Delta L/L(T)$. Дальнейшее увеличение температуры сопровождается снижением скорости роста $\Delta L/L$ и снижением α вплоть до ~380 К. После этой температурной точки перегиба оба параметра слабо реагируют на изменение температуры вплоть до ~485 К.

В диапазоне T= 500...600 К имеет место формирование экстремумов исследуемых зависимостей в положительной области изменений $\Delta L/L$, а в отрицательной области -значений α. Наблюдаемое, вероятно, обусловлено флуктуациями структурных параметров, что хорошо видно из представленных данных зависимости $V(T)$, на которой формируются экстремумы и точки перегибов при указанных температурах, сопровождающихся ФП между различными тетрагональными (T_i) фазами.

Полученные результаты исследования термического расширения ТР системы ЦТС показывают хорошую корреляцию с ранее полученными данными диэлектрической

спектроскопии [A15] в интервале T = 300…970 К. Экспериментальные данные по измерению диэлектрической проницаемости (рисунок 3.118) исследованных ТР из [A15] и результаты исследования относительного термического расширения $\Delta L/L$, полученные для ТР системы PZT в широком концентрационном интервале (рисунок 3.19), показали, что указанные зависимости, взятые в разрезе различных температур, имеют экстремальный характер поведения.

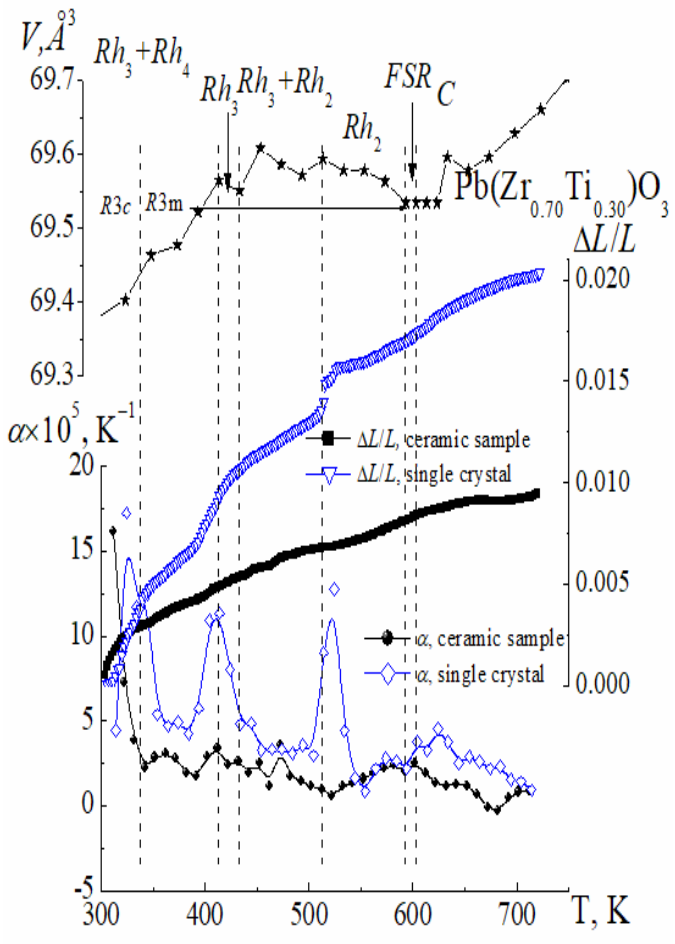


Рисунок 3.16 – Зависимости α, $\Delta L/L$ от температуры ТР состава $Pb(Zr_{0.70}Ti_{0.30})O_3$, изготовленного в виде монокристалла и керамики.

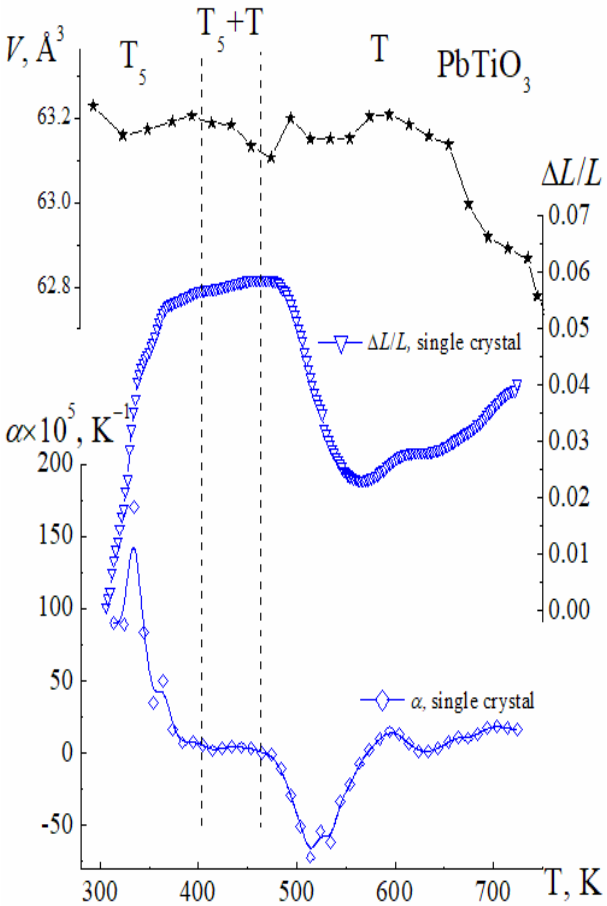


Рисунок 3.17 – Зависимости α, $\Delta L/L$ от температуры $PbTiO_3$, изготовленного в виде монокристалла.

Так, вблизи $PbZrO_3$ наблюдается скачок деформации исследуемых объектов, что, вероятно, обусловлено близостью, как указано выше, перехода АСЭ - СЭ. Постепенное увеличение содержания $PbTiO_3$ выявило достаточно слабые изменения зависимости $\Delta L/L(T)$ вплоть до перехода в область, обогащенную титанатом свинца, где $0.6 < x < 0.8$, что может быть связано с богатым набором здесь различных фазовых превращений. Таким образом, можно

констатировать, что рассмотренные зависимости $\Delta L/L(T)$ и $\alpha(T)$ во всех представленных объектах: $PbZrO_3$, $PbTiO_3$ и некоторых ТР системы $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$, изготовленных в виде керамики и монокристаллов;– характеризуются наличием аномалий в температурных областях, соответствующих структурным фазовым переходам.

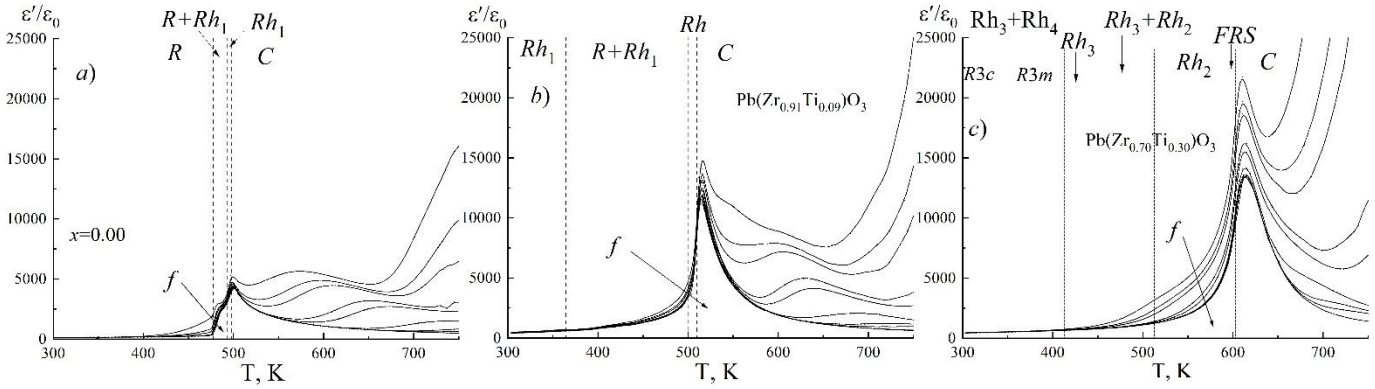


Рисунок 3.18 – Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$(T) исследованных керамик в интервале T = 300...750 К и в диапазоне частот f = 25...10^6Гц.

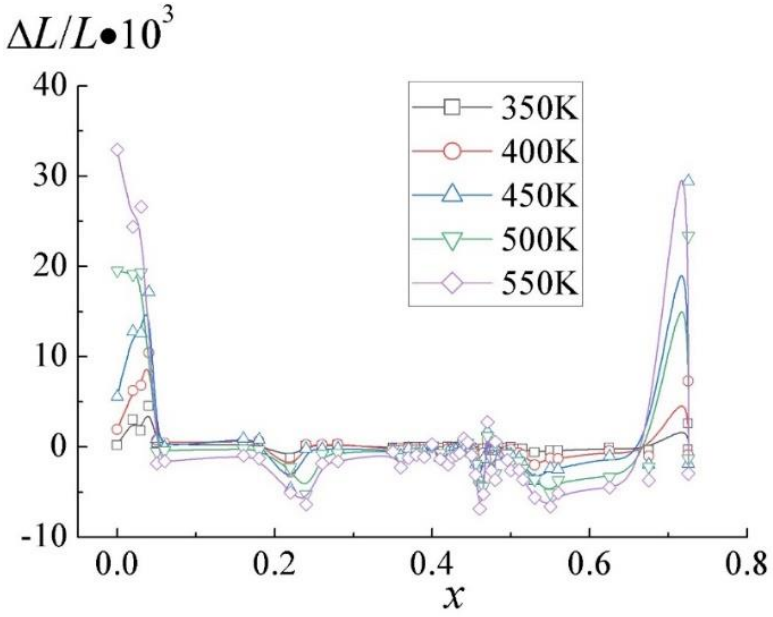


Рисунок 3.19 – Зависимость относительного термического расширения $\Delta L/L$ от содержания x для PZT, в диапазоне T = 350...550 и ΔT=50 К.

Таким образом, на основе представленных выше результатов может быть сформулировано ***второе*** **научное положение, выносимое на защиту: в моно- и поликристаллических твердых растворах бинарной системы PbZrO3–PbTiO3 аномалии на температурных зависимостях их теплофизических параметров в окрестности полиморфных фазовых превращений коррелируют с изменениями диэлектрических макрооткликов, которые, в свою очередь, зависят от природы этих структурных превращений и твердотельного состояния объектов.**

3.3 Тройная система твердых растворов вида (1-*x*-*y*) $NaNbO_3$ – *x*$KNbO_3$ – *y*/2$CdNb_2O_6$

Стремительное развитие пьезотехнического приборостроения в последние 50 лет привело к широкому использованию керамик на основе системы PZT ($PbZr_{(1-x)}Ti_xO_3$) в сенсорах, актюаторах, устройствах электроники и микроэлектронных. Указанное обусловлено высокими значениями пьезоэлектрических констант и температуры Кюри [А13, А24, А25, 101, 148, 193]. Необходимо отметить, что ввиду высокой токсичности свинца, практически не выводящегося из живых организмов, в последние десятилетия ведутся активные поиски альтернативных материалов [26, 27, 223-226]. Наиболее близким по своим свойствам аналогом PZT твердым растворам являются композиции на основе ниобатов натрия- калия (KNN) ((K, Na)NbO_3) [А50, 122, 227-230], обладающие рядом уникальных свойств: низкой диэлектрической проницаемостью (100...300), высокой скоростью звука ($V_R \approx$ 6 км/с) при широком спектре механической добротности (от единиц до тысяч) и низким удельным весом (< 4.5 г/см^3). Однако, указанные бессвинцовые композиции занимают лишь узкий сегмент пьезотехнических применений ─ СВЧ техника, а также имеют ряд недостатков, чтобы стать коммерчески привлекательным материалом. К указанным отрицательным сторонам данного объекта относятся и слабое уплотнение при низкой температуре спекания, и высокая летучесть ионов Na и K [231], что облегчает образование структурных дефектов, и как следствие, снижение ожидаемых электрофизических характеристик керамических объектов. С целью устранения указанных недостатков, а также расширения существующего спектра свойств бинарной системы (K, Na)NbO_3 актуальным представляется конструирование тройных систем на основе KNN и установление корреляционных связей состав-структура- электрофизические свойства полученных ТР. Однако, следует отметить, что усложнение основной двойной системы (K, Na) NbO_3 введением дополнительной компоненты не нивелирует ее недостатки, но приводит к увеличению размерности геометрического изображения, что определяет большое количество возможных композиций. Последнее позволяет увеличить размерность морфотропной области и, как следствие, количество сред с потенциально востребованными свойствами. Указанное подобно тому, как данный процесс происходит в ТР на основе PZT [232, 233].

В связи с вышесказанным основной задачей нашего последующего исследования явилось установление закономерностей формирования свойств ТР выбранной системы на всех уровнях их иерархического строения. В качестве объекта исследования выбрана система (1-*x*-*y*)$NaNbO_3$-x$KNbO_3$-y/2$CdNb_2O_6$ [А35- А37, А49]. Выбор качестве 3-го компонента соединения $CdNb_2O_6$ со структурой типа колумбита (рисунок 3.20) обоснован возможностью реализации новой совокупности свойств в тройной системе при введении в бинарную неизоструктурного соединения, а также перспективностью макроотклико в системе $NaNbO_3$-$CdNb_2O_6$ [51].

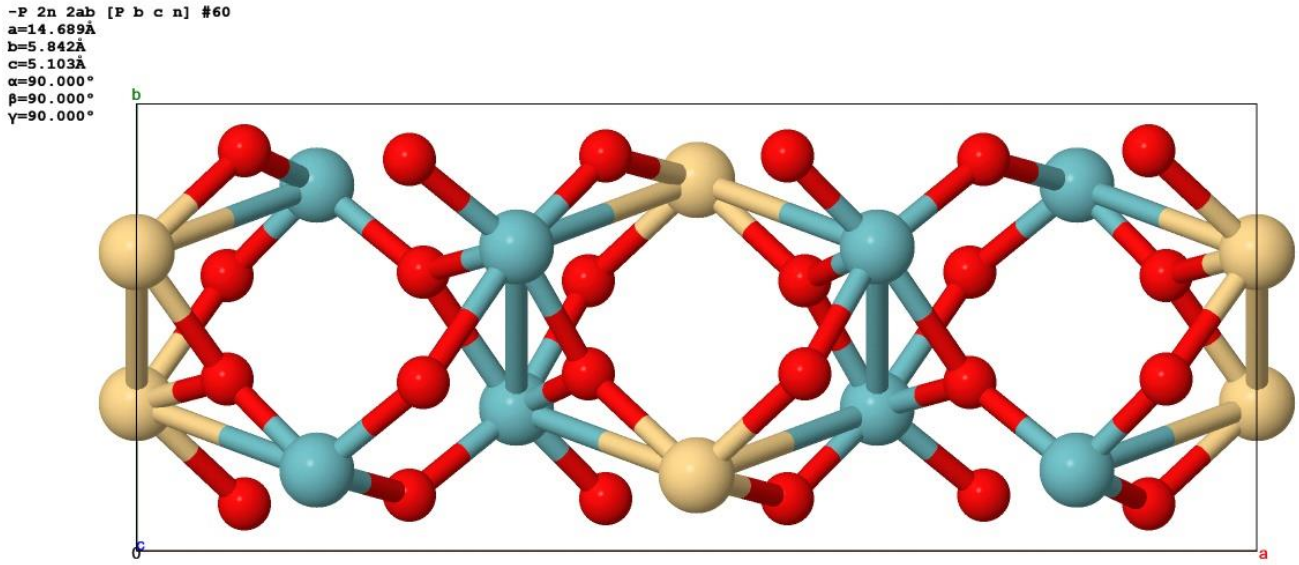


Рисунок 3.20. – Структура колумбита (желтый- Cd, красный- O, синий- Nb) [234].

Установлено, что вплоть до y=0.25 относительная плотность керамик ~ 90%, Пробы из различных фрагментов образцов показали воспроизведение их интегральной плотности, не наблюдалось также разброса значений плотности между образцами (дисками), вырезанными из средних частей столбиков, Все это свидетельствует о высокой однородности исследуемых образцов и о достоверности полученных в работе результатов.

Рентгенофазовый анализ показал, что область беспримесных ТР простирается до x = 0.70 при y = 0.05, а с увеличением y она сужается вплоть до $x \leq 0.10$ при y = 0.25. Выход за пределы указанных концентраций приводит к формированию гетерогенной области (на треугольнике Гиббса, рисунок 3.21, она заштрихована), включающей наряду с ТР перовскитной структуры и $CdNb_2O_6$, содержание которого увеличивается с ростом x при y=0.25 и уменьшается при y=0.30. Наиболее интенсивные рентгеновские пики примесных (посторонних) фаз, образующихся в исследуемой системе, располагаются в диапазоне 2θ = 21...49°. На рисунках 3.22 и 3.23 для иллюстрации представлены фрагменты рентгенограмм в этом угловом диапазоне ТР из различных участков тройной системы: исходный образец (см. рисунок 3.22, *a*), I разрез (209 Р) (см. рисунок 3.22, *b*), II разрез (225 Р), (229 Р)- см. рисунок 3.22 *c* или *d*; III разрез (230 Р) (см. рисунок 3.23, *a* или рисунок 3.23, *b*, *c);* IV разрез (250 Р) и (251 Р) (см., рисунок 3.23 *d*) и V разрез (260 Р). Звездочками отмечены сверхструктурные пики, стрелками – рентгеновские пики соединения $K_2Nb_8O_{21}$.

В области беспримесных ТР удалось выделить 6 областей различного фазового состава:

1- орторомбическая (O_4) (нижний индекс показывает мультипликацию оси *b* моноклинной перовскитной подъячейки) фаза с параметрами перовскитной ячейки, близкими к параметрам $NaNbO_3$;

2- ТР, в которых сосуществуют две О фазы– O_4 и O_2 с близкими параметрами ячейки, отличающиеся мультипликацией перовскитовой оси *b*;

3- O_2 –фаза, в которой наблюдается только удвоение оси *b*;

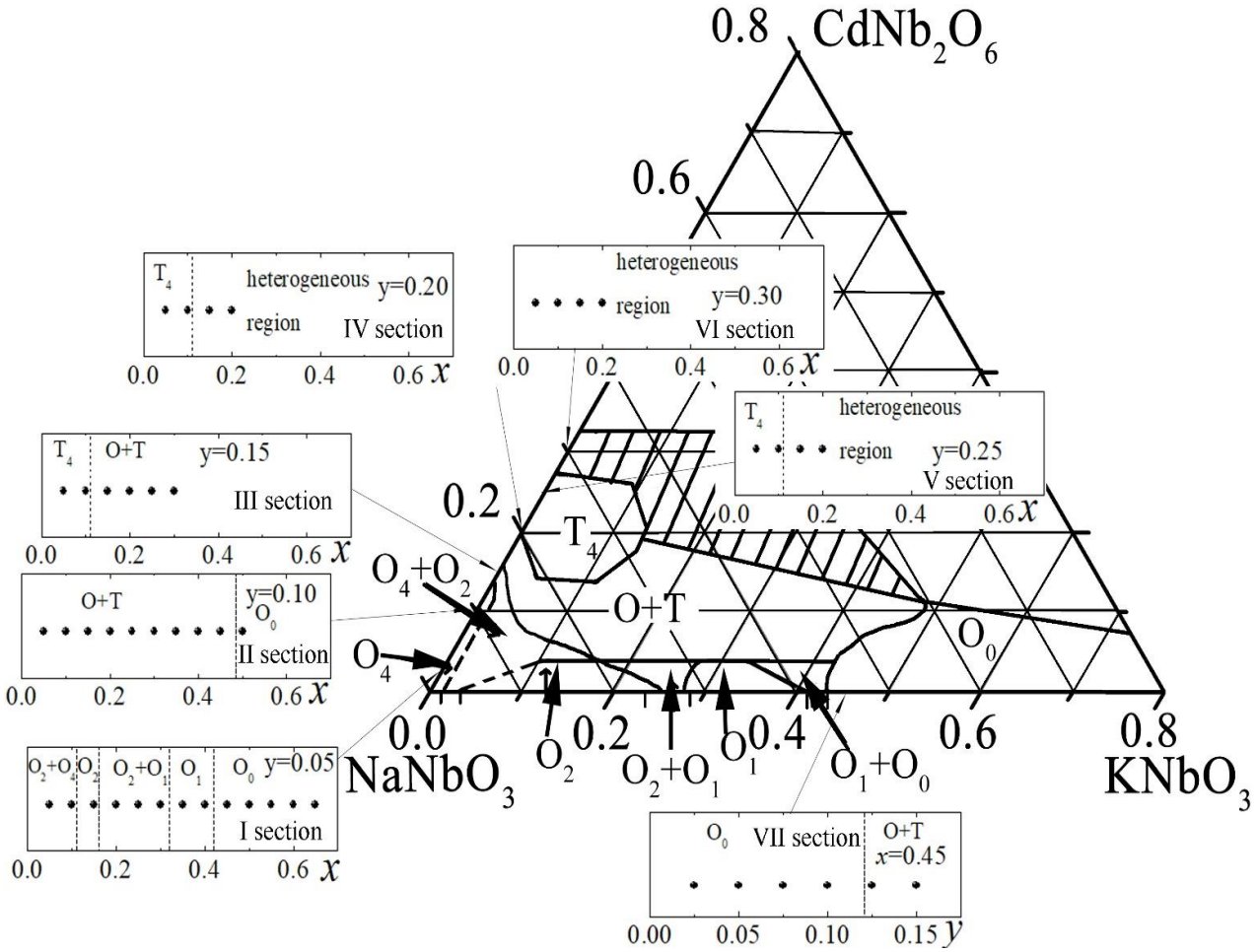


Рисунок 3.21 – Фазовая диаграмма тройной (1-*x*-*y*)$NaNbO_3$-x$KNbO_3$-y/2$CdNb_2O_6$ с указанием исследованных разрезов.

4- O_1 –орторомбическая фаза, в которой параметр *b* моноклинной перовскитной подъячейки и параметр *B* орторомбической ячейки равны, аналогично тому, как это имеет место в квазибинарной системе (1-*x*)$NaNbO_3$ – *x*$KNbO_3$ при *x*≥ 0.30 [178];

5- ТР, в которых сосуществуют О и тетрагональная (Т) фазы, (мультипликацию ячейки в каждой из фаз определить не удалось) причем параметры ячейки О фазы изменяются с увеличением *x* так же, как в системе (1-*x*)$NaNbO_3$ – *x* $KNbO_3$ [178];

6- Т– фаза.

Таким образом, установлено, что при введении $CdNb_2O_6$ не более 5 мол.% фазовая картина подобна наблюдаемой в квазибинарной системе KNN, а при y>0.05 появляется дополнительная Т- фаза.

На фотографиях фрагментов микроструктур изученных керамических ТР (рисунки 3.24 - 3.29), состав которых отвечает ТР 1...7 сечений во всех случаях, в той или иной степени, отмечается неоднородное строение зернового поля с формированием крупных кристаллитов в виде “плит” и более мелких, близких по форме к кубическим. Упаковка зерен - хаотическая, в основном, плотная что обеспечивает достаточно высокую плотность керамического каркаса. Но в некоторых случаях преобладают рыхлые структуры с кристаллитами, не связанными между собой межкристаллитными прослойками.

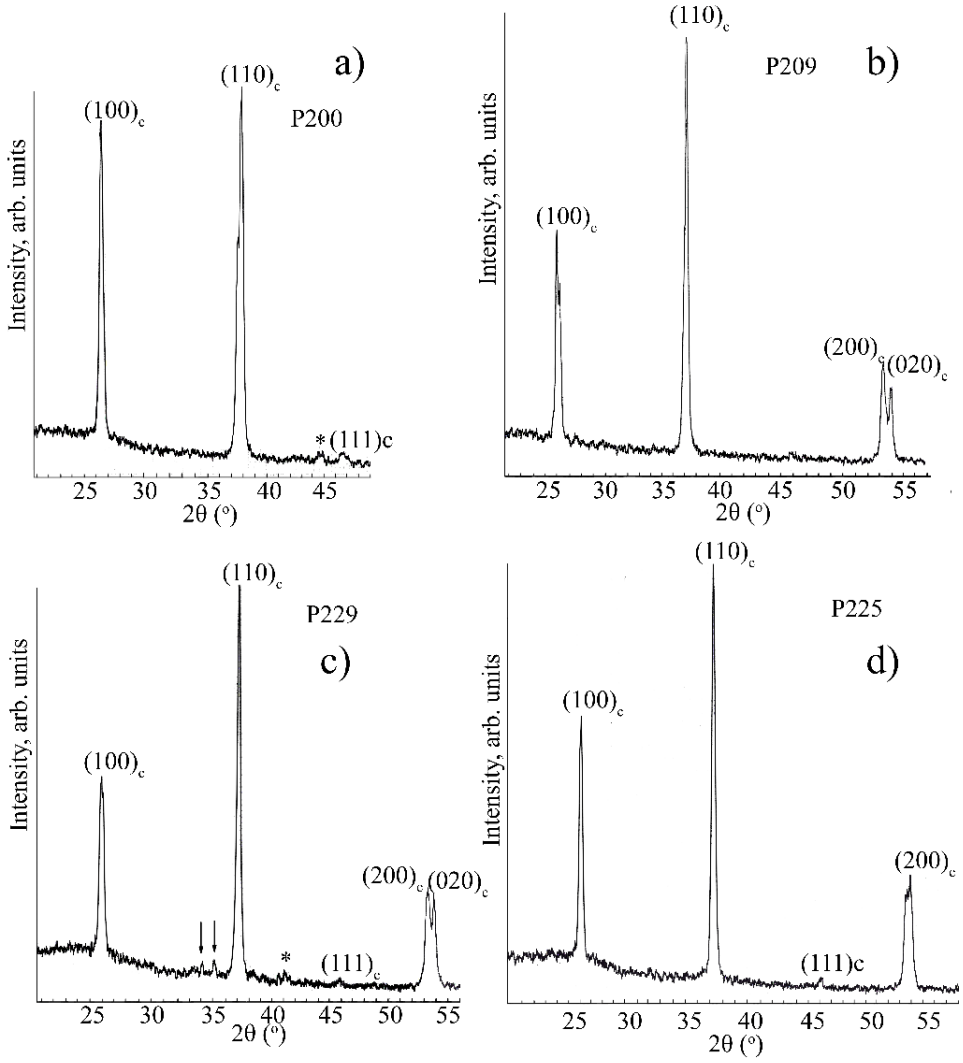


Рисунок 3.22– Фрагменты рентгнограмм в различных угловых диапазонах ТР I (*a, b*), II (*c,d*) и V (*d*) разрезов.

Тот факт, что в процессе рекристаллизационного спекания во всех рассматриваемых случаях образуются зёрна практически правильной геометрической формы с чёткими гранями, свидетельствует о том, что они растут в основной массе, в которой, кроме твердотельных зёрен и газообразных пор, присутствует ЖФ [235, 236], в которую погружены зёрна.

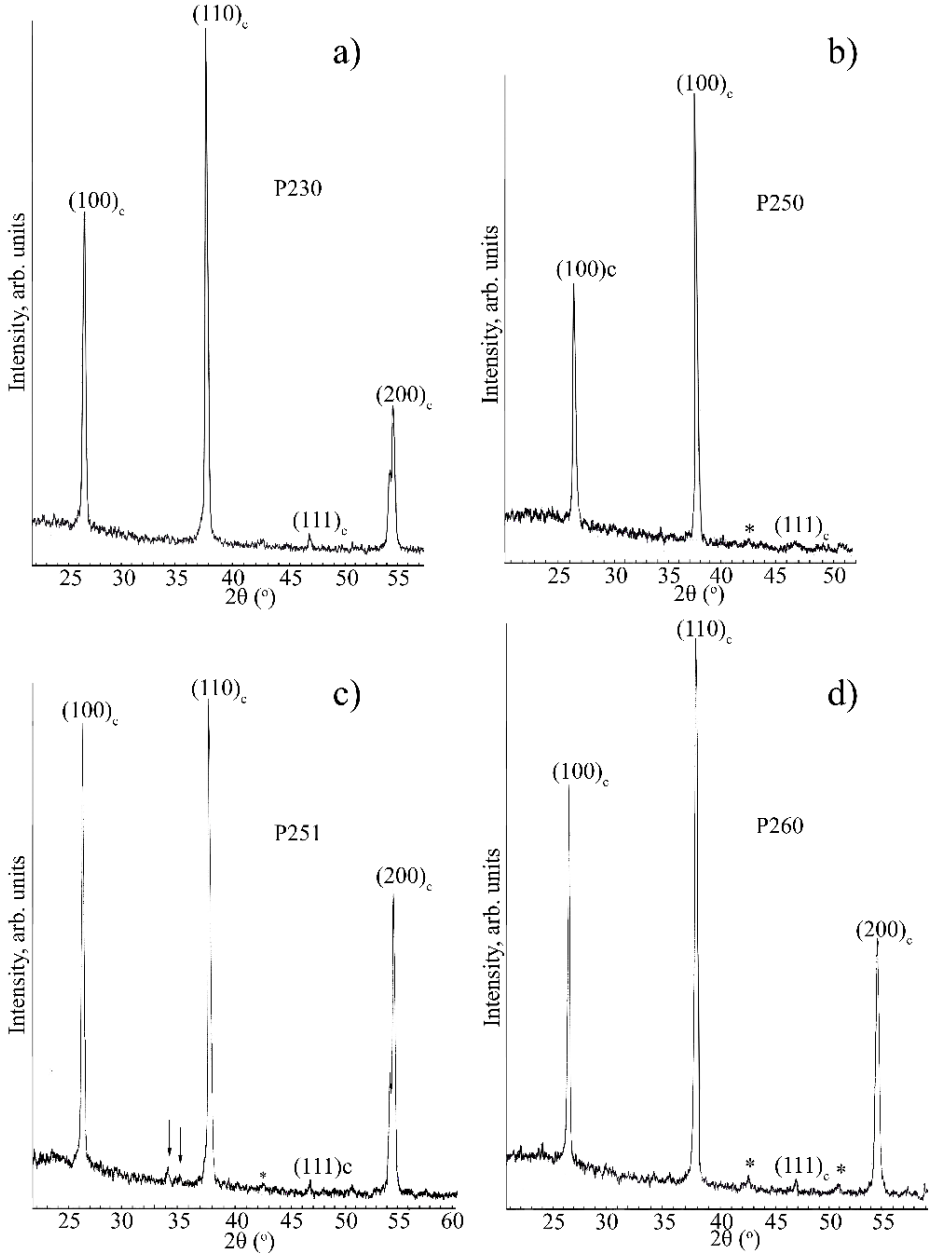


Рисунок 3.23 – Фрагменты рентгенограмм в различных угловых диапазонах ТР III (a), IV (*b*, *c*) и V (*d*) разрезов.

Чаще всего такие идеоморфные зёрна характерны для процессов вторичной прерывистой рекристаллизации, когда расположенные у границы зёрен примеси при температуре рекристаллизации образуют активно взаимодействующую с основным материалом ЖФ, выполняющую роль не столько «смазки», сколько транспортной среды, то есть растворителя. Избирательный рост крупных зёрен в этом случае происходит вследствие обычного растворения и осаждения из раствора, а не движения границ. При этом жидкость, плёнкой покрывающая поверхность таких зёрен, заставляет приобретать их определённую форму роста и правильную огранку, идентичную габитусу кристаллов, растущих из расплавленного раствора.

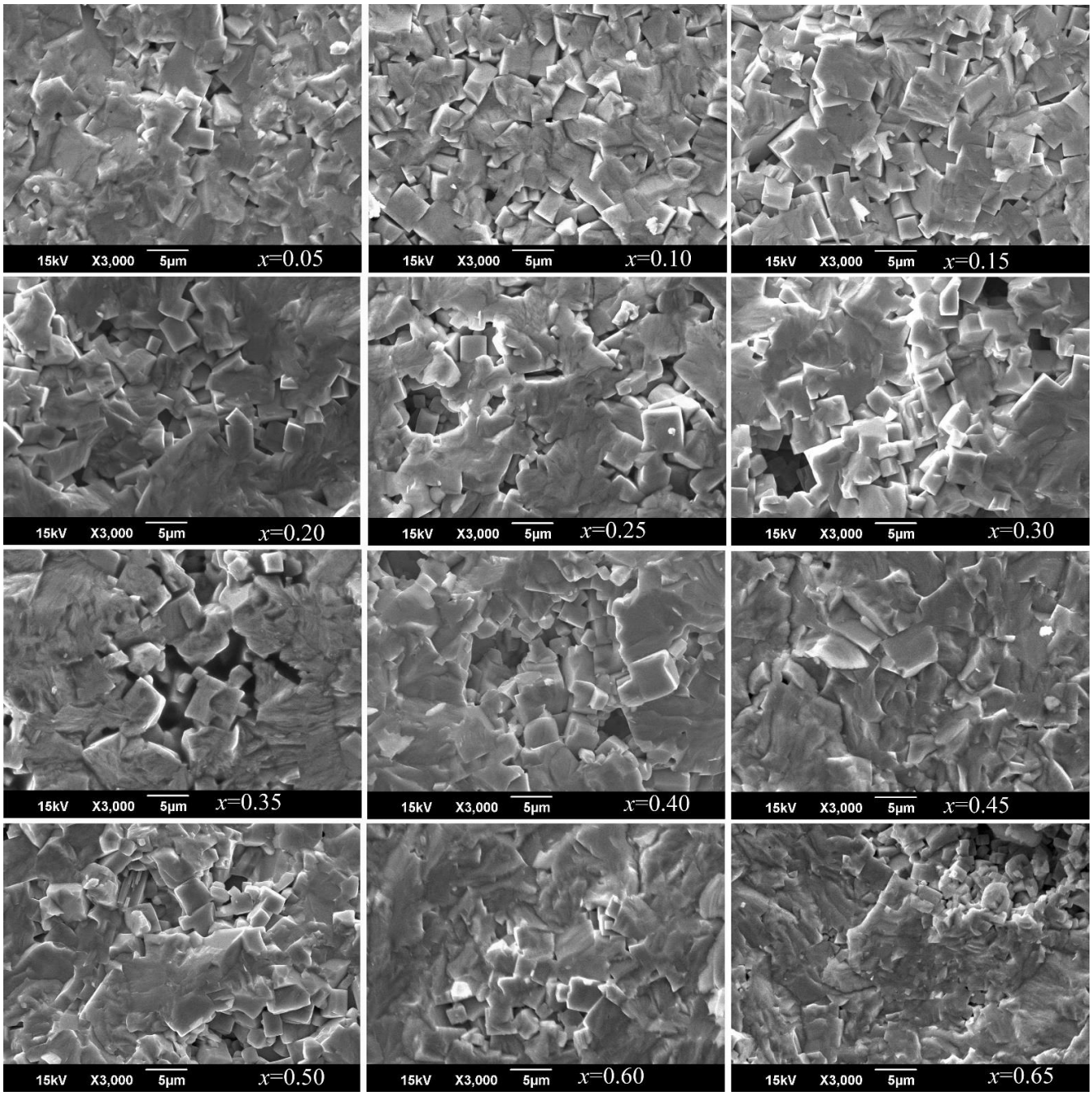


Рисунок 3.24 – Фрагменты микроструктуры ТР керамик системы (1-*x*-*y*)$NaNbO_3$ – *x*$KNbO_3$ – *y*/2$CdNb_2O_6$ при *y*=0.05.

В результате идеоморфные зёрна кристаллизуются в виде многогранников с практически прямолинейными границами [237]. Образование ЖФ 2 связано с наличием непрореагировавших компонентов (Na_2CO_3 с $T_{пл.}$= 1126 К, K_2CO_3 с $T_{пл.}$ = 1164 К, KOH с $T_{пл.}$ = 677 К) и легкоплавких эвтектик в шихтах ниобатов ($NaNbO_3$ с $T_{пл.}$ = 1260 К, $KNbO_3$ с $T_{пл.}$ = 1118 К).

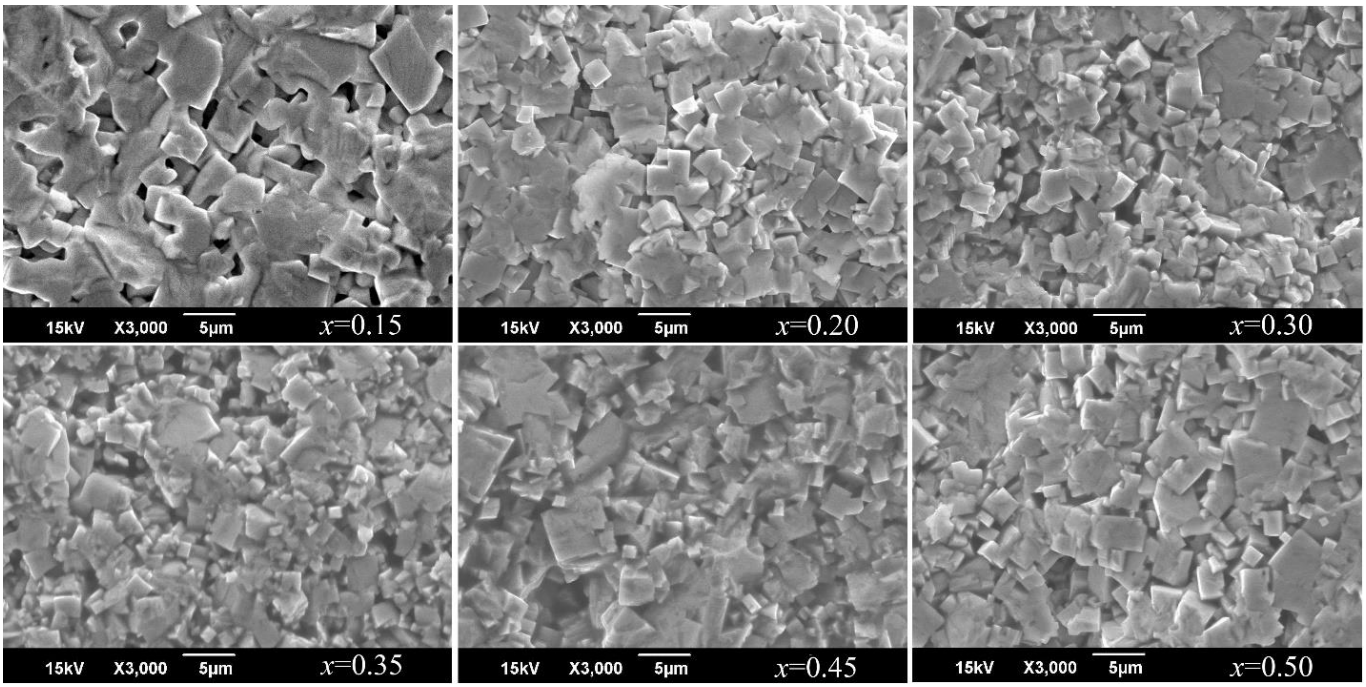


Рисунок 3.25 – Фрагменты микроструктуры ТР керамик системы (1-*x*-*y*)$NaNbO_3$ – *x*$KNbO_3$ – *y*/2$CdNb_2O_6$ при *y*=0.10.

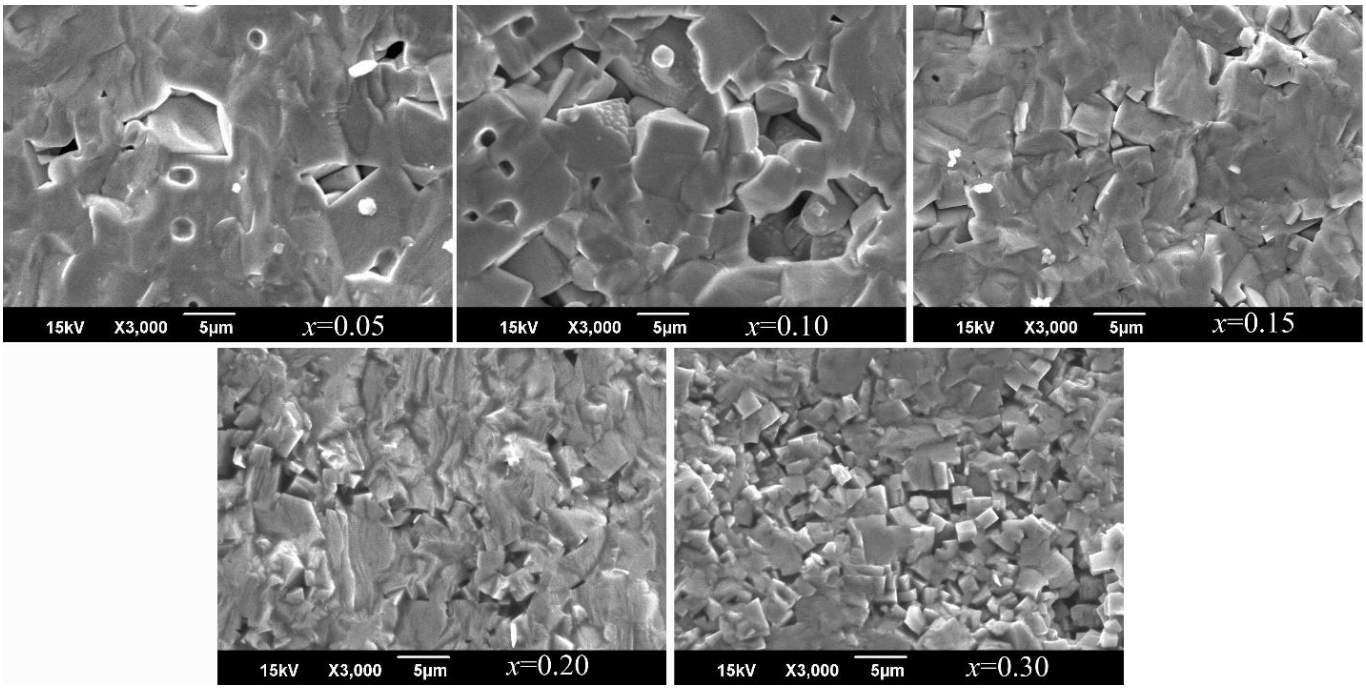


Рисунок 3.26 – Фрагменты микроструктуры ТР керамик системы (1-*x*-*y*)$NaNbO_3$ – *x*$KNbO_3$ – *y*/2$CdNb_2O_6$ при y=0.15.

Размеры, форма кристаллитов и пор, степень бимодальности зеренного ландшафта и другие характеристики микроструктур зависят (рисунки 3.24 - 3.30) от качественно-количественного состава исследуемых композиций и положения ТР на фазовых диаграммах соответствующих разрезов анализируемой тройной системы.

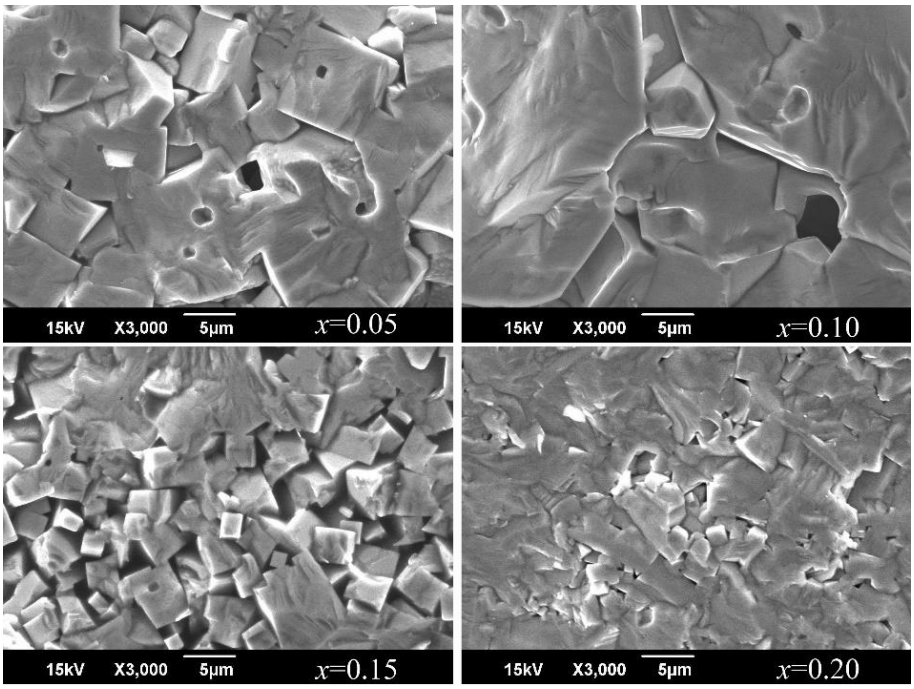


Рисунок 3.27 – Фрагменты микроструктуры ТР керамик системы (1-*x*-*y*)$NaNbO_3$ – *x*$KNbO_3$ – *y*/2$CdNb_2O_6$ при y=0.20.

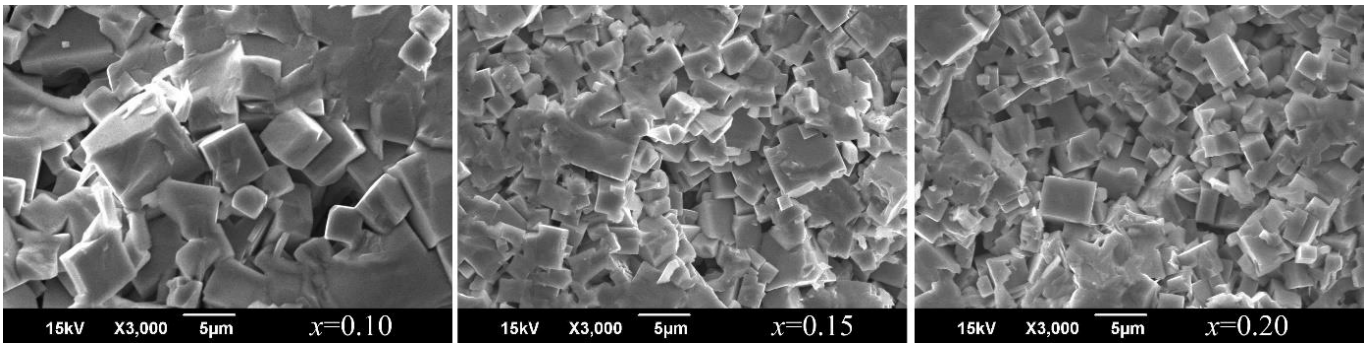


Рисунок 3.28 – Фрагменты микроструктуры ТР керамик системы (1-*x*-*y*)$NaNbO_3$ – *x*$KNbO_3$ – *y*/2$CdNb_2O_6$ при y=0.25.

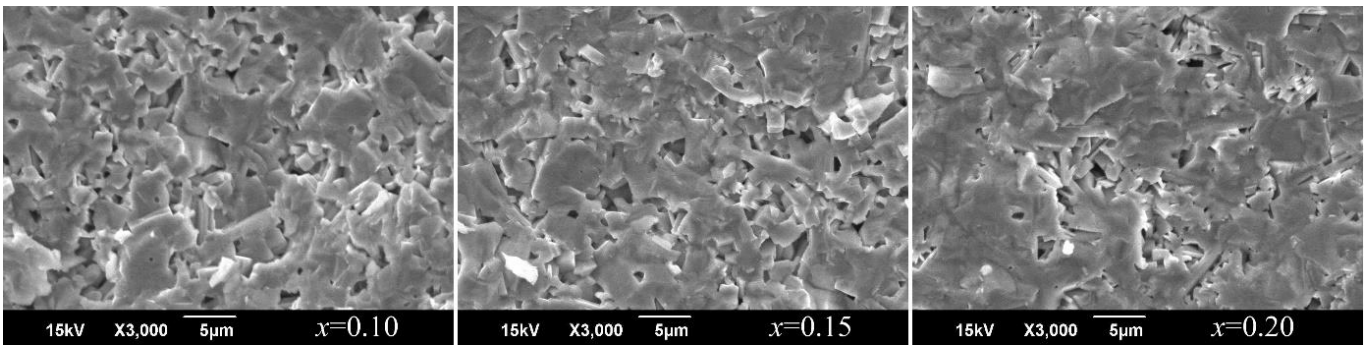


Рисунок 3.29– Фрагменты микроструктуры ТР керамик системы (1-*x*-*y*)$NaNbO_3$ – *x*$KNbO_3$ – *y*/2$CdNb_2O_6$ при y=0.30.

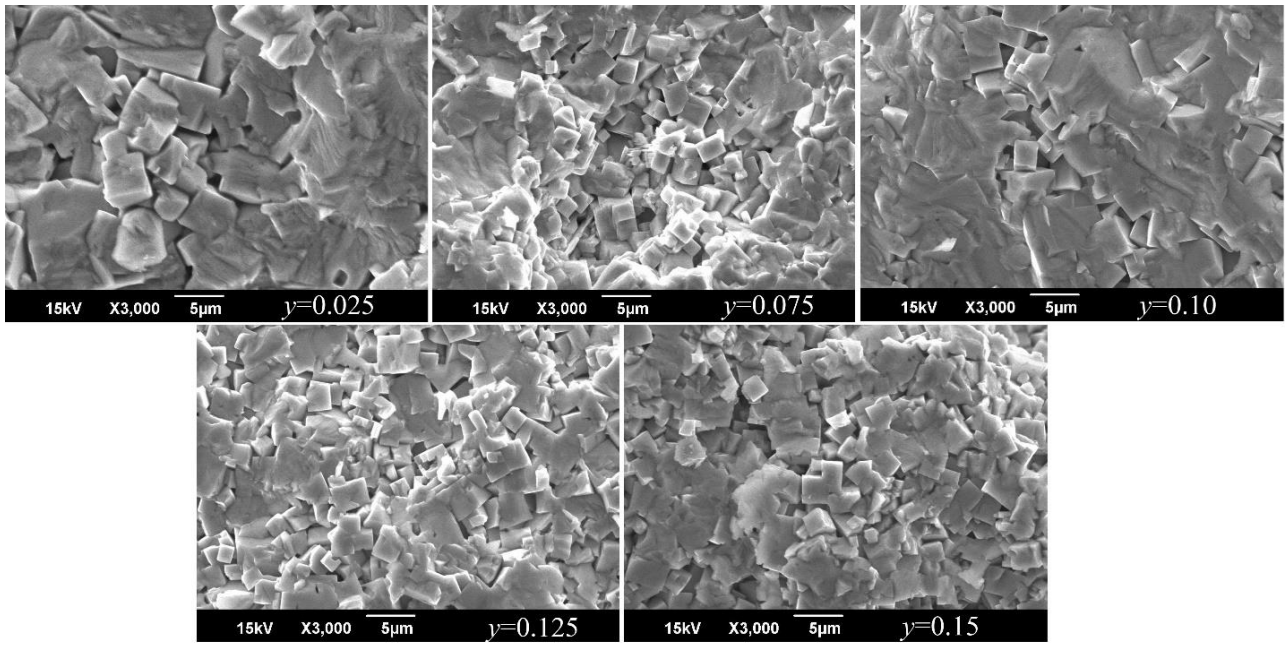


Рисунок 3.30– Фрагменты микроструктуры ТР керамических твердых растворов системы $(1\text{-}x\text{-}y)NaNbO_3 - xKNbO_3 - y/2CdNb_2O_6$ при $x = 0.45$.

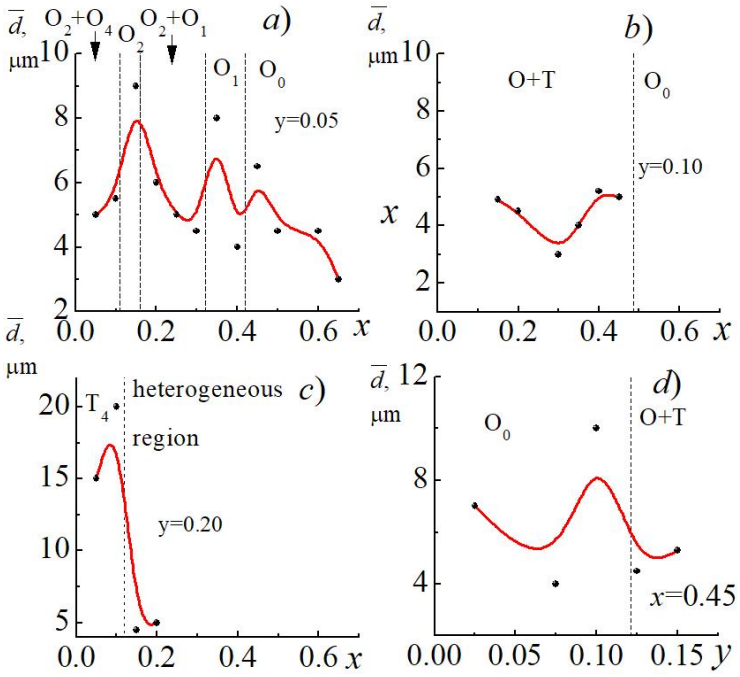


Рисунок 3.31– Зависимости среднего размера крупных зерен от концентрации $KNbO_3$ и $CdNb_2O_6$

Так, характерным для ТР 1-го сечения системы является экстремальный характер изменения среднего размера, $\bar{d}$, более крупных зерен с максимумами в окрестности x~0.15 и x~0.45, соответствующими фазовым превращениям в этой области концентрации компонентов (рисунок 3.31).

Аналогичное "поведение" кристаллитов с увеличивающимся размером в окрестности разного рода структурных неустойчивостей наблюдается и в остальных сечениях системы. И это свидетельствует о проявлении известной корреляционной связи "состав- структура- свойства". Наблюдаемое может быть объяснено большей мобильностью структурных элементов ТР, локализующихся в морфотропных областях, за счет снижения здесь спонтанной деформации и, как следствие, внутренних напряжений в сегнетокерамике, сдерживающих рост зерен [148].

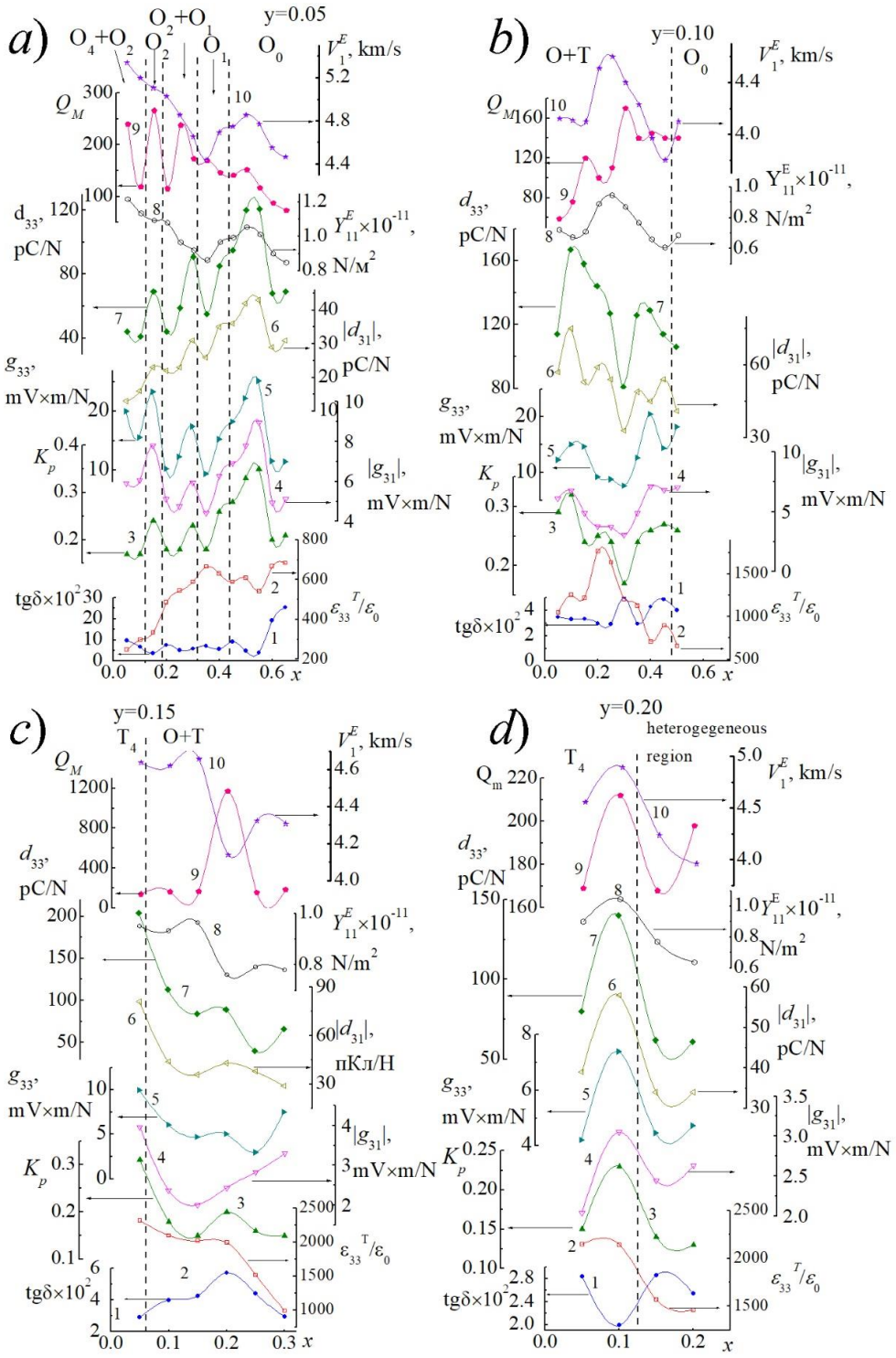


Рисунок 3.32 – Зависимости электрофизических параметров сегнетопьезокерамических материалов изученных составов системы (1-*x*-*y*)$NaNbO_3$ – *x*$KNbO_3$ – *y*/2$CdNb_2O_6$ от концентрации компонента $KNbO_3$. (1- tgδ, 2- $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, 3- K_p, 4- g_{33}, 6- d_{33}, 8- Y_{11}^E, 9- Q_M, 10- V_r) (a) y=0.05; (b) y=0.10; (c) y=0.15; (d) y=0.20

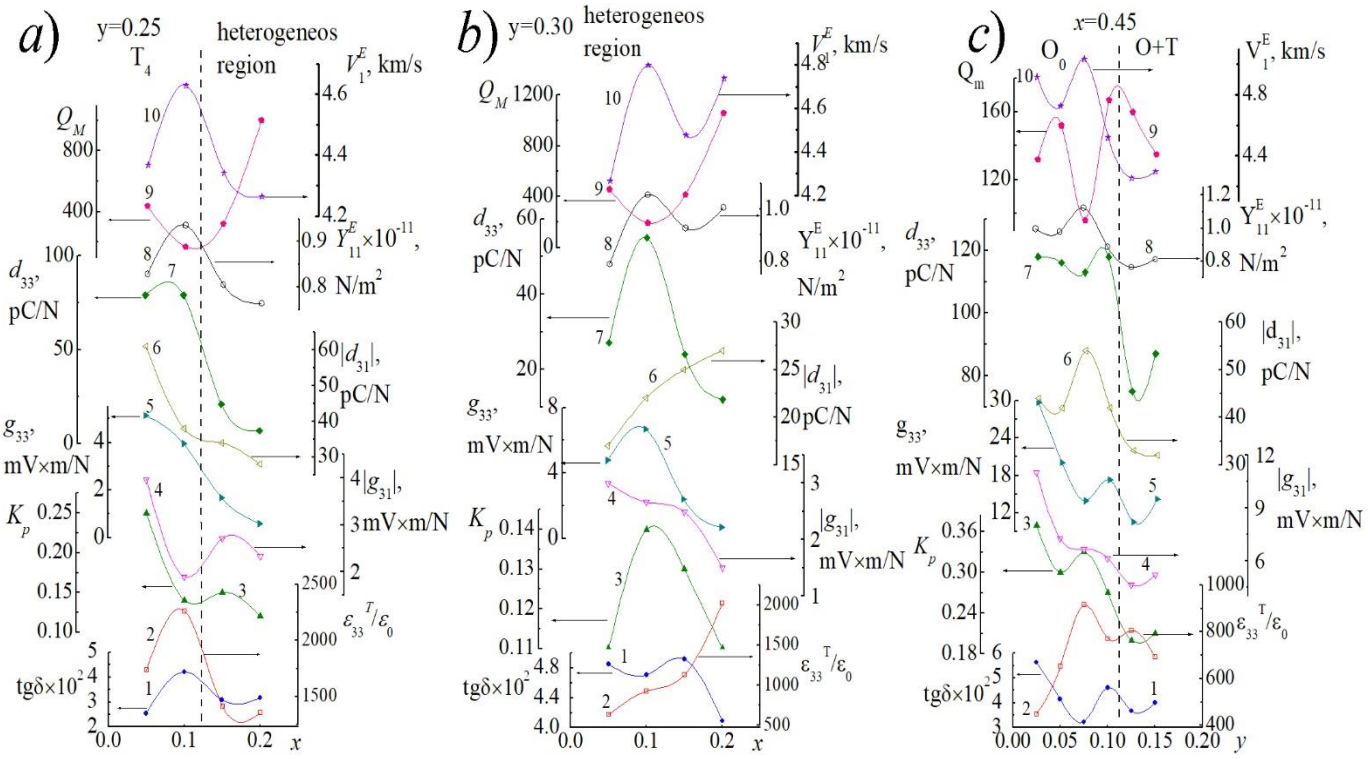


Рисунок 3.33 – Зависимости электрофизических параметров сегнетопьезокерамических материалов изученных составов системы (1-*x*-*y*) $NaNbO_3$–*x*$KNbO_3$ – *y*/2$CdNb_2O_6$ от концентрации компонента $KNbO_3$ (a- y=0.25, b- y=0.30) и $CdNb_2O_6$ (*c*- *x*=0.45). (1- tgδ, 2- $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, 3- K_p, 4- g_{33}, 6- d_{33}, 8- Y_{11}^E, 9- Q_M, 10- V_r)

Немонотонный ход всех зависимостей диэлектрических, пьезоэлектрических, и упругих характеристик ТР исследованной системы от концентраций $KNbO_3$ (рисунок 3.32, *a- d,* и рисунок 3.33, *a-b*) и $CdNb_2O_6$ (рисунок 3.33, *c*) с экстремумами вблизи симметрийных переходов отвечает логике изменения электрофизических параметров в системах с морфотропными фазовыми границами. Изрезанность всех зависимостей является, несомненно, следствием чрезвычайной сложности фазовой диаграммы системы (рисунок 3.21) с большим количеством разнохарактерных последовательных фазовых превращений.

Анализ наиболее типичных диэлектрических спектров (рисунок 3.34) показал, что по характеру температурных зависимостей действительной ($\varepsilon'/\varepsilon_0$) части относительной комплексной диэлектрической проницаемости при разных *f* измерительного переменного электрического поля можно выделить три группы ТР: классические сегнетоэлектрики (КС) с y=0.05, 0.10, сегнетоэлектрики- релаксоры (СЭР) с y=0.15, 0.20, 0.25; сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом (СРФП) с y=0.30 (рисунок 3.34*c*, соответственно).

В первой группе на зависимостях $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ (рисунок 3.34, *a*) наблюдается формирование при температуре Кюри (T_C) практически не размывающегося и не меняющего своего положения

максимума $\varepsilon'/\varepsilon_0$, наиболее четкого при высоких f, характеризующегося отсутствием дисперсии $\varepsilon'/\varepsilon_0$ слева от T_C, появлением её в момент ФП и справа от T_C.

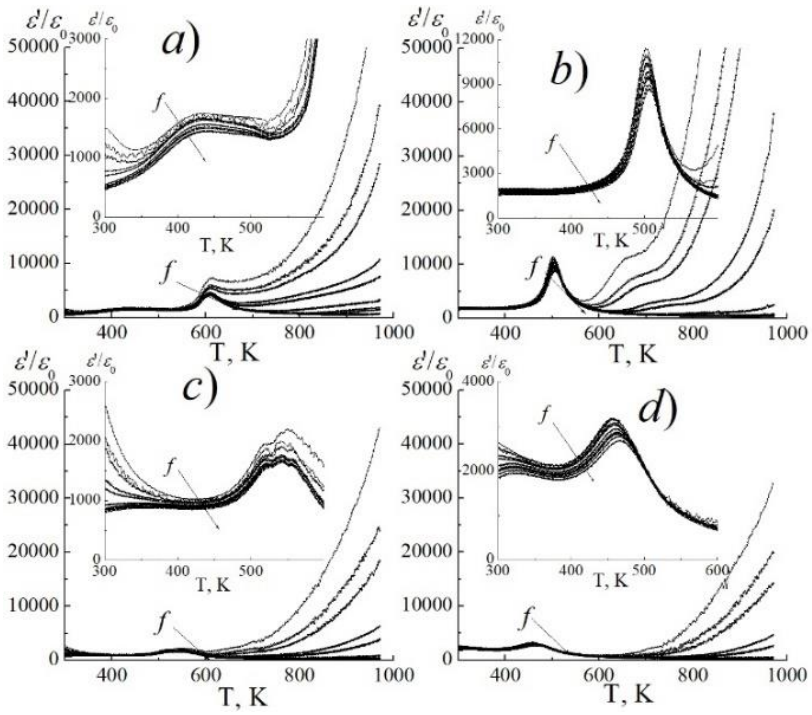


Рисунок 3.34 – Наиболее типичные для трех групп ТР зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ от T в частотном интервале f= 25...10^6 Гц (режим охлаждения) (*a*) y=0.05, x= 0.15; (*b*) y=0.15, x= 0.05; (*c*) y=0.30, x= 0.20; (*d*) y=0.15, x= 0.15.

Выше T_C наблюдается стремительный рост $\varepsilon'/\varepsilon_0$, начиная с температур тем более высоких, чем выше f. Кроме основного, отмечается наличие еще одного, низкотемпературного сильно размытого, дисперсионного, не меняющего своего положения максимума $\varepsilon'/\varepsilon_0$, локализующегося в интервале T = 350...550 К в зависимости от состава.

Вторая группа ТР характеризуется формированием только одного максимума $\varepsilon'/\varepsilon_0$ при T_C, имеющего релаксационный характер (низкотемпературный отсутствует) (рисунок 3.34, *b*), которому свойственен сдвиг $\varepsilon'/\varepsilon_0$ в сторону более высоких температур при увеличении f. При этом слабая дисперсия $\varepsilon'/\varepsilon_0$ заметна слева от T_C, усиливается в точке T_C и исчезает справа от нее вплоть до T~550 К. В координатах Аррениуса зависимость T_m (f), где T_m- температура этого максимума $\varepsilon'/\varepsilon_0$ не линейна, что свидетельствует о недебаевском характере релаксации, типичном для сегнетоэлектриков-релаксоров (СЭР).

В то же время данная зависимость хорошо описывается законом Фогеля – Фулчера: $f = f_0 \exp[-E_a/k(T_m - T_0)]$, где f_0 - частота попыток преодоления потенциального барьера, E_a – энергия активации процесса, k- постоянная Больцмана, T_m – температура максимума, T_0 – температура Фогеля – Фулчера, интерпретируемая как температура «статического замораживания» электрических диполей или перехода в состояние дипольного стекла. В нашем случае получены следующие значения: для ТР с y=0.15: $T_0 \approx$ 413...495 К, f_0= (10^9...10^{11}) Гц, E_a = 0.013...0.04 эВ; для ТР с y=0.20: $T_0 \approx$(424...467) К, f_0= (10^7...10^{11}) Гц, E_a = 0.009...0.014 эВ; для ТР с y=0.30: $T_0 \approx$405...451 К, f_0= 10^8...10^{11} Гц, E_a = 0.003...0.009 эВ.

Таким образом, на основе представленных выше результатов может быть сформулировано ***третье*** **научное положение выносимое на защиту: в тройной системе (1-x-y)NaNbO3 – xKNbO3 – y/2CdNb2O6 с x = 0.05…0.65 и y = 0.05…0.30 локализация морфотропных фазовых границ коррелирует с изменением электрофизических свойств твердых растворов: от типичных для классических сегнетоэлектриков при y = 0.05…0.10 к свойственным сегнетоэлектрикам- релаксорам – при y = 0.25, и затем при y = 0.30 - к характерным для сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом.**

На рисунках 4.35- 4.40 видно, что все температурные зависимости диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих характеристик ТР системы (1-*x*-*y*)$NaNbO_3$ – *x*$KNbO_3$ – *y*/2$CdNb_2O_6$ от концентрации $KNbO_3$ имеют немонотонный характер поведения. В разрезе I наблюдается многократное изменение наклона исследованных характеристик с ростом температуры. Точка, в которой наблюдается указанная аномалия, совпадает с формированием низкотемпературных максимумов на зависимости $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0(T)$. По мере приближения к переходу в параэлектрическое состояние наблюдается увеличение $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ с одновременным уменьшением пьезоэлектрических параметров. Описанная картина наблюдается во всех разрезах системы.

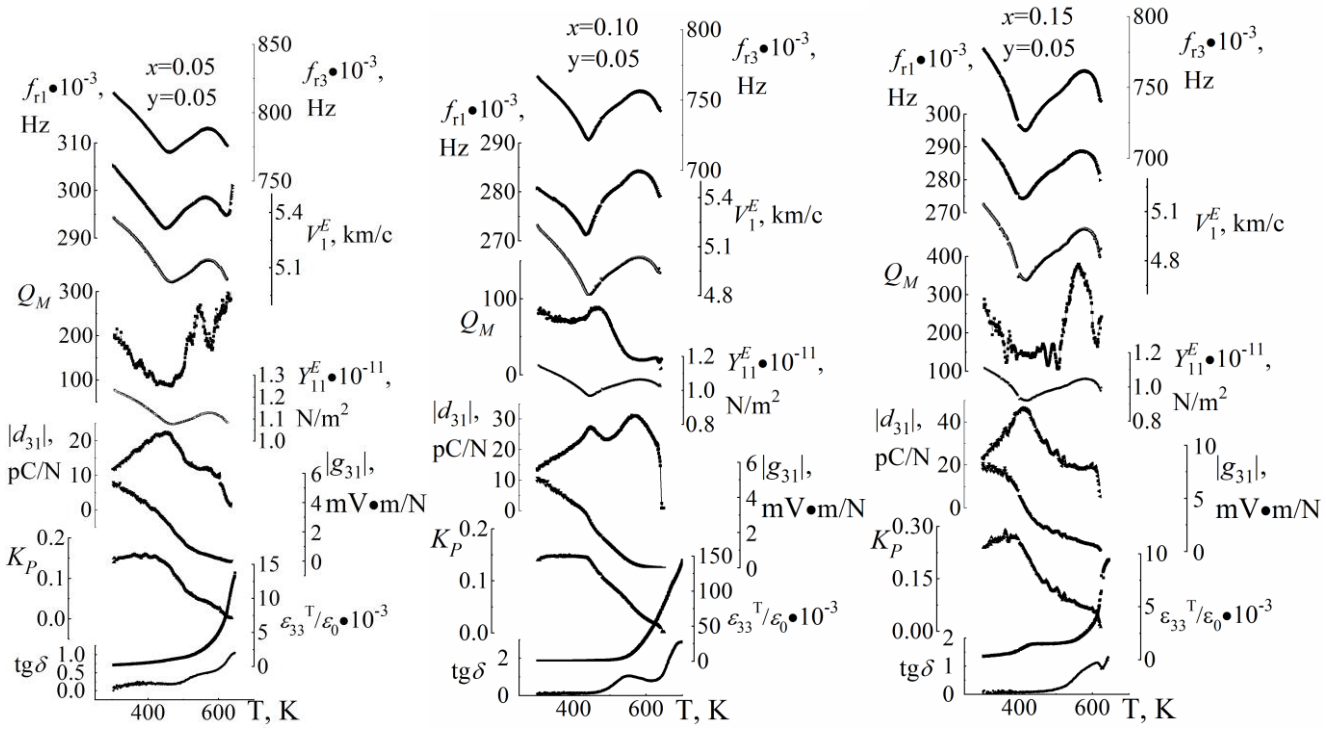
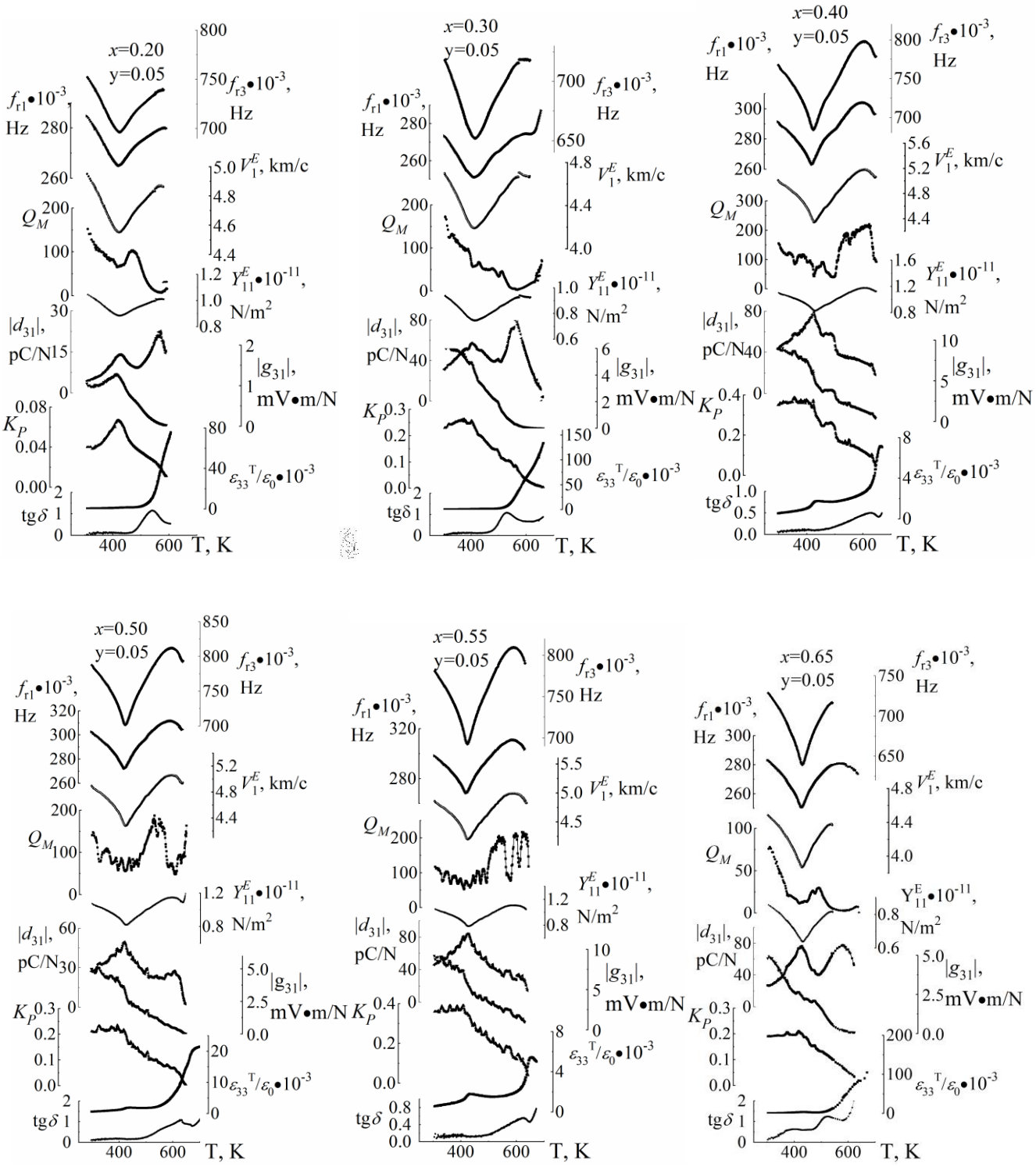


Рисунок 3.35 – Температурные зависимости электрофизических параметров от концентрации $KNbO_3$ ТР (1-*x*-*y*)$NaNbO_3$ – *x*$KNbO_3$ – *y*/2$CdNb_2O_6$ (разрез I).



Продолжение рисунка 3.35.

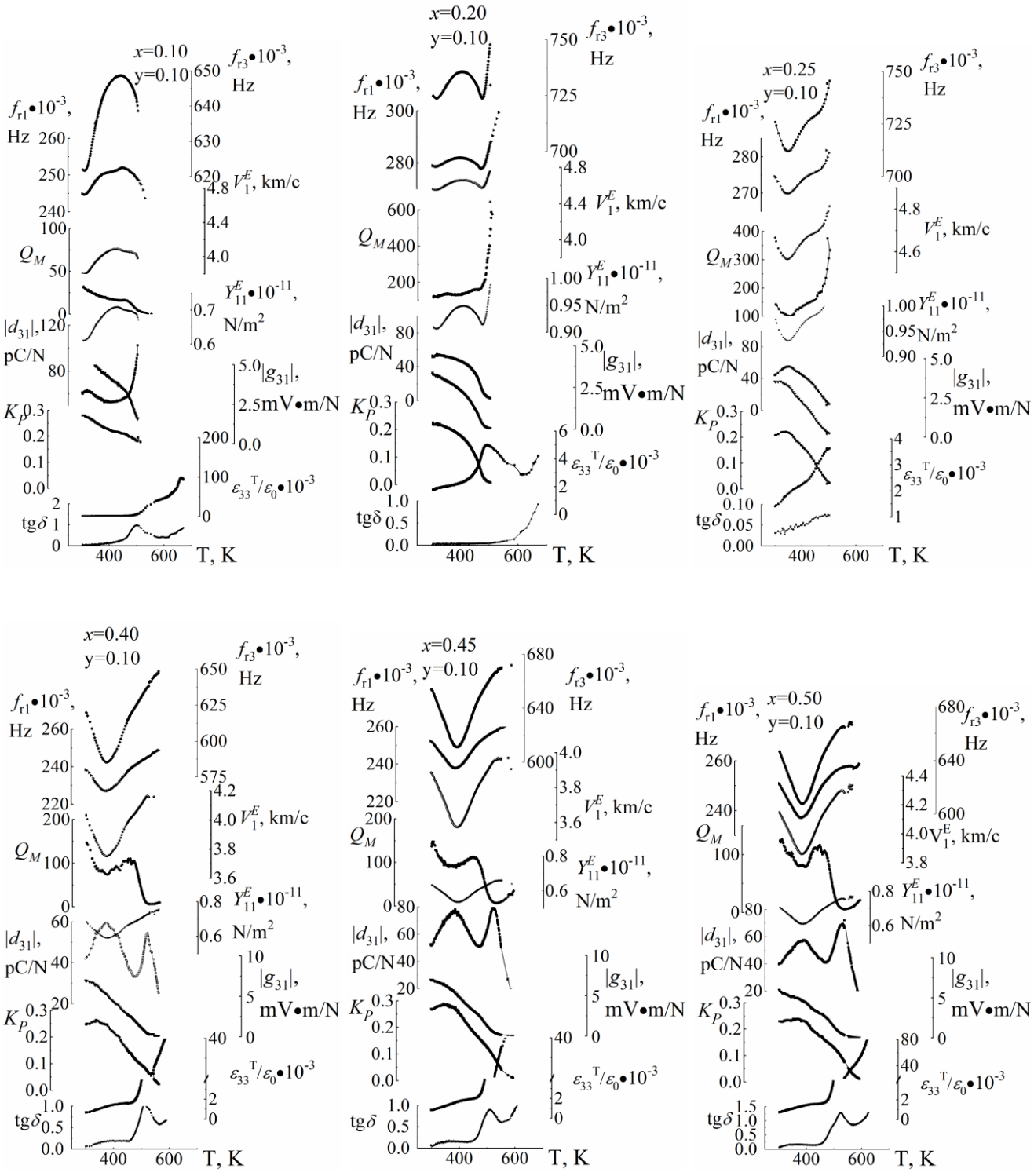


Рисунок 3.36 – Температурные зависимости электрофизических параметров от концентрации $KNbO_3$ ТР (1-*x*-*y*)$NaNbO_3$ – *x*$KNbO_3$ – *y*/2$CdNb_2O_6$ (разрез II).

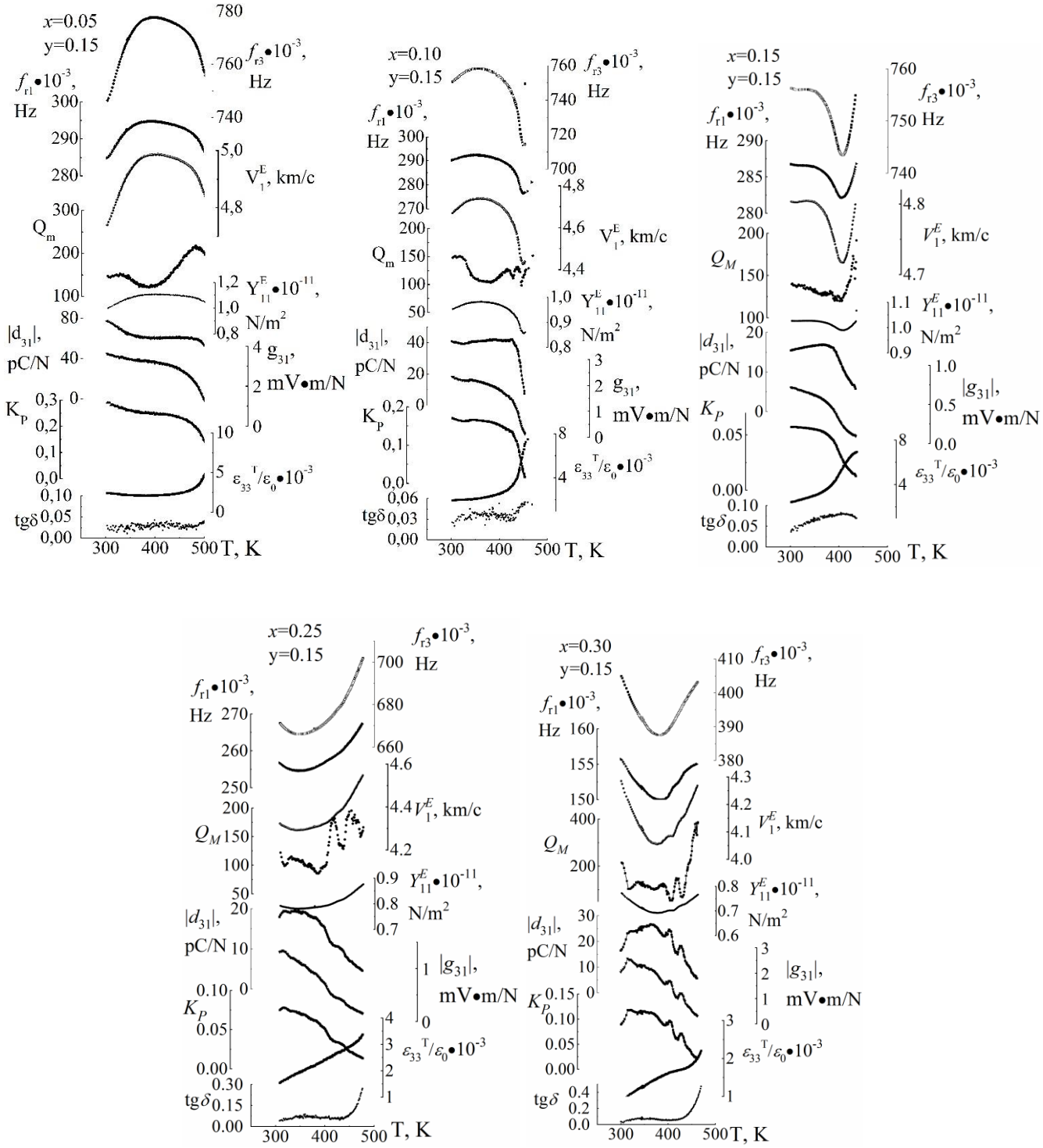


Рисунок 3.37 – Температурные зависимости электрофизических параметров от концентрации $KNbO_3$ ТР $(1-x-y)NaNbO_3 – xKNbO_3 – y/2CdNb_2O_6$ (разрез III).

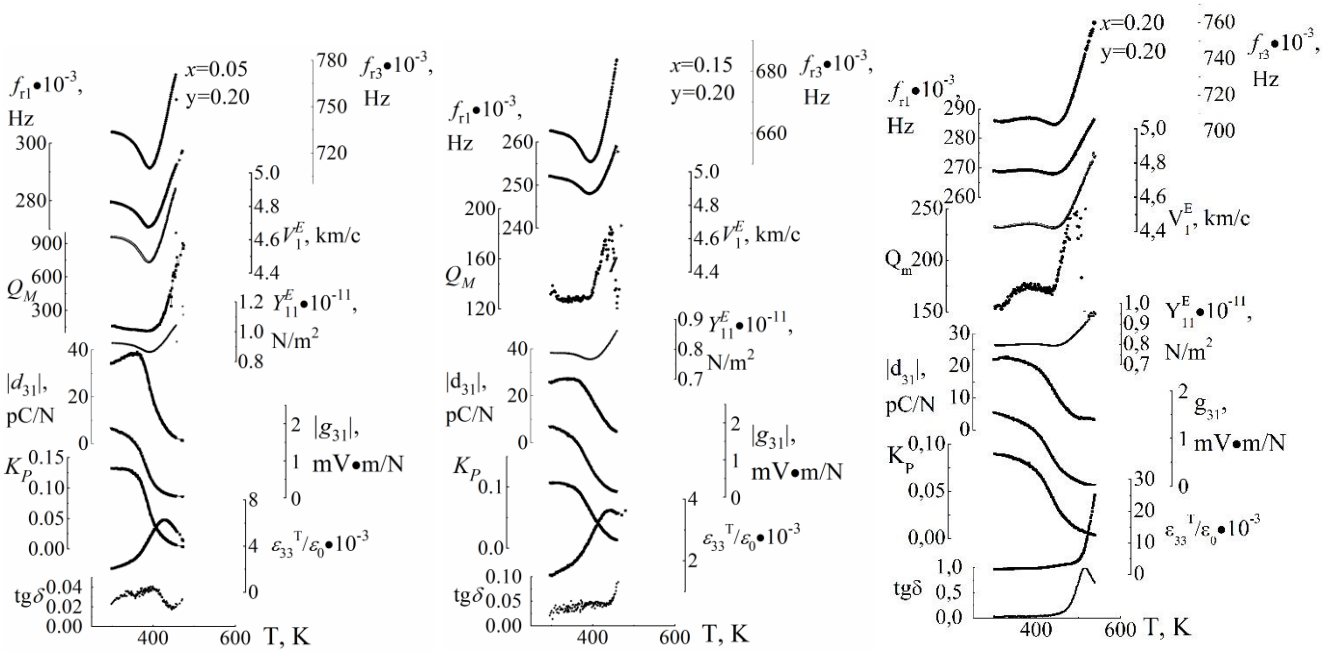


Рисунок 3.38 – Температурные зависимости электрофизических параметров от концентрации $KNbO_3$ ТР $(1-x-y)NaNbO_3 – xKNbO_3 – y/2CdNb_2O_6$ (разрез IV).

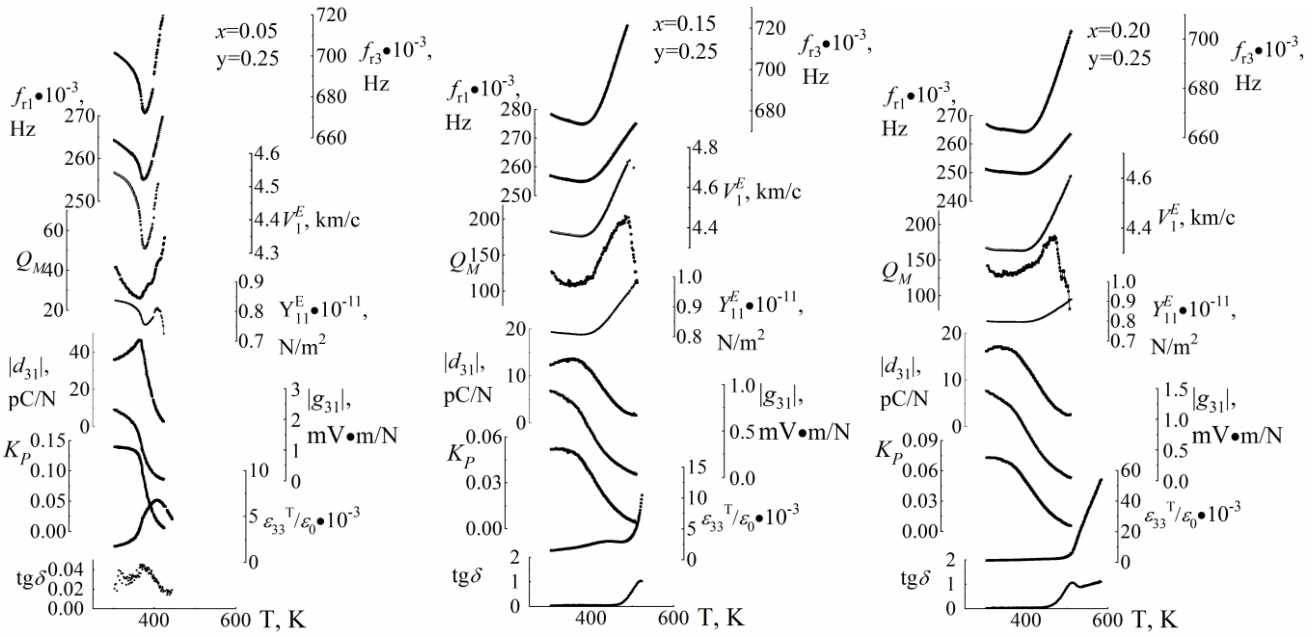


Рисунок 3.39 – Температурные зависимости электрофизических параметров от концентрации $KNbO_3$ ТР $(1-x-y)NaNbO_3 – xKNbO_3 – y/2CdNb_2O_6$ (разрезV).

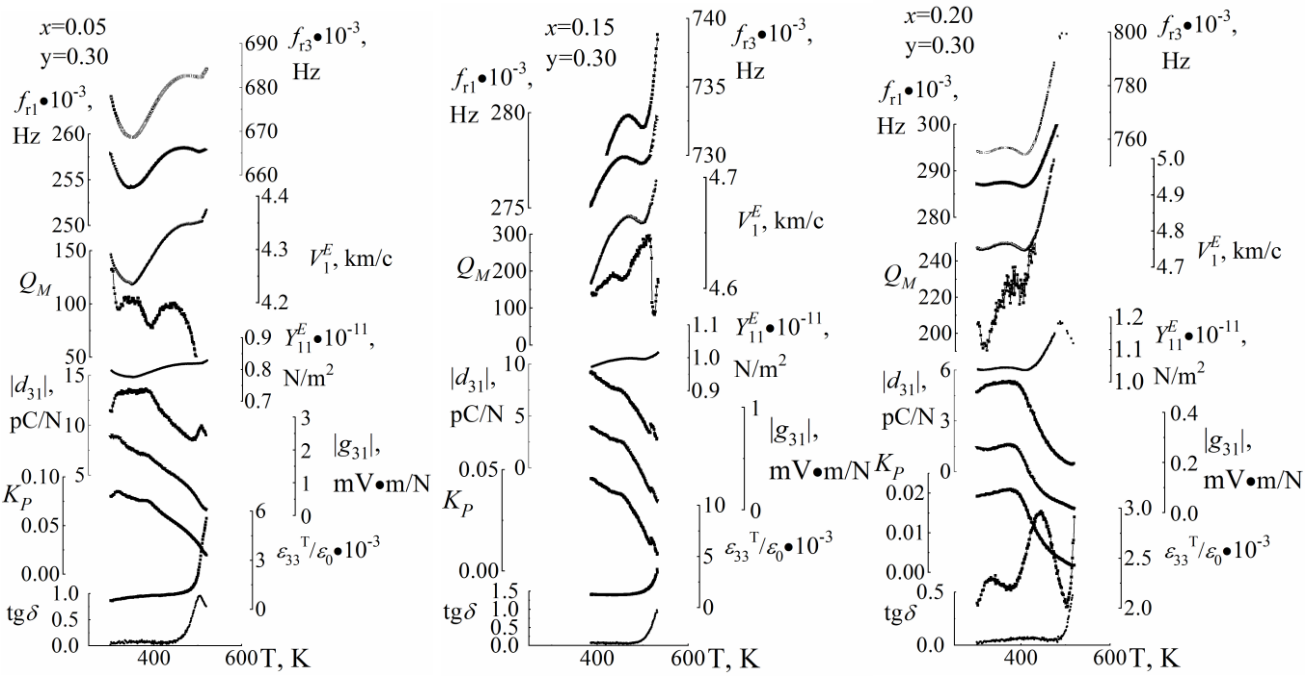


Рисунок 3.40 – Температурные зависимости электрофизических параметров от концентрации $KNbO_3$ ТР $(1-x-y)NaNbO_3 – xKNbO_3 – y/2CdNb_2O_6$ (разрез VI).

3.4 Внутренняя структура и макроотклики модифицированных редкоземельными элементами твердых растворов системы $(1-x-y)\ NaNbO_3 – xKNbO_3 – y/2CdNb_2O_6$

Как отмечено ранее, исходный ТР $Na_{0.90}K_{0.05}Cd_{0.025}NbO_3$ кристаллизуется в структуре типа перовскита, характеризуется ромбической симметрией с моноклинно искаженной перовскитовой подъячейкой. Соотношения между параметрами моноклинной подъячейки $a=c > b$, $\alpha=\gamma<\beta$ и ромбической ячейки A, B, C имеют вид: $A=2a\ cos\ \beta/2$, $B=2\ b$, $C=2a\ sin\ \beta/2$. На рисунке 3.41 показаны рентгенограммы исходного, $Na_{0.90}K_{0.05}Cd_{0.025}NbO_3$ (1) и модифицированного редкоземельными элементами (РЗЭ) ТР $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}РЗЭ_{0.05}O_{2.925}$, РЗЭ =La, Pr, Tb, Dy, Ho (2, 3, 4, 5, 6, соответственно). На рентгенограмме ТР $Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}NbO_3$ видно расщепление мультиплетов, соответствующее моноклинному искажению перовскитовой подъячейки. Очень слабый сверхструктурный пик (отмечен звездочкой) свидетельствует об удвоении оси b.

Рентгенограммы модифицированных ТР показывают, что модифицирование ионами La^{3+} и Pr^{3+} приводит к изменению симметрии кристаллической решетки. Мультиплет 200, 020 становится практически одиночным пиком, и симметрия повышается до псевдокубической (рентгенограммы 2, 3). Отсутствие примеси, изменение симметрии и небольшое увеличение объема перовскитовой ячейки (см. таблицу 3.3) свидетельствуют о том, что крупноразмерные ионы La^{3+} и Pr^{3+} входят в кристаллическую решетку исходного ТР. Отметим, что увеличение объема ячейки возможно только при замещении $(La^{3+}, Pr^{3+})\rightarrow Na^{+}$ (с радиусами, R, равными 1.04

Å, 1.00 Å, 0.98 Å, соответственно), так как ионный радиус K^+ (1.33Å) значительно больше радиусов La^{3+} и Pr^{3+}, а замещению ими кадмия препятствует большая разница электроотрицательностей (ЭО Cd=1.69, La=1.1, Pr=1.13) [238].

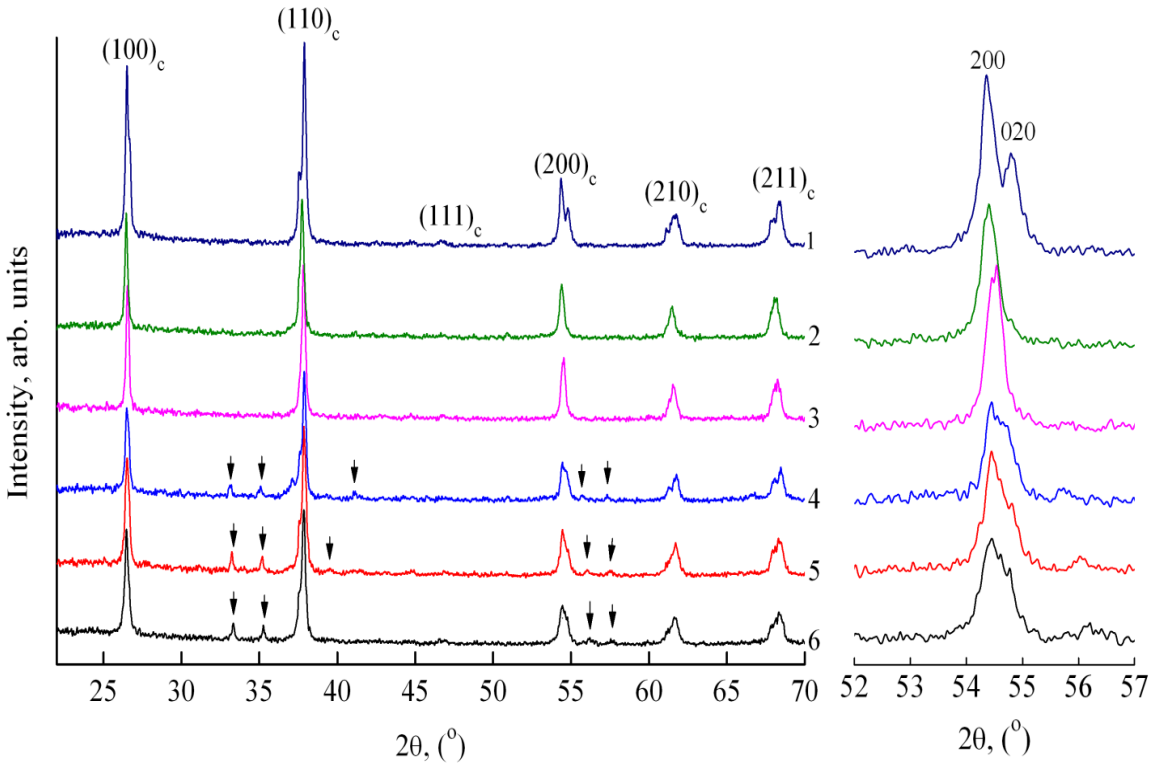


Рисунок 3.41 – Рентгенограммы исходного и модифицированного ТР: 1- исходный ТР, 2- с La; 3 - с Pr, 4- с Tb, 5- с Dy, 6- с Ho. Индексы $(hkl)_c$ соответствуют перовскитовым осям. Стрелками отмечены пики посторонних фаз: $TbNbO_4$ (4) (JCPDS 23-1417), $DyNbO_4$ (5) (JCPDS 22-1094), $HoNbO_4$ (6) (JCPDS 23-1104). Дифракционные пики (200) и (020) в увеличенном по оси 2θ масштабе (справа). [239]

Редкоземельные элементы Tb, Dy и Ho не полностью входят в кристаллическую решетку исходного ТР, а образуют примесные соединения $LnNbO_4$ типа моноклинного fergusonite. По мере уменьшения ионного радиуса РЗЭ в ряду Tb→Dy →Ho интенсивность рентгеновских пиков примесного соединения на рентгенограммах 4-6 увеличивается; при этом симметрия ТР снова становится моноклинной. Одиночный на рентгенограммах 2, 3 рентгеновский пик 200 трансформируется в мультиплет 200, 020 (рентгенограммы 4, 5, 6). Уменьшение объема перовскитовой ячейки (см. таблицу 3.3) происходит в соответствии с уменьшением ионных радиусов РЗЭ. Таким образом, выпадение в примесь среднеразмерных ионов РЗЭ Tb, Dy и Ho, возвращение моноклинного искажения и незначительное уменьшение объема перовскитовой ячейки указывает на то, что эти РЗЭ не полностью входят в состав исходного ТР. При этом профиль дифракционного пика $(200)_c$ рентгенограммы 5 и наименьший объем ячейки (см.

таблицу 3.3) свидетельствуют о том, что из трех среднеразмерных РЗЭ Dy легче встраивается в кристаллическую решетку исходного ТР и образует наиболее однородный ТР.

В той же таблице 3.3 приведены симметрия и параметры перовскитовой ячейки исходного и модифицированных РЗЭ ТР на основе $Na_{0.90}K_{0.05}Cd_{0.025}NbO_3$, а также экспериментальная плотность керамических образцов. Относительная плотность выше 98 %.

Таблица 3.3 – Симметрия, параметры перовскитовой ячейки и экспериментальная плотность ($\rho_{эксп,}$) керамических образцов исходного и модифицированных РЗЭ ТР состава $Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}NbO_3$.

Состав	Симметрия	$a=c$, Å	b, Å	β (°)	V, Å^3	$\rho_{эксп,}$ $г/см^3$
$Na_{0.90}K_{0.05}Cd_{0.025}NbO_3$	Монокл.	3.927	3.896	90.42	60.08	4.59
$(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}La_{0.05}O_{2.925}$	Псевдокуб	3.922			60.33	4.58
$(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Pr_{0.05}O_{2.925}$	Псевдокуб	3.919			60.18	4.62
$(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Tb_{0.05}O_{2.925}$	Монокл.	3.926	3.903	90.43	60.01	4.54
$(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Dy_{0.05}O_{2.925}$	Монокл.*	3.921	3.896	90.54	59.90	4.77
$(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Ho_{0.05}O_{2.925}$	Монокл.*	3.921	3.899	90.54	59.96	4.73

С рентгеноструктурными данными хорошо согласуется основная характеристика микроструктуры керамик (рисунок 3.42): средний размер зерен, $\overline{D}$. Так, повышение δ в образцах с Tb, Dy, Ho приводит к резкому измельчению зеренного ландшафта в силу существующей обратной зависимости $\overline{D}$ от δ ($\overline{D}$~1/δ [240]). Тот факт, что в составах с большим δ наблюдается меньший размер кристаллитов, можно объяснить возрастанием внутренних напряжений в керамике с ростом спонтанной деформации. Именно эти напряжения и затормаживают рост кристаллитов [240].

Дополнительным фактором, с которым, на наш взгляд, также связано формирование мелкозернистых структур в этих образцах, а также в La-, Pr-содержащих, может выступать полиморфизм исходных реагентов- оксидов РЗЭ (Ln_2O_3). Последние в процессе тепловой обработки шихт претерпевают ряд фазовых превращений. При низких температурах (~400 К)- это взаимодействие с водой с образованием гидратов $Ln(OH)_3$, а при более высоких температурах T = (470…1170) К− их разложение [241]. С этими обстоятельствами связано возникновение эффекта Хедвалла − повышение реакционной способности твердых тел во время или в результате полиморфных превращений [242]. Это, в свою очередь, стимулирует и рекристаллизационные процессы, обусловливая одновременное образование многих центров первичной рекристаллизации пониженной массоемкости, за счет чего из каждого зародыша будущей зерновой картины растут кристаллиты меньшего размера. Заметим, что в роли таких центров кристаллизации могут выступать и примеси, образующиеся при модифицировании ТР малоразмерными РЗЭ (Tb, Dy, Ho).

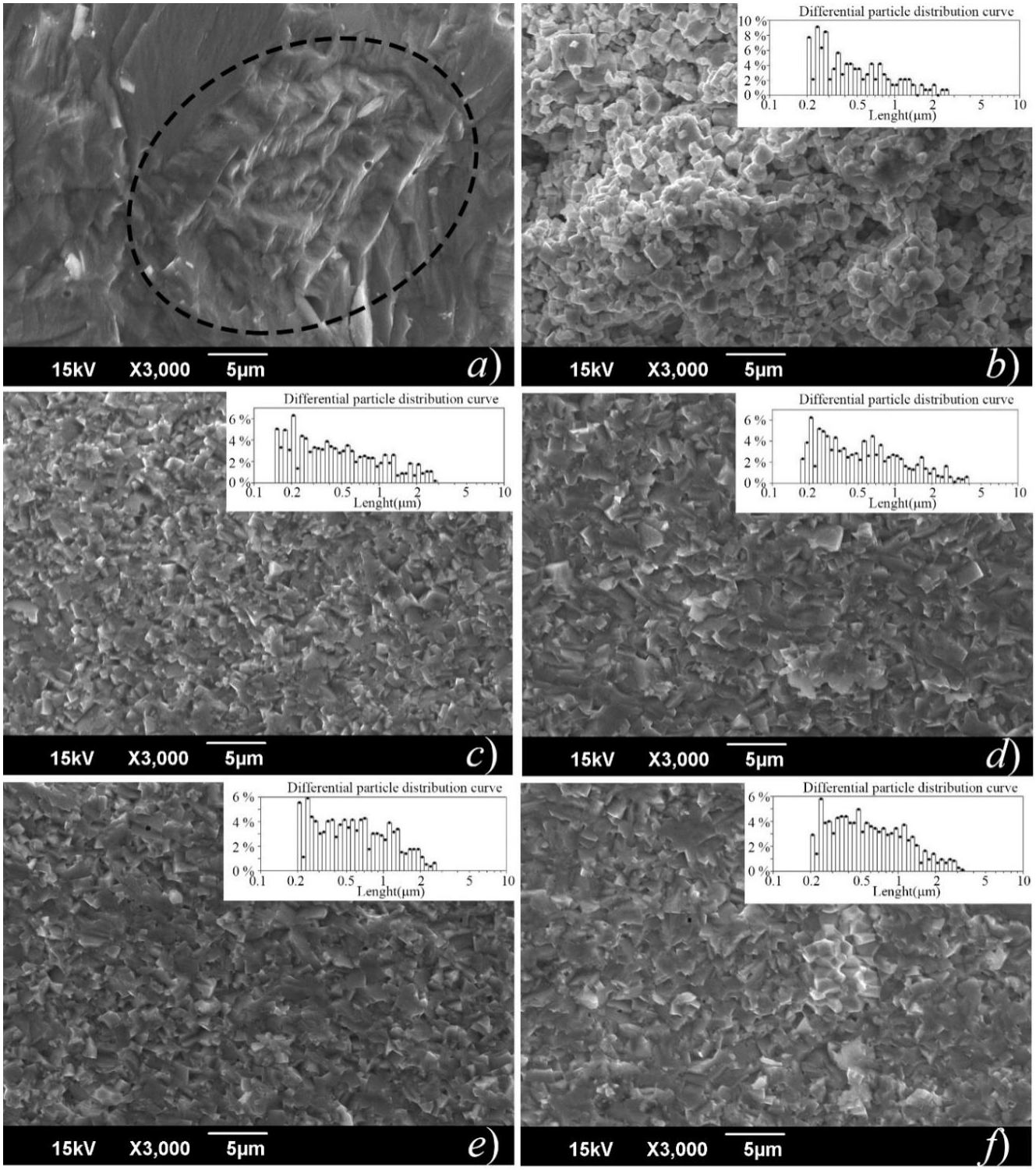


Рисунок 3.42 – Фрагменты микроструктуыры исследуемых ТР, модифицированных редкоземельными элементами *a*) $Na_{0.90}K_{0.05}Cd_{0.025}NbO_3$ *b*) $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}La_{0.05}O_{2.925}$ *c*) $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Pr_{0.05}O_{2.925}$ *d*) $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Tb_{0.05}O_{2.925}$ *e*) $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Dy_{0.05}O_{2.925}$ *f*) $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Ho_{0.05}O_{2.925}$.

По мере уменьшения ионных радиусов РЗЭ (в ряду La→Ho) возрастает и энергия гидратации, то есть энергия, выделяемая при взаимодействии с молекулами воды. В результате можно ожидать наиболее существенного измельчения зёренных структур в образцах со среднеразмерными Tb, Dy, Ho, что мы и наблюдали на практике.

Обращает на себя внимание факт кристаллизации зерен в исходных и модифицированных образцах в виде практически правильных геометрических фигур – параллелепипедов (плит) (более крупные зерна) или в виде формаций, близких к кубическим (более мелкие зерна). Это свидетельствует о том, что рекристаллизационные процессы протекают не твердофазно, а в присутствии жидких фаз [240]. В качестве их источников могут выступать непрореагировавшие исходные реагенты с низкими температурами плавления, $T_{пл.}$, а также низкоплавкие эвтектики в шихтах ниобатов щелочных металлов: Na_2O с $T_{пл.}$= 1407 К; K_2O с $T_{пл.}$= 1013 К; CdO с $T_{пл.}$= 1173 К; Na_2CO_3 с $T_{пл.}$= 1127 К; K_2CO_3 с $T_{пл.}$= 1164 К; Li_2CO_3 с $T_{пл.}$= 1005 К; NaOH с $T_{пл.}$= 596 К; KOH с $T_{пл.}$= 678 К; $NaNbO_3$ с $T_{пл.}$= 1695 К; $KNbO_3$ с $T_{пл.}$= 1373 К и др.

Несколько необычна картина зеренного ландшафта исходной керамики со ступенчато-слоевым строением (выделено на рис. штриховой линией) отдельных ее фрагментов. Это, вероятно, является проявлением линейных дефектов упаковки, содержащих мотивы дислокаций со ступеньками. Совокупность таких периодически расположенных дислокаций и формирует границы зерен и их ансамблей в рассматриваемых ТР. Обычно разрушающиеся в процессе рекристаллизации [241], в нашем случае они сохраняются и во время отжига после пластической деформации, что, по- видимому, является следствием влияния извне приложенного давления при спекании ТР, закрепляющего эти дефекты упаковки.

Аналогичная ситуация, но в меньших масштабах, имеет место и в образцах с Tb, Dy, Ho. Менее выражен эффект в ТР с Pr, а в La- содержащих средах он и вовсе отсутствует. Наблюдаемое подтверждает ранее высказанное суждение о полном вхождении крупноразмерных (La, Pr) РЗЭ в базовую кристаллическую решетку и ее стабилизации, в отличие от частичного размещения среднеразмерных Tb, Dy, Ho в исходной структуре и, как следствие, даже не изменяющих ее симметрию. Дифференциальные кривые распределения зерен по размерам, размещенные на врезках в СЭМ-изображения сколов исследуемых ТР (рисунок 3.42, *b- f*) показывают, что зерна микроструктур имеют размеры от 0.15 до 2.5 мкм. Причем средний размер зерна в керамических ТР несколько увеличивается в ряду легирующих добавок La→Ho.

На рисунке 3.43 представлены зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon''/\varepsilon_0$ от температуры при различных частотах переменного электрического поля, полученные в режиме охлаждения образцов.

В керамике исходного ТР $Na_{0.90}K_{0.05}Cd_{0.025}NbO_3$ наблюдается два пика диэлектрической проницаемости, соответствующих переходу из орторомбической в тетрагональную ($T_{O\text{-}T}$) и из

тетрагональной в кубическую (T_{T-C}) фазу [243]. Дисперсия диэлектрической проницаемости начинает проявляться, только выше T_{T-C}.

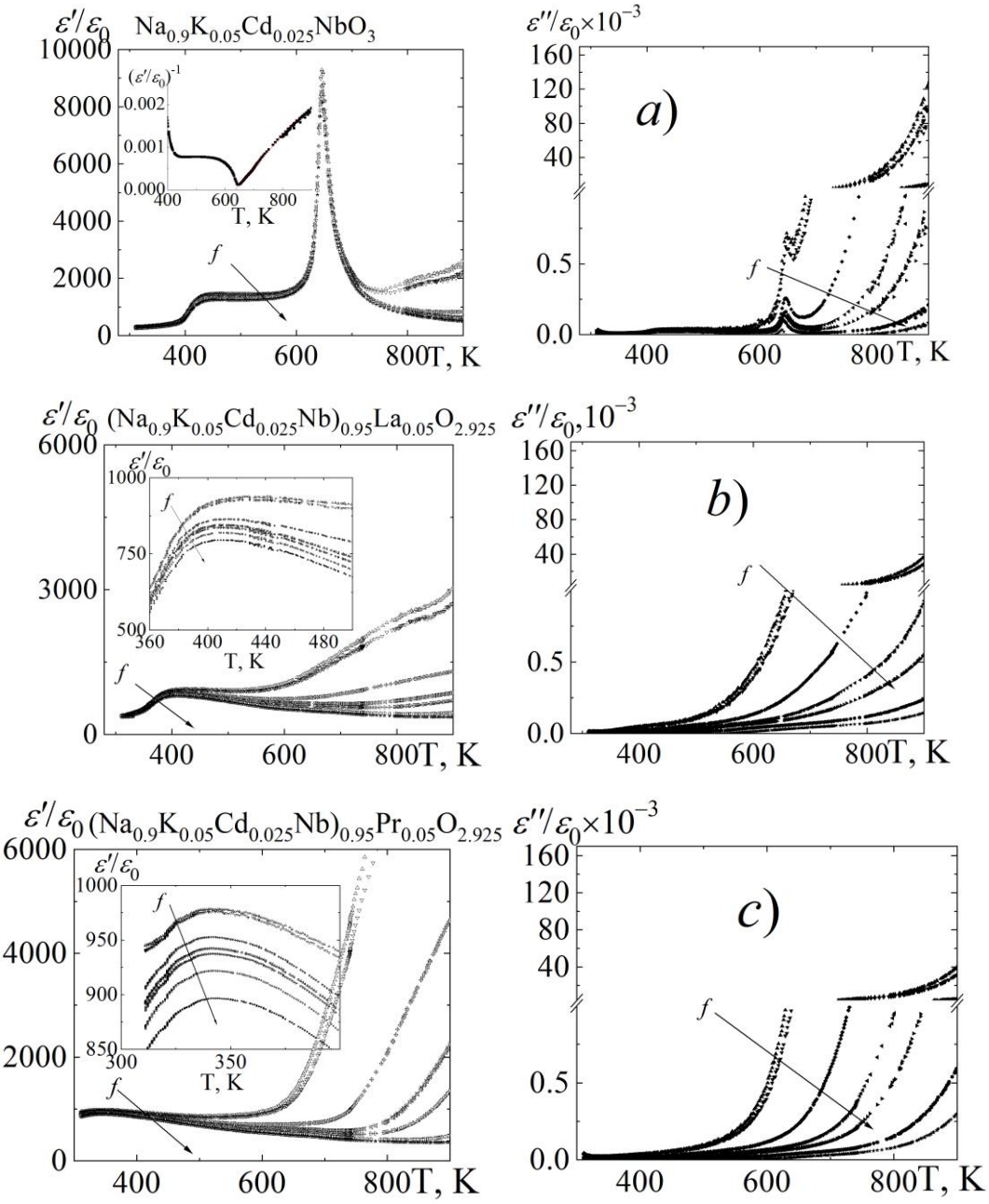
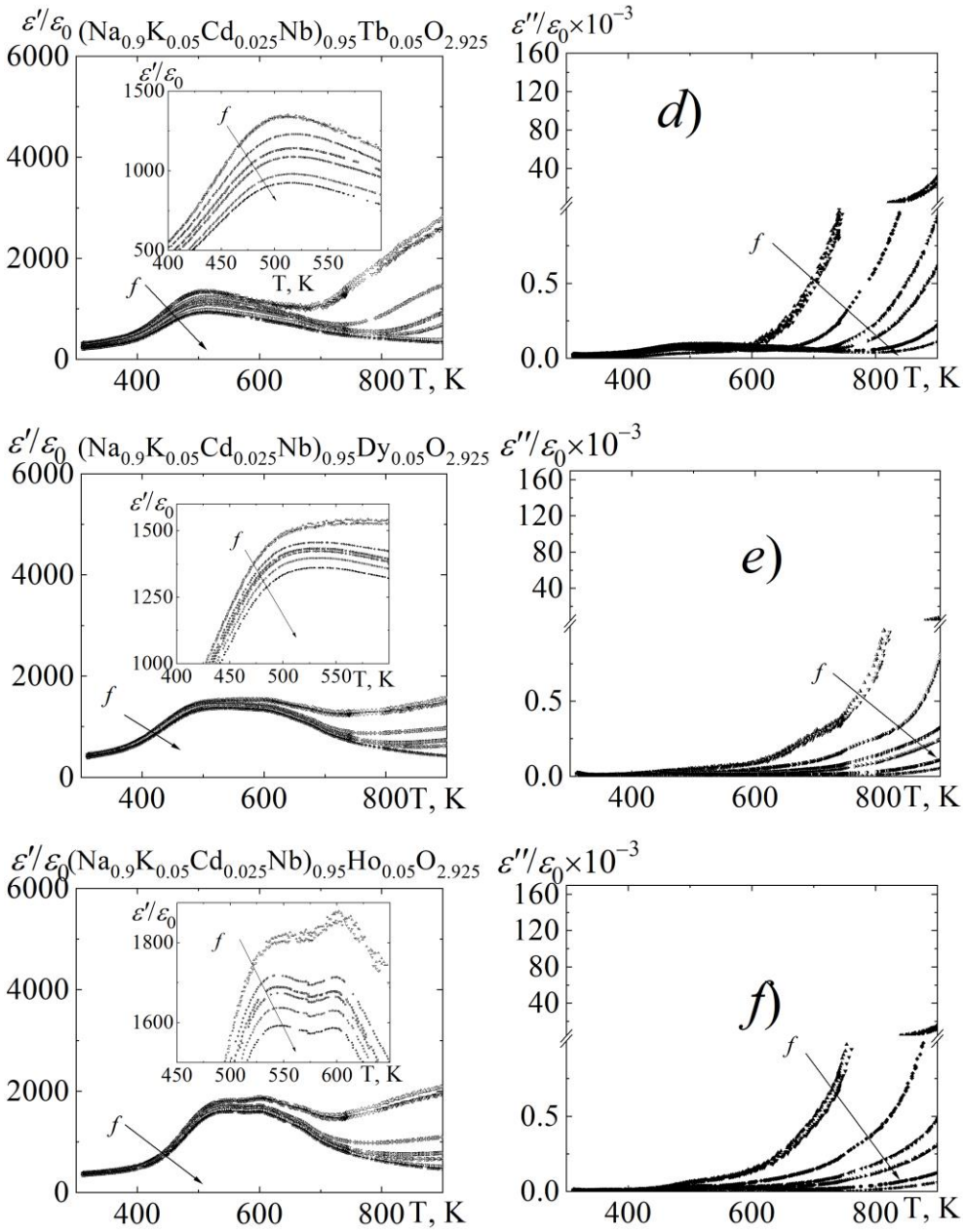


Рисунок 3.43 – Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon''/\varepsilon_0$ от температуры при различных частотах переменного электрического поля полученные в режиме охлаждения образцов *a*) $Na_{0.90}K_{0.05}Cd_{0.025}NbO_3$ *b*) $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}La_{0.05}O_{2.925}$ *c*) $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Pr_{0.05}O_{2.925}$ *d*) $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Tb_{0.05}O_{2.925}$ *e*) $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Dy_{0.05}O_{2.925}$ *f*) $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Ho_{0.05}O_{2.925}$. На вставках показаны дисперсия и размытие $\varepsilon'/\varepsilon_0$ в момент фазового перехода.



Продолжение рисунка 3.43

Введение РЗЭ приводит к сдвигу $T_{O\text{-}T}$ и $T_{T\text{-}C}$ в низкотемпературную область в ТР с РЗЭ с $R \geq 1.0$ Å [244] и сближению $T_{O\text{-}T}$ и $T_{T\text{-}C}$ в ТР с РЗЭ с R<0.92Å, что может быть обусловлено снижением устойчивости решетки [245], за счет усиливающегося беспорядка при гетеровалентных замещениях в *A*-подрешетке. Так, при введении РЗЭ с R≥1.0 Å: T_C~410 К для La (рисунок 3.43, *b*) и T_C~340 К для Pr (рисунок 3.43, *c*). При R < 0.92 Å T_C лежит в интервале T = 500...550 К. Такой широкий температурный интервал обусловлен тем, что для ТР с Dy и Ho характерно формирование двух небольших максимумов $\varepsilon'/\varepsilon_0$, образующих квазиплатообразный участок [243]. В ПЭ области заметен значительный рост $\varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon''/\varepsilon_0$ по мере увеличения температуры, что, вероятно, обусловлено возрастающим вкладом в указанную характеристику

сквозной электропроводности, что вызвано окислительно-восстановительными процессами в керамиках, провоцируемыми присутствием в их составах ионов Nb, обладающих переменной валентностью. Введение РЗЭ приводит к размытию максимума $\varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon''/\varepsilon_0$ при $T_{T\text{-}C}$ переходе в довольно широком интервале температур. Ввиду указанного только немодифицированный ТР состава $Na_{0.90}K_{0.05}Cd_{0.025}NbO_3$ (вставка на рисунке 3.43, *а*) в ПЭ фазе подчиняется эмпирическому закону Кюри - Вейсса, $\varepsilon'/\varepsilon_0=C/(T - T_C)$ с параметрами: константа Кюри - Вейсса, C, и температура Кюри - Вейсса, T_C, равны $1.27\cdot10^5$ и 633 К, соответственно. Частота измерительного электрического поля 520 кГц выбрана так, чтобы исключить вклад поляризации пространственного заряда при высоких температурах.

Для подтверждения ранее высказанного предположения о возможном сдвиге $T_{O\text{-}T}$ и $T_{T\text{-}C}$ в различные температурные области в зависимости от размера РЗЭ, нами дополнительно проведено исследование $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ в интервале Т =10...325 К (рисунок 3.44). Установлено, что для базового ТР состава $Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}NbO_3$ характерно формирование квазимаксимума при ~245 К, что может быть обусловлено переходом $T_R \rightarrow T_O$, присутствующим в базовой системе (Na, K)NbO_3 [246].

Подобный эффект наблюдался авторами работы [247] в системе $(K_{0.48}Na_{0.52})(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$. Четко выраженный гистерезис диэлектрической проницаемости $\varepsilon'/\varepsilon_0$ проявляется при $T\sim$ 200...320 К (вставка на рисунке 3.44, а).

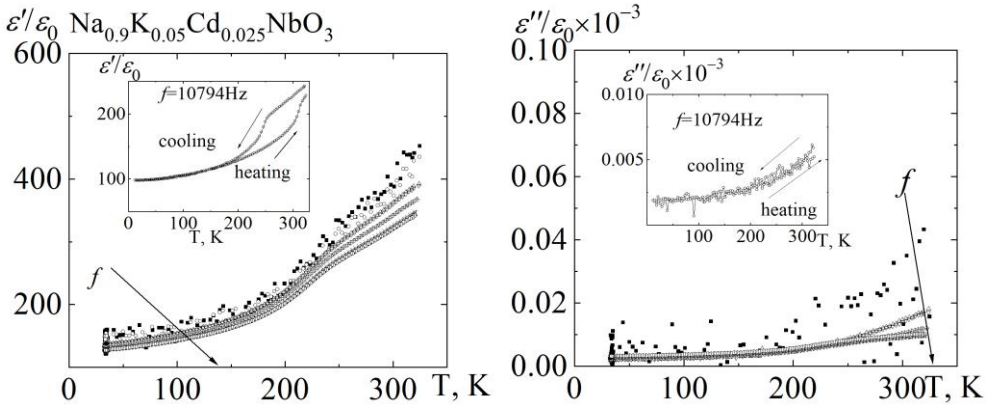
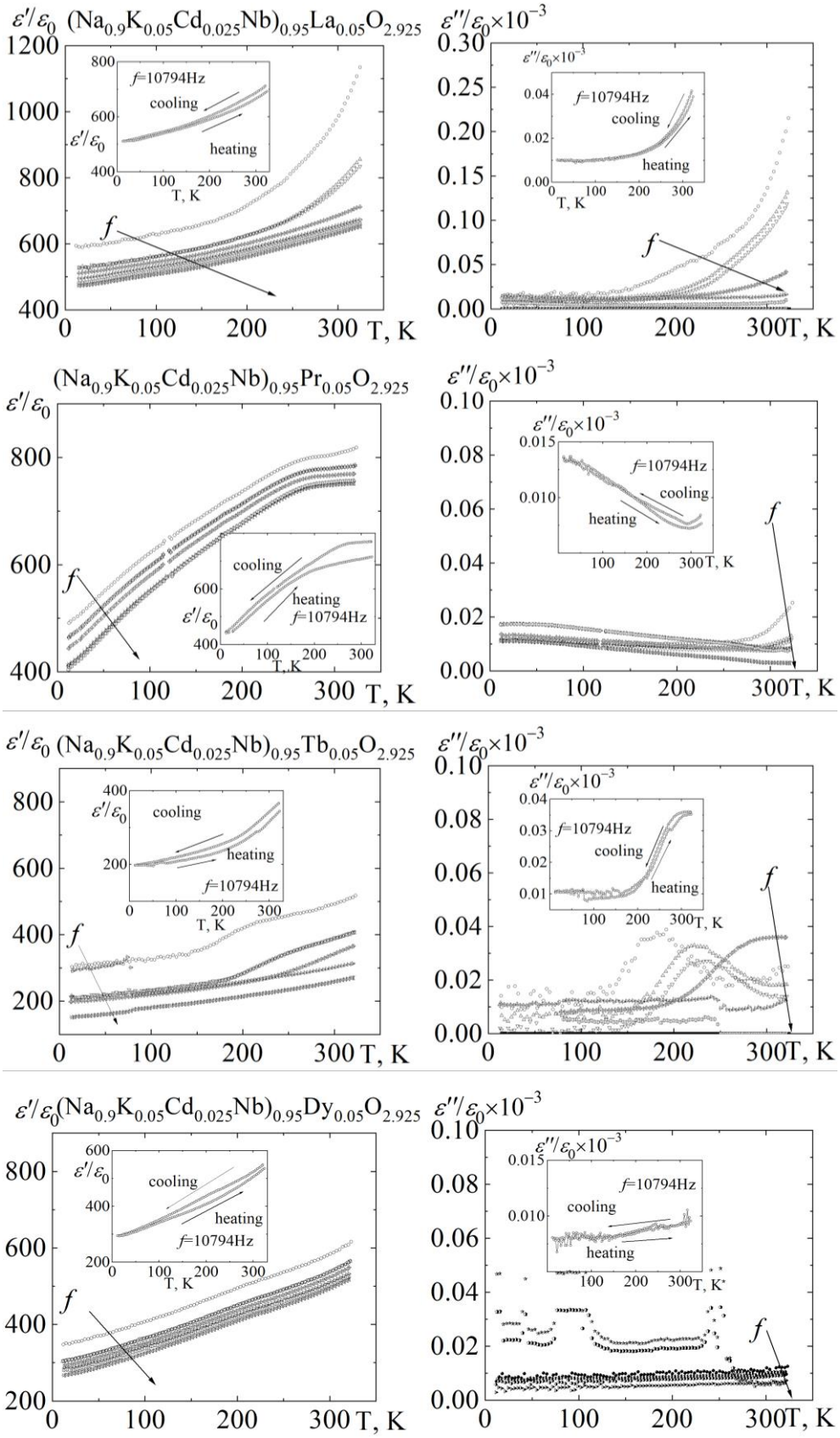
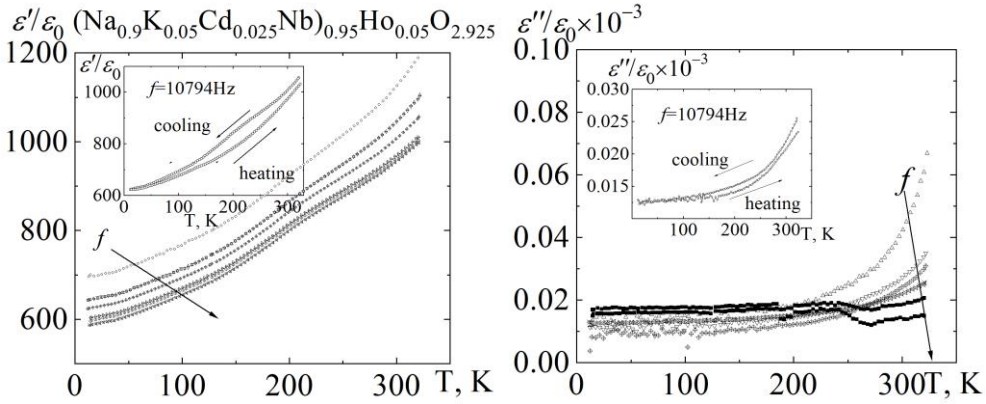


Рисунок 3.44 – Зависимости зависимости ($\varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon''/\varepsilon_0$)Т при различных частотах переменного электрического поля полученные в режиме охлаждения образцов образцов *а*) $Na_{0.90}K_{0.05}Cd_{0.025}NbO_3$ *b*) $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}La_{0.05}O_{2.925}$ *c*) $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Pr_{0.05}O_{2.925}$ *d*) $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Tb_{0.05}O_{2.925}$ *e*) $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Dy_{0.05}O_{2.925}$ *f*) $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Ho_{0.05}O_{2.925}$. На вставках показаны зависимости ($\varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon''/\varepsilon_0$)Т в режимах нагрев/ охлаждение при f=10794Hz.



Продолжение рисунка 3.44



Продолжение рисунка 3.44

При этом $\varepsilon''/\varepsilon_0$ снижается без проявления каких-либо аномалий во всем температурном диапазоне, но слабая дисперсия $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ присутствует при T = 220...320 К и практически отсутствует выше 320 К. Введение крупноразмерного La (рисунок 3.44, b) привело к подавлению указанной аномалии $\varepsilon'/\varepsilon_0$, а именно, отсутствию каких-либо точек перегиба. Однако, необходимо отметить наличие слабого гистерезиса при T = 200...320 К (вставка на рис. 3.48, b). Дисперсия $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ остается практически неизменной при T < 200 К, а при T > 200 К наблюдается стремительный рост ($\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$)($T$), тем более сильный чем ниже частота измерительного электрического поля. ТР, содержащие Pr, характеризуются ростом $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и снижением $\varepsilon''/\varepsilon_0$ при T =10...260 К, формированием точки перегиба при T = 260 К, после которой $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ демонстрирует платообразный участок при T = 260...320 K и рост $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$. Слабый гистерезис зависимостей ($\varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon''/\varepsilon_0$)($T$) присутствует вплоть до точки перегиба T = 260 К и возрастает при T > 260 К, а дисперсия указанных зависимостей наблюдается во всем температурном диапазоне.

Необходимо отметить, что ТР состава $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Tb_{0.05}O_{2.925}$ (рисунок 3.44, d) свойственны максимумы $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ в диапазоне T =150...320 К релаксационного характера (сдвиг указанных характеристик в область более высоких температур при увеличении частоты измерительного поля). Введение мелкоразмерных ионов Dy и Ho (рисунок 3.44, *e*, *f*) вызвало смещение наблюдавшегося в ТР состава $Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}NbO_3$ максимума $\varepsilon'/\varepsilon_0$ в низкотемпературную область при T~ 200 К, ослаблению гистерезиса в указанной области, а также проявлению практически неизменной дисперсии зависимостей ($\varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon''/\varepsilon_0$)($T$) во всем исследуемом низкотемпературном диапазоне.

Учитывая значительное размытие $T_{T\text{-}C}$ перехода, для его характеризации был использован модифицированный закон Кюри – Вейсса [248]: $1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m = (T - T_m)^\gamma/C, (T > T_m)$, где ε_m– диэлектрическая постоянная при T_m, C- предполагается постоянной величиной, а γ- показатель степени размытия, принимающий значения из диапазона от единицы для нормального сегнетоэлектрика до 2-х для идеального сегнетоэлектрика-релаксора [249, 250].

Для всех образцов, кроме тех, что содержат Ho и Dy, зависимости $\log(1/\varepsilon'-1/\varepsilon_m)$ от $\log(T-T_m)$, построенные на частоте 520 кГц (рисунок 3.45),– линейны. Для определения параметра γ использован наклон аппроксимирующей прямой [249]. Установлено, что при модифицировании исходного ТР РЗЭ=La, Pr, Tb γ ~1.7.

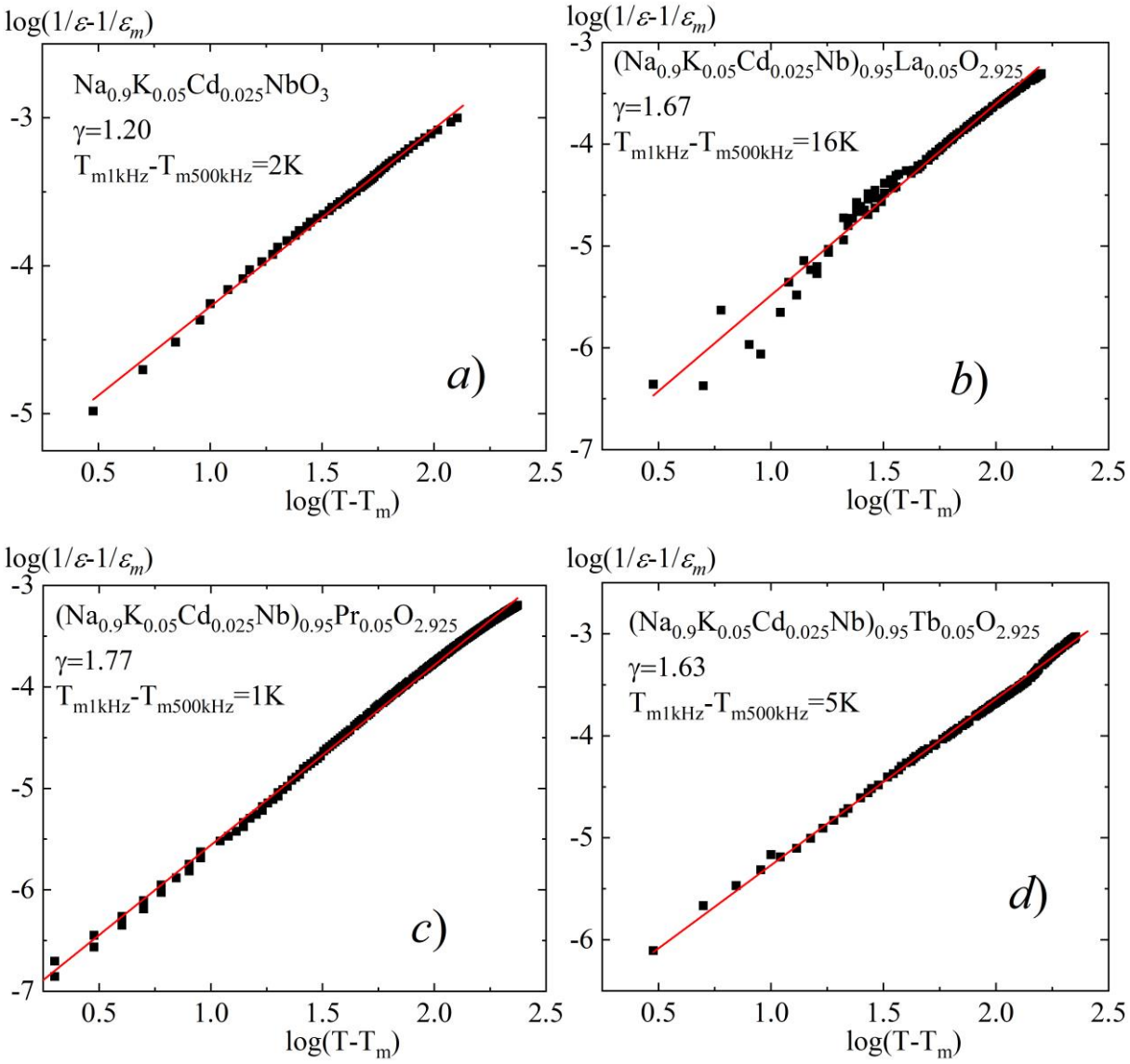


Рисунок 3.45 – Зависимость $\log(1/\varepsilon-1/\varepsilon_m)$ от $\log(T-T_m)$ для исследованных керамических ТР. Сплошной линией показан результат линейной аппроксимации.

Установлено, что в исходном ТР состава $Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.05}NbO_3$ на зависимости $\Delta L/L(T)$ как при нагреве, так и при охлаждении керамик, четко проявляется изменение угла наклона представленных кривых зависимости (рисунок 3.46) в окрестности T_{O-T} и T_{T-C}. Зависимость $\alpha(T)$ показывает хорошую корреляцию с $\Delta L/L(T)$ и характеризуется наличием экстремумов в аналогичных температурных областях.

При введении крупноразмерных ионов La и Pr (рисунок 3.46, *b*, *c*) установлено, что теплофизические свойства не претерпевают каких-либо значительных изменений во всем исследованном температурном диапазоне, что может быть обусловлено малыми искажениями элементарной ячейки в ПСК фазе и близостью её конфигурации к кубической сингонии.

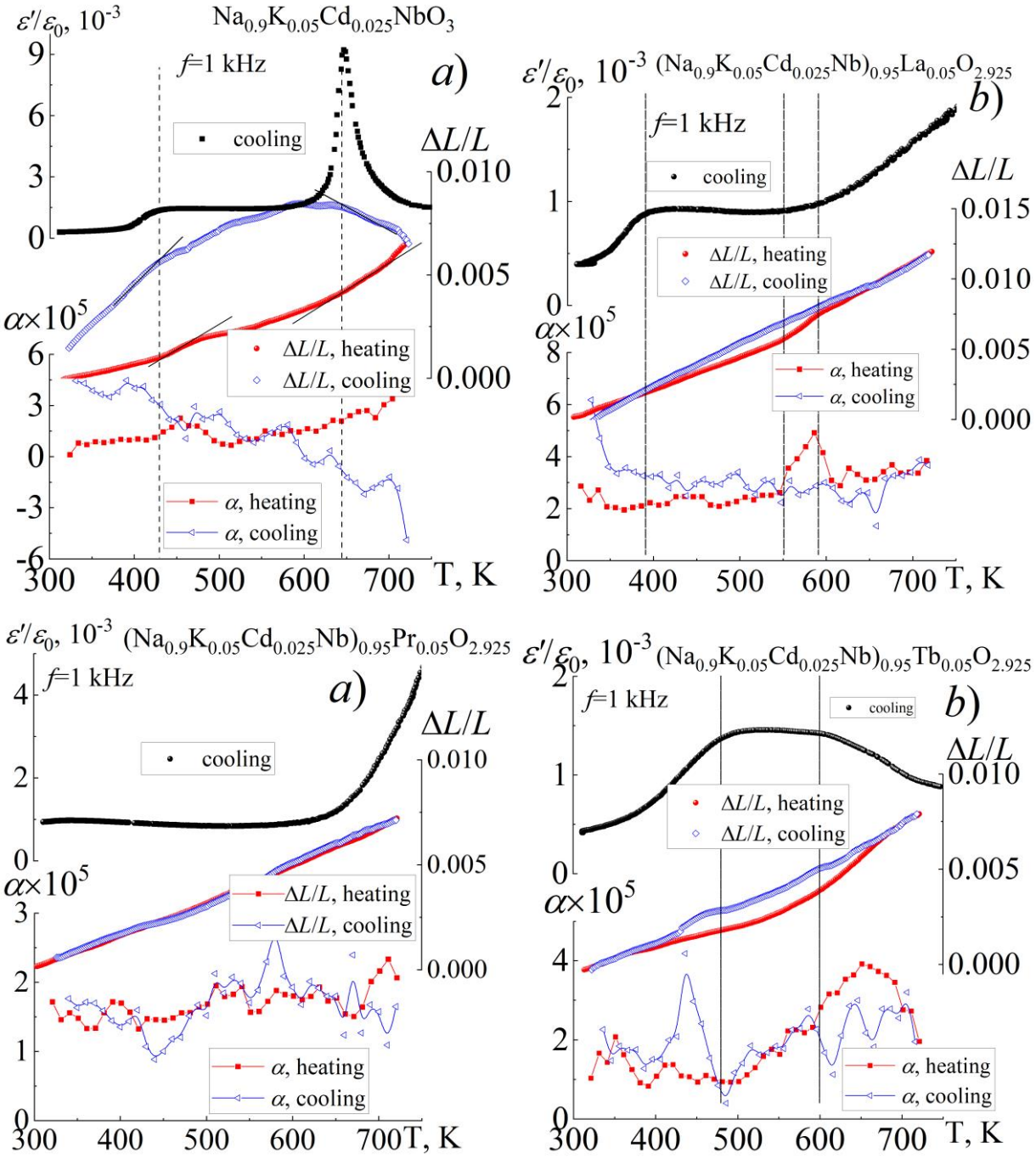
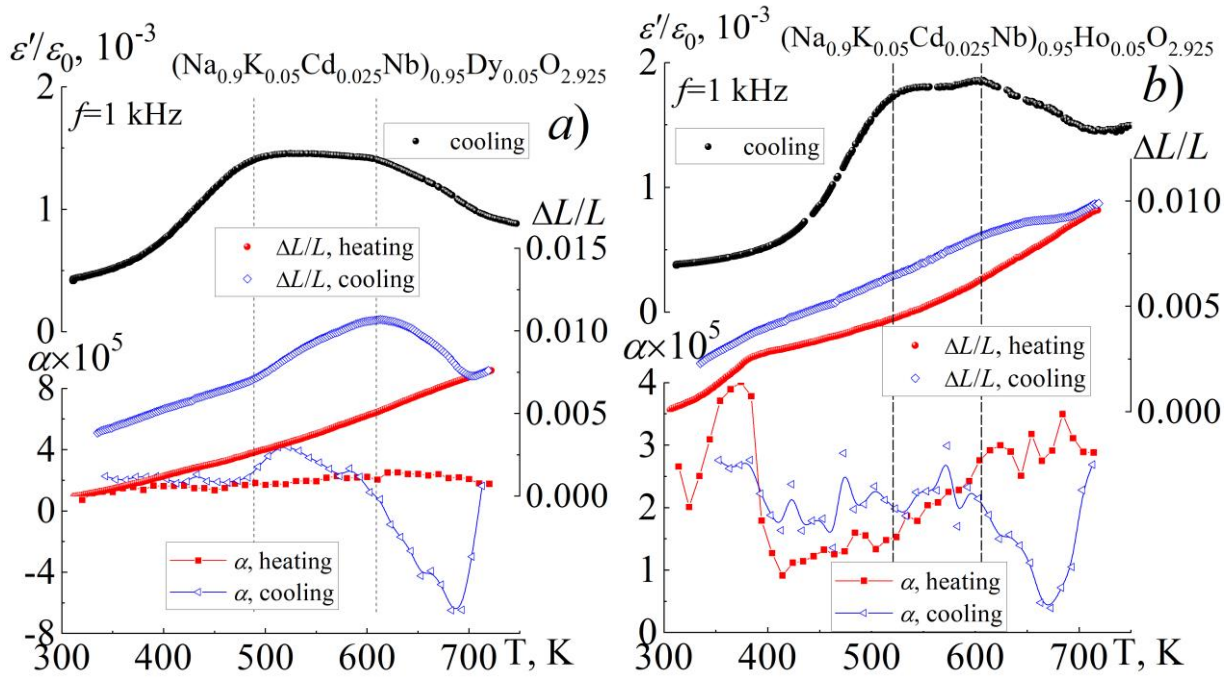


Рисунок 3.46 – Зависимость ε′/ε0 (при охлаждении), α, Δ*L*/*L* от температуры исследованных керамических ТР

Для ТР, содержащих Tb, Dy или Ho (рисунок 3.46, *d*, *e*, *f*), в режимах нагрева / охлаждения характерно практически монотонное возрастание зависимости Δ*L*/*L* с изменением угла наклона

кривых в окрестности температур начала и конца платообразного участка зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$(T). Особенно ярко это протекает при охлаждении в ТР с Dy.



Продолжение рисунка 3.46

Результаты исследования микротвердости (H) керамик методом сравнительной склерометрии [251] и модуля Юнга (E), определяемого по кривым подвода кантилевера [252], представлены в таблице 3.4. Для уменьшения стандартной ошибки данных значения микротвердости, полученные при различных нагрузках, усреднялись по нескольким измерениям. Результаты позволили оценить критический коэффициент интенсивности напряжений первого рода, K_{IC}, являющийся критерием трещиностойкости материала. Трещиностойкость K_{IC} определялась в соответствии с моделью Anstis et al [253, 254] по формуле: $K_{ic} = 0.015P\sqrt{E}/(HC^{\frac{3}{2}})$, где P - прикладываемая нагрузка, E - модуль Юнга, H - микротвердость, c - среднее расстояние от центра отпечатка до конца трещины.

Таблица 3.4 – Механические характеристики керамического ТР $Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}NbO_3$ и ТР $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}РЗЭ_{0.05}O_{2.925}$.

Образец	Модуль Юнга, E, ГПа	Микротвердость, H, ГПа	Трещиностой кость, K_{IC}, МПа м^{0,5}
$Na_{0.90}K_{0.05}Cd_{0.025}NbO_3$	297.8±5.4	4.15±0.49	2.34±0.15
$(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}La_{0.05}O_{2.925}$	302.0±3.2	6.11±0.62	2.06±0.2
$(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Pr_{0.05}O_{2.925}$	347.3±4.3	8.42±1.33	2.2±0.7
$(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Tb_{0.05}O_{2.925}$	352.3±5.9	4.47±0.7	2.32±0.35
$(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Dy_{0.05}O_{2.925}$	369.9±4.2	5.3±0.96	2.02±0.1
$(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Ho_{0.05}O_{2.925}$	320.8±5.5	4.85±0.59	1.86±0.2

В целом, все рассматриваемые горячепрессованные керамики $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}РЗЭ_{0.05}O_{2.925}$ обладают высокими значениями микротвердости и модуля Юнга и, как следствие, хорошими для керамических материалов показателями трещиностойкости (см. таблицу 3.4). Однако, в ряду ТР с РЗЭ выделяются образцы ТР, модифицированных лантаном и празеодимом, имеющие псевдокубическую структуру, у которых H = 6.11±0.62 ГПа и даже H = 8.42±1.33 ГПа. Такое существенное изменение микротвердости керамики, вероятно, связано с изменением симметрии перовскитовой ячейки и повышением сингонии от моноклинной (низшая категория) к псевдокубической (высшая категория) для ТР $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}La_{0.05}O_{2.925}$ и $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Pr_{0.05}O_{2.925}$ (см. таблицы 3.3 и 3.4).

Поскольку при получении методом горячего прессования образцов ТР $Na_{0.90}K_{0.05}Cd_{0.025}NbO_3$ и ТР, модифицированных РЗЭ, визуально керамика оказалась достаточно прозрачной (рисунок 3.47) [А20, А22], то наряду с механическими характеристиками, особенно важными для пьезоэлектрических материалов, были исследованы оптические (люминесцентные) характеристики керамики $Na_{0.90}K_{0.05}Cd_{0.025}NbO_3$ и керамики с добавками 5 мол. % РЗЭ: La, Pr, Tb, Dy, Ho.

a) b)

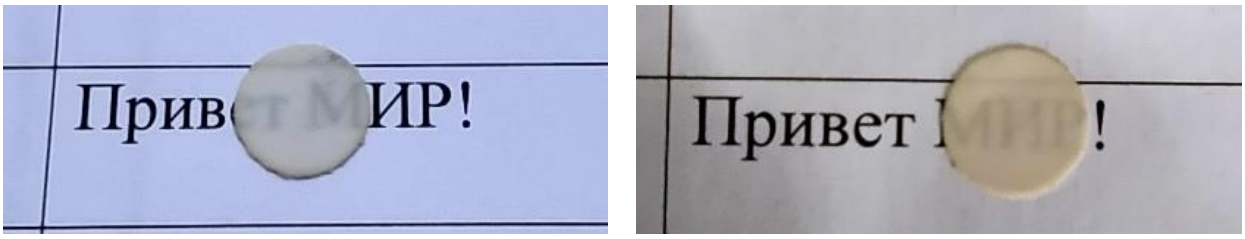


Рисунок 3.47 – Образцы прозрачной керамики $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}РЗЭ_{0.05}O_{2.925}$, полученной методом горячего прессования.

Видно, (рисунок 3.52), что все спектры фотолюминесценции керамических ТР $Na_{0.90}K_{0.05}Cd_{0.025}NbO_3$ и ТР, модифицированных РЗЭ (La^{3+}, Pr^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}) с концентрацией 5 мол.%, состоят из двух характерных областей: от 380 до 575 нм и от 575 до 800 нм. В первой области наблюдается широкое люминесцентное гало с максимумом около 500 нм. Во второй области наблюдаются несколько максимумов разной интенсивности и ширины при ~ 610, 710 и 775 нм. При этом, максимальной фотолюминесценцией обладает образец $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Pr_{0.05}O_{2.925}$.

В немодифицированном образце керамики состава $Na_{0.90}K_{0.05}Cd_{0.025}NbO_3$ наблюдается очень слабое люминесцентное гало с максимумом при ~ 500 нм (рисунок 4.52). Данное гало может быть связано с излучательной рекомбинацией между ионом Nb^{5+} и окружающими его ионами кислорода O^{2-} [255]. Кроме того, в зависимости от состава керамики максимум люминесцентного гало $NaNbO_3$ может смещаться от 480 нм до 540 нм, а интенсивность свечения–

- уменьшаться в два раза при изменении температуры от 90 К и 50 К [256]. В спектре $KNbO_3$ наблюдаются два максимума люминесценции, соответствующие его двум полиморфным модификациям: при 420 нм и 530 нм. При этом наблюдается температурное тушение люминесценции при 70 и 30 К [256]. Таким образом, малая интенсивность свечения матрицы керамики $Na_{0.90}K_{0.05}Cd_{0.025}NbO_3$ в нормальных условиях при T=300 К, по-видимому, обусловлена наличием температурного тушения излучательной рекомбинации пары Nb-O. Кроме того, возможно происходит трансфер энергии между разными парами Nb-O, в окружении которых находятся катионы металлов с различными ионными радиусами (Na, K, Cd – 0.98 Å, 0.133 Å, 0.99 Å, соответственно [257]), с последующим рассеянием энергии на колебаниях кристаллической решетки.

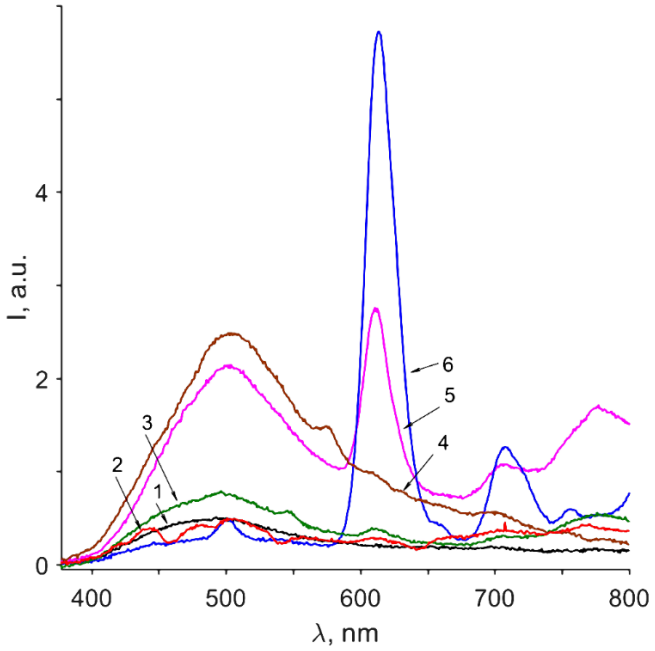


Рисунок 3.48 – Спектры фотолюминесценции исходной керамики состава $Na_{0.90}K_{0.05}Cd_{0.025}NbO_3$ (1) и модифицированной керамики с: (2) – Ho, (3) – Tb, (4) – Dy, (5) – La, (6) – Pr (T=300 К, λ_{ex}=325 нм)

При модификации ТР $Na_{0.90}K_{0.05}Cd_{0.025}NbO_3$ РЗЭ происходит изменение формы спектра и распределение интенсивности свечения между собственно матрицей и характерными внутриконфигурационными $4f^n$-$4f^n$переходами РЗЭ.

Так, характерные излучательные переходы для Pr^{3+} - $^3P_{0,1,2}$-$^3H_4$, $^1D_2$-$^3H_4$, $^3P_0$-$^3F_2$ располагаются в областях (450…500) нм, 620 нм и 660 нм, причем интенсивность максимумов при (450…50) нм и 660 нм минимальна [258]. Характерные излучательные переходы для Dy^{3+} - $^4F_{9/2}$-^6H_J (J=15/2, 13/2, 11/2) при 476, 573, 667 нм [259, 260]; для Tb^{3+} -$^5D_3$-$^7F_{4,5}$,$^5D_4$-^7F_J (J=6,5,4,3) при 442, 492, 548, 588, 623 нм [260]; для Ho^{3+}- $^5F_4$-$^5I_8$, $^5S_2$-$^5I_8$, $^5F_5$-$^5I_8$ при 541, 551 и 653 нм [261]. У катиона La^{3+}, по-видимому, отсутствуют $4f^n$-$4f^n$ переходы, так как его электронная конфигурация соответствует $4f^05d^16s^2$. Из рисунка 3.48 видно, что в спектрах фотолюминесценции образцов $Na_{0.90}K_{0.05}Cd_{0.025}NbO_3$, модифицированных Tb^{3+} и Ho^{3+}, не наблюдается эффективной излучательной рекомбинации внутриконфигурационных $4f^n$-$4f^n$ переходов. Это можно объяснить тем, что в процессе синтеза керамики может происходить изменение валентности Tb с 3+ на 4+, а с повышением температуры отжига с 1073К до 1473 К число ионов Tb^{4+} может расти [260, 261]. Такие ионы Tb^{4+} выступают в качестве центров тушения

и не только уменьшают количество ионов Tb^{3+}, но также поглощают излучательную рекомбинацию переходов $^5D_{3,4}$-^7F_J [260, 262].

Таким образом, можно предположить, что в процессе синтеза керамики $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Tb_{0.05}O_{2.925}$ увеличивается количество катионов Tb^{4+}, которые выступают в качестве тушителя люминесценции в видимой области спектра. В силу наличия в $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Tb_{0.05}O_{2.925}$ двух фаз: основной моноклинной и дополнительной ($TbNbO_4$), последняя может выступать в качестве тушителя люминесценции основной матрицы [263]. Ионы Ho^{3+} обычно используют в качестве активатора в процессах up-конверсии, где совместно с сенсибилизатором (обычно это ионы Yb^{3+} [264]), они приводят к увеличению интенсивности люминесценции в видимой области спектра под действием возбуждающего излучения в ИК-диапазоне. Таким образом, в отсутствии сенсибилизатора вероятность излучательных переходов в видимой области спектра для гольмия мала, что мы и наблюдаем в спектрах фотолюминесценции керамики $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Ho_{0.05}O_{2.925}$ (см. рисунок 3.48). Вместе с тем, в образцах $(Na_{0.52}K_{0.48})_{(0.92-x)}Li_{0.08}Ho_xNbO_3$ эффективность люминесценции Ho^{3+} падает при концентрации больше x>0.01 за счёт его концентрационного тушения [261].

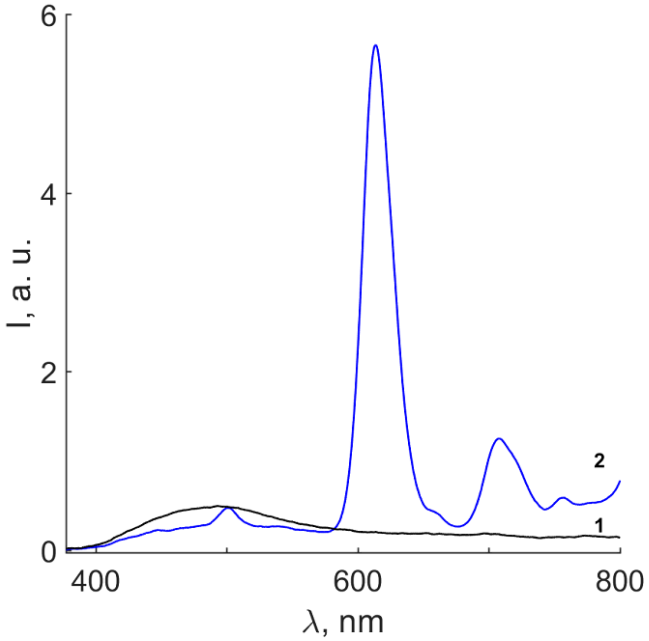
С другой стороны, ионы Dy^{3+} в матрице $Na_{0.90}K_{0.05}Cd_{0.025}NbO_3$ приводят к усилению свечения кристаллической матрицы. При этом интенсивность фотолюминесценции увеличивается в 5 раз относительно немодифицированной керамики. Так как образование электронной ловушки Dy^{2+} возможно только при воздействии ионизирующего излучения, свечение которого наблюдается в ИК-области при 1450 нм [265], то преобразование энергии происходит между катионами Dy^{3+} и матрицей. Причём максимальная интенсивность свечения в спектре керамики $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Dy_{0.05}O_{2.925}$ находится в области (480…540) нм, (см. рисунок 3.48).

Следует также отметить, что повышение симметрии кристаллической структуры исследуемых образцов может приводить к увеличению вероятности излучательных переходов и трансфера энергии между «матрицей» и катионами РЗЭ в видимом диапазоне длин волн. Это видно на примере ТР $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}La_{0.05}O_{2.925}$ и $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Pr_{0.05}O_{2.925}$, в которых повышение симметрии структуры ведет к повышению интенсивности люминесценции (см. таблицу 3.3 и рисунок 3.48).

Рассмотрим более подробно излучательную рекомбинацию на ионах Pr^{3+} в матрице $Na_{0.90}K_{0.05}Cd_{0.025}NbO_3$, как наиболее интенсивную среди серии исследуемых керамик. На рисунке 3.49 представлено сравнение фотолюминесценции основной матрицы $Na_{0.90}K_{0.05}Cd_{0.025}NbO_3$ и модифицированной ионами Pr^{3+}. Видно, что эмиссия основных центров свечения матрицы керамики сосредоточены в «зелёной» спектральной области, которая является характерной для ниобатов щелочных и редкоземельных элементов [255]. Ранее упоминалось, что природа данной

полосы излучения связана с эмиссией электронно-дырочной пары Nb^{4+}-O^{-} [255, 256]. Активация керамики ионами Pr^{3+} приводит к перераспределению энергии и доминированию интенсивности свечения при I_{620} ($^1D_2$-$^3H_4$) с дополнительными переходами при I_{450}≈I_{660} ($^3P_{0,1,2}$-$^3H_4$ и $^3P_0$-$^3F_2$), интенсивность которых сравнима с интенсивностью центров свечения Nb^{4+}-O^{-} основной матрицы.

Максимальная интенсивность люминесценции при 610 нм иона Pr^{3+} связана с несколькими причинами. В литературе [265-268] предложены разные модели тушения излучения с $^3P_0$ перехода: мультифононные переходы, смещение в кристаллическом поле лигандов $4f^15d^1$ уровня, кросс-релаксации. На наш взгляд, наиболее уместным описанием процессов электронных релаксаций между Pr^{3+} уровнями является модель кросс-релаксаций («cross relaxation»). Эта модель [266] подразумевает наличие промежуточного трансфера заряда («intervalence charge transfer»), который увеличивает вероятность безызлучательных процессов с $^3P_0$ уровня иона Pr^{3+}. Это сопровождается уменьшением люминесценции основной матрицы на ~30% в модифицированной керамике $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Pr_{0.05}O_{2.925}$ (рисунок 3.49). в связи с тем, что возбуждение спектра (λ_{ex} = 325 нм) осуществляется в области фундаментального поглощения (3.41 эВ для $NaNbO_3$ [262, 266]).



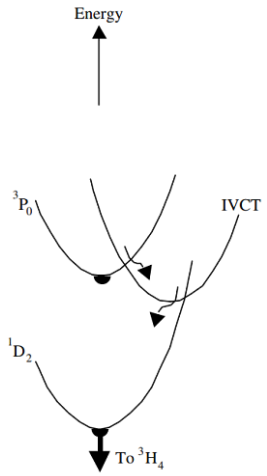


Рисунок 3.49 – *a*) Спектры фотолюминесценции керамики $Na_{0.90}K_{0.05}Cd_{0.025}NbO_3$ (1) и модифицированной керамики ионами Pr^{3+} (2). *b*) Схематическая энергетическая диаграмма $^3P_0$ и $^1D_2$ уровней иона Pr^{3+} и промежуточного состояния [266].

Первоначально происходит поглощение на паре Nb-O керамической матрицы с последующим излучением при 500 нм. Затем имеет место частичный трансфер энергии от матрицы к ионам Pr^{3+} и заселение $^3P_0$ уровня. Далее происходит эффективный безызлучательный переход электронов через промежуточный уровень энергии с заселением метастабильного $^1D_2$ уровня [26, 265], с последующим их переходом на $^3H_4$ уровень иона Pr^{3+}. При этом наблюдается

сильная люминесценция в области ~ 610 нм, что хорошо видно (см. рисунок 3.49) на спектре керамики $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Prк_{0.05}O_{2.925}$. Промежуточный трансфер заряда обусловлен переходом электрона от Pr^{3+} на катион Me^{n+}(Me^{n+}=Ti^{4+}, Nb^{5+}, Ta^{5+} и другие) за счёт перекрытия [262, 266] их 4*f*- и *d*-орбиталей. При этом, чем меньше расстояние между Pr^{3+} и Me^{n+}, тем легче происходит трансфер заряда, и, как следствие, наблюдается интенсивная люминесценция при 610 нм. Наибольшая излучательная рекомбинация на $^1D_2$-$^3H_4$ переходах достигается отсутствием излучения матрицы и $^3P_{0,1,2}$-$^3H_4$ и $^3P_0$-$^3F_2$ переходов иона Pr^{3+}. Такой случай наблюдается, например, в керамиках $NaYTiO_4$, $CaTiO_3$ и YVO_4 [262, 266].

Кроме того, в матрице $NaNbO_3$:Pr (орторомбическая сингония, пространственная группа симметрии *Pbma*) при комнатной температуре в спектре люминесценции присутствует только свечение при 620 нм [258, 265]. Однако, в нашем случае наблюдается промежуточное значение, что соответствует интенсивной люминесценции при 620 нм с незначительной эмиссией в «сине-зелёной» области спектра (см. рисунок 3.49). Следовательно, в керамике $(Na_{0.9}K_{0.05}Cd_{0.025}Nb)_{0.95}Pr_{0.05}O_{2.925}$ с псевдокубической структурой, вероятно, происходит уменьшение перекрытия 4*f*- и *d*-орбиталей ионов Pr^{3+} и Nb^{5+}, что приводит к неполному процессу безызлучательных релаксаций на $^1D_2$ уровень.

3.5 Кристаллическая структура, микроструктура, электрофизические свойства, диэлектрическая спектроскопия и фазопереходная усталость твердых растворов системы $(1\text{-}x)Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3 - x/2CdNb_2O_6$

Рассмотрим 3-х- компонентную систему с участием $CdNb_2O_6$, где в качестве базовой использовалась классическая система PZT.

На рентгенограммах ТР (1- *x*) $PbTi_{0.5}Zr_{0.5}O_3 – x/2CdNb_2O_6$ (рисунок 3.50) видно, что все образцы имеют структуру типа перовскита с тетрагональной (Т) элементарной ячейкой. Очень малое количество ZrO_2 содержится во всех образцах, кроме ТР с $x = 0.10$.

Видно, что с ростом *x* происходит деградация дифракционной картины: при всех значениях *x* дифракционные пики представляют собой суперпозицию нескольких пиков. Это означает, что ТР являются неоднородными и состоят из серии Т- фаз с близкими параметрами ячейки. Кроме того, увеличивается фон между пиками 002 и 200 в ТР с x=0.05, 0.075, 0.100, причем максимальное увеличение наблюдается при $x = 0.075$. Такой же эффект имеет место в системе PZT в области морфотропного фазового перехода из Т фазы в ромбоэдрическую и связан с появлением промежуточных моноклинных фаз. В исследуемой системе не происходит изменение симметрии кристаллической решетки, поэтому увеличение фона между пиками 002 и 200 может быть обусловлено появлением локальных областей (кластеров) с отличной от Т-симметрией.

На зависимостях структурных параметров и плотностей керамики ТР состава (1-*x*)$PbTi_{0.5}Zr_{0.5}O_3$ – *x*/2$CdNb_2O_6$ штриховкой выделено поле с сосуществующими локальными областями - кластерами с симметрией, отличной от симметрии Т (рисунок 3.51).

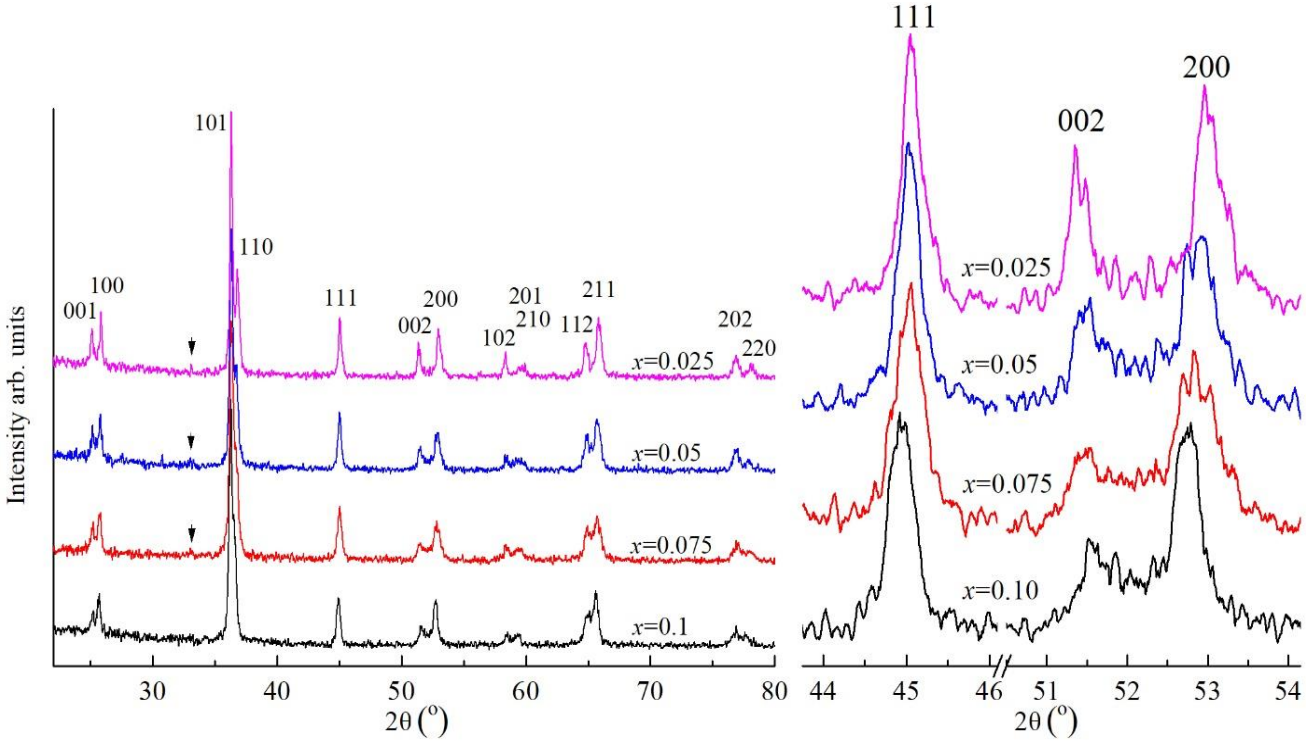


Рисунок 3.50 – Рентгенограммы твердых растворов системы (1- *x*) $PbTi_{0.5}Zr_{0.5}O_3$ – *x*/2$CdNb_2O_6$ в интервале 2θ=22-80 (°) (стрелкой отмечена линия ZrO_2) и дифракционные отражения $(111)_к$, $(200)_к$ в увеличенном по оси 2θ масштабе.

Неожиданно проявляет себя зависимость *V*(*T*) с монотонным ростом по мере увеличения концентрации $CdNb_2O_6$. Ионные радиусы катионов *A* равны: Pb^{2+} = 1.411 Å. Cd^{2+} = 1.109 Å при координационном числе 12, средний ионный радиус четырехвалентного катиона *B* в структуре $PbTi_{0.5}Zr_{0.5}O_3$ равен $0.5R_{Ti+0.5}$ R_{Zr}=0.5×0.64 + 0.5×0.82 = 0.73 Å, радиус Nb^{5+}=0.66 Å (радиусы по Белову-Бокию). Казалось бы, при образовании ТР замещения объем элементарной ячейки должен уменьшаться. Однако, при гетеровалентном замещении все не так очевидно. При замещении иона с меньшей валентностью $(Ti/Zr)^{4+}$ ионом с большей валентностью Nb^{5+} либо образуются вакансии в *B*-подрешетке, либо появляются внедренные анионы. И в том, и в другом случае *V* ячейки должен увеличиваться за счет вакансионного распухания ячейки или внедренного атома. Максимум зависимости полуширины дифракционного пика, В от *x* -одиночного пика (111) соответствует максимальному фону между пиками 002, 200 и подтверждает предположение о том, что кластеры дополнительных фаз имеют более низкую, чем *T*, симметрию. Плотности керамик резко увеличиваются при *x*>0.05, что характерно и для ТР системы $PbTi_{1-x}Zr_xO_3$ в морфотропной области [А17].

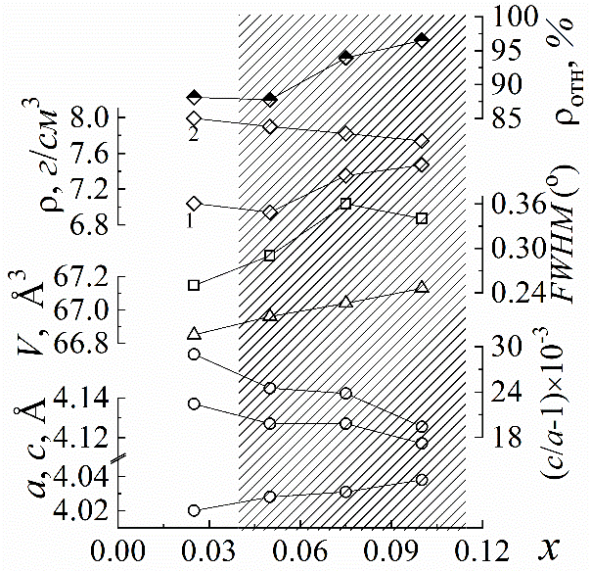


Рисунок 3.51 – Зависимости параметров *a*, *c*, степени искажения *c*/*a*, объема, *V*, тетрагональной ячейки, полуширины, B, дифракционного пика (111), экспериментальной (1), рентгеновской (2) и относительной плотностей керамики ТР состава (1-*x*)$PbTi_{0.5}Zr_{0.5}O_3$ – *x*/2$CdNb_2O_6$.

Таким образом, рентгенографически показано, что в системе (1- *x*)$PbTi_{0.5}Zr_{0.5}O_3$ – *x*/2$CdNb_2O_6$ в интервале концентраций $0.05 \le x \le 0.10$ образуются неоднородные ТР, средняя Т-симметрия которых сохраняется, но в интервале $0.075 \le x \le 0.100$ появляются кластеры с более низкой симметрией. Отметим, что единственным условием, препятствующим образованию ТР замещения в системе (1-*x*)$PbTi_{0.5}Zr_{0.5}O_3$ – *x*/2$CdNb_2O_6$, является неизоструктурность крайних компонентов (перовскит- колумбит). Остальные условия, такие как разность ионных радиусов и разность электроотрицательностей взаимозаменяющихся элементов, соответствуют правилам изоморфизма [269, 270].

Хорошо видно, что зеренный ландшафт на фрагментах микроструктур ТР исследуемой системы с содержанием $CdNb_2O_6$, *x*: 0.025 (a), 0.05 (b), 0.075 (c), 0.100 (d) (рисунок 3.52) представлен кристаллитами, размер, форма и характер упаковки которых изменяются в зависимости от количественных соотношений компонентов в системе. Так, при обогащении последней ниобатом кадмия средний размер зерен, $\overline{D}$, уменьшается почти втрое при вариации $CdNb_2O_6$ в интервале $0.025 \le x \le 0.100$. При этом характер зависимости $\overline{D}$ (*x*) (рисунок 3.53) немонотонен с быстрым изменением $\overline{D}$ в интервале $0.025 < x \le 0.050$, постепенно уменьшающейся скоростью измельчения $\overline{D}$ в диапазоне $0.05 < x \le 0.075$ и медленным спаданием скорости трансформации $\overline{D}$ при $0.075 < x \le 0.100$. Изменяется и габитус зерен по мере насыщения системы Cd-содержащим компонентом: от кристаллитов со смешанным типом границ- криволинейных и близких к прямолинейным ($x = 0.025$ или 0.05), в основном, к практически сфероидальным зернам при $x = 0.075$ и 0.100. Хотя в этом последнем случае сфероидальность зерен подчас оказывается кажущейся из-за их малого размера. Рассмотрение микроструктуры с большим увеличением показывает, что часть зерен и в этом случае сохраняет относительную прямолинейность границ. Упаковка зерен также претерпевает изменения: от рыхлой при малых концентрациях колумбита

до плотной с большими добавками $CdNb_2O_6$. При этом в последнем случае параллельно с основной массой зерен малого размера кристаллизуются единичные зерна, значительно большего (на порядок) размера (см. рисунок 3.52, *d*) (выделены штриховкой).

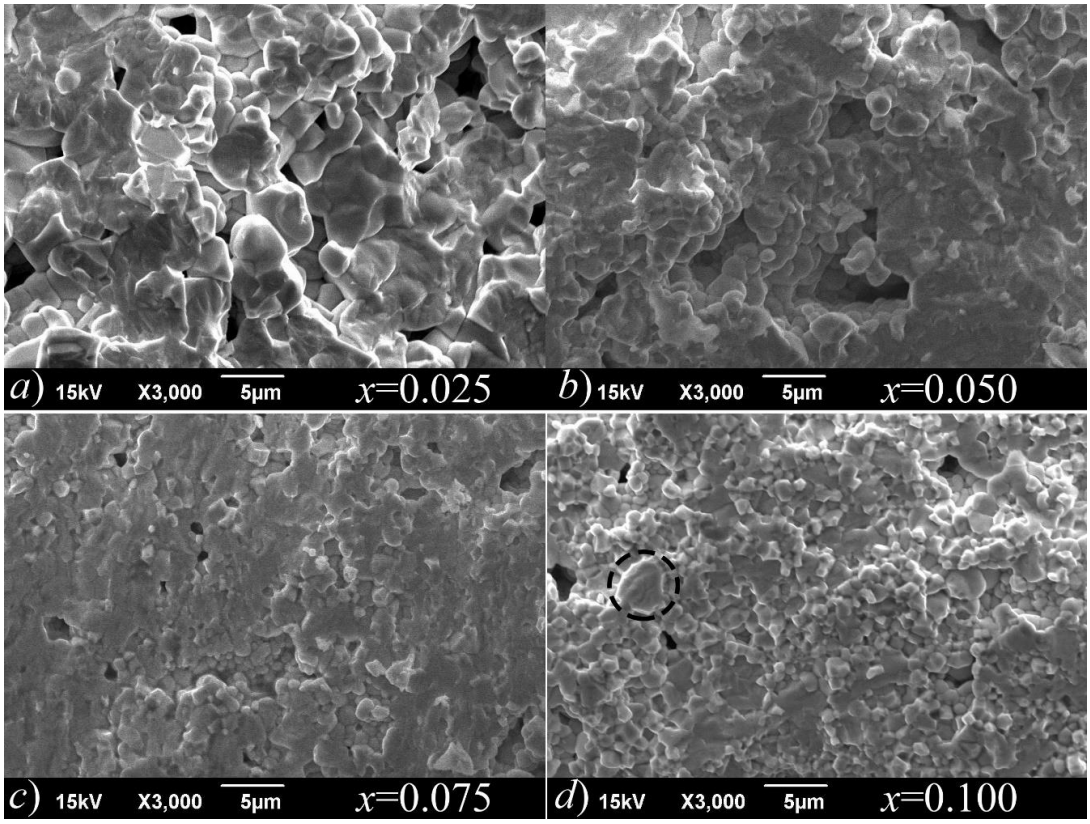


Рисунок 3.52 – Фрагменты микроструктры исследованных ТР в зависимости от содержания $CdNb_2O_6$ (*x*).

Кроме того, усложнение фазового наполнения ТР по мере введения в систему $CdNb_2O_6$ естественным образом тормозит рекристаллизационные процессы, замедляя рост зерен, что мы и наблюдаем на практике. При этом, как видно из рисунка 3.53, переход к сильно измельченному зеренному ландшафту происходит именно в том концентрационном диапазоне, где, по нашему мнению, формируются фазы с отличной от Т- симметрией.

Весьма вероятно, что их область существования простирается ниже комнатной температуры (что требует дополнительных рентгенографических исследований), аналогично тому, как это имеет место в известной бинарной PZT ($Pb(Zr,Ti)O_3$)- системе в морфотропной (ромбоэдрически- тетрагональной) области, в которой появляется моноклинная фаза [271]. Появление при $x = 0.10$ в зеренной структуре кристаллитов, значительно больших по размеру, чем основная масса зерен, может быть следствием появления при синтезе и спекании соответствующих керамик жидкой фазы, провоцирующей аномальный рост вторично рекристаллизованных зерен [272]. Источником ее могут выступать [273-275] различные Cd-, Pb- и Nb-содержащие промежуточные среды с низкими температурами плавления.

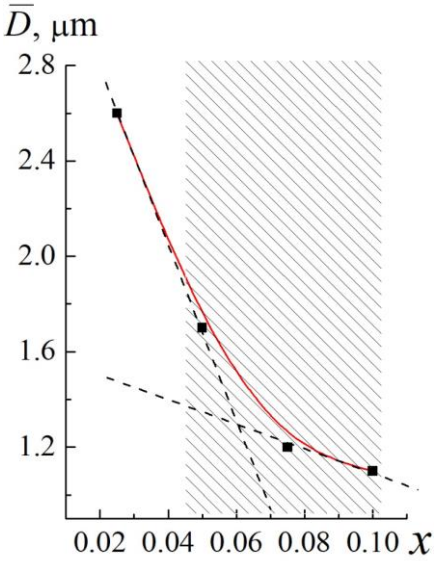


Рисунок 3.53 – Зависимости среднего размера зерен $\overline{D}$ керамик состава (1- x) $PbTi_{0.5}Zr_{0.5}O_3$ – $x/2CdNb_2O_6$ от концентрации $CdNb_2O_6$

На рисунке 3.54 графически представлены результаты исследования диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих свойств ТР состава$(1-x)Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3- x/2CdNb_2O_6$ при T = 300 К и выявлено, в частности, что увеличение содержания $CdNb_2O_6$ до x<0.075, не вызывает каких-либо значительных изменений диэлектрических свойств. Пьезоэлектрические характеристики исследуемых образцов изменяются в среднем на ~60%. Наиболее значительные флуктуации величин испытывают упругие константы, а именно Q_m возрастает в ~2.5 раза, а Y_{11}^E и V_1^E изменяются на ~80%. Видно, что увеличение содержания $CdNb_2O_6$ в системе приводит к немонотонным изменениям всех представленных характеристик, наиболее заметным в концентрационном поле (выделено на рисунке 3.54 штриховкой) где, на наш взгляд, появляются кластеры с отличной от Т- симметрией.

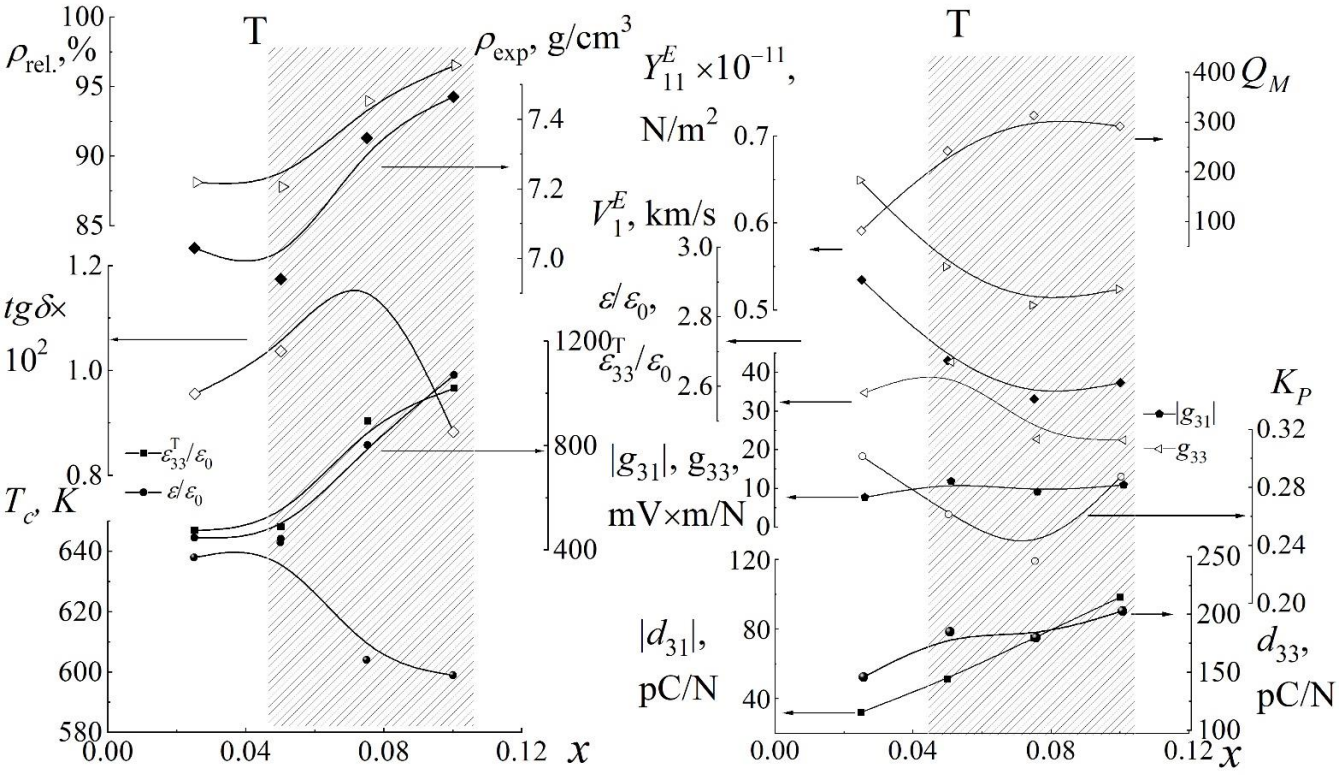


Рисунок 3.54 – Зависимости диэлектрических, пьезоэлектрические и упругих характеристик ТР состава $(1-x)Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3- x/2CdNb_2O_6$ от содержания $CdNb_2O_6$ в системе при T=300 К.

Установлено, что зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ (рисунки 3.55 - 3.58, *а*) имеют λ- образный вид с четкими максимумами, не размывающимися и не меняющими своего положения при увеличении частоты переменного электрического поля (*f*).

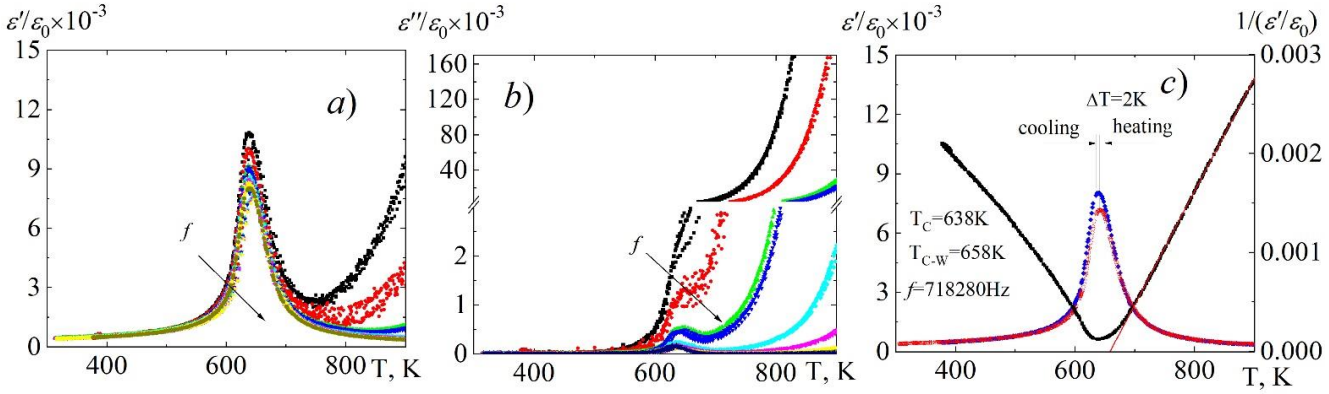


Рисунок 3.55 – Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon''/\varepsilon_0$, $(\varepsilon'/\varepsilon_0)^{-1}(T)$ при $f \sim$ (26... 900) МГц керамики ТР (1-x)Pb($Ti_{0.5}Zr_{0.5}$)O_3- x/2$CdNb_2O_6$ с x=0.025, в интервале T=(300...900)K.

Представленные зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0|_f$ (*а*), $\varepsilon''/\varepsilon_0$ (б) (f=25... 2•10^6 Гц), $\varepsilon'/\varepsilon_0$ (в режиме нагрев/охлаждение), $(\varepsilon'/\varepsilon_0)^{-1}$ (f=840512 Гц) (Т) (*в*) исследуемых керамик, в интервале температур T= 300...800 К характеризуются отсутствием дисперсии $\varepsilon'/\varepsilon_0$ слева от температуры Кюри (T_C), появлением её в момент ФП и справа от T_C. Выше её выявлен стремительный рост $\varepsilon'/\varepsilon_0$, начиная с температур тем более низких, чем ниже *f*. Кривые $\varepsilon''/\varepsilon_0$ (T) на тех же рисунках характеризуются наличием платообразного участка, предваряющего ФП в ПЭ фазу, на котором $\varepsilon''/\varepsilon_0$ либо слабо возрастает, либо остается постоянной, сменяясь резким ростом вблизи T_C. Все вышесказанное характерно для классических сегнетоэлектриков.

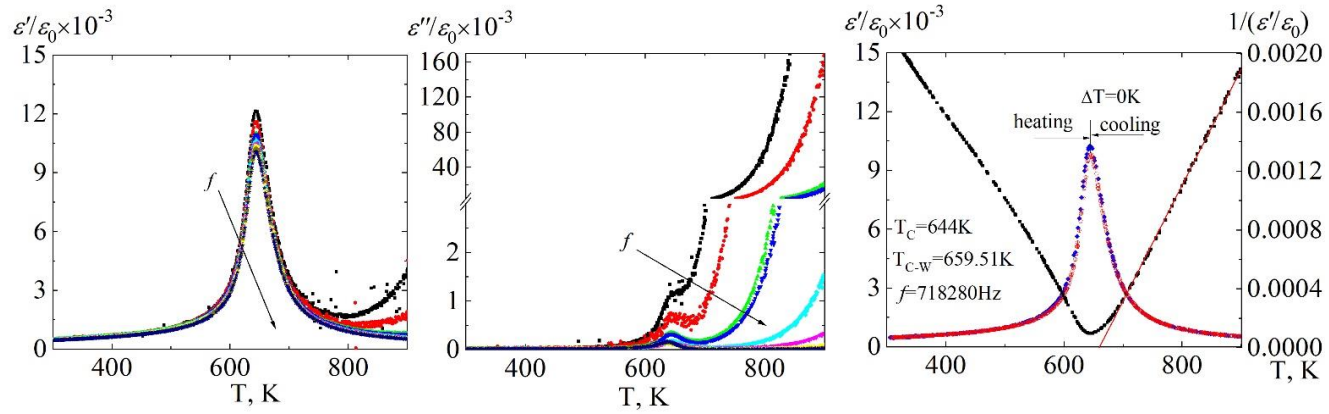


Рисунок 3.56 – Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon''/\varepsilon_0$, $(\varepsilon'/\varepsilon_0)^{-1}(T)$ при $f \sim$ 26... 900 кГц керамики ТР (1-x)Pb($Ti_{0.5}Zr_{0.5}$)O_3- x/2$CdNb_2O_6$ с x=0.05, в интервале T= 300...900 К.

Исследования зависимостей $(\varepsilon'/\varepsilon_0)^{-1}$ от температуры (рисунок 3.55, с) показали, что анализируемые объекты в ПЭ фазе подчиняются эмпирическому закону Кюри-Вейсса, $\varepsilon'/\varepsilon_0{}^{-1}=C/(T- T_{C\text{-}W})$, где C– константа Кюри - Вейсса, $T_{C\text{-}W}$ – температура Кюри - Вейсса. Рост

дисперсии $\varepsilon'/\varepsilon_0$ в ПЭ фазе на фоне резкого увеличения $\varepsilon''/\varepsilon_0$ может быть связан с увеличением электропроводности материала, в частности, - за счет высвобождения связанных зарядов, участвующих в экранировке спонтанной поляризации в СЭ фазе, а также из-за появления вакансий при окислительно-восстановительных процессах ионов переменной валентности (Ti или Nb).

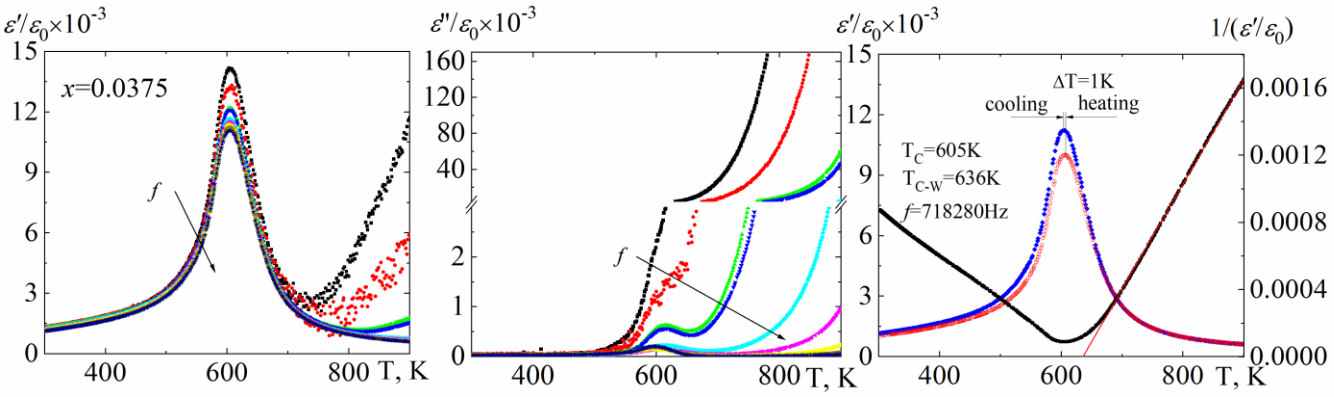


Рисунок 3.57 – Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon''/\varepsilon_0$, $(\varepsilon'/\varepsilon_0)^{-1}(T)$ при $f \sim$ (26... 900) кГц керамики ТР $(1\text{-}x)Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3\text{-}\ x/2CdNb_2O_6$ с x=0.075, в интервале T = 300...900 К.

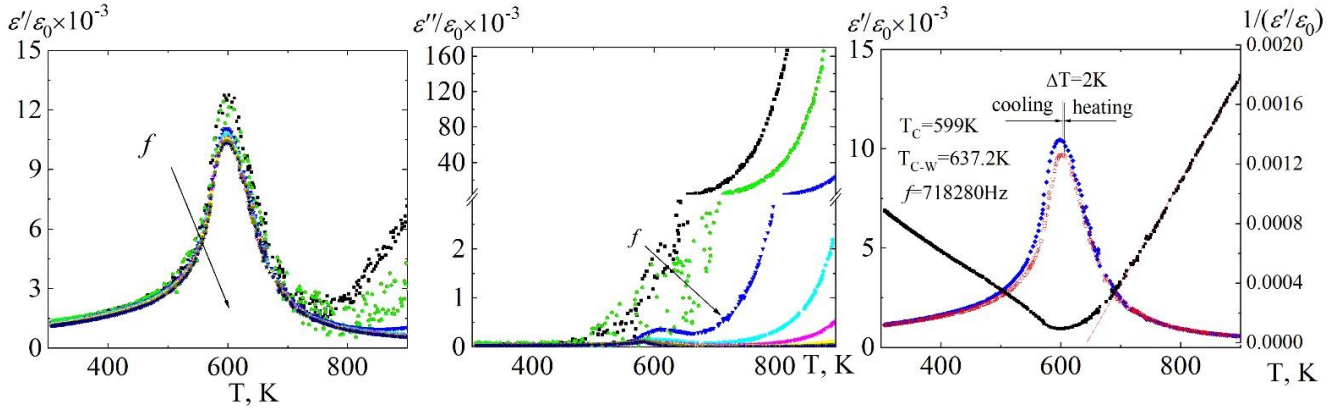


Рисунок 3.58 – Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon''/\varepsilon_0$, $(\varepsilon'/\varepsilon_0)^{-1}(T)$ при f = 26...900 Гц керамики ТР $(1\text{-}x)Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3\text{-}\ x/2CdNb_2O_6$ с x=0.10, в интервале T= 300...900 К.

На рисунке 3.59 представлены зависимости диэлектрических, пьезоэлектрчиеских, упругих и теплофизических характеристик от температуры ТР $(1\text{-}x)Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3\text{-}\ xCdNb_2O_6$ с различным содержанием $CdNb_2O_6$ при T= (300...740) К. Для всех исследованных ТР свойственно наличие трех участков, характеризующихся различной скоростью изменения пьезоэлектрических характеристик в различных интервалах температур: T = 300...480, T = (480...580) К и T = (580...660) К, в зависимости от x. Первый отличается формированием экстремума исследуемых зависимостей, второму при $x < 0.10$ свойственно увеличение скорости изменения исследуемых характеристик, а ТР с $x = 0.10$ характеризуются формированием двух экстремумов исследованных пьезоэлектрических характеристик. В третьей области выявлено аномально резкое изменение

параметров по мере приближения к точке Кюри при всех концентрациях $CdNb_2O_6$. Упругие свойства демонстрируют схожий характер поведения, однако описанные выше особенности проявляются не так ярко. Исключением является зависимость $Q_M(T)$. Необходимо также выделить ТР с x=0.05, в котором указанная зависимость $Q_M(T)$ изменяется в довольно широком диапазоне значений.

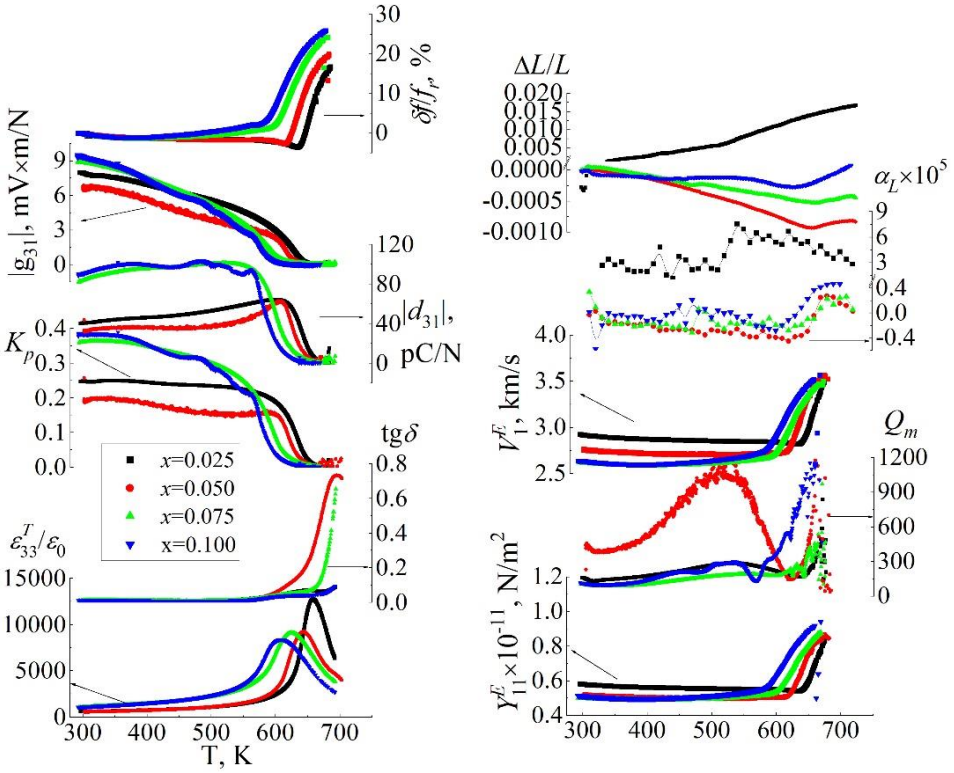


Рисунок 3.59 – Зависимости диэлектрических, пьезоэлектрических, упругих и теплофизических характеристик от температуры ТР (1-x)$Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$- $xCdNb_2O_6$ с различным содержанием $CdNb_2O_6$ при T= (300…740) К.

Исследование теплофизических свойств выявило ряд особенностей. Так, формирование экстремумов зависимостей $\Delta L/L(T)$ и α (T) коррелируют с проявлением подобных аномалий электрофизических характеристик. В ТР с x=0.025 $\Delta L/L$ увеличивается по мере роста температуры. При x > 0.025 $\Delta L/L$ снижается вплоть до температуры перехода в ПЭ фазу, дальнейшее увеличение Т сопровождается ростом данной характеристики. Необходимо также отметить, что увеличение содержания $CdNb_2O_6$ вызывает снижение скорости изменения $\Delta L/L$ при увеличении температуры.

Формирование экстремумов на исследованных зависимостях пьезоэлектрических характеристик от температуры (рисунок 3.59) свидетельствует о наличии структурных неустойчивостей, которые присутствуют в базовом ТР состава $PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ [А18]. Скачкообразное изменение характеристик в окрестности T_C, скорее всего, связано с процессами

деполяризации объектов за счет перехода в неполярную кубическую фазу, а сохранение слабого пьезоотклика в узком температурном интервале после указанного перехода, вероятно, обусловлено наличием полярных областей, обладающих пьезооткликом подобно такому же, как в сегнетоэлектриках- релаксорах.

Реализация положительного коэффициента теплового расширения в исследованных ТР с x=0.025 традиционна и связана с увеличением объема элементарной ячейки при возрастании температуры. Однако, проявление отрицательного коэффициента теплового расширения (ОТР) в ТР с $x > 0.025$ весьма необычно. Данное явление обсуждалось во множестве публикаций и на этот счет существует несколько точек зрения, связанных с ФП, поперечными фононными колебаниями, жесткими единичными модами, специфичной морфологией образцов [276, 277] и пр.. На наш взгляд, в данном случае решающим является возникновение кристалохимического беспорядка в ТР за счет возникновения Т- фаз с близкими по параметрам элементарными ячейками, что может приводить к уменьшению объема ячейки при малых концентрациях ниобата кадмия и формированию некоего композитного состояния. Указанное может уменьшать длину связей *B*-O и *A*-O при ФП С→Т, и, как следствие, уменьшать объем элементарной ячейки [278]. Снижение отрицательного теплового расширения по мере увеличения содержания $CdNb_2O_6$ может быть обусловлено возможностью размещения катионов Cd и Nb по нерегулярным позициям $CdNb_2O_6$, и, как следствие, возникновением более сильного беспорядка, снижающего вклад коротких связей в результирующий объем. Однако, для подтверждения высказанных предположений требуется проведение дополнительных исследований.

Термоиндуцированное старение керамик изучалось по данным диэлектрической спектроскопии с учетом установившихся представлений о факторах, ответственных за размытие ФП. Для описания степени размытия сегнетоэлектрического ФП мы использовали эмпирическое соотношение [279], которое наиболее точно описывает температурную зависимость диэлектрической постоянной при $T > T_m$: $\frac{\varepsilon_A}{\varepsilon} = 1 + \frac{(T-T_A)^2}{2\delta_A^2}$, где ε_A и T_A- некоторые виртуальные значения максимальной диэлектрической постоянной и соответствующей температуры, δ_A- мера степени размытия пика диэлектрической проницаемости. Расчет этих параметров проводился с использованием нелинейной аппроксимации кривых $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ с помощью подключаемой библиотеки алгоритмов ALGLIB. Подробное описание методики приведено в [280]. Рисунки 3.60 - 3.63 демонстрируют изменение параметров T_C, T_A, ε_A, и δ_A при увеличении числа циклов (N) прохождения через точку Кюри, вычисленных из зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$, измеренных на частоте 933 kHz, для ТР с различными концентрациями $CdNb_2O_6$.

Анализ полученных данных подтверждает предложенную ранее классификацию и позволяет разделить изученные объекты на две группы. В первую попадает образец с x = 0.025, в

котором указанные параметры сохраняют стабильность вплоть до 30 циклов, при этом температуры T_C и T_A монотонно растут, δ_A – монотонно уменьшается, а ε_A остается практически неизменным.

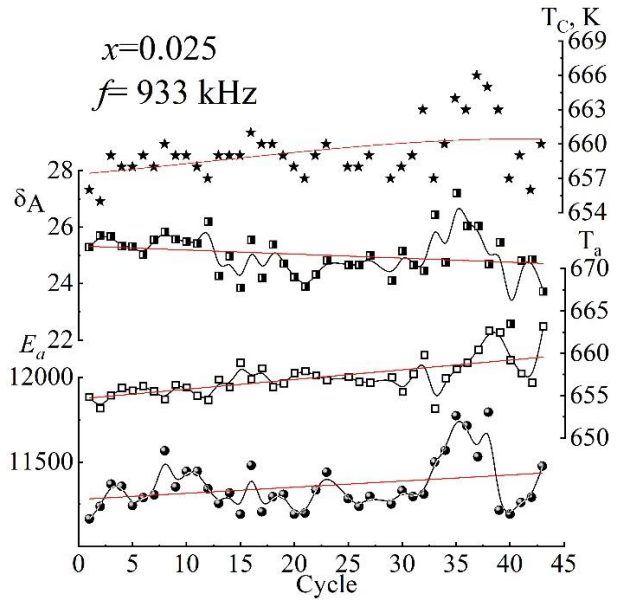


Рисунок 3.60 – Зависимости температуры Кюри (T_C) и параметров эмпирического закона для керамики ТР (1-x)Pb($Ti_{0.5}Zr_{0.5}$)O_3-x/2$CdNb_2O_6$ с x=0.025 от количества циклов.

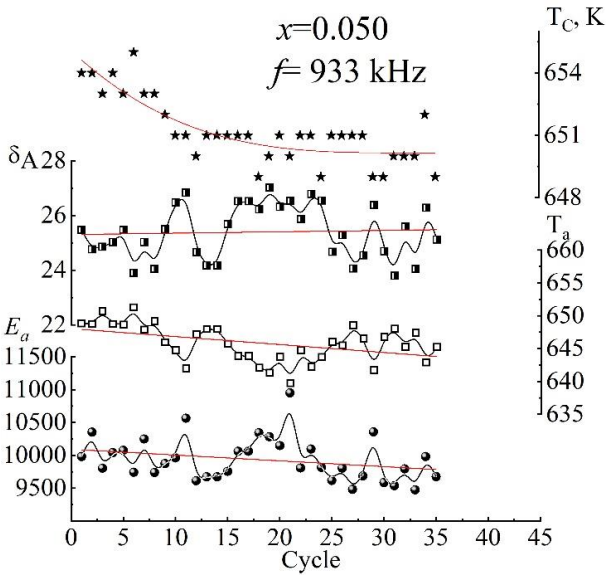


Рисунок 3.61 – Зависимости температуры Кюри (T_C) и параметров эмпирического закона для керамики ТР (1-x)Pb($Ti_{0.5}Zr_{0.5}$)O_3-x/2$CdNb_2O_6$ с x=0.050 от количества циклов.

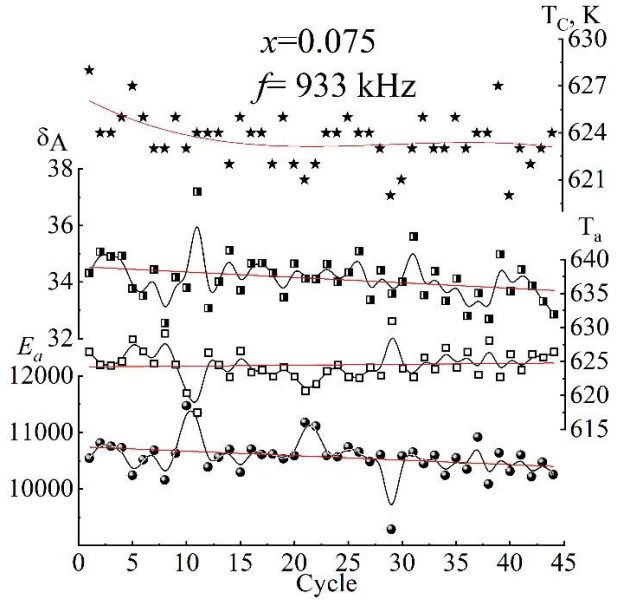


Рисунок 3.62 – Зависимости температуры Кюри (T_C)(а) и параметров эмпирического закона для керамики ТР (1-x)Pb($Ti_{0.5}Zr_{0.5}$)O_3-x/2$CdNb_2O_6$ с x=0.075 от количества циклов.

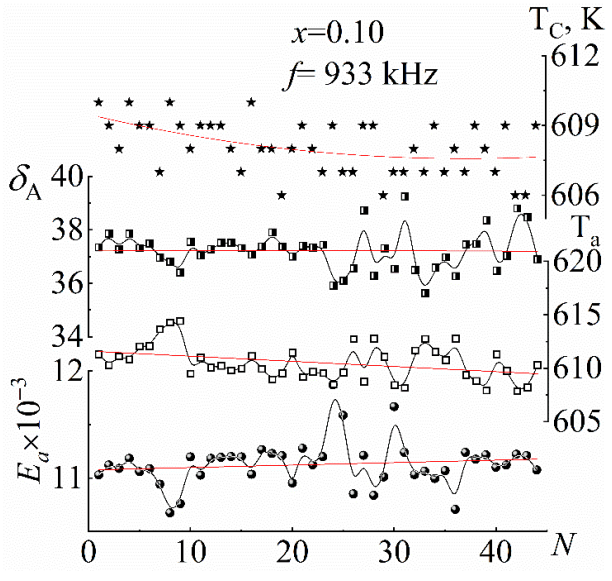


Рисунок 3.63 – Зависимости температуры Кюри (T_C)(а) и параметров эмпирического закона для керамики ТР (1-x)Pb($Ti_{0.5}Zr_{0.5}$)O_3-x/2 $CdNb_2O_6$ с x=0.100 от количества циклов.

Во вторую группу входят ТР с $x > 0.025$, для которых характерно уменьшение T_C в течение первых 10…15 циклов с её последующей стабилизацией. Рассчитанные параметры, в том числе, параметр размытия, δ_A, в этой же области испытывают аномалии в виде резких скачков с формированием локальных экстремумов. Можно предположить, что в данной области происходит упорядочение дефектов и/или упомянутых выше низкосимметричных кластеров. В целом, рассматриваемые параметры данной группы ТР испытывают довольно сильный разброс значений, что, безусловно, является следствием усложнения фазового наполнения данных объектов по мере введения в систему $CdNb_2O_6$, в связи с чем однозначно установить тенденцию их изменения в процессе термоциклирования становится затруднительно. Отметим лишь, что наименьший разброс параметров в этой группе характерен для ТР с $x = 0.050$, что, по-видимому, связано с присутствием здесь жидкой фазы, провоцирующей стабилизирующий эффект.

Таким образом, на основе представленных выше результатов может быть сформулировано ***четвертое*** **научное положение, выносимое на защиту: в тройной системе (1-x)Pb(Ti0.5Zr0.5)O3 - x/2CdNb2O6 с x = 0.025 … 0.10 термоциклирование керамических образцов до некоторого критического количества циклов, N, равного 30 в твердых растворах с x=0.025 и N, равного 10…15 в твердых растворах с x= 0.05…0.10, приводит к монотонному снижению температуры максимума диэлектрической проницаемости и размытию фазового перехода, а при последующем увеличении количества циклов диэлектрические свойства в интервале температур 500…750K не изменяются.**

4 Четырех-, пяти-, шестикомпонентные системы твердых растворов

С одной стороны, стремление к универсальности наукоемкой продукции приводит к необходимости совмещения в одной химической композиции нескольких разнородных опций, с другой, – эта комбинаторика может стать препятствием на пути создания многих современных систем. При этом требование применения в них новой элементной базы наталкивается на исчерпанность уже имеющихся известных композиций, что мотивирует исследователей на поиск материалов среди более сложных основ. Прежде всего, многокомпонентных систем (МС), сочетающих разные макросвойства и обладающих другими достоинствами, ранее не реализуемыми.

В сегнетоэлектрическом материаловедении качественный скачок в создании практически востребованных композиций на основе МС относится к началу 70-х годов прошлого века, когда в России (НИИ физики Ростовского госуниверситета) сконструированы первые четырех- и пятикомпонентные системы на основе PZT, отвечающие формуле PZT-$\sum_{n}$ Pb$B'_{1-\alpha_1}B''_{\alpha_2}$)O$_3$ (n = 2, 3), где B'- пяти- и шестивалентные катионы; B''- одно, - двух – и трехвалентные катионы; α-1/2; 1/3; 1/4 – в зависимости от валентностей B' и B''. На сегнетопьезокерамические материалы многих из указанных систем было получено свыше 200 авторских свидетельств и патентов [148].

Следует заметить, что усложнение состава материалов за счет введения новых компонент обеспечивает расширение спектра их свойств, и, как следствие, функций устройств, разрабатываемых на их основе. Это, а также большая технологичность таких композиций [148] делает их незаменимыми при конструировании электронной аппаратуры. Именно к ним в последнее время приковано внимание исследователей, в том числе, и нас, в связи с возможностью формирования новой совокупности параметров, сочетающей разнородную функциональность макроотклико в базовых композиций [А41, А43, 148].

Среди прочих перспективны МС на базе промышленно освоенных PZT- ТР и ниобатов щелочных металлов (НЩМ), для которых характерны, соответственно, либо высокие диэлектрические проницаемости и пьезокоэффициенты (Pb-содержащие композиции), либо низкие диэлектрические проницаемости и высокие скорости звука на фоне более чем в два раза меньшего удельного веса (бессвинцовые керамики), что обеспечивает применимость первых в низкочастотных устройствах, вторых- в СВЧ- технике, а также в устройствах, где весовые характеристики являются решающими. Сочетание этих базовых основ может обеспечить их применимость в комбинированных аппаратурных комплексах, работающих в достаточно широких эксплуатационных частотных диапазонах. Настоящий фрагмент работы является

продолжением и развитием предпринятых нами в [281] комплексных исследованиях четырехкомпонентных систем на основе бинарных ТР состава PZT; (Na, Li)NbO_3; KNN ((Na, K)NbO_3).

В общем случае при исследовании МС основная задача сводится к поиску морфотропной области (МО) (области концентрационного симметрийного фазового перехода), в окрестности которой свойства ТР экстремальны [178]. Метод поиска МО заключается в предварительной аппроксимации ее граничных поверхностей плоскостями, дальнейшем уточнении формы и протяженности, выявлении зон оптимальных сочетаний параметров [178]. При этом аппроксимация тем достовернее отражает положение МО в МС, чем информативнее сведения о составляющих МС исходных более простых системах. Учитывая отсутствие во многих из них таких данных и, как следствие, неопределенность локализации МО в указанных МС на основе PZT и НЩМ, нами в обоих случаях были предварительно исследованы ТР только одного луча, соединяющего в тетраэдрах составов ТР с экстремальными свойствами - $(Na_{0.875}Li_{0.125})NbO_3$, $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$, $Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ [A17, 148, 178]. Такой путь исследования МС в данном случае представляется наиболее разумным из-за возможности характеризации системы минимальным количеством экспериментов. Но при этом необходимо учесть следующее.

Основной проблемой при изготовлении многокомпонентной сегнетокерамики, в состав которой входят свинец и ниобий, является образование уже на стадиях первого синтеза, кроме основной перовскитовой фазы, примесной со структурой типа пирохлора, $Pb_2Nb_2O_7$ [282], количество которой может увеличиваться при последующих термообработках, в том числе, в процессе спекания при температурах, обеспечивающих высокую плотность образцов. Одной из причин этого может выступать несоответствие размеров входящих в состав ТР катионов условиям изоморфизма: разность ионных радиусов (ΔR) не должна превышать 15 % относительно меньшей величины и разность электроотрицательностей (ΔЭО) должна быть не более 0.4 по Полингу [283]. При нарушении этих условий возможна только ограниченная растворимость или даже микроизоморфизм, как, например, в системе $(Na_{1-x}Li_x)NbO_3$, в которой Li растворяется только до x = 0.14 даже при использовании горячего прессования (ΔR(Na→Li)~44 %, ΔЭО(Na→Li)=0.09). В системе $(Na_{1-x}K_x)NbO_3$ эти величины, соответственно, равны ~36% и 0.11, а в PZT- ТР: 28 % и 0.14. В последнем случае это превосходит даже более “мягкую” пороговую величину, рассчитанную в [281]. В названных четырехкомпонентных системах указанные показатели таковы: $(Na_{0.875}Li_{0.125})$→Pb: ~33 %; 1.4; $(Na_{0.5}K_{0.5})$ →Pb: ~9 %; 1.46; $(Ti_{0.5}Zr_{0.5})$ →Nb: ~9 %; 0.13. Полной растворимости компонентов в этих квазибинарных разрезах МС нам удалось достичь только путем правильного выбора условий приготовления керамик, в том числе, за счет применения при спекании извне приложенного давления, использования механоактивирующих процедур и других технологических приемов, обеспечивающих беспримесность образцов.

Задачей данного фрагмента работы, как сказано выше, явилось установление корреляционных связей состав (и степень его однородности)- фазовые диаграммы равновесий-зеренный ландшафт- электрофизические отклики сегнетокерамических систем, крайние компоненты которых принципиально различаются по свойствам. При этом, в отличие от ранее предпринятых “панорамных” экспериментов [281], в настоящем исследовании расширено количество анализируемых образцов как за счет сужения концентрационного “шага” (Δx=0.025...0.05), так и за счет увеличения их количества в каждой партии, что на фоне скрупулёзной поэтапной оптимизации условий приготовления объектов, обеспечивает большую надежность и достоверность получаемых результатов.

4.1 Твердые растворы системы с n=4 вида $(1-x)(Na_{0.875}Li_{0.125})NbO_3–xPb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$

Рассмотрим четырехкомпонентную систему ТР $(1-x)(Na_{0.875}Li_{0.125})NbO_3–x\ Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ [А32, А34, А45] с целью установления общего характера изменения электрических свойств при переходе от ТР, являющихся основой одной группы материалов (ниобаты щелочных металлов), к ТР – основе другой группы материалов (с участием $Pb(Ti, Zr)O_3$ (PZT) системы) [58], и на базе этого формирования новой совокупности параметров, сочетающей достоинства обеих групп сегнетопьезокерамики.

Относительные плотности всех образцов системы составляют ~ 98 %, что предельно для ГП - объектов [284] и свидетельствует об их высоком качестве, надежности и достоверности нижеприведенных экспериментальных результатов.

Анализ полученных рентгенографических данных позволил установить образование непрерывного ряда ТР, кристаллизующихся при $0.00<x<0.05$ в Rh- модификации, при $0.05\leq x\leq 0.10$ – со смесью Rh- и R- фаз (МО), при $0.10<x<0.25$ – в R-модификации, при $0.70<x\leq 1.00$ – с тетрагонально (T) искаженной перовскитной ячейкой, параметры которой изменяются немонотонно, испытывая аномалии при x= 0.80…0.90. Малые величины деформаций ячейки ТР с $0.25<x\leq 0.70$ не позволили четко определить тип симметрии в этой области (обозначена псевдокубической, Psc) и установить положение второго морфотропного перехода в Т-фазу. Предположительно здесь образуется серия ромбических фаз с близкими структурными параметрами.

Рассмотрение связей состав–структура–свойства в ниобатных системах показывает, что по разнообразию сочетаний параметров они значительно уступают системам на основе PZT [3]. Этому способствуют, в частности, меньшее различие спонтанной деформации в различных фазах, изменение в одном направлении диэлектрической проницаемости в процессе поляризации керамики и структурные особенности систем на основе ниобата натрия [178, 285].

На концентрационных зависимостях параметров ТР исследованной системы видно, что при x<0.70 выполняется соотношение $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0 < \varepsilon/\varepsilon_0$ (см. рисунок 4.1, *а*), что свидетельствует о том, что основной вклад в поляризацию ТР вносят переориентации доменов, отличны от 180-градусных, при 0.70 < x < 0.875 поляризация обусловлена преимущественно 180-градусной переориентацией доменов ($\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0 > \varepsilon/\varepsilon_0$), а при x > 0.875 оба механизма поляризации, по-видимому, равновероятны ($\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0 \approx \varepsilon/\varepsilon_0$). Концентрационные зависимости параметра $\Delta\varepsilon/\varepsilon_0$ (см. рисунок 4.1, *а*) подобны изменениям степени доменных переориентаций η, отличных от 180-градусных, совершенных в процессе поляризации керамики, и аналогичны наблюдаемым и в других системах на основе ниобата натрия [178, 285-287] и системы PZT [4].

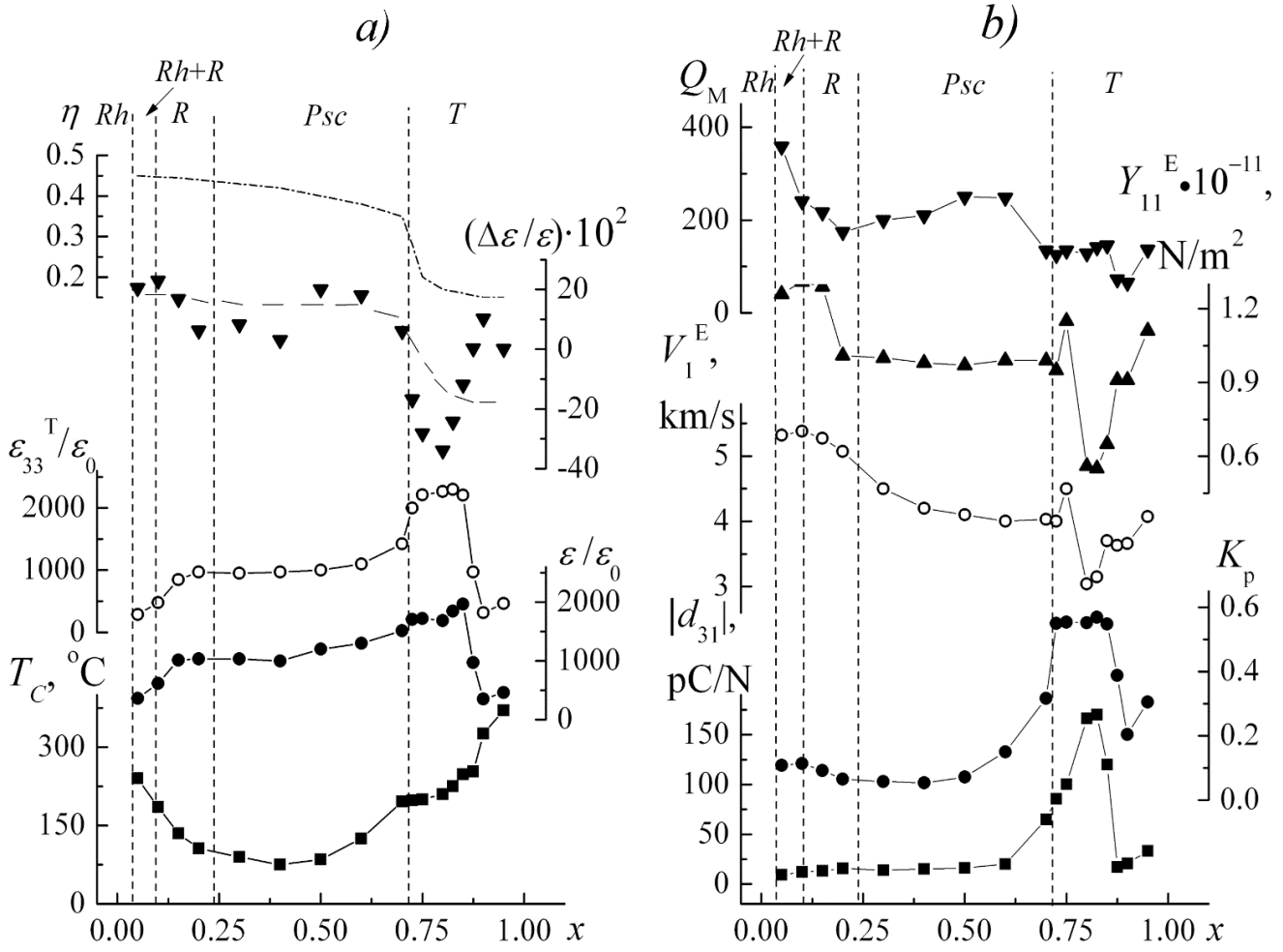


Рисунок 4.1 – Концентрационные зависимости параметров ТР системы (1-x)($Na_{0.875}Li_{0.125}$)NbO_3–x $Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ (штриховыми линиями выделены границы фаз): *а*) – T_C, $\varepsilon/\varepsilon_0$, $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$, $\Delta\varepsilon/\varepsilon$, η; *b*) – $|d_{31}|$, K_p, V_1^{E}, Y_{11}^{E} и Q_M.

Такая корреляция между $\Delta\varepsilon/\varepsilon_0$ и η обусловлена, прежде всего, различием вклада диэлектрической анизотропии в диэлектрическую проницаемость ТР в разных фазах. В системах на основе ниобата натрия снятие эффекта “зажатия” вследствие 180-градусных доменных

переориентаций значительно слабее влияет на диэлектрическую проницаемость, чем в системах на основе PZT, в которых $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ в фазе T заметно превышает $\varepsilon/\varepsilon_0$ [3]. Это можно объяснить более низкими значениями пьезомодулей в ниобатных системах, от величины которых зависит величина “зажатия”. Большая величина η в R- и Rh- фазах, по сравнению с фазой *T*, также может быть обусловлена меньшими значениями спонтанной деформации ($\delta_R < \delta_T$, $\delta_{Rh} < \delta_T$ [178]). Однако, отличия δ_{Rh} и от δ_T менее выражены, чем в системах на основе PZT. Кроме того, большое число *N* возможных полярных направлений в фазах R и Rh ($N_R = 12$, $N_{Rh} = 8$), по сравнению с $N_T = 6$ в T фазе также приводит к увеличению η. Соотношение между структурными параметрами δ и η определяет и характер изменения электрофизических параметров, в частности, параметра Q_M (см. рисунок 4.1, *б*), который зависит от состояния доменной структуры: числа и подвижности доменных границ, связанных, соответственно, с η и δ. Значения Q_M в *T* фазе ниже подобных значений в фазах R, Rh- и Psc, что связано, по-видимому, помимо наличия различий доменной структуры, с повышенной дефектностью ТР вблизи составов PZT за счет гетеровалентных замещений пар ионов в обеих катионных подрешетках.

Меньшие по сравнению с $\varepsilon/\varepsilon_0$ значения $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ в *R*- и *Rh*-областях обусловлены бóльшим вкладом при поляризации доменных поворотов, отличных от 180-градусных, причем наибольшая разница в значениях диэлектрической проницаемости до и после поляризации $\Delta\varepsilon/\varepsilon_0$ характерна для *R*-области, что, по аналогии с системой $NaNbO_3$ – $PbTiO_3$ [287], может быть связано с монодоменизацией соответствующих ТР при их поляризации. В отличие от ромбических тетрагональным ТР присущи значительно меньшие величины $\Delta\varepsilon/\varepsilon_0$, близкие к нулю и даже отрицательные, что вызвано как изменением характера доменных переориентаций в разных симметрийных полях, так и небольшими отличиями в характере их двойникования до и после поляризации.

Твердым растворам исследованной системы с малыми *x* присуще сочетание параметров, характерное для ниобатных материалов: относительно низкие значения $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ с достаточно высокими V_1^E, что позволяет применять их в качестве основы материалов СВЧ-устройств. Составы с $0.70 < x < 0.85$, обладающие высокими значениями $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ = 2000...2300, K_p = 0.550...0.569 и $|d_{31}|$ = 85.6...170.0 пКл/Н, могут эффективно использоваться в низкочастотных электромеханических преобразователях.

Следует заметить, что в отличие от систем на основе PZT, в которых материалы для различных областей применения могут быть получены в пределах одной системы путем изменения концентрации компонентов из-за резкого различия в характеристиках структуры [4], выбор материалов внутри отдельной ниобатной системы весьма ограничен, что частично связано и с низкими значениями K_p вне его максимума (см. рисунок 4.1). Варьирование свойств в этом случае осуществляется, в основном, за счет перехода от одной системы к другой, то есть путем

замены или введения новых компонентов. Изучение представленной МС на основе соединений с принципиально отличающимися макроотликами позволяет получать материалы с разной совокупностью параметров в одной системе, и использовать их в комбинированных аппаратурных комплексах, работающих в достаточно широком эксплуатационном частотном диапазоне.

Таким образом, установлено, что в интервале $0.0 \leq x \leq 1.0$ в системе образуется непрерывный ряд ТР, кристаллизующихся в R-, Rh- и T- фазах. В интервале $0.25<x<0.70$ тип симметрии ТР четко не выявлен из-за малой величины деформации ячейки. По-видимому, в этом случае образуется серия ромбических фаз с близкими структурными параметрами, эта область определена как Psc. Показано, что в формировании макросвойств ТР, принадлежащих различным областям ФД системы, важную роль играют соотношения между степенью доменных переориентаций, совершенных в процессе поляризации керамики, и спонтанной деформацией перовскитной ячейки. Получены ТР, по сочетанию параметров перспективные для разработки на их основе материалов, которые могут быть использованы в СВЧ-устройствах и в НЧ-преобразователях.

4.2 Реальная диаграмма состояний, микроструктура, электрофизические свойства, реверсивная нелинейность и фазопереходная усталость твердых растворов системы с n=4 вида $(1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3 - xPb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$

ТР состава $(1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3 - xPb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ [А10, А11, А28, А38] с $\Delta x=0.2$ изготавливались четырьмя способами. В первом случае образцы получали из $NaHCO_3$ (хч), $KHCO_3$ (чда), Nb_2O_5 (ч), PbO (ч), TiO_2 (осч), ZrO_2 (ч) методом двухстадийного твердофазного синтеза с последующим спеканием по обычной керамической технологии.

РФА показал, что уже после первого синтеза все образцы имеют структуру типа перовскита, но содержат примеси пирохлора. В таблице 4.1 приведены результаты РФА пробников при всех температурах синтеза ТР и состава при выбранной температуре. Изотермическая выдержка на всех стадиях синтеза составляла 4 часа. Наилучший результат (таблица 4.1) получен при следующих условиях синтеза: T_1 = 1173...1223 К, τ_1 = 4 часов, T_2 = 1248...1273 К, τ_2 = 4 час., в зависимости от состава.

В таблице 4.2 приведены относительные плотности керамических пробников при всех температурах спекания. Из таблицы видно, что получить высокоплотную керамику без использования дополнительной обработки синтезированного материала не удалось. На примере одного из образцов состава $Na_{0.1}K_{0.1}Pb_{0.8}Nb_{0.2}Ti_{0.4}Zr_{0.4}O_3$ было показано, что применение механической активации порошков, прошедших 2 стадии синтеза, в шаровой планетарной

мельнице в течение 15 минут (высокоэнергетический помол в барабанах АГО-2, частота - 1800 об/мин) позволило повысить $\rho_{отн.}$ керамики до 94%.

Таблица 4.1 – Результаты РФА, $I_{отн.}$, ТР (1-x)$(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ – x$Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$, при всех температурах синтеза

	Пробники				Составы	
Первый синтез	T_1= 1073 К	T_1= 1173 К	T_1=1198 К	T_1=1223 К	T_1=1173 К	T_1=1223 К
	Относительные интенсивности линий примесных соединений					
$(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$	-	9	-	9	-	3
$Na_{0.4}K_{0.4}Pb_{0.2}Nb_{0.8}Ti_{0.1}Zr_{0.1}O_3$	12	8	-	-	8	-
$Na_{0.3}K_{0.3}Pb_{0.4}Nb_{0.6}Ti_{0.2}Zr_{0.2}O_3$	0	< 1	-	-	7	-
$Na_{0.2}K_{0.2}Pb_{0.6}Nb_{0.4}Ti_{0.3}Zr_{0.3}O_3$	7	10	-	-	< 1	-
$Na_{0.1}K_{0.1}Pb_{0.8}Nb_{0.2}Ti_{0.4}Zr_{0.4}O_3$	30	13	9	0*	-	< 1*
$Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$	-	0	-	0	-	3
Второй синтез	T_2=1248 К		T_2=1273 К		T_2=1248 К	T_2=1273 К
	Относительные интенсивности линий примесных соединений					
$(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$	-		< 1		-	< 1
$Na_{0.4}K_{0.4}Pb_{0.2}Nb_{0.8}Ti_{0.1}Zr_{0.1}O_3$	5		< 1		-	0
$Na_{0.3}K_{0.3}Pb_{0.4}Nb_{0.6}Ti_{0.2}Zr_{0.2}O_3$	7		5		-	0
$Na_{0.2}K_{0.2}Pb_{0.6}Nb_{0.4}Ti_{0.3}Zr_{0.3}O_3$	0		-		< 1	-
$Na_{0.1}K_{0.1}Pb_{0.8}Nb_{0.2}Ti_{0.4}Zr_{0.4}O_3$	0*		-		0*	-
$Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$			0		-	0

Таблица 4.2 – Относительные плотности, % ТР (1-x)$(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ – x$Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ при разных температурах спекания (* – механическая активация)

(1-x)$(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ – x$Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$	Пробники			
$T_{сп.}$ (2 ч.), К	1373	1473	1523	1573
$(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$	69.84	55.21	расплав	-
$Na_{0.4}K_{0.4}Pb_{0.2}Nb_{0.8}Ti_{0.1}Zr_{0.1}O_3$	67.35	81.61	66.22	-
$Na_{0.3}K_{0.3}Pb_{0.4}Nb_{0.6}Ti_{0.2}Zr_{0.2}O_3$	62.13	73.92	70.43	-
$Na_{0.2}K_{0.2}Pb_{0.6}Nb_{0.4}Ti_{0.3}Zr_{0.3}O_3$	62.97	61.02	65.22	-
$Na_{0.1}K_{0.1}Pb_{0.8}Nb_{0.2}Ti_{0.4}Zr_{0.4}O_3$		93.65*	93.78*	87.03*
$Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$	69.29	78.72		

Во втором случае образцы получали из прекурсоров, которыми явились крайние компоненты системы: $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ и $Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$, полученные при T_1=1223 К, τ_1=4 час., T_2= 1273 К, τ_2=4 час. и T_1=1143 К, τ_1=6 час., T_2=1223 К, τ_2=6 час, соответственно. В таблице 4.3 приведены результаты РФА пробников при всех температурах синтеза ТР и состава при

выбранной температуре, изготовленных вторым способом. Изотермическая выдержка на всех стадиях синтеза также составляла 4 часа.

Таблица 4.3 – Результаты РФА, $I_{отн.}$, ТР (1-x)$(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ – $x$$Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ при всех температурах синтеза

$(Ba_{0.95}La_{0.05})_{1-x}Sr_xTiO_3$	Пробники			Составы
Первый синтез	T_1=1173 К			T_1=1173 К
	Относительные интенсивности линий примесных соединений			
$Na_{0.4}K_{0.4}Pb_{0.2}Nb_{0.8}Ti_{0.1}Zr_{0.1}O_3$	0			0
$Na_{0.3}K_{0.3}Pb_{0.4}Nb_{0.6}Ti_{0.2}Zr_{0.2}O_3$	8			9
$Na_{0.2}K_{0.2}Pb_{0.6}Nb_{0.4}Ti_{0.3}Zr_{0.3}O_3$	8			10
$Na_{0.1}K_{0.1}Pb_{0.8}Nb_{0.2}Ti_{0.4}Zr_{0.4}O_3$	8			8
Второй синтез	T_2=1223 К	T_2=1243 К	T_2=1273 К	T_2=1243 К
	Относительные интенсивности линий примесных соединений			
$Na_{0.4}K_{0.4}Pb_{0.2}Nb_{0.8}Ti_{0.1}Zr_{0.1}O_3$	0	0	0	0
$Na_{0.3}K_{0.3}Pb_{0.4}Nb_{0.6}Ti_{0.2}Zr_{0.2}O_3$	12	10	9	8
$Na_{0.2}K_{0.2}Pb_{0.6}Nb_{0.4}Ti_{0.3}Zr_{0.3}O_3$	12	10	15	10
$Na_{0.1}K_{0.1}Pb_{0.8}Nb_{0.2}Ti_{0.4}Zr_{0.4}O_3$	10	10	14	10

В третьем случае порошки, прошедшие две стадии синтеза, подвергали механической активации в шаровой планетарной мельнице в течение 15 минут (высокоэнергетический помол в барабанах АГО-2, частота - 1800 об/мин) с целью уменьшения количества примесных фаз и повышения относительной плотности, $\rho_{отн.}$, керамики.

Значения величин относительных плотностей керамических пробников при всех температурах спекания показали(таблица 4.4), что использование дополнительной механоактивации синтезированного материала привело к значительному снижению температур спекания, но добиться относительной плотности более 86 % не удаётся.

Таблица 4.4 – Относительные плотности, % ТР (1-x)$(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ – $x$$Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ при разных температурах спекания

(1-x)$(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ – x$Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$	Пробники					
$T_{сп.}$ (2 ч.), К	1423	1453	1473	1498	1523	1573
$(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$	68.96		расплав		расплав	расплав
$Na_{0.4}K_{0.4}Pb_{0.2}Nb_{0.8}Ti_{0.1}Zr_{0.1}O_3$	-	-	75.42	76.92	66.98	расплав
$Na_{0.3}K_{0.3}Pb_{0.4}Nb_{0.6}Ti_{0.2}Zr_{0.2}O_3$	-	65.28	65.12	-	73.59	расплав
$Na_{0.2}K_{0.2}Pb_{0.6}Nb_{0.4}Ti_{0.3}Zr_{0.3}O_3$	-	-	62.52	79.91	83.51	расплав

$Na_{0.1}K_{0.1}Pb_{0.8}Nb_{0.2}Ti_{0.4}Zr_{0.4}O_3$	-	-	70.27	83.38	85.14	расплав
$Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$	-	-	81.02	79.81	66.02	расплав

Таблица 4

$(1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ - $xPb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$		$I_{отн.}$, %	Относительные плотности керамики, без механоактивации, %					
№	x		1398 К	1448 К	1458 К	1473 К	1493 К	1523 К
1	0	0	68.51	-	-	расплав	-	-
2	0.2	0	-	56,00	72.6	76.8	70.94	66.60
3	0.4	0	-	-	75.91	75.42	-	70.41
$(1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ - $xPb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$		$I_{отн.}$, %	Относительные плотности керамики, с механоактивацией, %					
№	x		1398 К	1448 К	1458 К	1473 К	1498 К	1523 К
1	0	0	85.37	77,8	-	расплав	-	-
2	0.2	0	-	79.10	77.40	77.90	76.23	расплав
3	0.4	0	-	78,6	85.05	81.90	81.25	77.20

В четвертом случае нами было исследовано влияние полиморфизма Nb_2O_5 на фазообразование и свойства керамики на примере одного из ТР состава с x=0.2. Существенная роль пентаоксида ниобия в формировании свойств ниобатной сегнетокерамики (НСК) обусловлена тем, что он является наиболее термически устойчивым реагентом из участвующих в синтезе НСК, покрываемым продуктами реакции и содержится в шихтах в наибольших количествах. Значительное влияние на свойства получаемых НСК оказывает фазовый состав Nb_2O_5. Промышленно выпускаемый оксид ниобия практически всегда многофазен, что может оказывать существенное влияние на конечные свойства получаемых сегнетоматериалов.

Для проведения исследования мы предварительно сравнили фазовый состав заводского Nb_2O_5 (ООО «Ростехнохим») квалификации (ч) и его же после обжига при температурах 1373К и 1473К с выдержкой 2 ч. Рентгенофазовый анализ показал, что заводской Nb_2O_5 состоит из трех полиморфных модификаций: L-фазы (PDF set 27, card 1003), β-фазы (PDF set 9, card 862) и высокотемпературной $\alpha_{вт}$-фазы (PDF set 16 card 53). После термической обработки при обеих температурах пентаоксид ниобия стал однофазным - $\alpha_{вт}$. С каждым оксидом ниобия: заводским, обожженным при 1373К, обожженным при 1473 К;- были изготовлены ТР изучаемой системы с x=0.2 (обозначим их № 1, № 2 и № 3, соответственно). Все ТР были получены при следующих условиях синтеза: T_1=1173 и T_2= 1223К, $\tau_{1,2}$ = 4часа. В таблице 4.6 приведены результаты РФА синтезированных ТР.

Таблица 4.6 – Результаты РФА синтезированных ТР

№	Синтез	
	T_1=1173 К	T_2=1223 К
	$I_{отн}$, %	
1	8	< 1
2	0	0

3	0	0

Использование при изготовлении НСК термически обработанного пентаоксида ниобия приводит (таблица 4.6) к получению чистого продукта уже на первой стадии синтеза. После синтеза все составы были поделены на две части и спечены двумя способами: по обычной керамической технологии и с использованием механоактивационного помола перед спеканием. Проанализировав данные (см. таблица 4.4), можно сказать, что механоактивация (при использовании термически обработанного Nb_2O_5) не дает увеличения плотности керамик. В таблице 4.7 приведены относительные плотности образцов, полученных с использованием механоактивации и без использования механоактивации, при всех температурах спекания.

Таблица 4.7 – Результаты РФА, $I_{отн.}$, ТР $Na_{0.4}K_{0.4}Pb_{0.2}Nb_{0.8}Ti_{0.1}Zr_{0.1}O_3$.

№	$I_{отн.}$, %	Спекание					
		без механоактивации			с механоактивацией		
		Относительные плотности, %					
		1448 К	1473 К	1498 К	1448 К	1473 К	1498 К
1	0	56.00	76.8	70.94	79.10	77.90	76.23
2	0	53.80	67.00	57.4	73.80	75.7	65.80
3	0	56.00	63.60	60.2	74.5	77.4	65.50

Анализ полученных результатов позволил установить, что использование моооксидов дает лучший результат, чем получение вышеуказанных ТР из прекурсоров. Также выявлено, что высокоплотную керамику твердых растворов четырехкомпонентной системы $(1\text{-}x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3 - xPb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ можно получить, используя механическую активацию порошков, прошедших две стадии синтеза. Установлено влияние полиморфизма Nb_2O_5 на фазообразование и свойства керамики и сделан вывод в пользу использования Nb_2O_5 без предварительной термической обработки. Ниже мы более детально рассмотрим процесс оптимизации.

Крайние компоненты исследуемой системы при одинаковой структуре типа перовскита имеют разную симметрию кристаллической решетки. ТР $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ (NKP0.00) имеет орторомбическую симметрию с моноклинной подъячейкой, параметры которой: $a = c = 4.001$ Å, $b = 3.944$ Å, $\beta = 90.3^o$, $V = 63.15$ Å^3, обозначение фазы- *O*. Симметрия ТР $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ (NKP1.00)- тетрагональная с параметрами ячейки: a = 4.025 Å, c =4 .141 Å, c/a = 1.029, V =67.08 Å^3, обозначение фазы – Т. Синтез ТР данной 4-компонентной системы, как отмечено выше, является неординарной задачей, так как их образованию препятствуют большая разница ионных радиусов (ΔR) и электроотрицательностей (ΔЭО) некоторых взаимозаменяемых ионов. Для иллюстрации на рисунке 4.2 представлены рентгенограммы ТР NKP0.00 (*a*), NKP0.30 (*b*) и NKP0.70 (*c*) после второго синтеза и после спекания при разных температурах.

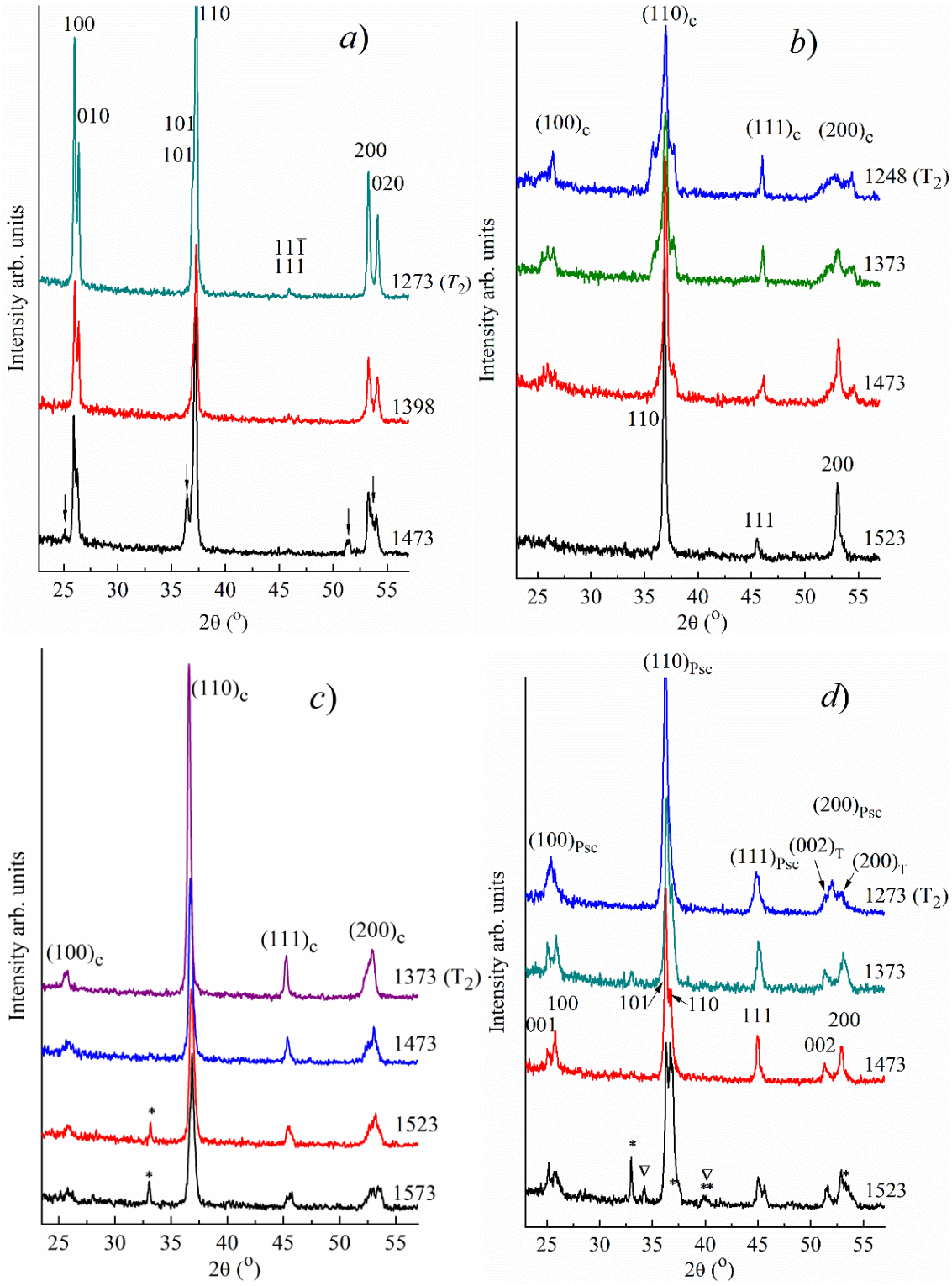


Рисунок 4.2 – Рентгенограммы ТР NKP0.00 (*a*), NKP0.30T (*b*), NKP0.70 (*c*) и NKP1.00 (*d*) после второго синтеза и после спекания при разных температурах, градусы К. Индексы дифракционных пиков относятся к перовскитовым осям. На рисунках c и d звездочкой обозначены пики ZrO_2, треугольником- пики фазы пирохлора.

Видно (рисунок 4.2, *a*), что NKP0.00 после второго синтеза образовался без примесных фаз, хорошо структурирован, имеет ромбическую симметрию с моноклинно искаженной перовскитовой ячейкой. На рентгенограмме при T = 1273 К показаны индексы дифракционных пиков, соответствующие моноклинной ячейке в перовскитовых осях. После спекания при 1398 К дифракционные пики уширились, а между пиками 200 и 020 появился слабый максимум второй фазы, содержание которой увеличилось после спекания при $T_{сп}$ = 1473 К. Дифракционные пики второй фазы (показаны стрелками) индицируются в тетрагональной симметрии. Как известно, ТР $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ переходит из О фазы в Т фазу около 473 К [288]. В [289] показали, что в $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ переход О →Т происходит через морфотропную область (МО), в которой сосуществуют обе эти фазы, ширина МО составляет 38 К (460↔500 К). Авторы [289] также установили, что введение всего 0.5 мол. % $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ в $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ расширяет МО в последнем с 38 К до 90 К и сдвигает границу О→(О+Т) на 30 К в сторону меньших температур. Это говорит о том, что кристаллическая решетка ниобата натрия-калия метастабильна, в ней есть области с различным направлением поляризации, поэтому реализация двухфазного состояния в $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ при комнатной температуре при определенных технологических условиях вполне возможна.

Образование NKP0.30 идет по схеме (рисунок 4.2, *b*), характерной для составов, содержащих $PbTiO_3$, $PbZrO_3$ и ниобий-содержащие компоненты. Сначала образуются ТР на основе титаната свинца, цирконата свинца, затем ТР на основе ниобатов натрия-калия и потом уже ТР стехиометрического состава. В соответствии с этим профиль дифракционного пика $(200)_c$ NKP0.30 после второго синтеза представляет собой суперпозицию пиков последовательно образующихся фаз. В процессе спекания по мере повышения температуры соотношение фаз изменяется и при $T_{сп}$=1523 К NKP0.30 становится практически однофазным. Одиночные дифракционные пики соответствуют кубической симметрии, но асимметрия их профилей может быть следствием концентрации диффузного рассеяния вблизи основного отражения и/или очень малого искажения ячейки, поэтому симметрия NKP0.30 при $T_{сп}$=1523 К обозначена как псевдокубическая. Погасание дифракционного отражения 100 указывает на образование ТР NKP0.30 со статистическим распределением атомов по *A*- и *B*-позициям структуры перовскита. Только в этом случае факторы рассеяния среднестатистических атомов в этих позициях почти сравниваются. При этом кристаллическая решетка становится практически объемноцентрированной, и структурный фактор для плоскостей (100) F_{100} =0. ТР NKP0.70 (рисунок 4.2, c) после второго синтеза и спекания при 1473 К ТР является двухфазным, в нем присутствуют фазы Psc и Т с близкими параметрами ячейки. Определить симметрию Psc фазы невозможно из-за наложения рентгеновских пиков двух фаз. При $T_{сп}$=1523 и 1573 К часть ZrO_2 выпадает в примесь, при этом нарушается стехиометрия NKP0.70 в сторону увеличения

концентрации ниобия, поэтому переход в фазу Т, как ожидалось, не происходит. ТР NKP1.00 (рисунок 4.2, d) после второго синтеза имеет структуру типа перовскита, не содержит примесных соединений и представляет собой смесь двух фаз, одна из которых тетрагональная, а вторая фаза может быть ромбоэдрической или моноклинной. Ввиду неоднородности ТР и неоднозначности определения симметрии второй фазы, она обозначена как псевдокубическая. После спекания при температуре 1373 К NKP1.00 стал более однородным, но следы второй фазы еще сохранились и относительная плотность керамики составляет только 80 %. Наиболее однородный и высокоплотной NKP1.00 образуется при T_{sin}= 1473 К. При T_{sin}= 1523 К он разлагается на серию перовскитовых фаз, ZrO_2 (JCPDS set 3, card 515) и фазу со структурой типа пирохлора $Pb_2Ti_2O_6$ (JCPDS set 26, card 142). Из параметров ячейки и плотности керамических образцов (рисунок 4.2 и таблица 4.8) видно, что после двукратного синтеза окончательное формирование фазового состава и структуры ТР не происходит. Как правило, при отсутствии исходных реагентов и/или промежуточных соединений в синтезированном продукте ТР стехиометрического состава образуются уже после двукратного синтеза, спекание лишь повышает однородность и плотность керамики.

В данной системе формирование структуры стехиометрических ТР продолжается и при спекании, причем повышение $T_{сп}$ изменяет их фазовый состав, параметры ячейки и не всегда приводит к увеличению плотности. На основании анализа рентгенограмм и данных, приведенных в таблице, можно сделать вывод о том, что структура ТР изучаемой системы (1-*x*) $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-*x*$Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$, независимо от *x*, является лабильной и критически зависит от технологических условий. Максимальную плотность керамики, обеспечивающую наилучшие электрофизические параметры, можно получить только после тщательного подбора условий синтеза и спекания.

Таблица 5.8 – Симметрия, параметры *a, b, c*, β, объем, *V*, элементарной ячейки ТР NKP0.00, NKP0.30 и NKP0.70 после второго синтеза и спекания при разных температурах, экспериментальная, $\rho_{изм}$, и относительная, $\rho_{отн.}$, плотности керамики.

x	$T_{сп}$ К	Симметрия	*a*, Å	*b*/*c*, Å	*β*/*c*/*a*	*V*, Å^3	$\rho_{изм}$, г/см^3	$\rho_{отн}$, %
0.00	T_2=1223	O	4.006	3.947	90.35	63.33	-	-
	1398	O сл. T	4.002	3.943	90.23	63.14	3.69	81.6
	1473	O T	4.007 3.986	3.951 4.138	90.30 1.038	63.44 65.76	2.49	55.2
0.30	T_2=1248	T Psc*	3.924 4.04	4.134	1.053	63.66 66.1	-	-
	1373	T Psc	3.930 4.015	4.081	1.045	63.04 64.71	3.97	70.1

	1473	T Psc	3.914 4.011	4.071	1.040	62.39 64.52	2.49	43.9
	1523	Psc	4.015	-	-	64.74	5.11	91.51
0.70	T_2=1373	T Psc	4.029 4.046	4.066	1.009	66.01 66.24	-	-
	1473	T Psc	4.017	4.058	1.010	65.49	6.05	85.58
	1523	T Psc (+ZrO_2)	4.006	4.045	1.010	64.91	6.67	93.51
	1573	T Psc (+ZrO_2)	3.986	4.038	1.013	64.17	5.88	82.22
1.00	T_2=1273	T Psc	4.023 4.089	4.138	1.029	66.96 68.38	-	-
	1373	T	4.013	4.140	1.032	66.66	6.51	80.59
	1473	T	4.026	4.141	1.029	67.11	7.64	94.6
	1523	T Psc (+ZrO_2+Pyr.)	4.027	4.127	1.025	66.94	7.44	92.08

Такая работа была проделана для всех исследуемых ТР, после чего образцы с наибольшей плотностью были отобраны для построения фазовой диаграммы системы и измерения электрофизических параметров. На фрагментах рентгенограмм всех ТР в интервале углов 2θ=22…58º (d = 4.69…1.84 Å) расположены дифракционные линии $(100)_c$, $(110)_c$, $(111)_c$ и $(200)_c$, характеризующие симметрию перовскитовой ячейки.

В области бóльших углов 2θ количество дифракционных пиков в мультиплете увеличивается и при неоднофазности ТР и близости параметров ячейки фаз однозначно охарактеризовать каждую фазу невозможно.

Дифракционная картина на рентгенограммах ТР, прилегающих к NKP0.00 (ромбическая область (рисунок 4.3, *а*) резко изменяется в интервале $0.20 < x < 0.25$, при $x \leq 0.20$ образцы двухфазные: О- и ПСК фазы с близкими параметрами ячейки, причем соотношение фаз изменяется с ростом x немонотонно. При $x > 0.20$ основной фазой является ПСК, но диффузное гало со стороны больших углов θ свидетельствует о том, что О-фаза еще присутствует в виде кластеров, периодически нарушающих структуру матрицы. В интервале $0.35<x<0.60$ (рисунок 4.3, *b*, ПСК область) существует только ПСК фаза с очень малым искажением ячейки. Исключение составляет ТР NKP0.50, который является кубическим, о чем свидетельствуют узкие и симметричные дифракционные пики. Профиль дифракционного пика $(200)_c$ ТР NKP0.60 соответствует смеси ПСК и фаз Т на рентгенограммах ТР, прилегающих к NKP1.00 (рисунок 4.3,

c) в тетрагональной области. Видно, что NKP0.65 и NKP0.70 так же, как и NKP0.60, представляют собой смесь Psc и T фаз, при $x \geq 0.75$ ТР становятся тетрагональными.

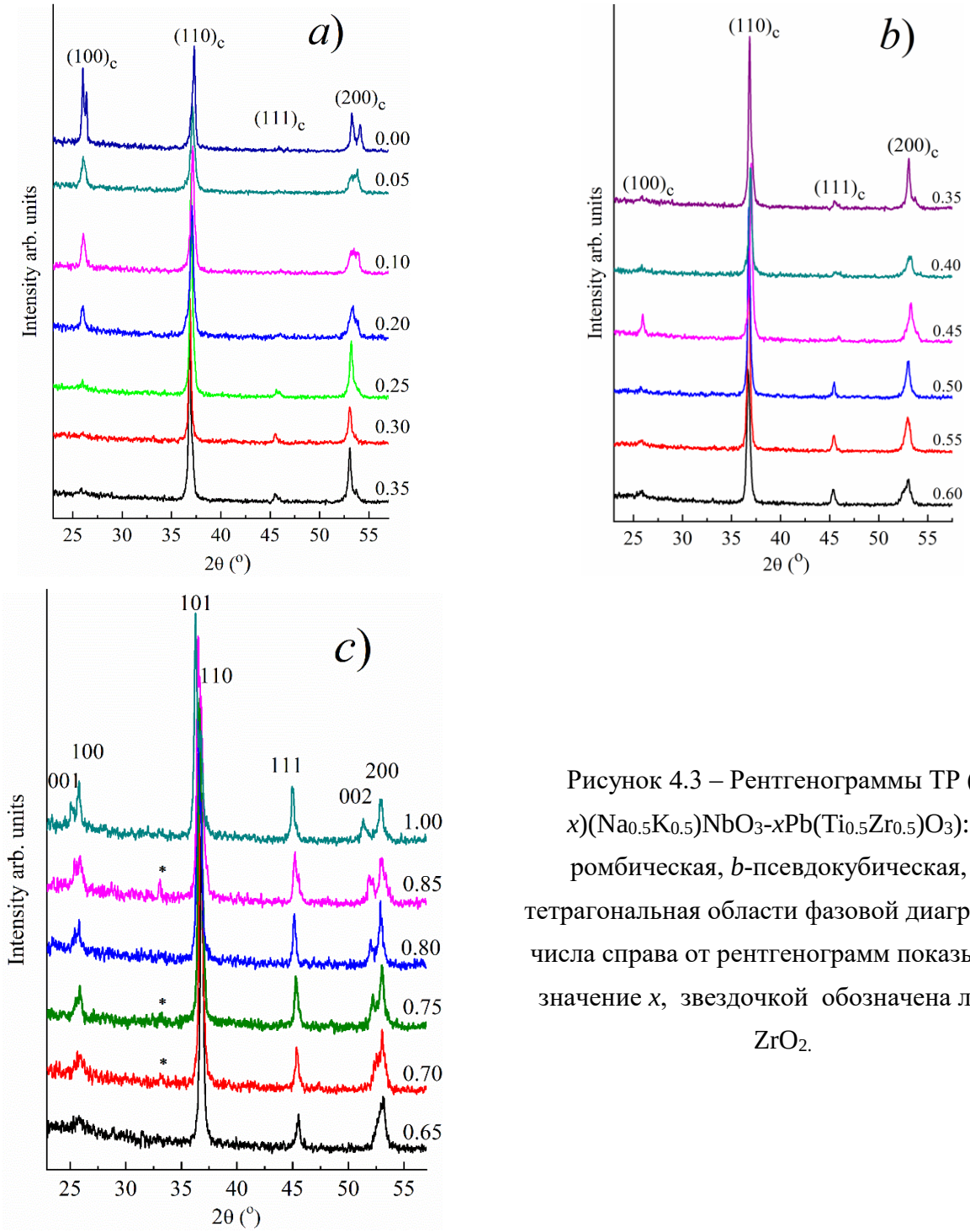


Рисунок 4.3 – Рентгенограммы ТР (1-*x*)($Na_{0.5}K_{0.5}$)NbO_3-*x*Pb($Ti_{0.5}Zr_{0.5}$)O_3): *a*-ромбическая, *b*-псевдокубическая, *c*-тетрагональная области фазовой диаграммы, числа справа от рентгенограмм показывают значение *x*, звездочкой обозначена линия ZrO_2.

Таким образом, в системе (1-*x*)($Na_{0.5}K_{0.5}$)NbO_3 - *x*Pb($Ti_{0.5}Zr_{0.5}$)O_3 между O- и T- областями фазовой диаграммы выявлена промежуточная Psc- фаза с очень мало искаженной перовскитовой ячейкой. Эта фаза не является широкой МО, а сама образует МО с фазами O и T.

На зависимостях параметров и объема ячейки от x (рисунок 4.4) в ромбической области для удобства сравнения в интервале $0.00 \le x \le 0.20$ приводится зависимость среднего параметра ячейки, $\bar{a}$, равного $\sqrt[3]{V}$. Характер зависимостей полностью подтверждает вывод, сделанный на основе анализа рентгенограмм, а именно, две области постоянства V ячейки (инварный эффект) расположены в интервалах $0.05 \le x \le 0.20$ и $0.60 \le x \le 0.70$, в которых сосуществуют О и ПСК фазы (MO_1) и Т и ПСК фазы (MO_2), соответственно. В Psc фазе в интервале $0.20 < x < 0.60$ зависимости $a(x)$ и $V(x)$ проходят через максимум при $x = 0.35$ и минимум при $x = 0.45$. Нами показано, что инварный эффект имеет место в области сосуществовании фаз в бинарных системах на основе $NaNbO_3$ и PZT [A17] как при изменении концентрации, так и температуры. Для объяснения поведения $a(x)$ и $V(x)$ в монофазной ПСК области необходимо рассмотреть реальную (дефектную) структуру крайних компонентов четверной системы. Как показано в [290], реальная структура $NaNbO_3$ и ТР на его основе наследует блочную структуру α-Nb_2O_5, образованную путем повторяющегося кристаллографического сдвига (КС) в двух почти ортогональных направлениях [291]. Структура ТР системы PZT в Т-области не является блочной, она содержит плоскости КС, перпендикулярные направлению [001]. Количество, протяженность и направление плоскостей КС изменяются в зависимости от количества кислородных вакансий, возникающих при изменении валентности ионов переходных металлов $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$, $Nb^{5+} \rightarrow Nb^{4+}$. Поскольку по плоскостям КС происходит уплотнение структуры [292], объем ячейки вследствие кооперативного эффекта рентгеновского излучения уменьшается или увеличивается в соответствии с изменением реальной (дефектной) структуры.

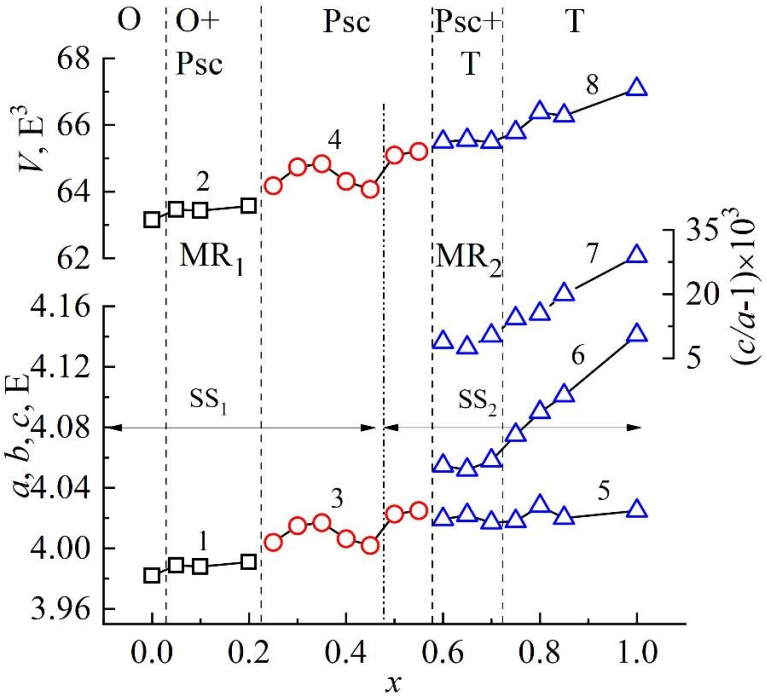


Рисунок 4.4– Зависимости параметров перовскитовой ячейки ТР (1-x) $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$x$$Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ от x: ромбическая область - 1-$\bar{a}$, 2-V, псевдокубическая область – 3-a, 4 - V, тетрагональная область – 5-a, 6-c, 7-$(c/a-1)\times10^3$, 8-V.

Так как кристаллические решетки $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ и $Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ кардинально отличаются, требуется очень сложная перестройка структуры ТР, что отражается на немонотонном поведении структурных параметров в Psc- фазе с “провалом” при x~ 0.4...0.5, то есть при равном количестве крайних компонентов. Последнее, вероятно, свидетельствует о формировании двух типов ТР (ТР1 (SS_1) и ТР2 (SS_2)) в которых большую роль при формировании структуры и свойств на всех иерархических уровнях их строения играют либо $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$, либо PZT с различной дефектной ситуацией. Поэтому переходная ПСК фаза занимает такой широкий концентрационный интервал. В то же время высокая степень беспорядка, созданная благодаря сложному замещению в *A*- и *B*-подрешетках, привела к тому, что промежуточная фаза имеет почти кубическую, а при x = 0.50 кубическую симметрию.

Таким образом, на основании построенной фазовой диаграммы исследуемой четырех-компонентной системы можно сделать вывод о том, что экстремальными электрофизическими свойствами могут обладать ТР, расположенные в окрестностях структурных неустойчивостей, что и наблюдалось на практике, о чем скажем ниже.

Отметим, что нестабильная картина наблюдается и в зёренном строении двухфазных керамик. Так, ТР с x = 0.2 отличаются невоспроизводимостью зеренного ландшафта в различных участках сколов одного и того же образца (рисунок 4.5, *a*-*c*).

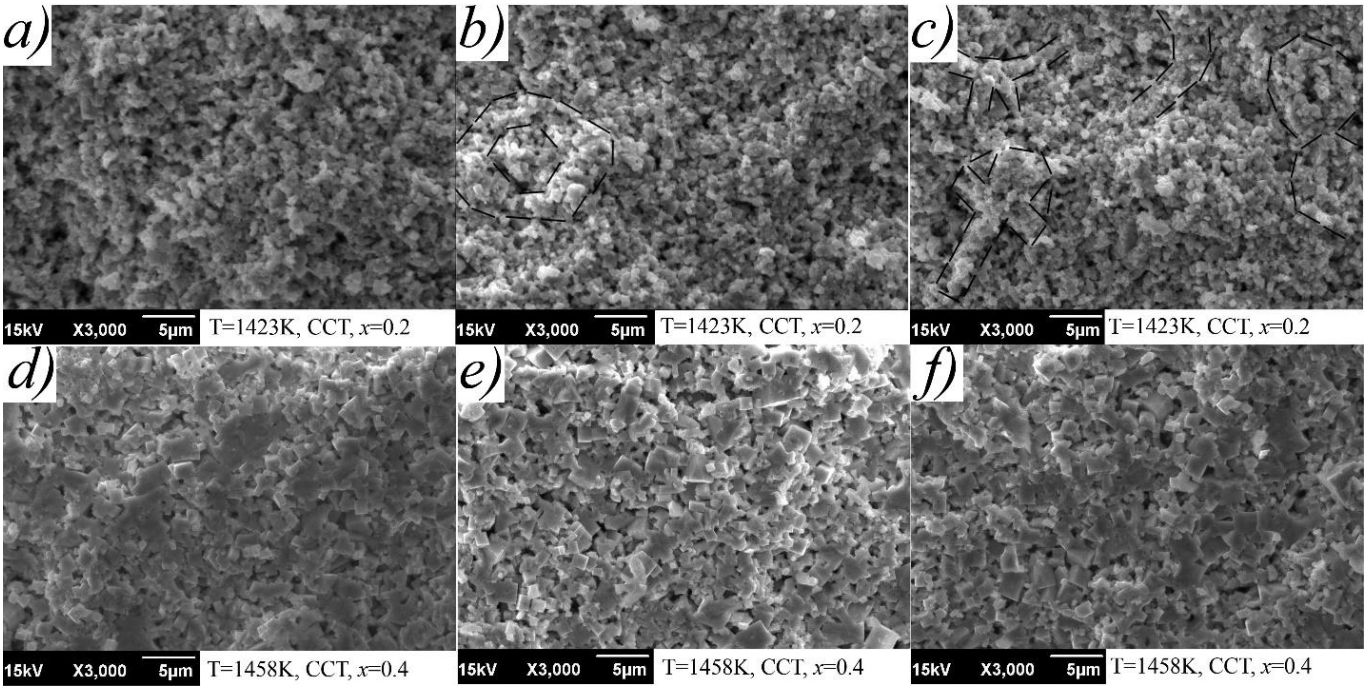


Рисунок 4.5 – Фрагменты микроструктуры ТР керамик из разных фрагментов фазовой диаграммы исследуемой системы.

Мелкозернистая структура с хаотической, местами рыхлой упаковкой зерен на одном участке трансформируется в еще более тонкую структуру с единичными областями радиально-

кольцевого формирования кристаллитов (выделены штриховыми линиями) (рисунок 4.5, b). В этих случаях крупные поры обрамляются слоем (или слоями) плотноупакованных кристаллитов несколько большего размера, чем основная масса, имеющих, зачастую, форму, близкую к идеоморфной. А вдали от этой группы растут более мелкие, рыхло упакованные, менее совершенные зерна. На следующем участке (рисунок 4.5, *c*) кристаллизуется еще более мелкозернистая структура с колонками плотноупакованных кристаллитов, образующих причудливые экзотические фигуры (выделены штриховыми линиями). Этого не скажешь об однофазном ТР с $x = 0.4$, в котором зёренное строение одинаково в различных полях наблюдения (рисунок 4.5, *d-f*). Обращает на себя внимание и факт катастрофически резкой трансформации зёренной структуры ТР, близких (практически на границе) к с $x = 0.0$ (рисунок 4.5, *a-c*) и внутри нее ($x = 0.2$) при введении в технологической процесс механоактивации (МА) на стадии получения пресс- порошка. При этом за счет сильной активации исходной метастабильной структуры наблюдается стремительный рост зёрен до гигантских размеров, тем больших, чем выше $T_{\text{сп.}}$ (рисунок 4.6, *a-c*). Тот факт, что при этом образуются зерна практически правильной геометрической формы с четкими гранями, свидетельствует о том, что они растут в присутствии жидкой фазы.

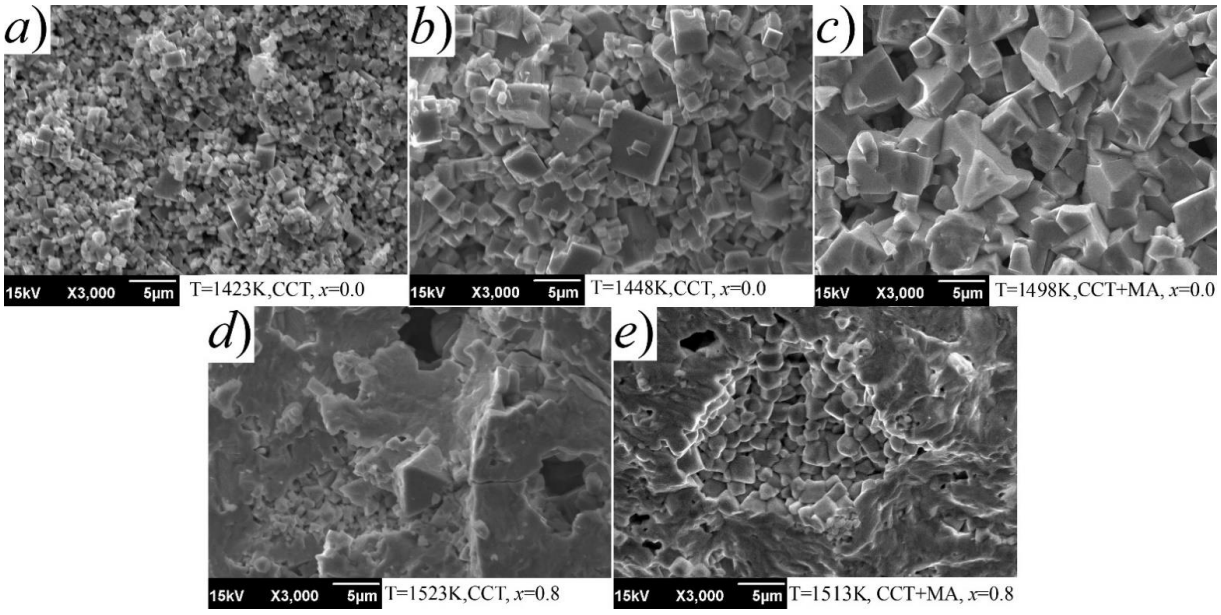


Рисунок 4.6 – Фрагменты микроструктуры ТР керамик исследуемой системы при вариации $T_{\text{сп.}}$ и введении МА процедур.

При этом идеоморфные зёрна кристаллизуются сначала в виде единичных многогранников, формируя бимодальную структуру (рисунок 4.6, *b*) с отдельными кристаллитами, обрамленными практически прямолинейными границами, а далее (при более высокой $T_{\text{сп.}}$) – создавая ландшафт, сплошь состоящий из гигантских зерен правильной геометрической формы. Такой вид кристаллизации характерен для неоднородных,

неидеоморфных структур, часто встречающихся в НЩМ. В случае же однофазного ТР (x=0.4), его поликристаллическая структура практически не откликается на такое воздействие, оставаясь мелкозернистой (рисунок 4.5, *d-f*).

На рисунке 4.7 показаны фрагменты микроструктуры керамики ТР исследуемой системы, полученных при оптимальных условиях, а на рисунке 4.8 – зависимости $T_{\text{сп. опт.}}$, среднего размера зерен, $\overline{D}$, и однородного параметра деформации, δ, от концентрации (x) - компонента PZT

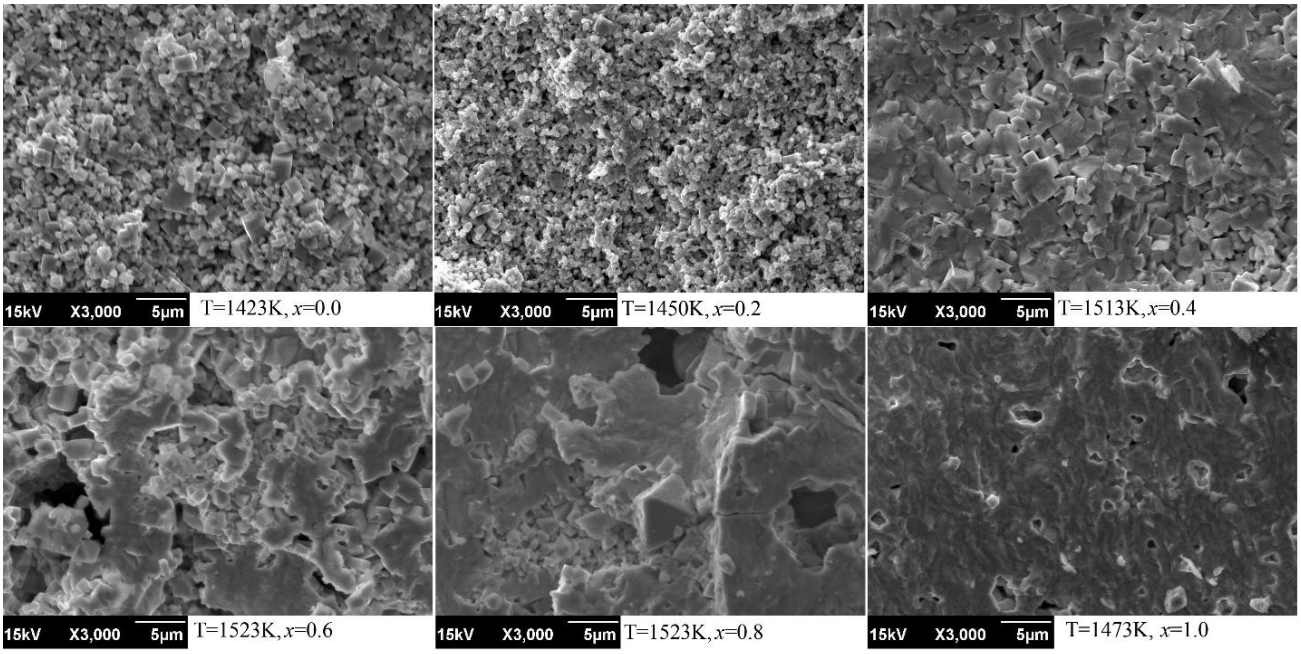


Рисунок 4.7 – Фрагменты микроструктуры ТР керамик исследуемой системы при обогащении системы PZT- компонентом (выбраны оптимальные $T_{\text{сп.}}$).

. Все кривые немонотонны с экстремумами (максимумами $T_{\text{сп.}}$ и $\overline{D}$, минимумом δ) при x~0.4...0.6. Возрастание $T_{\text{сп. опт.}}$ по мере обогащения системы Pb-содержащим компонентом до состояния, когда $ТР_1$ и $ТР_2$ паритетны в количественном соотношении, обусловлено, на наш взгляд, постепенным переходом от спекания с участием жидкой фазы, свойственного ниобатам щелочных металлов [293], к твердофазному спеканию, характерному [137, 294] для PZT-материалов. Последующее же снижение $T_{\text{сп. опт.}}$ при больших значениях x, вероятно, является следствием менее выраженного, одновременно протекающего рекристаллизационного процесса, вообще говоря, осложняющего формирование плотного керамического каркаса. Зависимость $\overline{D}(x)$, как известно, обратно пропорциональна $\delta(x)$, что и реализуется в нашем случае и вполне объяснимо торможением роста зерен в присутствии значительных внутренних напряжений в керамике с высокой спонтанной деформацией и, наоборот, активизацией рекристаллизационных явлений в средах с пониженными значениями δ, благоприятствующими диффузионным процессам и массопереносу. Облегчает рост зерен в ТР, близких по составу НЩМ, и жидкофазное спекание, о котором говорилось выше. Обращает на себя внимание еще один интересный факт,

связанный с визуализацией микроструктуры ТР из разных фрагментов *x*-*T*- диаграммы системы. Так, в $ТР_1$ границы зерен хорошо просматриваются, что говорит о том, что скол образцов проходит именно по ним.

В $ТР_2$ межкристаллитные границы почти не видны и зёренная структура практически “угадывается” либо в отдельных крупных поверхностных порах, либо в отдельных зёренных конгломератах. Это свидетельствует о высокой прочности таких границ и, как следствие, прохождении скола по телу самих зёрен. Казалось бы, последнее должно было реализовываться в $ТР_1$, спекающихся в жидкой фазе. Однако, этого не происходит ввиду большей “сегнетомягкости” этих ТР и, как следствие, большей подвижности межкристаллитных и доменных границ здесь по сравнению с $ТР_2$ с преобладающей “сегнетожесткой” фазой Т.

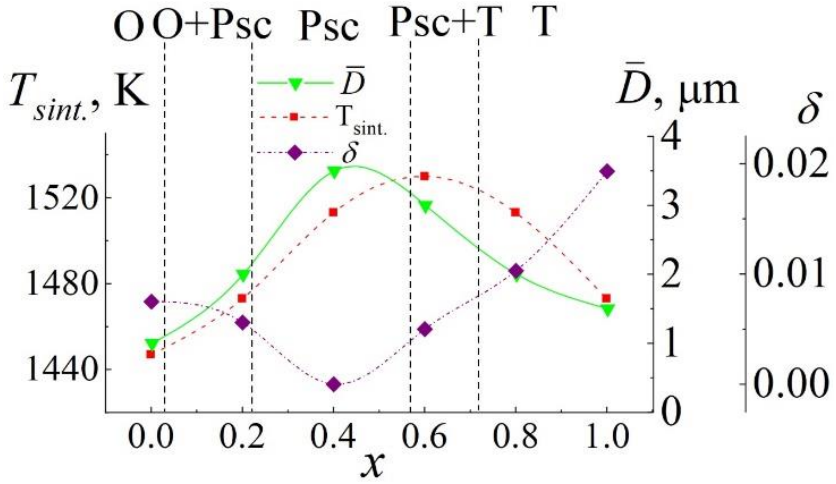


Рисунок 4.8 – Зависимости $T_{сп.опт.}$, среднего размера зерен, $\bar{D}$, и однородного параметра деформации, δ, от концентрации (*x*) PZT-компонента

Как и ожидалось, электрофизические характеристики изученных ТР оказались экстремальными вблизи (и на границах) устойчивости фаз, в основном, в окрестности Psc→T – перехода, что соответствует логике их изменения в системах с МО (рисунок 4.9). Исключение составили только два однофазных поля (Psc и T) внутри которых отмечены аномалии как в ходе структурных, так и макрохарактеристик. В первом случае это, несомненно, связано с переходом от $ТР_1$ к $ТР_2$, во втором (x~0.8) – обусловлено нижеследующим.

Выполнение соотношения $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 < \varepsilon/\varepsilon_0$ при x<0.8 говорит о том, что основной вклад в поляризацию этих ТР вносят переориентации доменов, отличных от 180- градусных. При x> 0.8 поляризация обусловлена переориентацией 180- градусных доменов, так как $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 < \varepsilon/\varepsilon_0$. При x~ 0.8 ($\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 \sim \varepsilon/\varepsilon_0$) оба механизма поляризации по- видимому, равновероятны. Заметим, что статистический анализ макрооткликов одно- и двухфазных ТР, проведенный нами, также показал больший разброс основных электрофизических характеристик в гетерофазных ТР (см. далее рисунок 4.10, на котором показаны $\bar{x}$- среднее значение параметра, $\overline{\delta x}$- относительное отклонение, S_n- стандартное отклонение среднего значения, $\overline{\Delta x}$- абсолютное отклонение).

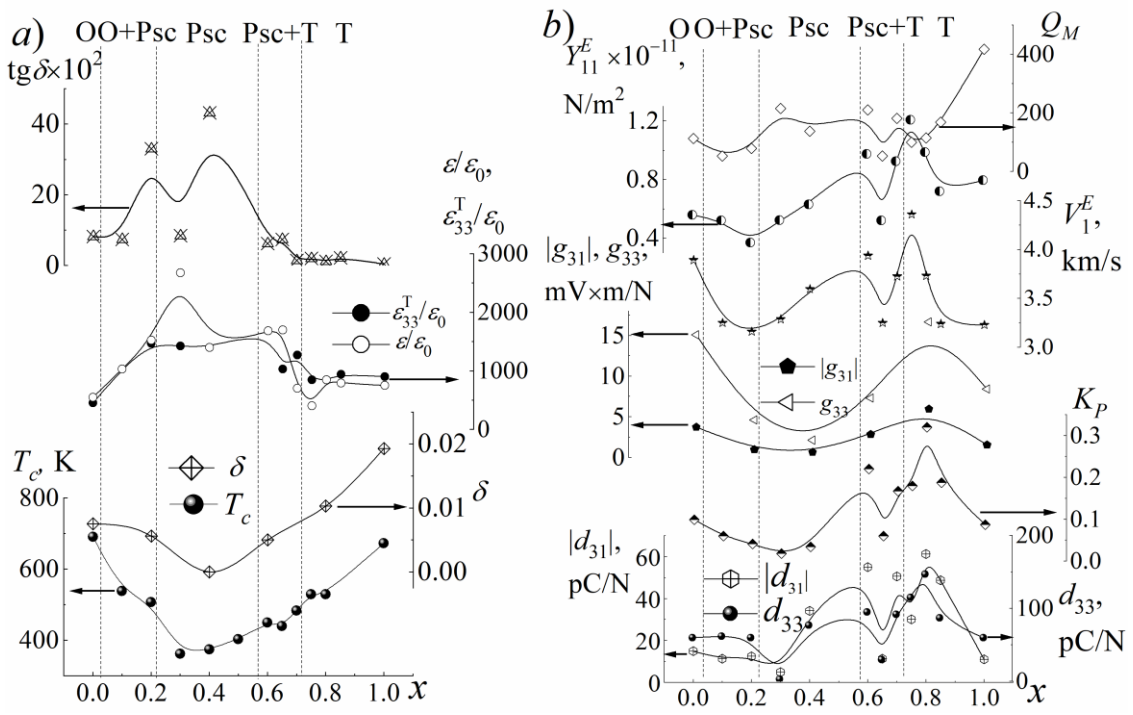


Рисунок 4.9 – Зависимости диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих характеристик ТР исследуемой системы от *x*.

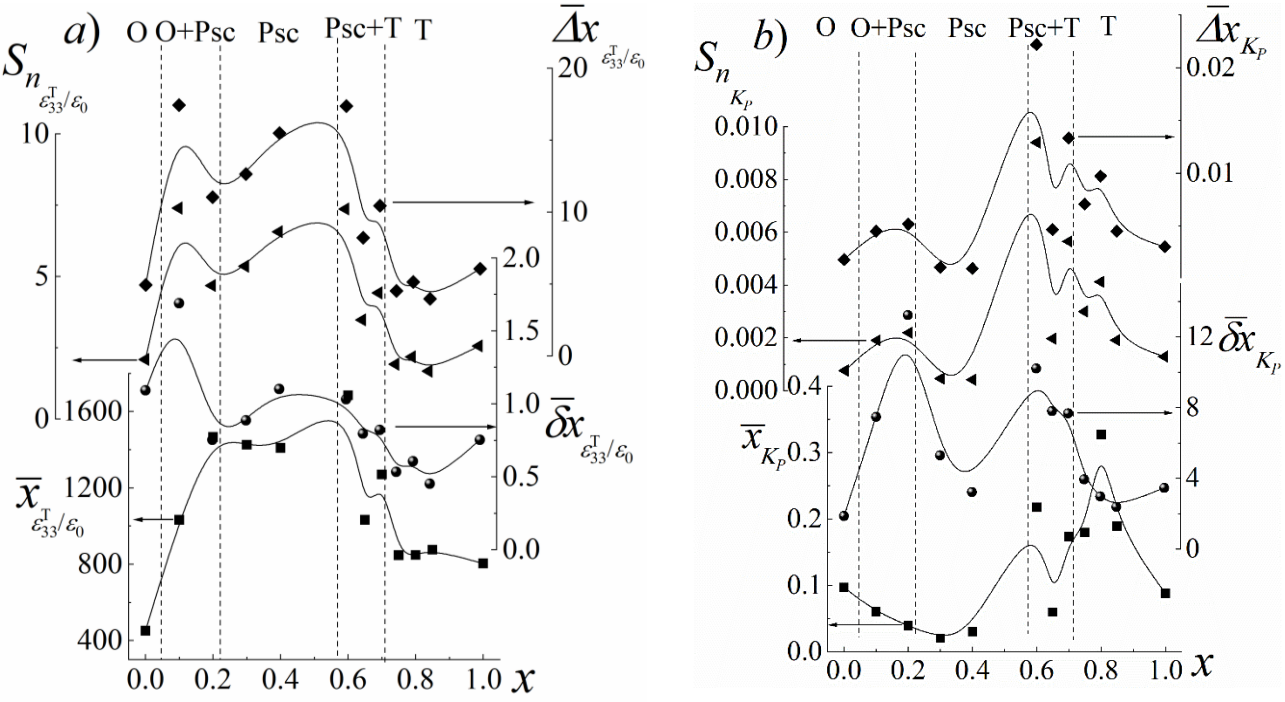
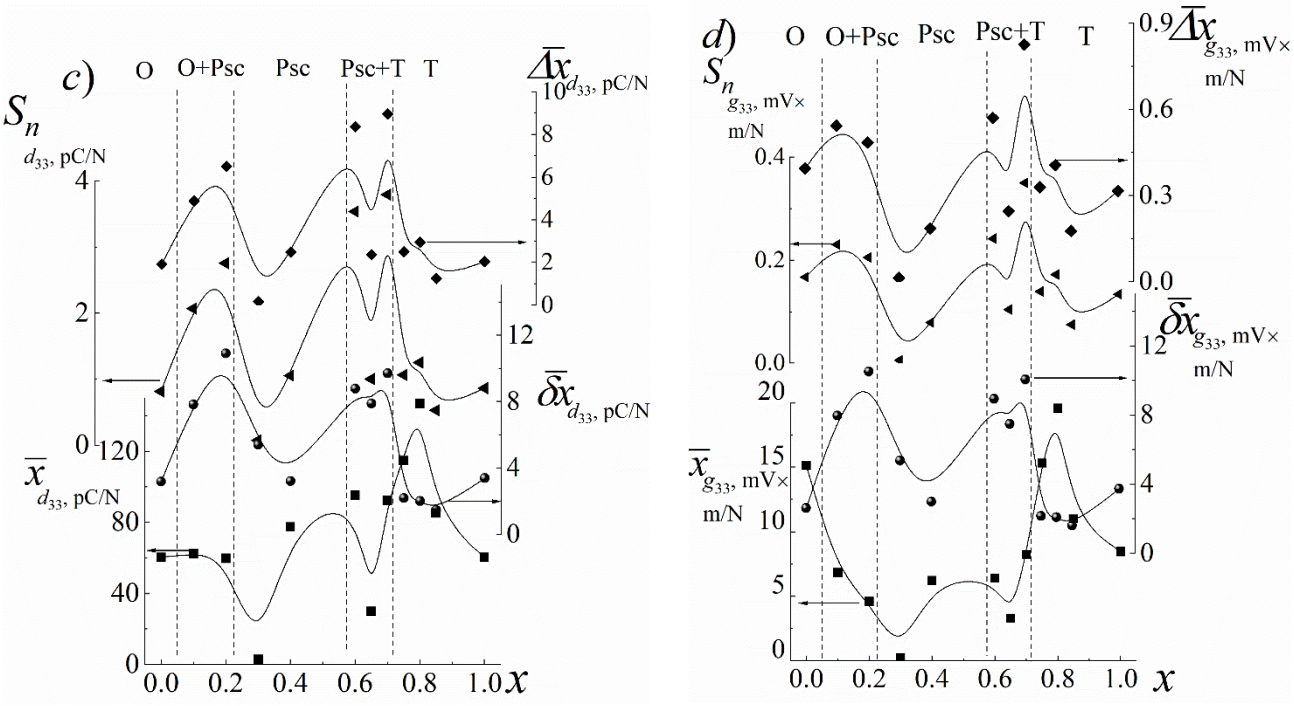


Рисунок 4.10 – Зависимости величин $\bar{x}$, $\overline{\delta x}$, S_n, $\overline{\Delta x}$ (здесь $\bar{x}$- среднее значение параметра, $\overline{\delta x}$- относительное отклонение, S_n- стандартное отклонение среднего значения, $\overline{\Delta x}$- абсолютное отклонение) от концентрации PZT в исследуемой системе для параметров $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$, K_P, d_{33}, g_{33}.



Продолжение рисунка 4.10

Наблюдаемое, несомненно, является результатом флуктуаций составов ТР, особенно ощутимых в неоднофазных областях. Отягчающими обстоятельствами при этом являются твердофазный синтез, не обеспечивающий, как известно, полноту прохождения реакции; спекание по обычной (традиционной) керамической технологии, при которой предельно достижимая плотность изделий обычно не превышает (90...95) % от теоретической [284]; гетеровалентные замещения ионов в обеих катионных подрешетках, вносящие определенный кристаллохимический беспорядок и разупорядочение структуры.

Все это может обусловливать повышенную химическую неоднородность ТР из областей морфотропных фазовых переходов. Косвенно подтвердить верность данного предположения можно, проанализировав пьезорезонансный сигнал. Так, на рисунке 4.11 представлены зависимости действительной части (G) комплексной проводимости от частоты (f) переменного сигнала, измеренные в области основного резонанса поляризованных образцов исследуемых ТР. Для описания приведенных на рисунке зависимостей можно использовать двухконтурные эквивалентные электрические схемы, активную составляющую проводимости которых можно записать в следующем виде: $G(\omega) = \sum_{i=1}^{2} G_{ai}/(1 + Q_{Mi}^2(\omega/\omega_{ri} - \omega_{ri}/\omega)^2)$, где G_{ai} – амплитуда резонанса, $\omega_{ri} = 2\pi f_{ri}$ – частота резонанса, Q_{Mi} – механическая добротность i-го контура.

Следует отметить, что появление дополнительных компонент в пьезорезонансном отклике может быть связано с рядом причин, в число которых входят: особенности, в том числе, несовершенство геометрии образцов; значительное механическое воздействие, вызывающее градиент деформации; естественная или искусственно созданная гетерогенность среды. Первые

два из перечисленных факторов носят «паразитный» характер и могут быть исключены за счет улучшения технологии обработки и измерения образцов и выбора геометрии. В частности, в нашем исследовании использовались образцы в форме плоских дисков, поскольку планарные моды колебаний хорошо изолированы от высокочастотных резонансных гармоник, а также хорошо защищены от возникновения «паразитных» компонент, связанных с несовершенством геометрии.

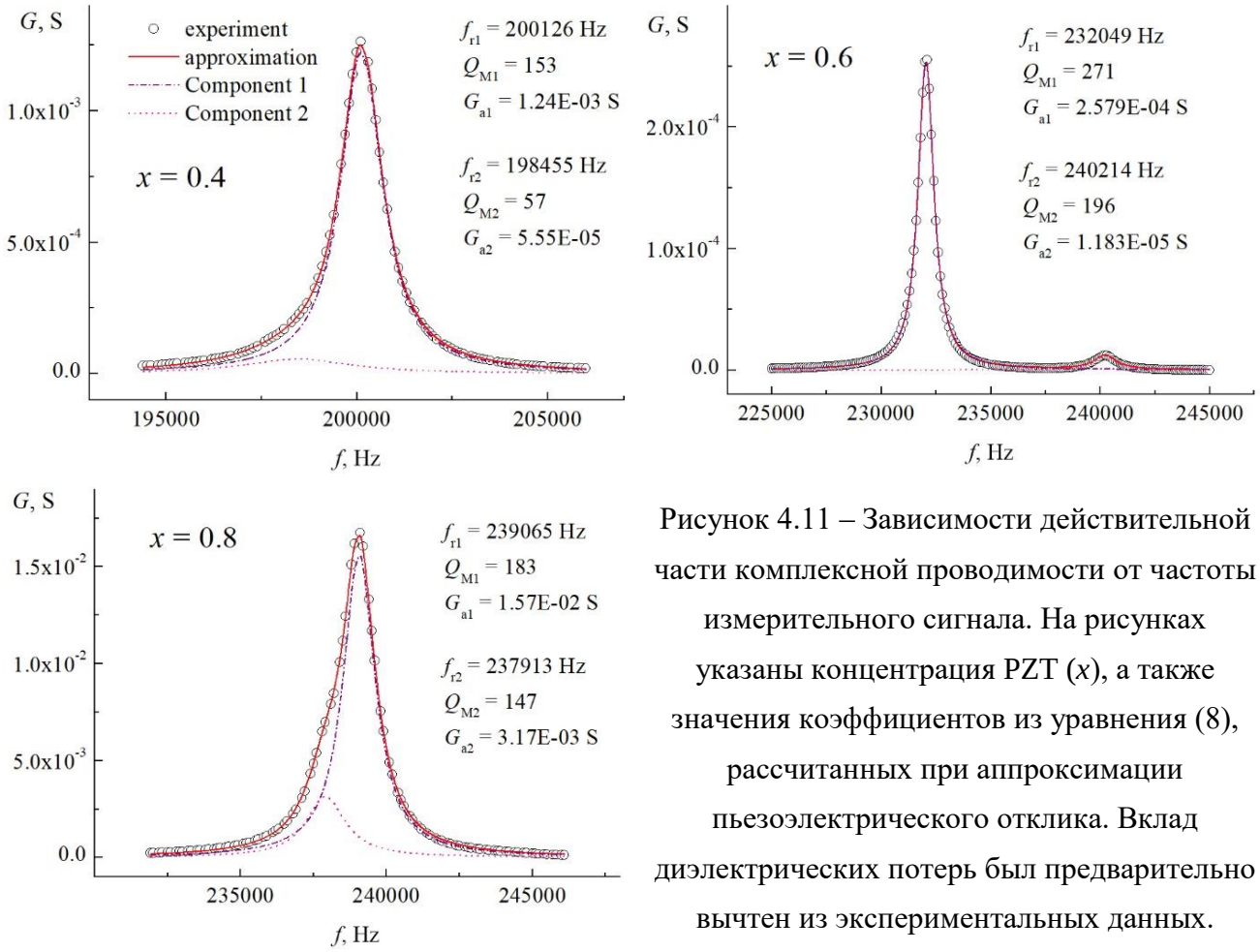


Рисунок 4.11 – Зависимости действительной части комплексной проводимости от частоты измерительного сигнала. На рисунках указаны концентрация PZT (x), а также значения коэффициентов из уравнения (8), рассчитанных при аппроксимации пьезоэлектрического отклика. Вклад диэлектрических потерь был предварительно вычтен из экспериментальных данных.

Таким образом, можно предположить, что появление дополнительных компонент в резонансном сигнале напрямую связано с химической неоднородностью объектов, приводящей к формированию в них естественно-композитного состояния. При этом обращает на себя внимание зависимость разницы между резонансными частотами двух компонент (Δf) от концентрации PZT в системе. Так, в образцах с x = 0.4 и 0.8, принадлежащих однофазным областям, Δf составляет 1671 Гц и 1152 Гц, соответственно, и это может быть связано с флуктуацией состава, при этом возникающие протяженные неоднородности мало отличаются друг от друга по своим физическим свойствам, в результате чего резонансный отклик может быть, с некоторой погрешностью, описан одноконтурной эквивалентной схемой. С другой стороны, компоненты

резонанса в образце из MO_2 (x = 0.6) разделены значительным частотным промежутком, составляющим 8165 Гц, что, как и предполагалось, указывает на существенное отличие физических свойств единиц объема, формирующих композитное строение гетерофазных ТР.

Для более точного подтверждения вышесказанного нами был выполнен микро-рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (микро-РСФА). Микро-РСФА исследования выполнялись многократно на различных участках поверхности ТР с x= 0.2, 0.4 (перемещение образца относительно фокуса) с применением статистического анализа полученных данных.

С использованием математического обеспечения спектрометра методом фундаментальных параметров [184] определены исходные значения концентраций химических элементов, входящих в состав исследуемых образцов сегнетопьезокерамики (таблица 4.9), а также средние значения атомных концентраций (таблица 4.10). Для каждого образца использование данной методики на один цикл измерений требовало порядка 1.5-2 часов.

Таблица 4.9 – Исходные значения концентраций химических элементов, входящих в состав образцов исследуемой сегнетопьезокерамики.

Состав		Атомные концентрации					
		Na	K	Pb	Nb	Ti	Zr
$Na_{0,5}K_{0,5}NbO_3$		25%	25%	0	50%	0	0
$Na_{0.4}K_{0.4}Pb_{0.2}Nb_{0.8}Ti_{0.1}Zr_{0.1}O_3$	$0.8(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$0.2Pb(Ti_{0,5}Zr_{0,5})O_3$	20%	20%	10%	40%	5%	5%
$Na_{0.3}K_{0.3}Pb_{0.4}Nb_{0.6}Ti_{0,2}Zr_{0.2}O_3$	$0.6(Na_{0,5}K_{0,5})NbO_3$-$0.4Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$	15%	15%	20%	30%	10%	10%
$Na_{0.2}K_{0.2}Pb_{0.6}Nb_{0.4}Ti_{0.3}Zr_{0.3}O_3$	$0.4(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$0.6Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$	10%	10%	30%	20%	15%	15%
$Na_{0.1}K_{0.1}Pb_{0.8}Nb_{0.2}Ti_{0.4}Zr_{0.4}O_3$	$0.2(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$0.8Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$	5%	5%	40%	10%	20%	20%
$PbTi_{0.5}Zr_{0.5}O_3$		0	0	50%	0	25%	25%

Таблица 4.10 – Средние значения концентраций химических элементов, входящих в состав образцов исследуемой сегнетопьезокерамики.

	x=0.0	x=0.2	x=0.4	x=0.6	x=0.8	x=1.0
Na	25.22	20.16	15.17	9.38	5.88	0.00
K	24.83	20.08	15.46	9.20	4.28	0.00
Ti	0.00	4.81	9.85	15.32	20.39	24.73
Zr	0.00	4.54	9.54	14.54	19.68	25.31
Nb	49.95	40.56	29.78	20.77	10.24	0.00
Pb	0.00	9.85	20.21	30.79	39.54	49.96

Представленные в виде аппроксимаций функциями Гаусса нормированные распределения числа точек, содержащих одинаковые значения атомных концентраций основных химических элементов исследованных ТР при x=0.4 (рисунок 4.12), показывают зависимости количества точек поверхности, содержащих одинаковые значения атомных концентраций. Для всех

анализируемых химических элементов исследуемых образцов, распределения даны для двух выборок по десять измерений в каждой группе.

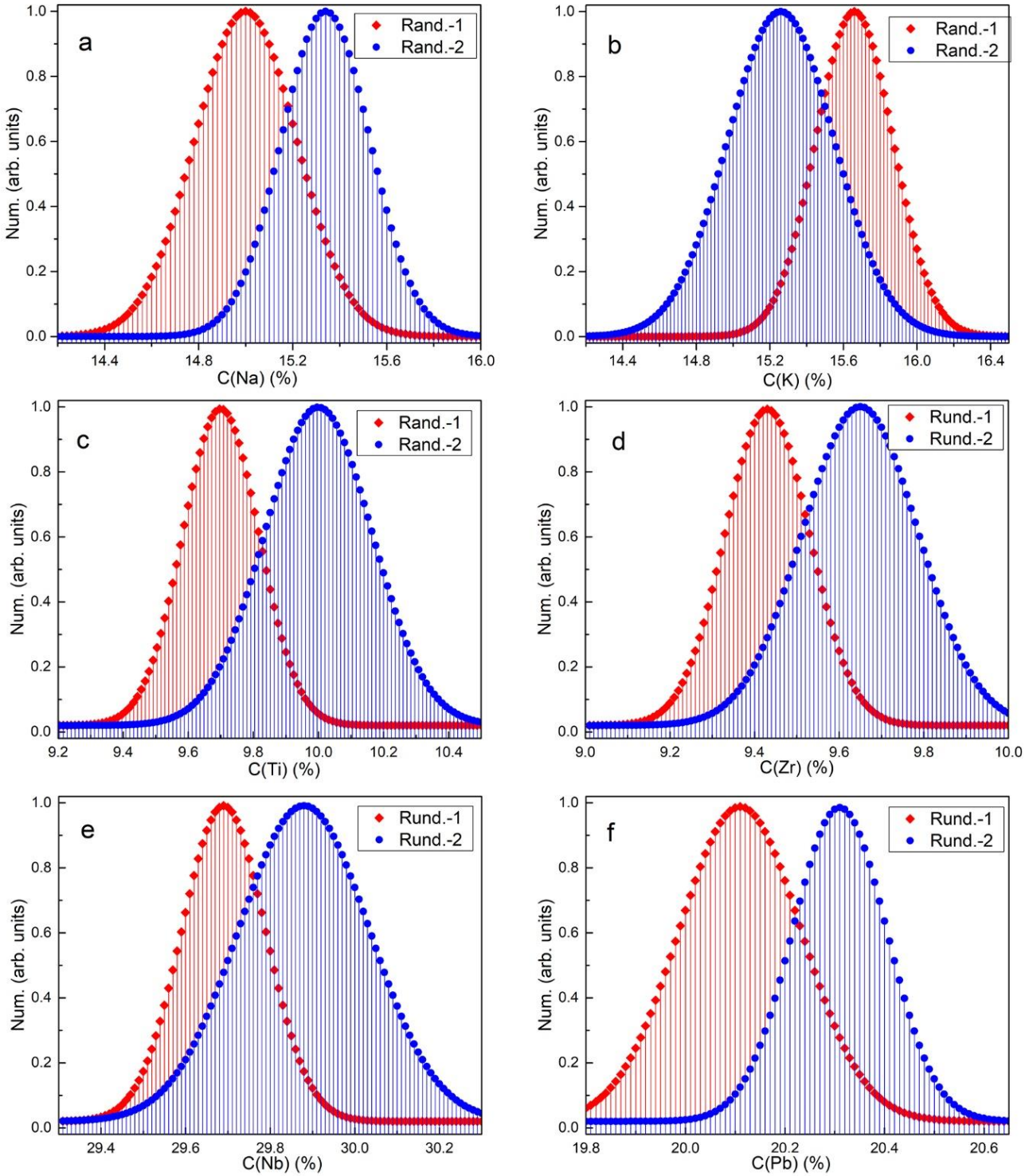


Рисунок 4.12 – Образец с *x*=0.4: Нормированные распределения числа точек, содержащих одинаковые значения атомных концентраций основных химических элементов: a) Na, b) K, c) Ti, d) Zr, e) Nb, f) Pb. 1 – флуоресценция, измеренная в первой выборке из 10 участков поверхности; 2 – флуоресценция, измеренная во второй выборке из 10 участков поверхности.

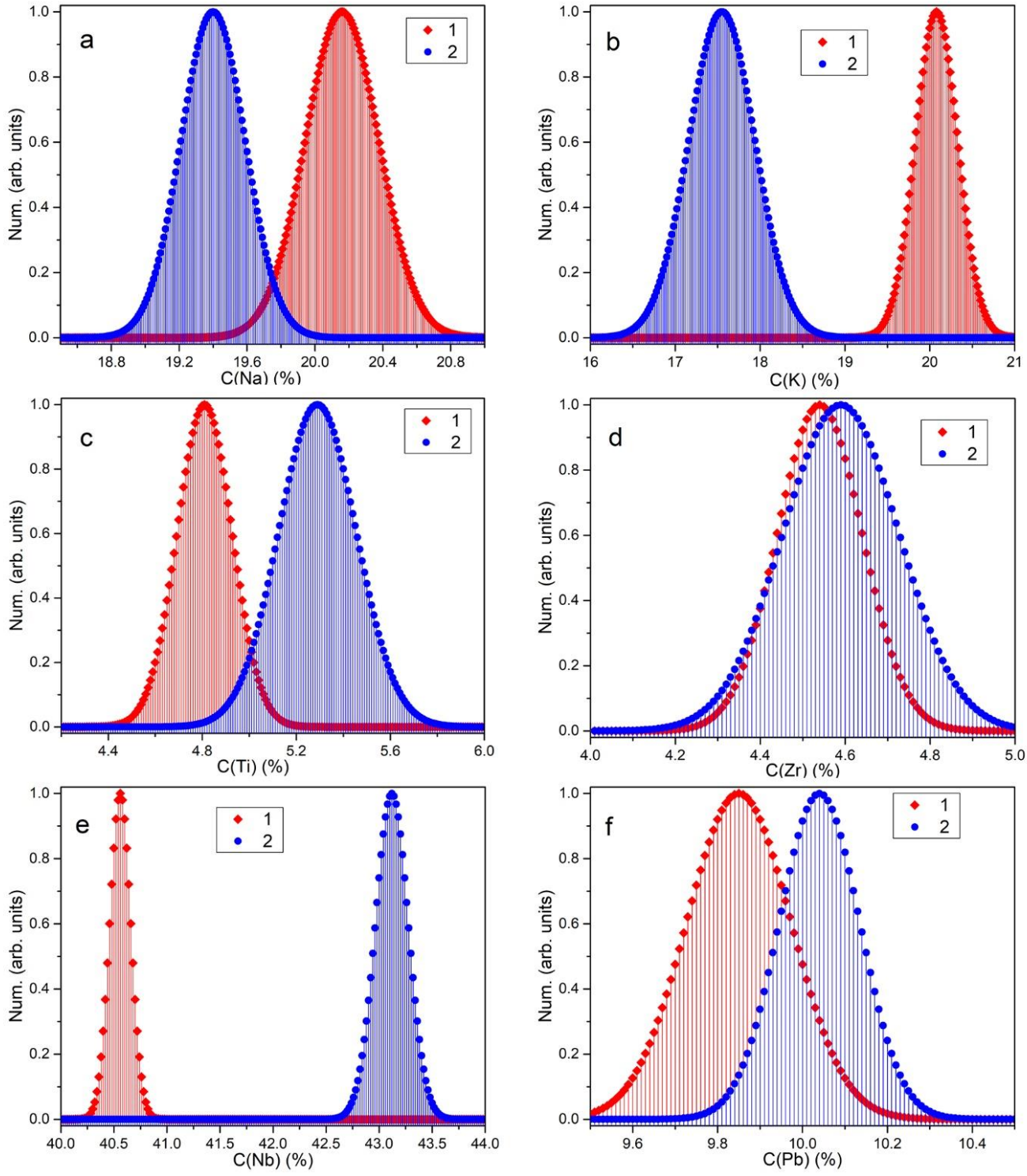


Рисунок 4.13 – Нормированные распределения количества точек, содержащих одинаковые значения атомных концентраций основных химических элементов: a) Na, b) K, c) Ti, d) Zr, e) Nb, f) Pb. 1 – флуоресценция, измеренная от образца с x = 0.2, приготовленного при T_1=1448К; 2 – флуоресценция, измеренная от образца с x =0.2, приготовленного при T_2=1493 К.

Описанная выше методика статистического сравнения двух выборок была применена для всех исследованных образцов керамики. Согласно t-критерию по шести химическим элементам получена статистическая оценка для сравнения средних значений концентраций. Сравнительный анализ в двух группах показал, что различия выборочных дисперсий и средних значений концентраций основных химических элементов не являются значимыми. При этом различия в средних значения концентраций двух выборок не превышают 1%, и величины доверительных интервалов $\overline{X} \pm \Delta\overline{X}$ (7) лежат в тех же пределах.

Таким образом, установлено, что для всех образцов разброс величин концентраций является статистически незначимым, то есть имеет место достаточная степень гомогенности химического состава этих сегнетопьезокерамических материалов.

Метод микро-РСФА и статистический подход к обработке результатов измерений были использованы для оценки чувствительности метода к изменению химического состава при вариации технологических условий изготовления сегнетопьезокерамики. Описанное выше статистическое сравнение концентраций (рисунок 4.13) с использованием статистических критериев проводилось для двух сегнетопьезокерамических образцов с x = 0.2, которые были изготовлены при различных температурах спекания $T_{сп.1}$ = 1448 К и $T_{сп.2}$=1493 К и средних значений атомных концентраций (таблица 4.11). Следует отметить, что температуры спекания отличалась меньше, чем на 3%.

Статистический анализ (t-критерий) средних значений интенсивностей и соответствующих концентраций дает основание утверждать, что на уровне доверительной вероятности (P = 95%) значительно различаются выборочные средние концентрации двух химических элементов – ^{19}K и ^{41}Nb. В образце 1 ($T_{сп.1}$=1448 К) относительное содержание атомов калия больше, чем в образце 2 ($T_{сп.2}$= 1493 К), тогда как по содержанию ниобия изменения происходят в противоположном направлении. При этом атомные концентрации остальных компонентов отличаются незначительно.

Таблица 4.11 – Средние значения атомных концентраций химических элементов, входящих в состав образца x = 0.2 сегнетопьезокерамики.

	$T_{сп.1}$=1450 К	$T_{сп.2}$=1490 К
Na	20.16	19.40
K	20.08	17.55
Ti	4.81	5.29
Zr	4.54	4.59
Nb	40.56	43.12
Pb	9.85	10.04

Построенная по зависимостям $\varepsilon/\varepsilon_0$ всех изученных ТР, снятых на частоте 1018 Гц в режиме охлаждения образцов (рисунок 4.14), концентрационная зависимость T_C, коррелирующая с ходом $\delta(x)$ (см. рисунок 4.8) и имеющая минимум при x~0.5, расположенный вблизи $ТР_2$ (см. рисунок 4.9), соответствует логике изменения T_C в системах, крайние компоненты которых не имеют общих катионов.

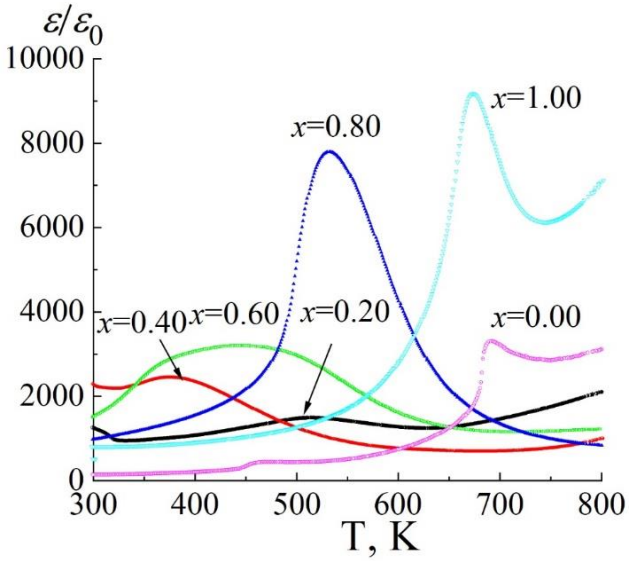


Рисунок 4.14 – Температурные зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ (при охлаждении) всех изученных ТР (f=1018Гц).

Оценка температуры, T_{Cmin}, в минимуме и концентрации, x_{min}, при которой он наступает, по формулам: $T_{Cmin} = (4T_{11}T_{22} - (T_{12} + T_{21})^2)/(4(T_{11}+T_{22} - T_{12} - T_{21}))$, $x_{min} = (2(T_{11}-T_{12} - T_{21}))/(2(T_{11}+T_{22} - T_{12} - T_{21}))$, дает значения T_{min} и x_{min}, равные 340 К и 0.50 соответственно, что близко к эксперименту (в формулах T_{ik} – температуры Кюри промежуточных соединений $A^iB^kO_3$).

Из P-E петель при T~300 К и f= 50 Гц некоторых ТР (рисунок 4.15) видно, что увеличение содержания PZT приводит к их трансформации: от узких с малыми значениями коэрцитивных полей (E_c) и поляризацией насыщения P_s - к широким, характеризующимся увеличенными более чем в два раза P_s и возросшими E_c.

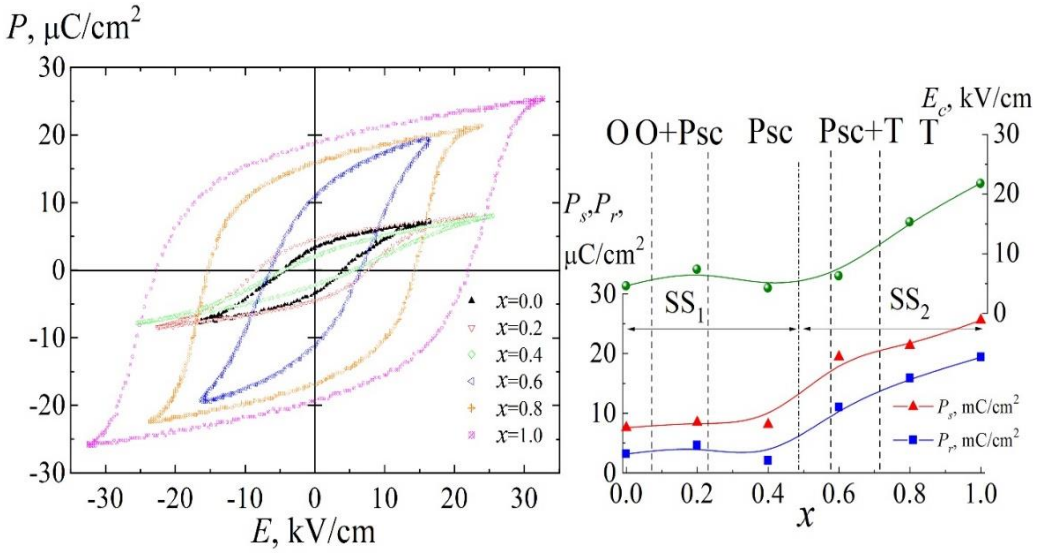


Рисунок 4.15 – Петли диэлетрического гистерезиса (слева) и поляризационные характеристики (справа) при T=300 К, (P_s-поляризация насыщения, P_r- остаточная поляризация, E_c- коэрцитивное поле).

Указанное связано с ростом размера зерна и повышением электропроводности ТР по мере увеличения содержания PZT.

Поскольку использование сегнетоактивных материалов зачастую предусматривает их эксплуатацию в широком интервале температур, а также в условиях воздействия переменных и

постоянных электрических полей, представлялось целесообразным продолжение исследований кристаллической структуры и диэлектрических откликов ТР KNN-PZT, находящихся под воздействием изменяющейся температуры и напряженности электрического поля, что и стало целью данного фрагмента работы.

ТР с x=0.2: Состав $Na_{0.4}K_{0.4}Pb_{0.2}Nb_{0.8}Ti_{0.1}Zr_{0.1}O_3$ на ФД квазибинарной системы принадлежит морфотропной области, в которой сосуществуют фаза O(M) и псевдокубическая (ПСК фаза с очень малоискаженной кубической ячейкой [А11]. Рентгенограмма ТР $Na_{0.4}K_{0.4}Pb_{0.2}Nb_{0.8}Ti_{0.1}Zr_{0.1}O_3$ при комнатной температуре представлена на рисунке 4.16, *a*. Повышенный фон в интервале углов 2θ= 20…30° указывает на наличие в образце некоторого количества аморфной фазы и/или ближнего порядка [295].

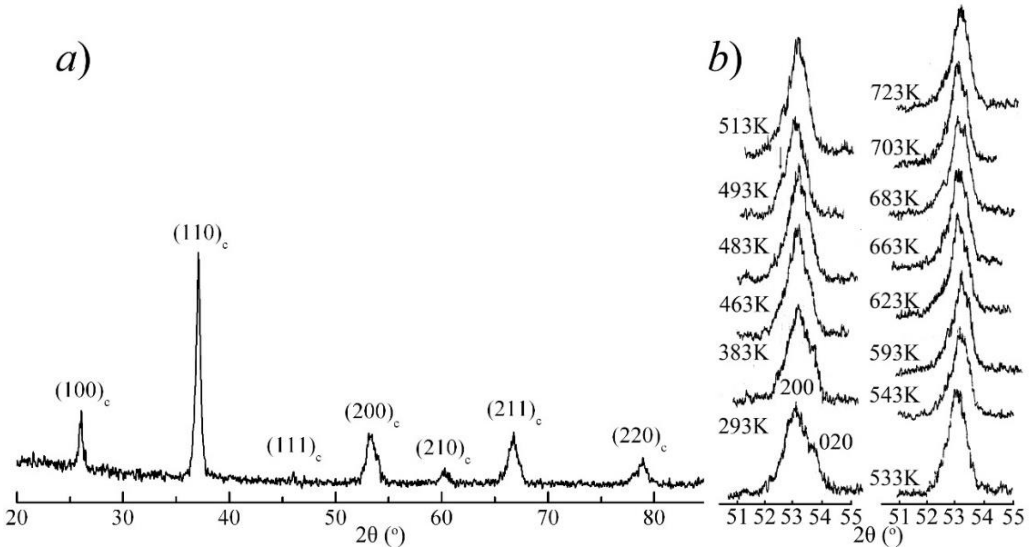


Рисунок 4.16 – *a*) Рентгенограмма ТР $Na_{0.4}K_{0.4}Pb_{0.2}Nb_{0.8}Ti_{0.1}Zr_{0.1}O_3$ при комнатной температуре, *b*) дифракционные пики $(200)_c$ при разных температурах, при 493 К стрелкой показан пик 002 Т- фазы.

Рентгенограмма характерна для ТР, в котором отсутствует дальний порядок и имеется тенденция к сегрегации атомов одного сорта – нет сверхструктурных отражений, основания дифракционных пиков уширены асимметричными диффузными максимумами [296]. Помимо двухфазности образца на качество рентгенограммы накладывает отпечаток и гетерогеннность ТР, обусловленная несоответствием замещения *B* катионов правилу изоморфизма [297]. Так, разность электроотрицательностей (ЭО) взаимно замещающих друг друга *A*- катионов, $|\Delta ЭО_A|$ = 0.32, а *B*-катионов $|\Delta ЭО_B|$=0.99, что больше, чем в два раза превышает критическую величину 0.4. Разности ЭО рассчитывали по формулам: $\Delta ЭО_A = (1-x)\times ЭО\ (Na_{0.5}K_{0.5}) - x\times ЭО\ Pb$; $\Delta ЭО_B = (1-x)ЭО\ Nb - x\times ЭО\ (Ti_{0.5}Zr_{0.5})$, где ЭО $(Na_{0.5}K_{0.5})$=0.875, $ЭО_B$ $(Ti_{0.5}Zr_{0.5})$=1.435 [298, 299]. При $|\Delta ЭО_B|$=0.99 ТР является гетерогенным и состоит из областей, отличающихся химическим составом с близкими параметрами ячейки.

Для каждой области характерны своя температура Кюри, электрофизические и пьезосвойства, что в макроскопическом масштабе приводит к размытию фазового перехода (ФП). На изменении дифракционного пика $(200)_c$ с температурой (рисунок 4.16, *b*) при 493 К появляется пик 002 фазы Т, при 513 К еще видны следы О(М) и Т фаз, в интервале $513 < T \leq 723$ К рентгенограмма становится неоднозначной.

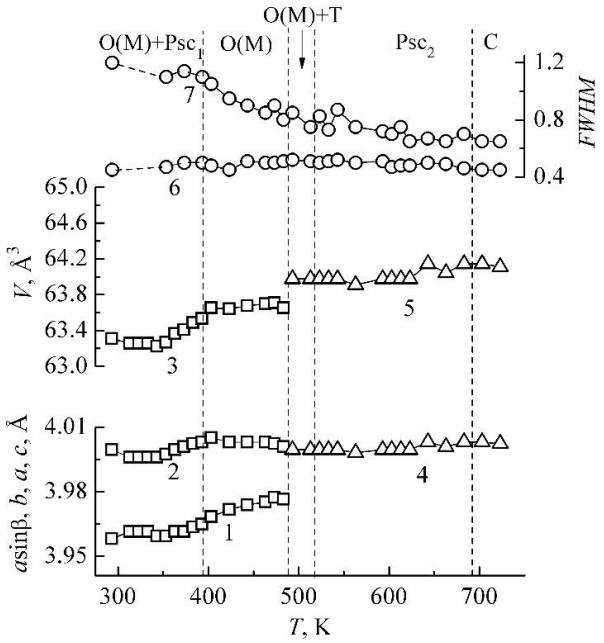


Рисунок 4.17 – Зависимости параметров и объема перовскитовой ячейки ТР $Na_{0.4}K_{0.4}Pb_{0.2}Nb_{0.8}Ti_{0.1}Zr_{0.1}O_3$: моноклинной *b* (1), *a*sinβ (2), *V* (3), псевдокубической *a* (4), *V* (5) и ПШПМ рентгеновских пиков $(110)_c$ (6) и $(200)_c$ (7) от температуры.

С ростом температуры профиль дифракционного пика изменяется: он или размывается от 593 и до 623 К, или на нем появляются дополнительные максимумы при 663 и 683 К. Это характерно для гетерогенных ТР, так как в областях, отличающихся химическим составом, изменение симметрии происходит при разной температуре. На изменении параметров перовскитовой ячейки (рисунок 4.17) и полной ширине половины максимума (ПШПМ, FWHM) дифракционных пиков (110) и (200) от температуры видно, что при комнатной температуре параметры моноклинной подъячейки $Na_{0.4}K_{0.4}Pb_{0.2}Nb_{0.8}Ti_{0.1}Zr_{0.1}O_3$ равны: $a\sin\beta = c\sin\beta = 3.999$ Å, $b = 3.959$ Å, $V = 63.31$ Å^3. Для определения положения границ между фазами учитывался не только характер зависимостей параметров ячейки от температуры, но и ПШПМ дифракционных пиков. Тем не менее, выше 493 К разделение на области, отличающиеся фазовым составом, является условным, поскольку нет однозначности в изменении дифракционного пика 200 с температурой. Фазовая диаграмма имеет следующий вид: $300 \leq T < 393$ К – О(М)+Psc_1 фазы, $393 \leq T < 493$ К – О(М) фаза, $493 \leq T < 523$ К – О(М) + Т фазы, $523 \leq T < 703$ К – $ПСК_2$ фаза, и $703 \leq T \leq 723$ К –С фаза.

Там же также видно, что в областях без ФП имеют место аномалии поведения структурных характеристик. Так, при $T = 343$ К зависимость $V(T)$ изменяет наклон, и объем ячейки начинает резко увеличиваться. Это может быть связано не только с термическим расширением, но и с вакансионным разбуханием ТР. В Psc_2- фазе наблюдаются скачки объема ячейки и ПШПМ рентгеновского пика 200. Причиной скачков *V*, вероятно, является асимметричное диффузное

рассеяние рентгеновских лучей в области дифракционных пиков, которое изменяется с температурой и смещает профиль пика в область меньших или больших углов θ.

ТР с x=0.4: состав $Na_{0.3}K_{0.3}Pb_{0.4}Nb_{0.6}Ti_{0.2}Zr_{0.2}O_3$ на ФД квазибинарной системы находится в середине промежуточной псевдокубической (Psc) фазы, параметр ячейки a=4.013 Å, V=64.64 Å^3. Изменение дифракционного пика 200 происходит (рисунки 4.18, *a* и *b*) с ростом температуры на рентгенограмме ТР при комнатной температуре.

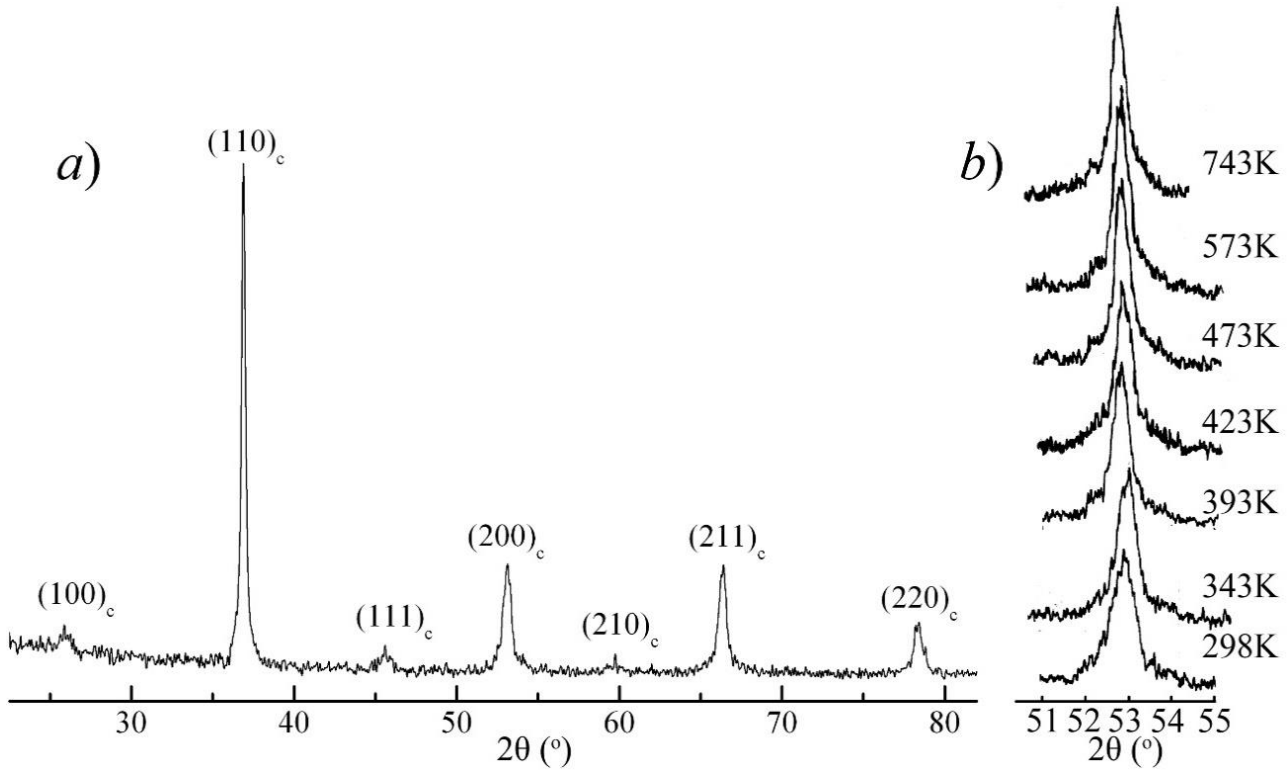


Рисунок 4.18 – *a*) Рентгенограмма ТР $Na_{0.3}K_{0.3}Pb_{0.4}Nb_{0.6}Ti_{0.2}Zr_{0.2}O_3$ при комнатной температуре, *b)* - дифракционные пики (200) в Psc фазе (298…423 К), в С фазе (473…693 К).

Рентгенограмма является характерной для ТР с сегрегацией (см. ТР с x=0.2). Однако, в отличие от последнего, замещение в *A* и *B* подрешетках ТР с x=0.4 соответствует правилам изоморфизма: $|\Delta ЭО_A|$ =0.23, $|\Delta ЭО_B|$=0.39, поэтому он является однородным ТР. При T > 423 К происходит трансформация диффузного рассеяния в четкие асимметричные максимумы (рисунок 4.18*b*), что говорит о появлении модуляционной волны и переходе сегрегаций атомов в состояние кластеров с ближним порядком.

Построены зависимости объема ячейки и ПШПМ рентгеновских пиков 110 и 200 от температуры (рисунок 4.19). Поскольку ячейка псевдокубическая, приводится только график зависимости V от T. Видно, что при T =403 К объем ячейки испытывает скачок, а при T =413 К прекращается уменьшение ПШПМ пика 200. Скачок ΔV=0.08 Å^3 не превышает ошибки измерения, но его совпадение с минимумом ПШПМ(T) позволяет предположить, что переход

ПКС→С происходит в интервале 393 < T ≤ 413 К. В пределах однофазных областей все зависимости ведут себя немонотонно. Так, в ПКС фазе при 343 К зависимость $V(T)$ изменяет наклон, ПШПМ110(T) имеет широкий максимум, а ПШПМ200(T) испытывает скачок. В С фазе V ячейки увеличивается ступенчато: на зависимости $V(T)$ в трех температурных интервалах наблюдаются инварные эффекты (V = const): 413...443, 503...533 и 603...663 К. Волнообразный характер изменения с температурой ПШПМ200(T) говорит о периодичности происходящих в ТР явлений.

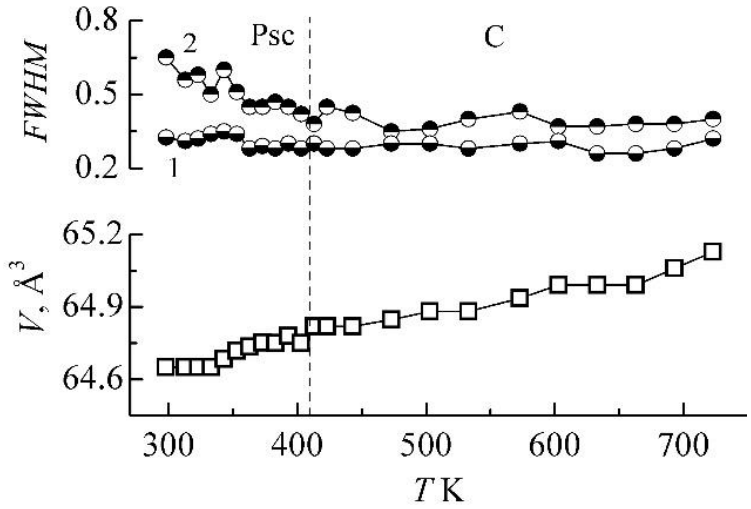


Рисунок 4.19 – Зависимости объема, V, ячейки ТР $Na_{0.3}K_{0.3}Pb_{0.4}Nb_{0.6}Ti_{0.2}Zr_{0.2}O_3$ и полуширин, b, рентгеновских пиков 110 (1), 200 (2) от температуры.

Как известно, в структурах типа перовскита, если B-позиции занимают ионы с переменной валентностью, эта периодичность связана с накоплением кислородных вакансий и исключением их путем кристаллографического сдвига с образованием планарных дефектов [241].

ТР с x=0.6: в соответствии с ФД системы $(1\text{-}x)Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$-$xPb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ [A11] ТР с x=0.6 расположен в области сосуществования фаз Psc и Т. Несмотря на близость этого ТР к границе с Psc фазой, в нем значительно преобладает фаза Т. Параметры ячейки при комнатной температуре: a = 4.025 Å, c =4.056 Å, c/a=1.007, V = 65.74 Å^3. Разности ЭО катионов, замещающих друг друга в $A-$ и $B-$ позициях ТР $Na_{0.2}K_{0.2}Pb_{0.6}Nb_{0.4}Ti_{0.3}Zr_{0.3}O_3$, имеют следующие значения: $\Delta ЭО_A$=0.79, $\Delta ЭО_B$= 0.22. Превышение пороговой величины (0.4) почти в два раза для A катионов предполагает гетерогенность ТР с x=0.6 и наличие в нем областей, отличающихся химическим составом, с близкими параметрами ячейки.

Так как сверхструктурных пиков на рентгенограмме ТР $Na_{0.2}K_{0.2}Pb_{0.6}Nb_{0.4}Ti_{0.3}Zr_{0.3}O_3$ при комнатной температуре (рисунок 4.20, a) нет, можно говорить об отсутствии дальнего порядка, а асимметричное размытие оснований дифракционных пиков указывает на сегрегацию атомов. Из дифракционных пиков $(200)_c$ (рисунок 4.20, b) видно, что при некоторых температурах рядом с основным пиком со стороны больших углов θ появляются четкие максимумы-сателлиты. В интервале T = 300...423 К на зависимостях параметров a, c, степени тетрагональности c/a и объема, V, ячейки ТР и ПШПМ рентгеновских пиков 110 и 200 от температуры (рисунок 4.21) видна последовательность аномалий на всех кривых: два скачка V, превышающих ошибку

измерения, ΔV=-0.17 Å^3 (373 К) и -0.19 Å^3 (403 К) и инварный эффект в интервале T = 383...403 К, скачок c/a на T = 333 К, скачок ПШПМ200(T) при T = 393 К.

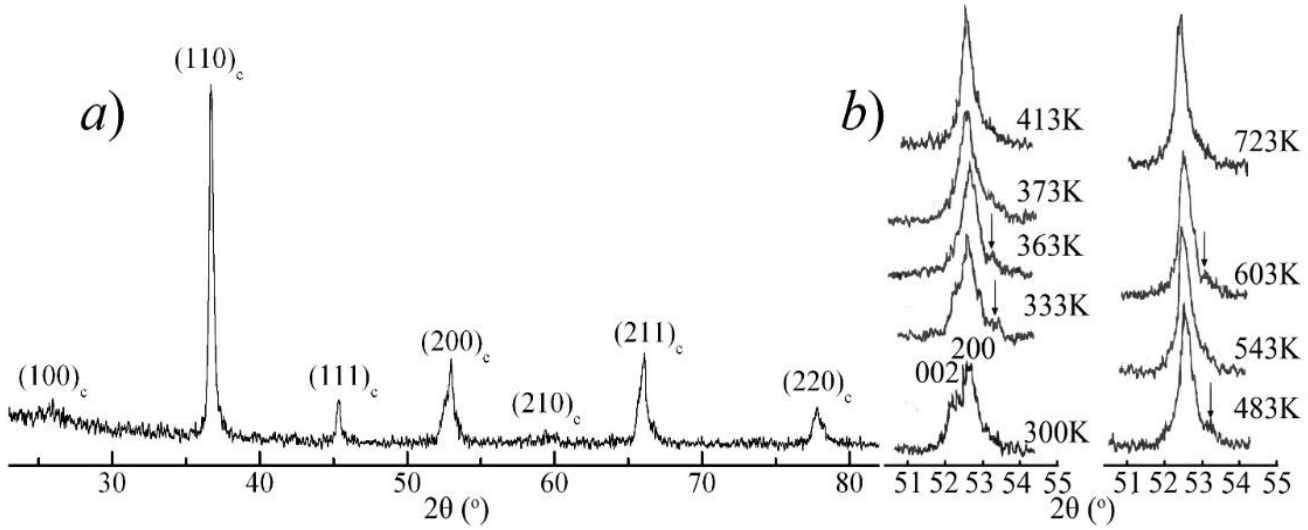


Рисунок 4.20 – *a*) - Рентгенограмма ТР $Na_{0.2}K_{0.2}Pb_{0.6}Nb_{0.4}Ti_{0.3}Zr_{0.3}O_3$ при комнатной температуре, *b*) дифракционные пики $(200)_c$, при разных температурах, стрелками отмечены диффузные максимумы-сателлиты.

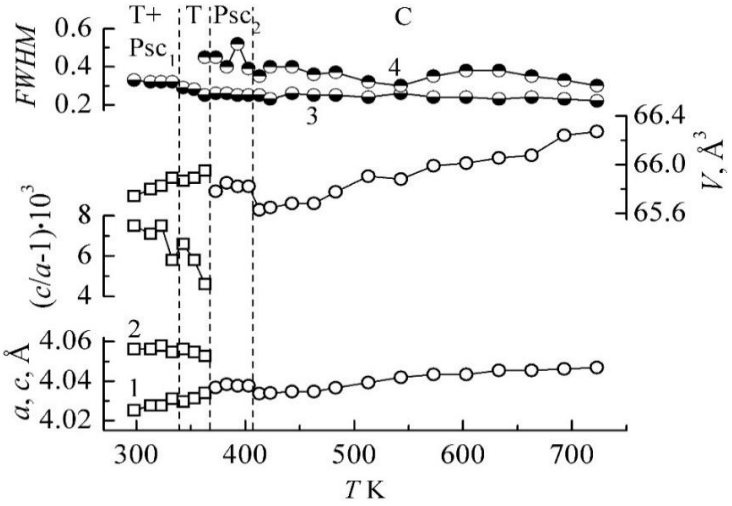


Рисунок 4.21 – Зависимости параметров *a* (1), *c* (2), *c*/*a*, объема, *V*, ячейки ТР $Na_{0.2}K_{0.2}Pb_{0.6}Nb_{0.4}Ti_{0.3}Zr_{0.3}O_3$ и ПШПМ рентгеновских пиков 110 (3), 200 (4). Штриховыми линиями выделены области с различной симметрией.

На основании выявленных аномалий и анализа изменения с температурой дифракционного пика $(200)_c$ определены температурные интервалы существования фаз: T+ Psc_1– $300 \le T < 343$ К; T– $343 \le T < 373$ К; Psc_2– $373 \le T < 413$ К; C –$413 \le T \le 723$ К.

В кубической фазе V=*const* только при температурах 443…463К, ПШПМ200(T) так же, как в ТР с x=0.4, имеет волнообразный вид. Сравнивая рисунок 4.20, *b* и рисунок 4.21, можно заметить, что в кубической фазе ПШПМ200 увеличивается при температурах, соответствующих появлению сателлитов. То есть выше температуры перехода в кубическую фазу уширение рентгеновских пиков

вызвано модуляционной волной, трансформирующей диффузное рассеяние в сателлиты, а не малыми искажениями кубической ячейки. Отметим, что в ТР с x=0.4 сателлиты появлялись со стороны меньших углов θ относительно дифракционного пика 200, тогда как в ТР с x=0.6 они находятся со стороны больших углов. Анализ соотношения средних атомных факторов и средних ионных радиусов *A*- и *B*-катионов в соответствии с [296] показывает, что модулируются в обоих ТР смещения *B*-катионов. Модуляционная волна представляет собой волну плотности дефектов, в качестве которых выступают плоскости кристаллографического сдвига. Их величина, расстояние между ними и направление сдвига определяются количеством кислородных вакансий. Длина волны модуляции λ с ростом температуры увеличивается. Так, в ТР с x=0.4 при 473 К λ≈160 Å (40 ячеек), а при 693 К λ≈184 Å (46 ячеек). В ТР с x=0.6 при 483 К λ≈176 Å (43.5 ячеек), при 603 К λ≈206 Å (51 ячейка). Расчет λ проводился по формуле $\Lambda = |(1/d_{hkl} - 1/d_s)|^{-1}$, где d_{hkl} и d_s межплоскостные расстояния дифракционного пика и сателлита, соответственно [296].

ТР с x=0.8. ТР $Na_{0.1}K_{0.1}Pb_{0.8}Nb_{0.2}Ti_{0.4}Zr_{0.4}O_3$ расположен в Т области фазовой диаграммы квазибинарной системы. Параметры Т− ячейки при комнатной температуре: a=4.027Å, c=4.085 Å, c/a=1.014, V=66.24 Å^3. В этом ТР ни в *A*-позиции, ни в *B*-позиции замещение не отвечает правилу изоморфизма – $|\Delta ЭО_A|$ =1.34, $|\Delta ЭО_B|$=0.83, поэтому он является гетерогенным. Видно, что рентгенограмма ТР $Na_{0.1}K_{0.1}Pb_{0.8}Nb_{0.2}Ti_{0.4}Zr_{0.4}O_3$ при комнатной температуре (рисунок 4.22, *a*) соответствует перовскитовой структуре с тетрагонально искаженной ячейкой без посторонних фаз. Гало в районе 2θ~25 град. свидетельствует о присутствии в образце аморфной фазы и/или ближнего порядка. На рисунке 4.22, *b* показано изменение дифракционного пика 200 с температурой. Видно, что гетерогенность ТР проявляется в большей мере на пике 002, он является суперпозицией нескольких пиков, соответствующих разным Т фазам с очень близкими параметрами ячейки *c*. В кубической фазе профили рентгеновских пиков соответствуют однородному ТР, в отличие от ТР с x=0.2. Это различие связано преобладающим влиянием $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ в последнем и с преобладающим влиянием Pb $(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ в ТР с x = 0.8. Действительно, структура $NaNbO_3$ состоит из блоков кислородных октаэдров, сформированных плоскостями кристаллографического сдвига {201}, Кристаллическая решетка $PbTiO_3$ не является блочной, для нее характерны плоскости сдвига (001) [241, 300].

На зависимости параметров ячейки и ПШПМ дифракционных пиков $(200)_c$ и $(110)_c$ от температуры (рисунок 4.23) пик $(110)_c$ аппроксимирован функцией Лоренца как одиночный пик, так как расстояние между пиками 101 и 110 по 2θ составляет 0.25°. Такая аппроксимация в дополнении к ПШПМ пика 200 позволяет более точно определить температуру перехода ТР из Т фазы в кубическую фазу. Фазовая диаграмма системы состоит из трех областей: T – в интервале 270≤T<503 К, Psc – в интервале 503≤ T<543 К и С – 543 ≤ T ≤ 703 К. Как и в уже описанных ТР, в

ТР с x=0.8 аномалии имеют место во всех однофазных областях. В Т фазе при T=350К $V(x)$ изменяет направление, ПШПМ110 уменьшается ступенчато.

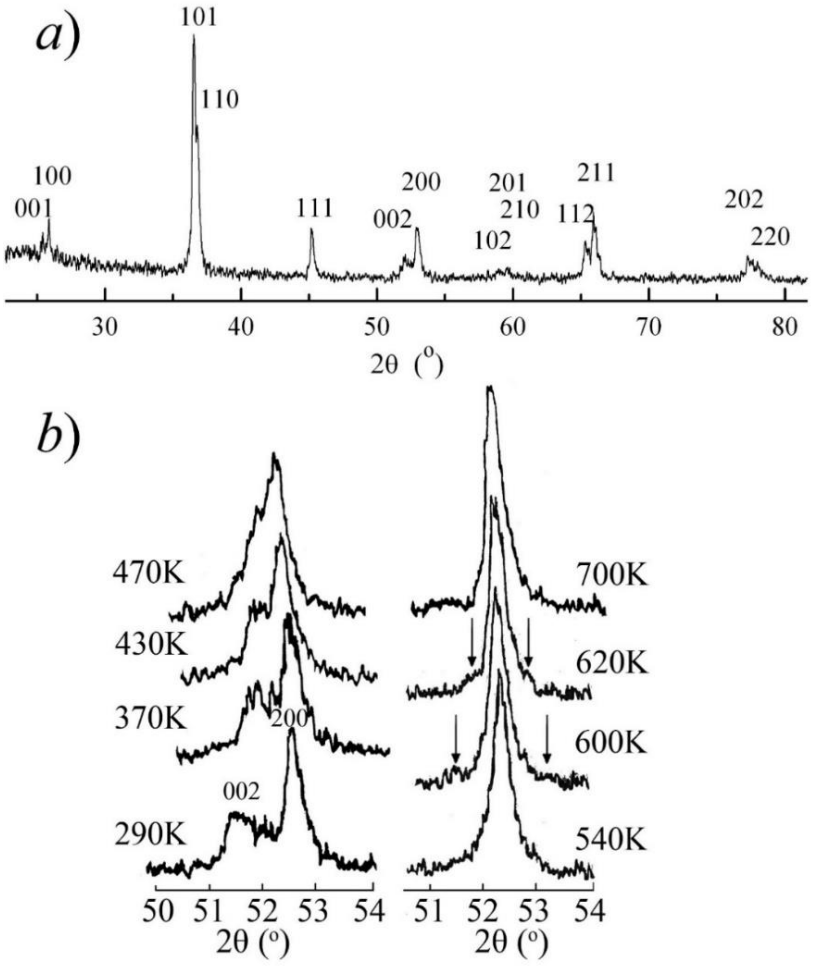


Рисунок 4.22 – *a*) Рентгенограмма ТР $Na_{0.1}K_{0.1}Pb_{0.8}Nb_{0.2}Ti_{0.4}Zr_{0.4}O_3$ при комнатной температуре, *b*) дифракционные пики $(200)_c$ при разных температурах, стрелками показаны диффузные максимумы-сателлиты.

Psc фаза характеризуется колебаниями V ячейки и резким уменьшением ПШПМ200. В кубической фазе в интервале 583-623 К $V(x)$=*const*, ПШПМ200 в этом температурном интервале, наоборот, скачкообразно изменяется. Постоянство объема, очевидно, связано с изменением дефектной структуры.

На рисунке 4.22 *b* видно, что именно в этом температурном интервале рядом с пиком 200 появляются сателлиты. По отношению к основному пику они расположены асимметрично и дают следующие параметры модулированной структуры: сателлит со стороны меньших углов 2θ дает величину λ≈134 Å (33 ячейки), со стороны больших углов 2θ – λ≈118 Å (29 ячеек). Анализ рентгенографических данных, описанных выше, позволил построить панорамную фазовую x–T диаграмму системы $(1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ - $xPb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$.

Несмотря на малое количество экспериментальных точек, фазовая диаграмма дает представление о фазовых состояниях в областях, близких к крайним компонентам и в широкой области между ними (рисунок 4.24). Так как фазовые x-Т диаграммы систем $(K,Na)NbO_3$ и $Pb(Zr,Ti)O_3$ достаточно глубоко изучены, для построения фазовой диаграммы квазибинарной системы мы использовали уже известные данные для её крайних компонентов - $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ [101, 289, 301] и $Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ [A16, 101, 302]. Для сравнения приводим фазовые x-T диаграммы системы $(Na,K)NbO_3$ из [301] и системы $Pb(Ti,Zr)O_3$ из [302].

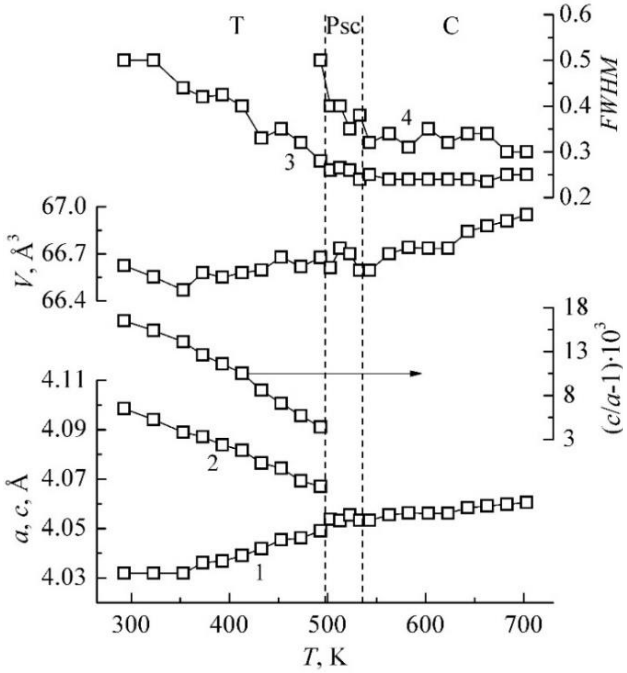


Рисунок 4.23 – Зависимости параметров *a* (1), *c* (2), *c*/*a*, объема, *V*, ячейки ТР $Na_{0.1}K_{0.1}Pb_{0.8}Nb_{0.2}Ti_{0.4}Zr_{0.4}O_3$ и ПШПМ рентгеновских пиков 110 (3) и 200 (4) от *T*. Штриховыми линиями выделены области с различной симметрией.

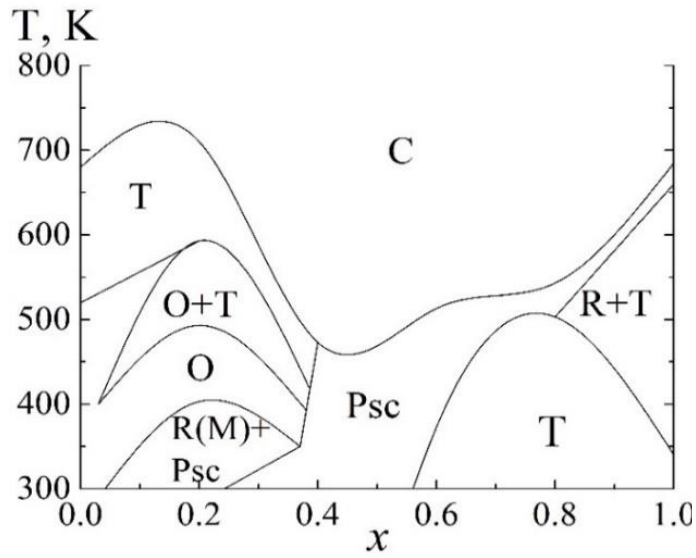


Рисунок 4.24 – Фазовая *x*-*T* диаграмма системы $(1\text{-}x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ -$xPb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$

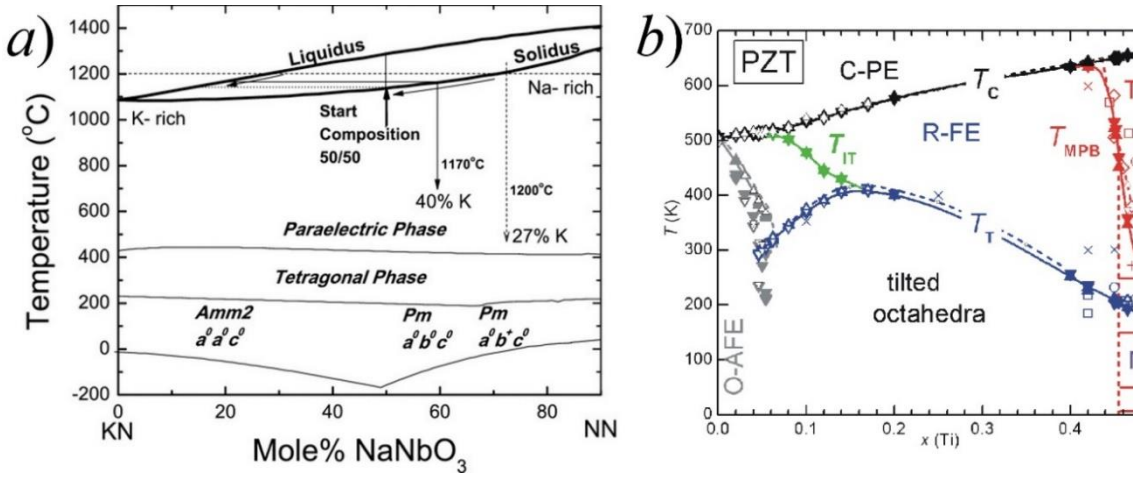


Рисунок 4.25 – Фазовые диаграммы систем KN–NN (из [301]) и PZ-PT (из [302]).

Таким образом, на основе представленных выше результатов может быть сформулировано ***пятое*** **научное положение выносимое на защиту: экспериментальные (*T*, *x*) – фазовые диаграммы состояния четырехкомпонентных систем твердых растворов вида (1-*x*)$(Na_{0.875}Li_{0.125})NbO_3$–*x*$Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ и (1-*x*)$(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-*x*$Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$, исследованных в данной работе с переменным шагом изменения концентрации вплоть до Δx=0.025,**

характеризуются последовательностью фазовых превращений различной природы, в том числе, связанных с переходами от твердых растворов с превалирующим влиянием бессвинцовых бинарных составов к Pb-содержащим твердым растворам из окрестности системы Pb(Zr, Ti)O3.

На рисунке 4.26 представлены эволюция температурных зависимостей *P–E* петель и поляризационных характеристик ТР изученной системы:

В ТР с *x*=0.0 (рисунок 4.26*a*) формирование насыщенных *P–E* петель происходит при *U*= 900В во всем исследовательском температурном диапазоне. Превышение указанного *U* вызывает расширение петли по оси ординат в течение *t*≈15 с и пробой по торцу образца. Во всем исследовательском диапазоне происходит плавное возрастание величин P_s, P_r. Значение E_c (рисунок 4.26*a′*) практически не изменяется. В ТР с *x*=0.2 (рисунок 4.26*b*) получение петли диэлектрического гистерезиса в рамках стандартной методики эксперимента не представлялось возможным, ввиду того, что до *U*=1100 В формируются четко выраженные петли проводимости, а превышение указанного напряжения приводит к пробою и разрушению образцов. Проведение температурного отжига при Т=523 К, в течение 30 мин., и электрический отжиг при малых полях ≈400В в течение 1 мин. позволили получить насыщенные петли, сохраняющие свой вид во всем исследовательском диапазоне. Установлено, в области сосуществования (R(M)+Psc) фаз в температурном диапазоне (300... 360)К зависимости P_s, P_r (Т) плавно изменяются так же, как и *V*(Т) (рисунок 4.17). Возрастание температуры приводит к резкому росту *V* и формированию экстремального вида P_s, P_r (Т) вплоть до R(M)+Psc→R(M) перехода. В R(M)- фазе указанные зависимости незначительно возрастают (рисунок 4.26*b′*). E_c(Т) имеет аналогичный характер поведения во всем исследовательском температурном диапазоне.

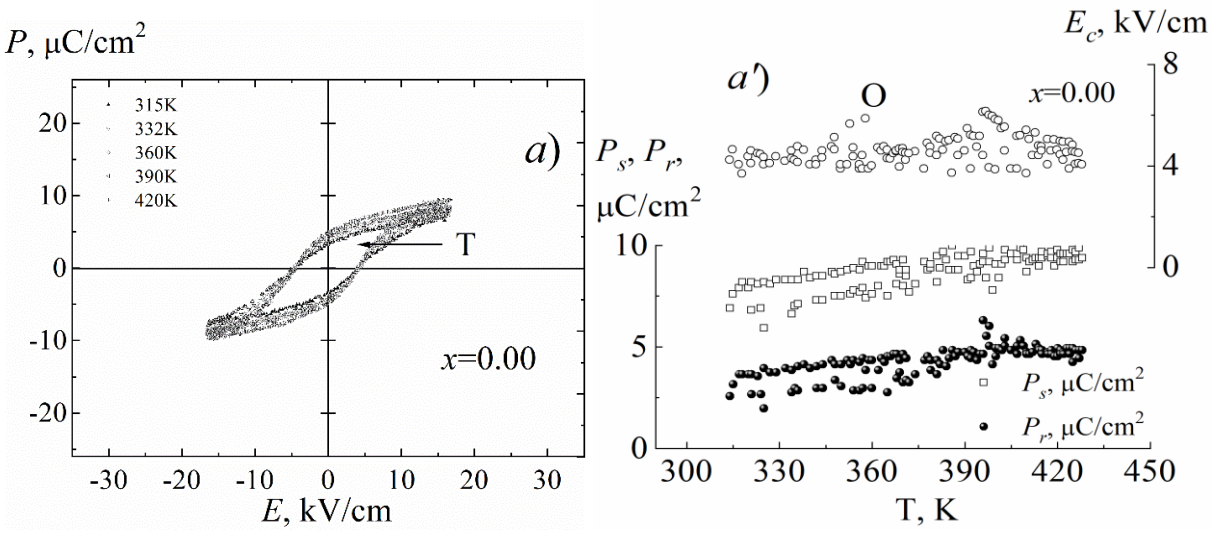
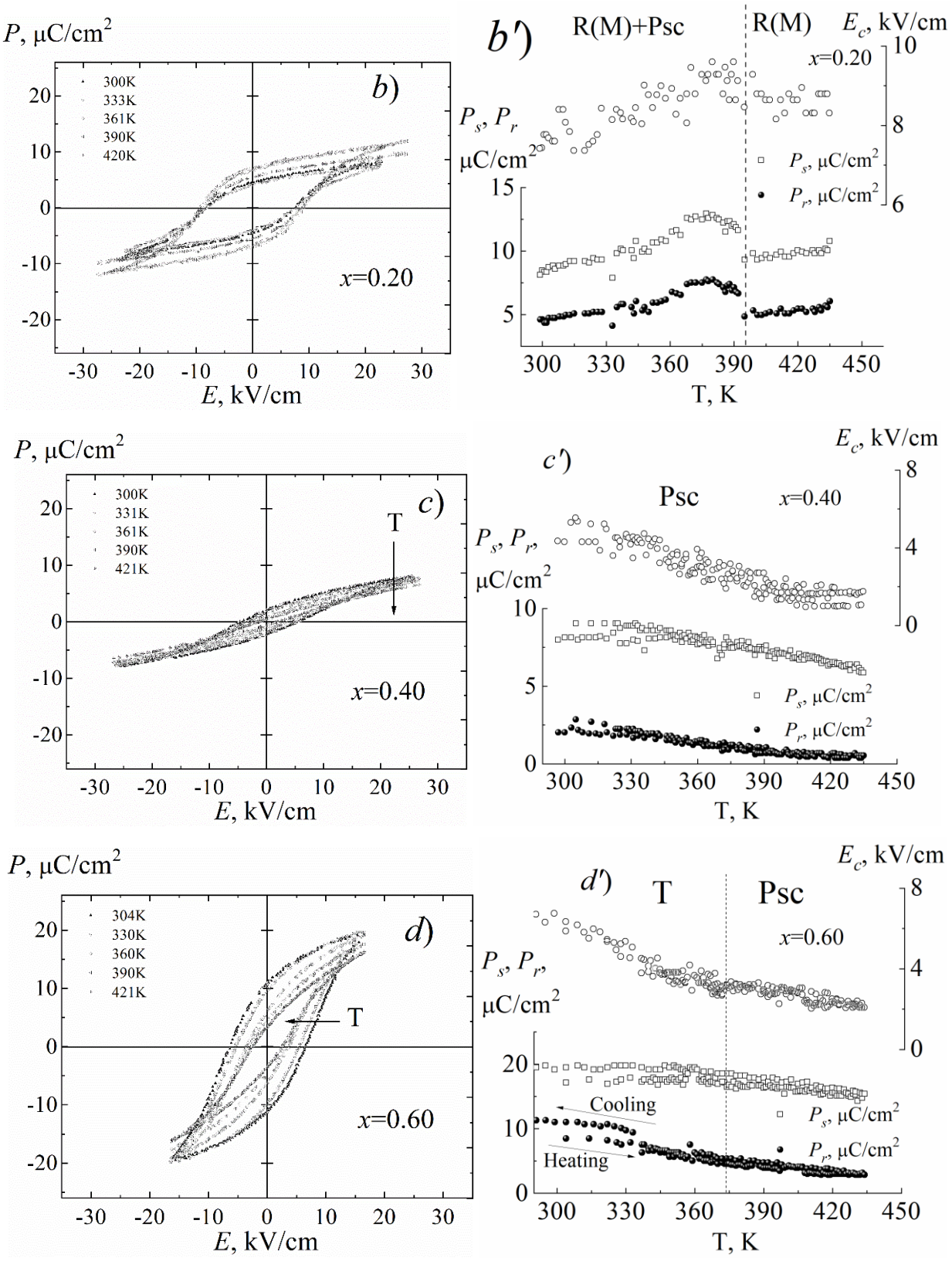
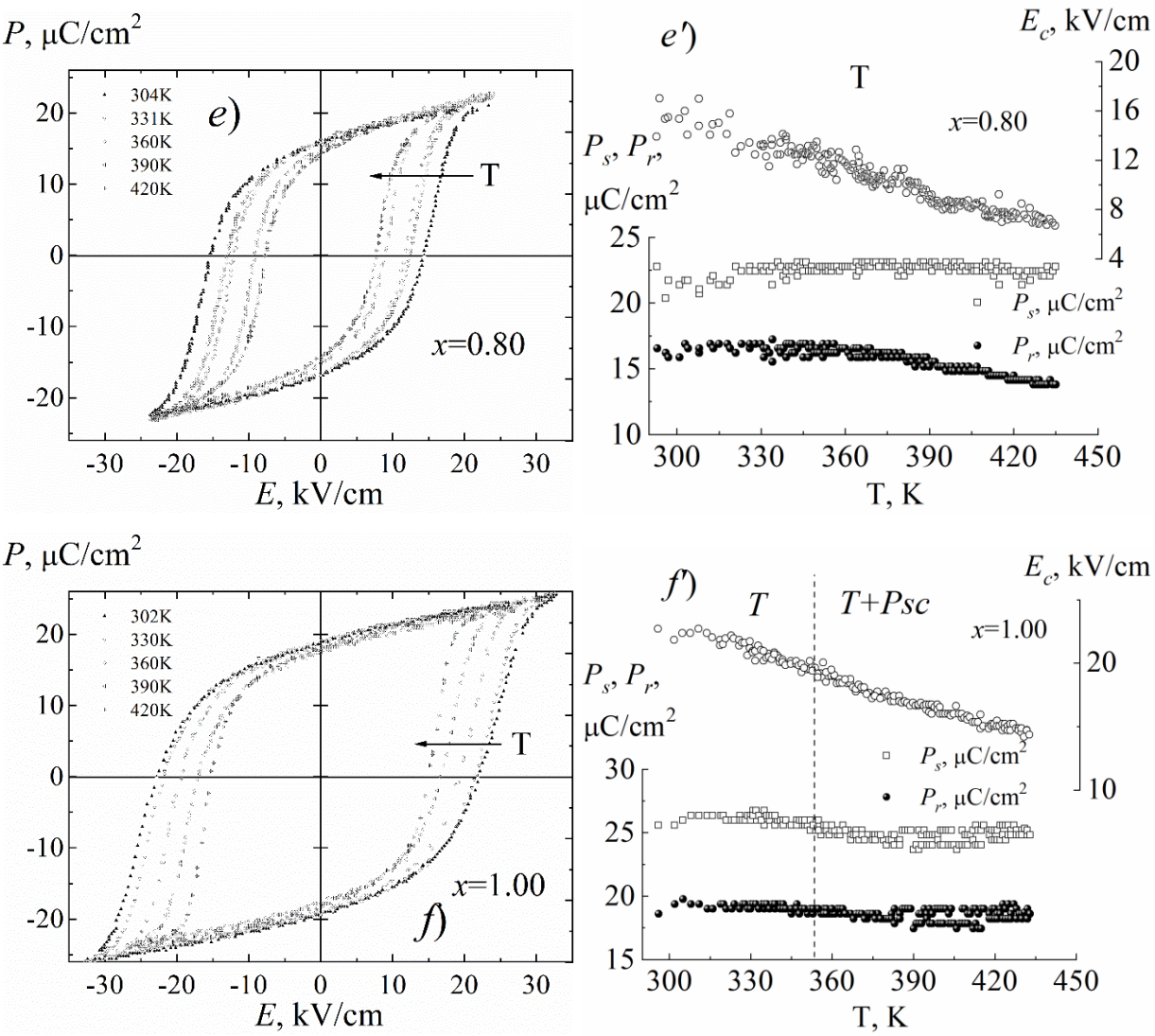


Рисунок 4.26 – Температурные зависимости петель диэлектрического гистерезиса и поляризационных характеристик ТР системы (1-*x*)(Na, K)NbO3–*x*Pb(Ti, Zr)O3 с 0.0≤*x*≤1.0.



Продолжение рисунка 4.26.



Продолжение рисунка 4.26.

В ТР с x=0.4 (рисунок 4.26*c*) максимально допустимое U_{max}=1500В. Превышение указанного значения, как и при x= 0.2, вызывает разрушение образцов. Установлено, что при указанном U_{max} происходит формирование петель, характерных для классических сегнетоэлектриков без конечного насыщения. Однако, полученные зависимости позволяют оценить величины и характер поведения поляризационных характеристик в зависимости от Т. Показано, что с увеличением температуры P_s, P_r вплоть до Т≈340 К (рисунок 4.26*c′*) практически не изменяются, что коррелирует с постоянством V (рисунок 4.19), после чего происходит слабое снижение указанных характеристик. Для E_c во всем исследованном температурном диапазоне характерно плавное снижение.

В ТР с x=0.6 (рисунок 4.26, *d*) установлено допустимое U_{max}=2000 В, при котором формируются типичные сегнетоэлектрические P–E петли. Для P_s, P_r характерно плавное и незначительное снижение характеристик вплоть до Т≈370 К. Затем происходит изменение угла

наклона поляризационных параметров. Для E_c характерно более резкое снижение с формированием точки перегиба при указанной температуре (рисунок 4.26, *d′*). Возникающая аномалия обусловлена наличием в окрестности Т≈370К фазового перехода Т→Т+R. В ТР с x=0.8 (рисунок 4.26*e*) до Т≈368К U_{max}=1500В позволяет получить насыщенные петли диэлектрического гистерезиса. Повышение Т приводит к снижению напряжений, необходимых для формирования *P-E*- петель. Для поляризационных характеристик ТР характерно практически монотонное поведение с формированием точки перегиба при T≈360К (рисунок 4.26*e′*). В ТР с x=1.0 критическое напряжение составило U_{max}≈ 2100В (рисунок 4.26*f*). Установлено, что возрастание температуры в этом ТР приводит к сужению петель диэлектрического гистерезиса при незначительном снижении P_s. Отмеченное наиболее отчетливо видно из рисунок 4.26*f*. ФП (Т→Т+Psc) не оказывает значительного влияния на свойства данных ТР, проявляясь лишь в незначительном изменении наклона поляризационных характеристик в его окрестности.

Таким образом, установлено, что характер поведения поляризационных свойств в изученных ТР при вариации температуры в значительной мере обусловлен наличием структурных аномалий (*V*) и ФП, присутствующих в исследованных объектах.

На рисунках 4.27, 4.28 представлены зависимости относительной реверсивной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ (после поляризации) от напряжённости постоянного смещающего электрического поля (E), при различных температурах (T). В ТР с x= 0.0, увеличение температуры (300К<T<390К) вызывает трансформацию петель: от симметричной формы полуциклов петель к асимметричной, с сохранением первоначального роста $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ при E<10^4 В/см (рисунок 4.27*a*) [303]. При Т=429К для этого ТР характерно формирование куполообразной зависимости полуциклов петель $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ (E), сменяющихся возникновением гистерезиса при E>10^4 В/см. В ТР с x=0.20, вследствие высокой проводимости объектов, зависимости $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ (E) (Т=300К), характерные для различных типов сегнетоэлектриков, получить не удалось. Рост температуры к каким- либо существенным изменениям не приводил.

Вероятно, это связано с гетерогенностью ТР (см. разделы 5.2.4., 5.2.5). В ТР с x=0.40 (рисунок 4.27*b*) характерно формирование асимметричных полуциклов петель $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ со значительным изменением значений по мере увеличения E, малым гистерезисом ветвей и формой, близкой к характерным для сегнетоэлектриков- релаксоров (СЭР) (колоколообразные, практически безгистерезисные, размытые) [304]. Необходимо отметить, что формирование асимметричного вида зависимости $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0(E)$ (когда полуцикл петель в положительной области значений E располагается выше, чем в отрицательной), возможно устранить увеличением количества циклов (n) изменения E, что и сделано для x= 0.60. В ТР с x=0.60 (рисунок 4.28*a*) показано, что формирование полуциклов петель $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ с малым гистерезисом происходит во всем

исследованном температурном диапазоне, а их величины растут по мере увеличения *T*. Однако, сделанное предположение требует проведения дополнительных экспериментальных изысканий.

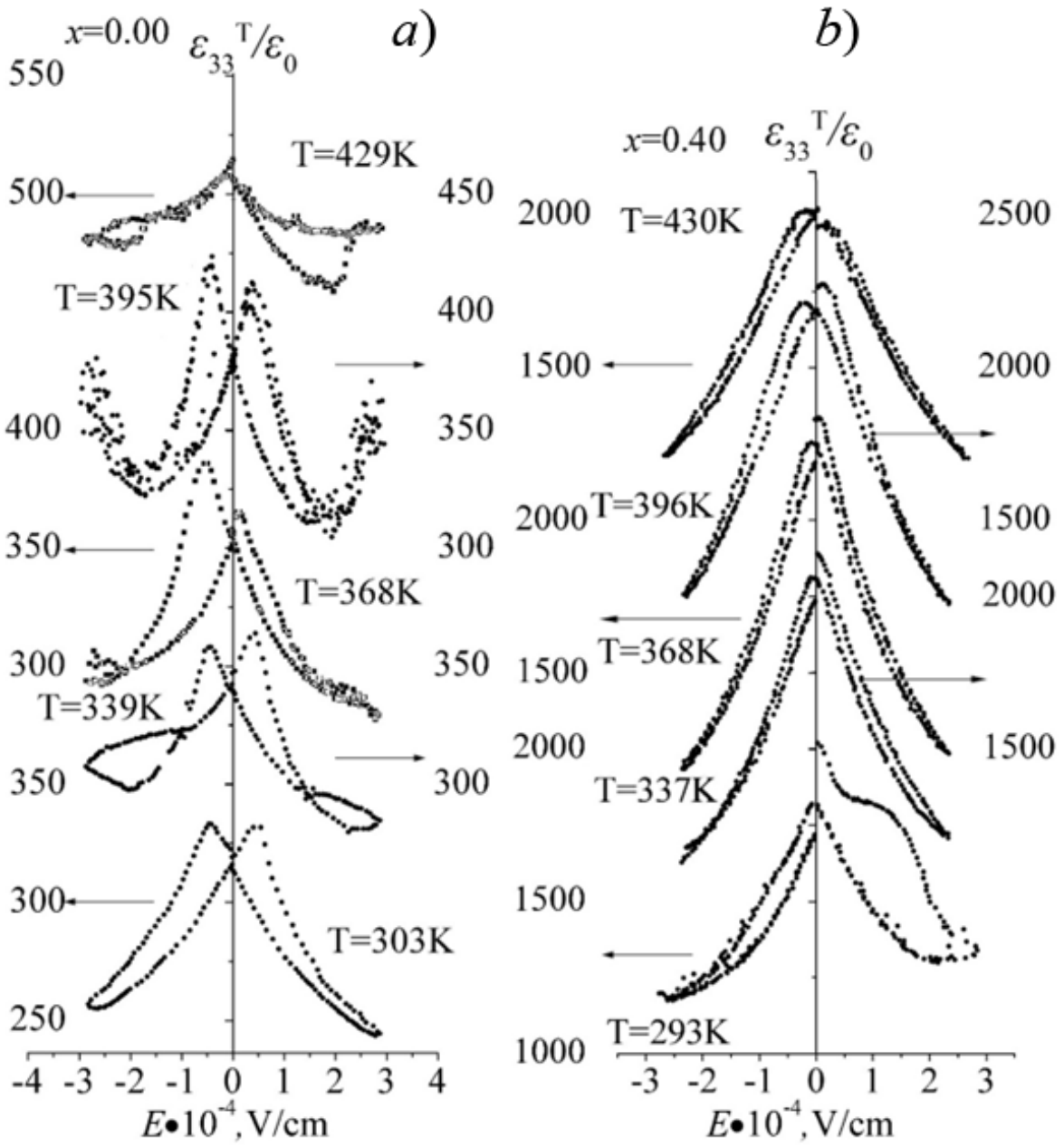


Рисунок 4.27 – Зависимости $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ (*E*, T) ТР системы (1-*x*)(Na, K)NbO_3–*x*Pb(Ti, Zr)O_3, при $f=10^4$ Гц, *a*) *x*=0.0 *b*) *x*=0.4

Сформированные в положительной области значений *E* зависимости $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0(E)$ для всех температур первоначально отличаются от аналогичных в отрицательной области. Увеличение количества циклов (*N*>1) измерений для обеих областей *E* приводит к установлению симметричных зависимостей указанных характеристик. В ТР с *x*=0.8 увеличение содержания PZT (рисунок 4.28*b*) приводит к формированию симметричной петли- “бабочки” при *n*>1, возрастание

T вызывает ее постепенное сужение, а также усиление влияния E на $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$, выражающееся в значительном снижении последних при E_{max}. В ТР с x=1.00 при всех исследуемых температурах формируются асимметричные полуциклы $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0(E)$, обладающие гистерезисом, при этом повышение T или N значительного влияния не оказало, сохранив общий вид исследуемых кривых (рисунок 4.28*c*).

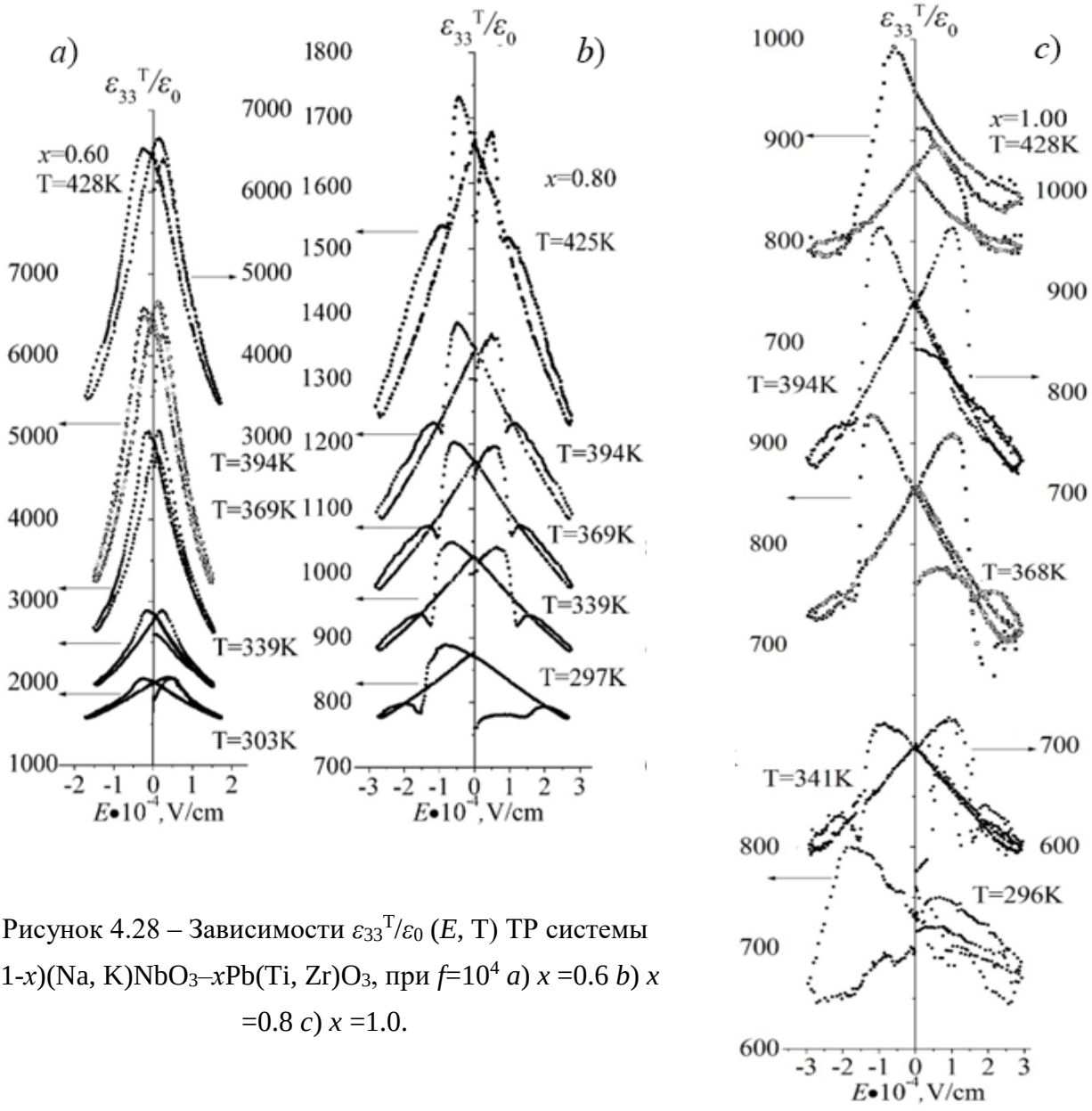


Рисунок 4.28 – Зависимости $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ (E, Т) ТР системы $(1\text{-}x)(Na, K)NbO_3\text{–}xPb(Ti, Zr)O_3$, при f=10^4 *a*) x =0.6 *b*) x =0.8 *c*) x =1.0.

Наблюдаемый рост реверсивной диэлектрической проницаемости в процессе увеличения напряженности электрического поля может быть следствием исключения 180º- ных доменных стенок. Свою “лепту” в возрастание $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ могут привнести и различные структурные неустойчивости, провоцирующие ФП разной природы, генерирующие высокую мобильность

границ между полярными и неполярными фазами. Возрастание E может приводить к укрупнению доменов при уменьшении количества доменных и межфазных стенок и, как следствие, вклада их колебаний в реверсивную диэлектрическую проницаемость. Последнее четко проявляется уже при $x \geq 0.40$, когда $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ (E_{max}) в некоторых составах снижается на ~50% относительно E=0 кВ/см. Это говорит о том, что возрастание E приводит к усилению сегнетомягкости изученных объектов.

Обнаруженные аномалии, характеризующиеся экстремальностью зависимости $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0(E)$ при $E \approx 10^4$ В/см в ТР x=0.8 (сдвигается в область более низких полей по мере увеличения температуры) и $E \approx 1.5 \cdot 10^4$ В/см в ТР с x=1.0 (практически не изменяется с ростом температуры), вероятно, связаны с индуцируемым электрическим полем сегнетоэлектрическим ФП вида, T→T+R. Подобное наблюдалось при исследовании ТР состава $PbZr_{0.56}Ti_{0.44}O_3$ (PZT 56/44), допированного 1% Nb [305]. Также есть ряд работ, в которых на основе термодинамической теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира предсказывается наличие структурного ФП, индуцированного постоянным электрическим полем в $PbTiO_3$ [306, 307], являющимся крайним компонентом PZT.

Ниже мы рассмотрим вопросы стабильности структурных характеристик ТР с x=0.80 (NKP0.80), отличающегося лучшей пьезоактивностью, в процессе фазопереходного циклирования.

В соответствии с Т- искажением элементарной ячейки мультиплет $(200)_c$ состоит из двух дифракционных пиков 200 и 002, отношение интегральных интенсивностей которых, I_{200}/ I_{002}, теоретически равняется 2. На практике имеют место отклонения в ту или иную сторону. На рисунке 4.29 приведены фрагменты рентгенограмм, на которых показаны профили дифракционных пиков 200 и 002 на разных этапах подготовки керамики ТР NKP0.80 к термоциклированию. На рентгенограмме 1 показаны пики 200, 002 измельченной керамики NKP0.80, отношение I_{200}/ I_{002} = 3. Вблизи основных дифракционных пиков 200 и 002 видны диффузные максимумы – сателлиты, указывающие на ближний порядок в структуре ТР. Сложный характер замещения: гетеровалентное в A- и B- позициях структуры перовскита, различная симметрия крайних компонентов, нарушение правила изоморфизма;- закономерно приводят к отсутствию дальнего порядка и появлению ближнего порядка. Механическая обработка Т-керамики, как известно [308], приводит к c-доменизации поверхностного слоя ≈1 мкм, что хорошо видно на рентгенограмме 2, I_{200}/ I_{002}=0.83. После напыления Pt- электрода (рентгенограмма 3) c-доменизация уменьшается, I_{200}/ I_{002}=0.91. Это происходит потому, что напыление Pt проводится при температуре минимум 723К, при этом происходит частичный отжиг образца. После нанесения аквадага на обратную сторону образца (рентгенограмма 4) на поверхности с Pt электродом четко проявились двухпараметричность параметра c и модуляция вдоль направлений <100>, c-доменизаця при этом уменьшилась I_{200}/ I_{002}=1.01.Тонкая структура

рентгеновских пиков показывает, что ТР NKP0.80 не является однородным, а фактически представляет собой смесь фаз с близкими параметрами ячейки, возможно, не только тетрагональных. Причиной неоднородности, как сказано выше, является большая разница электроотрицательностей, ΔЭО, взаимозамещающих друг друга ионов. Гетерогенность NKP0.80 также подтверждается данными исследования микроструктуры [А10].

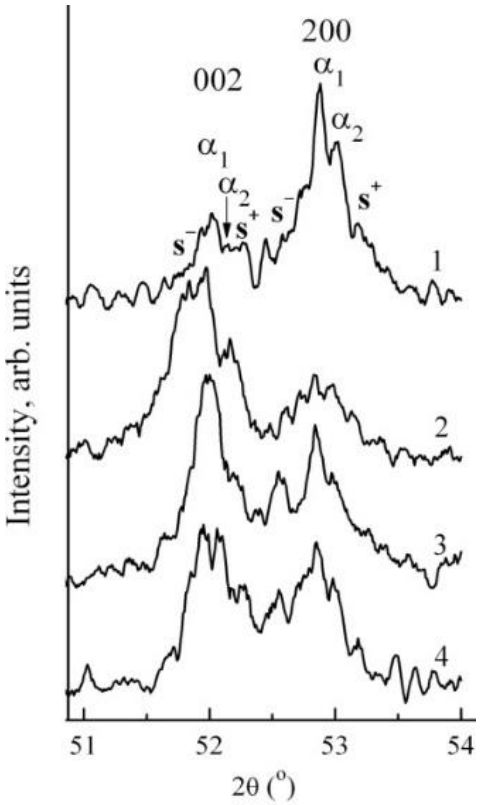


Рисунок 4.29 – Дифракционные пики 002 и 200 образца NKP0.80 до термоциклирования: 1- измельченная керамика, 2 –шлифованная неполяризованная таблетка, 3 – та же поверхность, после напыления на нее Pt электрода, 4 – та же поверхность после нанесения аквадага на обратную сторону образца. На рентгенограмме 1 сателлиты основных пиков со стороны меньших и больших углов 2θ обозначены, сответственно, s^- и s^+.

На рисунке 4.30 приведены рентгенограммы NKP0.80 после каждых 5 циклов прохождения через точку Кюри (а) и дифракционные пики 002, 200 в увеличенном по оси 2θ масштабе (б). Видно, что профили дифракционных пиков изменяются после каждой серии из 5 циклов. После первых 5 циклов происходит перераспределение интенсивностей между пиками 002 фаз с большим и меньшим параметром *c*. Интенсивность пика фазы с меньшим параметром выросла (при бóльших θ), а с большим параметром (при меньших θ)– уменьшилась. После 10 циклов имеет место обратный эффект. При дальнейшем термоциклировании изменяются полуширины пиков, появляются (10 цикл.) и исчезают (25 цикл.) дополнительные пики между основными дифракционными пиками 200 и 002, после 10 циклов размываются сателлиты. Последнее говорит о том, что ближний порядок при термоциклировании разрушается, области (кластеры) с близкими параметрами ячейки структурно не связаны, а разделены нечеткими размытыми границами.

На рисунке 4.31 показано изменение структурных параметров и полуширин пиков 200 и 002 в зависимости от количества циклов, *N*. Количество циклов, при которых происходят наибольшие изменения всех величин, равно 5, 10, 40 и 45; при *N* =15…35 существенных изменений не наблюдается. Изменение структурных параметров уже при *N* =5 и 10 говорит о том, что

NKP0.80, вследствие его гетерогенности, является структурно неустойчивым объектом и легко реагирует на внешнее воздействие.

На рисунке 4.32 представлены зависимости температуры Кюри, степени тетрагональности ячейки и величины *c*-доменизации, рассчитанной по интегральной интенсивности рентгеновских пиков 200 и 002, от количества циклов.

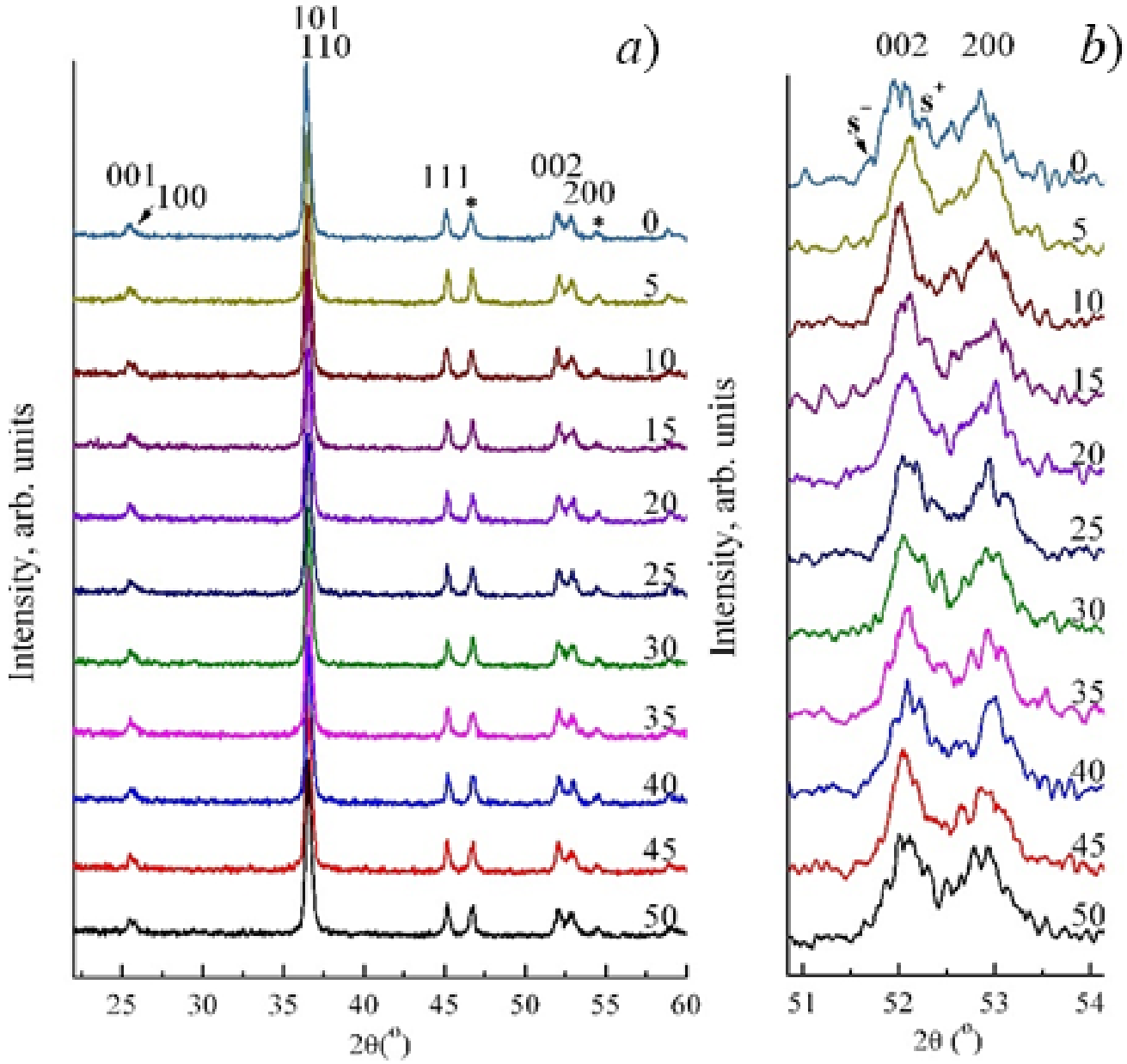


Рисунок 4.30– *a*) Рентгенограммы образца NKP0.80, записанные после каждых 5 циклов перехода через точку Кюри, числа справа показывают количество циклов, звездочкой отмечены линии Pt-электрода; *b*) Дифракционные пики 002, 200 в увеличенном по оси 2θ масштабе, s^- и s^+ сателлиты основного пика 002 со стороны меньших и больших углов 2θ, сответственно.

Видно, что в интервале $5 \le N \le 35$ изменение c/a и T_c происходит симбатно (cymbate), однако, корреляции между значениями этих величин нет. Так, при N =10 резко увеличивается c/a, тогда как T_c увеличивается только на 1 К. В то же время незначительное уменьшение c/a при N =15 приводит к падению T_c на 12 К. В интервале $35 < N \le 45$ зависимости $c/a(x)$ и $T_c(x)$, вобще, ведут себя антибатно: при увеличении c/a T_c уменьшается и наоборот, чего не наблюдается в гомогенном однородном ТР. Неожиданным кажется поведение $C_c(n)$. Минимум при n=10 и максимум при N =40, на первый взгляд, не согласуются с профилями дифракционных пиков 002 и 200 (рисунок 4.30*b*). В соответствие с интенсивностями пиков в максимуме должно быть наоборот. Но величина C_c, напомним, расчитывалась по площади под аппроксимирующими кривыми, и это несоответствие еще раз подтверждает гетерогенность ТР. Таким образом, проведенное исследование ТР $Na_{0.1}K_{0.1}Pb_{0.8}Nb_{0.2}Ti_{0.4}Zr_{0.4}O_3$ показали, что он гетерогенный, его структура нестабильна. При термоциклировании колебания T_c составляют 13 К, c/a изменяется в пределах 1.015-1.014. Гетерогенность данного ТР может привести к невоспроизводимости электрофизических свойств.

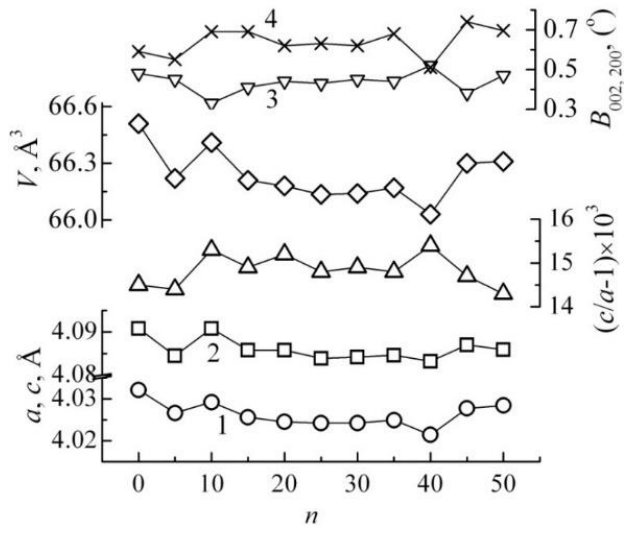


Рисунок 4.31 – Зависимости параметров a (1), c (2), степени тетрагональности c/a, объема, V, ячейки, полуширины пиков B_{002} (3) и B_{200} (4) NKP0.80 от количества циклов.

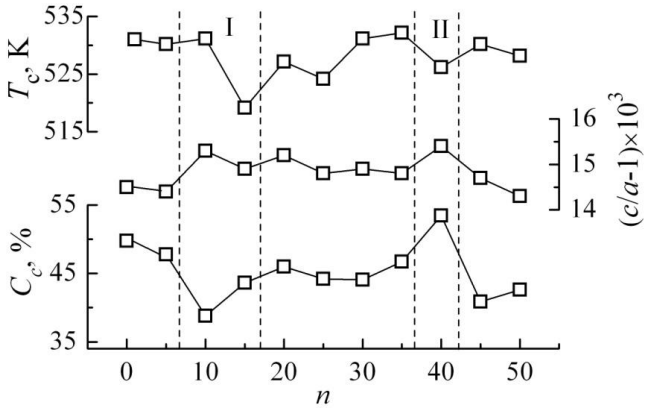


Рисунок 4.32 – Зависимости от количества циклов: температуры Кюри T_c, степени тетрагональности элементарной ячейки, c/a, величины с-доменизации керамики, рассчитанной по площади рентгеновских пиков 002, 200, C_c. Штриховыми линиями выделены области аномального изменения $T_c(n)$ и $c/a(n)$.

4.3 Фазовый состав, микроструктура, диэлектрические, пьезоэлектрические, деформационные характеристики, электрическая усталость и механическая прочность твердых растворов системы с *n*=4 вида PZT - PZN - PMN

На основе ранее проведенных исследований нами осуществлено конструирование четырехкомпонентной системы PZT- PZN- PMN, модифицированной Ba и Sr, отвечающей формуле $\left(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_1}\right)\left[Ti_xZr_y\langle\left(Nb_{2/3}Zn_{1/3}\right)\left(Nb_{2/3}Mg_{1/3}\right)\rangle_{1-x-y}\right]O_3$ [A7, A8, A12, A39, A40, A44, A46]. Рентгенографически установлено образование практически беспримесных перовскитовых ТР. На рисунках 4.33, 4.34 представлены рентгенограммы, дифракционные линии $(200)_к$ и зависимости параметров, степени тетрагональности ячейки, объема, плотностей (экспериментальной, рентгеновской, относительной) ТР исследуемой системы от *x*. Все ТР- тетрагонально искажены, в некоторых обнаружены следы второй фазы. Симметрию этой фазы из-за ее малого количества и наложения дифракционных линий двух фаз определить невозможно, поэтому она обозначена как псевдокубическая. Появление Т- фазы в интервале $0.385 \le x \le 0.430$ демонстрирует сдвиг ОМП в сторону меньших концентраций Ti относительно системы PZT во всех группах ТР. На рисунке 4.34 выделены области сосуществования Т и Psc фаз в каждой из групп. В группе 1 смесь фаз установлена в ТР с *x*=0.41, в группе 2, несмотря на меньшую концентрацию Ti, только в одном ТР с *x*=0.395 сосуществуют Т и Psc фазы, а при *x*=0.390 ТР вновь становится тетрагональным.

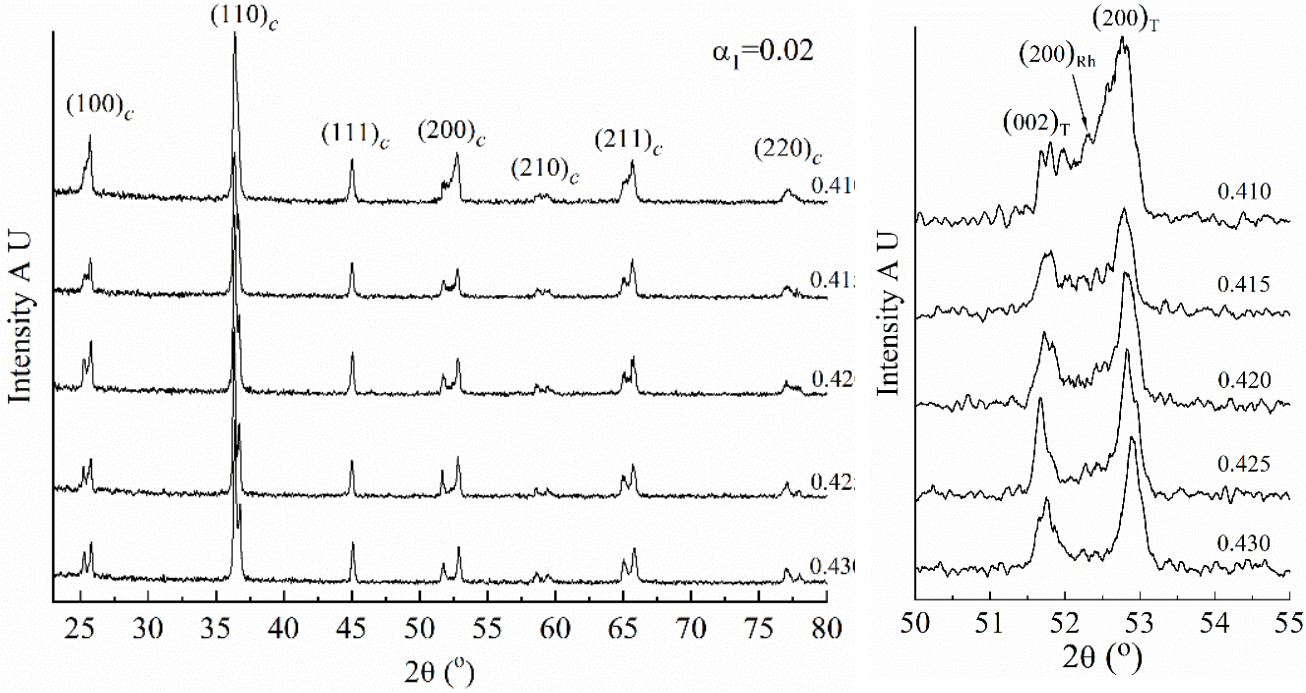
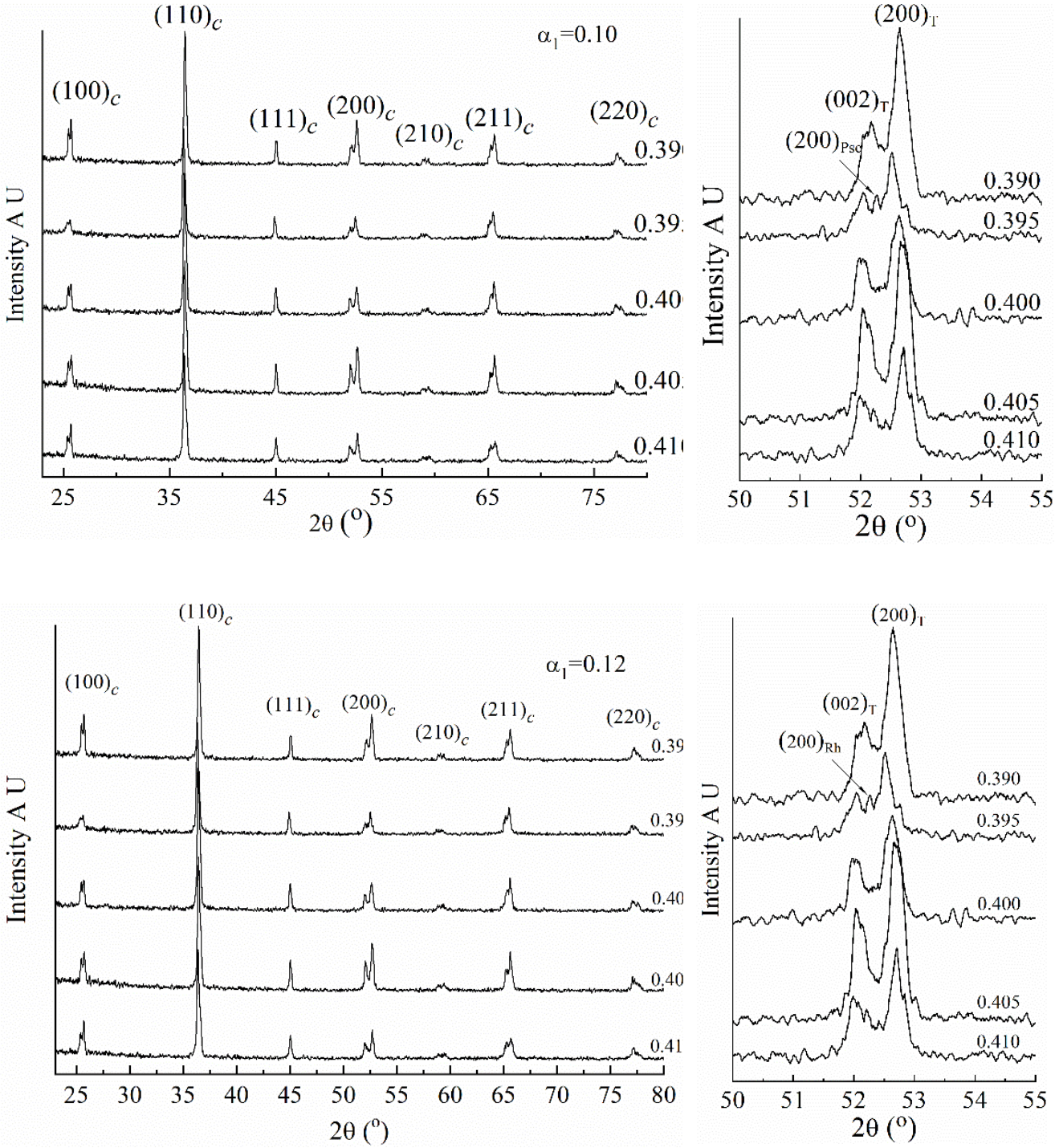


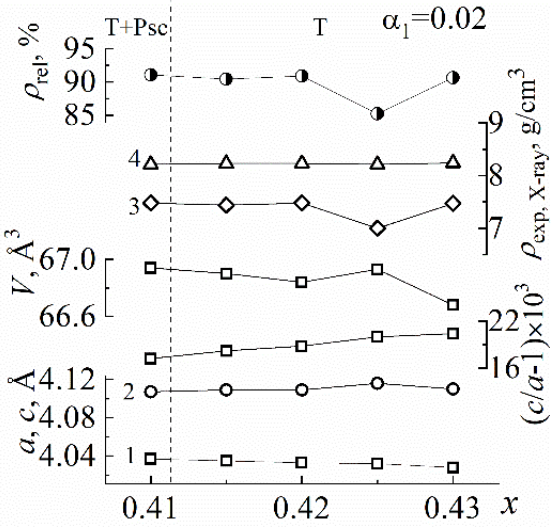
Рисунок 4.33 – Рентгенограммы (слева) и дифракционные линии $(200)_к$ (справа) исследуемых ТР.

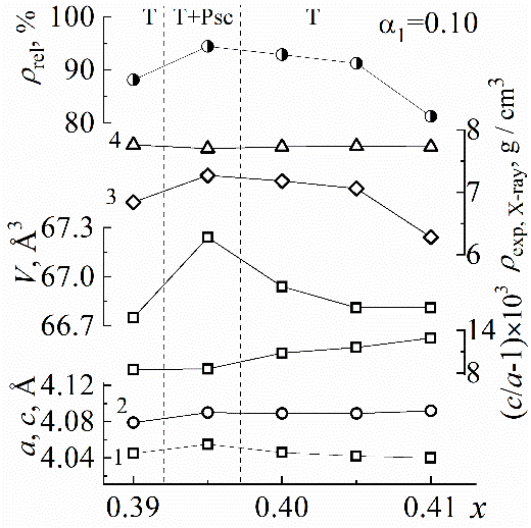


Продолжение рисунка 4.33.

В группе 3 сосуществование фаз имеет место в ТР с x=0.385 и 0.400. Обращает на себя внимание тот факт, что ни одна концентрация Ti, при которой сосуществуют T и Psc фазы, не повторяется в других группах. Степень тетрагональности ячейки во всех разрезах значительно меньше, чем в ОМП системы PZT. Если в последней c/a в ОМП изменяется от 1.0197 при появлении T фазы до 1.0288 на границе со стороны T фазы, то в анализируемой системе минимальная величина c/a=1.0085, а максимальная –1.0208. Поведение зависимостей $c/a(x)$

(увеличение) и $V(x)$ (уменьшение) соответствует замещению иона Zr^{4+} (R=0.82 Å) меньшим по размеру ионом Ti^{4+} (0.64 Å) только в 1 гр. Во 2 гр. $c/a(x)$ увеличивается, но $V(x)$ ведет себя аномально. В 3 гр. и $c/a(x)$ и $V(x)$ ведут себя аномально. Поскольку концентрация компонентов PZN и PMN одинакова во всех ТР, а замещение $Ti^{4+} \rightarrow Zr^{4+}$ в системе PZT не приводит к аномальному поведению этих зависимостей [A16, 309], можно утверждать, что наблюдаемые во 2 гр. и 3 гр. аномалии связаны с увеличением концентрации Sr и Ba до α_1= 0.10 и α_2=0.036 и выше.





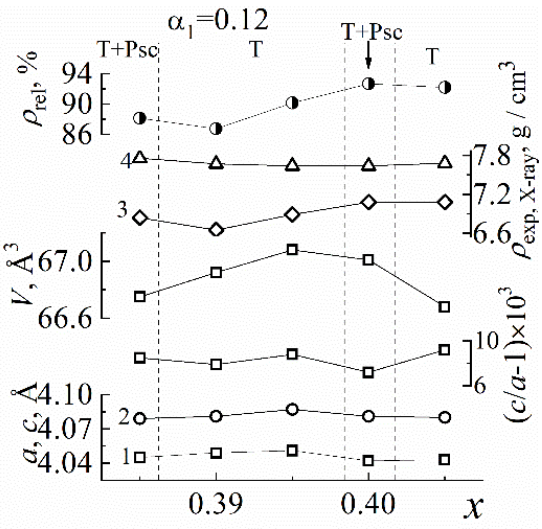


Рисунок 4.34 – Зависимости параметров a (1), c (2), степени тетрагональности ячейки, c/a, объема, V, и плотностей экспериментальной, ρ_{exp}, (3), рентгеновской, $\rho_{X\text{-}ray}$, (4), относительной, ρ_{rel}, ТР исследуемой системы от x. Штриховой линией выделены области с различной симметрией.

Последние, как показано в [207], замещая Pb в титанате свинца уже в количестве α_1= 0.06 и α_2=0.026 приводят к появлению второй фазы, содержащей в позиции B четырехвалентный свинец,- метаплюмбата-титаната стронция ($Sr(Pb_xTi_{1-x})O_3$). Количество этой фазы в образце не контролируется, закономерности ее появления не известны, поэтому фазовые состояния-одно или двухфазное- в трех группах ТР, на первый взгляд, реализуются случайно, а поведение зависимостей $c/a(x)$ и $V(x)$ аномально.

На рисунке 4.35- рисунке 4.37 представлены фотографии фрагментов зеренного ландшафта керамик ТР (1-3) групп. Учитывая, что, по существу, керамика представляет собой

композит, состоящий из, как минимум, трех субстанций - кристаллической (основная и примесная фазы), газовой (поры), стеклоподобной (аморфной- межкристаллитные прослойки, включения),- остановимся на основных показателях каждой из них. В первом случае- это средний размер, габитус, характер упаковки зерен; степень их разнозернистости и текстурированности; совершенство межкристаллитных границ.

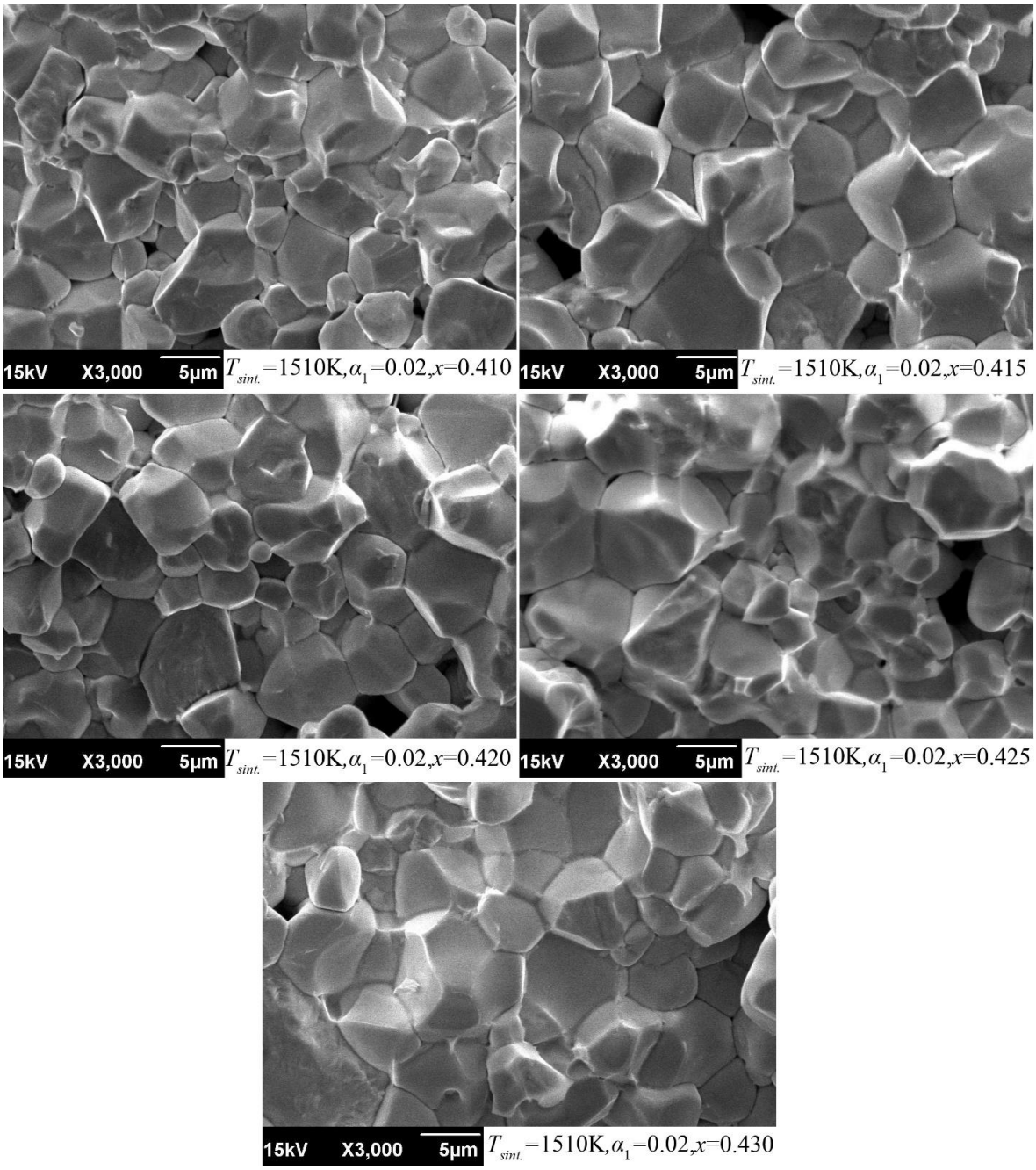


Рисунок 4.35 – Фрагменты микроструктуры ТР керамик исследуемой системы (α_1=0.02).

Во втором - вид пористости (открытая, закрытая, внутризеренная, межзеренная, технологическая, диффузионная); морфология и разброс пор по размерам. В последнем - наличие и характер распределения включений.

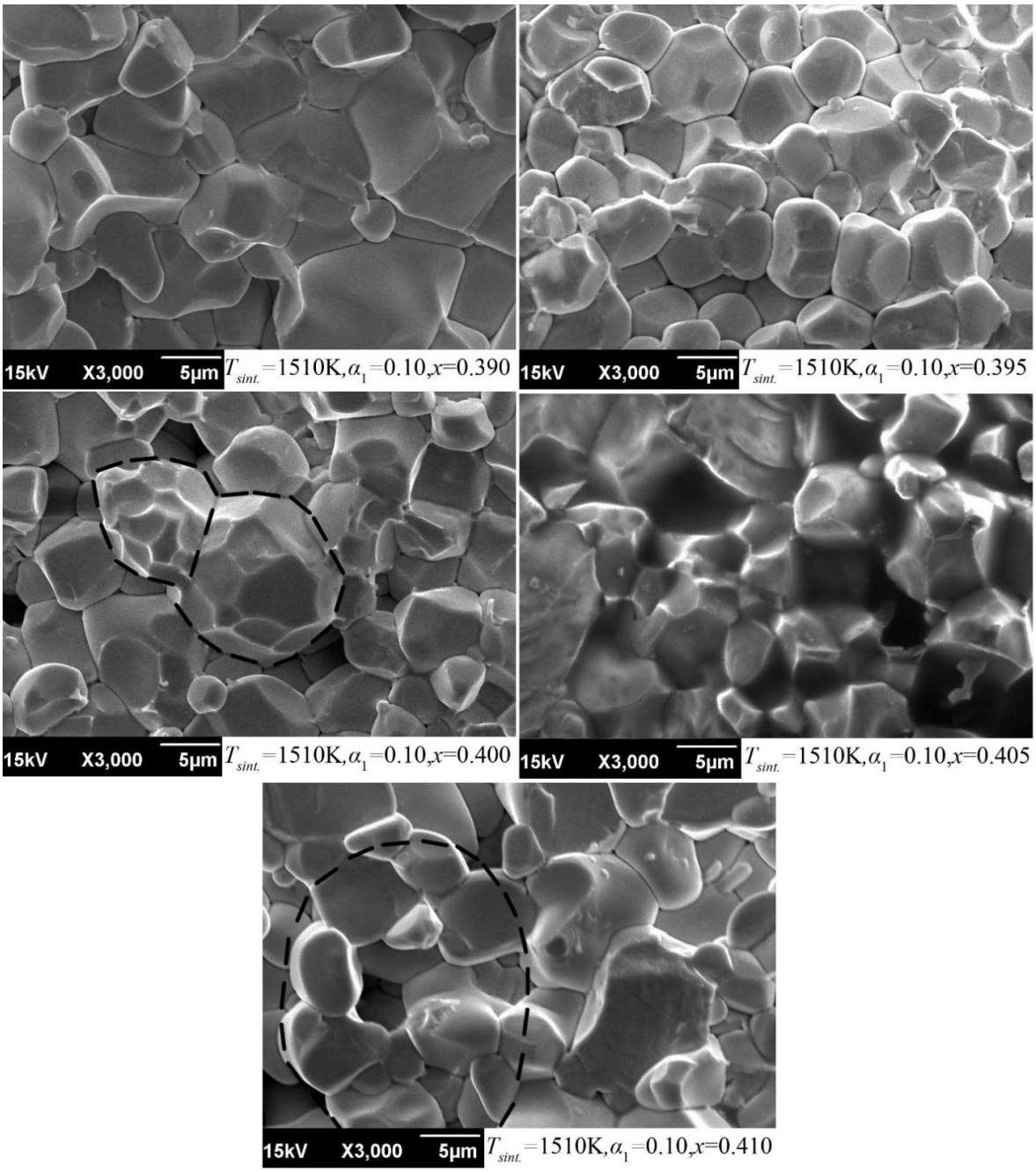


Рисунок 4.36 – Фрагменты микроструктуры ТР керамик исследуемой системы (α_1=0.10).

Общим для всех рассматриваемых ТР является формирование практически беспористой, беспримесной неоднородной микроструктуры с разнозернистостью, зависящей от содержания титаната свинца в ТР, плотной мозаично- хаотичной, иногда (2 гр., x=0.410) радиально- кольцевой (выделено штриховой линией) упаковкой кристаллитов, габитус которых представляет собой либо многогранники неправильной формы (четырех-, пяти-, шестигранники - крупные зерна), либо формации, близкие к кубическим (мелкие зерна), склонные к агрегации (1 гр., x=0.425). В каждом случае размер крупных и мелких зерен может отличаться в несколько раз, иногда на порядок, как, например, в гр. 2 (с x=0.40), в которой кристаллизуются гигантские зерна в виде

кубических додекаэдров с шестью квадратными и восемью шестиугольными гранями (выделены штриховыми линиями). В этой группе ТР специфический габитус зерен отмечается и при меньших концентрациях $PbTiO_3$ (x=0.390, 0.395), когда образуются зерна сфероидальной, округлой формы (x=0.395) и формируются участки с кристаллитами, обрамленными границами (x=0.390), подобными наблюдаемым в керамиках с эффектами подплавления.

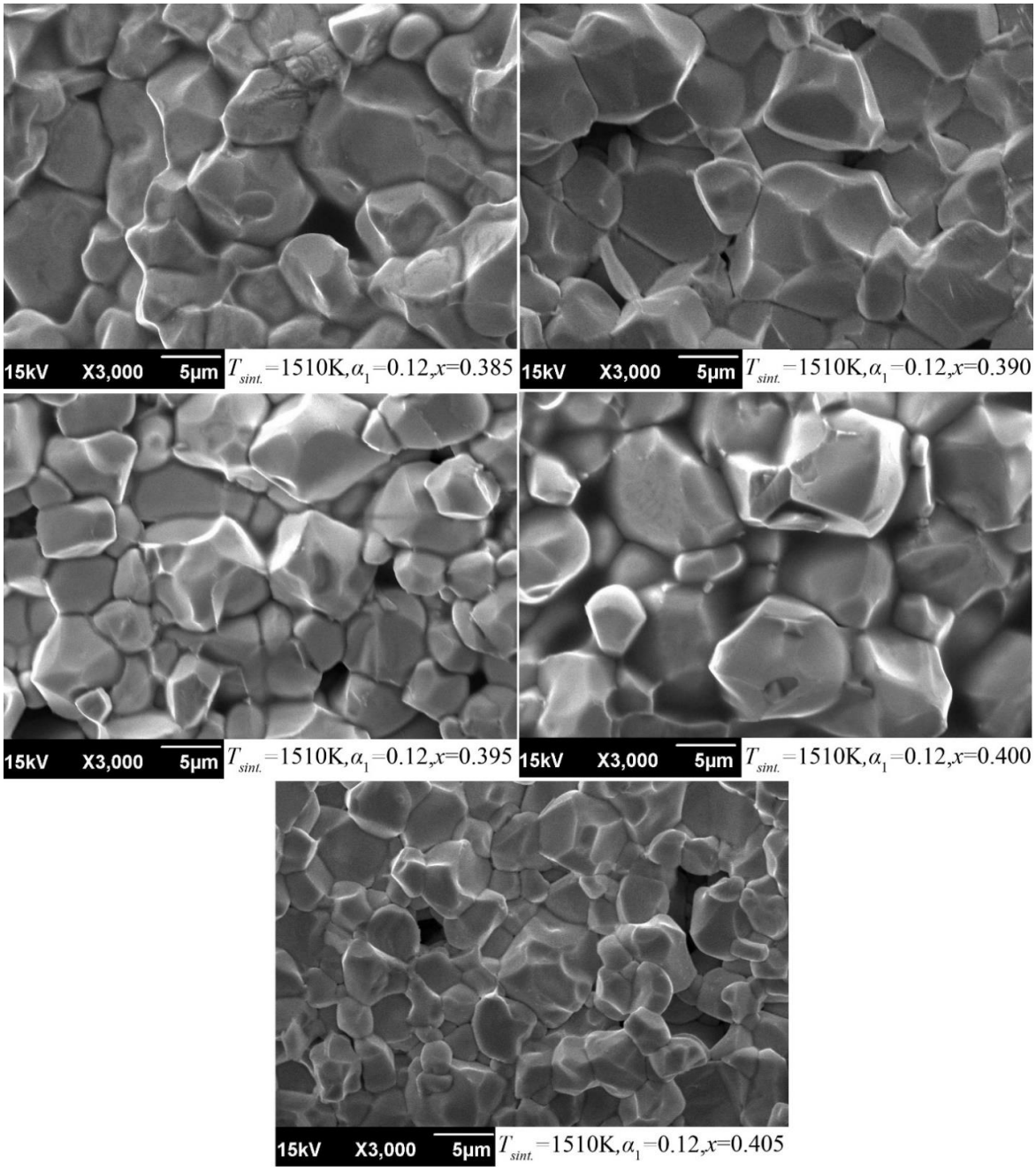


Рисунок 4.37 – Фрагменты микроструктуры ТР керамик исследуемой системы (α_1=0.12).

Вариации среднего размера зерна в каждой группе ТР по мере обогащения системы титанатом свинца не монотонны (рисунок 4.38) с экстремумами, соответствующими определенной концентрации $PbTiO_3$ (x). С этим коррелируют и изменения $\varepsilon/\varepsilon_0$, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ при увеличении x (рисунок 4.39), в силу существующей прямой зависимости ε от $\overline{D}$ ($\overline{D}$- средний размер зерен в керамике) [3].

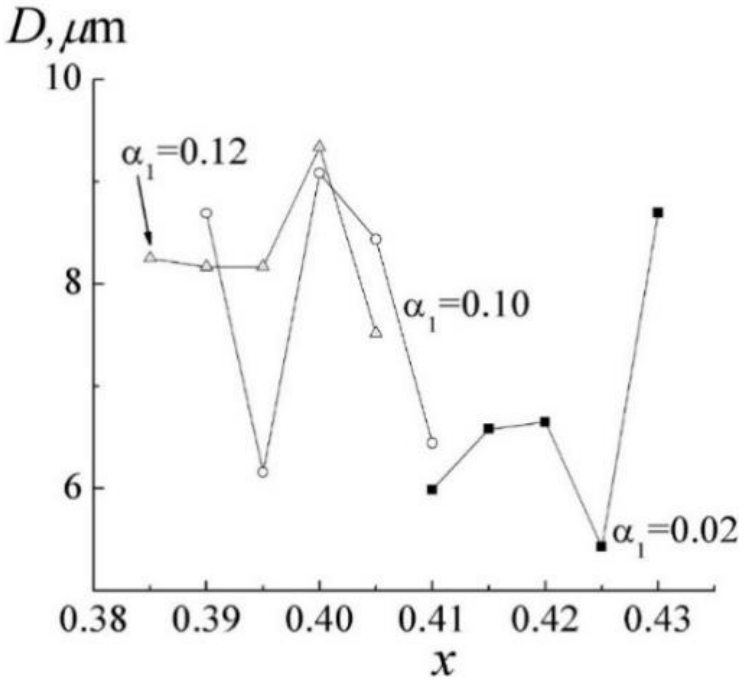


Рисунок 4.38 – Зависимости среднего размера зерен керамик от концентрации $PbTiO_3$ в ТР (1-3) групп.

Такое “неординарное поведение” указанных характеристик, как, впрочем, и других (рисунок 4.39), вероятно, является следствием сложного фазового наполнения системы ТР и череды структурных неустойчивостей в ней [310, 311]. Пористость всех керамик- межзеренная, поры- единичные, изолированные, повторяющие огранку зерен и располагающиеся в местах их стыков, что свидетельствует о диффузионной природе их происхождения в процессе массопереноса при собирательной рекристаллизации. В отдельных случаях (1гр., x=0.425) имеют место каналы пор за счет связности отдельных единичных пор. Поверхности границ зерен- гладкие, без шероховатостей, включений, четко выраженные, в основном, плотно прилегающие к граничным поверхностям соседних зерен, за исключением, пожалуй, ТР 3-й группы, в которых при определенных катионных соотношениях отмечается некоторая рыхлость зеренного ландшафта, в определенной мере, связанная с присутствием небольших количеств жидких фаз. Последние образуются, в основном, в результате взаимодействия примесей в исходном сырье между собой или с непрореагировавшими компонентами шихт (вязкие силикаты, фосфаты, алюминаты и ферриты свинца), расплавами последних.

Введение в систему большего количества Sr(α_1) приводит к изменению характера проявления сегнетоэлектрических свойств ТР: классические сегнетоэлектрики по мере возрастания α_1 трансформируются в сегнетоэлектрики - релаксоры, о чем свидетельствует формирование частотнозависимого максимума $\varepsilon/\varepsilon_0$ (рисунок 4.40). Появление дисперсии $\varepsilon/\varepsilon_0$, так же, как и аномалии $c/a(x)$ и $V(x)$ может быть связано с присутствием в ТР второй фазы.

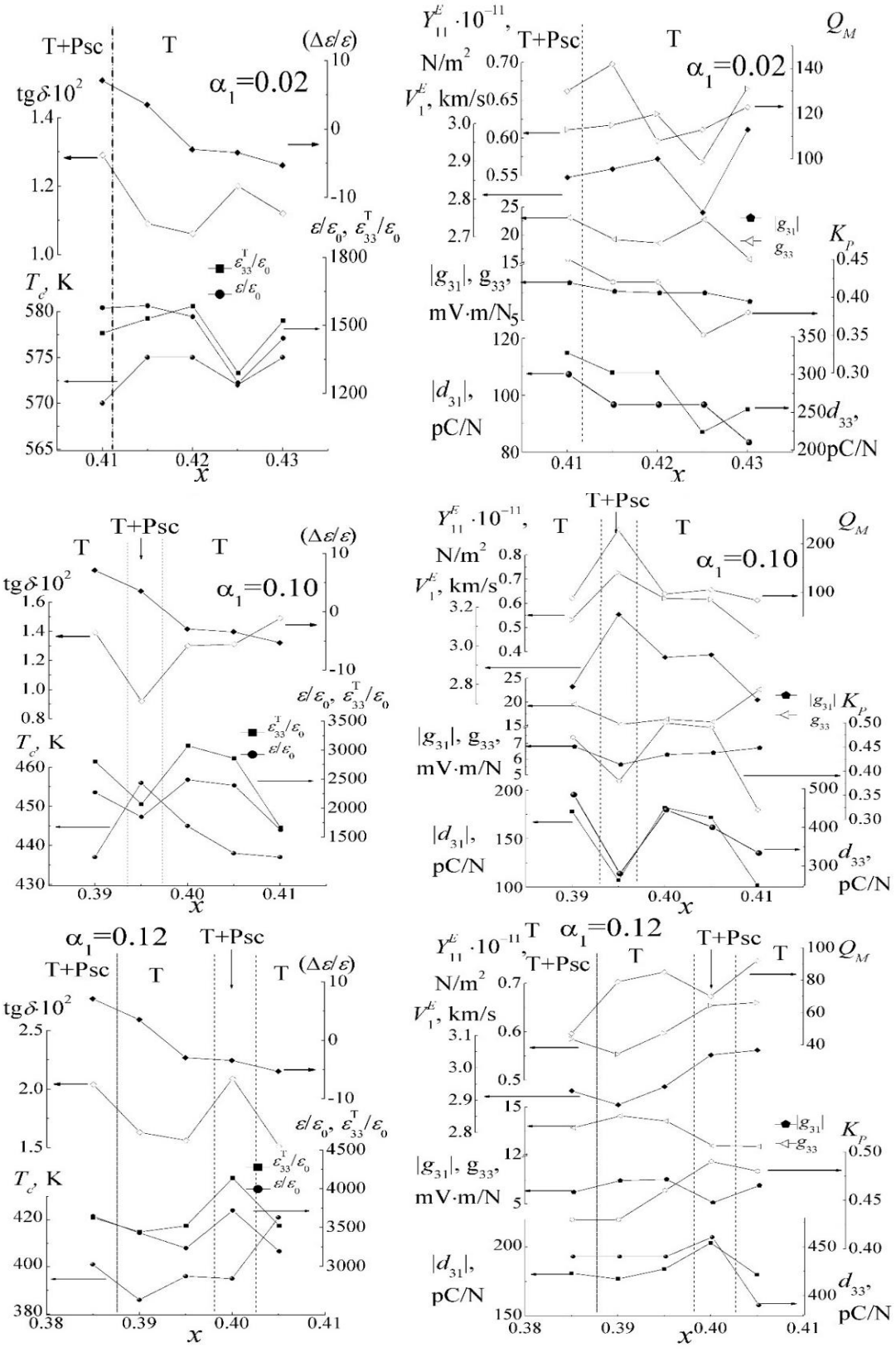


Рисунок 4.39 – Зависимости диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих характеристик ТР исследуемой системы

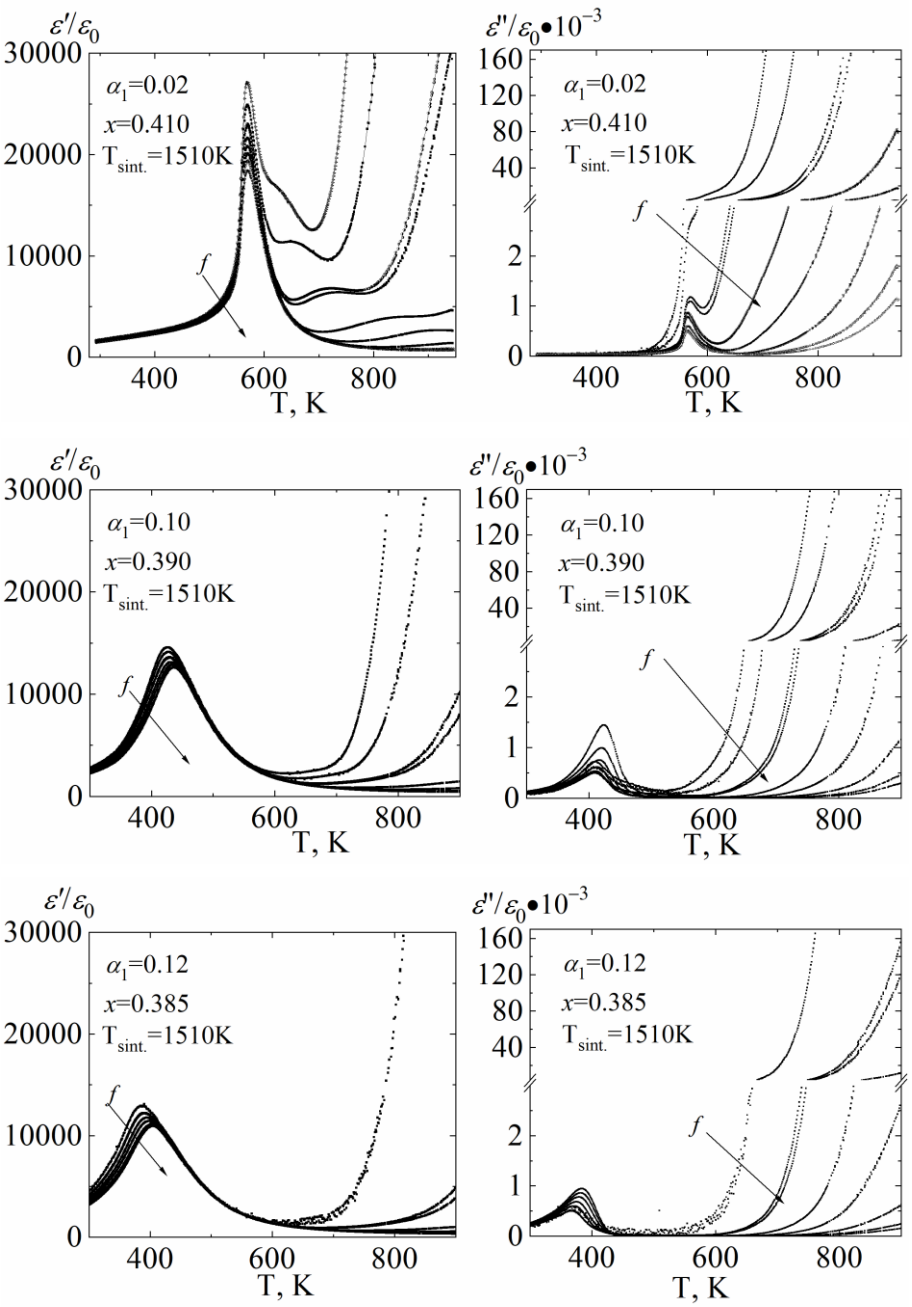


Рисунок 4.40 – Зависимости от температуры $\varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon''/\varepsilon_0$ ТР исследуемой системы.

Стремительный рост $\varepsilon/\varepsilon_0$ при высоких температурах в параэлектрической области связан, на наш взгляд, с вкладом в эту характеристику сквозной электропроводности, появление которой обусловлено окислительно- восстановительными процессами в керамиках, провоцируемыми присутствием в их составах ионов переменной валентности (Ti, Nb). Дополнительный вклад в проводимость может давать вторая фаза – метаплюмбат-титанат стронция, поскольку известно, что сам $SrPbO_3$ является полупроводником *n*-типа [312].

В таблице 4.12 приведены основные параметры выбранных ТР, наиболее эффективно обеспечивающие использование их в качестве основ сегнетоактивных материалов для низкочастотных применений.

Таблица 4.12 – Диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие свойства оптимальных ТР исследуемой системы

α_1	x	$\varepsilon/\varepsilon_0$	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	$\mathrm{tg}\delta\cdot10^2$	K_P	$\lvert d_{31}\rvert$, пКл/Н	d_{33}, пКл/Н	$\lvert g_{31}\rvert$, мВ•м/Н	g_{33}, мВ•м/Н	Q_M	$Y_{11}^E\cdot10^{-11}$, Н/м^2	$V_1^E\cdot10^3$, км/с
0.02	0.41	1577	1465	1.29	0.45	115	300	8.39	23.13	130	0.611	2.858
0.10	0.4	2487	3073	1.3	0.50	182	445	6.28	16.36	96	0.621	2.941
0.12	0.4	3719	4136	2.09	0.49	203	460	5.03	12.56	70	0.654	3.04

Ввиду того, что электрофизические свойства ТР системы PZT- PZN- PMN в условиях критических внешних воздействий (температур, приложенных постоянного/ переменного электрических полей) исследованы не в полном объеме, и учитывая, что указанные факторы значимы, как с точки зрения потенциального применения материалов, например, в крупноразмерных актюаторах [А12, 40] (за счет прямого пьезоэффекта), в термоэлектрических преобразователях (использующих индуцированный полем ФП), так и с позиции фундаментальности проблемы влияния сверхсильных электрических полей (приводящих, как правило, к появлению новых СЭ фаз). В настоящем фрагменте работы ставится цель установления зависимости макроотклико в от критических внешних воздействий.

На рисунке 4.41 представлены зависимости d_{33} (*a*) и S_{33} (*b*) от E; остаточной деформации S_{33rem} (*c*) (S_{33}, измеренная при снижении от E_{max} до E=0), деформационный гистерезис ΔS_{33} (ΔS_{33}= $S_{33inc.}$- $S_{33dec.}$, где $S_{33inc.}$ и $S_{33dec.}$- деформации, измеренные при увеличении и уменьшении E, соответственно, при E=15 кВ/см) (*d*) и максимальной деформации S_{33max} (*e*) (S_{33} при E_{max}) от концентрации x ТР состава с α_1=0.02. Установлено, что ТР с x=0.410 и 0.415 свойственен плавный рост величины $S_{33inc.}$ во всем исследовательском диапазоне E. При x=0.420, 0.425, 0.430 для $S_{33inc.}$ выявлено слабое увеличение характеристики с точкой перегиба при E= (7.5...15.0) кВ/см, после которой происходит значительное изменение угла наклона $S_{33inc.}(E)$. $S_{33dec.}$ при всех концентрациях x плавно снижается без формирования каких-либо аномалий. Зависимости $d_{33}(E)$ так же, как и $S_{3inc.}(E)$, демонстрируют немонотонное поведение. Так, при x=0.410, 0.415 наблюдается рост зависимости $S_{33}(E)$ с формированием слабо выраженного максимума при E~17 кВ/см, после чего происходит небольшое снижение величины S_{33}. При x=0.420, 0.425, 0.430 формируются три участка: первый, платообразный, локализующийся при E~0.00...12.5 кВ/см; второй, характеризующийся ростом d_{33} в интервале E~10...20 кВ/см тем более сильным, чем

больше концентрация Ti; третий, при E>20 кВ/см практически не изменяющийся и демонстрирующий слабую вариацию характеристики относительно начала участка. Таким образом установлено, что увеличение содержания Ti приводит к формированию экстремума величин S_{33rem} (*c*), S_{33max} (*d*), ΔS_{33} (*e*) при x=0.420.

На рисунке 4.42 представлены петли униполярной деформации S_{33} от амплитуды напряженности E постоянного электрического поля ТР исследованной системы с α_1=0.02.

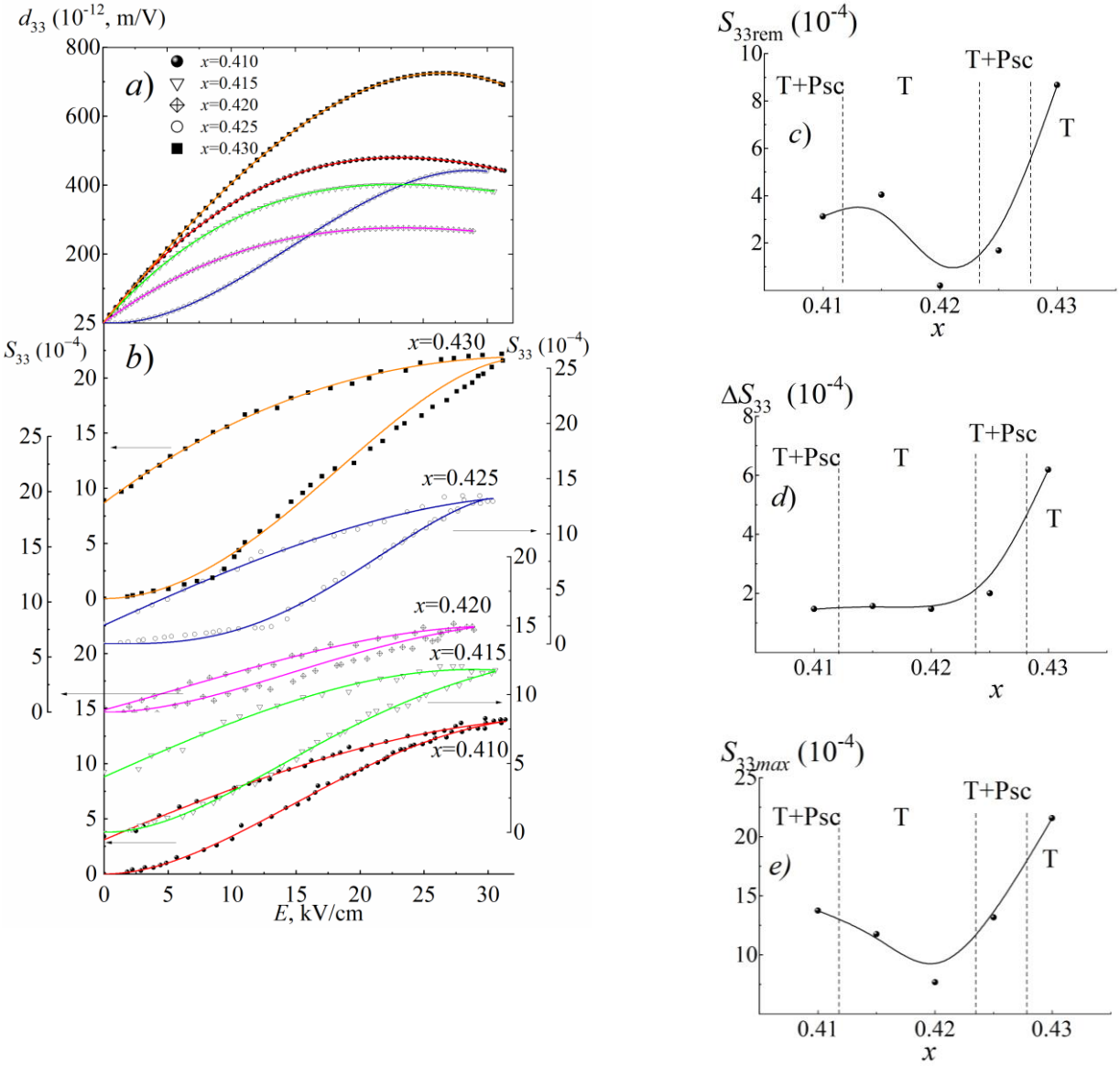


Рисунок 4.41 – Зависимости пьезоэлектрических и деформационных характеристик от E и x ТР исследуемой системы с α_1=0.02.

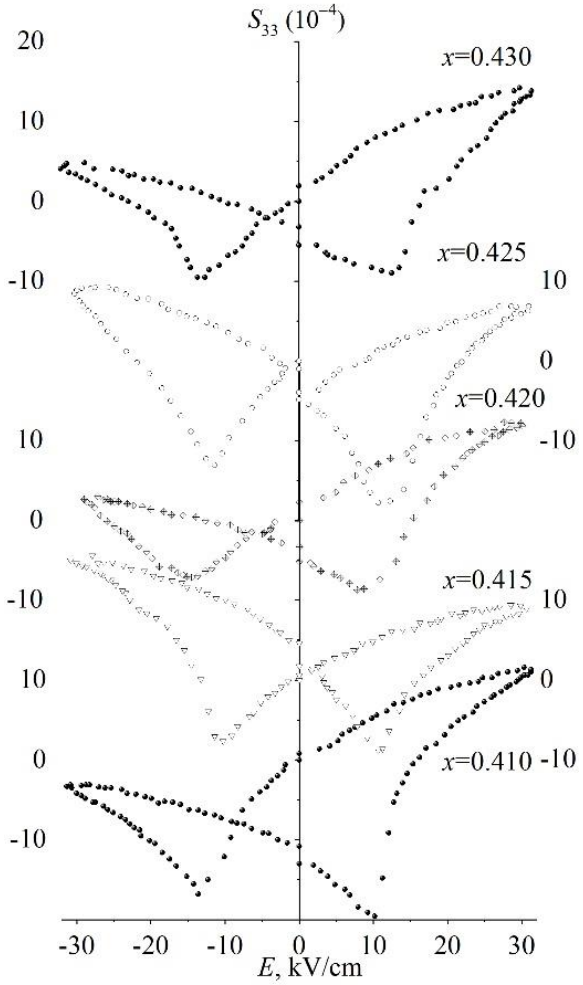


Рисунок 4.42 – Зависимости униполярной деформации S_{33} от амплитуды напряженности E постоянного электрического поля ТР исследуемой системы с α_1=0.02.

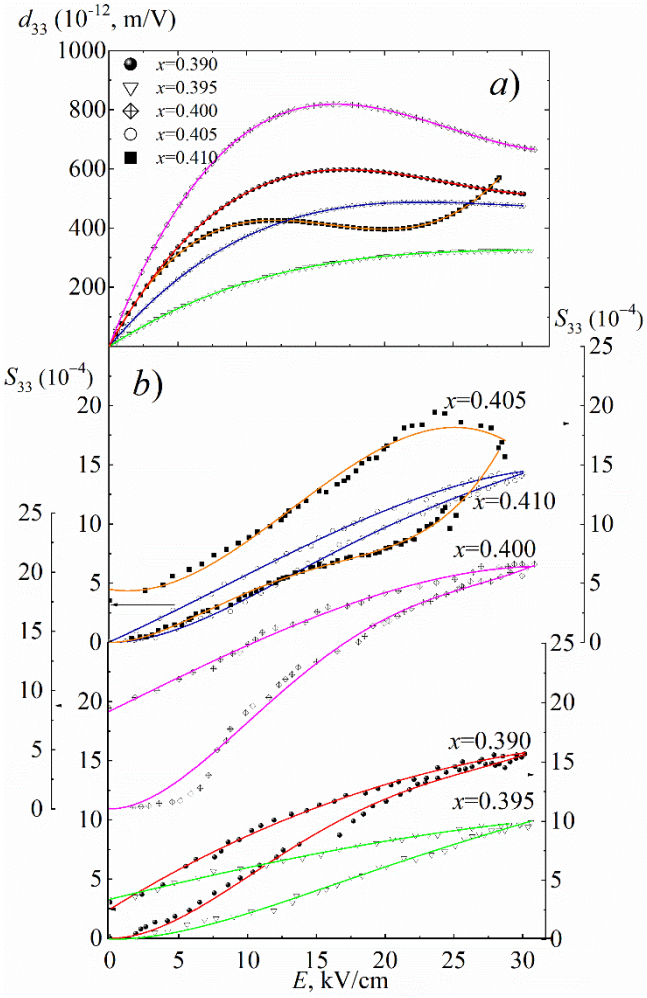
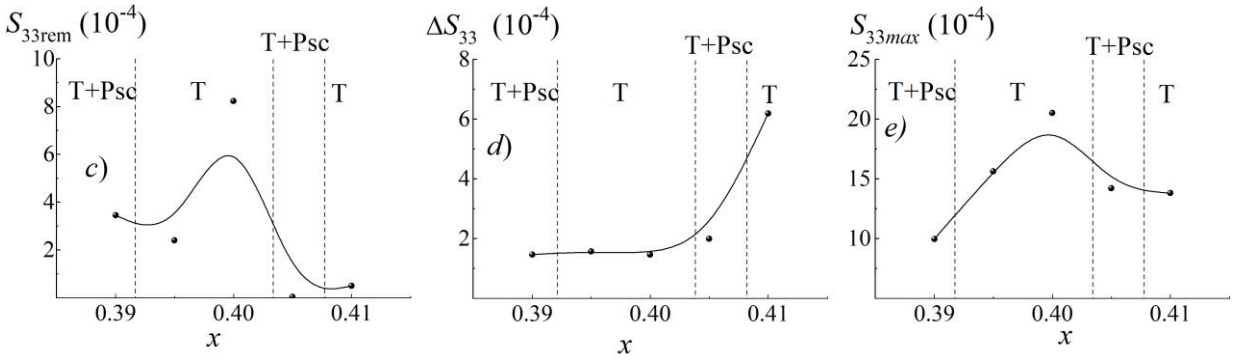


Рисунок 4.43– Зависимости пьезоэлектрических и деформационных характеристик от E и x ТР исследуемой системы с α_1=0.10.



Продолжение рисунка 4.43.

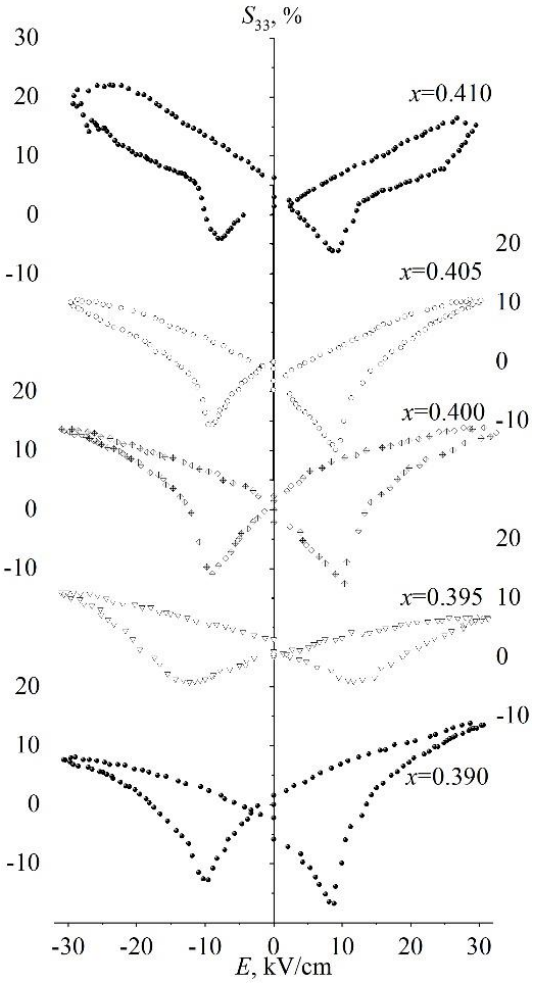


Рисунок 4.44– Зависимости униполярной деформации S_{33} от амплитуды напряженности E постоянного электрического поля ТР исследуемой системы с α_1=0.10.

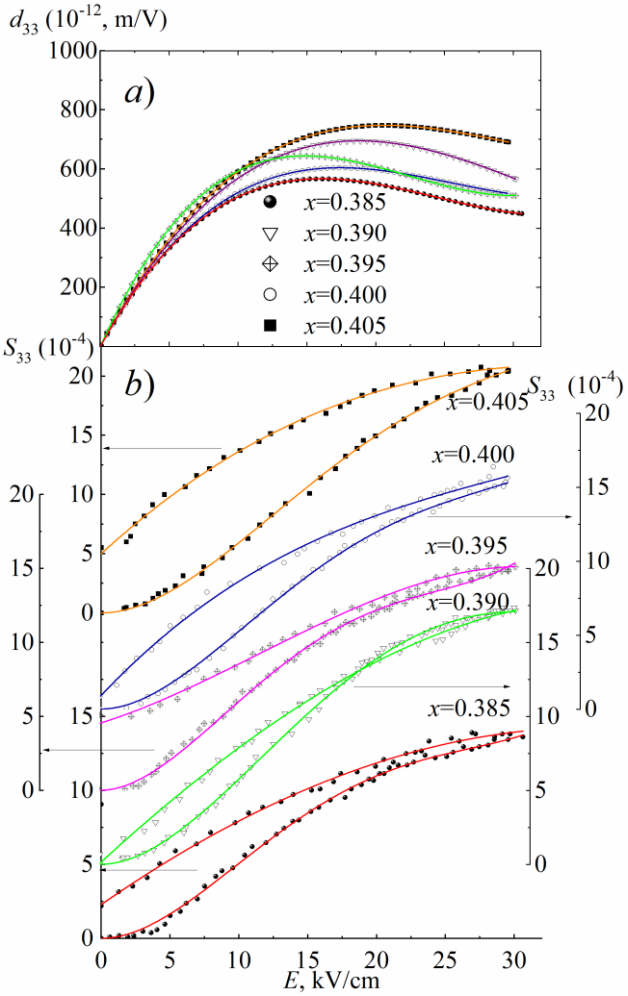
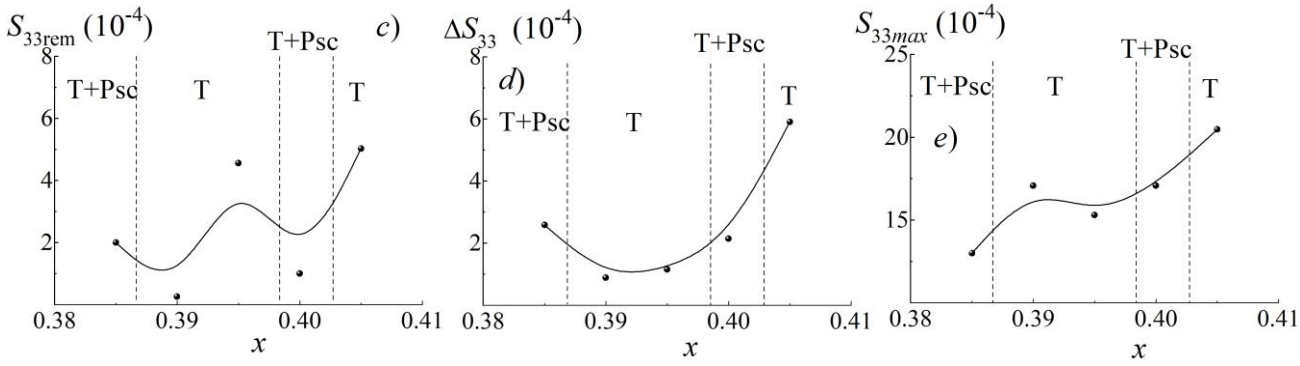


Рисунок 4.45 – Зависимости пьезоэлектрических и деформационных характеристик от E и x ТР исследуемой системы с с α_1=0.12.



Продолжение рисунка 4.45

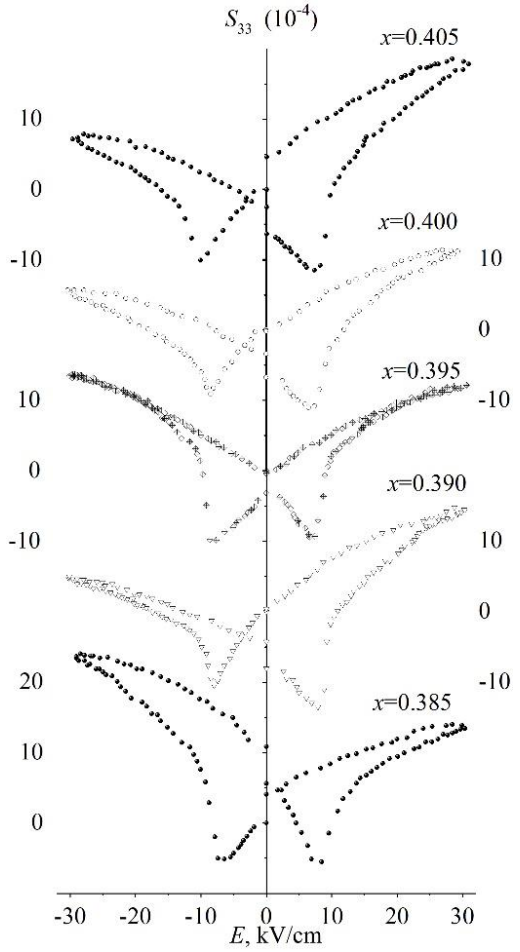


Рисунок 4.46– Зависимости униполярной деформации S_{33} от амплитуды напряженности E постоянного электрического поля ТР исследуемой системы с при α_1=0.12.

Все зависимости имеют форму асимметричной петли- “бабочки”. Для описания и интерпретации электрополевых зависимостей и гистерезиса пьезомодулей может быть эффективно использована модель Прейзаха [313]. Отрицательные значения d_{33} и $S_{33} = Q_{33}P^2$ [А14] ($Q_{33} > 0$ – коэффициент электрострикции, P – поляризованность) мы связываем с отрицательными диэлектрическими проницаемостями при параллельном резонансе (точнее, антирезонансе) [314]. Исключением являются ТР с x=0.400: здесь на восходящей ветви зависимости $S_{33}(E)$ формируются две точки перегиба ($E\approx$ 7, $E\approx$ 20) кВ/см), после чего происходит значительное изменение наклона кривой. Зависимости $d_{33}(E)$ имеют достаточно схожий характер поведения, отличаясь величинами напряженности электрического поля, соответствующими экстремумам характеристик. В ТР с α_1=0.10 (рисунок 4.43) установлено, что для всех образцов характерны монотонные зависимости $S_{33}(E)$ как на восходящей, так и на нисходящей ветвях полуциклов петель электромеханического гистерезиса.

“Поведение” зависимостей $S_{33rem}(E)$, $S_{33max}(E)$, $\Delta S_{33}(E)$ (рисунок 4.43) свидетельствует об их росте по мере увеличения содержания Ti с формированием ярко выраженных максимумов при x=0.400. Петли униполярной деформации S_{33} от амплитуды напряженности E постоянного электрического поля ТР состава с α_1=0.10 (рисунок 4.44) аналогичны имеющим место в ТР с α_1=0.02 (асимметричная форма петли- “бабочки” с достаточно большим гистерезисом). При α_1=0.12 (рисунок 4.45) ТР также демонстрируют типичный для сегнетоэлектриков плавный ход кривой $S_{33}(E)$ без формирования каких-либо аномалий.

Видно, что в области полей E<10 кВ/см происходит стремительный рост d_{33}, при $E\approx$(10...15) кВ/см формируется характерный для всех концентраций Ti максимум d_{33}. Отличительной особенностью зависимостей $S_{33rem}(E)$ (*c*), $S_{33max}(E)$ (*d*), $\Delta S_{33}(E)$ (*e*) является

относительная стабильность характеристик практически во всем концентрационном диапазоне исследованных ТР вплоть до x=0.400...0.405, после чего происходит скачок указанных характеристик. Исследование деформации в области положительных и отрицательных E (рисунок 4.46) также показало формирование асимметричных петель.

Таким образом, общим для всех исследованных ТР является формирование максимумов d_{33}, связанное с неравномерным распределением отличных от 180°- ных доменов по внутренним и коэрцитивным полям [315]; формирование экстремумов зависимостей (S_{33rem}, S_{33max}, ΔS_{33})(x) на границах фаз, а также в монообластях (Т), вероятно, связанное (в последнем случае) с внутрифазовыми перестройками, которые не удалось выявить из-за относительно большого исследовательского шага; монотонное изменение S_{33} при вариации E, а также высокие значения S_{33rem}, S_{33max}, ΔS_{33}, свидетельствующие в пользу высокой сегнетомягкости полученных ТР (по данным диэлектрической спектроскопии ТР с α_1=0.10, 0.12 относятся к сегнетоэлектрикам-релаксорам); формирование асимметричных петель- “бабочек” в поляризованных образцах, связанное с тем, что в предварительно поляризованной керамике вследствие существования остаточной поляризации нарушается симметрия распределения доменов по внутренним полям. Проведенный дополнительный эксперимент на неполяризованной керамике данных ТР показал аналогичные петли деформации, что говорит о существующей асимметрии указанного распределения в “девственных” объектах.

Полученные данные необходимо использовать при разработке прецизионных перемещающих устройств.

На рисунке 4.47 представлены P-E петли ТР с α_1=0.02 и x=0.425 при разных количествах циклов (N) переполяризации. Установлено, что все P-E петли имеют вид, характерный для классических сегнетоэлектриков. Увеличение N вызывает расширение петель по оси абсцисс и значительное сужение (практически в два раза) по оси ординат. На рисунке 4.48 представлены рассчитанные параметры P_s, P_r, E_c от N. Выявлено, что по мере увеличения N исследованные зависимости имеют практически линейный вид вплоть до N=10^4. Последующее увеличение N вызывает слабый рост E_c и снижение P_s, P_r. При N>5•10^5 для всех исследованных x при α_1=0.02 характерен резкий рост E_c и снижение P_s, P_r вплоть до N ~1.5•10^6. На рисунке 4.49 представлены P-E петли ТР с α_1=0.10 при различных N. Показано, что P-E петли имеют вид характерный для классических сегнетоэлектриков при малых N. Рост N приводил к значительному расширению петли по оси абсцисс и сжатию по оси ординат при N>10^5. На рисунке 4.50 представлены зависимости параметров P_s, P_r, E_c от N полученные в ТР с α_1=0.10. Выявлено, что в данных ТР P_s, P_r практически не изменяются при x<0.410 плоть до N =10^5, отклоняясь на несколько процентов относительно значений, полученных при N <10^2.

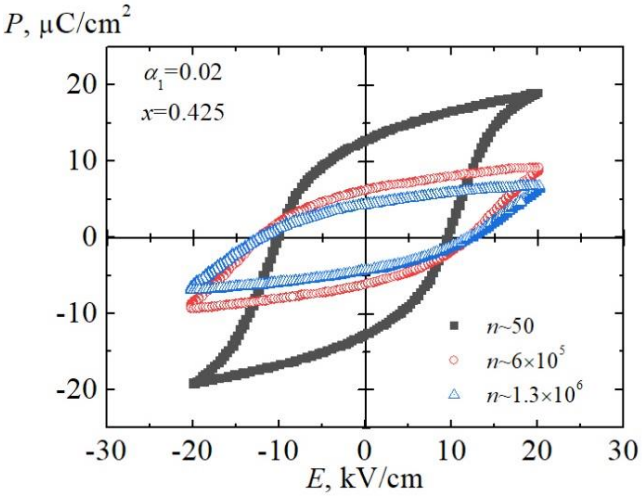


Рисунок 4.47– P-E петли ТР с α_1=0.02, x=0.425 при T= 300 К.

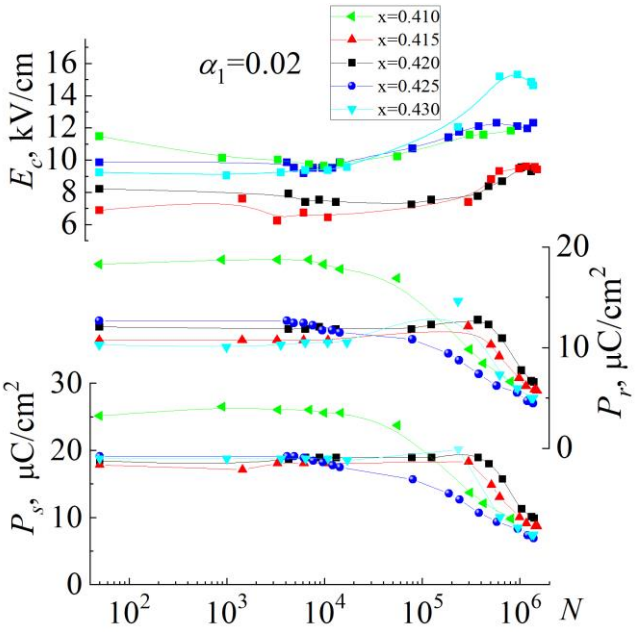


Рисунок 4.48– Зависимости (P_s, P_r, E_c) от n исследованных ТР с α_1=0.02.

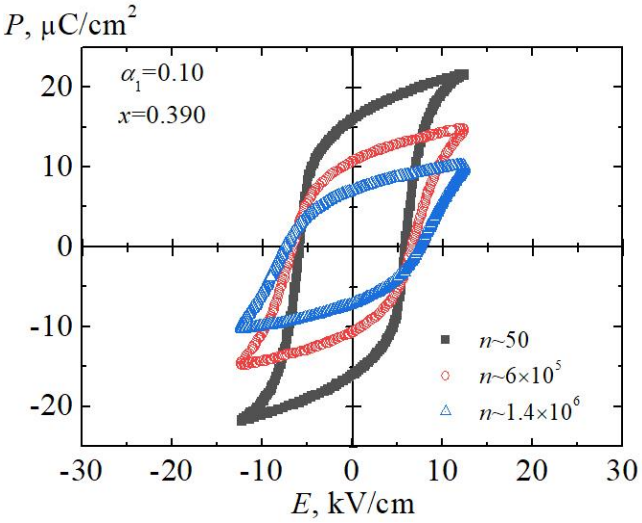


Рисунок 4.49– P-E петли ТР с α_1=0.10, x=0.390 при T= 300 К.

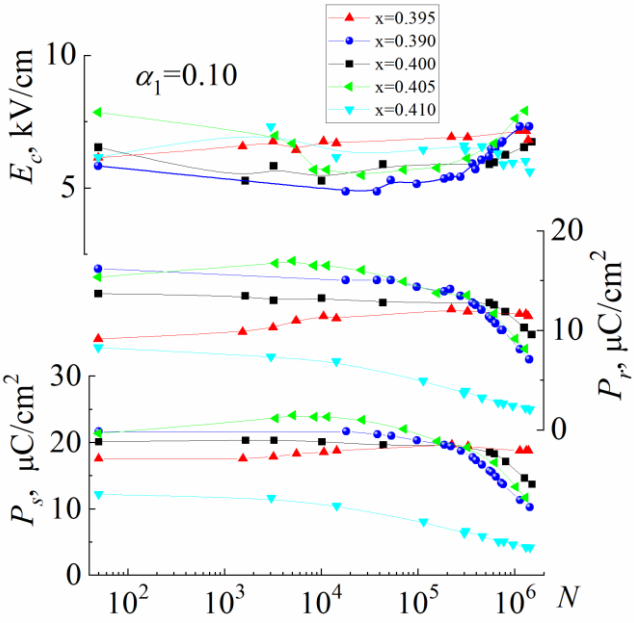


Рисунок 4.50– Зависимости (P_s, P_r, E_c) от N исследованных ТР с α_1=0.10.

Снижение поляризационных параметров наблюдается при N >5•10^5. При x=0.410 указанные характеристики демонстрируют стабильность при небольших количествах циклов переполяризации. Постепенное увеличение N приводит к снижению P_s, P_r практически в два раза, вплоть до N =10^6. Для E_c во всех исследованных ТР, при данной α_1, напротив характерно немонотонное поведение с формированием экстремумов при N <5•10^5. Превышение указанного N вызывает возрастание указанной характеристики.

На рисунке 4.51 представлены *P-E* петли ТР с α_1=0.12 при различных *N*. Увеличение содержания Sr в исследованной системе ТР не вызывает качественного изменения исследуемых петель, вид которых также, как и ранее, характерен для классических сегнетоэлектриков. Необходимо отметить, что при указанном содержании Sr P_s, P_r (рисунок 4.52) возрастают по мере увеличения Ti в отличие от исследованных ТР с α_1<0.12.

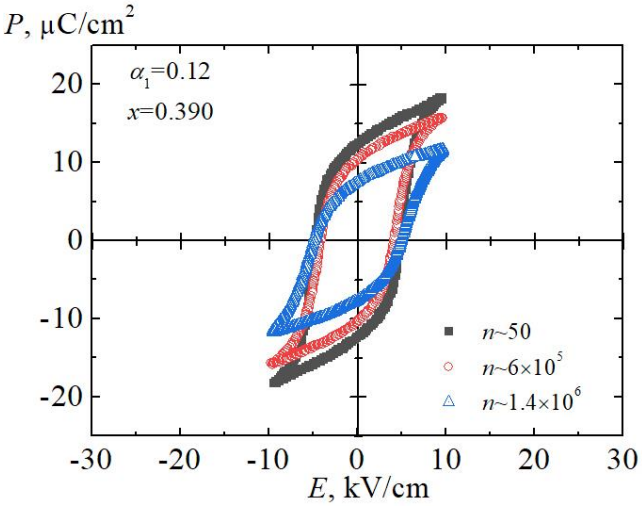


Рисунок 4.51– P-E петли ТР с α_1=0.12, *x*=0.390 при T= 300 K.

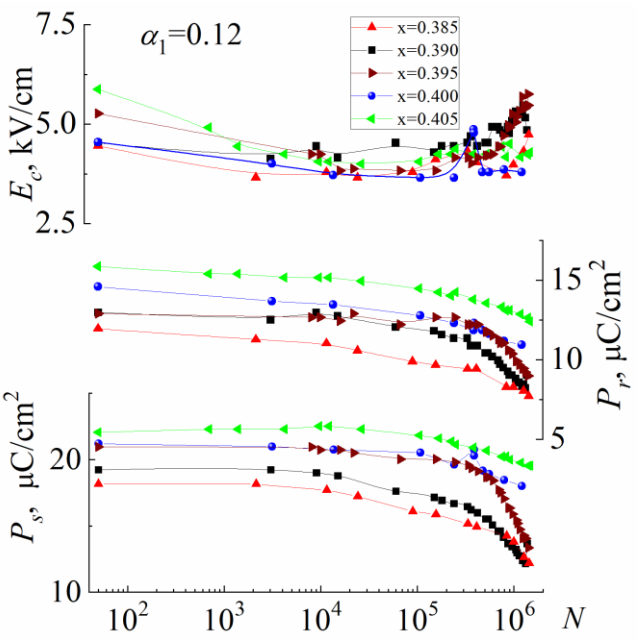


Рисунок 4.52– Зависимости (P_s, P_r, E_c) от *n* исследованных ТР с α_1=0.12.

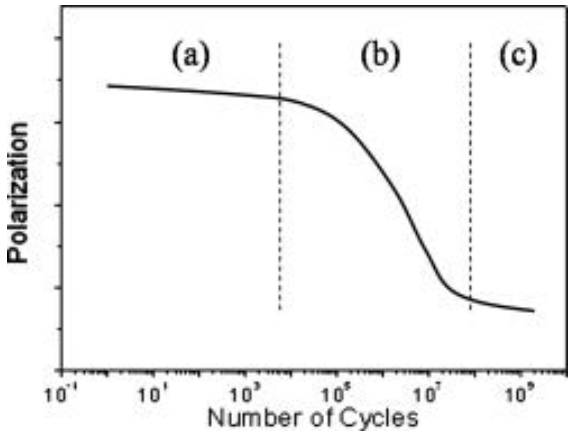


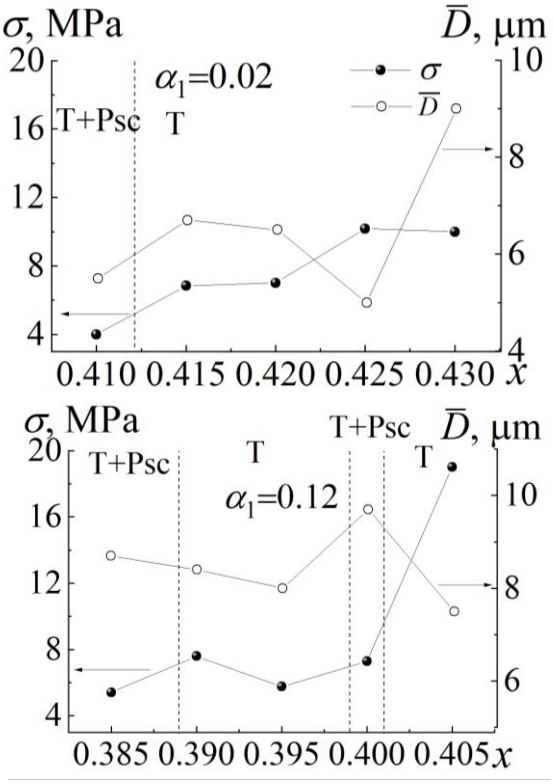
Рисунок 4.53 – Эволюция поляризации с количеством циклов биполярной усталости: (a)- стадия медленной усталости, (b)- логарифмическая усталость, (c)- стадия насыщения.

Другой отличительной особенностью является повышение *N* по мере возрастания содержания Sr, при которых P_s снижается примерно на 50%, а P_r на 25%. Поведение E_c характерно снижение до ~3•10^4, после чего формируется платообразный участок зависимости $E_c(N)$ плоть до *N*~2•10^5. Дальнейшее увеличение *n* приводит к значительному росту коэрцитивных полей с формированием экстремумов при *N* ~3•10^5.

Полученные зависимости (P_s, P_r)(*N*) хорошо согласуются с обычно демонстрируемым графиком эволюции поляризации от количества циклов биполярной усталости (рисунок 4.53) [316] и, вероятно, обусловлены либо агломерацией зарядов на внутренних барьерах или доменных

стенках, что вызывает нарастание внутреннего поля смещения; либо дефектными диполями, которые переориентируются относительно спонтанной поляризации и, тем самым, зажимая предпочтительную ориентацию.

Анализ представленных на рисунке 4.54 зависимостей механической прочности, σ, и среднего размера зерна, $\overline{D}$, ТР состава от концентрации Sr (x) в системе PZT- PZN- PMN показал полную корреляцию "поведения" σ с изменением $\overline{D}$: большей механической прочностью обладают ТР с меньшим размером зерен, характеризующиеся большей площадью межкристаллитных границ и, естественно, большей площадью контактов зерен. Последнее и обусловливает большее упрочнение мелкозернистых керамик. Отметим также, что и, как в случае с электрофизическими характеристиками [А14], механическая прочность испытывает некие аномалии в окрестности структурных неустойчивостей, сопровождающихся фазовыми переходами.



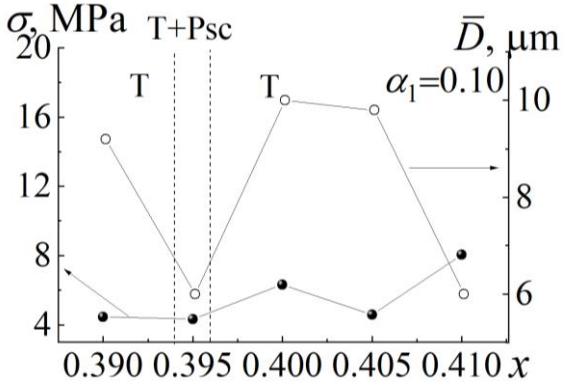


Рисунок 4.54 – Фазовые картины и зависимости механической прочности, σ, среднего размера зерна, $\overline{D}^*$, ТР состава $\left(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_1}\right)\left[Ti_xZr_y\langle\left(Nb_{2/3}Zn_{1/3}\right)\left(Nb_{2/3}Mg_{1/3}\right)\rangle_{1-x-y}\right]O_3$ от концентрации Sr (x) в системе PZT- PZN- PMN (значения α_1)(* - по данным [А12])

На рисунке 4.55 в качестве иллюстрации представлены зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ от температуры ТР состава α_1= 0.12, x=0.405. Показано, что исследованный ТР принадлежит к сегнетоэлектрикам-релаксорам, ввиду того что ему свойственно формирование частотнозависимого максимума $\varepsilon/\varepsilon_0$.

Представляло интерес исследовать влияние постоянного смещающего электрического поля на диэлектрические свойства в окрестности фазового перехода. На рисунке 4.56 представлены зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ от температуры при различных величинах постоянного

смещающего электрического поля. Установлено, что зависимость $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$, как и ожидалось, имеет экстремальный вид в окрестности фазового перехода при всех значениях E. При E= 0 температура Кюри (T_C) равна 398 К. Увеличение E приводит к постепенному сдвигу T_C в более высокотемпературную область (рисунок 4.57). Необходимо отметить, что при E< 5000 кВ/см зависимость $T_C(E)$ имеет платообразный характер, превышение E> 5000 кВ/см вызывает указанный ранее сдвиг T_C. Для объяснения наблюдаемого дополнительно исследовались петли диэлектрического гистерезиса (рисунок 4.58).

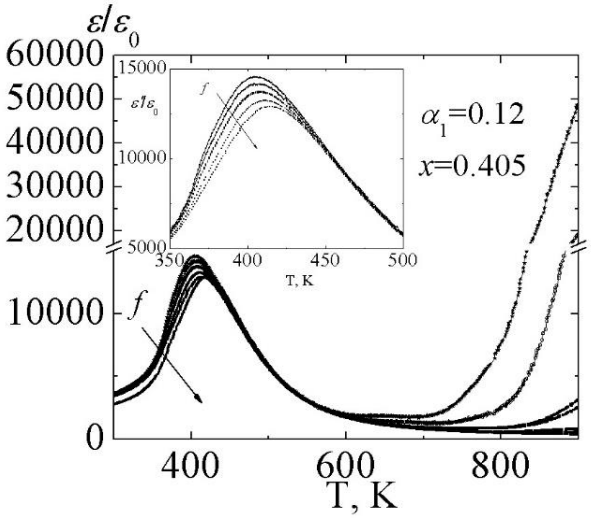


Рисунок 4.55 – Зависимости от температуры $\varepsilon/\varepsilon_0$ исследованного ТР, при f=(20…10^6)Гц.

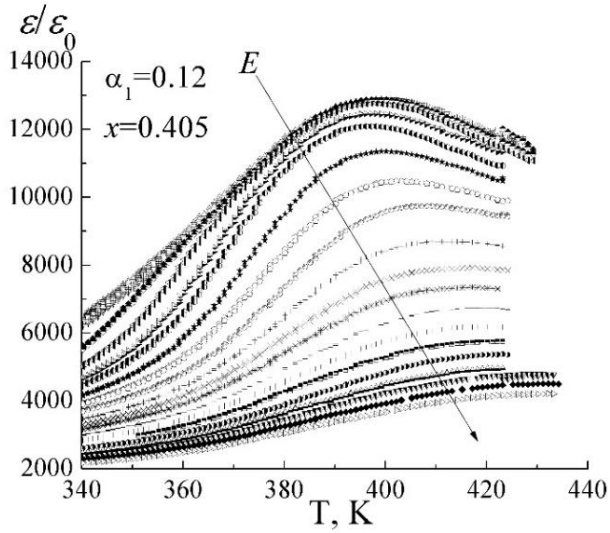


Рисунок 4.56 – Зависимости от температуры $\varepsilon/\varepsilon_0$ исследованного ТР, при E=(0…20)кВ/см, f=10^4Гц.

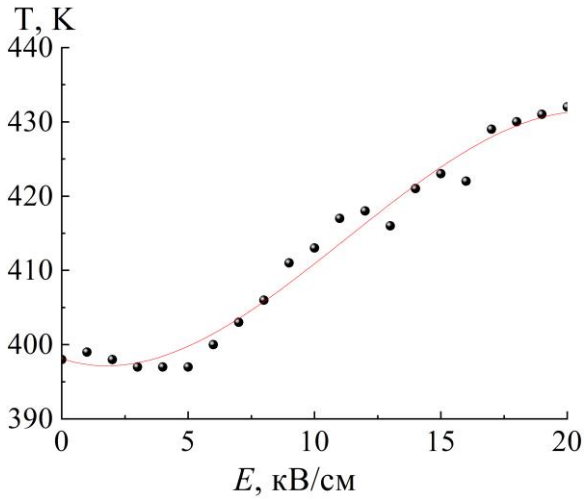


Рисунок 4.57– Зависимости от E температуры Кюри исследованной ТР PZT- PZT- PMN.

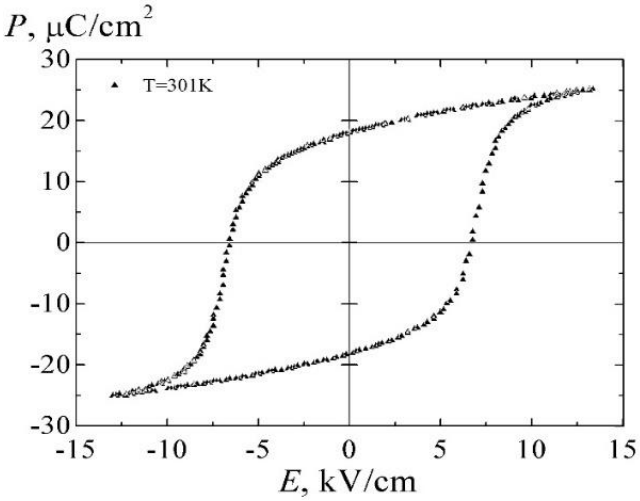


Рисунок 4.58 – *P*-*E* петли ТР PZT- PZT- PMN.

Было установлено, что для исследованного ТР P_s~25 мкК/см^2, а E_c~5 кВ/см. Значение последней хорошо согласуется с точкой перегиба $T_C(E)$ на рисунке 4.57. Полученные высокие значения поляризационных характеристик, также указывают на релаксорную природу данного ТР.

Таким образом, наблюдаемый сдвиг T_C объясняется тем, что наличие поля, превышающего коэрцитивное, приводит к возникновению поляризации, генерации низкосимметричной фазы и расширению диапазона ее существования в исследованном ТР.

4.4 Поверхности температур Кюри в системах твердых растворах с n= 3; 4

Поскольку одной из наиболее важнейших характеристик функциональных (сегнетоактивных) материалов является температура Кюри, T_C, определяющая рабочий интервал их эксплуатации в реальных устройствах, представлялась актуальной разработка сравнительно простого метода оценки характера концентрационных зависимостей T_C, что и было сделано в шестидесятые – восьмидесятые годы прошлого столетия в [317, 318] для случая простых бинарных систем. Было показано, что в таких объектах, если крайние компоненты (сегнето, - или антисегнетоэлектрики) изоструктурны, имеют общий катион, и фазовые диаграммы состояний не осложнены морфотропными переходами или другими видами структурных неустойчивостей, T_C линейно зависит от концентрации компонентов. В противном случае кривая $T_K(x)$ имеет минимум, положение которого и соответствующая $T_{K\,\min}$ могут быть приближенно рассчитаны по формулам $T_{C\,\min}=[4T_{11}T_{22}-(T_{12}+T_{21})^2]/[4(T_{11}+T_{22}-T_{12}-T_{21})]$, $x_{\min}=[2T_{11}-T_{12}-T_{21}]/[2(T_{11}+T_{22}-T_{12}-T_{21})]$, где T_{ik}- температуры Кюри соединений $A^iB^kO_3$, $T_{12}=T_{21}=0$К. Последнее допущение сделано, если промежуточные соединения $A^1B^2O_3$ и $A^2B^1O_3$ не являются сегнетоэлектриками. В более поздней работе [319] показано, что лучшее согласие с экспериментом достигается при учёте неравенства нулю T_C даже одного из промежуточных соединений.

Описанная методика определения экстремальных значений $T_{C\,\min}$ и $x_{\min}$ может быть применена и к более сложным системам ТР, которые, как правило, разрабатываются на основе уже исследованных двух – или трёхкомпонентных систем [148]. В этом случае многокомпонентную систему можно представить, как двухкомпонентную, если в качестве крайних точек последней выбирать нужные точки на фазовых диаграммах исходных систем. Изменяя положение выбранных точек, можно получать различные сечения поверхности температур сегнетоэлектрических фазовых переходов n- компонентной системы, по которым можно составить представление о характере этой поверхности. С целью проверки правомерности такого рассмотрения нами с помощью комплексных (рентгенографических и диэлектрических) исследований были изучены концентрационные зависимости T_C в трёх – и четырёхкомпонентных

системах вида $NaNbO_3$-$LiNbO_3$-$PbTiO_3$, $NaNbO_3$-$LiNbO_3$-$PbTiO_3$-$PbZrO_3$, $NaNbO_3$-$KNbO_3$-$PbTiO_3$-$PbZrO_3$ [A42].

Значения $\rho_{эксп.}$ всех анализируемых керамик достаточно высоки (~0.95...0.97 $\rho_{рентг.}$), что определяет надежность и достоверность полученных в работе результатов. На рисунке 4.59 показаны фазовые диаграммы систем (1-3), построенные с привлечением данных из [A11, 38, 319], а на рисунке 4.60– зависимости $T_K(x)$ и $\delta(x)$ для всех выбранных y – сечений с совпадающими (по x) минимумами (в силу однозначной связи между этими величинами [4]), соответствующими областям морфотропных фазовых переходов в системах.

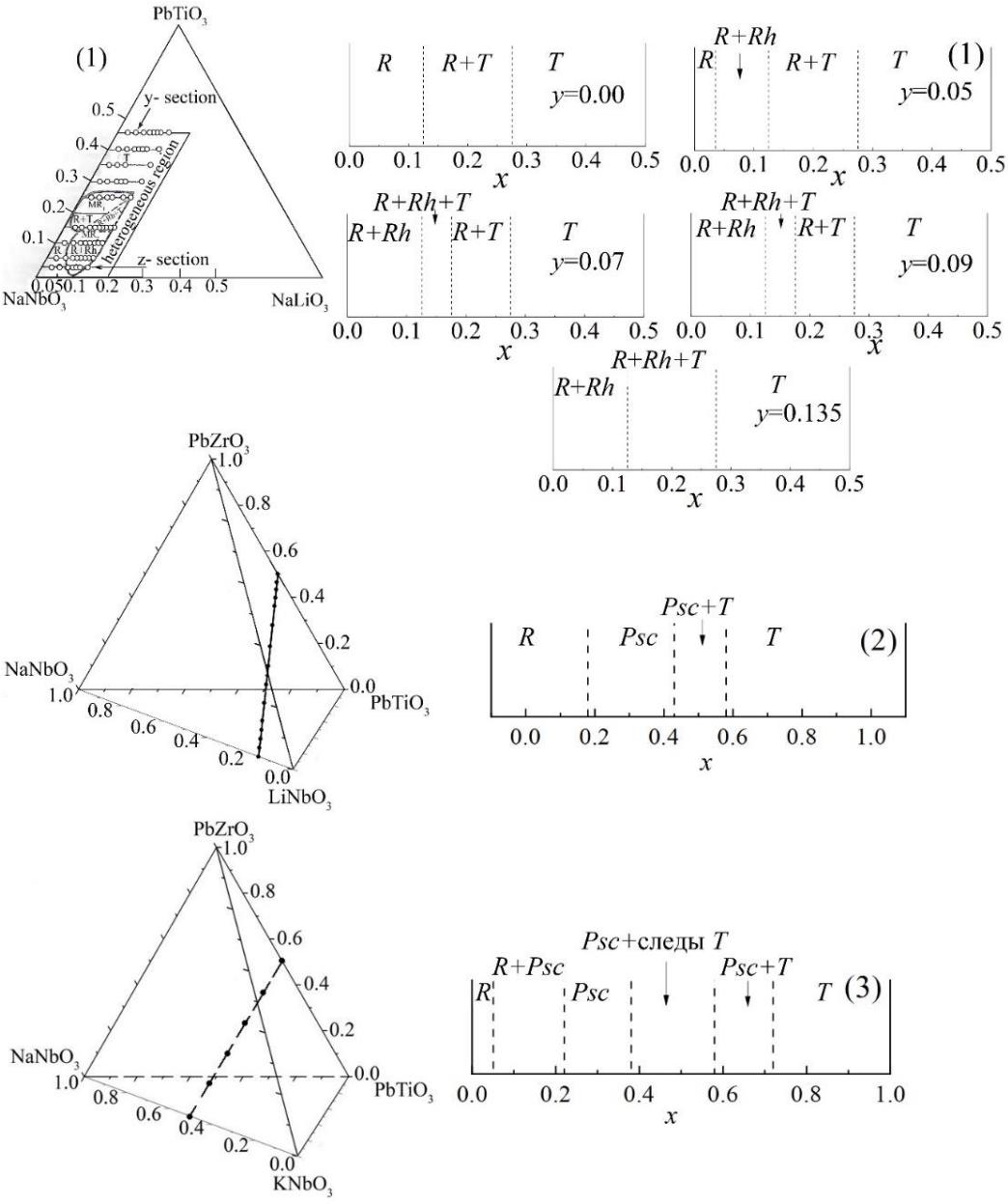


Рисунок 4.59 – Реальные диаграммы состояний систем (1- 3). (Обозначение фаз: *R*- ромбическая; *Psc*- псевдокубическая; *T*- тетрагональная)

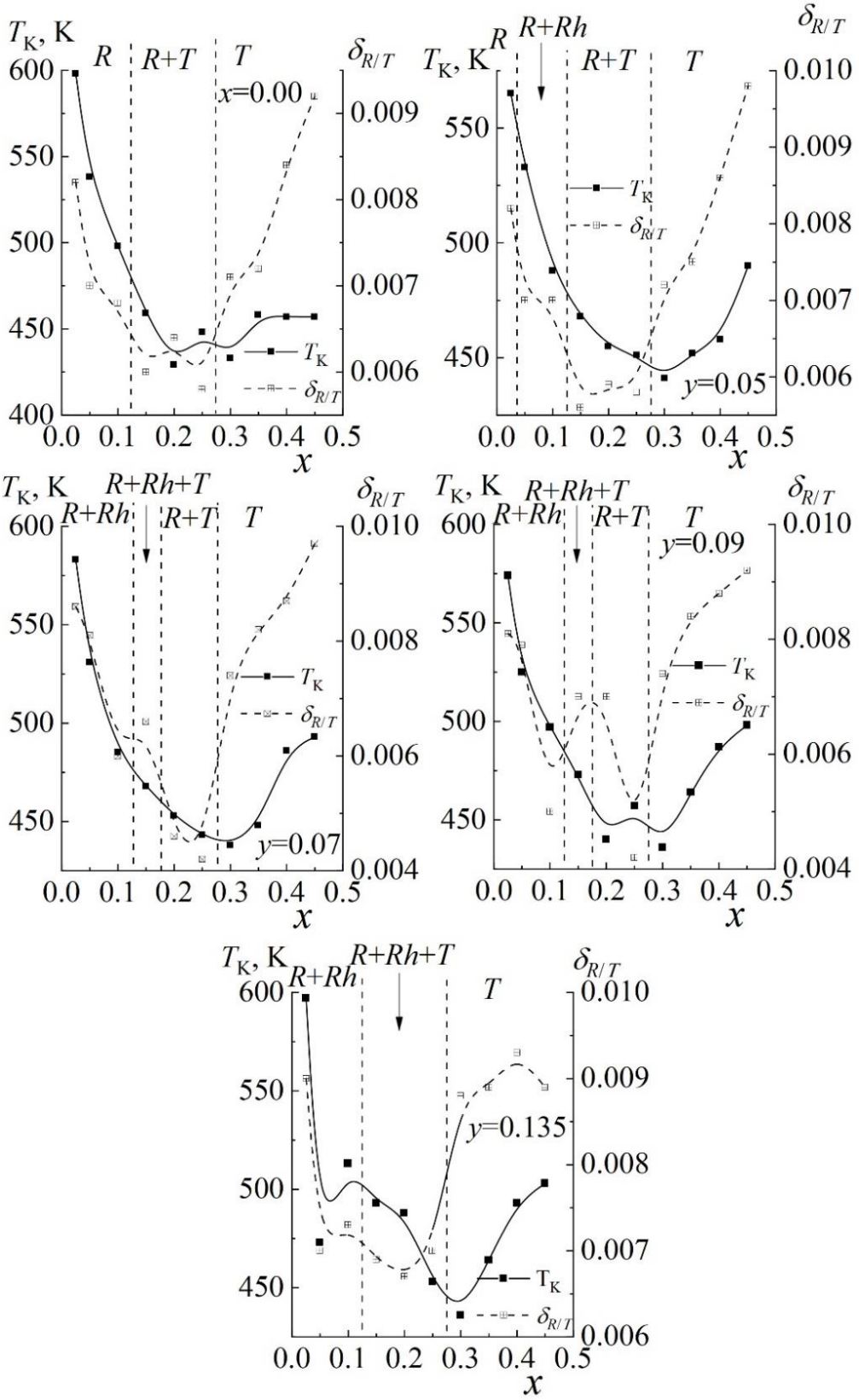


Рисунок 4.60 – Зависимости $T_K(x)$ и $\delta(x)$ в ТР системы (xNaNbO$_3$ - yLiNbO$_3$ - zPbTiO$_3$) y=0.00, 0.05, 0.07, 0.09, 0.135

Заметим, что более детальные исследования зависимости $T_K(x)$, проведенные в настоящей работе, позволили уточнить фазовые диаграммы систем: в (2) выделена морфотропная область с сосуществующими *Psc* и *T*- фазами, а в (3) *Psc* (псевдокубическая) область со следами *T*- фазы. Интересно отметить, что при «движении» вдоль *z*-сечений (рисунок 4.59) такая картина наблюдается только при увеличенных содержаниях $PbTiO_3$, когда в наибольшей степени проявляются «разноэлементность» и гетеровалентность в *A* – и *B* – подрешётках перовскитовой структуры. При этом даже в однофазной *T* – области это имеет место, что свидетельствует, по – видимому, о неких внутрифазовых превращениях, провоцирующих экстремальное «поведение» T_C и δ в области, обогащённой титанатом свинца (рисунок 4.61). В таблице 4.13 приведены значения T_c, соответствующие экстремуму (минимуму) её концентрационной зависимости в исследуемых системах. Хорошо видно, что лучшее совпадение расчётных и экспериментальных значений $T_{K_{min}}$ и $x_{\min}$ наблюдается при учёте неравенства нулю одного из промежуточных соединений, как это отмечено в [319]. Таким образом, можно заключить, что предложенная методика может быть использована при разработке многокомпонентных систем сегнетоэлектрических ТР для предварительной оценки характера поведения T_C в них, в частности, – в наиболее интересных, с точки зрения практического использования, частях фазовых диаграмм – морфотропных областях.

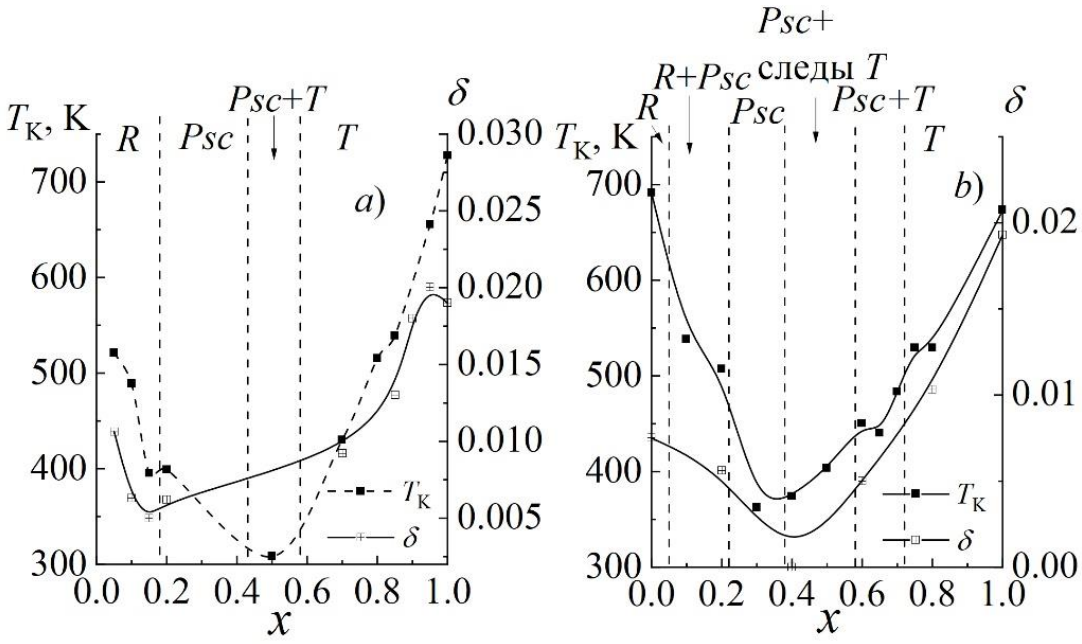


Рисунок 4.61 – Зависимости $T_K(x)$ и $\delta(x)$ в ТР систем (Na, Li)NbO_3- PZT (*a*), (Na, K)NbO_3- PZT (*b*).

Таблица 4.13 – Значения температуры Кюри, соответствующие экстремуму концентрационной зависимости T_c в исследуемых n- компонентных системах ТР на основе ниобата натрия

Системы	Экспериментальные значения			Расчётные значения		
(100-*x*)$Na_{1-y}Li_yNbO_3$-*x*$PbTiO_3$	T_{11}, К	T_{22}, К	$T_{C\,min}$, К	T_{12}= T_{21}= 0 К	T_{12}=0 К	
				$T_{C\,min}$, К	T_{21}*), К	$T_{C\,min}$, К
y= 3.0	565	760	405	325	220	375
y= 5.0	590	760	425	330	220	385
y= 9.0	570	760	435	325	220	380
(Na, Li)NbO_3 – Pb(Ti, Zr)O_3	620	690	340	325	220	380
(Na, K)NbO_3 – Pb(Ti, Zr)O_3	565	760	324	325	760	315

*) Значение T_{21} для $Pb_{0.5}NbO_3$ получено экстраполяцией T_C в системе $NaNbO_3$ – $Pb_{0.5}NbO_3$ [320].

4.5 Структура, микроструктура, диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие свойства керамик твердых растворов системы с n=5 вида (1-x)(($Na_{0.5}$, $K_{0.5}$)NbO_3- Pb($Zr_{0.5}$, $Ti_{0.5}$)O_3)- *x*/2$CdNb_2O_6$

На рисунке 4.62 представлены рентгенограммы ТР состава (1-*x*) $Na_{0.25}K_{0.25}Pb_{0.5}Nb_{0.5}Ti_{0.25}Zr_{0.25}O_3$ – *x*/2$CdNb_2O_6$ с *x*=0.00, 0.025, 0.05, 0.075, спекавшихся при $T_{сп.}$= 1470K.

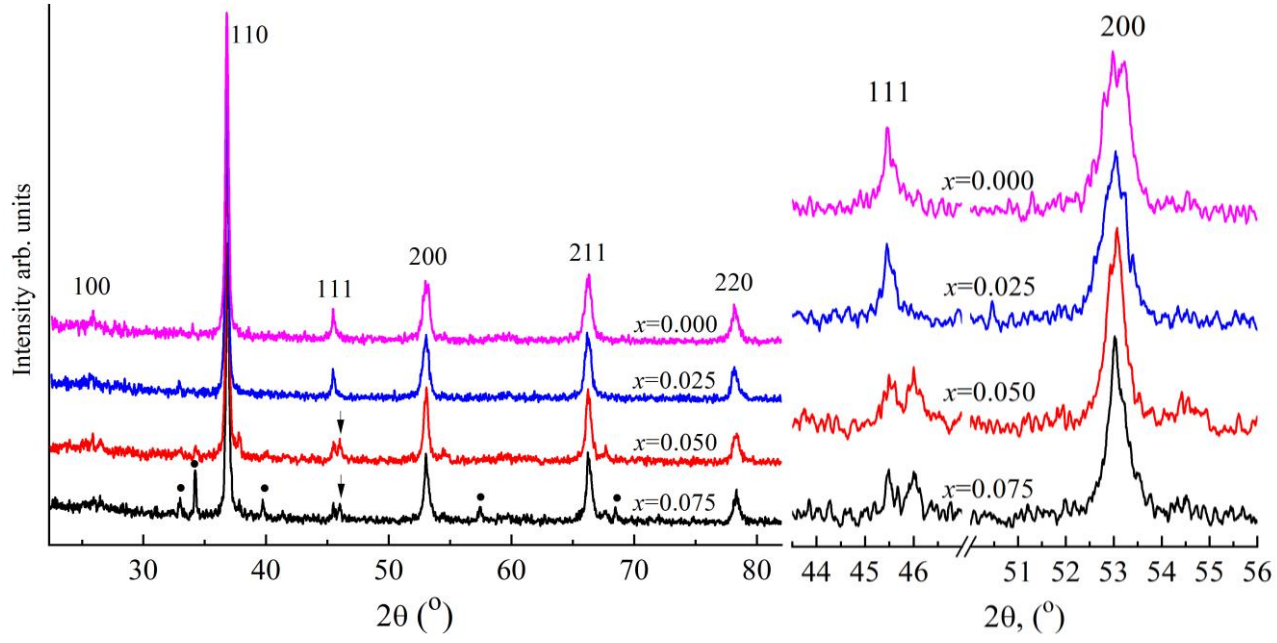


Рисунок 4.62 – Рентгенограммы ТР состава (1- *x*)$Na_{0.25}K_{0.25}Pb_{0.5}Nb_{0.5}Ti_{0.25}Zr_{0.25}O_3$ – *x*/2$CdNb_2O_6$ в интервале 2θ=22…80 (°), точками отмечены линии $Pb_3Nb_4O_{13}$, стрелками – дополнительный пик – сателлит основного дифракционного пика 111 (левая панель) и дифракционные пики $(111)_к$, $(200)_к$ в увеличенном по оси 2θ масштабе (правая панель). Верхние рентгенограммы x=0.000 относятся к исходному ТР, спекавшемуся при $T_{сп}$=1520 К.

Рентгенограмма ТР с x=0.075 содержит, кроме линий перовскитовой фазы, линии соединения $Pb_3Nb_4O_{13}$, следы которого видны и при x=0.05. Исходный $Na_{0.25}K_{0.25}Pb_{0.5}Nb_{0.5}Ti_{0.25}Zr_{0.25}O_3$ имеет псевдокубическую симметрию. Тонкая структура дифракционных пиков керамики, спеченной при 1470 К (рисунок 4.62, верхние рентгеновские пики правая панель) показывает, что пик 200 двойной, а вблизи пика 111 видны почти симметрично расположенные сателлиты. Это может означать, что кристаллическая решетка ТР промодулирована периодически повторяющимися кубическими фазами с очень близкими параметрами ячейки. При этой $T_{сп}$ стал менее однородным, дифракционный пик 200 представляет собой суперпозицию трех пиков, а сателлиты пика 111 находятся на большем расстоянии от него, чем при $T_{сп}$=1520К. Псевдокубическая элементарная ячейка сохраняется при всех x. В ТР с x=0.05 рядом с основными рентгеновскими пиками появляются дополнительные пики, наиболее интенсивный из которых расположен рядом с пиком 111 со стороны больших углов θ (на рисунке 4.62 отмечены стрелками). Попытка объяснить его появление понижением симметрии кристаллической решетки не дала результата. С подобным явлением сталкивались и в [321] при изучении слоистого соединения $Na_7Ca_4Nb_{11}O_{35}$. На рентгенограмме этого соединения присутствовал только один сильный сателлит основного отражения 110. В предположении, что в нашем случае интенсивный дополнительный пик является сателлитом основного рентгеновского пика 111, была рассчитана длина волны модуляции в направлении [111] по формуле $\Lambda = |1/d_{hkl} - 1/d_s|^{-1}$ (d_{hkl}, d_s – межплоскостные расстояния основного пика и сателлита, соответственно) [322].

Модуляционная волна Λ оказалась равной 188.5 Å, что составляет ровно 27 перовскитовых ячеек. Одним из объяснений такой дифракционной картины может быть планарное положение отличающихся фаз с периодом вдоль направления [111] = Λ. В переходной области между фазами возможно нарушение координации катионов подобно тому, как это происходит в слоистых соединениях.

На рисунке 4.63 приведены концентрационные зависимости параметра и объема псевдокубической ячейки, полуширина рентгеновского пика 200 и экспериментальная, рентгеновская и относительная плотности керамических ТР (1- x) $Na_{0.25}K_{0.25}Pb_{0.5}Nb_{0.5}Ti_{0.25}Zr_{0.25}O_3$ – $x CdNb_2O_6$. Объем ячейки ТР с x=0.05 увеличился на 0.08Å^3 по сравнению с исходным образцом и имеет то же значение, что и в последнем при $T_{сп}$ =1520 К. Это может быть связано либо с лучшей спекаемостью керамики в присутствии очень малого количества кадмия, либо с его внедрением в кристаллическую решетку ТР. Уменьшение объема ячейки при x>0.025 может произойти в результате замещения ионов Pb^{2+} ионами Cd^{2+}, так как $R(Pb^{2+})$=1.41 Å, а $R(Cd^{2+})$=1.11 Å при к.ч. 12 [31]. В результате этого выпадает в примесь соединение $Pb_3Nb_4O_{13}$ и увеличивается

однородность ТР (уменьшается *B*). Таким образом, растворимость Cd в ТР $Na_{0.25}K_{0.25}Pb_{0.5}Nb_{0.5}Ti_{0.25}Zr_{0.25}O_3$, на наш взгляд, может иметь ограниченный характер.

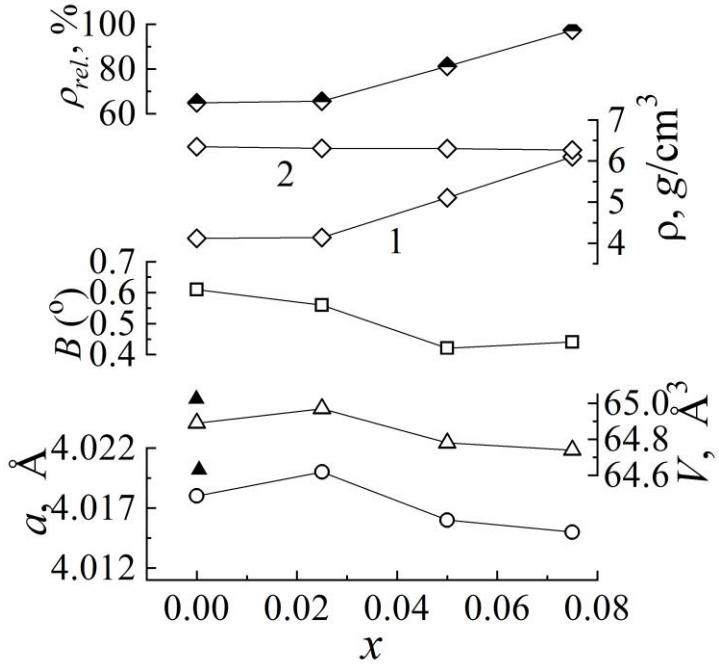


Рисунок 4.63 – Зависимости параметра *a*, объема, *V*, ячейки, полуширины, *B*, дифракционного пика (200), экспериментальной (1), рентгеновской (2) и относительной плотностей керамик ТР состава (1-*x*) $Na_{0.25}K_{0.25}Pb_{0.5}Nb_{0.5}Ti_{0.25}Zr_{0.25}O_3 - x/2CdNb_2O_6$. Темными треугольниками показаны значения параметра и объема ячейки исходного ТР при $T_{сп}$=1520К и $\tau_{спек}$= 2ч.

На рисунке 4.64 представлены фотографии фрагментов микроструктуры керамик состава (1-*x*)($(Na_{0.5}, K_{0.5})NbO_3$- $Pb(Zr_{0.5}, Ti_{0.5})O_3$)-$xCdNb_2O_6$ с *x*=0.0 (*a*); *x*=0.025 (*b*); *x*=0.050 (*c*); *x*=0.075 (*d*). Во всех случаях отмечается неоднородность зеренного ландшафта с кристаллитами, габитус которых представляет собой либо параллелепипеды (“плиты”) (более крупные зерна), либо формации, близкие к кубическим (мелкие зерна). В каждом случае средний размер, $\overline{D}$, крупных и мелких зерен отличается в несколько раз (иногда на порядок): от ~1.7 мкм (мелкие кристаллиты) до ~(3...4) мкм (крупные кристаллиты). При этом последние, чаще всего, кристаллизуются в виде ансамблей, конгломератов, окруженных более мелкими зернами (на рисунке 4.64*a* -выделено штриховкой), но наблюдаются и единичные (рисунок 4.64b) гигантских размеров.

Введение в исходную композицию ниобата кадмия приводит к уменьшению $\overline{D}$ обоих типов кристаллитов, выравниванию сначала (при *x*=0.025 и 0.050) (рисунок 4.64*b, c*) зеренного состава и последующему (при *x*=0.100) резкому увеличению $\overline{D}$ крупных зерен (рисунок 4.64*d*). Наблюдаемые явления могут быть истолкованы следующим образом. Тот факт, что в процессе рекристаллизационного спекания во всех рассматриваемых случаях образуются зерна практически правильной геометрической формы с четкими гранями (рисунок 4.64), свидетельствует о том, что они растут в основной массе, в которой кроме твердотельных кристаллитов и газообразных пор, присутствует жидкая фаза, выполняющая роль не столько “смазки”, сколько транспортной среды, то есть растворителя.

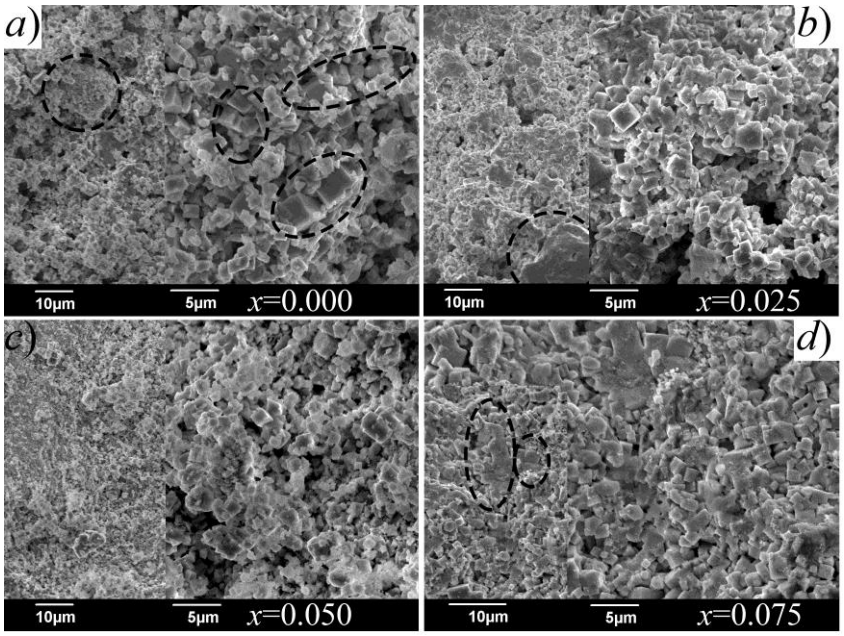


Рисунок 4.64 – Фрагменты микроструктуры керамик ТР керамик состава (1-*x*)(($Na_{0.5}$, $K_{0.5}$)NbO_3- $Pb(Zr_{0.5}, Ti_{0.5})O_3$)-*x*/2 $CdNb_2O_6$ с различным содержанием *x*.

Избирательный рост крупных зерен в этом случае происходит вследствие обычного растворения и осаждения из раствора, а не движения границ. При этом жидкость, пленкой покрывающая поверхность таких зерен, заставляет приобретать их определенную форму роста и правильную огранку, идентичную габитусу кристаллов, растущих из расплавленного раствора. В результате, идеоморфные зерна кристаллизуются в виде многогранников с практически прямолинейными границами. Образование жидкой фазы связано, прежде всего, с наличием непрореагировавших компонентов с низкими температурами плавления (Na_2CO_3 с $T_{пл.}$=1126 К, K_2CO_3 с $T_{пл.}$=1164 К, NaOH с $T_{пл.}$=693 К, KOH с $T_{пл.}$=677 К) и легкоплавких эвтектик в шихтах ниобатов ($NaNbO_3$ с $T_{пл.}$=1260 К, $KNbO_3$ с $T_{пл.}$=1118 К), а также с взаимодействием сырьевых примесей между собой или с непрореагировавшими компонентами шихт (силикаты, фосфаты, алюминаты и ферриты свинца), расплавами последних ($PbO+TiO_2+ZrO_2$). Введение колумбита кадмия приводит к дополнительному (при его больших концентрациях) образованию жидких фаз и, как следствие, неоднородности зеренных полей.

На рисунке 4.65 представлены результаты исследования диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих свойств ТР состава (1-x)(($Na_{0.5}$, $K_{0.5}$)NbO_3- $Pb(Zr_{0.5}$, $Ti_{0.5})O_3$)-x/2$CdNb_2O_6$ при T=300К. Установлено, что увеличение содержания $CdNb_2O_6$, не вызывает каких-либо значительных изменений диэлектрических и упругих свойств. Пьезоэлектрические характеристики исследуемых образцов изменяются в среднем на ~20%. Исключением являются пьезомодули $|d_{31}|$ и d_{33} которые снижаются практически в 2 раза.

На рисунке 4.66- рисунке 4.69 представлены температурные зависимости ($\varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon''/\varepsilon_0$)T ТР двух разрезов системы вида (1-x)(($Na_{0.5}$, $K_{0.5}$)NbO_3- $Pb(Zr_{0.5}$, $Ti_{0.5})O_3$)- x/2$CdNb_2O_6$, измеренных при f=(20...2•10^6) Гц. Видно, что зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$(T) (рисунки 4.66- 4.69, слева), для всех

концентраций $CdNb_2O_6$, характеризуются сильно размытым в широком температурном диапазоне максимумом, не меняющим своего положения при изменении *f*. Также необходимо отметить, что по мере увеличения содержания $CdNb_2O_6$ переход в ПЭ фазу смещается вниз по температуре. Слева от перехода при ~300К наблюдается рост дисперсии $\varepsilon'/\varepsilon_0$(T), вероятно обусловленной ФП, происходящим в области криогенных температур. Справа от ФП выявлен рост дисперсии $\varepsilon'/\varepsilon_0$ в ПЭ фазе, который может быть связан с увеличением электропроводности материала. Зависимости $\varepsilon''/\varepsilon_0$(T) (рисунки 4.66- 4.69, справа), характеризуются значительной дисперсией слева от перехода, отсутствием ее в области перехода, а также значительным ростом в области ПЭ фазы.

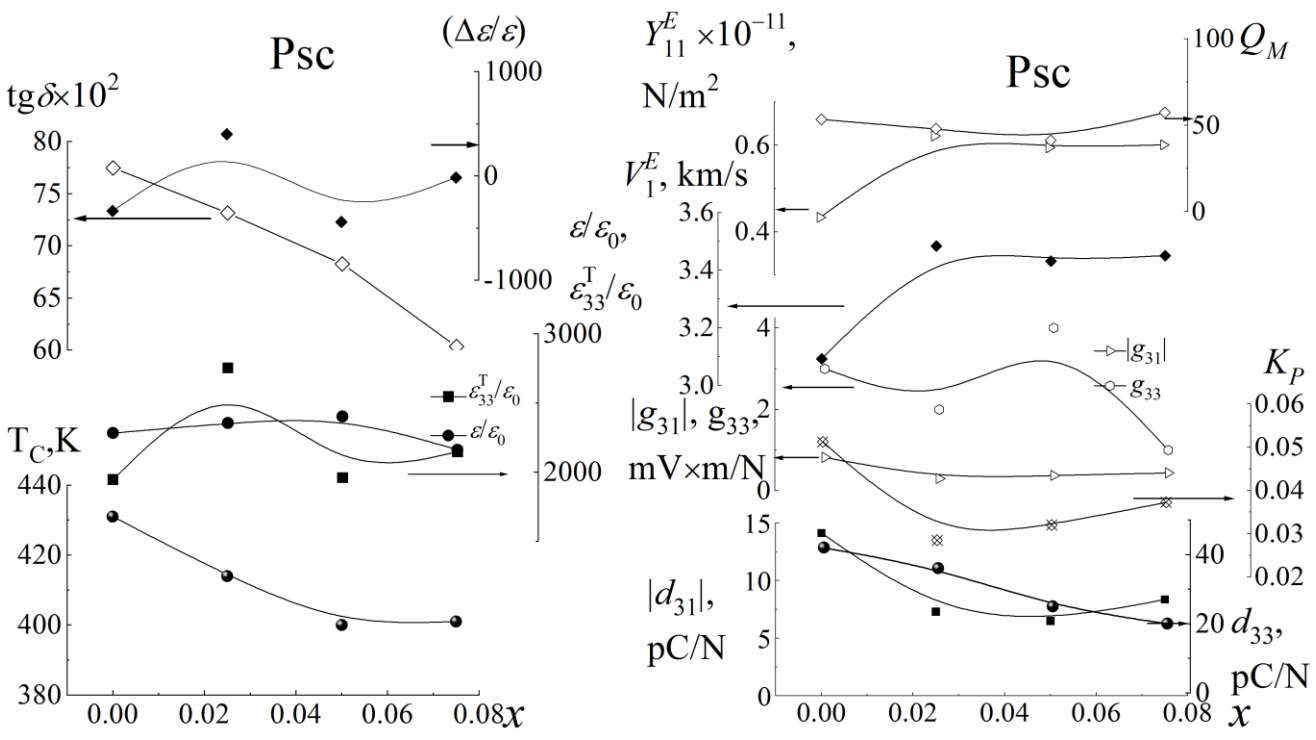


Рисунок 4.65 – Зависимости диэлектрических, пьезоэлектрические и упругих характеристик ТР состава (1-*x*)$Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$- *x*/2$CdNb_2O_6$ от содержания $CdNb_2O_6$ (*x*) в системе (T=300K).

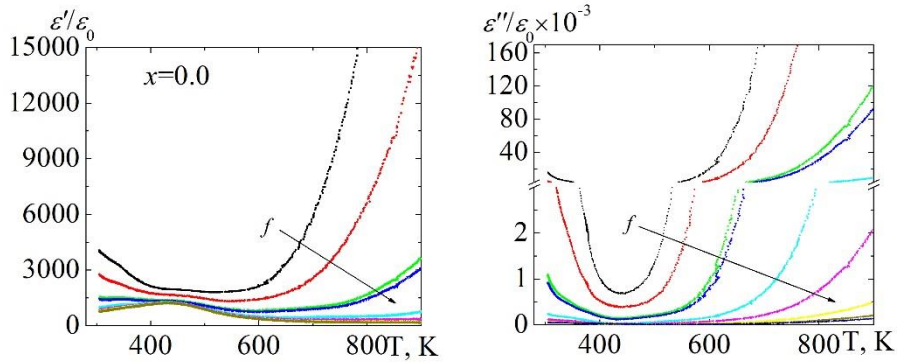


Рисунок 4.66 – Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon''/\varepsilon_0$, $(\varepsilon'/\varepsilon_0)^{-1}(T)$ при *f* ~ (26... 900) кГц керамики ТР (1-x)$((Na_{0.5}, K_{0.5})NbO_3$-$Pb(Zr_{0.5}, Ti_{0.5})O_3$)-*x*/2$CdNb_2O_6$ с *x*=0.0, в интервале *T*=(300...900) К, *f*=(20...2*10^6) Гц.

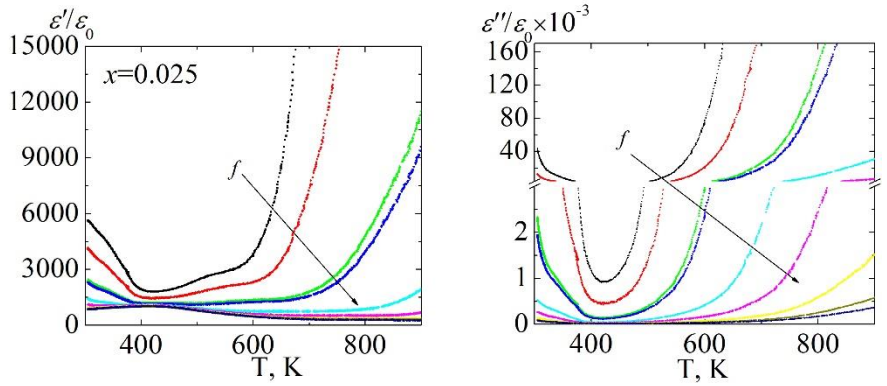


Рисунок 4.67– Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon''/\varepsilon_0$, $(\varepsilon'/\varepsilon_0)^{-1}(T)$ при f ~ (26... 900) кГц керамики ТР (1-x)((Na0.5, K0.5)NbO3-Pb(Zr0.5, Ti0.5)O3)-x/2CdNb2O6 с x=0.025, в интервале T=(300...900) К.

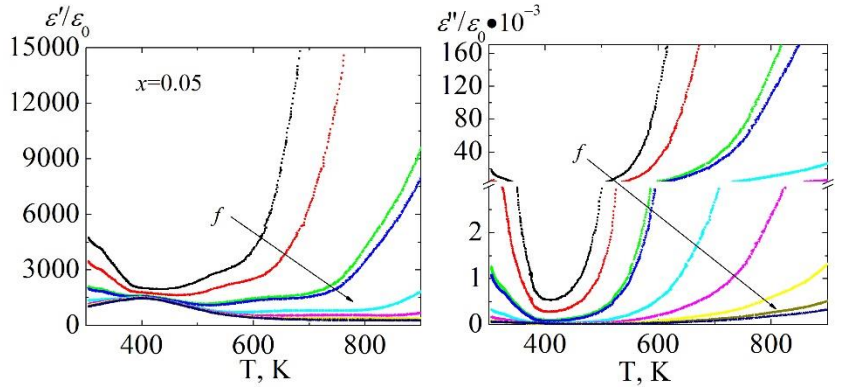


Рисунок 4.68 – Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon''/\varepsilon_0$, $(\varepsilon'/\varepsilon_0)^{-1}(T)$ при f ~ (26... 900) кГц керамики ТР (1-x)((Na0.5, K0.5)NbO3-Pb(Zr0.5, Ti0.5)O3)-x/2CdNb2O6 с x=0.05, в интервале T=(300...900) К.

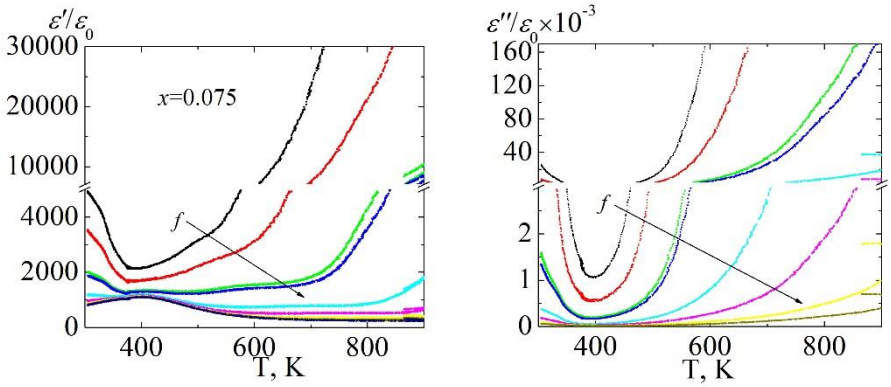


Рисунок 4.69– Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon''/\varepsilon_0$, $(\varepsilon'/\varepsilon_0)^{-1}(T)$ при f ~ (26... 900) кГц керамики ТР (1-x)((Na0.5, K0.5)NbO3-Pb(Zr0.5, Ti0.5)O3)-x/2CdNb2O6 с x=0.075, в интервале T=(300...900) К.

4.6 Структура, микроструктура, диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие свойства керамик твердых растворов системы с n=6 вида (1-y-a-z)($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$)-y$LiNbO_3$-a/2$CdNb_2O_6$-z$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$

Образцы с z=0.50 и 0.15 спекали без механоактивации, образцы с z=0.45, 0.35, 0.25 подвергались двойной механоактивации: шихты и синтезированного продукта перед спеканием.

На рисунке 4.70 представлены рентгенограммы ТР, на которых видно, что все образцы кристаллизовались в структуре типа перовскита, лишь два образца с большим содержанием PZT (0.45 и 0.50) содержат малое количество фазы пирохлора и ZrO_2.

Сверхструктурные рентгеновские пики, указывающие на мультипликацию перовскитовой ячейки, отсутствуют; не наблюдается и расщепление основных пиков вследствие симметрийного

ФП. На рисунке 4.71 приведены фрагменты рентгенограмм в увеличенном по оси 2θ масштабе. Можно отметить следующие особенности рентгенограмм: во-первых, вблизи некоторых рентгеновских пиков диффузное рассеяние трансформируется в максимумы – сателлиты; во-вторых, при всех значениях z наблюдается раздвоение максимумов рентгеновских пиков, особенно пиков 200 и 211. Из этого следует, что образцы- неоднородны по химическому составу и состоят, по меньшей мере, из двух ТР, параметры ячейки которых мало отличаются. Появление сателлитов указывает на модулированное состояние структуры. Расчет длины модуляционной волны выявил синусоидальный характер модуляции, который обычно имеет место при концентрационной неоднородности. Так, в ТР с z=0.50 рассчитанные по положению сателлитов рентгеновского пика 211 S_1^+ и S_2^+ длины модуляционной волны равны λ_1= 437 Å, λ_2=219 Å и имеют соотношение λ_2=1/2 λ_1, что соответствует синусоидальной модуляции. Структура ТР с z=0.35 модулируется в трех направлениях. На рисунке 4.71 видно, что модуляция в разных направлениях имеет различный характер. Так, рядом с дифракционными пиками 200 и 220 сателлиты расположены со стороны меньших и больших углов относительно дифракционных пиков и дают разную λ, соответственно, в направлении <110> 318 Å и 254 Å, в направлении <100> 160 Å и 144 Å. В направлении <211> сателлиты видны только со стороны больших углов 2θ относительно основного пика, длины волн модуляции в направлении <211>, соответствующие сателлитам S_1^+ и S_2^+, равны λ_1= 240 Å, λ_2=120 Å и имеют соотношение λ_2=1/2 λ_1, что указывает на синусоидальную модуляцию и в этом ТР. В ТР с z=0.15 соотношение рассчитанных λ также соответствует синусоидальной модуляции структуры: в направлении <100> λ_1=332 Å, λ_2=167 Å, в направлении <211> λ_1=115 Å, λ_2=58 Å.

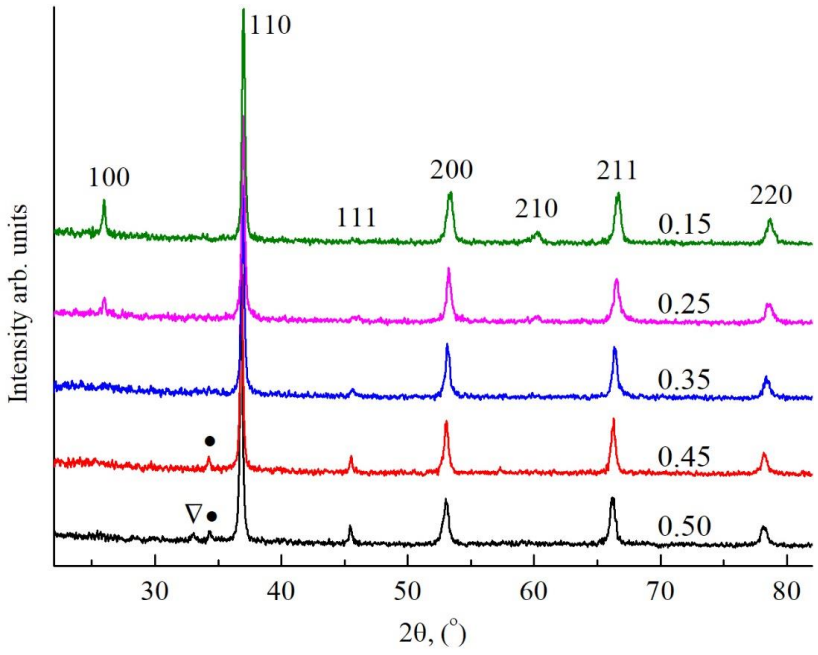


Рисунок 4.70– Рентгенограммы ТР состава (1-y-*a*-z)($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$)-y$LiNbO_3$-*a*/2$CdNb_2O_6$-z$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$, черным кружком отмечены линии пирохлора, треугольником – линия ZrO_2, числа справа показывают концентрацию PZT.

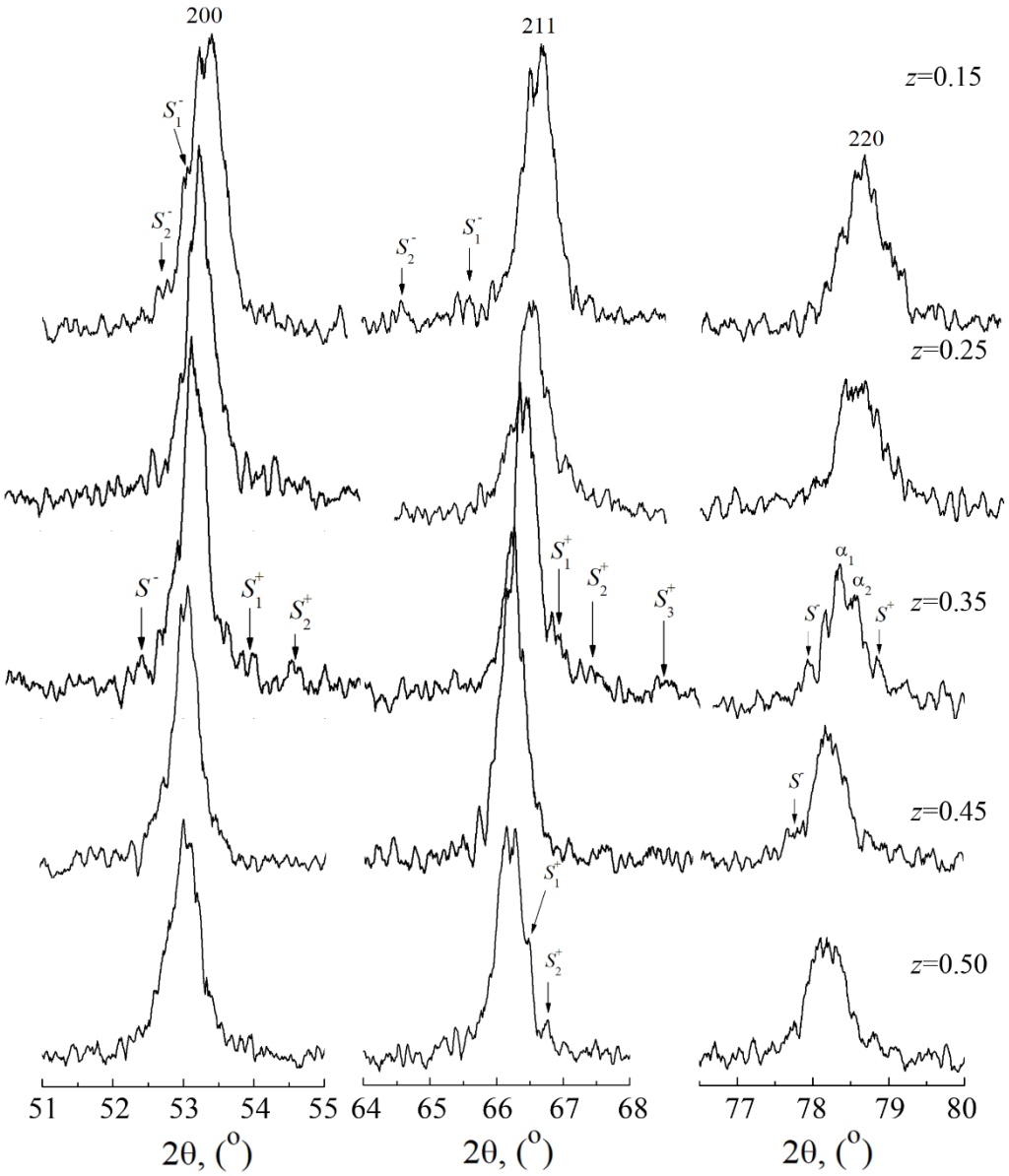


Рисунок 4.71– Фрагменты рентгенограмм ТР состава (1-y-a-z)($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$)-y$LiNbO_3$-*a*/2$CdNb_2O_6$-z$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$.

Таким образом, ТР состава (1-y-a-z)($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$)-y$LiNbO_3$-$CdNb_2O_6$-z$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ характеризуются многоволновой модуляцией, при этом суммарные и разностные сателлитные пики (с волновыми векторами, равными сумме и разности волновых векторов q_1 и q_2) не обнаружены. Это означает, что ТР состоят из чередующихся областей с различными векторами модуляции, вероятно, отличающихся химическим составом и типом реальной структуры [323].

На рисунке 4.72 приведены концентрационные зависимости объема ячейки, *V*, полуширины, *B*, дифракционного пика 200 и плотности керамических образцов. Резкий рост объема ячейки с увеличением *z* предполагает замещение $Pb^{2+}\rightarrow Cd^{2+}$, так как с остальными А-катионами у свинца слишком большая разность электроотрицательностей. Широкий минимум

зависимости $B(z)$ в интервале $0.25 \leq z \leq 0.45$ объясняется эффектами механоактивации этих ТР, что значительно увеличило их однородность и плотность. Все образцы, принадлежащие второму разрезу, подвергались двойной механоактивации: шихты и синтезированного продукта перед спеканием.

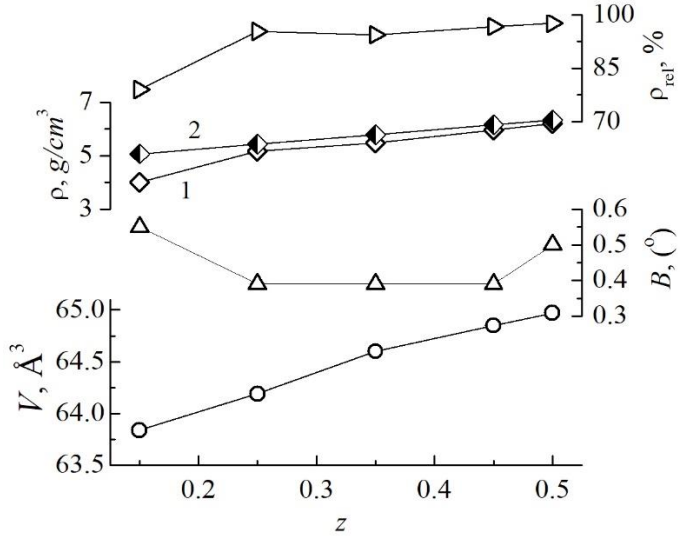


Рисунок 4.72– Зависимости объема ячейки, V, полуширины рентгеновского пика 200, B, экспериментальной (1), рентгеновской (2) и относительной плотностей керамики ТР (1-y-a-z)($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$)-y$LiNbO_3$-$a$$CdNb_2O_6$-z$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ от концентрации PZT (z).

Таблица 5.14 – Параметр, a, объем, V, псевдокубической ячейки, полуширина, B_{200}, дифракционного пика (200) и плотности керамики ТР (1-y-a-z)($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$)-y$LiNbO_3$-$a$$CdNb_2O_6$-z$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$.

z	a	V	B_{200} (°)	$\rho_{эксп.}$, г/см^3	$\rho_{рент.}$ г/см^3	$\rho_{отн.}$, %
y=0.05, a=0.025						
0.5	4.020	64.97	0.50	6.20	6.34	97.70
0.45	4.018	64.85	0.39	5.96	6.16	96.71
0.35	4.012	64.60	0,39	5.47	5.79	94.40
0.25	4.004	64.19	0.39	5.18	5.44	95.28
0.15	3.997	63.84	0.55	4.00	5.07	79.0

На рисунке 4.73 представлены рентгенограммы ТР, из которых видно, что ни один ТР не образовался без примесных фаз: оксида циркония, ZrO_2, [324] и пирохлора, $Pb_3Nb_4O_{13}$ [325]. Фаза пирохлора при z=0.25 имеет кубическую симметрию с параметром ячейки: a=10.58 Å, при z=0.5 - a=10.537 Å. В базе данных JCPDS приведены параметры ячейки ТР $(Cd_{1-x}Pb_x)_2Nb_2O_7$ для x=0.25 [326], x=0.5 [327] и x=0.9 [328]. Построенная по этим данным зависимость $a(x)$ с нанесенными на нее точками, соответствующими параметрам ячейки пирохлора, рассчитанным в данной работе, показана на рисунке 4.74.

Видно, что все точки прекрасно ложатся на прямую, и это позволяет предположить, что фаза пирохлора в исследуемых образцах представляет собой ТР $(Cd_{1-x}Pb_x)_2Nb_2O_7$, состав которого изменяется с ростом z. Химические формулы ТР со структурой пирохлора, соответствующие

рассчитанным параметрам ячейки, имеют следующий вид: z= 0.25 - $(Pb_{0.75}Cd_{0.25})_2Nb_2O_7$, z= 0.35 - $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_2Nb_2O_7$, z= 0.45 - $(Pb_{0.64}Cd_{0.36})_2Nb_2O_7$, z= 0.50 - $(Pb_{0.56}Cd_{0.44})_2Nb_2O_7$. Следует отметить, что по мере увеличения концентрации свинца (z) в образцах его содержание в фазе пирохлора уменьшается, а Cd увеличивается, что свидетельствует об ограниченной растворимости последнего в исследуемых ТР.

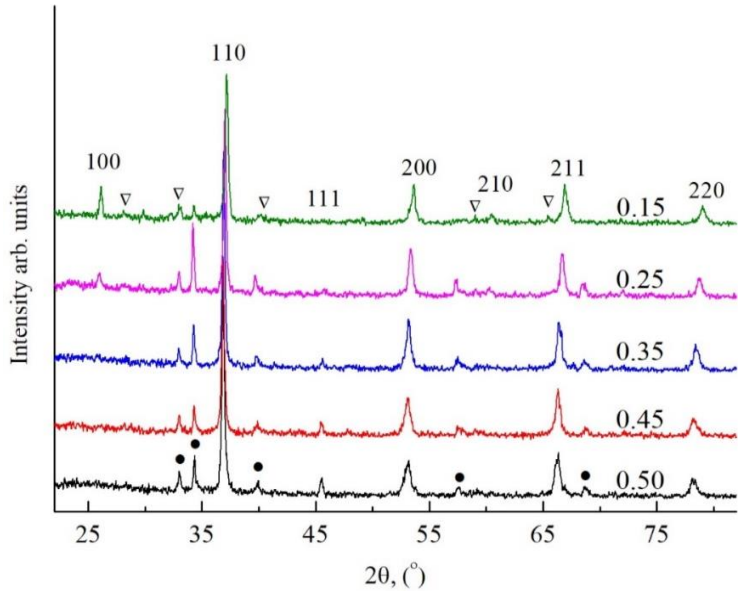


Рисунок 4.73 – Рентгенограммы ТР (1-y-*a*-z)$(Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3)$-y$LiNbO_3$-*a*$CdNb_2O_6$-z$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ (*y*=0.1, *a*=0.025), черным кружком отмечены линии пирохлора, треугольником – линии ZrO_2, числа справа показывают концентрацию PZT (z).

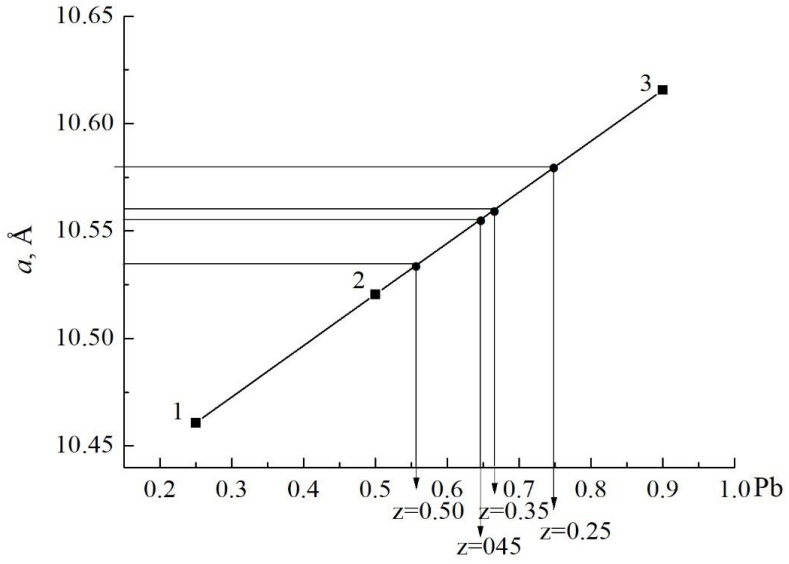


Рисунок 4.74 – Зависимость параметра кубической ячейки ТР $(Cd_{1-x}Pb_x)_2Nb_2O_7$ по данным JCPDS: точка 1, точка 2, точка 3. Кружками обозначены параметры, рассчитанные в данной работе. Химические формулы, соответствующие рассчитанным параметрам: z=0.25 - $(Pb_{0.75}Cd_{0.25})_2Nb_2O_7$; z=0.35 - $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_2Nb_2O_7$; z=0.45 - $(Pb_{0.64}Cd_{0.36})_2Nb_2O_7$; z=0.50 - $(Pb_{0.56}Cd_{0.44})_2Nb_2O_7$.

На рисунке 4.75 приведены фрагменты рентгенограмм, включающие дифракционные пики 200, 211, 220 в увеличенном по оси 2θ масштабе. Видно, что все образцы неоднородны по химическому составу и с ростом z неоднородность увеличивается. Дифракционные пики широкие, сильно искажены диффузным рассеянием, расщепление пиков в одном образце не

соответствует определенной симметрии кристаллической решетки. Для расчета параметров перовскитной ячейки дифракционные пики аппроксимировали функцией Лоренца, как одиночные. Зависимости объема ячейки, полуширины рентгеновского пика 200 и плотностей керамики ТР (1-y-a-z)($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$)-y$LiNbO_3$-*a*/2$CdNb_2O_6$-z$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ (*y*=0.1, *a*=0.05) от концентрации PZT (*z*) приведены на рисунке 4.76. Из-за большого количества пирохлора в составе образцов реальная концентрация свинца в ТР не соответствует значению *z*. Сильное увеличение *V* в интервале 0.15≤*z*≤0.35 может быть обусловлено гетеровалентным замещением $Pb^{2+} \rightarrow A^{1+}$, при котором либо образуются вакансии A^{1+} катиона, либо появляются внедренные анионы. В обоих случаях происходит разбухание кристаллической решетки ТР. При *z*>0.35 вхождение свинца в структуру ТР прекращается и *V*=*const*. В результате повышения неоднородности образцов увеличивается полуширина рентгеновского пика 200. Плотность, как ни странно, при этом растет.

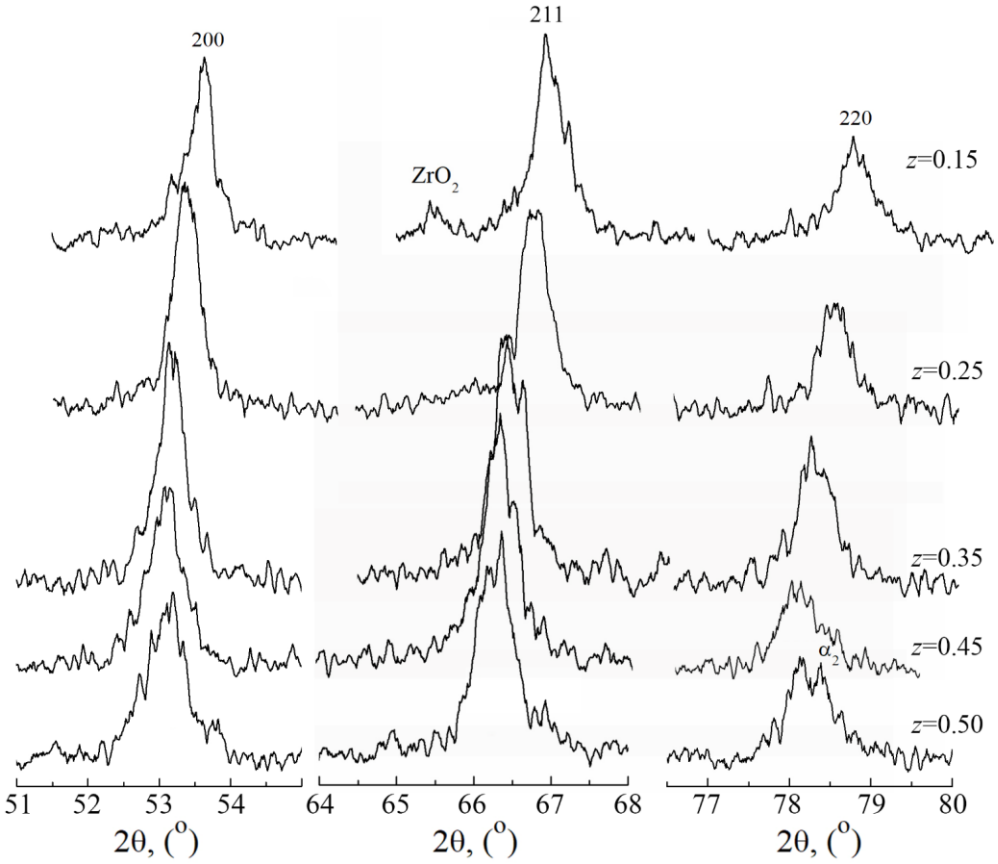


Рисунок 4.75 – Фрагменты рентгенограмм ТР состава (1-y-a-z)($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$)-y$LiNbO_3$-*a*/2$CdNb_2O_6$-z$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ (*y*=0.1, *a*=0.05).

Сравним зависимости *V*(z) двух разрезов шестикомпонентной системы: с *y*=0.05 и *x*=0.10. В обоих случаях наиболее быстро объем растет в интервале 0.15≤*z*≤0.35, но при *x*=0.475 *V*

увеличивается на 0.76 Å^3, а при x=0.425 – на 1.24 Å^3. Вероятно, в разрезе с y=0.10 роль гетеровалентного замещения $Pb^{2+} \rightarrow A^{1+}$ играет большую роль. При x=0.05 в этом интервале z примесь пирохлора отсутствует, а при y=0.10 в интервале $0.15<z\leq0.35$ количество примеси максимально (таблица 4.15).

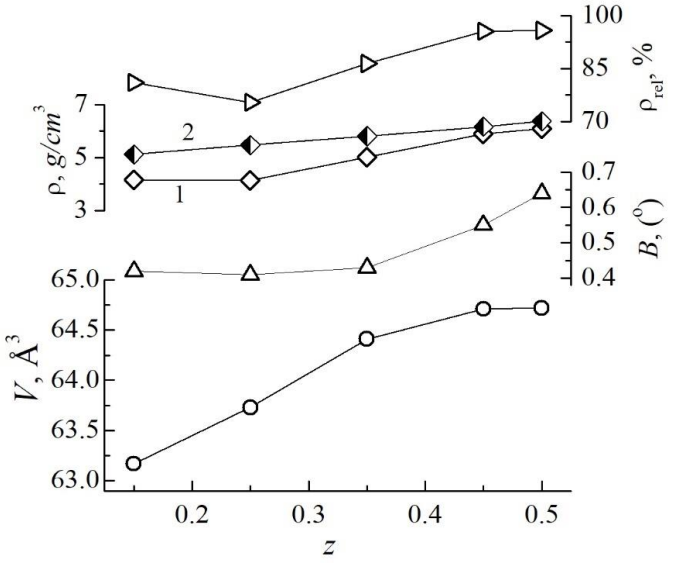


Рисунок 4.76 – Зависимости объема ячейки, V, полуширины рентгеновского пика 200, B, экспериментальной (1), рентгеновской (2) и относительной плотностей керамики ТР состава (1-y-a-z)($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$)-y$LiNbO_3$-a/2$CdNb_2O_6$-z$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ (y=0.1, a=0.05) от концентрации PZT (z).

Таблица 5.15 – Количество примесных фаз, $I_{отн}$, параметр, a, объем, V, псевдокубической ячейки, полуширина дифракционного пика (200), B, и плотности керамики ТР состава (1-y-a-z)($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$)-y$LiNbO_3$-a/2$CdNb_2O_6$-z$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ (y=0.1, a=0.05).

z	Примесь*, $I_{отн}$	a	V	B (°)	$\rho_{эксп.}$, $г/см^3$	$\rho_{рент.}$ $г/см^3$	$\rho_{отн.}$, %
0.5	20 пирохл.	4.015	64.72	0.64	6.10	6.37	95.77
0.45	18 пирохл.	4.015	64.71	0.55	5.90	6.17	95.55
0.35	19 пирохл.	4.009	64.41	0.43	5.02	5.81	86.41
0.25	45 пирохл.	3.994	63.73	0.41	4.13	5.47	75. 46
0.15	11 пирохл. 11 ZrO_2	3.983	63.17	0.42	4.15	5.12	81.04

* $I_{отн.}$= $I_{прим.}/I_1$ ×100, $I_{прим}$ –сильный пик примесной фазы, I_1 – сильный пик (110) перовскитовой фазы.

Изучены два разреза системы (1-y-a-z)($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$)-y$LiNbO_3$-a/2$CdNb_2O_6$-z$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$:

I разрез с y=0.05, a=0.025, $0.15\leq z<0.5$;

II разрез с y=0.10, a=0.050, $0.15\leq z<0.5$;

Так же, как и в 5-ти – компонентной системе, микроструктура выбранных образцов (y=0.05, a=0.025, z=0.25 (AE4); y= 0.10, a=0.05, z=0.15 (AE10)) 6-ти компонентной системы состава ((1-y-a-z)($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$)-y$LiNbO_3$-a/2$CdNb_2O_6$-z$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$), как, впрочем, и всех остальных изученных из 1-го (y=0.05, a=0.025, $0.15\leq z\leq0.50$) и 2-го (y=0.10, a=0.05, $0.15\leq z\leq0.50$) разрезов характеризуется чрезвычайной неоднородностью. При этом в ТР 1- го разреза где локализуется образец AE4 – это неоднородность упаковки зерен: имеются области с

плотноупакованными кристаллитами (на рисунке выделены штриховыми линиями), рыхлыми структурами (выделены штрихпунктирными линиями) и сочетающими оба типа зеренных контактов. ТР 2-го разреза (y=0.10, *a*=0.05, z=0.15 где располагается образец АЕ10) системы свойственна размерная неоднородность: кристаллизуются зерна двух типов- более крупные, в виде параллелепипедов, и мелкие в форме, близкой к кубической. Такие бимодальные структуры в некоторых случаях (рисунок 4.77) формируются на фоне участков с рыхлой упаковкой зерен.

Как уже мы неоднократно отмечали ранее, описанная морфология зерен характерна для рекристаллизационных процессов, протекающих с участием жидких фаз. Источником их могут выступать непрореагировавшие исходные реагенты, либо низкоплавкие эвтектики в шихтах ниобатов щелочных и щелочноземельных металлов, PZT, например, Na_2O с $T_{пл.}$= 1405 К; K_2O с $T_{пл.}$= 1013 К; PbO с $T_{пл.}$= 1160 К; CdO с $T_{пл.}$= 1173 К; Na_2CO_3 с $T_{пл.}$= 1127 К; K_2CO с $T_{пл.}$= 1164 К; Li_2CO_3 с $T_{пл.}$= 1005 К; $PbCO_3$ с $T_{пл.}$= 588 К; NaOH с $T_{пл.}$= 596 К; KOH с $T_{пл.}$= 678 К; LiOH с $T_{пл.}$= 735 К; $NaNbO_3$ с $T_{пл.}$= 1695 К; $KNbO_3$ с $T_{пл.}$= 1373 К и др.

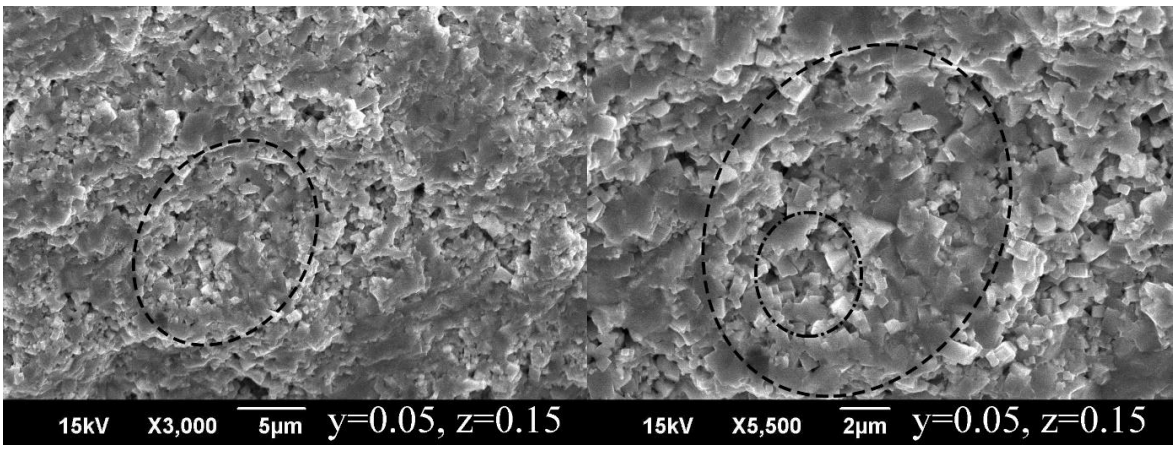


Рисунок 4.77 – Фрагменты микроструктуры ТР керамик состава (1-y-*a*-z)($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$)-y$LiNbO_3$-*a*/2$CdNb_2O_6$-z$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ с y=0.05, *a*=0.025, z=0.15.

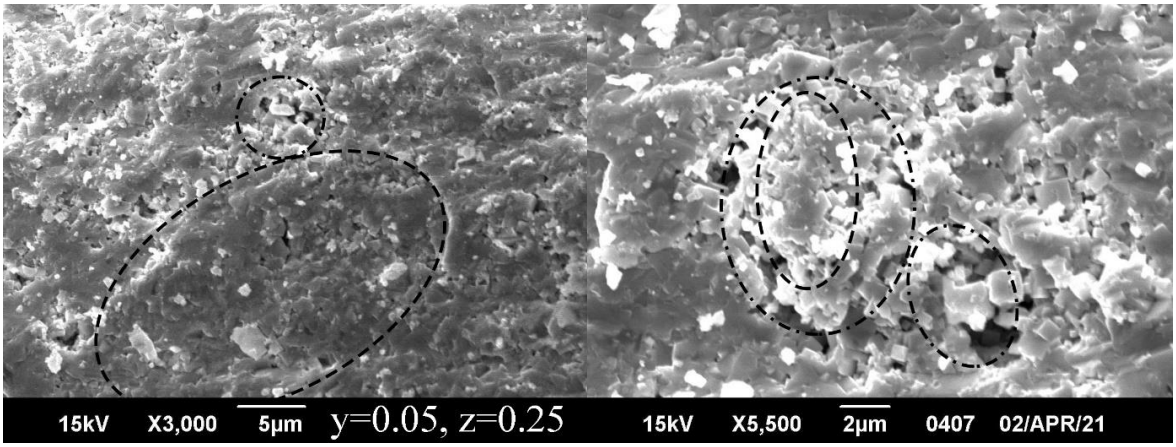


Рисунок 4.78 – Фрагменты микроструктуры ТР керамик состава (1-y-*a*-z)($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$)-y$LiNbO_3$-*a*/2$CdNb_2O_6$-z$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ с y=0.05, *a*=0.025, z=0.25.

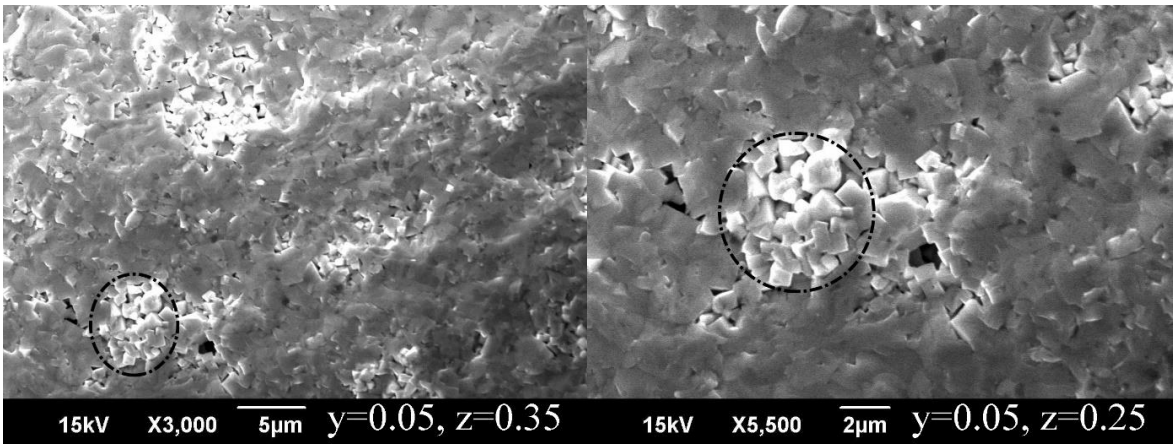


Рисунок 4.79 – Фрагменты микроструктуры ТР керамик состава (1-y-*a*-z)($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$)-y$LiNbO_3$-*a*/2$CdNb_2O_6$-z$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ с y=0.05, *a*=0.025, z=0.35.

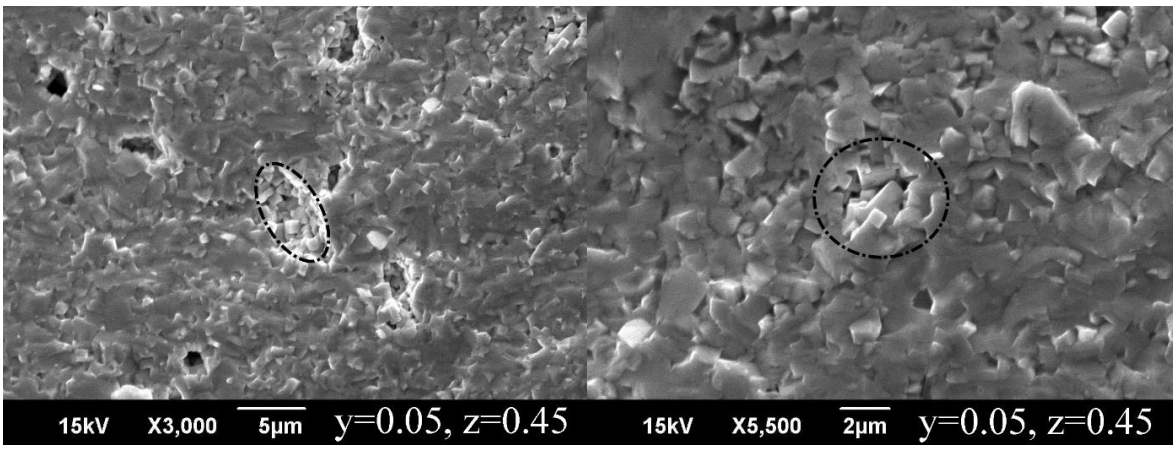


Рисунок 4.80 – Фрагменты микроструктуры ТР керамик состава (1-y-*a*-z)($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$)-y$LiNbO_3$-*a*/2$CdNb_2O_6$-z$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ с y=0.05, *a*=0.025, z=0.45.

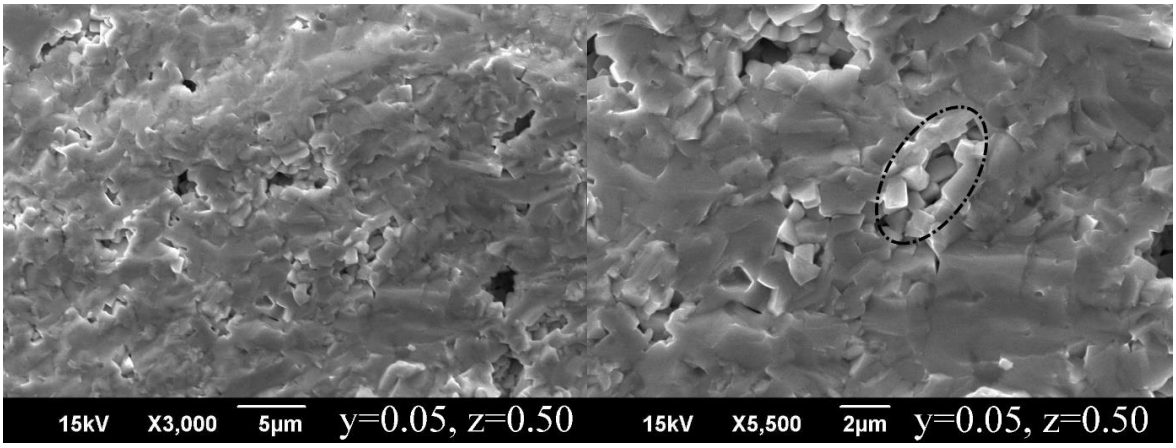


Рисунок 4.81 – Фрагменты микроструктуры ТР керамик состава (1-y-*a*-z)($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$)-y$LiNbO_3$-*a*/2$CdNb_2O_6$-z$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ с y=0.05, *a*=0.025, z=0.50.

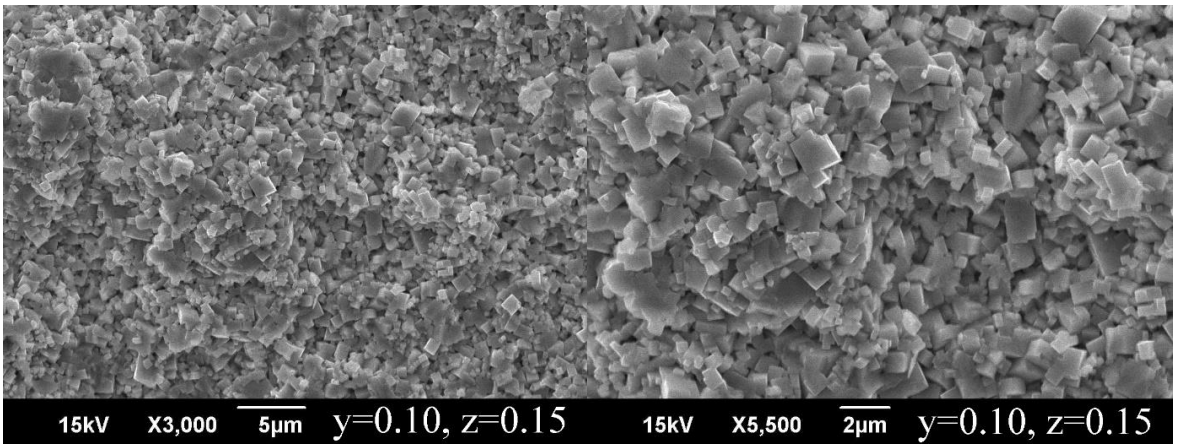


Рисунок 4.82 – Фрагменты микроструктуры ТР керамик (1-y-*a*-z)($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$)-y$LiNbO_3$-*a*/2$CdNb_2O_6$-z$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ с y=0.10, *a*=0.05, z=0.15.

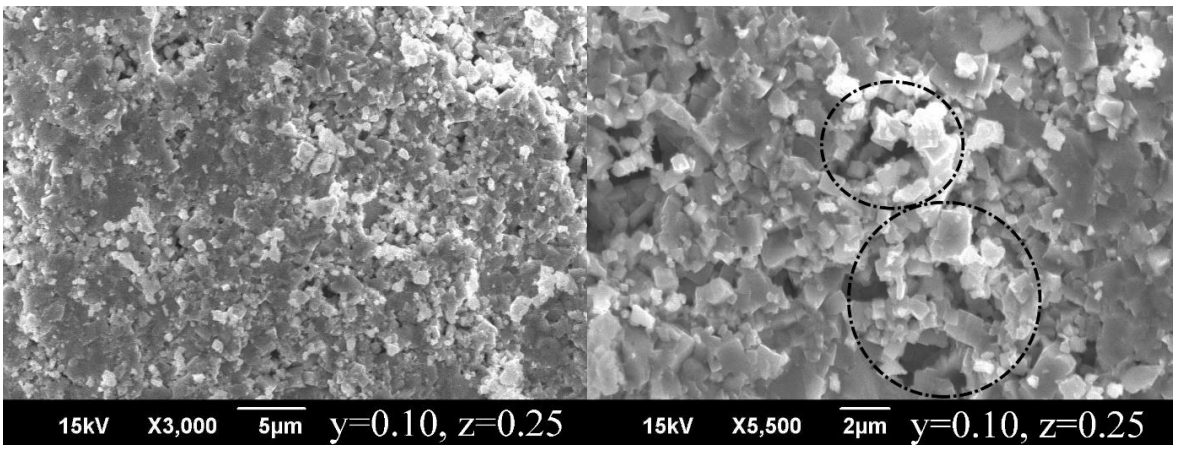


Рисунок 4.83 – Фрагменты микроструктуры ТР керамик состава (1-y-*a*-z)($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$)-y$LiNbO_3$-*a*/2$CdNb_2O_6$-z$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ с y=0.10, *a*=0.05, z=0.25.

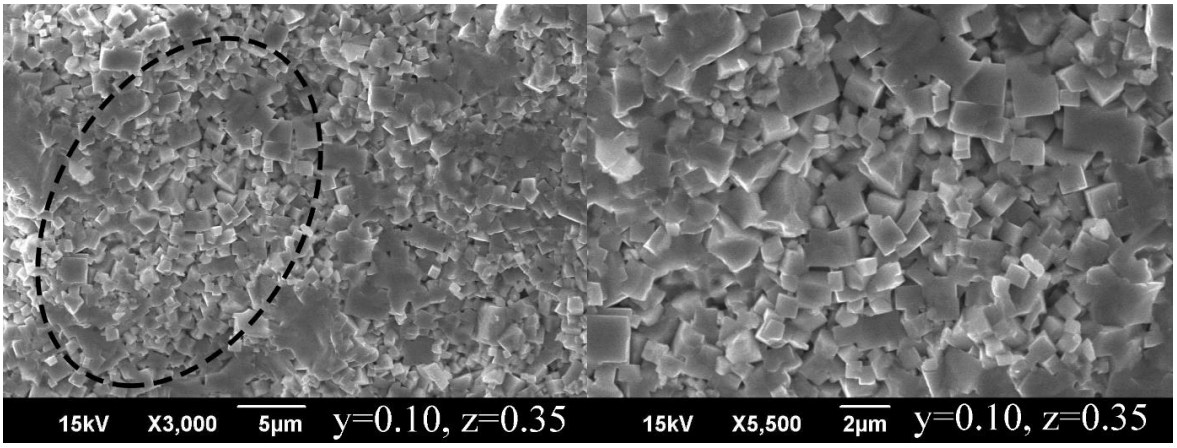


Рисунок 4.84 – Фрагменты микроструктуры ТР керамик состава (1-y-*a*-z)($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$)-y$LiNbO_3$-*a*/2$CdNb_2O_6$-z$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ с y=0.10, *a*=0.05, z=0.35.

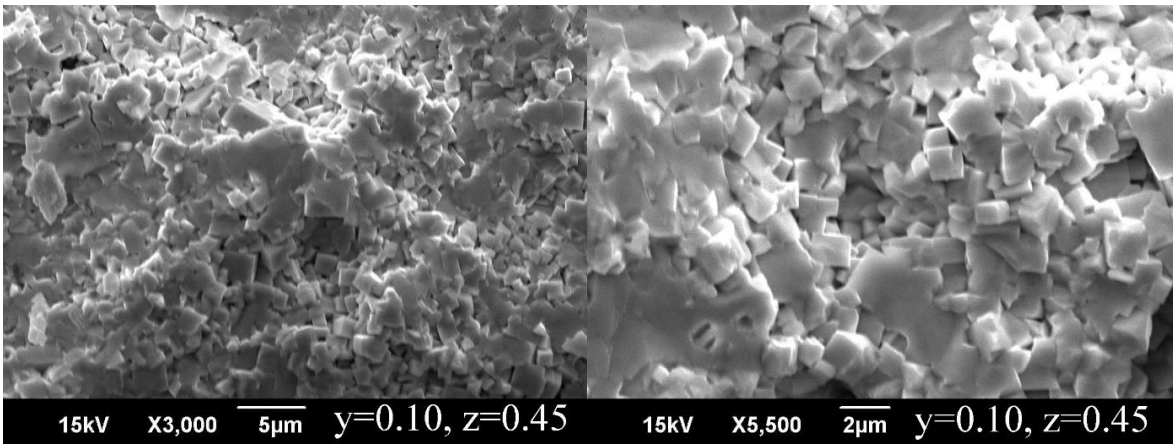


Рисунок 4.85 – Фрагменты микроструктуры ТР керамик состава (1-y-*a*-z)($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$)-y$LiNbO_3$-*a*/2$CdNb_2O_6$-z$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ с y=0.10, *a*=0.05, z=0.45.

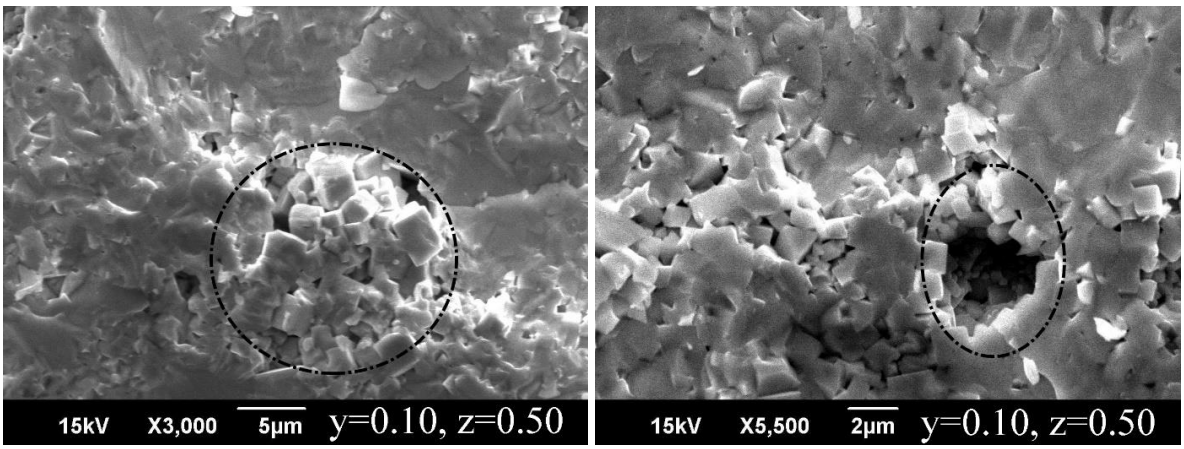


Рисунок 4.86 – Фрагменты микроструктуры ТР керамик состава (1-y-*a*-z)($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$)-y$LiNbO_3$-*a*/2$CdNb_2O_6$-z$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ с y=0.10, *a*=0.05, z=0.50.

Анализ диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих свойств (макроотликов) ТР (рисунок 4.87, 4.88) позволил выделить группу композиций с высокими значениями относительной диэлектрической проницаемости, перспективных для низкочастотных применений. Установлено, что во всех исследованных ТР, принадлежащих I разрезу, в области перехода в неполярную фазу наблюдаются размытые максимумы относительной диэлектрической проницаемости, $\varepsilon/\varepsilon_0$, которые снижаются, размываются и сдвигаются в область более высоких температур по мере возрастания частоты, что свойственно сегнетоэлектрикам-релаксорам (рисунки 4.89, 4.90). Аналогичное “поведение” $\varepsilon/\varepsilon_0$ наблюдается и в ТР II разреза с z>0.25. В ТР принадлежащих II разрезу с z=0.15 выявлено формирование двух максимумов $\varepsilon/\varepsilon_0$ при T~300K и 525K. Первый имеет вид, характерный для классических сегнетоэлектриков, второй сдвигается в область более низких температур по мере роста частоты, что, вероятно, обусловлено влиянием электропроводимости. В ТР с z=0.25 выявлено наличие сильно размытого в широком температурном диапазоне максимума T_c, не сдвигающегося по температуре при изменении *f*.

Обнаружена также критическая зависимость диэлектрических свойств ТР от элементного состава. Так, в ТР из I разреза T_c сдвигается по мере увеличения содержания z от 0.15 до 0.35 в область более низких температур с ~470 К до 330 К.

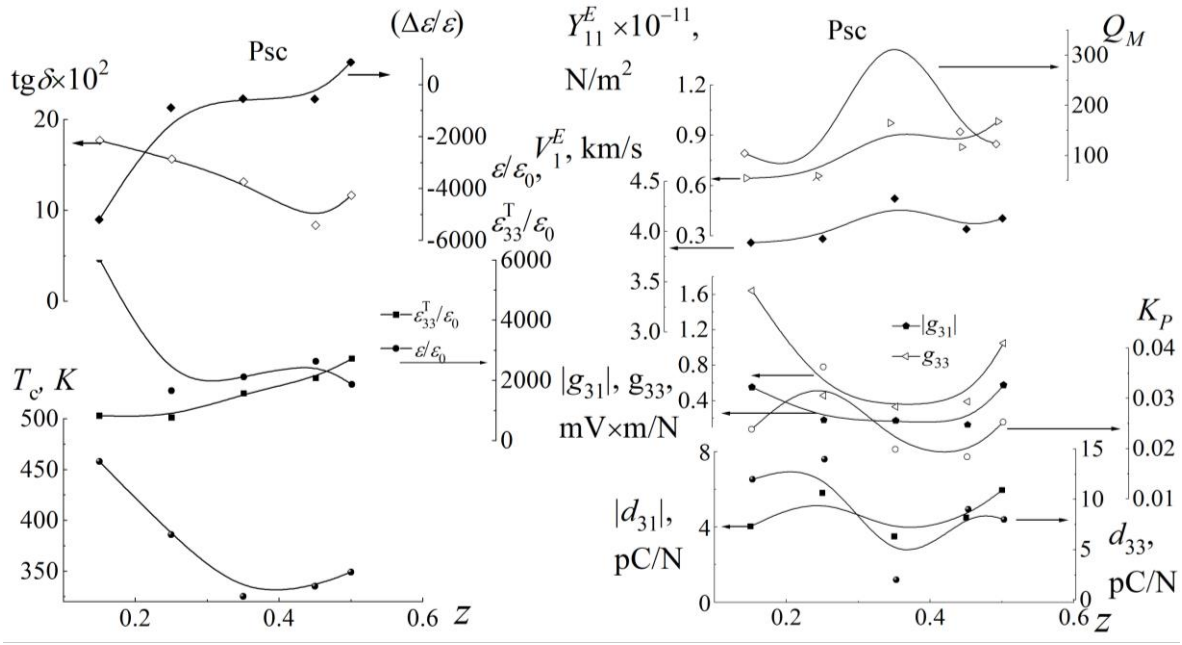


Рисунок 4.87 – Зависимости диэлектрических, пьезоэлектрические и упругих характеристик ТР состава (1-y-a-z)($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$)-y$LiNbO_3$-*a*/2$CdNb_2O_6$-z$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ (y=0.05, *a*=0.025) (T=300K).

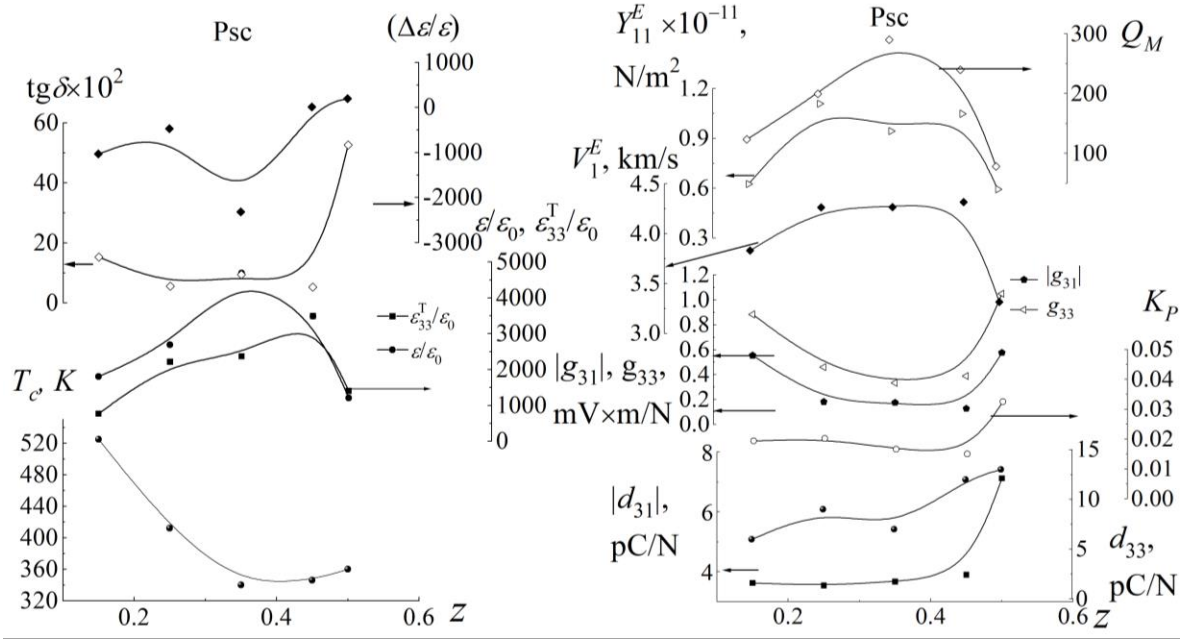


Рисунок 4.88 – Зависимости диэлектрических, пьезоэлектрические и упругих характеристик ТР состава (1-y-a-z)($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$)-y$LiNbO_3$-*a*/2$CdNb_2O_6$-z$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ (*y*=0.1, *a*= 0.05) (T=300 K).

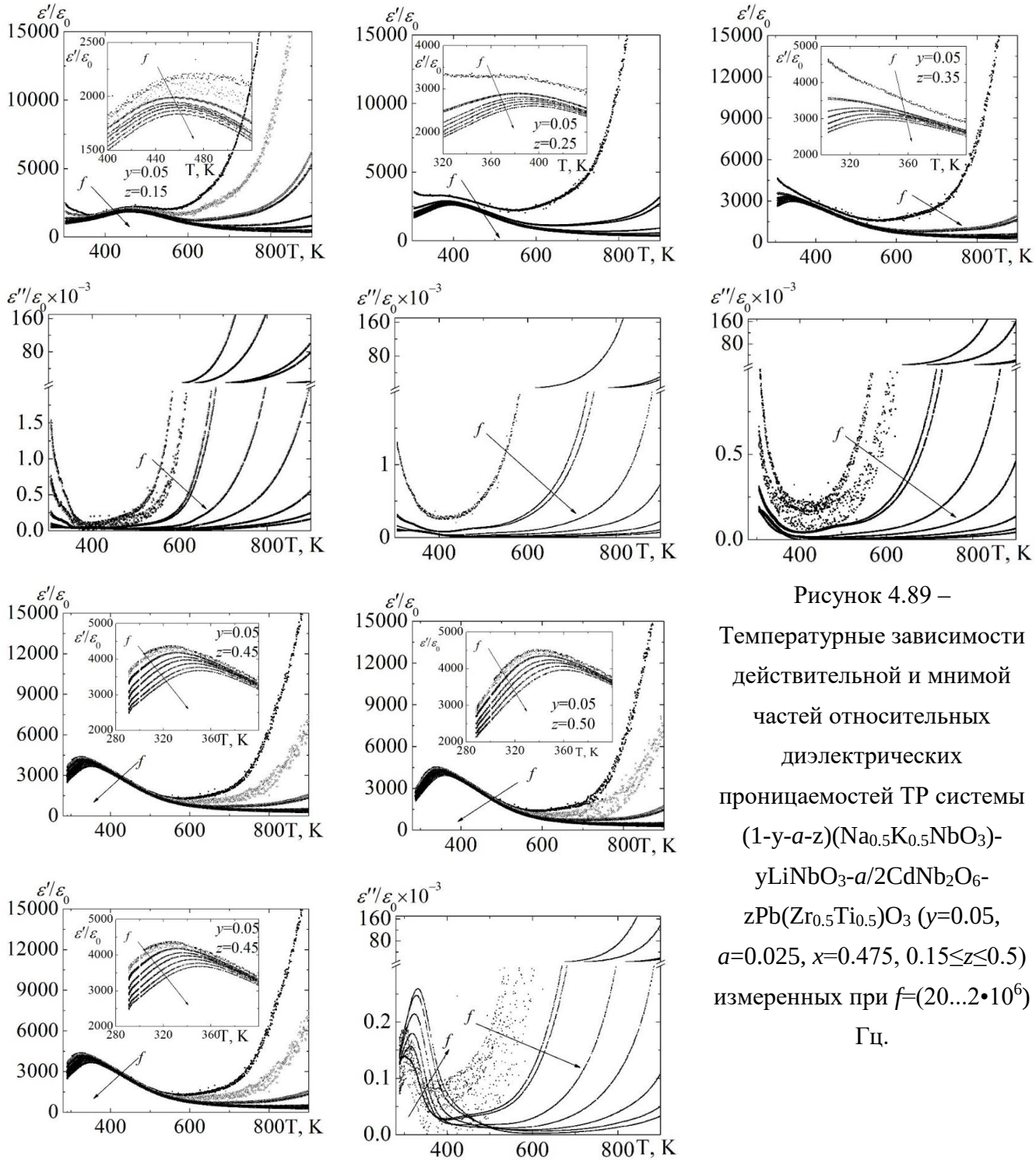


Рисунок 4.89 – Температурные зависимости действительной и мнимой частей относительных диэлектрических проницаемостей ТР системы (1-y-*a*-z)($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$)-y$LiNbO_3$-*a*/2$CdNb_2O_6$-z$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ (*y*=0.05, *a*=0.025, *x*=0.475, 0.15≤*z*≤0.5) измеренных при *f*=(20...2•10^6) Гц.

После достижения указанного значения z=0.35 T_c возрастает на (5...15) К. Во II разрезе имеют место аналогичные явления при z, равном (0.15...0.35). В ПЭ области при T>600К во всех исследованных ТР наблюдается стремительный рост $\varepsilon/\varepsilon_0$, что может быть следствием окислительно- восстановительных процессов, связанных с переменной валентностью $Nb^{(5+\leftrightarrow 4+)}$ и $Ti^{(4+\leftrightarrow 3+)}$ [329], способствующих возникновению кислородных вакансий и формирующих

аниондефицитную нестехиометричность. Слабосвязанные со структурой материала эти вакансии являются источниками электропроводимости и вносят дополнительный вклад в формирование диэлектрических свойств ТР.

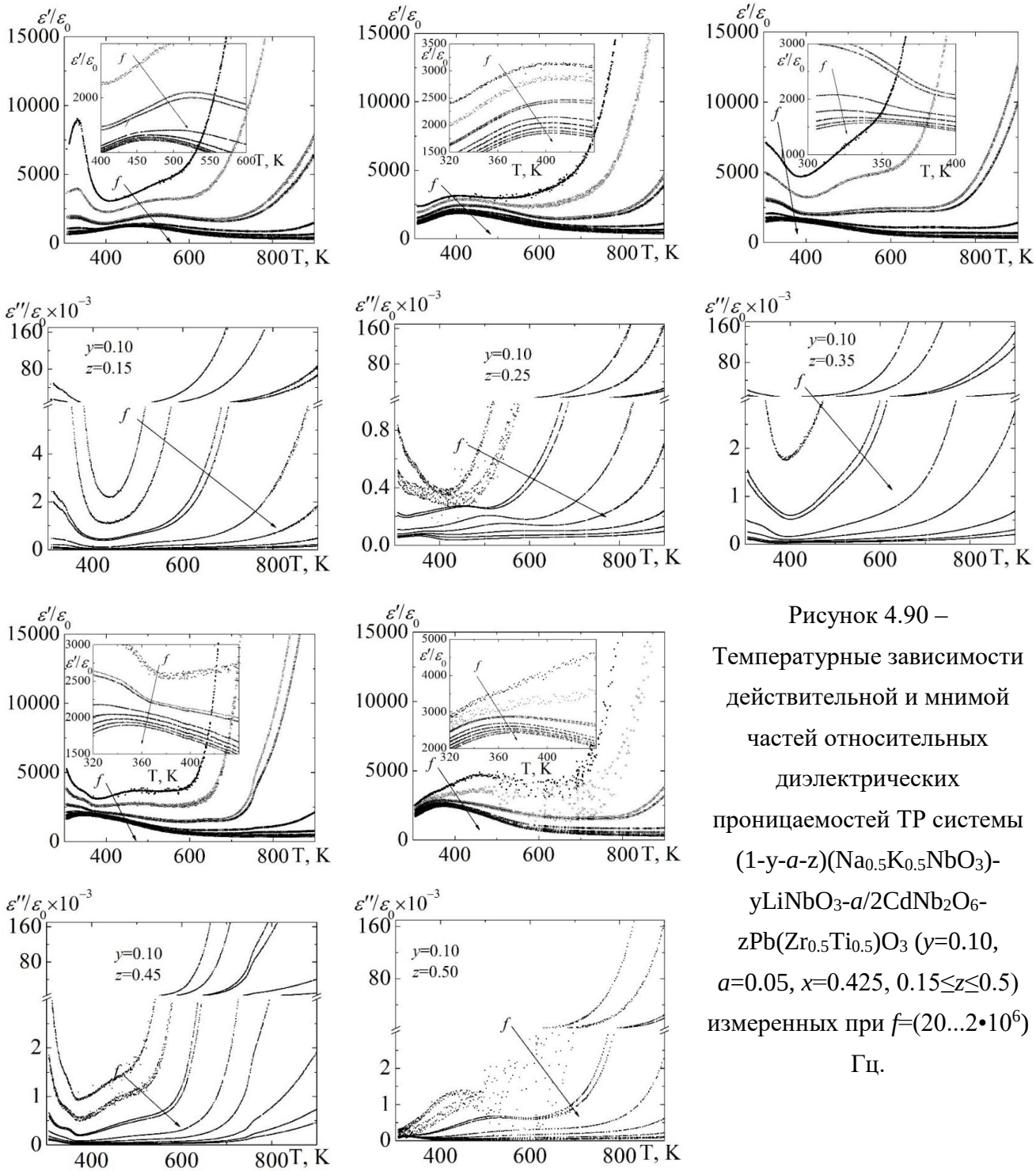


Рисунок 4.90 – Температурные зависимости действительной и мнимой частей относительных диэлектрических проницаемостей ТР системы (1-y-*a*-z)($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$)-y$LiNbO_3$-*a*/2$CdNb_2O_6$-z$Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ (*y*=0.10, *a*=0.05, *x*=0.425, 0.15≤*z*≤0.5) измеренных при *f*=(20...2•10^6) Гц.

4.7 Эволюция макроотклика при переходе от систем с n= 2 к системам твердых растворов с n=6

Принято считать многокомпонентными системы с числом (n) компонентов, равным пяти и более, для изображения которых невозможно использовать трехмерное пространство и необходим переход к образам, понятиям и представлениям многомерной Эвклидовой геометрии. В связи с этим указанное число n компонентов служит некоторой границей между простыми ($n\leq4$) и сложными, многокомпонентными ($n\geq5$) системами [330]. Разработано внушительное число СПМ, перекрывающих практически все известные пьезотехнические приложения [148, 331-334], при этом, как оказалось, наилучшими свойствами среди них обладали 5-ти- компонентные среды [148]. Однако, большинство из них, полученных и в последнее время, не вносят заметного вклада в уже имеющийся спектр. И это, в определенной мере, является следствием подобия химических составов (свинецсодержащие) и кристаллических структур (перовскиты) составляющих эти МС соединений и ТР бинарных систем.

Нами в [А10, А11] впервые осуществлен синтез систем с одновременным участием, как минимум, двух принципиально разных основ− PZT и бессвинцовых: NNL ((Na, Li)NbO_3) и NKN ((Na, K)NbO_3), включающих, к тому же, соединения неперовскитовых семейств. Накопленная к настоящему времени информация о подобных экспериментах [А11] показала перспективность выбранного пути создания СПМ с новыми, в том числе, гибридными свойствами, сочетающими достоинства обеих групп ТР. Это и определило актуальность настоящего исследования. Его цель – проследить за эволюцией формирования структуры и макроотклика в ТР, компоненты которых существенно различаются по свойствам (Pb- содержащие и бессвинцовые сегнето,- антисегнетоэлектрики со структурами типа перовскита, псевдоильменита, колумбита), по мере усложнения их состава при переходе от двух- к шестикомпонентным системам.

В качестве объектов исследования для данного фрагмента работы, выступили ТР составов $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ (NKN) (А1); NKN – $CdNb_2O_6$ ((1-x-y)$NaNbO_3$ – x$KNbO_3$ – y/2$CdNb_2O_6$) с y=0.05, x=0.45 (А2), y=0.10, x=0.40 (А3); (1-x)Pb($Zr_{0.5}Ti_{0.5}$)O_3(PZT)– x/2$CdNb_2O_6$ с x=0.0375 (А4), x=0.05 (А5); NKN-PZT ((1-x)(($Na_{0.5}K_{0.5}$)NbO_3)-x(Pb($Zr_{0.5}Ti_{0.5}$)O_3)) с x=0.80 (А6) [А11]; NKN-PZT-$CdNb_2O_6$ ((1-x)(($Na_{0.5}$, $K_{0.5}$)NbO_3- Pb($Zr_{0.5}$, $Ti_{0.5}$)O_3)-x/2$CdNb_2O_6$) с x=0.025 (А7), x=0.05 (А8), (1-y-a-z) NKN- zPZT- a/2$CdNb_2O_6$- $y$$LiNbO_3$ с y=0.05, a=0.05, x=0.475, z=0.25 (А9), y=0.10, a=0.10, x=0.425, z=0.15 (А10), получаемые в большинстве случаев традиционным способом– твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии. Установлено, что относительная плотность керамик - более 93%, что отвечает данной технологии [284] и приближается к относительной плотности горячепрессованных образцов, которые изготавливают приложением к заготовке из пресс- порошка высоких температур и давления [284].

На рисунке 4.91 приведены микроснимки фрагментов зеренного строения выбранных ТР с *n*, равным 2…6.

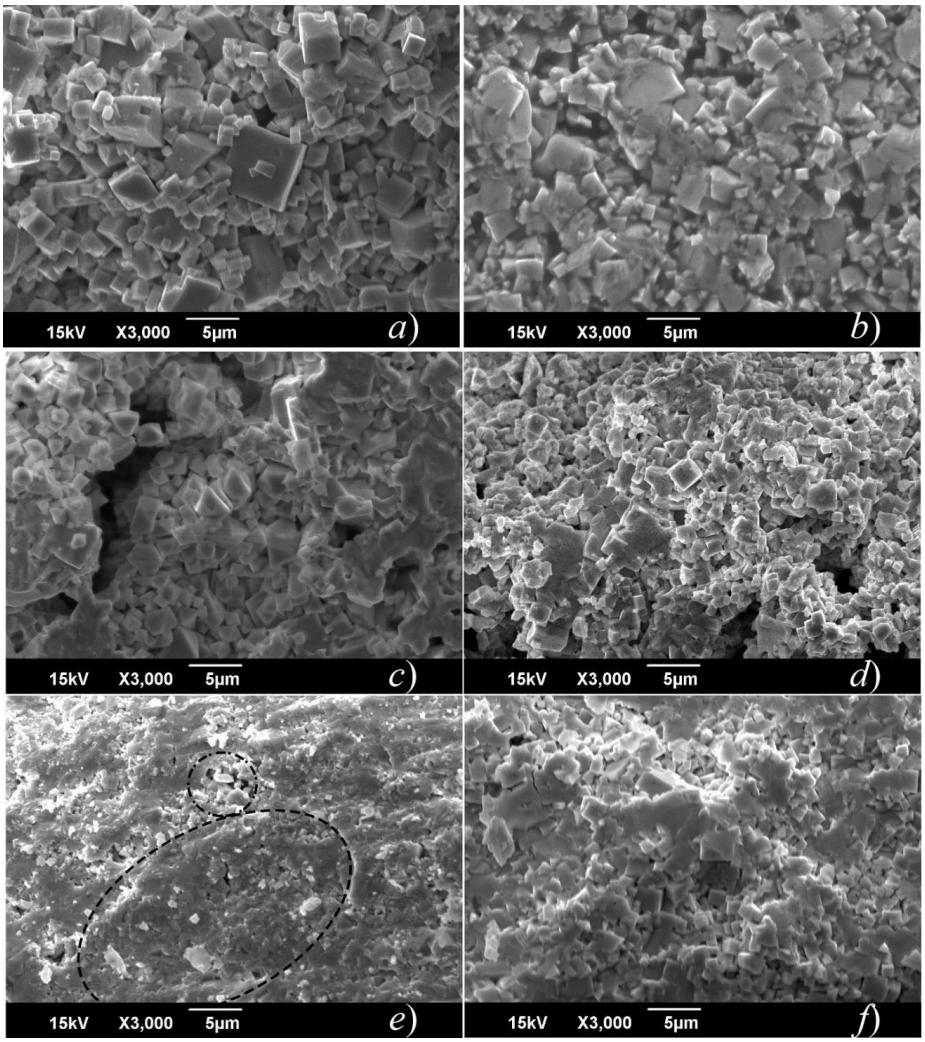


Рисунок 4.91 – Фрагменты микроструктуры керамических ТР при различном содержании компонентов: *a*) два компонента- А1; *b*) три компонента- А3; *c*) четыре компонента- А6; *d*) пять компонентов- А7; *e*) шесть компонентов- А9; *f*) шесть компонентов- А10;

Видно, что микроструктура ТР бинарной системы NKN является довольно однородной, с достаточно плотной мозаичной упаковкой изометрических кристаллитов в форме параллелепипедов или близкой к кубической. Но на фоне такой, в целом, “спокойной” равномерно-зернистой структуры встречаются единичные зерна такой же формы, что и основная масса, но значительно большего размера (рисунок 4.91*a*). Такой тип зеренного ландшафта с описанной морфологией кристаллитов в виде практически правильных геометрических фигур с прямолинейными границами характерен для рекристаллизационных процессов, протекающих с участием жидких фаз. Источником их могут выступать непрореагировавшие исходные реагенты, либо низкоплавкие эвтектики в шихтах ниобатов щелочных и щелочноземельных металлов, PZT, например, Na_2O с $T_{пл.}$= 1405 К; K_2O с $T_{пл.}$= 1013 К; PbO с $T_{пл.}$= 1160 К; CdO с $T_{пл.}$= 1173К; Na_2CO_3 с $T_{пл.}$= 1127 К; K_2CO с $T_{пл.}$= 1164К; Li_2CO_3 с $T_{пл.}$= 1005К; $PbCO_3$ с $T_{пл.}$= 588 К; NaOH с $T_{пл.}$= 596 К; KOH с $T_{пл.}$= 678 К; LiOH с $T_{пл.}$= 735К; $NaNbO_3$ с $T_{пл.}$= 1695 К; $KNbO_3$ с $T_{пл.}$= 1373 К и др.

Переход к 3-х- компонентной системе NKN- $CdNb_2O_6$ (рисунок 4.91*b*), сопряжен с развитием некоторой неоднородности зернового поля за счет формирования уже не единичных, а полей крупных и мелких кристаллитов. Менее выражен этот эффект в ТР 4-х – компонентной системы NKN- PZT (рисунок 4.91*c*) [А12].

Дальнейшее насыщение систем компонентами привело к чрезвычайной неоднородности зеренного ландшафта, особенно ярко выраженной в ТР А9 и А10. Причем в этом случае в зависимости от локализации ТР на фазовой диаграмме системы проявляются разные типы неоднородностей зеренного строения керамик. Так, в А9, – это неоднородность упаковки зерен: имеются области с плотноупакованными кристаллитами (на рисунке 4.91 выделены штриховыми линиями), рыхлыми структурами (выделены штрихпунктирными линиями) и сочетающими оба типа зеренных контактов. Образцам А10 свойственна размерная неоднородность: кристаллизуются зерна двух типов – более крупные, в виде параллелепипедов, и мелкие в форме, близкой к кубической. Такие бимодальные структуры в некоторых случаях могут формироваться на фоне участков с рыхлой упаковкой зерен.

По нашим данным полностью гомогенными и однофазными являются образцы А4 и А5, тогда как остальные по разным причинам содержат некую степень химической гетерогенности. На рисунках 4.92; 4.94; 4.96; 4.98, показаны изображения двух половин (Left-Right) поверхностей исследованных керамических образцов в виде экспериментально измеренных распределений интенсивностей характеристического излучения – (интенсивностей рентгеновской флуоресценции). Матобеспечение спектрометра M4 TORNADO использует метод “Area” для получения 8-битного полутонового изображения излучения поверхности образца с последующей линейной адаптивной процедурой, называемой яркостной нормализацией изображения. Данное преобразование равномерно "растягивает" диапазон яркостей $[I_{max}, I_{min}]$, присутствующих на исходном изображении, на максимально возможный диапазон [0, 255]. Таким образом, гистограмма яркости представляет собой одномерный целочисленный массив из 256 элементов. В нашем случае каждое значение градации яркости однозначно связано с интенсивностью излучения анализируемой точки поверхности образца.

Экспериментальные данные использованы в числовом представлении для частотного анализа, выполненного в среде “ORIGIN”. Построены частотные диаграммы - зависимости количества точек, имеющих одинаковые значения интенсивности излучения. Графики характеризуют частоту встречаемости на изображении пикселов одинаковой яркости (оттенок серого). Ниже приведены данные, иллюстрирующие полученные результаты, которые позволяют разделить все исследованные образцы на 4 группы по степени химической гомогенности и особенностям распределения входящих в них компонентов.

В таблице 4.16 приведены составы, в которых степень гомогенности распределения основных химических элементов подвергалась анализу.

Таблица 4.16 – Перечень химических элементов в исследованных образцах.

A2	A3	A4	A5	A7	A8	A9	A10
Na	Na	Ti	Ti	-	Na	Na	-
K	K	Zr	Zr	K	K	K	K
Nb	Nb	Pb	Pb	Ti	Ti	Ti	Ti
Cd	Cd	-	-	Zr	Zr	Zr	Zr
-	-	-	-	Nb	Nb	Nb	Nb
-	-	-	-	-	Cd	Cd	-
-	-	-	-	-Pb	Pb	Pb	Pb

На рисунке 4.92 для двух половин образца A3 представлены результаты распределения натрия по поверхности, а также аппроксимация функциями Гаусса экспериментальных данных в среде “ORIGIN”.

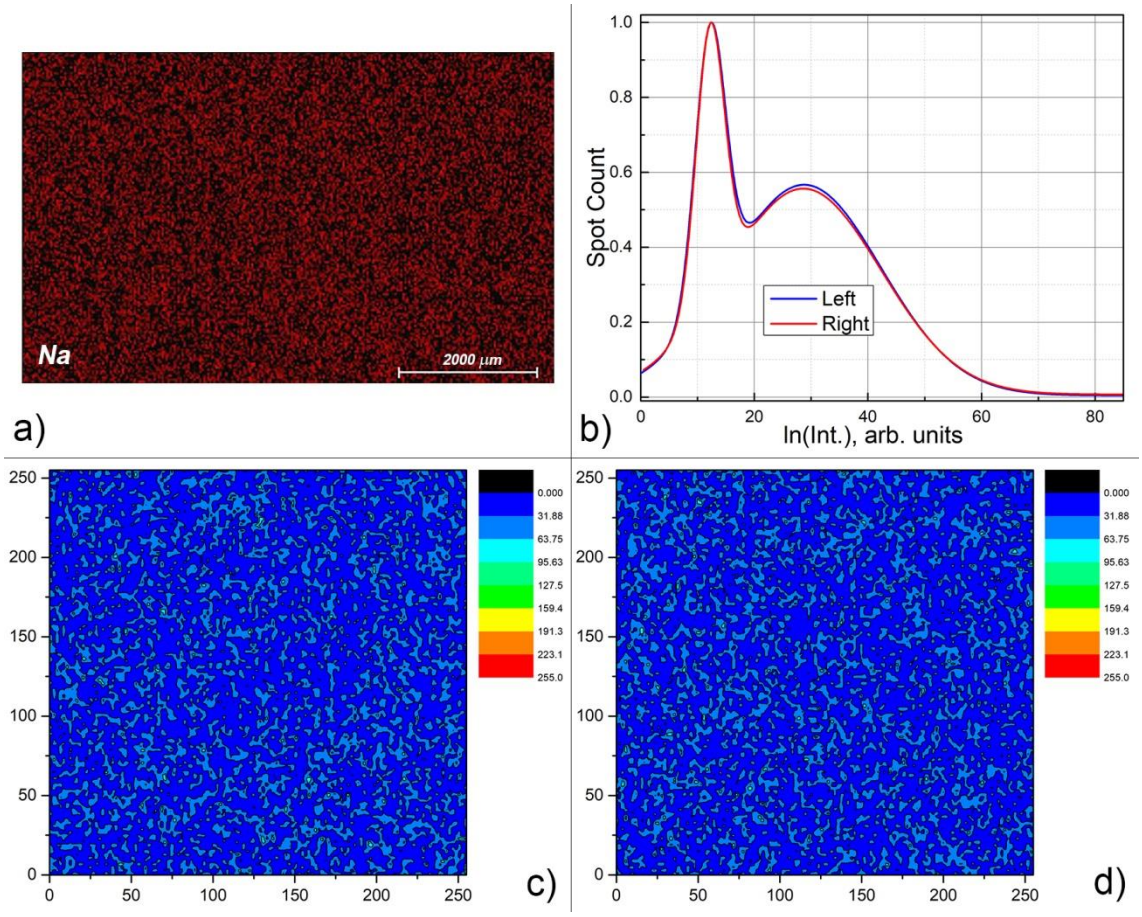


Рисунок 4.92 – Образец A3, картирование распределения натрия: a) изображение картирования – распределения по поверхности интенсивности рентгеновской флуоресценции натрия; b) частотные диаграммы для двух половин образца (Left-Right); c), d) профили интенсивностей характеристического излучения левой и правой половин (Left-Right).

Измерены значения интенсивностей флуоресценции и рассчитаны средние значения концентраций ($\bar{x}$) химических элементов и дисперсии (σ), получены значения параметров Фишера ($F_{\text{расч.}}$) и Стьюдента ($t_{\text{расч.}}$), вычислен коэффициент линейной корреляции (R) Пирсона, сделана оценка величины погрешности для среднего значения концентрации $\varepsilon = \mathrm{t}\sigma/\bar{\mathrm{x}} \cdot 100\%$ (рисунок 4.93). Математические выражения для используемых параметров, их назначение и сравнение выборочных дисперсий и средних значений можно найти в [335-340]. Ссылки [335-337, 341, 342] содержат табличные значения для распределений Фишера и Стьюдента. Частотная характеристика (рисунок 4.92b) образца A3 имеет бимодальную структуру, что характеризует неоднородность распределения атомов натрия на поверхности образца. В данном случае можно предположить существование и сравнительно гомогенное распределение в образце двух фаз, в которых содержатся различные концентрации натрия. При этом коэффициенты корреляции для всех компонентов имеют довольно высокое значение (0.989) (рисунок 4.93b).

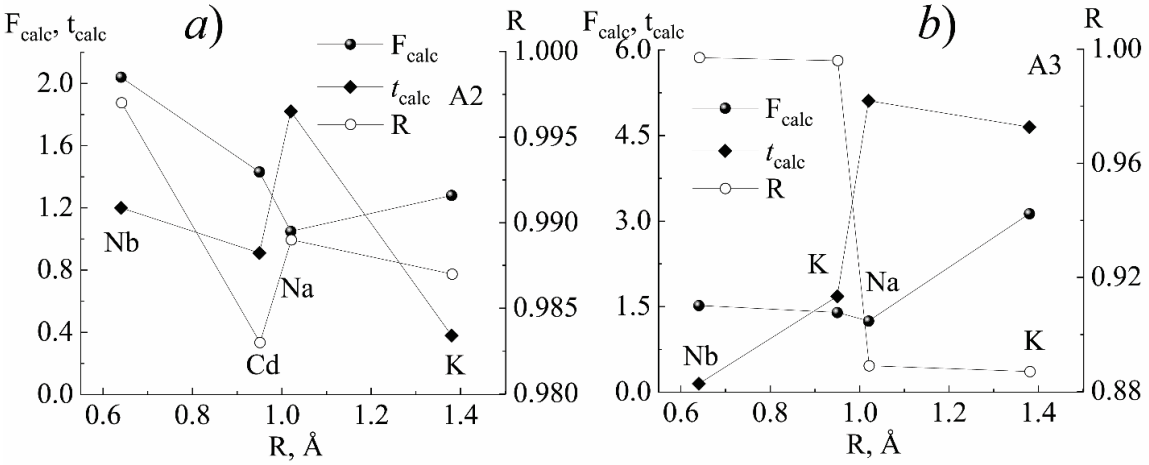


Рисунок 4.93 – Зависимости критериев Фишера, Стьюдента и коэффициента корреляции распределения атомов на двух половинах исследованной области поверхности от ионного радиуса для A2 (*a*) и A3 (*b*).

На рисунках 4.94; 4.95 для двух половин образца A4 показаны распределения интенсивности излучения титана. Из рисунка 4.95 видно, что гомогенность образца A4 подтверждается критериями Фишера и Стьюдента, а также близким к единице значением коэффициента корреляции распределения атомов титана на двух половинах исследованной области поверхности. В частности, для Ti, Zr и Pb значения параметров распределения Стьюдента ($t_{\text{расч.}}$) составили 0.8, 0.44 и 0.85, соответственно. Высокая степень химической гомогенности по всем химическим элементам, входящим в образец A5, была установлена на основе аналогичных измерений и расчетов, выполненных для двух половин исследованной области поверхности (рисунок 4.95b).

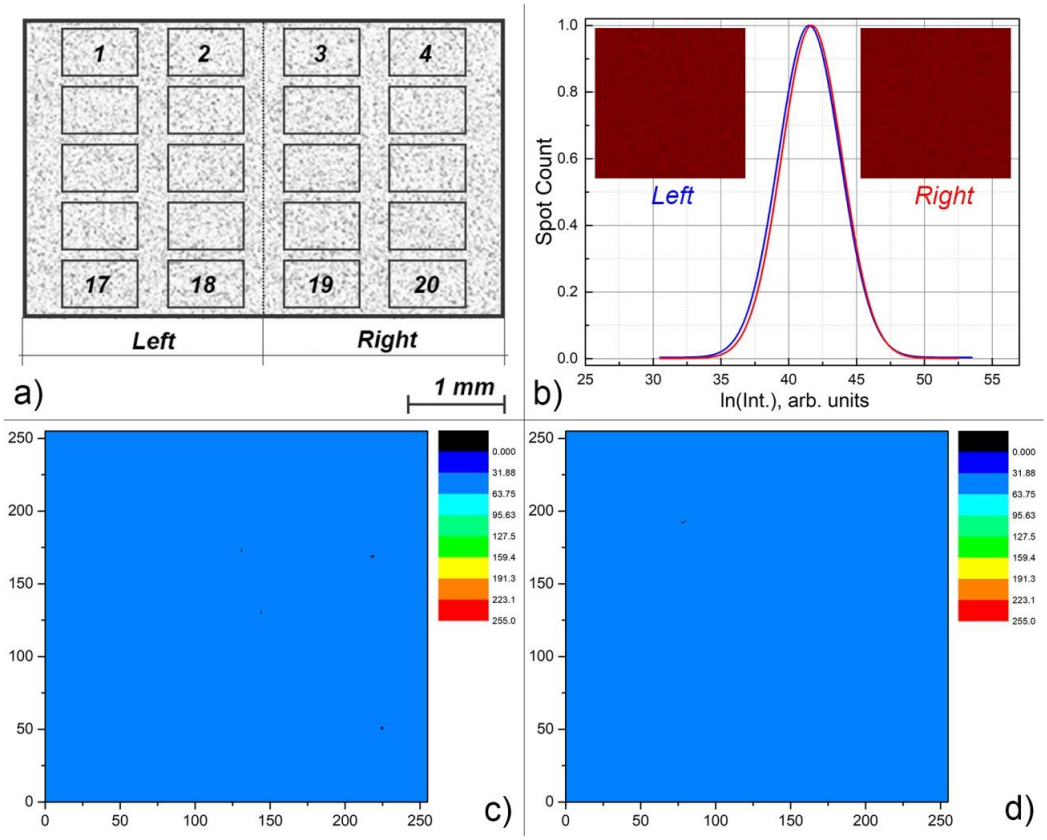


Рисунок 4.94 – Образец A4, картирование распределения атомов титана: a) схематичное изображение исследуемой поверхности; b) частотные диаграммы для двух половин образца (Left-Right); c), d) профили интенсивностей характеристического излучения левой и правой половин (Left-Right).

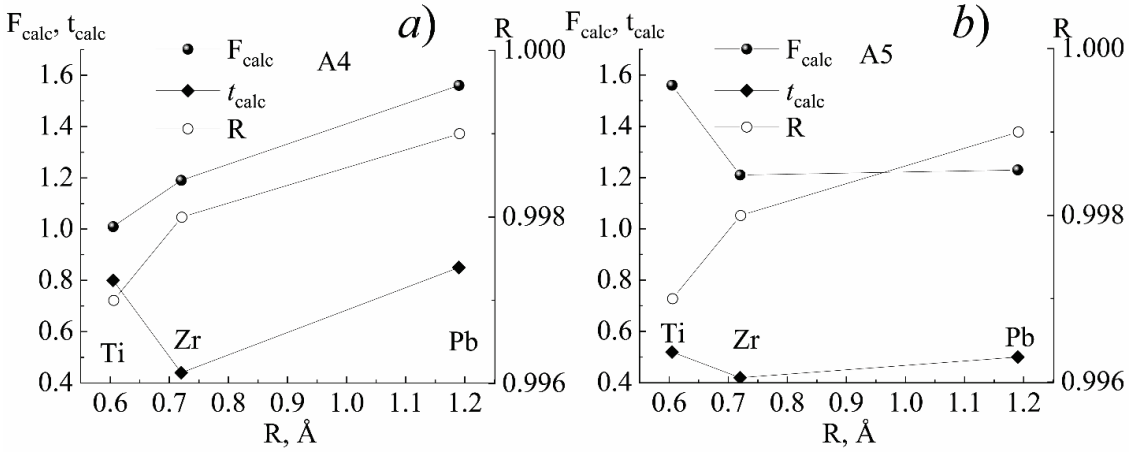


Рисунок 4.95 – Зависимости критериев Фишера, Стьюдента и коэффициента корреляции распределения атомов на двух половинах исследованной области поверхности от ионного радиуса для A4 (*a*) и A5 (*b*).

На рисунке 4.96 представлены экспериментальные данные по цирконию, полученные для образца A7. В этом образце видны «пятна» в распределении рентгеновской флуоресценции и

участки неоднородности в распределении циркония на поверхности. Характерным является сравнительно низкое значение коэффициента корреляции, а также довольно высокий процент возможного отклонения средних величин концентраций (см. рисунок 4.97*a*). Все это свидетельствует в пользу гетерогенности образца А7. Для разных химических элементов, входящих в состав образцов А7 и А8, обнаружена как гетерогенность, так и гомогенность (см. рисунок 4.97 *a, b*) по распределению атомов на поверхности, что требует дополнительных исследований.

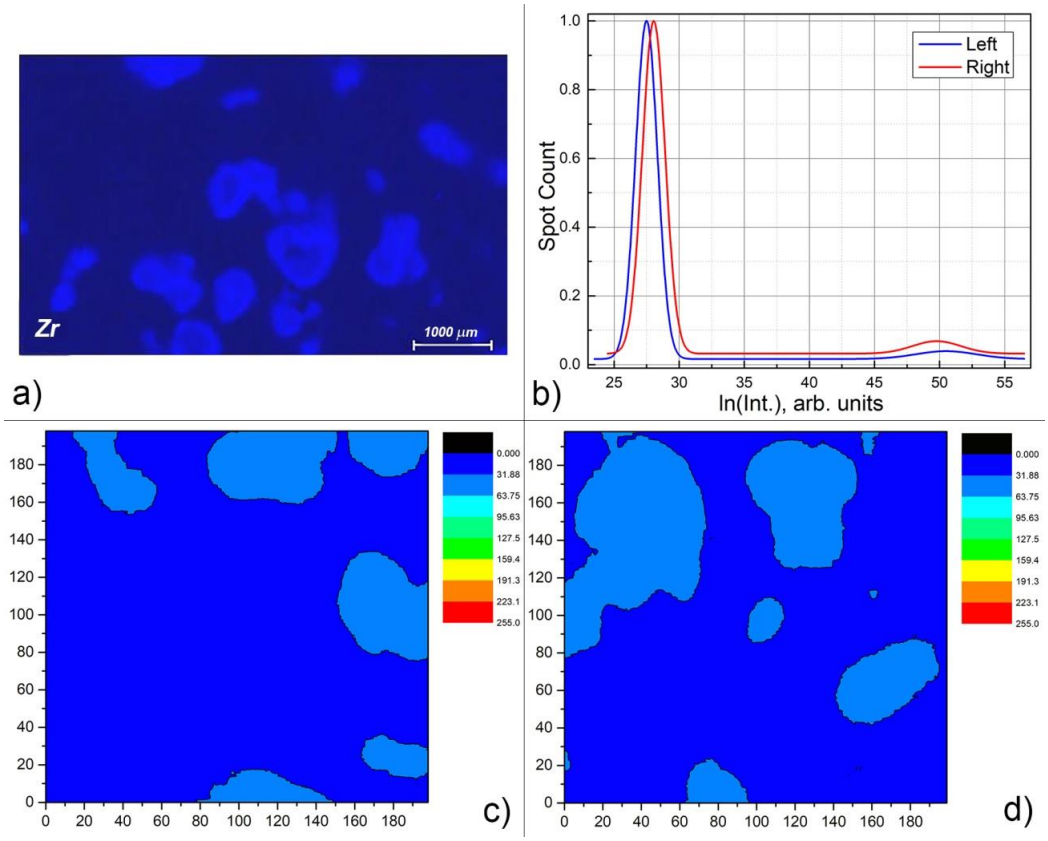


Рисунок 4.96 – Образец А7, картирование распределения циркония: a) изображение картирования – распределения по поверхности интенсивности рентгеновской флуоресценции циркония; b) частотные диаграммы для двух половин образца (Left-Right); c), d) профили интенсивностей характеристического излучения левой и правой половин (Left-Right).

Для образца А10 график на рисунке 4.98b демонстрирует бимодальную зависимость и асимметрию. Удовлетворительная аппроксимация экспериментальных значений возможна лишь с использованием двух гауссиан. При этом различие двугорбых структур (Left-Right–левая и правая половина исследованных образцов), а также профилей, изображенных на рисунке 4.98 (c ,d) - отражает значительную гетерогенность распределения атомов калия, входящих в состав

этого образца. Критерий Стьюдента в данном случае свидетельствует в пользу гетерогенности, так как расчетное значение существенно больше табличного ($t_{расч.}$=15.56 > $t_{табл.}$=2.10).

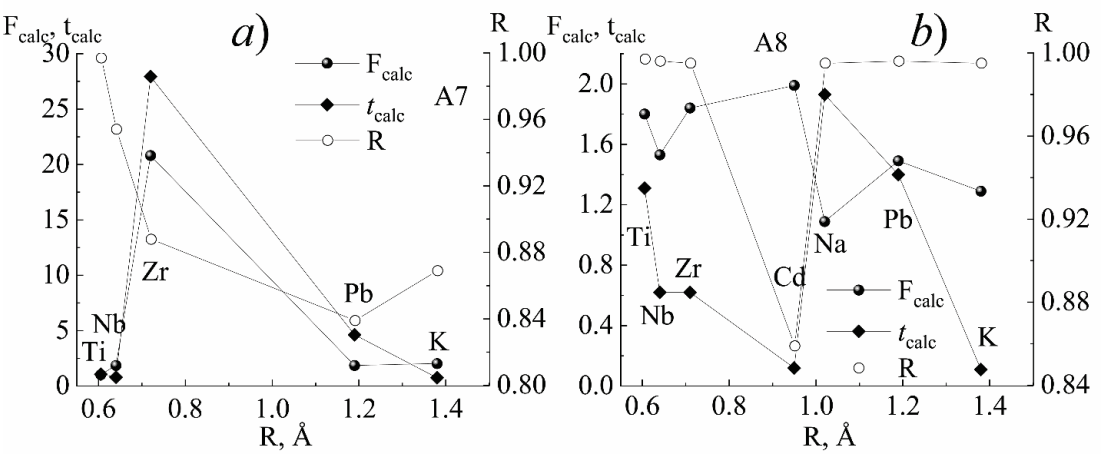


Рисунок 4.97 – Зависимости критериев Фишера, Стьюдента и коэффициента корреляции распределения атомов на двух половинах исследованной области поверхности от ионного радиуса для A7 и A8.

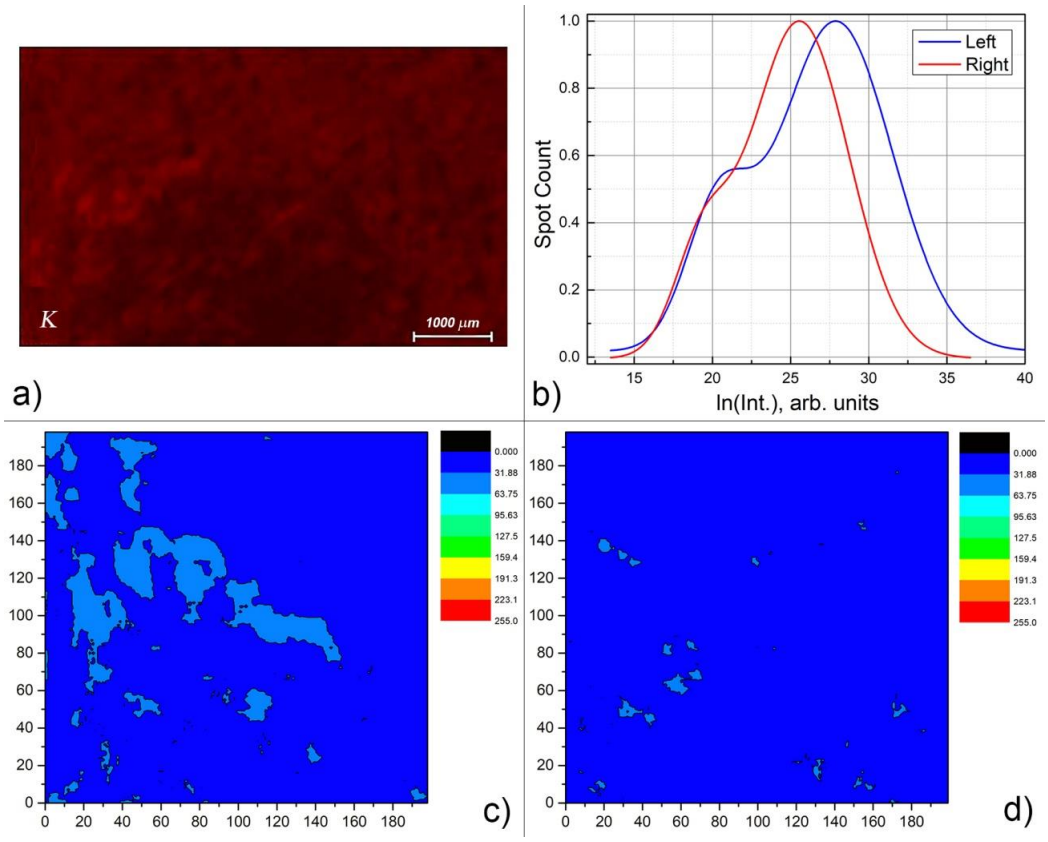


Рисунок 4.98 – Образец A10, картирование распределения калия: a) изображение картикования – распределения по поверхности интенсивности рентгеновской флуоресценции калия; b) частотные диаграммы для двух половин образца (Left-Right); c), d) профили интенсивностей характеристического излучения левой и правой половин (Left-Right).

Кроме того, рисунок 4.99*a* показывает большие величины (7.4%, 7.6%) отклонения выборочного среднего весовой концентрации калия. При этом невысокий коэффициент корреляции (0.811) дополнительно подчеркивает различие кривых, т. е. гетерогенность образца. Таким образом, полученные экспериментальные результаты и данные математической статистики выявили существенно неравномерное распределение калия на поверхности A10. Можно предположить, что здесь имеет место наличие как минимум двух фаз, что для данного керамического образца может означать присутствие различных кристаллических структур, содержащих калий.

Рисунок 4.99*a* содержит также информацию по остальным компонентам этого образца. Данные рисунка 4.99*b*, согласно анализу распределения химических элементов Na и Cd, позволяют отнести A9 к гетерогенному образцу, несмотря на то, что остальные химические элементы распределены с достаточной степенью однородности.

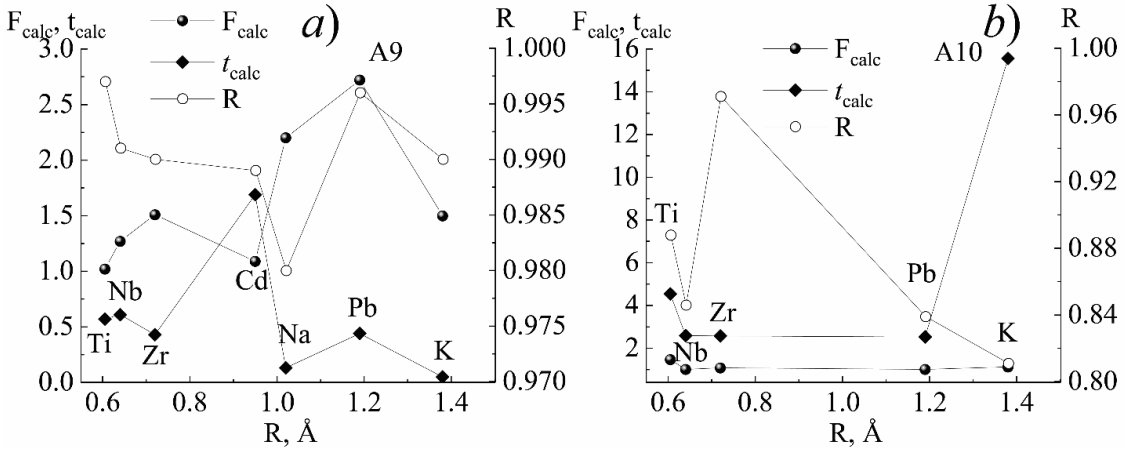


Рисунок 4.99 – Зависимости критериев Фишера, Стьюдента и коэффициента корреляции распределения атомов на двух половинах исследованной области поверхности от ионного радиуса для A9 (a) и A10 (b).

Для всех химических элементов величины статистических параметров сравнивались с известными граничными значениями. Вычисленные значения величин для критериев Фишера и Стьюдента больше табличных значений. Мы также полагали, что величины погрешности для среднего значения концентрации не должна быть выше 3%. Дополнительным признаком гетерогенности образца считали значение линейного коэффициента корреляции Пирсона меньше 0.99.

Примерно аналогичная картина развивается в процессах формирования доменных структур исследованных ТР (рисунок 4.100a-*e*). Так, бинарной системе NKN (рисунок 4.100 *a*) свойственна равноразмерная доменная структура с отдельными областями (выделены белым цветом) более крупных доменов. В 3-х компонентной системе NKN-$CdNb_2O_6$ с разным

количеством кадмия реализуется чрезвычайно мелкая, однородная доменная структура (рисунок 4.100 *b*). В 4-х- компонентных ТР уже намечается размерная неоднородность доменов (рисунок 4.100 *c*), усиливающаяся в 5-ти- компонентной системе (рисунок 4.100 *d*). Что касается 6-ти-компонентной системы (рисунок 4.100 *e*), то ее доменная структура характеризуется некоей блочностью (выделено белым цветом).

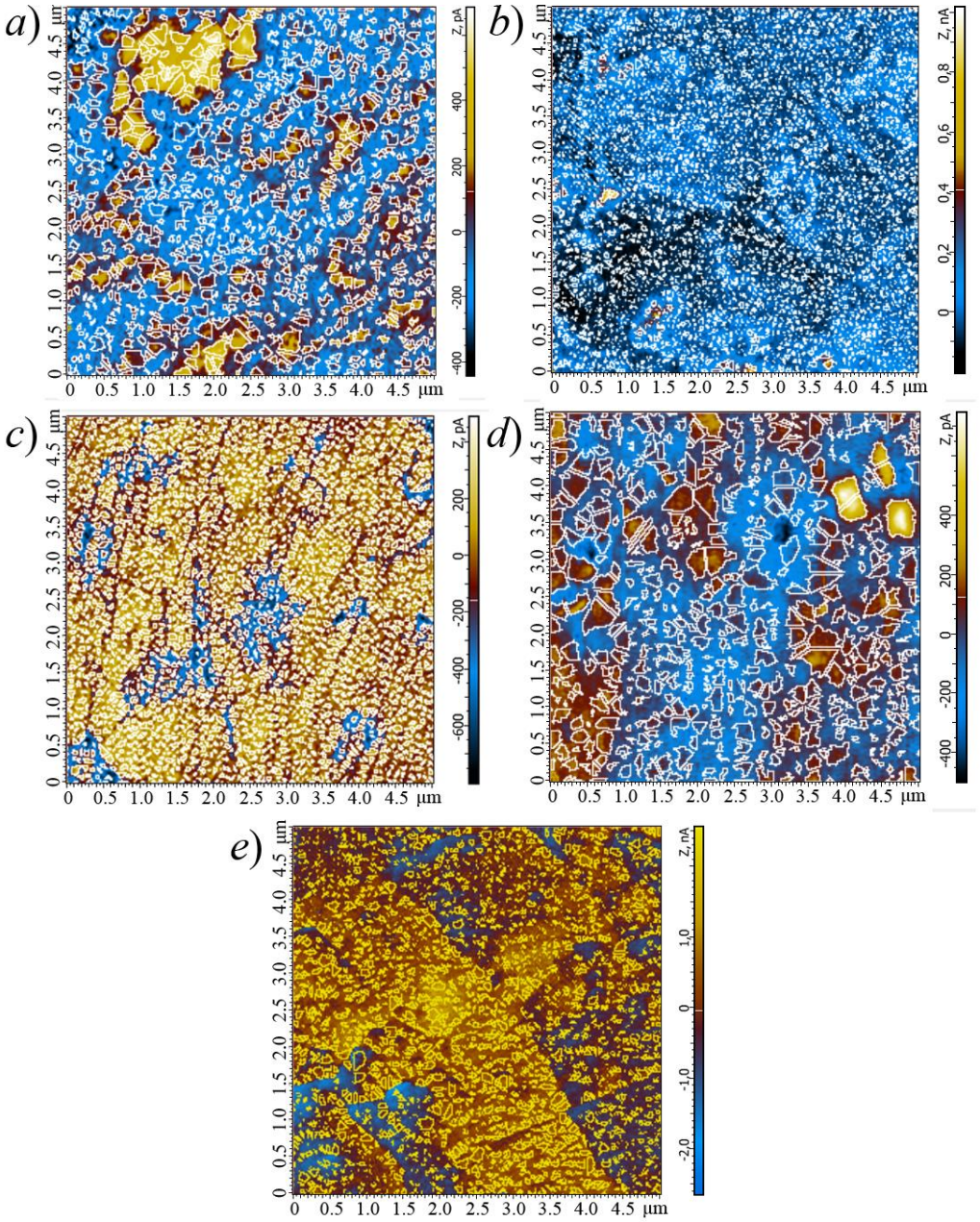


Рисунок 4.100 – АСМ-изображения с отмеченными границами доменов керамических ТР при различном содержании компонентов: *a*) А1; *b*) А2; *c*) А5; *d*) А8; *e*) А10.

Таким образом, анализ зеренных и доменных структур исследованных ТР показал, что наиболее однородными обладают ТР с тремя и четырьмя компонентным, а их усложнение

приводит к разупорядочению обеих структур, вероятно, за счет развития кристаллохимического беспорядка в указанных многокомпонентных средах.

На рисунке 4.101*a* представлены зависимости структурных (δ), диэлектрических (T_c, $\varepsilon/\varepsilon_0$, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, tgδ) и пьезоэлектрических ($|d_{31}|$, $|g_{31}|$, K_p) характеристик ТР исследованных систем в зависимости от числа, *n*, составляющих их компонентов, а на рисунке 4.101*b*- аналогичные зависимости, реализуемые в ТР *n*- компонентных систем на основе PZT (по данным [148]). Хорошо видны общие тенденции эволюции структурных и электрофизических параметров обеих групп ТР при переходе от 2-х... 3-х- компонентных систем к более сложным- 4-х... 6-ти-компонентным. Но есть и ряд особенностей.

Так, с ростом числа компонентов в системах обеих групп спонтанная деформация, характеризующаяся однородным параметром деформации, δ, уменьшается, что влечет за собой, в силу существующих корреляционных связей [2], снижение T_c ($T_c \sim \delta$) и повышение $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ ($\varepsilon \sim 1/\delta$). “Поведение” $|d_{31}|$, $|g_{31}|$, K_p ТР систем не так однозначно, что является следствием их зависимости от двух величин ε и P_r (P_r -остаточная поляризация) ($d \sim \varepsilon \bullet P_r$, $g \sim d/\varepsilon$, $K \sim \sqrt{\varepsilon} \bullet P_r$. Последние изменяются в обратных направлениях с ростом n, то есть с уменьшением δ ($\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$- возрастает, а P_r- уменьшается). Поэтому после начального возрастания $|d_{31}|$, $|g_{31}|$, K_p, вызванного превалирующим влиянием повышения $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, происходит последующее уменьшение этих характеристик, особенно ярко выраженное в ТР второй группы. Кроме того, на эволюцию макроотклико в ТР этой группы оказывает, безусловно, влияние и их сложное фазовое наполнение со сменой фаз при усложнении систем.

Что касается причины уменьшения δ с ростом числа компонентов, то это связано с разупорядочением структуры при введении в кристаллическую решётку инородных ионов, то есть с развитием кристаллохимического беспорядка, и, как следствие, неоднородности материалов на всех масштабах их иерархического строения. Особенно это заметно в исследуемых в данной работе ТР с принципиально отличающимися составом и структурой, как мы об этом уже сказали ранее. Относительно более высоких значений $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ в разупорядоченных структурах типа $A(B', B'')O_3$ можно сказать следующее. В указанных средах при приложении электрического поля мелкие ионы, локализующиеся в *B*- позициях и окруженные более крупными ионами, значительно легче перемещаются без разрушения кислородного октаэдра в разупорядоченных композициях, чем в упорядоченных. Следствием этого является большая поляризация на единицу электрического поля и, следовательно, большая величина $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$.

Анализ полученных данных позволил сделать вывод о том, что при исследовании ТР с принципиально различающимися свойствами наиболее эффективными являются 3-х- 4-х-компонентные системы, в отличие от ТР, базирующихся на PZT- системе с дополнительными Pb-содержащими перовскитовыми компонентами, в которых максимум свойств достигается в ТР с

n=5 [148]. Концентрационная неоднородность ТР с *n*= 5...6 в нашем случае подтверждается и микроструктурно развитием в шестикомпонентной системе бимодальности зеренного ландшафта (рисунок 4.91), исследованиями доменной структуры ТР (рисунок 4.100), в результате которых установлено её блочное строение в 6-ти компонентной системе ТР, и микрофлуоресцентным анализом.

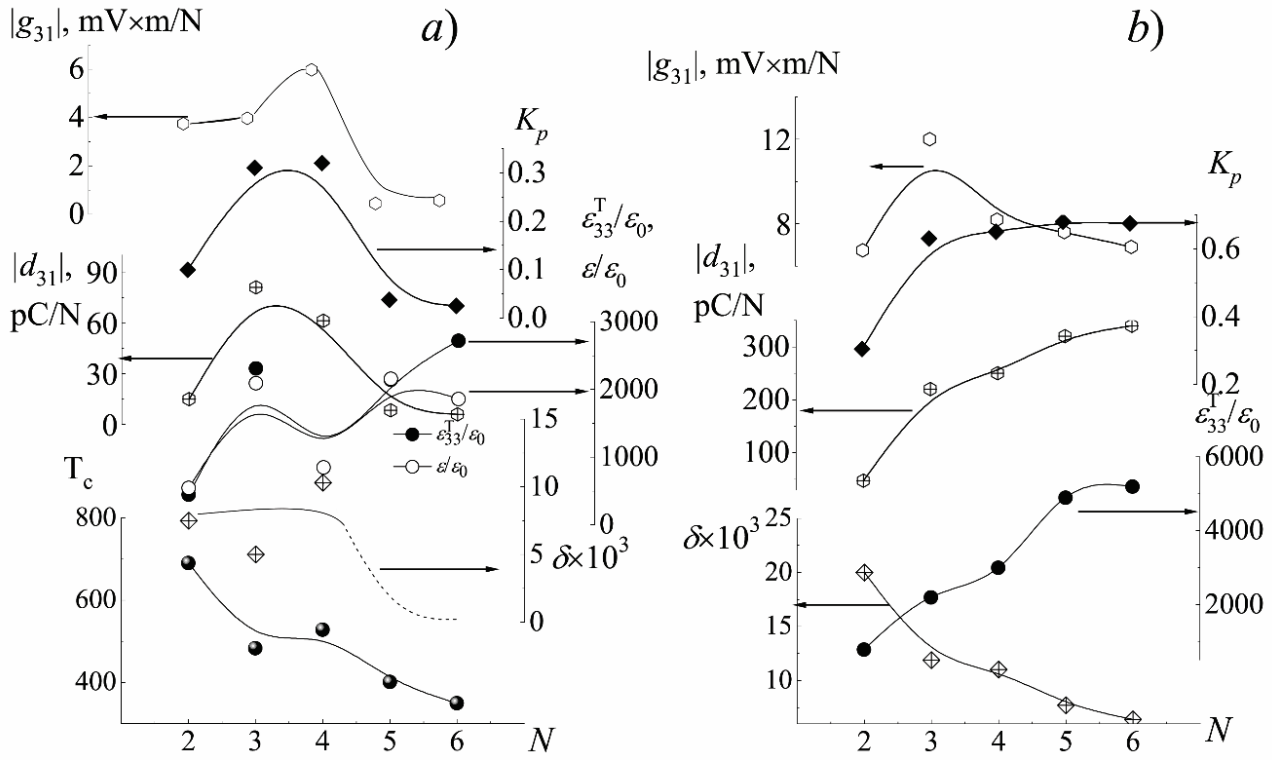


Рисунок 4.101 – *a* - Зависимости структурных, диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик ТР исследованных систем в зависимости от числа, *n*, составляющих их компонентов; *b* - аналогичные зависимости, реализуемые в ТР *n*- компонентных систем на основе PZT.

В последнем случае анализ степени гомогенности проведен на основе экспериментально полученных распределений интенсивностей характеристического излучения микрообластей поверхности. Для каждого образца сравнение выполнено на двух половинах (Left-Right), внутри которых с заданным шагом картирования (10 мкм) проводились измерения выхода рентгеновской флуоресценции. Построены частотные диаграммы - зависимости количества точек, имеющих одинаковые значения интенсивности флуоресцентного излучения - графики характеризуют частоту встречаемости на поверхности точек, имеющих одинаковые концентрации химических элементов. Рисунок 4.102 демонстрирует унимодальные (одногорбые) и бимодальные (двугорбые) частотные диаграммы. Используя критерии F- Фишера и t- Стьюдента, осуществим статистический анализ паритетности дисперсионных выборок и математических ожиданий, а

также построим зависимости коэффициента линейной корреляции Пирсона от числа компонентов в исследуемых системах, представленные на рисунках 4.102; 4.103. Результаты свидетельствует о гомогенности (однородности) и гетерогенности образцов в смысле значений интенсивности характеристического излучения, испускаемого разными точками поверхности. Дополнительной характеристикой степени гомогенности (гетерогенности) являлось значение коэффициента линейной корреляции (*R*) Пирсона. Величина, существенно меньшая единицы, может подчеркивать значимое различие двух половин исследованной поверхности, что указывает на гетерогенность образца.

Исследование макроотклики (рисунок 4.101) показало снижение электрофизических характеристик при n>4. Заметим, что попытки улучшить свойства, прежде всего, технологичность ТР 5-ти – и 6-ти- компонентных систем второй группы объектов различными приемами, в том числе, введением механоактивирующих процедур не увенчались успехом. Это и понятно, так как, следуя [343], с увеличением *n* вероятность одновременного контакта фаз при синтезе ТР *n*-компонентных систем по отношению к таковой в двухфазной системе катастрофически снижается.

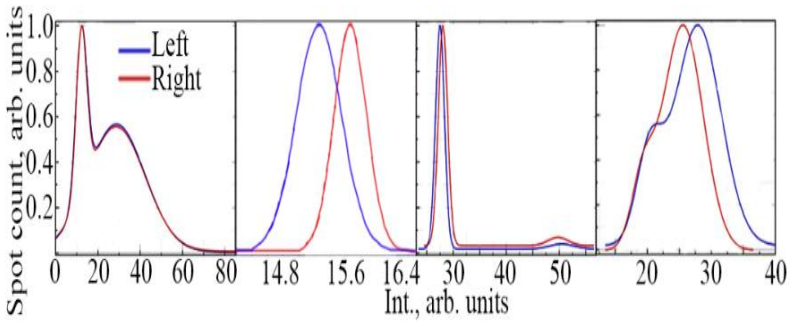


Рисунок 4.102 – Для двух половин образца (Left-Right) частотные диаграммы количества точек с одинаковой интенсивностью выхода флуоресценции: *а*) *n*=3; б) *n*=4; *в*) *n*=5; *г*) *n*=6.

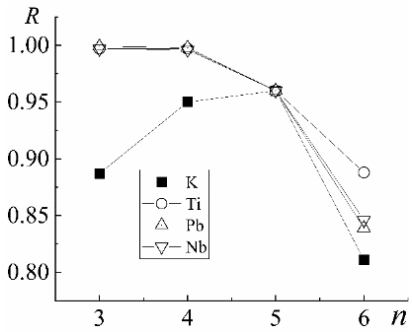


Рисунок 4.103– Зависимости коэффициента линейной корреляции Пирсона от числа компонентов в исследуемых системах

Это может быть проиллюстрировано рисунком 4.104, на котором приведена зависимость логарифма вероятности, $P_{отн.}$, одновременного контакта фаз при синтезе ТР *n*- компонентных систем от числа, *n*, компонентов в системах по отношению к таковой в двухфазной системе. Расчет $P_{отн.}$ производился по формуле $P_{отн.}= 2/n!$ [343]. И это определяет необходимость применения дополнительных специальных методов гомогенизации механических смесей исходных реагентов и синтезированных продуктов МС этой группы, что нами будет рассмотрено в дальнейшем.

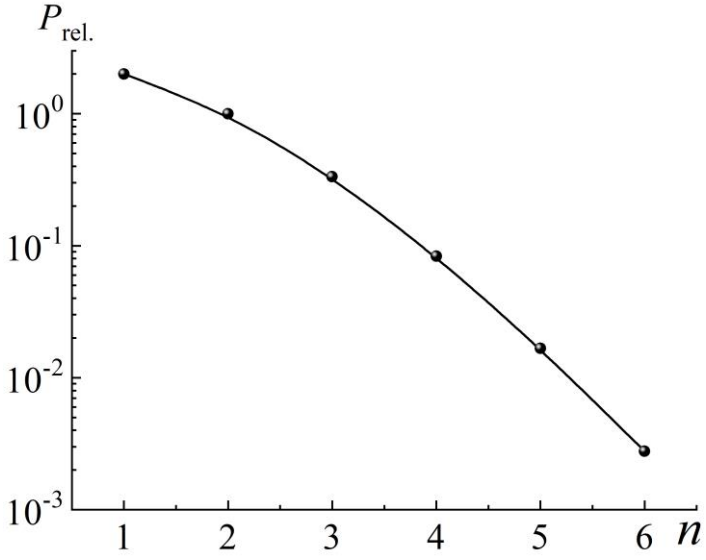


Рисунок 4.104 – Зависимость логарифма вероятности, $P_{отн.}$, одновременного контакта фаз при синтезе ТР n- компонентных систем от числа, n, компонентов в системах по отношению к таковой в двухфазной системе.

Таким образом, на основе представленных выше результатов может быть сформулировано ***шестое*** **научное положение выносимое на защиту: в группе *n*-компонентных (с *n* = 2…6) систем твердых растворов на основе Pb(Zr, Ti)O3 с бессвинцовыми композициями различных структурных семейств, исследованных в данной работе, наиболее эффективными по пьезоэлектрическим характеристикам K_P, d_{ij}, g_{ij} являются системы с n = 3; 4, в отличие от систем с участием Pb(Zr, Ti)O3, но с дополнительными родственными Pb-содержащими перовскитовыми компонентами, среди которых оптимальными параметрами обладают системы с n = 5.**

4.8 Особенности зависимостей диэлектрических свойств твердых растворов многокомпонентных систем от электроотрицательности катионов

В [3] установлены зависимости между электрофизическими параметрами ТР некоторых многокомпонентных систем вида: $PbZrO_3 - PbTiO_3 - \sum_n (PbB'_{1-\beta}B''_{\beta}O_3)_n$, где n=1…3, и кристаллохимическими характеристиками катионов B', B''. Показано, что сегнетожесткость ТР (устойчивость доменной структуры к внешним воздействиям) находится в прямой зависимости от величины электроотрицательности (ЭО) элементов B'' в соответствующих степенях окисления.

При этом надо учесть, что степени окисления Mg^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} – устойчивы, а эффективные значения ЭО Co и Mn равны сумме долевых вкладов ЭО Co^{2+}, Co^{3+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Mn^{4+}, присутствующих в ТР указанного вида [3] с примерным соотношением долей указанных катионов Co^{2+}:Co^{3+} = от 5:1 до 1:1 (в зависимости от состава); Mn^{2+}:Mn^{3+}:Mn^{4+} = 8:5:2 (оценочные данные по результатам термогравиметрического анализа). Описанное иллюстрируется рисунками 4.105; 4.106, построенными по патентным данным (тройные системы ТР) и результатам наших исследований (четырехкомпонентные системы ТР – I, II, III).

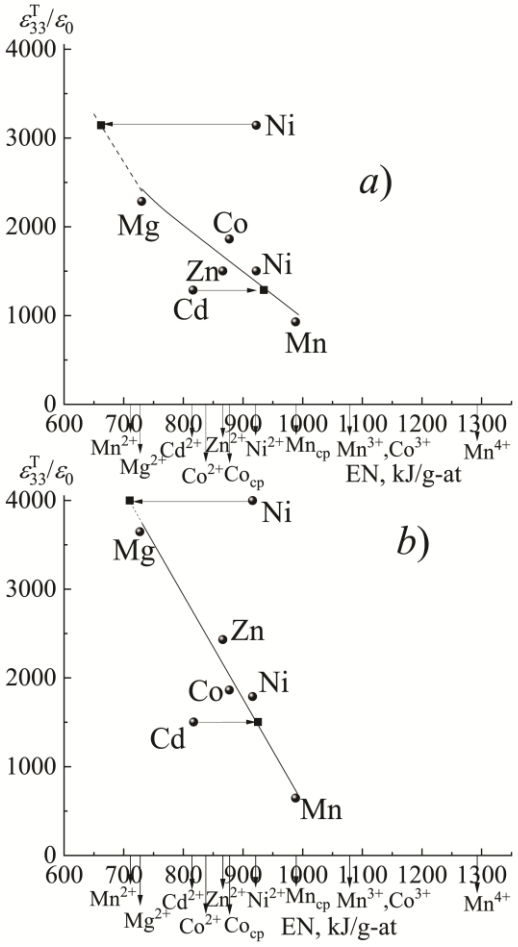


Рисунок 4.106 – Зависимости относительной диэлектрической проницаемости поляризованных образцов ТР тройных систем вида $PbZrO_3 – PbTiO_3 – PbB'_{1-\beta}B''_{\beta}O_3$ от электроотрицательности B''- ионов (B' = Nb (а), B' = W (б)).

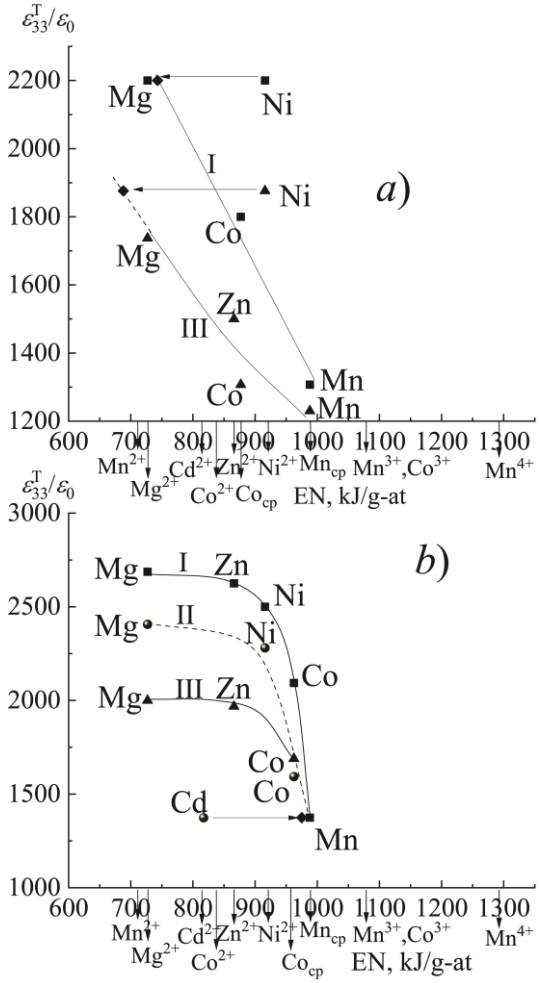


Рисунок 4.107 – Зависимости относительной диэлектрической проницаемости поляризованных образцов ТР четырехкомпонентных систем вида $PbZrO_3 – PbTiO_3 – \sum_n(PbB'_{1-\beta}B''_{\beta}O_3)_n$ (n = 2) от электроотрицательности B''-ионов (B' = Nb (а), B' = W (б)). Цифры у кривых соответствуют номерам рядов ТР, принятым в тексте.

Не удовлетворяют установленной закономерности ТР с Ni^{2+} и Cd^{2+}: первые демонстрируют самые высокие значения $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, вторые – низкие. При этом в случае с Ni^{2+} вне кривых остаются более высокие из приведенных двух значений $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (по сведениям разных авторов). Соответствие зависимости $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ от $ЭО_B$ наступает при существенном уменьшении (~ на 25 %) $ЭО_{Ni^{2+}}$) и повышении (~ на 20%) $ЭО_{Cd^{2+}}$. Таким образом, в многокомпонентных системах Ni^{2+} проявляет значительно меньшую, а Cd^{2+} – большую ЭО. В представленной серии элементов (Mg,

Cd, Co, Zn, Ni) никель сдвинется влево (перед Mg) в сторону менее ковалентной химической связи, а Cd^{2+} – вправо, в сторону более ковалентной связи.

Однако, по степени ковалентности связи Ni^{2+}, имея незаконченную 18-электронную внешнюю оболочку [$(d^8)s^2$] [344], характеризующуюся значительно большими поляризационными свойствами (и способностью деформироваться, и оказывать поляризующее действие [345]) по сравнению с ионами типа инертного газа с тем же зарядом и близким радиусом, каким является Mg^{2+}, образует связь Ni–O более ковалентную, чем Mg–O. Причины перемещения Ni^{2+} в сериях элементов с различной ЭО, подробно обсужденные в [99], объясняются спецификой его структуры [314, 344-349]. Так, известно, например, что с этими особенностями структуры Ni^{2+} связано так называемое аномальное поведение Ni-комплексов [344]. Описанные выше расхождения в значениях $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, приведенных различными авторами, вероятно, являются следствием различий в условиях получения ТР, в частности, температуры, с повышением которой возрастает устойчивость тетраэдрической формы [344]. Таким образом, исключение определенного количества ионов никеля из регулярных B- позиций перовскитовой структуры приведет как к снижению ковалентности химической связи ион B- кислород, так и возникновению вакансий, следствием чего является разрушение поляризационных цепочек [350] и, в том числе, увеличение диэлектрической проницаемости [3]. Аномально низкая $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ в ТР с Cd^{2+}, на наш взгляд, является следствием перераспределения его по A- и B- позициям, что допускается размером Cd^{2+}, удовлетворяющим обоим условиям устойчивости структуры типа перовскита ($R_A \geq 0.9$ Å, 0.51 Å $\leq R_B \leq 1.1$ Å [2]). Этому же благоприятствует и непрочность связей Cd^{2+}–O, провоцирующая повышенную миграционную способность этого катиона. Последняя проявляется и в низкотемпературной возгонке CdO (1173 К) [351], а также в реализации низких температур начала реакций образования сложных Cd-содержащих оксидов ($T_{синт}$ $PbW_{1/2}Cd_{1/2}O_3$ = 563…603 К, $T_{синт}$ $PbW_{1/2}Mg_{1/2}O_3$ = 673…733 К [351]). Таким образом, уже в процессе получения ТР с Cd^{2+} при повышении температуры термообработки, когда диффузия ионов быстро усиливается, создается реальная возможность перераспределения Cd^{2+}. С этим, вероятно, связано и сильное размытие фазового перехода в $PbW_{1/2}Cd_{1/2}O_3$. Частичное замещение свинца кадмием приведет к повышению ЭО сегнетоактивной A-подрешетки и степени ковалентности A–O-связей, что, в свою очередь, будет способствовать усилению ковалентности B–O-связи [3] и, как следствие, возрастанию эффективной ЭО ионов в B- положении. Таким образом, низкие $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ в ТР с Cd^{2+} являются, по-видимому, следствием изменения степени ковалентности связей в обеих катионных подрешетках.

Проведенный кристаллохимический анализ использован при разработке новых промышленно изготовляемых сегнетопьезоэлектрических материалов с различным сочетанием

электрофизических параметров, в том числе, устойчивых к внешним воздействиям (электрическим, механическим и температуре), с низкой, средней и высокой диэлектрической проницаемостью, высокой пьезочувствительностью, высокой анизотропией пьезоэлектрических свойств и т.п., которые могут стать основой пьеззолементов для пьезотрансформаторов, пьезодвигателей, ультразвуковых излучателей, фильтровых устройств, ВЧ- и НЧ-преобразователей, ультразвуковых дефектоскопов, акселерометров, датчиков с повышенной чувствительностью к гидростатическому давлению, низкочастотных приемных устройств и др. [4].

5 Функциональные материалы на основе *n*- компонентных систем

В последнее время в мировом производстве функциональных материалов достигнут важный технологический предел использования традиционных керамических и композиционных сред, свойства которых организуют и конструируют таким образом, чтобы они могли удовлетворить конкретному назначению (исполняемой функции) контролируемым образом [3, 4, 59]. Одним из современных трендов становится направление, связанное с интеллектуализацией элементной базы (о чем было сказано ранее), то есть с переходом к конкурентоспособным материалам третьего поколения, способным преобразовывать один вид энергии в другой, самодиагностировать свой статут, противодействовать внешним факторам и адаптироваться к ним после оценки характера оказываемых воздействий и собственного состояния (активные, или интеллектуальные материалы) [352-363]. Поскольку на современном этапе развития космических технологий предъявляются жесткие требования к рабочим характеристикам используемых в них материалов, в последние десятилетия предпринимаются активные попытки разработать новые композиции, в том числе, с высокой стабильностью резонансной частоты, применяющиеся в частотно-селективных устройствах в качестве фильтров с варьируемой шириной полосы пропускания. Анализ литературы показал, что в качестве их основ выступают сегнетожёсткие (СЖ) гетероструктуры – многофазные ТР на основе системы PZT [364] (важнейшие требования, предъявляемые к ним, – высокая стабильность резонансной частоты (минимальные значения $\delta f_\theta/f_r$), что широко используется в авиационно-космической технике, устройствах дальней космической связи для выделения и усиления слабого сигнала).

Принимая во внимание, что разработка нового поколения высокоэффективных СПКМ и совершенствование технологий их производства непосредственно связаны с решением фундаментальной проблемы материаловедения сегнетоэлектриков: определением закономерностей формирования физических свойств СПКМ и возможностей управления ими с помощью внешних воздействий; – актуальным представляется проведение исследований, направленных на выявление корреляционных связей между элементным составом, фазовым наполнением, зеренной структурой и макроотликами в группе СЖ, фильтровых материалов (ПКР13, ПКР80), ранее производимых только методом горячего прессования (ГП).

5.1 Структура, зеренный ландшафт и электрофизические свойства функциональных фильтровых материалов на основе твердых растворов систем с *n*=3

Рентгенофазовый анализ показал, что все образцы содержат очень малое количество не вошедшего в реакцию ZrO_2, относительная интенсивность сильной линии которого не превышает 2 %, кристаллизуются в структуре типа перовскита и имеют Т- симметрию [А13]. На рисунке 5.1 представлены рентгенограммы материалов ПКР-13 (1), ПКР-80 (2), изготовленных методами

ОКТ и ГП (а) и фрагменты рентгенограмм, включающие дифракционные линии 111, 002 и 200, в большем масштабе по 2θ, материалов (1), (2), изготовленных по ОКТ, (б). На рисунке 5.1*а* видно, что ширина рентгеновских линий материалов, изготовленных по ОКТ меньше, чем изготовленных методом ГП, что говорит об их более высокой химической однородности (значения B_{111} приведены в таблице 5.1). На рисунке 5.1*б* видно, что линия 002 ТР (1) расщепляется на два пика, при этом линия 200 остается одиночной. Аналогичный эффект наблюдался нами при исследовании ТР системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ [А17, 309] и свидетельствует о том, что в ТР сосуществуют две Т-фазы (T_1 и T_2), немного отличающиеся параметром *c*. ТР (2), в отличие от ТР (1), является однофазным. Повышение фона между линиями 002 и 200 может быть связано с присутствием в образцах кластеров моноклинной фазы, являющейся промежуточной при Т → ромбоэдрическом (Rh) переходе [А18, 361, 365]. В таблице 5.1 приведены параметры Т-ячейки, B_{111} и плотности керамик: ρ_{exp}, $\rho_{x\text{-}ray}$ и ρ_{rel}, материалов, изготовленных двумя методами. Из данных таблицы видно, что структурные параметры материалов (1) и (2), изготовленных разными методами, близки. Однородность материала (1), изготовленного ГП, значительно понизилась относительно ОКТ, в то время как однородность материала (2) при переходе на ГП почти сохранилась.

Определяющую роль в этом играет температура спекания: разница температур спекания по ОКТ и ГП материалов (1) и (2) составляет 70 и 10 К, соответственно. Плотности обоих материалов, изготовленных ГП, близки к рентгеновским; изготовленных по ОКТ - близки к предельно достижимым при этой технологии [284].

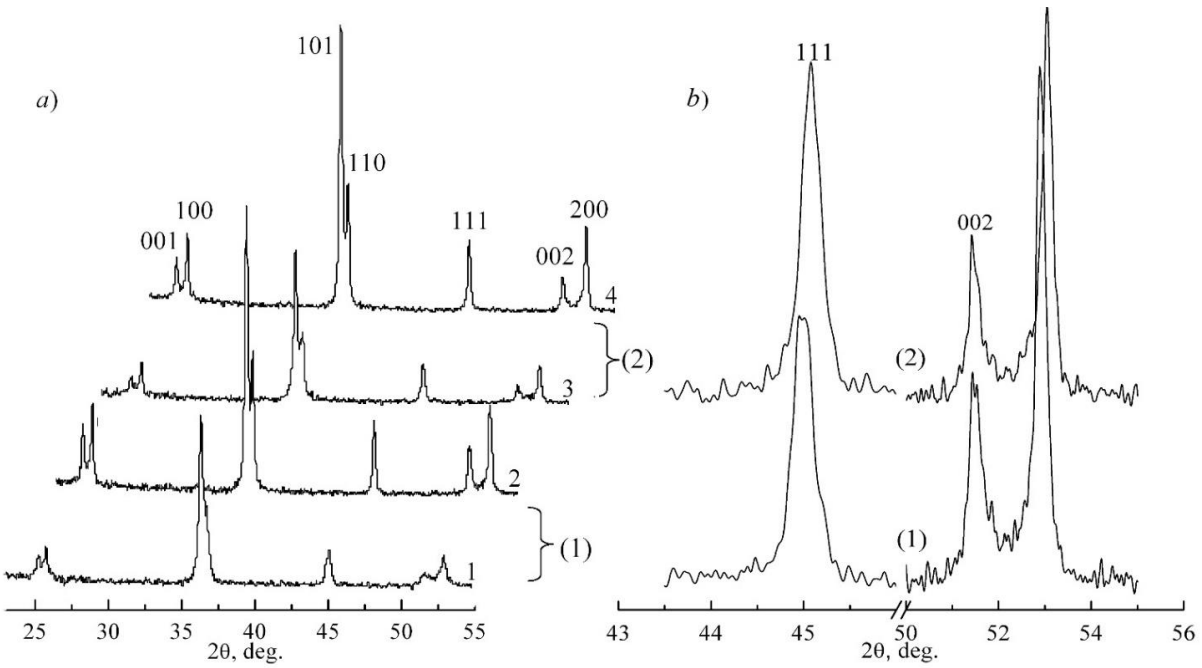


Рисунок 5.1 – Рентгенограммы материалов (1) и (2), изготовленных методами ГП (1, 3) и ОКТ (2,4) (*a*). Фрагменты рентгенограмм материалов (1) и (2), изготовленных по ОКТ, включающие дифракционные линии 111, 002 и 200 (*b*).

Сравнение картин зеренного ландшафта СПКМ- ПКР13, ПКР80, полученных по обычной керамической технологии и горячим прессованием (рисунок 5.2), выявил принципиальную разницу в характере их зеренного строения: мелкозернистость и плотноупакованность кристаллитов в (1) (ПКР13) и формирование гигантских, хаотически размещённых и окаймлённых толстыми межкристаллитными прослойками зёрен в (2) (ПКР80).

Таблица 5.1 – Характеристики структуры, микроструктуры, плотности керамик материалов (1) и (2), полученных по ОКТ и ГП.

Материал	*a*, Å	*c*, Å	$(c/a\text{-}1)\cdot10^3$	$\delta\cdot10^3$	*V*, Å^3	B_{111}, deg.	$\rho_{эксп.}$, г/см^3	$\rho_{рентг.}$, г/см^3	$\rho_{отн}$, %	$\overline{D}$, мкм
(1), ОКТ	T_1 - 4.026 T_2 - 4.026	4.132 4.125	26 24	17 16	67.04 66.92	0.24	7.69	8.08 8.09	95.17 95.00	3
(1), ГП	4.025	4.118	23	15	66.72	0.36	8.00	8.07	99.13	2
(2), ОКТ	4.019	4.131	28	18	66.71	0.23	7.64	8.10	94.31	10
(2), ГП	4.017	4.122	26	17	66.52	0.27	8.00	8.07	99.07	5

Причина наблюдаемого, несомненно, связана со спецификой качественно-количественного элементного состава каждого из материалов, обусловливающей, в определённой мере, их фазовые состояния и характер протекающих рекристаллизационных процессов. Так, присутствие в составе химических композиций и в (1), и в (2) заметного количества ионов марганца обусловливает их СЖ [366], то есть достаточно высокие значения δ [3] и, как следствие, формирование мелкозернистой структуры в (1) и в других сегнетоактивных материалах этой группы [1]. Дополнительным фактором, сдерживающим рост зёрен в (1), является его более сложный, чем в (2), фазовый состав. Сосуществование в (1) двух Т- искажённых кристаллических структур с близкими параметрами элементарных ячеек (рисунок 5.1*b*) и варьируемым в процессе синтеза и спекания материала их количественным соотношением, на фоне которого протекают рекристаллизационные процессы, благоприятствует неоднородности состава композиции и связанной с ней возможности одновременного возникновения нескольких центров рекристаллизации с последующим ростом мелких зёрен. С межфазными взаимодействиями в процессе тепловой обработки исследуемых сред может быть связано и возникновение эффекта Хэдвалла – повышение реакционной [367] (в нашем случае – рекристаллизационной) активности в результате (и/или) в процессе таких взаимодействий, что также способствует одномоментному возникновению множества центров рекристаллизации, обеднённых композиционной массой, что генерирует формирование измельченного зёренного ландшафта. Заметим, что этот случай фазового расслоения ни в коей мере не адекватен таковому в морфотропной области (МО), где сосуществуют разносимметрийные структуры: с одной стороны, уже исчезающая, с другой, –

только возникающая [4]. Это определяет минимум δ в МО и, как следствие, максимум $\overline{D}$ в силу существующей обратной связи между этими характеристиками [368].

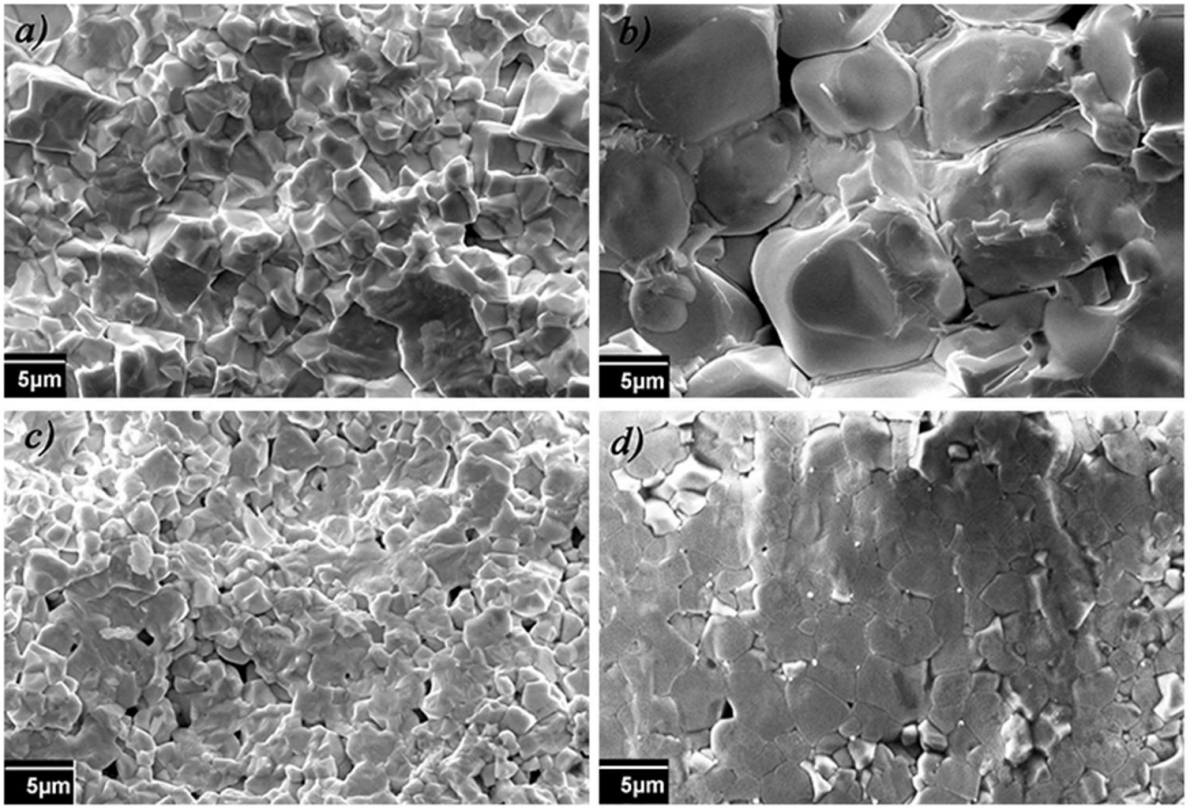


Рисунок 5.2 – Картины зеренного ландшафта СПКМ-ПКР13 (*a*, *c*) и ПКР80 (*b*, *d*), полученных по обычной керамической технологии (*a*, *b*) и горячим прессованием (*c*, *d*).

В ПКР80 формируется весьма крупнозернистая картина. Это, на наш взгляд, является результатом присутствия в составе (2) кремния, образующего жидкие фазы (ЖФ) [369], в свою очередь, способствующие стремительному росту зёрен из-за облегчения массопереноса, поверхностной диффузии. Заметим также, что наличие в составе шихт материалов (наибольшее в ПКР80) оксидов марганца, провоцирующих при повышенных температурах появление низкоплавких эвтектик (из-за низких $T_{пл.}$ этих оксидов), также способствует появлению ЖФ и, как следствие, ускоренному росту кристаллитов. Это подтверждается и резким снижением температуры спекания, T_{sint}, в (2) по сравнению с T_{sint} в (1), что свидетельствует об изменении характера рекристаллизационных процессов: от твердофазного в (1) к процессу с участием ЖФ в (2) [370].

Как известно [371], макроотклики сегнетоактивных материалов, в том числе, и анализируемых зависят как от состояния кристаллической структуры, так и микроструктуры, что и демонстрирует таблица 5.2. Так, в (1) с меньшей величиной δ реализуются более высокие значения $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$, K_p, d_{ij}. В (2), за счёт цементирующего действия ЖФ, реализуются более низкие диэлектрические и механических потери, более высокая механическая добротность.

Как было сказано выше, частотно-селективные устройства являются важными элементами современных радиотехнических систем, поскольку они широко используются в системах связи, в фазированных антенных решётках радиолокационных станций, а также в различной измерительной и специальной радиоаппаратуре. Принимая во внимание, что многие устройства могут быть выполнены из СПКМ, насущной становится проблема стабилизации их свойств, из которых особо выделяется температурная стабильность резонансной частоты, $\delta f_\theta/f_r$, в рабочем интервале температур.

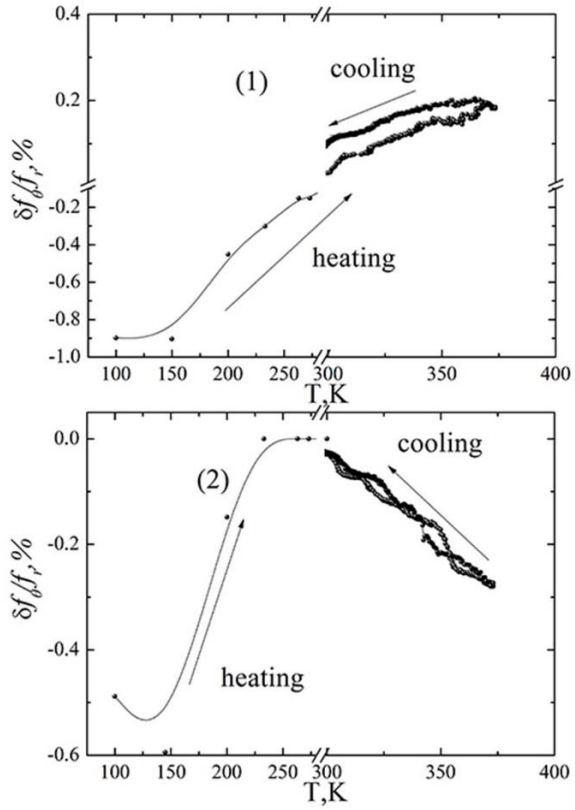


Рисунок 5.3 – Зависимости $\delta f_\theta/f_r(T)$ ТР материалов (1) и (2), изготовленных по ОКТ.

На рисунке 5.3 приведены зависимости $\delta f_\theta/f_r(T)$ ТР, полученных по ОКТ материалов (1) и (2) в диапазоне (100…375) К. Анализ рисунка 5.10 показывает, что изменение резонансной частоты (в рабочем диапазоне 215…375 К) составляет 0.28 % и 0.37 % для ТР (2) и (1), соответственно. Полученные результаты свидетельствует о том, что изготовленные по ОКТ ТР обладают высокой стабильностью $\delta f_\theta/f_r$ и не уступают по значениям ТР, изготовленным ранее методом ГП [59].

Установлено (рисунок 5.4), что до температуры ~350К наблюдается цикличность электрофизических характеристик, что может быть связано с процессами дегидратации, развивающимися в исследуемых объектах [372-376]. Разумность высказанного предположения о влиянии абсорбируемой воды на макроотклики керамик подтверждена высокотемпературными рентгенографическими исследованиями материалов, изготовленных по ОКТ. В области температур, предшествующей ФП (295…575) К и после перехода (605…650) К, съёмка велась с интервалом 20, 25 градусов, в области ФП – с интервалом 5 градусов. Кроме того, интервал (295…435) К исследовался повторно с шагом 5 градусов в режиме нагрева и охлаждения.

Видно (рисунок 5.5*а*), что Т- фаза существует в интервале $295 \le T \le 590$ К, при $590 < T \le 600$ К расщепления пиков уже не видно, но их асимметрия указывает на очень малое искажение ячейки, поэтому фаза обозначена, как псевдокубическая (Psc). Переход в кубическую (С) фазу происходит в интервале $600 < T < 605$ К и является переходом первого рода, скачок объёма ячейки ΔV= -0.2 Å.

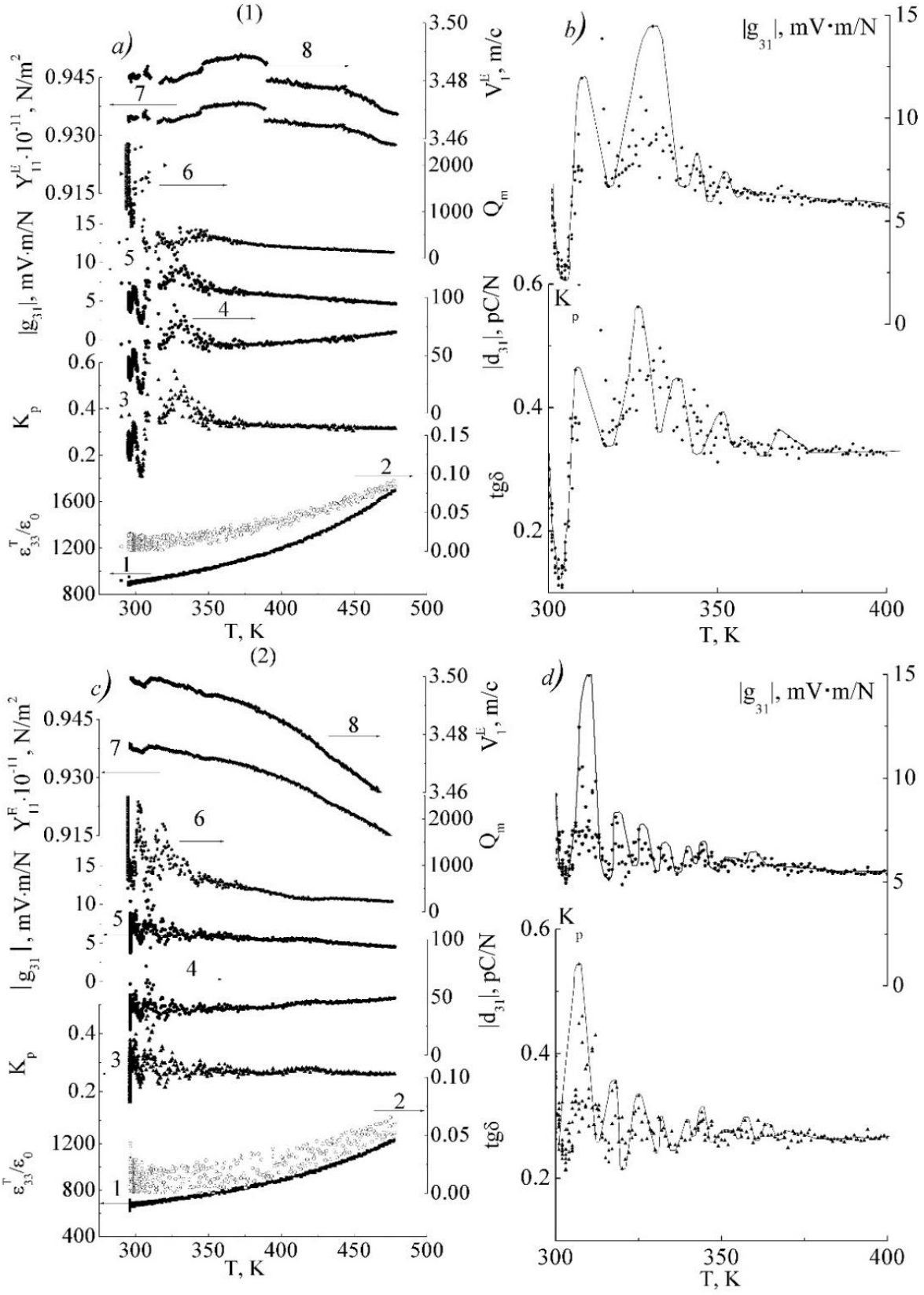


Рисунок 5.4 – Зависимости основных макроотклико в СПКМ- ПКР13 (a, b) и ПКР80 (c, d) от температуры

Особенными точками на кривой $V(T)$ являются 325К и 500 К, в обоих случаях эта зависимость изменяет наклон, при 325 К V ячейки перестаёт увеличиваться с ростом T, при 500 К он начинает уменьшаться. На фоне монотонно изменяющихся линейных параметров a, c, и c/a вплоть до перехода в С фазу, объём, V, увеличивается незначительно (в интервале $325 \leq T \leq 500$ К объёмный коэффициент теплового расширения (КТР)=$9 \cdot 10^{-6}$). Такое поведение $V(T)$ характерно для ТР бинарной системы ЦТС и связано оно с изменением реальной (дефектной) структуры ТР. С повышением температуры изменяется соотношение Ti^{3+}/Ti^{4+}, возникающие при этом кислородные вакансии исключаются кристаллографическим сдвигом, который и приводит к уплотнению структуры [292].

Таблица 5.2 – Основные электрофизические характеристики сегнетожестких СПКМ ПКР13 и ПКР80, полученных по обычной керамической технологии и методом горячего прессования.

Основные электрофизические характеристики (обозначения см. гл. 2)	СПКМ			
	ПКР13		ПКР80	
	Обычная керамическая технология	Горячее прессование	Обычная керамическая технология	Горячее прессование
Пьезохарактеристики: d_{ij}, пКл/Н / ($\lvert d_{31}\rvert/d_{33}$); $\lvert g_{31}\rvert$ мВ/мН; Q_m	58/155; 7.3; 2010	65/-;9.2; 2800	37/144; 6/1; 2440	51/-; 7.2; 4000
Электрофизические характеристики: T_c, К/ $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$/ $tg_\delta \cdot 10^2$/ K_p	607/900/1.02/0.36	608/800/0.70/0.40	631/682/0.61/0.27	583/800/0.60/0.36
Частотные характеристики: $\delta f_\theta/f_r$, % (100…375 К)/ $\delta f_\theta/f_r$, % (215…375 К)	0.9/0.37	-/0.20…0.25	0.6/0.28	-/0.25

На рисунке 5.5*b* показаны температурные зависимости структурных параметров в режиме нагрев-охлаждение с шагом 5 градусов. Обращают на себя внимание следующие особенности графиков: заметные колебания $V(T)$ в интервале (345…380) К при нагреве и значительно меньшие, в этом же интервале температур, при охлаждении; размытый максимум $V(T)$ в интервале (380…400) К при нагреве, широкие минимум и максимум в интервалах 420...390 К и (345...325) К, соответственно, при охлаждении. Интересно, что при охлаждении минимуму $V(T)$ соответствуют минимумы $a(T)$ и $c(T)$, максимуму $V(T)$, соответствует только максимум $a(T)$, а колебаниям $V(T)$ соответствуют только колебания $c(T)$. Это указывает на различный характер изменения дефектной структуры. Несмотря на то, что все изменения структурных параметров, за исключением минимума $V(T)$, не превышают ошибки измерения, они являются систематическими, а не отдельными выбросами, что подтверждает их достоверность.

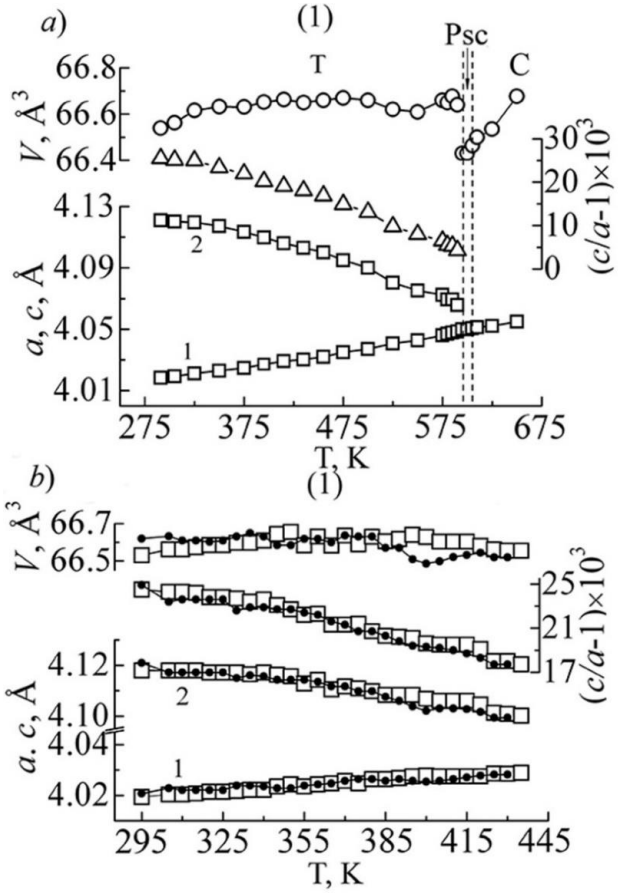


Рисунок 5.5 – Зависимости от температуры структурных характеристик СПКМ-ПКР13 полученного по обычной керамической технологии (*a*), те же зависимости в интервале (295…445) К (светлые маркеры- нагрев, темные маркеры- охлаждение) (*b*).

Видно (рисунок 5.6), что при 325 К между линиями 101 и 110 появляется ещё один пик (показан стрелкой), который с ростом температуры исчезает, и природа которого не понятна; при 350 К чётко проявляется модуляция структуры вдоль направлений <111>. Наибольшие изменения дифракционная картина испытывает при 375 К – расщепление линии 110, появление пика между линиями 101 и 110, диффузные максимумы – сателлиты линии 200, указывающие на модуляцию вдоль <100> (показаны стрелкой), и, наконец, расщепление линии 110 при 415 К. Температурные зависимости структурных параметров состава (2) приведены на рисунке 5.7 в интервале (295...650) К (*a*), и (295...435) К (*b*) в режиме нагрева и охлаждения.

Установлено, что температурные интервалы существования фаз следующие: Т – 295≤*T*<615 К, Psc – 615≤*T*<625 К, С – ≥ 625 К. Переход Т→С близок к переходу первого рода (ΔV=-0.07 Å^3) [А13]. Сдвиг перехода в (2) в более высокотемпературную область по сравнению с (1) объясняется большей степенью искажения ячейки (*c*/*a*) состава (2), свою роль в этом, возможно, сыграло и введение в состав стеклофазы. При *T* = 325 К (рисунок 5.7*a*) на кривой *V*(*T*) виден излом, объём перестаёт увеличиваться с ростом *T* (в интервале 325...535 К объёмный КТР = $1\cdot10^{-6}$), в то же время, параметры *a, c, c*/*a* изменяются монотонно, аналогично тому, как это имело место в (1).

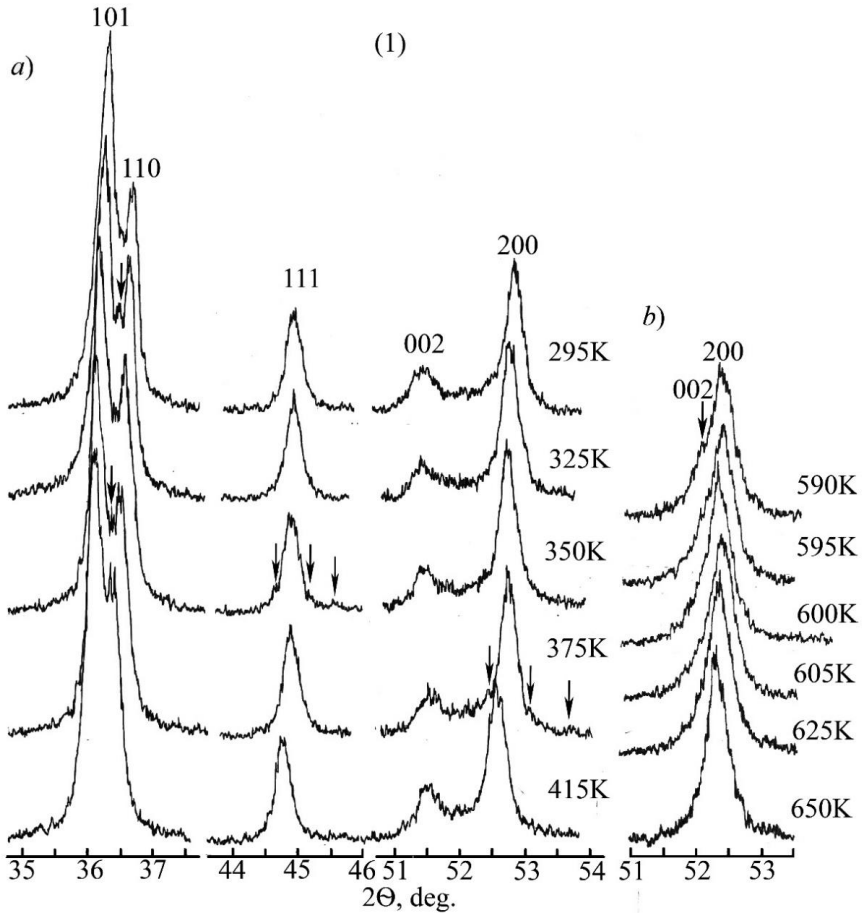


Рисунок 5.6 – Дифрактограммы СПКМ-ПКР13 при разных температурах, полученного по обычной керамической технологии (*a*); то же- в окрестности тетрагонально-кубического перехода (*b*).

На рисунке 5.7*b* видно, что на кривой *V*(*T*), соответствующей нагреву, выделяются две аномалии: скачком уменьшается *V* ячейки при *T* = 330 и 385 К, причём первый скачок происходит за счёт скачка параметра *c*, а второй – за счёт параметра *a*. При охлаждении первый скачок повторяется без сдвига по температуре, а второй исчезает. На рисунке 5.8*a* приведены рентгеновские линии $(111)_c$, $(200)_c$, $(110)_c$ ТР (2) при разных температурах в режиме нагрева, на рисунке 5.8*b* показана линия $(200)_c$ в области Т→С перехода. Дифракционная картина состава (2) по сравнению с (1), не так чувствительна к изменениям структуры с нагревом. Лишь при *T* = 325 К проявляется дополнительный пик между линиями101 и 110 и при *T* = 335 К видны сателлиты линии 002, свидетельствующие о модуляции вдоль <001>. Различный характер проявления аномалий в (1) и (2) является следствием большей жёсткости структуры последнего, цементирующего действия стеклофазы, входящей в состав (2), и её препятствия абсорбции воды из воздуха.

Все эти эффекты можно объяснить тем, что свойственные дефектной структуре типа перовскита плоскости кристаллографического сдвига (ПКС) [376], при некоторых условиях упорядочиваются и вызывают модуляцию структуры. Количество и размер ПКС влияет на объём ячейки, последний уменьшается при увеличении как размера, так и количества ПКС, и

увеличивается при их уменьшении [376]. Процесс этот обусловлен наличием кислородных вакансий. Столь низкая температура проявления аномалий, вероятно, связана с растворением в керамике воды, которая абсорбируется из воздуха, встраивается в кристаллическую решётку в обычных условиях, а с ростом температуры постепенно покидает её.

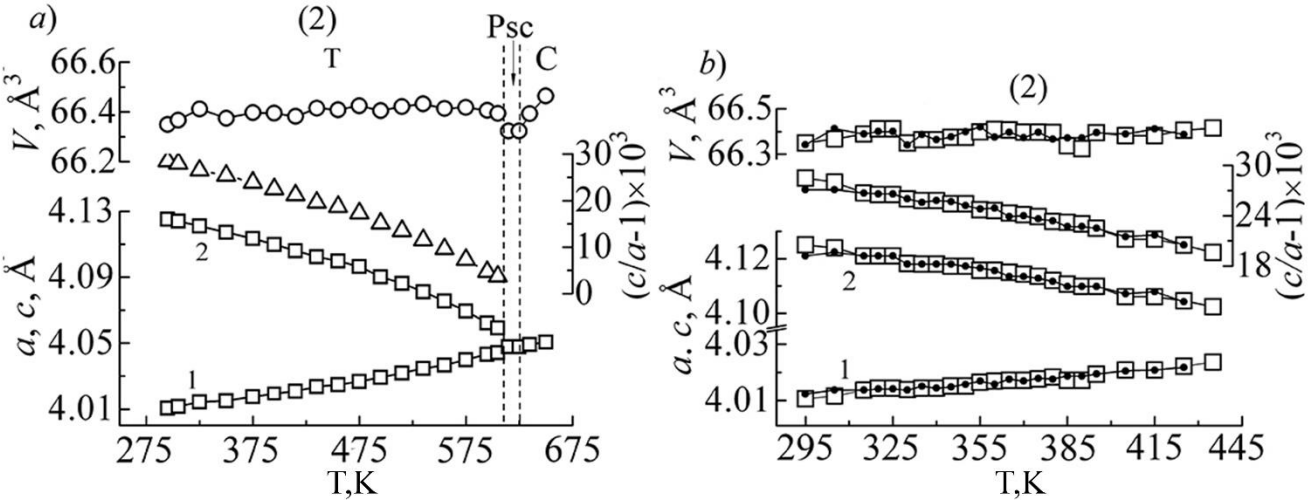


Рисунок 5.7 – Зависимости параметров тетрагональной ячейки ТР (2), изготовленного по ОКТ, от температуры: 1 – *a*, 2 – *c*, степень искажения ячейки, *c*/*a*, и объем, *V* (*a*); те же зависимости в температурном интервале 295...435 К при нагреве (светлые значки) и охлаждении (темные точки) (*b*).

Как видно из рисунка 5.9, для всех кривых $\varepsilon/\varepsilon_0(T)|_f$ характерно экстремальное “поведение” относительной диэлектрической проницаемости при изменении (повышении) температуры в интервале (300…900)К с острым максимумом $\varepsilon/\varepsilon_0$ при T_M в окрестности ~600К [А13]. При этом можно отметить релаксороподобный характер такой зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ от температуры: снижение, размытие и сдвиг $\varepsilon/\varepsilon_0$ в сторону более высоких температур при возрастании частоты переменного электрического поля (см. таблицу 5.3).

На рисунке 5.10 показаны изменения параметра *d*, характеризующего величину размытия ФП от lg*f* СПКМ- ПКР13(1) и ПКР80 (2) [А13]. В обоих случаях повышение *f* влечет за собой двух- трехкратное возрастание *d*, большее в СПКМ- ПКР13. При этом ход зависимости *d*(lg*f*) не монотонен, он, скорее, напоминает “лестничные марши” с участками инварности (постоянства) этих зависимостей. Следует отметить незначительную дисперсию $\varepsilon/\varepsilon_0$ в СЭ области в обоих типах материалов, сильную- при фазовом переходе в ПЭ состояние, слабую выше T_c. При симметрийном фазовом переходе ($T=T_C$) глубина этой дисперсии относительной диэлектрической проницаемости составляет в СПКМ -ПКР13(1) – $\Delta\varepsilon/\varepsilon \approx 73.15$ %, в ПКР80 (2) – $\Delta\varepsilon/\varepsilon \approx 64.17$ %.

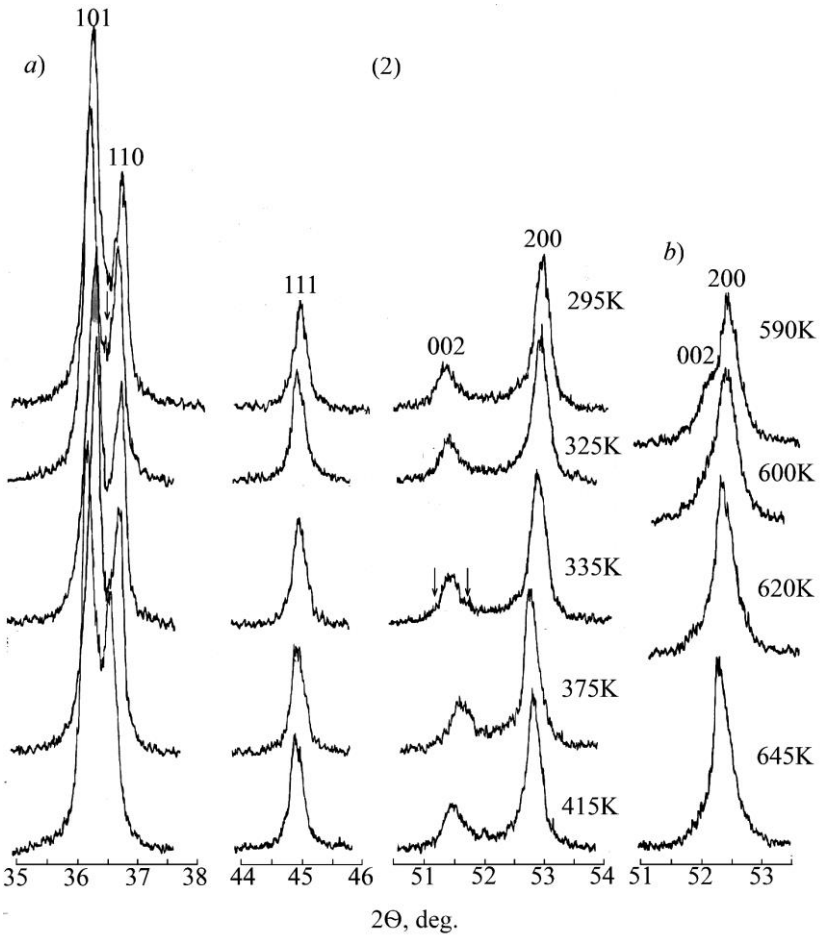


Рисунок 5.8 – Рентгеновские линии $(111)_c$, $(200)_c$, $(110)_c$ ТР (2) при разных температурах в режиме нагрева (*a*); линия $(200)_c$ в области Т→С перехода (*b*).

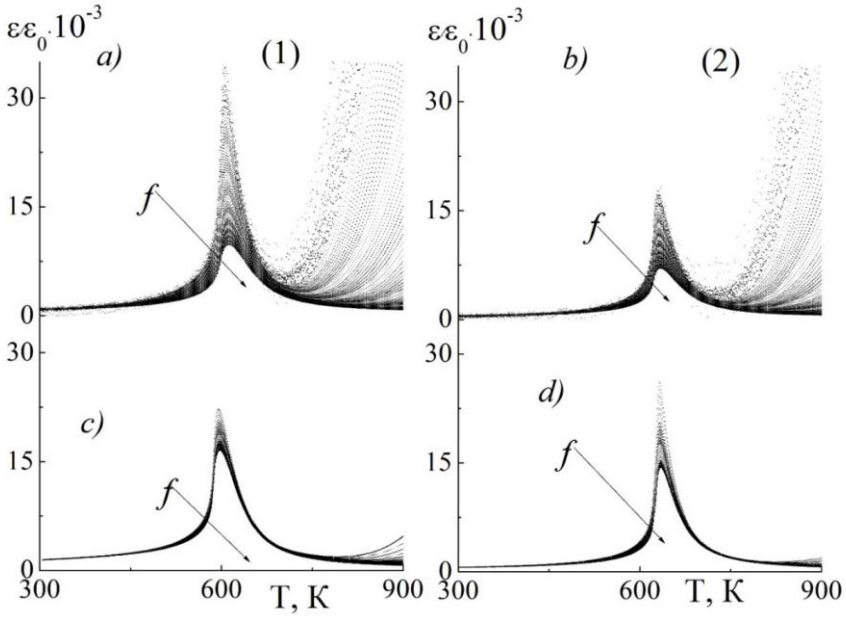


Рисунок 5.9 – Зависимости от температуры относительной диэлектрической проницаемости СПКМ-ПКР13 (1) и ПКР8 (2), полученных по обычной керамической технологии (*a, b*), и горячим прессованием (с, *d*), в интервале частот, *f*, переменного электрического поля ($20 \le f \le 10^6$)Гц.

Таблица 5.3 – Смещение T_m в зависимости от f СЖ материалов (1) и (2), изготовленных по ОКТ и ГП.

Материал	ОКТ		ГП	
	нагрев	охлаждение	нагрев	охлаждение
	ΔT, град.			
(1)	6	8	3	3
(2)	6	6	3	4

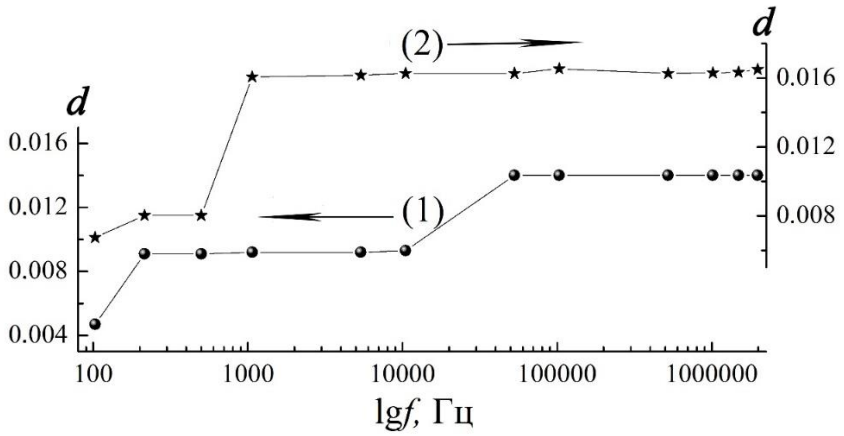


Рисунок 5.10 – Зависимости величины d от lg$f$ в СПКМ-ПКР13(1) и СПКМ- ПКР8(2), полученных по обычной керамической технологии.

В данном фрагменте работы рассмотрим корреляционные связи структура – микроструктура - макроотклики ПКР13 в различных твердотельных состояниях (керамика, тонкие плёнки) [А27].

Как видно из рисунка 5.11, образец керамики ПКР-13 не содержит примесей, параметры тетрагональной ячейки равны, a=3.990 Å, c=4.119 Å, c/a=1.032. На рисунке 5.12 представлен фрагмент микроструктуры материла ПКР-13. Пористость керамики- межзеренная, поры-единичные, изолированные, повторяющие огранку зерен и располагающиеся в местах их стыков, что свидетельствует о диффузионной природе их происхождения в процессе массопереноса при собирательной рекристаллизации. Также имеют место каналы пор за счет связности отдельных единичных пор. Керамика характеризуется плотной, мозаично- хаотичной упаковкой кристаллитов, габитус которых представляет собой либо многогранники неправильной формы (крупные зерна), либо формации, близкие к округлым (мелкие зерна). Поверхности границ зерен-гладкие, без шероховатостей, включений, четко выраженные, в основном, плотно прилегающие к граничным поверхностям соседних зерен. Средний размер кристаллитов $\bar{d}$=2…4 μm.

На рисунке 5.13 представлена петля диэлектрического гистерезиса керамики ПКР-13, измеренная при T = 300 К на частоте 50 Гц. Видно, что насыщенная P-E петля не формируется, что связано с сильными коэрцитивными полями, препятствующие её раскрытию. Необходимо отметить, что увеличение напряженности электрического поля, вплоть до 40 кВ/см, вид зависимости не изменяет, а образец при указанных величинах E разрушается через *3000 циклов*.

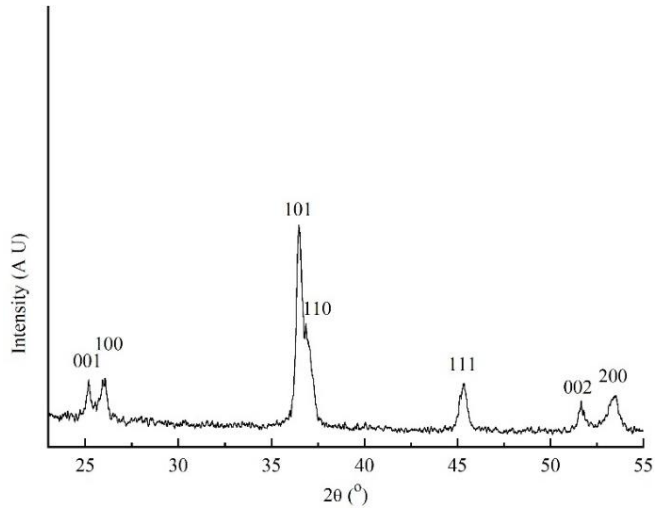


Рисунок 5.11 – Рентгенограмма керамики материала ПКР-13.

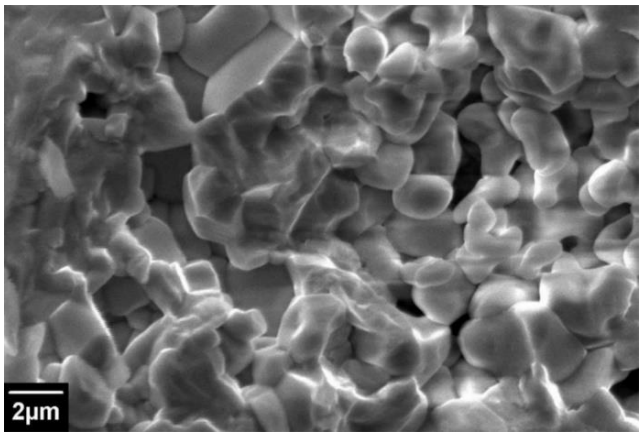


Рисунок 5.12 – Фрагмент микроструктуры керамики ПКР-13.

Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$(T) и $\varepsilon''/\varepsilon_0$(T) керамики ПКР-13 в рассматриваемом диапазоне частот и температур представлены на рисунке 5.14. При $T\sim$ 300 К материал характеризовался $\varepsilon'/\varepsilon_0$ =800, tgδ=0.01, дисперсия отсутствовала, а при $T >$ 300 К зависимость $\varepsilon'/\varepsilon_0$(T) имела свойственный для сегнетоэлектрических материалов характер с выраженным максимумом при $T=T_C$=594 К (T_C - температура Кюри) в области фазового перехода полярной в параэлектрическую (ПЭ) фазу.

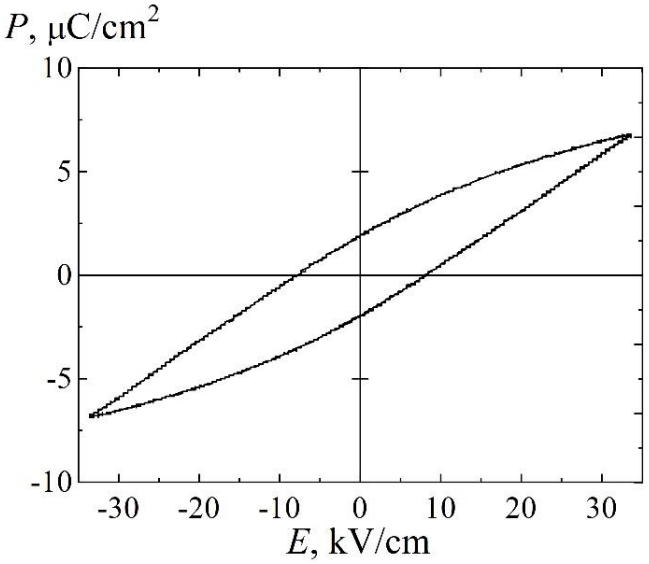


Рисунок 5.13 – *P-E* петли керамик ПКР-13.

Выше T_C после резкого спада $\varepsilon'/\varepsilon_0$ материала стремительно растёт, начиная с температур ≥750 К в ПЭ области, тем больших, чем выше f, что связано с увеличением электропроводности материалов и, как следствие, усилением вклада в регистрируемый диэлектрический отклик механизмов, обусловленных эффектами межслоевой поляризации [377]. В области $f >$ 10^6Гц эффект повышения $\varepsilon'/\varepsilon_0$ в исследуемом температурном диапазоне отсутствует.

Закон Кюри- Вейсса, как видно из представленной зависимости $(\varepsilon'/\varepsilon_0)^{-1}$ от T (рисунок 5.15), в ПЭ фазе выполняется только при T >665 К, превышающих $T_к$, что свидетельствует о наличии температурной области размытия ФП ($\Delta T \sim$ 50 К), обусловленной, прежде всего, наличием локальных флуктуаций химического состава в данном многокомпонентном керамическом материале.

Усиление дисперсии $\varepsilon'/\varepsilon_0$ в ПЭ фазе на фоне резкого роста величин $\varepsilon''/\varepsilon_0$ может быть связано с увеличением электропроводности материала при этих температурах, в частности, - за счет высвобождения связанных зарядов, участвующих в экранировке спонтанной поляризации в СЭ фазе. Видно, что в анализируемом диапазоне температур форма кривых $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (E) (рисунок 5.16) соответствует традиционным (классическим) сегнетоэлектрикам [303] из группы СЖ материалов, о чем свидетельствуют заниженные значения относительной диэлектрической проницаемости.

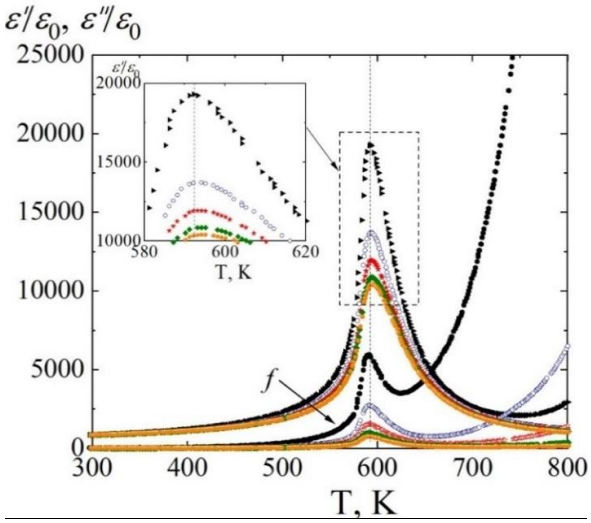


Рисунок 5.14 – Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$(T) и $\varepsilon''/\varepsilon_0$(T) керамики ПКР-13 в интервале T=(300...900)К и в диапазоне f=(10^3...10^6)Гц. На вставке – зависимость $\varepsilon'/\varepsilon_0$(T) в окрестности СЭ →параэлектрического фазового перехода.

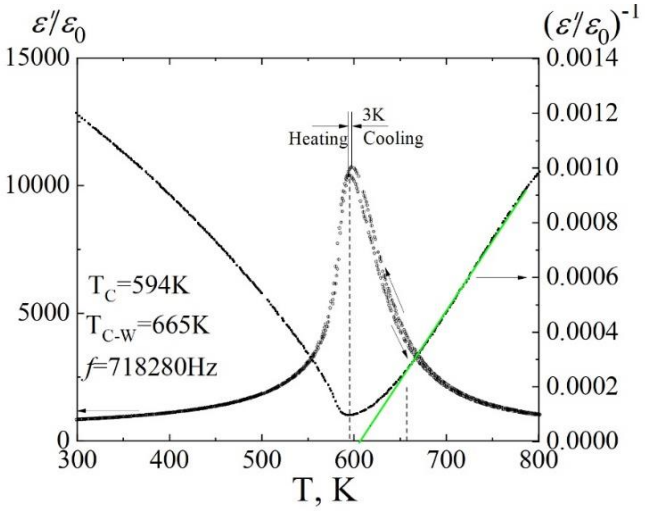


Рисунок 5.15 – Зависимости $(\varepsilon'/\varepsilon_0)^{-1}$(T) при f = 10^6 Гц керамики ПКР-13 в интервале T=(300...800)К.

Выделяются три температурных диапазона, различающихся видом $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (E) и величиной $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$. Первый располагается в районе T ~ 300К и характеризуется формой зависимости, близкой к овальной с $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$≈780...820; второй при T≈(337...368) К характеризуется асимметричными петлями “бабочками” с $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$≈1000...1200; третий при T≈(396...430) К - симметричными петлями–“бабочками” и $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$≈1000...1400. Наблюдаемое, вероятнее всего, обусловлено тем, что при T≈300 К в объекте затруднено протекание 180^0-ных доменных переключений в силу высоких величин коэрцитивных полей (рисунок 5.13), их сильного зажатия и существования обширных доменных стенок. Асимметричный вид $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (E) объясняется разницей в мобильности доменной структуры в различных направлениях. А это, в свою очередь, связано с различным дефектным сценарием, развивающимся в областях с различным направлением вектора поляризации.

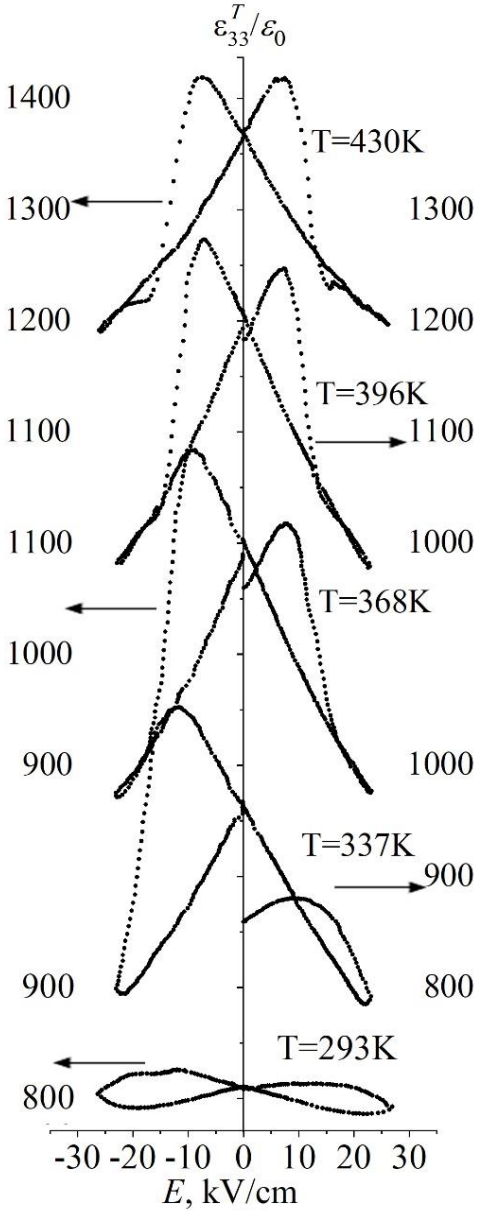


Рисунок 5.16 – Реверсивное “поведение” $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ СПКМ- ПКР13 в интервале температур (300…430)К.

точкой перегиба при E~7 кВ/см, после которой происходит плавный рост зависимости $d_{33}(E)$. Формирования четко выраженного максимума зависимости $d_{33}(E)$ в области Е~ (7...15) кВ/см, характерного для сегнетомягких керамик, не происходит [378]. Следует отметить отсутствие участка

Повышение температуры вызывает снижение величины коэрцитивных полей и постепенный рост подвижности и, как следствие, снижение существующего “зажатия”, а также формирование симметричных $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (E) кривых. Снижение $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ с увеличением E может осуществляться за счет укрупнения доменов при уменьшении количества доменных и межфазных стенок и, как следствие, вклада их колебаний в реверсивную диэлектрическую проницаемость.

Видно, что кривые $S_{33}(E)$- монотонны как при повышении E (рисунок 5.17), так и при его снижении. Поведение пьезомодуля (d_{33}) при вариации Е аналогично, как и $S_{33}(E)$, демонстрирует монотонное поведение и характеризуется практически линейным ростом и слабо выраженной

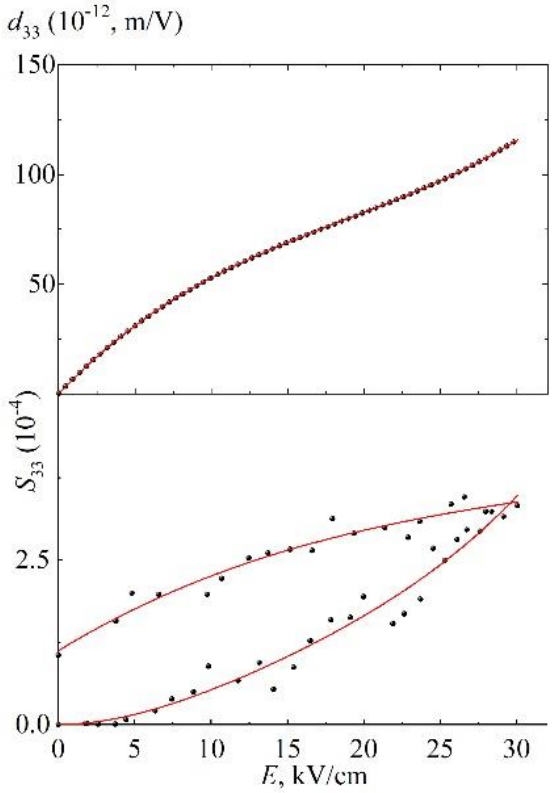


Рисунок 5.17 – d_{33} (а), S-E (b- c) кривые керамик ПКР-13.

«насыщения», на котором, как правило, формируется платообразный участок зависимости. Вероятнее всего оно наступает в более сильных *E,* где может происходить деградация (разрушение) материала. Отметим, что зависимости (рисунок 5.17) $d_{33}(E)$ и $S_{33}(E)$ характерны для СЖ материалов.

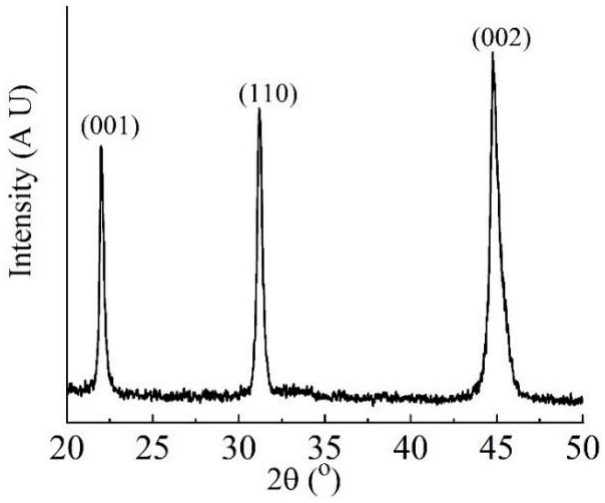


Рисунок 5.18 – Рентгенограмма пленки ПКР-13 толщиной 300 нм, выращенной на подложке Si(001).

В целом, учитывая [А13] и представленные выше результаты, можно сделать заключение о высокой стабильности диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик данного материала в области $T< T_C$ и его перспективности с точки зрения использования в тонкоплёночном состоянии в гетероструктурах, сформированных на широко используемых в функциональной электронике и МЭМС полупроводниковых подложках Si. На рисунке 5.18 приведена дифрактограмма и электронно-микроскопичесоке изображение поверхности пленки ПКР-13, выращенной на (001)Si. При рентгендифракционном анализе было установлено, что выращенные на подложках Si(001) пленки ПКР-13 являются однофазными (следов фазы пирохлора не обнаружено), поликристаллическими, текстурированными – на рентгенограмме θ-2θ сканирования присутствуют только сильные отражения типа (00l) и (hh0), при этом отношение интегральных интенсивностей значительно отличается от объемного материала.

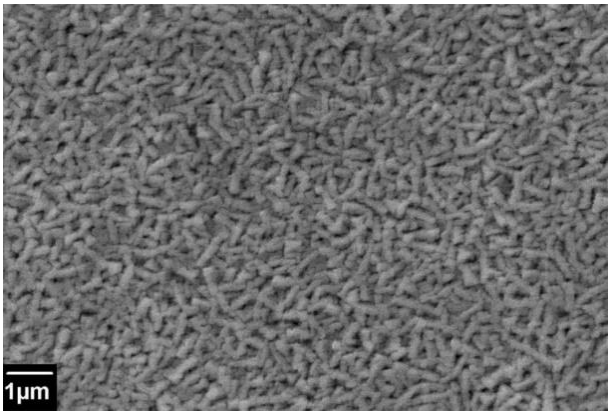


Рисунок 5.19 – Фрагмент микроструктуры поверхности пленки ПКР-13.

Поликристаллическая структура (рисунок 5.19) пленок ярко проявилась при исследовании пленок на растровом электронном микроскопе (РЭМ) – их поверхность имела достаточно сложный неоднородный рельеф, сформированный кристаллитами вытянутой формы (размером до 1 мкм) и характеризовалась шероховатостью ~ 30-50 нм. Включений примесных фаз не выявлено. Параметры элементарной ячейки пленки, рассчитанные в приближении сохранения тетрагонального

искажения элементарной ячейки, составили: c = 0.4045 нм, a = 0.4053 нм. По сравнению с элементарной ячейкой объемного материала (c_{bulk} = 0.4119 нм, a_{bulk} = 0.3990 нм) в пленке присутствуют растягивающие деформации элементарной ячейки в плоскости подложки, равные $\varepsilon_{11} = (a - a_{bulk})/a_{bulk}$ = 0.016, и сжимающие в перпендикулярном направлении ε_{33} = -0.018. Изменение толщины пленки в интервале (100…300) нм не приводило к заметным изменения параметров элементарной ячейки и типа текстуры.

На рисунке 5.20 приведены вольт-фарадные характеристики (ВФХ) гетероструктуры Al/ПКР-13/Si/Al (металл-сегнетоэлеткрик-полупроводник-металл, МСЭП), полученные при различных амплитудах развертки. В целом, фиксируемый вид ВФХ по характеру аналогичен наблюдаемым в структурах металл-сегнетоэлектрик-полупроводник, однако имелись и особенности, обусловленные как зарядовыми эффектами на границах раздела пленка-подложка, так и переключением поляризации в СЭ пленке и эффектом поля. Так, до полевого воздействия МСЭП структура имела достаточно низкое значение емкости ~ 9.5 пФ, которое, при учёте высокой частоты измерительного электрического поля, определяется ВЧ емкостью обедненного слоя в полупроводнике. Это говорит о том, что на границе раздела пленка-подложка в отсутствии внешнего смещающего напряжения существует плотность положительного заряда, поле которого создает в кремнии p-типа обедненный слой [379]. Принимая во внимание результаты работ [380, 381], можно считать, что наблюдаемое обусловлено возникновением в пленках естественной униполярности, направленной к подложке. При увеличении величины U сначала наблюдается незначительное снижение емкости, обусловленное непосредственно зарядовыми эффектами в ПП, а при U ~ 2 В формируется «ступенька», и емкость всей структуры далее практически не изменяется. Данный эффект, как было показано в работе [382], может быть объяснен латеральной диффузией свободных электронов, накопленных в полупроводнике вблизи границы раздела с СЭ.

Из-за диффузии электронов в область под контактом высокочастотная емкость этой области становится достаточно высокой, и емкость всей структуры возрастает. Следует заметить, что после одного поляризующего полупериода пилообразного напряжения U = 0…12 В, емкость структуры при U = 0 В практически не изменятся. После же действия одного поляризующего полупериода пилообразного напряжения с U = 0…-12 В происходит переключение поляризации в СЭ, что находит отражение в незначительном снижении емкости структуры, обусловленное уменьшением диэлектрической проницаемости СЭ при полях, превышающие коэрцитивные, появлением гистерезисных эффектов, усиливающихся по мере роста амплитуды U, и возникновение при U = 0 В нового устойчивого состояния на ВФХ, которое достаточно быстро релаксировало (за время менее 10 минут) практически к изначальному.

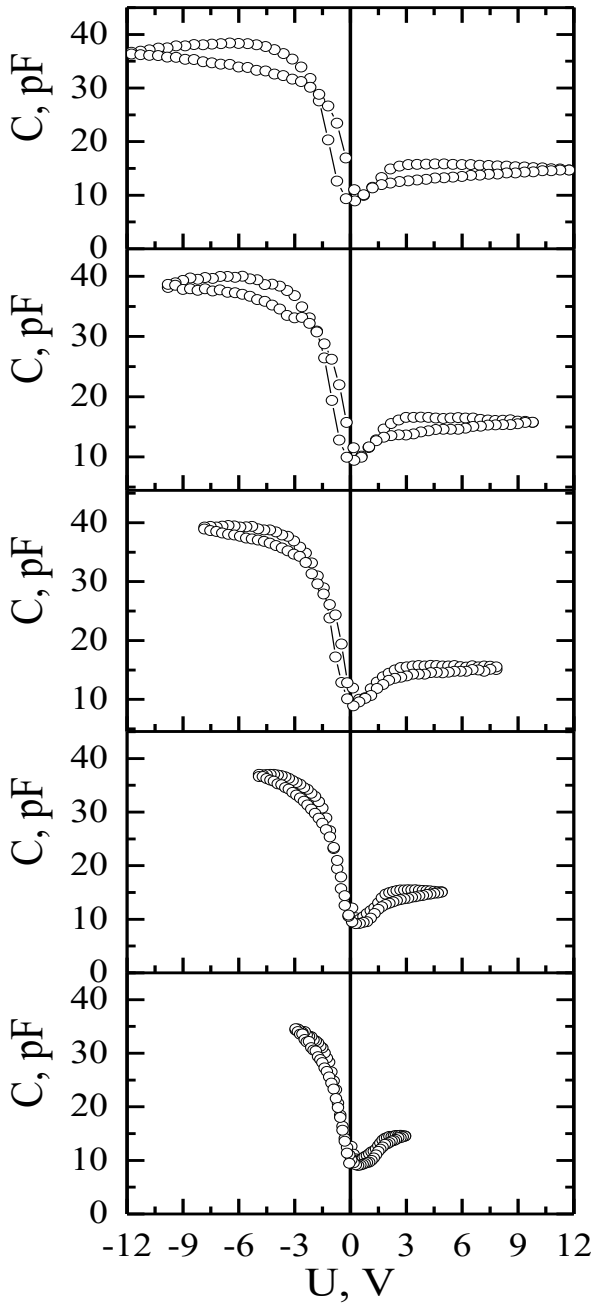


Рисунок 5.20 – ВФХ гетероструктуры Al/ПКР-13/Si/Al при комнатной температуре

Таким образом, показано, что в рамках метода ВЧ-катодного распыления в атмосфере кислорода можно получить однофазные поликристаллические текстурированные пленки ПКР-13 на подложках Si(001), характеризующиеся сильной деформацией элементарной ячейки, в которых при анализе ВФХ ярко проявились эффекты переключения поляризации и связанный с ними эффект поля в структуре металл-сегнетоэлектрик-полупроводник. Наши предварительные исследования показали, что за счет варьирования режимов изготовления пленок можно изменять как деформацию в пленке, так и степень её текстурности, что, несомненно, должно повлиять на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства пленок ПКР-13. Эти исследования мы планируем осуществить в дальнейшем.

В данном фрагменте работы мы представляем результаты изучения влияния термодинамической предыстории (условий получения материала- обычная керамическая технология (ОКТ) горячее прессование (ГП)) и внешних воздействий (температуры и постоянного/переменного электрических полей) на свойства ПКР-80 [А26]. Своевременность предлагаемых исследований обусловлена наметившейся в последнее время тенденцией к пересмотру возможностей применений уже известных материалов за счет получения новых данных об их свойствах. Мы полагаем, что и в нашем случае проведенные эксперименты позволят расширить спектр приложений рассматриваемого материала в реальном секторе мировых экономик [377, 383-387].

На рисунке 5.21 представлены фрагменты микроструктуры керамики ПКР-80. Керамика, изготовленная по ОКТ (рисунок 5.21*а*), характеризуется практически беспористой, беспримесной однородной микроструктурой. Габитус зерен представляет собой многогранники различной

топологии: крупные зерна с четырьмя-, пятью-, шестью гранями, близкими к округлой форме. Поверхность зерен– четко выраженная, гладкая, без шероховатостей, плотно прилегающая к граничным поверхностям соседних зерен. Средний размер кристаллитов $\bar{d}$=10…15μm. Наблюдается присутствие жидкой фазы (двойные межкристаллитные границы), вероятно, возникающей из-за присутствия Si, провоцирующего образование Si- содержащих соединений с низкими температурами плавления [388], что способствует стремительному росту зёрен из-за облегчения массопереноса и поверхностной диффузии. Микроструктура керамики, изготовленной с использованием метода ГП (рисунок 5.21*b*), принципиально отличается от предыдущей. Межкристаллитные границы почти не видны, зеренную структуру определить визуально практически не представляется возможным. Это свидетельствует о высокой прочности таких границ и, как следствие, прохождении скола по телу самих зёрен. В пользу последнего свидетельствует возрастание экспериментальной плотности с 7.64 *г*/см^3 (ОКТ) до 8.00 *г*/см^3 (ГП) (таблица 5.4) [А13].

Таблица 5.4 – Характеристики плотности керамик ПКР80 полученных по ОКТ и ГП.

Технология	ρ_{exp}, г/см^3	$\rho_{x\text{-}ray}$, г/см^3	$\rho_{отн.}$, %
ОКТ	7.64	8.10	94.31
ГП	8.00	8.07	99.07

На рисунке 5.22 представлены зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$, $(\varepsilon'/\varepsilon_0)^{-1}$ от температуры. Видно, что полученные объекты в ПЭ фазе подчиняются эмпирическому соотношению Кюри-Вейсса с $T_{К\text{-}В}$=642К и $C_{К\text{-}В}$=1.69·10^{5}К. Диэлектрический гистерезис в сегнетоэлектрической области составляет ~2К (ОКТ). Для ГП− C и T_c, равны 1.9·10^{5}К и 650К, соответственно, а диэлектрический гистерезис в СЭ области составляет ~5К.

На рисунке 5.23 представлены зависимости $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0(E)$ керамики ПКР-80 (ОКТ) при T~(300...430)К. Видно, что при T≈300К вариации напряженности постоянного электрического поля не приводят к изменениям $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, гистерезис отсутствует. По мере увеличения температуры, начиная с T>330К, происходит постепенная трансформация кривых за счет появления гистерезиса зависимости как в положительной, так и в отрицательной областях напряженности постоянного электрического поля. Превышение порогового значения температуры (T≳360К) приводит к формированию классической петли− “бабочки”, приобретающей полностью сформированный вид при T~420К. Отметим формирование аномальной точки перегиба зависимости $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0(E)$ (E≈15 кВ/см) при T=427 К. В ГП образцах (рисунок 5.24) наблюдается изменение ранее наблюдаемой картины. Так, формирование асимметричной петли– “бабочки” с аномалией при E≈15 кВ/см происходит уже при T≈300К. Циклирование по напряженности постоянного электрического поля не приводит к формированию симметричных петель полуциклов диэлектрического гистерезиса. При повышении температуры значения $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ возрастают; экстремумы, наблюдаемые при ±E≈12 кВ/см, становятся более симметричными и сдвигаются в

область меньших полей; отмеченная ранее аномалия усиливается и сдвигается в область ±*E*≈10 кВ/см.

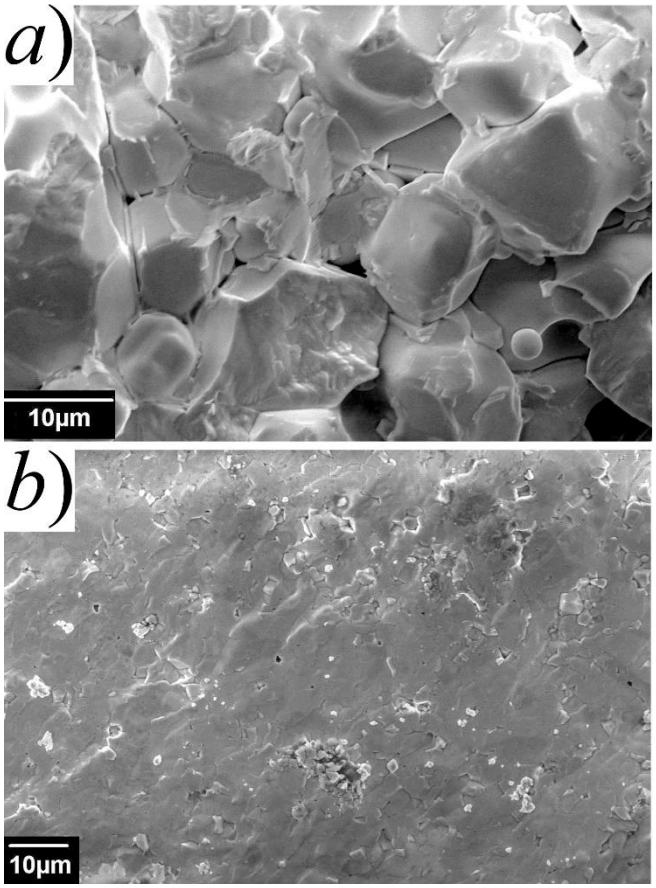


Рисунок 5.21 – Фрагменты микроструктуры керамики ПКР-80: ОКТ (*a*), ГП (*b*).

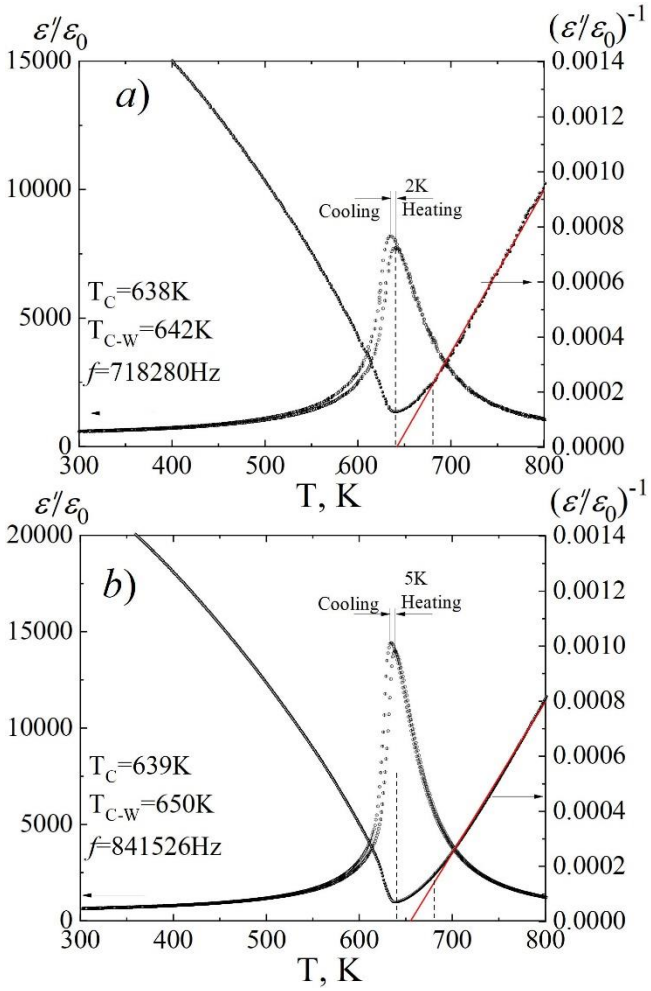


Рисунок 5.22 – Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$, $(\varepsilon'/\varepsilon_0)^{-1}(T)$ при $f \sim (700... 800)$ кГц керамики ПКР-80 (ССТ(*a*), ССТ(*b*)),в интервале T=(300...800)К.

Наблюдаемое можно истолковать следующим образом. В объектах, полученных по ОКТ, при Т≈300К высокие величины коэрцитивных полей, сильные внутренние напряжения, характерные для СЭ материалов, к которым относится ПКР- 80, а также присутствующие дефекты (возникающие ввиду технологических особенностей данного способа изготовления керамик) затрудняют протекание процессов доменных переключений как 180^0-ных, так и отличных от них. Повышение температуры снижает существующее зажатие, способствуя процессам переключения. Переход к технологии ГП, обеспечивающей повышенные скорость диффузии, рекристаллизации и спекания, нивелирует дефектную ситуацию (высокая однородность состава, плотности, микроструктуры), тем самым допуская доменные переключения уже при Т≈300К, и повышение температуры лишь облегчает протекание данных процессов.

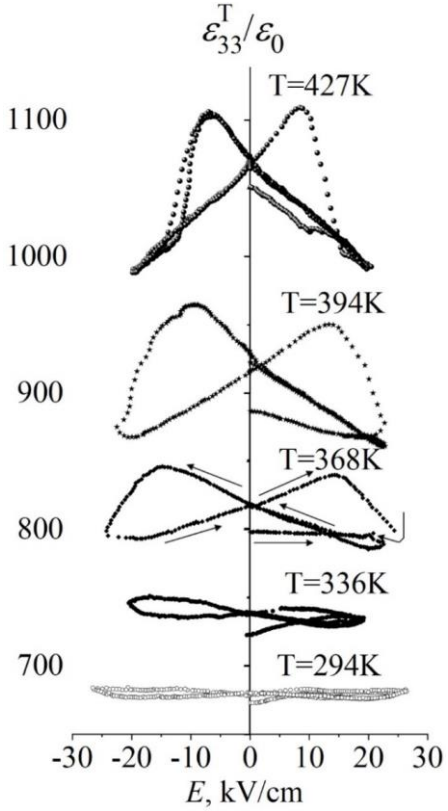


Рисунок 5.23 – Реверсивное “поведение” $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ СПКМ-ПКР80, приготовленного по обычной керамической технологии.

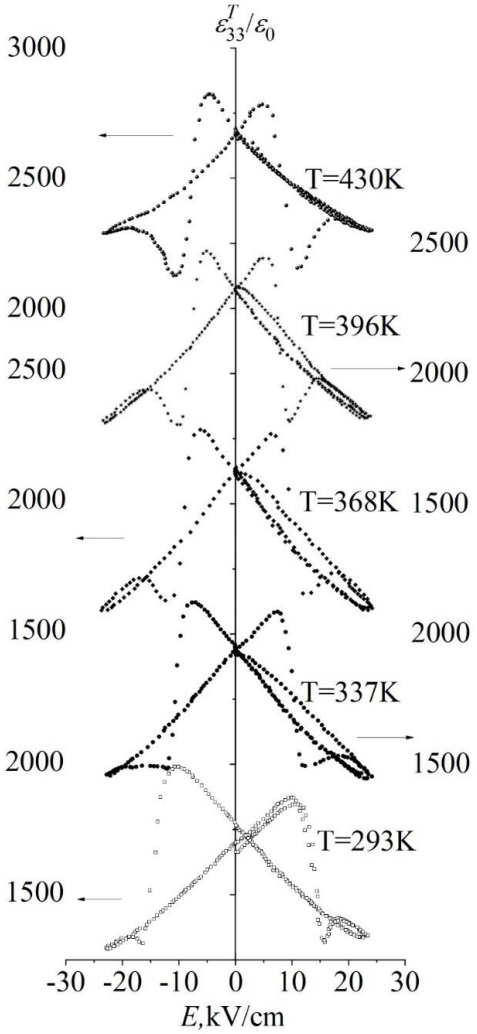


Рисунок 5.24 – Реверсивное “поведение” $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ СПКМ-ПКР80, приготовленного методом горячего прессования.

Снижение $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ с увеличением напряженности постоянного электрического поля в объектах полученных как по ОКТ, так и ГП, связано с укрупнением доменов при уменьшении количества доменных и межфазных стенок и, как следствие, вклада их колебаний в реверсивную диэлектрическую проницаемость. Проявление аномалии диэлектрических свойств при $\pm E\approx$(10...12) кВ/см, возможно, обусловлено возникновением индуцированных структурных неустойчивостей; однако, для подтверждения данного предположения необходимы дополнительные исследования.

На рисунке 5.25 представлены кривые зависимости $d_{33}(E)$ (*a*), $S_{33}(E)$ (*b*), *P*-*E* петли (*c*) образцов ПКР-80, изготовленных по ОКТ. Зависимость $d_{33}(E)$ (рисунок 5.25*a*) демонстрирует монотонный линейный рост со слабо выраженной точкой перегиба при E~8 кВ/см, после которой d_{33} плавно возрастает.

Отмечается отсутствие участка «насыщения», на котором, как правило, происходит формирование платообразной области с постоянной величиной d_{33}. Для зависимости S_{33}-E

(рисунок 5.25 *b*) характерно монотонное изменение восходящей и нисходящей ветвей полуцикла петли электромеханического гистерезиса. *P-E* петля (рисунок 5.25*c*) имеет несформированный вид.

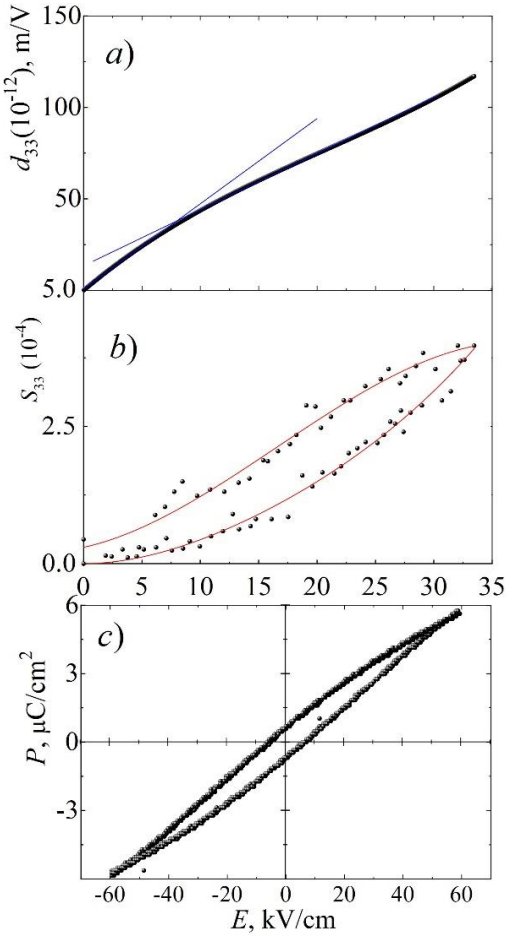


Рисунок 5.25 – d_{33}-E (*a*), S-E (*b*), P-E кривые керамики ПКР80, при Т=300К.

В образцах, изготовленных с использованием ГП, установлено, что для $d_{33}(E)$ кривой (рисунок 5.26*a*) характерен резкий рост d_{33} при малых напряженностях электрического поля с формированием экстремумов в области точек перегиба на зависимости S_{33}-E. Также необходимо отметить, что, в отличие от образцов, полученных по ОКТ, в данных объектах присутствует платообразный участок «насыщения».

Зависимости S_{33}-E (рисунок 5.26*b*) характеризуются немонотонным поведением восходящей ветви полуцикла петли электромеханического гистерезиса с проявлением ярко выраженных точек перегиба: первая локализуется в районе E≈7.5 кВ/см, вторая− при E≈25 кВ/см. Нисходящая ветвь также немонотонна. Необходимо отметить наличие слабого гистерезиса S_{33}-E кривой, возрастающего по мере снижения напряженности постоянного смещающего поля. Видно (рисунок 5.26*c*), что P-E петля также “не смогла” достигнуть насыщения при указанных напряженностях переменного электрического поля. Увеличение напряженности переменного электрического поля приводит лишь к незначительному увеличению значений P вплоть до E≈ 45 кВ/см, после чего происходит разрушение исследуемого образца.

Наблюдаемый перегиб при низких полях на кривых S_{33}-E и $d_{33}(E)$, характерный для обеих технологий, вероятно, связан с доменными переключениями, отличными от 180-ных. Стоит отметить корреляцию деформационных особенностей и реверсивной нелинейности исследованных объектов при Т≈300К, заключающуюся в формировании аномалий реверсивной диэлектрической проницаемости и деформации, а также отсутствие таковых при отмеченных ранее напряженностях постоянного электрического поля. Необходимо отметить, что, вероятно, для формирования классической насыщенной P-E петли требуется некоторая вариация регламентов эксперимента. Было обнаружено, что формирование насыщенных петель

наблюдается при электрическом отжиге образцов, изготовленных по ГП при E = 18 кВ/см^2 в течение ≈2 ч. Для керамик, полученных с использованием ОКТ, схожих результатов получить не удалось даже при увеличении времени выдержки.

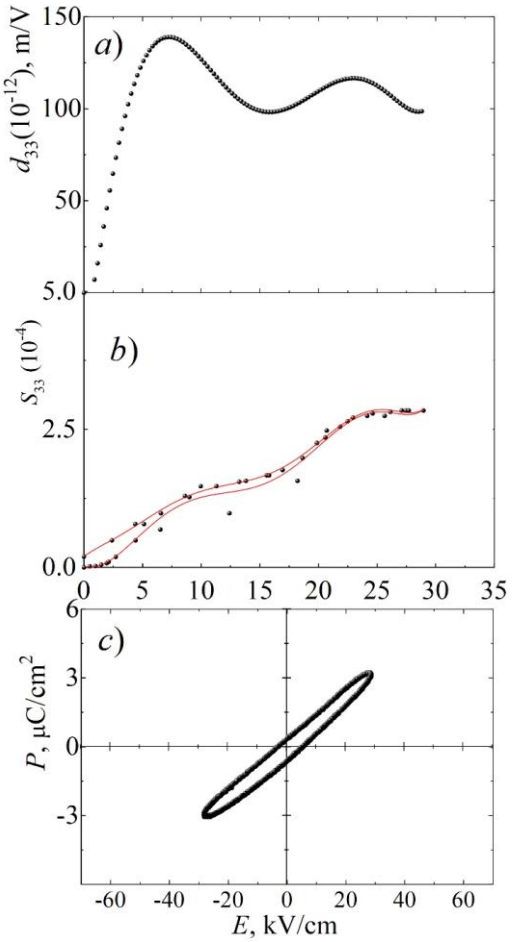


Рисунок 5.26 – d_{33}-E (a), S-E (b), P-E кривые керамики ПКР-80, при T=300К.

Таким образом, проведенные комплексные исследования свойств многокомпонентного материала ПКР-80 показали, что указанный материал относится к СЖ материалам, обладающим высокими коэрцитивными полями, стабильными диэлектрическими свойствами в широком интервале температур, практически отсутствующим гистерезисом температуры Кюри, а также малой управляемостью реверсивной диэлектрической проницаемостью и деформационными характеристиками постоянными смещающими электрическими полями. Выявленные корреляционные связи между диэлектрическими, деформационными характеристиками и диэлектрическим гистерезисом позволяют рассматривать этот материал не только как фильтровой, но и как перспективный для устройств, работающих в силовых режимах: пьезотрансформаторах, высоконагруженных ультразвуковых устройствах, пьезодвигателях и др.

5.2 Кристаллическая структура, зеренное строение и электрофизические свойства высокочувствительных сегнетоактивных материалов на основе систем с n=3

Технические задачи, решаемые с помощью преобразователей различного типа, мотивируют исследователей на создание новых СПКМ [101, 190, 214, 389-391]. Основу подавляющего большинства СПКМ составляет бинарная система PZT [A23, 148]. С целью адаптации физических свойств к требуемым конкретным применениям керамику PZT обычно легируют небольшим количеством монооксидов [392]. В результате, такие материалы демонстрируют огромный потенциал для использования в различных областях пьезотехники. Но более предпочтительным, как было сказано в главе 1, при разработке новых СПКМ является

переход к многокомпонентным системам (МС) [А12, 148, 393, 394]. Это обусловлено тем, что с ростом числа компонентов растет мерность морфотропной области (области симметрийного ФП, вблизи которого макроотклики экстремальны), что увеличивает число и разнообразие ТР, обеспечивающих расширение ассортимента материалов, используемых в электронной технике. При этом расширяется «ассортимент» композиций с различными свойствами; повышается эффективность ТР за счет оптимизации этих характеристик и, наконец, улучшается их технологичность за счет вовлечения в процессы синтеза дополнительных точечных дефектов, образующихся при гетеровалентных замещениях, обеспечивающих интенсификацию диффузионных механизмов.

Среди СПКМ на базе МС привлекательна группа высокочувствительных (ВЧ) материалов, отличающихся повышенной чувствительностью к механическому напряжению, характеризуемой пьезоэлектрическими коэффициентами g_{33}=(30...40) мВ×м/Н; $|g_{31}|$= (10...20) мВ×м/Н. Материалы этой группы могут быть использованы при разработке акселерометров, ультразвуковых дефектоскопов, устройств неразрушающего контроля и др. Кроме того, их низкая механическая добротность (~200...400) способствует подавлению ложных колебаний в соответствующей аппаратуре [148].

Поскольку сведения о поведении ВЧ - материалов в широком интервале внешних воздействий весьма ограничены и противоречивы, целью данного фрагмента работы является установление закономерностей формирования макроотклико в (электрофизических свойств) в широком интервале температур ВЧ - сегнетоактивных материалов на основе системы ЦТС [А6, А21].

В качестве таковых рассмотрим представителей групп ВЧ СПКМ- ПКР3 (1), ПКР1 (2), ПКР37(3), основные параметры которых приведены в таблицах 1.3; 1.5. Кроме высоких значений g_{ij},(10…40) мв/мН материалам ПКР 1 и ПКР 37 свойственны повышенные значения коэффициентов электромеханической связи планарной моды колебаний, K_P= 0.60…0.68, что выше, чем у известных отечественного (ЦТС-19) и зарубежного (PZT-5A) аналогов. Кроме того, достаточно высокие температуры Кюри выбранных ВЧ- материалов ((550…620) К) позволяют их использовать и при повышенных температурах. При этом широкий разброс значений их диэлектрической проницаемости (350…1400) обеспечивает возможность применения таких композиций в широком частотном диапазоне, чего лишены вышеназванные материалы прототипы ($\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ PZT-5A= 1700, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ ЦТС = 1600). Такая вариативность ПКР3; ПКР1; ПКР37 позволяет рассматривать возможность изготовления устройств на основе комбинаторики этих ПКР.

Установлено, что относительная плотность керамик - более 98 %, что значительно выше допускаемой данной технологией полученные по ([284] ~95 %), и приближается к относительной

плотности горячепрессованных образцов, которые изготавливают приложением к заготовке из пресс- порошка высоких температур и давления. Указанное свидетельствует о достоверности и надежности получаемых в работе результатов.

На рисунке 5.27 приведены дифрактограммы материалов ПКР-3, ПКР-1, ПКР-37. Анализ рентгенографических данных синтезированных продуктов и готовых керамик позволил сделать вывод об их беспримерности и реализации ожидаемой перовскитовой структуры. Симметрия кристаллической решетки ТР (1) ромбоэдрическая (Рэ), так как его основой является ТР системы ЦТС из Рэ области фазовой диаграммы. Составы ТР (2) и (3) представляют собой смесь тетрагональной (Т) (следы ее линий показаны стрелками) и Рэ фаз.

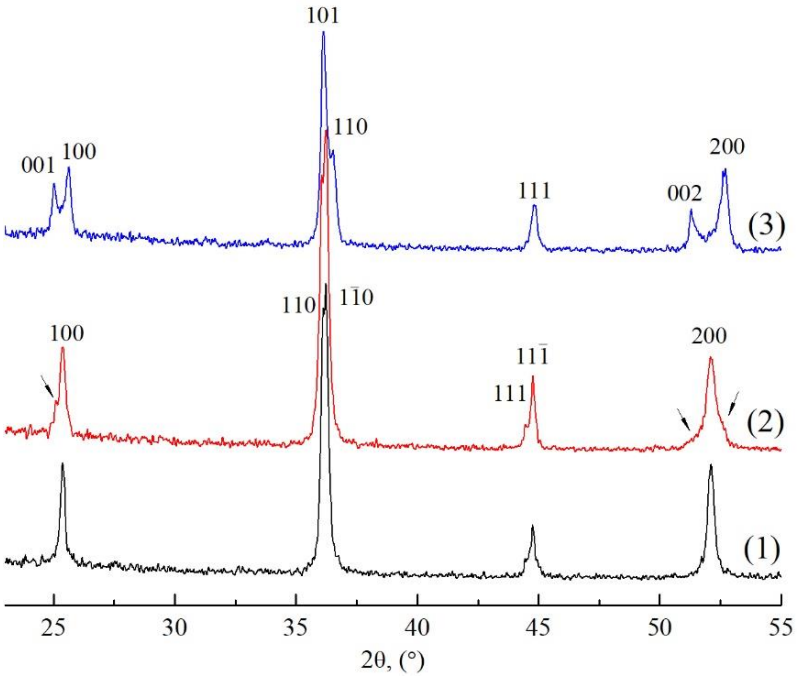


Рисунок 5.27 – Дифрактограммы материалов (1), (2), (3).

В таблице 5.5 приведены соотношения Т- и Рэ- фаз, параметры и объёмы ячейки. Переход от ТР (1) к ТР (2) и ТР (3) сопровождается уменьшением среднего размера зерен, $\overline{D}$, с 10 мкм в ТР (1) до 7.5 мкм в ТР (2) и 4.5 мкм в ТР (1); выпрямлением границ кристаллитов (в ТР (1) присутствуют зерна сфероидальной формы); появлением зерен необычной ромбоэдрической формы и областей с радиально- кольцевым формированием кристаллитов (обрамлены штрих-пунктирными и штриховыми линиями на рисунке 5.28).

Таблица 5.5 – Соотношение ромбоэдрической и тетрагональной фаз, параметры и объём ячейки

$T_{сп}$, К	Материал	Соотношение фаз Рэ/Т %	Параметры Т ячейки				Параметры Рэ ячейки		
			a, Å	c, Å	c/*a*	V, Å^3	*a*, Å	α, угл. град.	*V*, Å^3
1453	(1)	100/0	-	-	-	-	4.0716	88.78	67.499
1473	(2)	70/30	4.048	4.128	1.020	67.64	4,087	89.7	68.29
1513	(3)	12/88	4.042	4.144	1.025	67.70	-	-	-

На рисунке 5.28 с различным увеличением показаны характерные фрагменты микроструктур полученных керамик различного состава. Общим в зеренном ландшафте всех трех материалов является следующее.

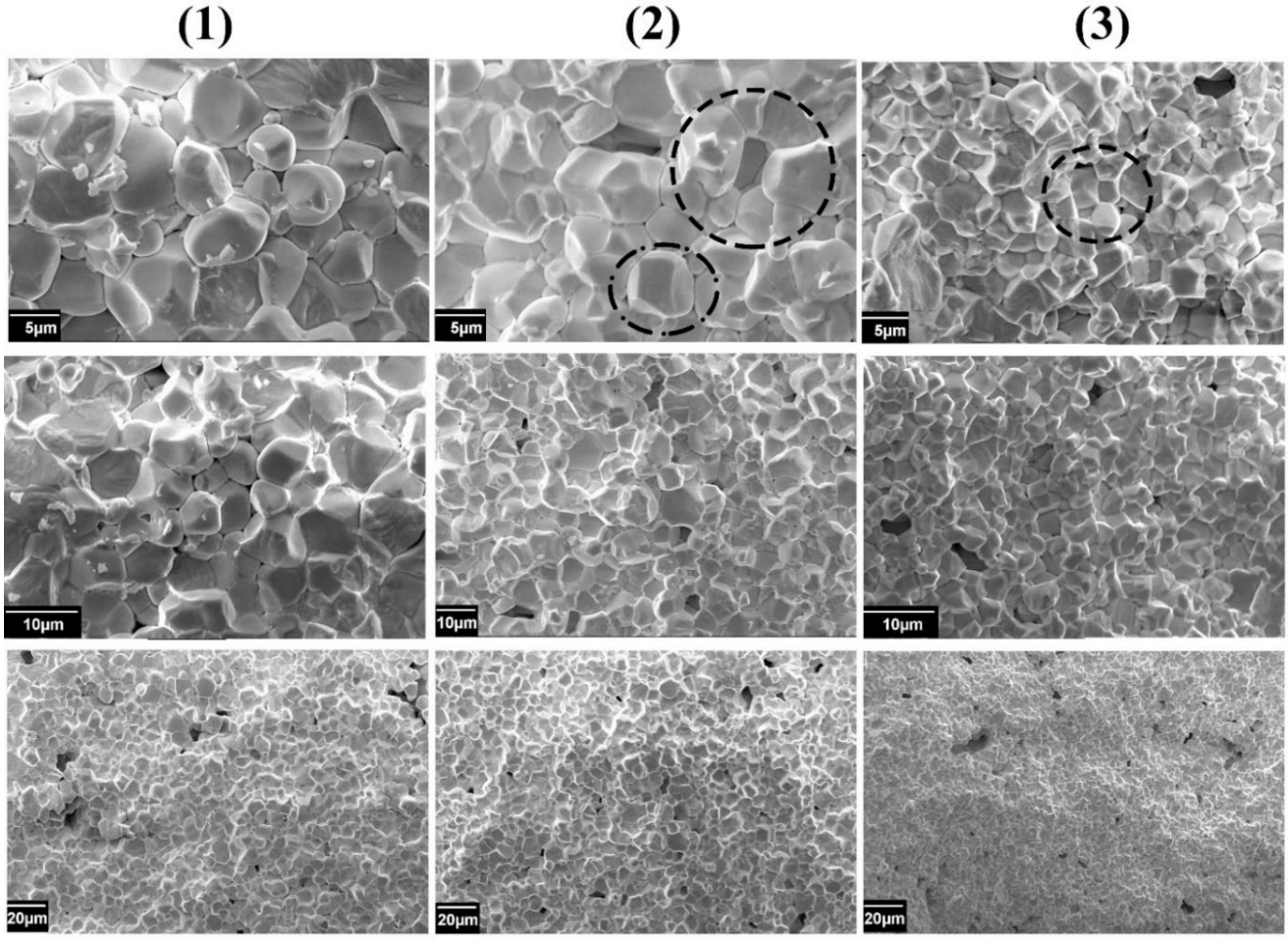


Рисунок 5.28 – Микроструктура керамик состава (1), (2), (3).

Микроструктуры образцов ТР (1)-ТР (3)- достаточно плотные, образованы хорошо сформировавшимися мозаично упакованными зернами, габитус которых представляет собой почти правильные геометрические фигуры с хорошо выраженными границами. В основном, микроструктуры однородные как по размеру, так и по морфологии кристаллитов, достаточно равномерно распределенных между собой в объеме образцов. Внутризеренная пористость и микротрещины отсутствуют, межзеренная- единичная.

На рисунке 5.29 показаны изменения среднего размера зерна, $\overline{D}$, $T_{\text{synt.1,2}}$ $T_{\text{sint.}}$, $\rho_{\text{отн.}}$ и σ при переходе ТР (1) → ТР (2) → ТР (3). Кроме указанного выше уменьшения $\overline{D}$, отмечается повышение $T_{\text{synt.1}}$, $T_{\text{synt.2}}$, $T_{\text{synt.}}$ в этом ряду. Наблюдаемые эффекты, несомненно, связаны с особенностями химического состава материалов и их кристаллической структуры. С этих позиций рассмотрим каждый из исследуемых ТР. Отличительной особенностью ТР (1) является присутствие в его составе оксида марганца. Ранее в НИИ физики термогравиметрически и

рентгенографически [395], а в [396] – методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показано, что, независимо от вида используемых при синтезе ТР оксидов Mn, все они обеспечивают после термообработки в воздушной атмосфере, обычно используемой при производстве СПКМ, реальное присутствие в составах ТР катионов Mn (III) (преимущественно) + Mn (IV) + Mn(II). Это является следствием окислительно-восстановительных свойств оксидов Mn и специфики их поведения в присутствии оксидов других элементов [397-400]. В таблице 5.6 приведены кристаллохимические характеристики оксидов Mn различной валентности. Остановимся на тех их физико-химических свойствах, которые могут оказать то или иное влияние на процессы фазообразования при синтезе и кинетику уплотнения при рекристаллизационном спекании рассматриваемых сред.

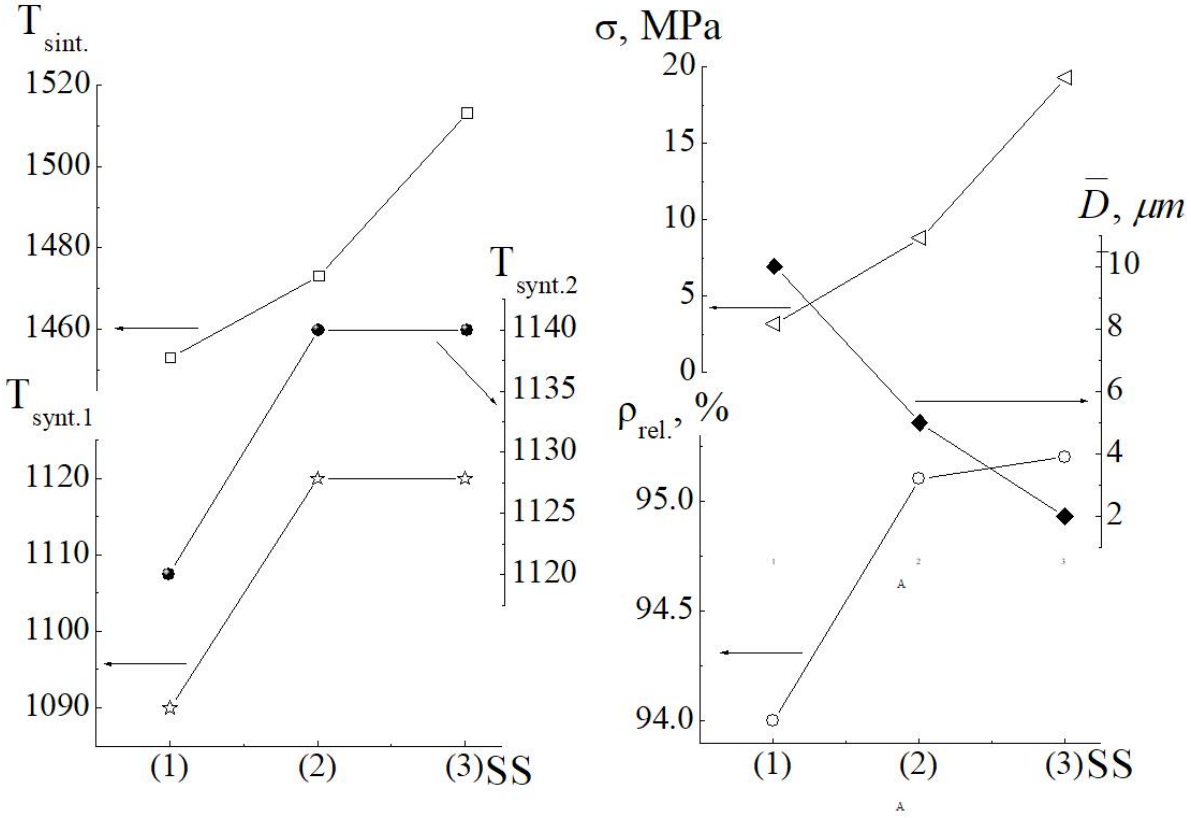


Рисунок 5.29 – Изменения $T_{synt.1}$, $T_{synt.2}$, $T_{synt..}$, $\rho_{отн.}$, $\bar{D}$ и σ при переходе ТР (1) → ТР (2) → ТР (3).

В таблицах 5.6; 5.7 приведены характеристики марганцевых оксидов. Особый интерес вызывают сведения, касающиеся превращений, приводящих к изменению степени окисления Mn при нагревании на воздухе (окислительно- восстановительные процессы) и к изменению характера кристаллической структуры (полиморфизм) (таблица 5.7). Их наличие и, более того, обилие свидетельствует о возможной активизации всех процессов, происходящих при синтезе и спекании Mn- содержащих сред, из-за проявления эффекта Хедвалла, а, следуя уравнению Фика

[401], (с учетом очень малого размера радиуса марганца), можно полагать, что это приведет к большей массоемкости вещества в реакционной смеси, что также будет способствовать ускорению массопереноса. Снижению $T_{синт.1,2}$, $T_{спек.}$ и укрупнению зерен в ТР (1) способствует и образование жидких фаз, ЖФ, эвтектического происхождения за счет низких температур плавления оксидов Mn (III) и Mn (IV) (таблица 5.7), еще более снижающихся в многокомпонентных смесях.

Таблица 5.6 – Кристаллохимические характеристики оксидов Mn различной валентности.

Степень окисления (валентность) Mn	Электронная конфигурация	Координационное число (к.ч.) в оксидах	Эффективные ионные радиусы r(Å) [31]	Длины ненапряженных расстояний B-O	Электроотрицательность (ЭО) [32]
II	$(d^5)S^2$	4 6	0.86 (0.63) 0.91 (0.67)	2.22	170
III	$(d^4)S^2$	6	0.70 (0.58)	2.03	260
IV	$(d^3)d^2S^2$	4 6	0.50 (0.49) 0.53 (0.52)	1.90	310

Таблица 5.7 – Характеристики оксидов Mn.

Степень окисления (валентность) Mn	Область гомогенности	Превращения, приводящие к изменению степени окисления Mn при нагревании на воздухе (окислительно-восстановительные процессы)	Превращения, приводящие к изменению кристаллической структуры (полиморфизм)	$T_{плав.}$, К
Оксид марганца (II) MnO	$MnO_{0.9}$ – $MnO_{1.5}$	$MnO \xrightarrow{(470…620)К}$ $\alpha Mn_2O_3 \xrightarrow{(1210…1300)К} \beta Mn_3O_4$		1920 в вакууме
Оксид марганца (III) Mn_2O_3	$MnO_{1.5}$ – $MnO_{1.6}$	$\beta Mn_2O_3 \xrightarrow{(1210…1300)К} \beta Mn_3O_4$	$\alpha Mn_2O_3 \xrightarrow{690К} \beta Mn_2O_3$	1350 разложение
Mn_3O_4= $MnO•Mn_2O_3$		устойчив	$\alpha Mn_3O_4 \xrightarrow{(1210…1300)К}$ $\beta Mn_3O_4 \xrightarrow{1440К} \gamma Mn_3O_4$	~1860
Диоксид марганца (IV) MnO_2		$\beta MnO_2 \xrightarrow{(813…890)К} \beta Mn_2O_3$ $\xrightarrow{(1210…1300)К} \beta Mn_3O_4$	$\gamma MnO_2 \xrightarrow{>600К} \beta MnO_2$	850 разложение

Нами ЖФ регистрировались термогравиметрически (эндоэффект на кривой ДТА) и с помощью микроструктурного анализа (сфероидальные зерна, аморфизированные прослойки, обрамляющие группы зерен). При этом существенно увеличивается площадь поверхности соприкосновения между реагентами и скорость диффузии, что способствует процессам массопереноса. Одной из причин повышения эффективности указанных процессов является снижение энергии активации реакций образования ТР и усиления роли поверхностной диффузии в результате адсорбции газов и, как следствие, активации поверхности частиц. ЖФ, скорее всего,

образуется и в ТР (2), (3). Это может быть связано с ее формированием в системе $PbO\text{-}WO_3$ [402] дополнительно, как и в ТР (1), а также с ее присутствием в системе $PbO\text{-}TiO_2$ [101], но в меньших количествах. В связи с этим и отсутствием других эффектов, характерных для Mn- содержащих композиций, $\overline{D}$ в ТР (2), (3) уменьшается по сравнению с $\overline{D}$ в ТР (1).

Наблюдаемое радиально- кольцевое формирование зерен (рисунок 5.28, штриховые линии), когда крупные поры обрамляются слоем (или слоями) плотноупакованных, бездефектных крупных кристаллитов, имеющих форму, близкую к идеоморфной, а вдали растут мелкие, рыхлоупакованные, менее совершенные кристаллиты, мы видели и в [А18]. Причина их возникновения- в особой роли крупных пор, представляющих собой стоки различных дефектов структуры (вакансий, дислокаций), благоприятствующих росту в окрестности себя бездефектных кристаллитов. Формирование ромбообразных зерен (штрихпунктирные линии) впервые наблюдаемое в [403], авторы связывали с процессами первоначального плавления зерен и их слияния с образованием ромбообразных фигур. Это вполне допустимо и в нашем случае.

Рисунки 5.30- 5.32 иллюстрируют “поведение” относительной диэлектрической проницаемости, представленной $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и величиной $(\varepsilon'/\varepsilon_0)^{-1}$, от температуры в широком интервале частот. Ход исследуемых диэлектрических характеристик свидетельствует об их экстремальных изменениях с формированием максимумов/ минимумов при $T=T_C$.

При этом последние при увеличении f снижаются, размываются, но сохраняют свою температурную локацию, то есть не перемещаются в область высоких температур, как это характерно для сегнетоэлектриков – релаксоров, или в сторону низких температур, как это свойственно СПКМ с высокой электропроводностью. Такое поведение диэлектрической проницаемости свидетельствует о том, что ТР могут быть отнесены к группе сегнетоэлектриков (СЭ) с размытым фазовым переходом (РФП).

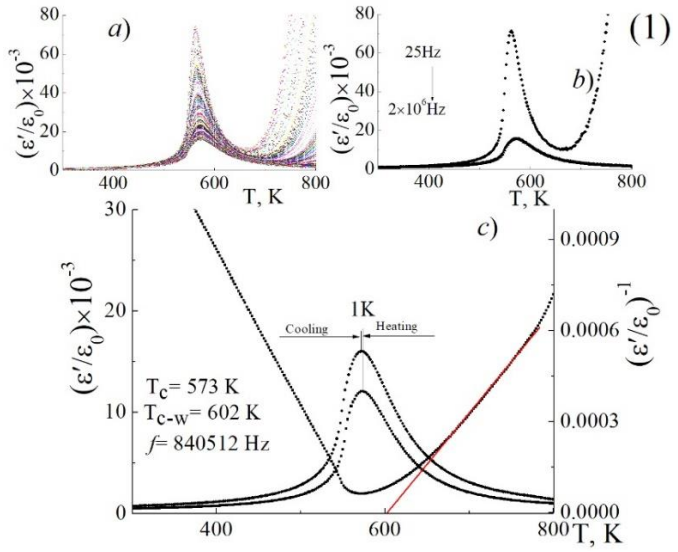


Рисунок 5.30 – Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0|_f$ (*а*); $\varepsilon'/\varepsilon_0$ (f=25, 2•10^6 Гц) (*б*); $\varepsilon'/\varepsilon_0$ (в режиме нагрев/ охлаждение), $(\varepsilon'/\varepsilon_0)^{-1}$ (f=840512 Гц) (Т) (*в*) керамики (1), в интервале температур Т=(300...800) К.

Во всех изученных составах (рисунки 5.30- 5.32б) наблюдается слабая дисперсия $\varepsilon'/\varepsilon_0$ до ФП в ПЭ фазу. В момент ФП в ПЭ фазу дисперсия $\varepsilon'/\varepsilon_0$ становится сильной и ослабевает в ПЭ области до некоторых температур ~700 К, после чего становится существенной при низких частотах. Глубина дисперсии в момент ФП составляет для (1)- $\Delta\varepsilon/\varepsilon\approx$ 79 %, для (2) - $\Delta\varepsilon/\varepsilon\approx$ 54 %, для (3) - $\Delta\varepsilon/\varepsilon\approx$ 41 %. Отмечается рост $\varepsilon'/\varepsilon_0$ в ПЭ области при температурах из интервала (700...900) К, постепенно повышающихся по мере увеличения f, и только при $f\approx$ 30 кГц и 2 МГц этого роста нет. Выявлено (рисунки 5.30- 5.32*в*), что исследованные объекты в ПЭ фазе подчиняются эмпирическому закону Кюри-Вейсса, $(\varepsilon'/\varepsilon_0)^{-1}=C/(T-T_c)$ с C = $2.94\cdot10^5$ К, $T_{K\text{-}B}$=602 К (1); (2) C = $1.93\cdot10^5$ К, $T_{K\text{-}B}$= 672 К; (3) C = $2.83\cdot10^5$ К, $T_{K\text{-}B}$ = 662 К, где C- константа Кюри-Вейсса, T_c - температура Кюри-Вейсса.

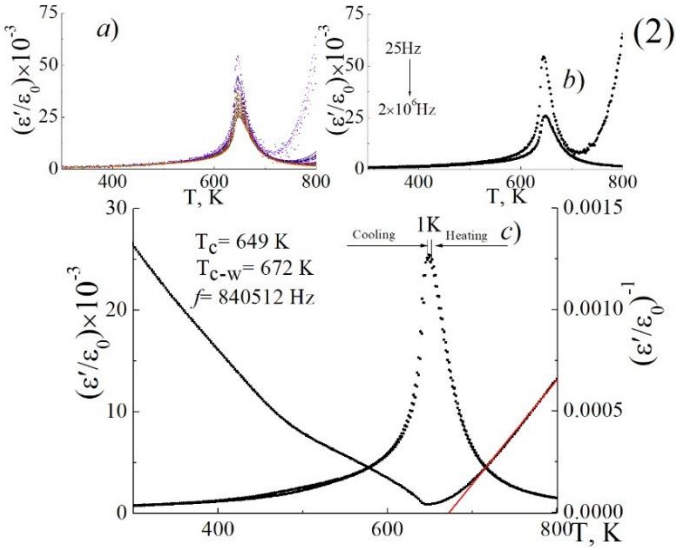


Рисунок 5.31 – Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0|_f$ (*а*); $\varepsilon'/\varepsilon_0$ (f=25, $2\cdot10^6$ Гц) (*б*); $\varepsilon'/\varepsilon_0$ (в режиме нагрев/ охлаждение), $(\varepsilon'/\varepsilon_0)^{-1}$ (f=840512 Гц) (Т) (*в*) керамики (2), в интервале температур Т=(300...800) К.

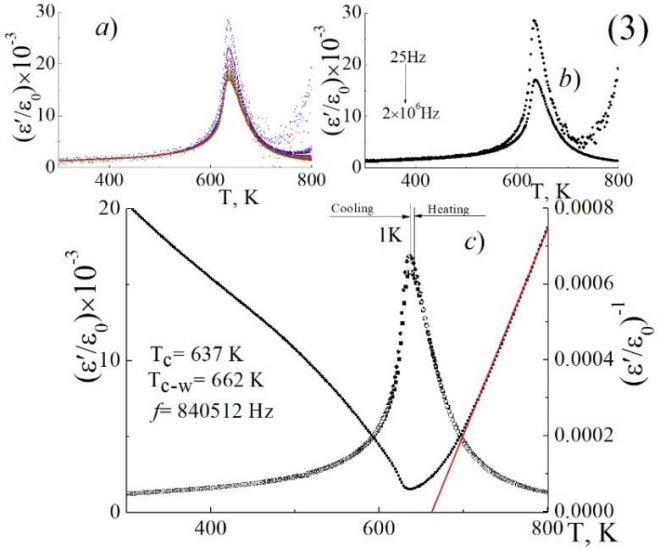


Рисунок 5.32 – Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0|_f$ (*а*); $\varepsilon'/\varepsilon_0$ (f=25, $2\cdot10^6$ Гц) (*б*); $\varepsilon'/\varepsilon_0$ (в режиме нагрев/ охлаждение), $(\varepsilon'/\varepsilon_0)^{-1}$ (f=840512 Гц) (Т) (*в*) керамики (3), в интервале температур Т=(300...800) К.

Показано, что диэлектрический гистерезис в СЭ области в ТР (1), (2) составляет ~1 К. В (3) установлено возрастание последнего до ~5 К. Выявленные дисперсионные явления вблизи структурных неустойчивостей (превращений) мотивированы развивающейся дефектной

ситуацией в СПКМ из-за ПЭ- СЭ переходов, имеющих место в этих СПКМ в окрестности МО. Рост $\varepsilon'/\varepsilon_0$ в интервале (700...800) К так же, как и в системе ЦТС, обусловлен ростом проводимости, связанной с изменением валентного состояния Nb и Ti, образованием, в связи с этим, кислородных вакансий, «успевающих» внести свой вклад в диэлектрическую проницаемость на низких частотах. На рисунках 5.33- 5.35 представлены температурные зависимости электрофизических, упругих и теплофизических характеристик материалов (1), (2), (3).

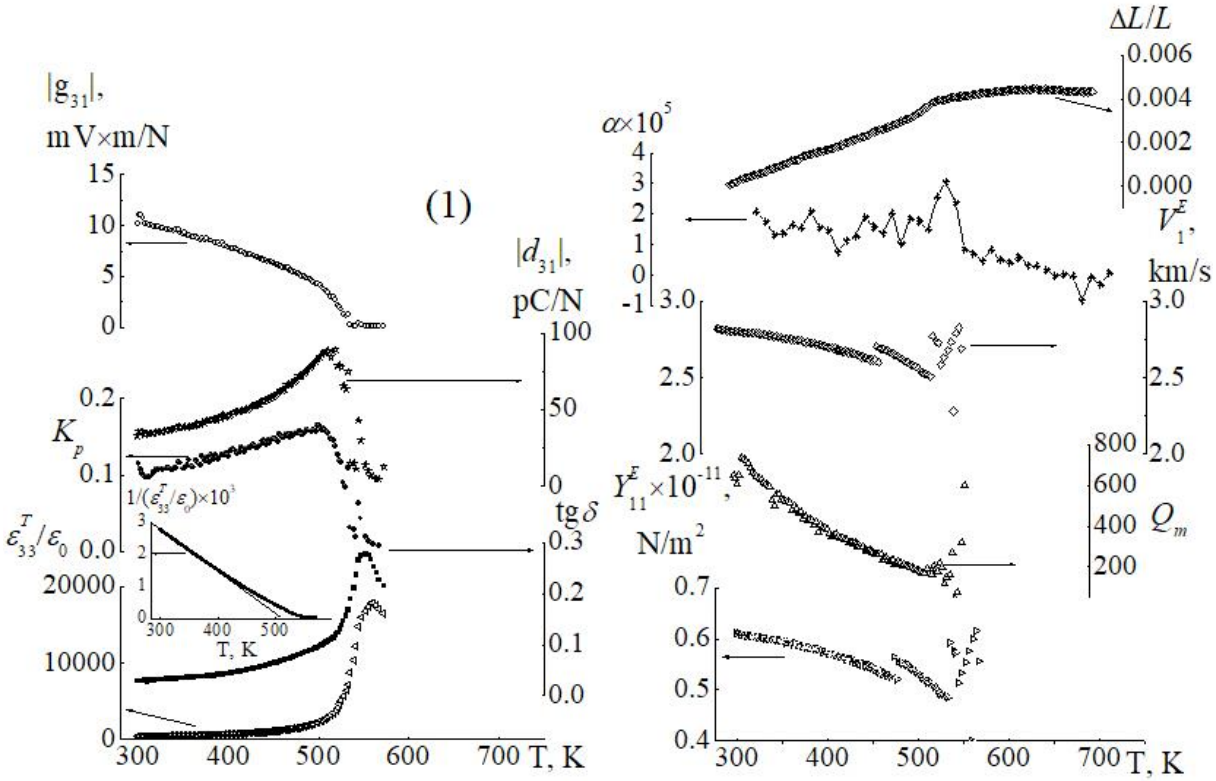


Рисунок 5.33 - Зависимости от температуры электрофизических, упругих и теплофизических характеристик материала (1).

В ТР (1) выделяются три участка, характеризующиеся различной скоростью изменения анализируемых характеристик: (300…450) К, (450…520) К и (520…560) К. Первый характеризуется линейным изменением параметров, второму свойственно увеличение скорости изменения исследуемых характеристик, для третьего характерно аномально резкое изменение параметров по мере приближения к точке Кюри.

ТР (2), как и ТР (1), также характеризуются тремя участками изменения исследуемых характеристик. Необходимо отметить, что на участках от 300 К до 450 К и от 450 К до ~510 К диэлектрические свойства слабо реагируют на возрастание температуры. Изменение указанных свойств заметно лишь на зависимости $1/(\varepsilon_{33}{}^T/\varepsilon_0)$(T) (см. вставку на рисунке 5.34), в то время как на зависимостях от температуры пьезоэлектрических и теплофизических характеристик данная аномалия проявляется достаточно четко.

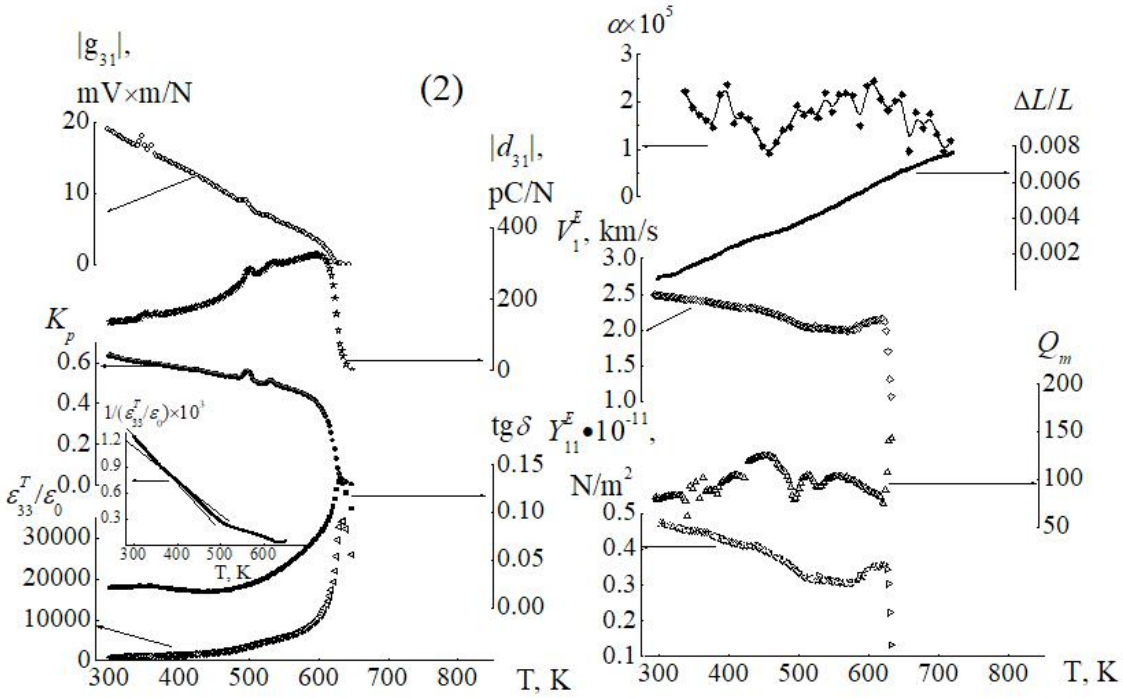


Рисунок 5.34 – Зависимости от температуры электрофизических, упругих и теплофизических характеристик материала (2).

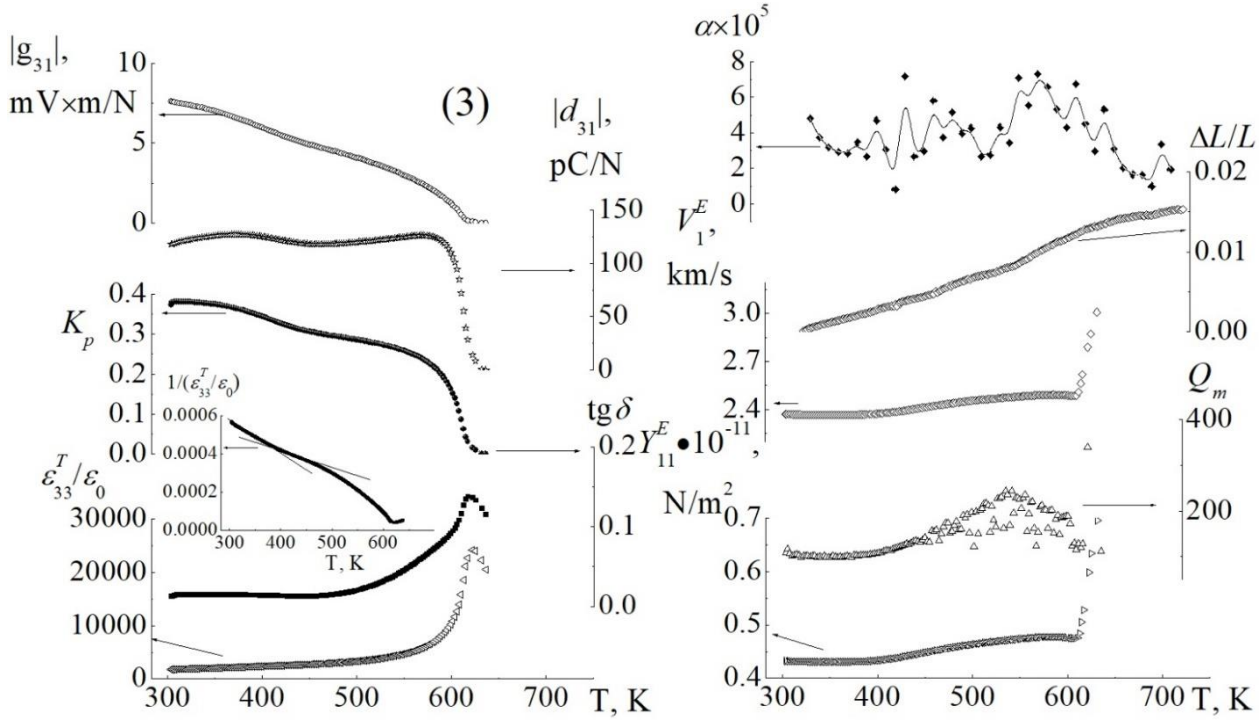


Рисунок 5.35 – Зависимости от температуры электрофизических, упругих и теплофизических характеристик материала (3).

При этом в точке начала роста $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, аналогично ситуации, наблюдаемой в ТР (1), пьезоэлектрические, упругие и теплофизические характеристики испытывают резкий скачок.

Исследования ТР (3) показало, что диэлектрические характеристики на начальном участке (300…450) К ведут себя аналогично наблюдаемому в ТР (2) (см. вставку на рисунке 5.35). Дальнейший рост температуры, в отличие от ТР (1) и ТР (2), приводит к линейному изменению пьезоэлектрических характеристик. Поведение пьезоэлектрических и упругих характеристик после температуры начала роста $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ в окрестности ФП аналогично описанному ранее. Наблюдаемая инварность изменения характеристик на первом участке (300…450) К ТР (1) свидетельствует о том, что здесь температура не оказывает влияния на степень поляризованности образцов. Наличие экстремумов на температурных зависимостях пьезоэлектрических и упругих характеристик ТР (2) и ТР (3) в указанном диапазоне свидетельствует о наличии неких структурных неустойчивостей. Последнее, вероятно, обусловлено тем, что при комнатной температуре данные ТР представляют собой смесь тетрагональной и ромбоэдрической фаз, а повышение температуры, вероятно, ведет к перестройке структуры и формированию нового фазового состояния. Скачкообразное изменение характеристик в окрестности ФП, скорее всего, связано с процессами деполяризации объектов за счет перехода в неполярную кубическую фазу.

Исследование теплофизических свойств показало, что характер поведения ($\Delta L/L$, α)(T) коррелирует с зависимостями электрофизических свойств от температуры. Возникающие аномалии в различных диапазонах температур, вероятно, обусловлены формированием неких структурных неустойчивостей. Однако, для подтверждения высказанного предположения требуется проведение дополнительных исследований.

В ТР (1) (рисунок 5.36) установлено, что при комнатной температуре классические насыщенные СЭ *P*–*E* петли получить не удалось. Указанное обусловлено достаточно жесткой доменной структурой исследуемого объекта, которая препятствует процессам переполяризации.

Незначительное повышение температуры (примерно ~ на 30К) снижает существующее зажатие доменной структуры в ТР, что приводит к расширению петли по оси ординат и формированию насыщенной петли. Дальнейший рост температуры приводит только к росту значений P_s, P_r и снижению E_c. Необходимо отметить наличие гистерезиса указанных параметров в условиях нагрева и охлаждения образцов. Последнее, вероятно, обусловлено зажатием при охлаждении сформированной в ходе нагрева доменной структуры, и, как следствие, невозможностью вернуться в исходное состояние.

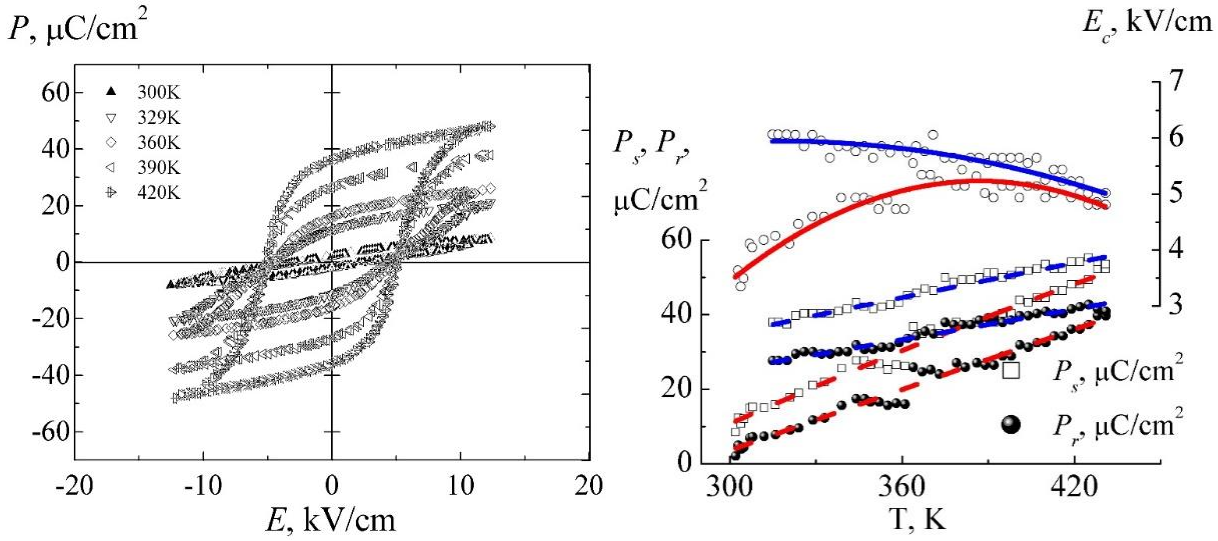


Рисунок 5.36 – Зависимости от температуры петель диэлектрического гистерезиса и поляризационных характеристик материала (1)

Для ТР (2) (рисунок 5.37) и (3) (рисунок 5.38) характерно формирование классических *P*–*E* петель во всем исследованном температурном диапазоне.

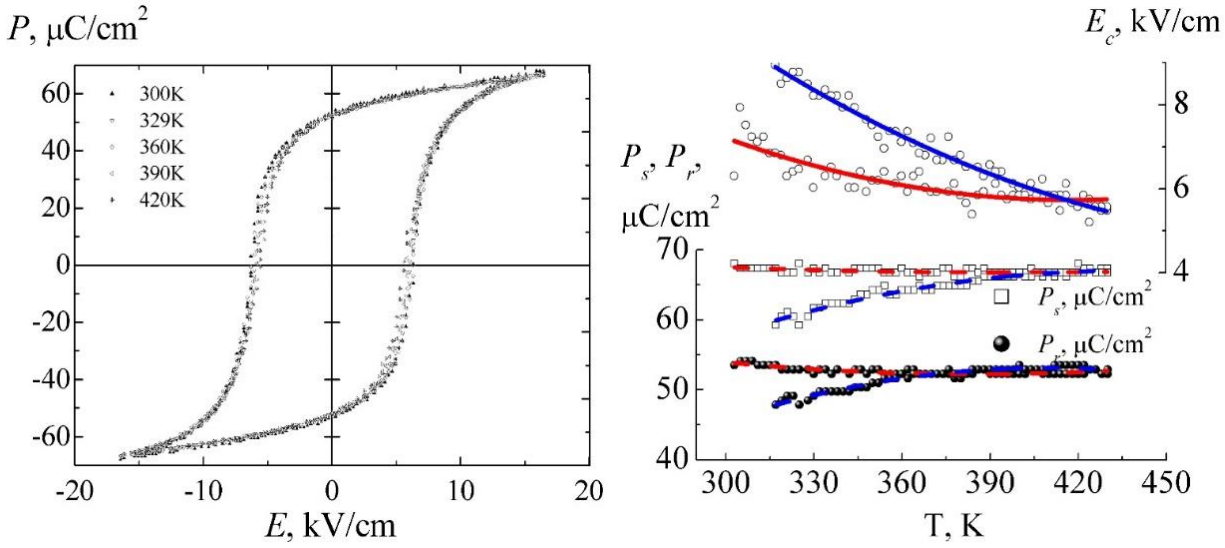


Рисунок 5.37 – Зависимости от температуры петель диэлектрического гистерезиса и поляризационных характеристик материала (2).

Рост температуры приводит к незначительному снижению P_s, P_r и E_c. Гистерезис в указанных ТР наблюдается при T<360 К. Наблюдаемое, вероятно, обусловлено более “мягкой” гетерофазной структурой данных ТР, что облегчает переориентацию доменов.

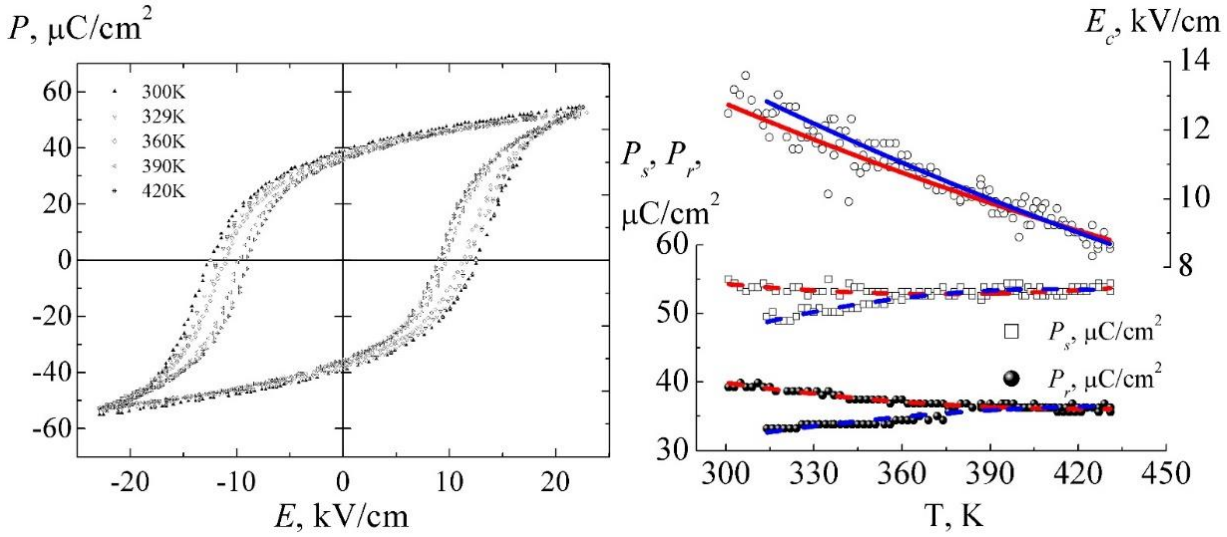


Рисунок 5.38 – Зависимости от температуры петель диэлектрического гистерезиса и поляризационных характеристик материала (3)

Таким образом, полученные в главе 5 и приложении А результаты могут быть представлены в виде ***седьмого*** **научного положения, выносимого на защиту: выявленные закономерности изменения физических свойств *n*-компонентных твердых растворов при изменении их состава, а также созданные физические основы технологии их приготовления позволили разработать и приготовить новые функциональные сегнетопьезокерамические материалы, в том числе, экологически чистые с целевыми параметрами для:**

- **высокотемпературных пьезоэлектрических датчиков объектов, испытывающих внешние экстремальные тепловые воздействия, на основе твердых растворов систем с *n* = 2;**
- **высокочувствительных приемников ультразвуковых колебаний и сенсоров на основе твердых растворов систем с *n* = 3;**
- **высоковольтных актюаторов и приборов точного позиционирования объектов на основе твердых растворов систем с *n* =4.**

Заключение

На основе проведенных исследований фазовых диаграмм состояния и макроотклико сегнетоактивных твердых растворов n-компонентных (n= 2…6) систем на основе цирконата - титаната свинца и бессвинцовых композиций получены нижеследующие результаты и выводы:

1. Разработаны оптимальные условия приготовления и получены (преимущественно впервые) практически беспримесные образцы объектов исследования в различных твердотельных состояниях (керамики, дисперсно- кристаллические порошки).

2. Для **$PbTiO_3$**, модифицированного Sr и Ba по формуле $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})TiO_3$,:

– определены оптимальные концентрации Sr и Ba, при которых достигаются максимальные значения анизотропии коэффициентов электромеханической связи;

– выделены три концентрационные области с резко отличающимся характером проявления дисперсионных явлений;

– установлена стабилизация его структуры с постепенным снижением температуры фазового перехода при обогащении композиций модификаторами;

– показано, что термодинамическая предыстория оказывает существенное влияние на физические свойства ТР.

3. В **ТР системы ЦТС** с различной твердотельной архитектурой (керамика, монокристаллы), наблюдаются явления, связанные с аномалиями зависимостей от температуры теплофизических характеристик, обусловленные структурными фазовыми переходами.

4. В **ТР тройной системы $(1-x-y)NaNbO_3 – xKNbO_3 – y/2CdNb_2O_6$**:

– рентгеноструктурная идентификация образующихся фаз позволила установить, что область беспримесных ТР простирается до $x = 0.70$ при $y = 0.05$, а с увеличением содержания $CdNb_2O_6$ до 25 мол.% сужается вплоть до $x \leq 0.10$. Выход за пределы указанных концентраций приводит к формированию гетерогенной области;

– анализ эволюции диэлектрических спектров позволил выделить три группы ТР: классические сегнетоэлектрики (y=0.05…0.10), сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом (y=0.30), сегнетоэлектрики- релаксоры (СЭР) (y=0.15…0.25).

5. В **ТР состава $Na_{0.90}K_{0.05}Cd_{0.05}NbO_3$, модифицированном РЗЭ**:

– установлены вхождение крупноразмерных РЗЭ (La, Pr) в кристаллическую решетку исходного ТР и неполная растворимость среднеразмерных РЗЭ (Tb, Dy и Ho) с образованием примесного соединения $LnNbO_4$ типа моноклинного фергусонита. При этом введение крупноразмерных РЗЭ привело к сдвигу температур переходов Р-Т и Т-К в низкотемпературную область, а гетеровалентное замещение среднеразмерными катионами способствовало образованию квазиплатообразного участка, обусловленного близостью Р→Т и Т→К переходов, присутствующих в базовых соединениях;

– в исходном керамическом ТР наблюдается очень слабая интенсивность люминесценции от электронно-дырочной пары Nb^{4+}-O- в «зелёной» области спектра с максимумом при ~ 500 нм. При этом, в ТР с Ho и Tb, за счёт рассеяния энергии на колебаниях кристаллической решетки и влияния катионов РЗЭ на процессы переноса заряда между различными NbO-группами, наблюдается слабоинтенсивное свечение матрицы керамики по сравнению с интенсивностью люминесценции матрицы в образцах исходного состава, модифицированных La, Dy. Следовательно, модифицирование Tb и Ho не приводит к усилению люминесценции керамики исходного ТР в видимой области спектра, в отличие от модифицирования Dy^{3+}, где интенсивность свечения в этой области спектра увеличивается в 5 раз. Повышение симметрии ТР с La, Pr приводит к более эффективной излучательной рекомбинации между Nb-O в ТР. Это, по-видимому, обусловлено эффективным трансфером энергии между матрицей и РЗЭ, что, в частности, приводит к очень интенсивной люминесценции за счет излучательного $^1D_2$-$^3H_4$ перехода иона Pr^{3+} в керамике $[(Na_{0.90}K_{0.05}Cd_{0.05})_{0.95}Pr^{3+}{}_{0.05}]NbO_3$ вблизи ~ 610 нм.

6. В **ТР тройной системы $(1-x)Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$- $x/2CdNb_2O_6$ (x=0.025…0.10, Δx=0.025)**:

– образцы с x=0.025 имеют структуру типа перовскита с тетрагональной (Т) элементарной ячейкой. При x>0.025 ТР являются неоднородными и состоят из серии Т- фаз с близкими параметрами ячейки;

– зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ имеют λ- образный вид с четкими максимумами, не размывающимися и не меняющими своего положения при увеличении частоты переменного электрического поля (f), а в параэлектрической фазе подчиняются эмпирическому закону Кюри-Вейсса. Это свидетельствует о том, что все исследованные ТР являются классическими сегнетоэлектриками;

– анализ термоиндуцированного старения позволил установить, что в ТР с x = 0.025 диэлектрические параметры сохраняют стабильность вплоть до 30 циклов. При увеличении содержания $CdNb_2O_6$ ТР характеризуются уменьшением T_K в течение первых 10…15 циклов с её последующей стабилизацией, а параметр размытия $\varepsilon'/\varepsilon_0$ в момент фазового перехода испытывает аномалии в виде резких скачков с формированием локальных экстремумов. Наименьший разброс параметров характерен для ТР с x = 0.10, что, вероятно, обусловлено присутствием жидкой фазы, обеспечивающей стабилизирующий эффект.

7. В **4-х- компонентных системах на основе НЩМ и ЦТС**:

– **$(1-x)(Na_{0.875}Li_{0.125})NbO_3 - xPZT$**

• установлено, что в интервале $0.0 \le x \le 1.0$ образуется непрерывный ряд ТР, кристаллизующихся в Р-, Рэ- и Т- фазах. В интервале $0.25 < x < 0.70$ тип симметрии ТР четко не выявлен из-за малой величины деформации ячейки. Высказано предположение о том, что в этом случае образуется серия Р-фаз с близкими структурными параметрами, эта область определена как Пск;

– **$(1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$xPZT$**:

• установлено, что после двукратного синтеза окончательного формирования фазового состава и структуры ТР не происходит. Формирование структуры стехиометрических ТР продолжается и

при спекании, а повышение $T_{спек.}$ изменяет их фазовый состав, параметры ячейки и не всегда приводит к увеличению плотности;

• построенная фазовая диаграмма системы характеризуется существованием двух морфотропных областей с Р+Пск ($0.0<x<0.25$) и Пск+Т ($0.55<x<0.75$) фазами и трех однофазных полей: Р, Пск, Т. На основе исследования кристаллической структуры в широком температурном диапазоне построена панорамная фазовая *x-T* диаграмма системы. Установлено, что в ТР дальний порядок не реализуется, а имеет место сегрегация атомов. С ростом температуры сегрегация атомов преобразуется в кластерную структуру, которая модулируется волной плотности дефектов;

• на основе исследования реверсивной нелинейности ТР выявлено формирование асимметричных петель диэлектрической проницаемости, сохраняющих свой вид при увеличении *N* (количества циклов изменения постоянного электрического поля). Обнаруженные аномалии при $x \geq 0.8$ и $E \approx 1.5 \cdot 10^4$ В/см связаны со структурным сегнетоэлектрическим Т→Т+Р ФП, индуцированным электрическим полем;

– **PZT- PZN- PMN (с Ba, Sr) состава** $\mathbf{(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})\ [Ti_xZr_y\{(Nb_{2/3}Zn_{1/3})\ (Nb_{2/3}Mg_{1/3})\}_{1-x-y}]O_3}$:

• определено, что увеличение концентрации замещающего свинец стронция приводит к усложнению х ($PbTiO_3$)- диаграммы состояния системы за счет образования новой фазы (предположительно $SrPb_xTi_{1-x}O_3$) и формирования сначала (α_1=0.10) одной МО (Т+Пск) и, далее, двух МО (α_1=0.12) по схеме Т (α_1=0.02)→Т-› Т+Пск-›Т (α_1=0.10) → Т+Пск-›Т-› Т+Пск (α_1=0.12). При этом изменяется характер проявления сегнетоэлектрических свойств: классические сегнетоэлектрики трансформируются в сегнетоэлектрики- релаксоры;

• стремительный рост $\varepsilon/\varepsilon_0$ при высоких температурах в параэлектрической области связан с вкладом в эту характеристику сквозной электропроводности, появление которой обусловлено возникновением вакансий из-за окислительно- восстановительных процессов в керамиках за счет присутствия в их составах ионов переменной валентности (Ti, Nb). Дополнительный вклад в проводимость может давать вторая фаза – метаплюмбат- титанат стронция, поскольку $SrPbO_3$ является полупроводником *n*-типа;

8. Результаты микрофлуоресцентного исследования **3-х- и 4-х- компонентных систем** свидетельствуют о том, что для всех образцов разброс величин концентраций является статистически незначимым, то есть имеет место достаточно высокая степень гомогенности химического состава.

9. **ТР пяти- и шестикомпонентных систем** характеризуются многоволновой модуляцией, при этом суммарные и разностные сателлитные пики с волновыми векторами, равными сумме и разности волновых векторов q_1 и q_2, не обнаружены. Это означает, что ТР состоят из чередующихся областей с различными векторами модуляции, вероятно, отличающихся химическим составом и типом реальной структуры. Концентрационная неоднородность указанных ТР подтверждается и микроструктурно развитием в шестикомпонентной системе

бимодальности зеренного строения и микрофлуоресцентным анализом, выявившем гетерогенность химических композиций, и исследованиями доменной структуры ТР, в результате которых установлено её блочное строение в 6-ти- компонентной системе ТР.

10. В композициях, изученных в данной работе, базирующихся на ТР **с принципиально различающимися свойствами**, наиболее эффективными являются 3-х- 4-х- компонентные системы, в отличие от ТР, основанных на ЦТС- системе с дополнительными родственными Pb-содержащими перовскитовыми компонентами, в которых оптимальными параметрами обладают ТР 5-ти- компонентных систем. Такой эффект связан с разупорядочением структуры ТР при введении в решетку инородных ионов, то есть с развитием кристаллохимического беспорядка и, как следствие, неоднородности ТР на всех масштабах их иерархического строения и ухудшения электрофизических свойств.

11. Методика определения экстремальных значений T_{Kmin} и $x_{\min}$ может быть использована при разработке n-компонентных систем сегнетоэлектрических ТР для предварительной оценки характера поведения T_K в них, в частности, в наиболее интересных, с точки зрения практического использования, частях фазовых диаграмм – морфотропных областях.

12. Показана возможность приготовления ряда исследованных материалов в других, отличных от керамического, твердотельных состояниях. Так, ВЧ- катодным распылением в атмосфере кислорода получены однофазные поликристаллические текстурированные тонкие пленки материала ПКР-13, базирующегося на многоэлементной композиции, в которых при анализе вольт-фарадных характеристик ярко проявились эффекты переключения поляризации. Показано, что варьированием технологических регламентов возможно изменять деформацию в плёнках, степень их структурированности и, как следствие, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства.

13. Разработаны программы для ЭВМ и базы данных, позволяющие автоматизировать и ускорять процесс исследования электрофизических характеристик материалов в различных твердотельных состояниях и обеспечивать надежное хранение информации.

14. Разработаны способы получения функциональных материалов, включающие, в том числе, технологические регламенты, последовательности операций на каждой стадии технологического процесса, адаптированные к конкретным базовым композициям и обеспечивающие оптимальность их целевых свойств.

Список литературы

1. Сахненко, В.П. Энергетическая кристаллохимия твердых растворов соединений кислородно-октаэдрического типа и моделирование пьезокерамических материалов. Серия: Фундаментальное материаловедение / В.П. Сахненко, Н.В. Дергунова, Л.А. Резниченко // Ростов-на-Дону. Изд-во Ростовского государственного педагогического университета. - 1999. - 321 с.

2. Фесенко, Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество / Е.Г. Фесенко // М.: Атомиздат. - 1972. - 248 с.

3. Фесенко, Е.Г. Новые пьезокерамические материалы / Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская // Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ. - 1983. - 160 с.

4. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна сегнетопьезоэлектрических материалов / А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, В.П. Сахненко, А.Н. Клевцов, С.И. Дудкина, Л.А. Шилкина, Н.В. Дергунова, А.Н. Рыбянец // Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ. - 2001. - Т. 1. - 408 с. - 2002. - Т. 2. - 365 с.

5. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Оптимизация поиска / А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, С.И. Дудкина // Ростов-н/Д: Изд-во "Пайк". - 1994. - 96 с. ISBN 5-86865-068-9.

6. Послание Федеральному собранию Президента Российской Федерации, 04 декабря 2014 года. http://kremlin.ru/events/president/transcripts/messages/47173.

7. Постановление Правительства Российской Федерации от 18 апреля 2016 № 317 «О реализации Национальной технологической инициативы».

8. Стратегия научно-технологического развития РФ. Утв. Указом президента РФ 01.12.2016 г. № 642.

9. Стенограмма заседания президиума Совета по модернизации экономики и инновационному развитию России. http://government.ru/news/18433/.

10. Решение о разработке и реализации Национальной технологической инициативы. http://government.ru/orders/selection/401/18547/.

11. Указ Президента Российской Федерации "О стратегии научно – технологического развития Российской Федерации" от 01 декабря 2016 г. № 642.

12. Послание Федеральному собранию Президента Российской Федерации, 01 марта 2018 года. http://kremlin.ru/events/president/transcripts/messages/53379.

13. Богуш, М.В. Пьезоэлектрическое приборостроение Т. 3. Пьезоэлектрические датчики для экстремальных условий эксплуатации / М.В. Богуш // Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ. - 2006. - 346 с.

14. Vanadium clusters formation in geometrically frustrated spinel oxide ALV_2O_4 / M.V. Talanov, V.B. Shirokov, L.A. Avakyan, V.M. Talanov and K.S. Borlakov // Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials. - 2018.- V. 74. - P. 337-353. doi: 10.1107/s2052520618007242.

15. Structure, dielectric and magnetodielectric properties of spinel-perovskite lead-free magnetoelectric composites (1-x)($Ni_{0.7}Zn(uFe_2O_4)$/x(Na, Li, Sr)NbO_3 / M.V.Talanov, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko, V.M. Talanov, N.P. Shabelskaya // Advanced materials - studies and applications. - 2015. - P. 95-107.

16. Spaldin, N.A. Materials science. The renaissance of magnetoelectric multiferroics / N.A. Spaldin, M. Fiebig // Science. - 2005. - V. 309. - P. 391-392.

17. Кластеризация структуры, предшествующая концентрационным фазовым переходам / С.В. Титов, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко, С.И. Дудкина, О.Н. Разумовская, С.И. Шевцова, Е.М. Кузнецова // Письма в ЖТФ. - 2000. - Т. 26. - №18. - С. 9-16.

18. The PZT system ($PbTi_xZr_{1-x}O_3$, $0 \leq x \leq 1.0$): The real phase diagram of solid solutions (room temperature) (Part 2) / I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, K.P. Andryushin, S.I. Dudkina // Ceram. Int. - 2013. - V. 39 - P. 1285-1292. doi: 10.1016/j.ceramint.2012.07.060.

19. The PZT system ($PbTi_xZr_{1-x}O_3$, $0 \leq x \leq 1.0$): High temperature x-ray diffraction studies. Complete x-T phase diagram of real solid solutions (Part 3) / I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, K.P. Andryushin, S.I. Dudkina // Ceramics International. - 2013. - V. 39. - № 3. - P. 2889-2901.

20. Cross, E. Lead-free et last / E. Cross // Nature. - 2004. - V. 432. - № 7013. - P. 24-25.

21. Giant electric-field-induced strains in lead-free ceramics for actuator applications - Status and perspective / W. Jo, R. Dittmer, M. Acosta, J. Zang, C. Groh, E. Sapper, K. Wang, J. Rödel // J. Electroceramics. - 2012. - V. 29. - P. 71-93. https://doi.org/10.1007/s10832-012-9742-3.

22. Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application / J. Rödel, K.G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura, D. Damjanovic // J. Eur. Ceram. Soc. - 2015. - V. 35. - P. 1659-1681. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.013.

23. Perspective on the development of lead-free piezoceramics / J. Rödel, W. Jo, K.T.P. Seifert, E.M. Anton, T. Granzow, D. Damjanovic // J. Am. Ceram. Soc. - 2009. - V. 92. - P. 1153-1177. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03061.x.

24. Wu, J. Potassium–Sodium Niobate Lead-Free Piezoelectric Materials: Past, Present, and Future of Phase Boundaries / J. Wu, D. Xiao, J. Zhu // Chem. Rev. - 2015. -V. 115. - № 7. - P. 2559-2595. doi: 10.1021/cr5006809.

25. Резниченко, Л.А. Фазовые состояния и свойства пространственно-неоднородных сегнетоактивных сред с различной термодинамической предысторией / Л.А. Резниченко // Автореферат диссертации на соискание степени д.ф.-м. н., Ростов-на-Дону. - 2002. - 42 с.

26. Directive 2002/95/EU of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electronic equipment // Official Journal of the European Union. L. 37. - 2003. - V. 46. - P.19-23.

27. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official Journal of the European Union. L. 174. - 2011. - V. 54. - P. 88.

28. О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации // Федеральный закон от 21.07.2014 № 219-ФЗ.

29. Перечень загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды // Утв. Распоряжением Правительства Российской Федерации от 08.07.2015 г., № 1316-Р.

30. Урусов, В.С. Теоретическая кристаллохимия / В.С. Урусов // М.: Изд-во МГУ. - 1987. - 275 с.

31. Бокий, Г.Б. Введение в кристаллохимию / Г.Б. Бокий // Изд-во Московского государственного университета. (Изд-во Московского государственного университета, СССР, 1954 г.)

32. Эмсли, Дж. Элементы (справочник) / Дж. Эмсли // М.: Изд-во «Мир». - 1993. - 256 с.

33. Процессы фазообразования в многокомпонентной системе $(Na,K)NbO_3$ - $Pb(Ti,Zr)O_3$ / Е.В.Глазунова, Л.А. Шилкина, К.П. Андрюшин, И.Н. Андрюшина, С.И. Дудкина, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко // Вестник Луганского национального института им. Вл. Даля. (материалы Международной научно-практической конференции “Открытые физические чтения-2018”). Луганск. - 2018. - № 5(11). - С. 43-47.

34. Процессы фазообразования в квазибинарной системе твердых растворов $(1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ - $Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ / Е.В. Глазунова, Л.А. Шилкина, К.П. Андрюшин, И.Н. Андрюшина, С.И. Дудкина, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко // Сб-к трудов Седьмого. Международного молодежного симпозиума “Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)” (“LFPM-2018”). Ростов-н/Д, Туапсе. - 2015. - Т. 2. - С. 247-250.

35. Влияние механоактивации на получение твердых растворов многокомпонентной системы на основе $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ и $Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ / Е.В. Глазунова, Л.А. Шилкина, К.П. Андрюшин, И.Н. Андрюшина, С.И. Дудкина, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, А.И. Макарьев // Сборник трудов четвертого муждународного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”. Москва. - 2018. - Т. 2. - С. 345-347.

36. Корреляционные связи внутренняя структура- макроотклики в многокомпонентных сегнетокерамиках (Na, K)NbO_3 - Pb(Ti, Zr)O_3 / К.П. Андрюшин, И.Н. Андрюшина, Л.А. Шилкина, Е.В. Глазунова, А.В. Нагаенко, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко // Известия РАН. Серия Физическая. - 2019. - Т. 83. - № 6. - Р. 782-785.

37. Четырехкомпонентная система (Na,Li)NbO_3- Pb(Ti,Zr)O_3 / Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко, Л.А. Шилкина, С.И. Дудкина // Сб-к трудов Четвертого Международного молодежного симпозиума “Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)” (“LFPM-2015”). Ростов-н/Д, Туапсе. - 2015. - Т. 2. - С. 169-171.

38. Композиционные материалы на основе четырехкомпонентной системы (Na,Li)NbO_3-Pb(Ti,Zr)O_3 / С.И. Дудкина, Н.А. Болдырев, И.Н. Андрюшина, Л.А. Шилкина, К.П. Андрюшин, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. - 2016. - № 2. - С. 42-47.

39. Multifunctional materials based on a four component system (Na,Li)NbO_3- Pb(Ti,Zr)O_3 / S.I. Dudkina, K.P. Andryushin, I.N. Andryushina, N.A. Boldyrev, L.A. Shilkina, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko // Proc. of the 2016 Internationalk conference on “Physics mechanics of new materials and their applications”. Series: physics research and thechnology. Computer science, thechnology and applications. Nova Science Publichers. New York. - 2017. - Ch. 4. - P. 23-30.

40. Large strain in relaxor/ferroelectric composite lead-free piezoceramics / H. Zhang, C. Groh, Q. Zhang, W. Jo, K.G. Webber, J. Rödel // Adv. Electron. Mater. - 2015. - V. 1. - P. 1500018.

41. Structure evolution and exceptionally ultra-low hysteresis unipolar electric field-induced strain in (1-x)$NaNbO_3$- x$BaTiO_3$ lead-free ferroelectrics / X. Lu, L. Hou, L. Jin, L. Wang, Y. Tian, K. Yu, Q. Hu, L. Zhang, X. Wei // Ceram. Int. - 2018. - V. 44. - P. 5492-5499.

42. Фесенко, О.Е. Фазовые переходы в сверхсильных полях / О.Е. Фесенко // Издательство Ростовского университета. - 1984. - 144 с.

43. High electric field-induced strain with ultra-low hysteresis and giant electrostrictive coefficient in barium strontium titanate lead-free ferroelectrics / L. Jin, W. Luo, L. Hou, Y. Tian, Q. Hu, L. Wang, L. Zhang, X. Lu, H. Du, X. Wei, Y. Yan, G. Liu // J. Eur. Ceram. Soc. - 2019. - V. 39. - P. 295-304. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.09.005.

44. Field-induced large strain and strong green photoluminescence in (Ho, Sb)-modified $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.945}Ba_{0.065}TiO_3$ multifunctional ferroelectric ceramics / H. Shi, Y. Zhu, Y. Zhao, C. Liu, X. Ren, J. Hao, W. Li // J. Alloys Compd. - 2018. - V. 767. - P. 666-674. doi: 10.1016/j.jallcom.2018.07.135.

45. Effects of MnO doping on properties of $0.97K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$-$0.03(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ piezoelectric ceramics / X.P. Jiang, Y. Chen, K.H. Lam, S.H. Choy, J. Wang // J. Alloys Compd. - 2010. - V. 506 - P. 323-326. doi: 10.1016/j.jallcom.2010.06.200.

46. Phase structure and electrical properties of xPZN-(1-x)PZT piezoceramics near the tetragonal/rhombohedral phase boundary/ H.L. Li, Y. Zhang, J.J. Zhou, X.W. Zhang, H. Liu, J.Z. Fang // Ceram. Int. - 2015. - V. 41 - P. 4822-4828. doi: 10.1016/j.ceramint.2014.12.038.

47. Chen, J. High Electric-Induced Strain and Temperature-Dependent Piezoelectric Properties of 0.75BF–0.25BZT Lead-Free Ceramics / J. Chen, J. Cheng // J. Am. Ceram. Soc. - 2016. - V. 99. - P. 536-542. doi: 10.1111/jace.14003.

48. Progress in high-strain perovskite piezoelectric ceramics / J. Hao, W. Li, J. Zhai, H. Chen // Mater. Sci. Eng.: R: Reports. - 2019. - V. 135. - P. 1-57. doi: 10.1016/j.mser.2018.08.001.

49. Grain size dependent physical properties in lead-free multifunctional piezoceramics: A case study of NBT-xST system / X. Liu, S. Xue, F. Wang, J. Zhai, B. Shen // Acta Mater. - 2019. - V. 164 - P. 12-24. doi: 10.1016/j.actamat.2018.10.029.

50. Андрюшина, И.Н. Система ЦТС: реальная диаграмма состояний и особенности электрофизических свойств / И.Н. Андрюшина // диссертация ... кандидата физико-математических наук : 01.04.07 / [Место защиты: Юж. федер. ун-т]. - Ростов-на-Дону, 2010. - 247 с.

51. Резниченко, Л.А. Фазовые состояния и свойства пространственно-неоднородных сегнетоактивных сред с различной термодинамической предысторией / Л.А. Резниченко // Дисс. … д.ф.-м.н. Ростов-на-Дону. РГУ. - 2002. - 461 с.

52. Frantti, J. Notes of the recent structural studies on lead zirconate titanate / J. Frantti // J. Phys. Chem. B. - 2008. - V. 112. - P. 6521-6535. doi: 10.1021/jp711829t.

53. Абубакаров А.Г. Закономерности фазообразования и формирования макрооткликов в сегнетоактивных многоэлементных композициях на основе ниобатов щелочных и щелочноземельных металлов : диссертация ... кандидата физико-математических наук : 01.04.07. [Место защиты: Юж. федер. ун-т]. - Ростов-на-Дону. - 2017. - 236 с.

54. Estimation of total polarization and thermal expansion behavior in PZT-PCN ceramics / M. Unruan, A. Prasatkhetragarn, R. Yimnirun, R. Guo, A. Bhalla // Integr. Ferroelectr. - 2011. - V. 131 - P. 140-146. doi: 10.1080/10584587.2011.616439.

55. Microstructure and electric properties of Pr-doped $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ceramics / L. Zou, Z. Li, Z. Gao, F. Chen, W. Li, Y. Yu, Y. Li, P. Xiao // Ceram. Int. - 2021. - V. 47. - P. 19328-19339. doi: 10.1016/j.ceramint.2021.03.263.

56. Wang, C.H. The piezoelectric and dielectric properties of PZT – PMN – PZN / C.H. Wang - 2004. - V. 30. - P. 605-611. doi: 10.1016/j.ceramint.2003.07.005.

57. Shirane, G. Phase transitions in Solid Solutions of $PbZrO_3$ and $PbTiO_3$ (II) X-Ray study/ G. Shirane, K. Suzuki, A. Takeda - 1955. - P. 12-18. doi: https://doi.org/10.1080/14786435608238078.

58. Noheda, B. Thermal expansion anomalies at the antiferroelectric–ferroelectric/ B. Noheda, J.A. Gonzalo // J. Mater. Sci. Lett. - 1997. - V. 16. - P. 101-103. doi: 10.1107/s0108767309095786.

59. Высокоэффективные пьезокерамические материалы / А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, Л.Д. Гринева, Р.У. Девликанова, С.И. Дудкина, С.В. Гавриляченко, Н.В. Дергунов, А.Н. Клевцов // Справочник. Ростов н/Д.: Изд-во АО "Книга". - 1994. - 31 с.

60. Данцигер, А.Я. Сегнетоэлектрические твёрдые растворы многокомпонентных систем сложных оксидов и высокоэффективные пьезоэлектрические материалы на их основе / А.Я. Данцигер // Дисс. …. д. ф.-м. н. Ростов-на-Дону. - 1985. - 480 с.

61. Джагупов, Р.Г. Пьезоэлектронные устройства вычислительной техники, систем контроля и управления / Р.Г. Джагупов, А.А. Ерофеев // Справочник. - СПб.: Политехника. - 1994. - 608 с.

62. Shirane, G. Cristal Structure of $Pb(Zr,Ti)O_3$ / G. Shirane, K. Suzuki // J. Phys. Soc. Japan. - 1952. - V. 7. - № 3. - P. 333.

63. Sawaguchi, E. Ferroelectricity versus antiferroelectricity in solid solutions of $PbZrO_3$ and $PbTiO_3$ / E. Sawaguchi // J. Phys. Soc. Japan. - 1953. - V. 8. - P. 615-629.

64. High-Efficiency Ferro-Piezoceramic PCR-type Materials for Various Applications / A.Y. Dantsiger, O.N. Razumovskaja, L.A. Reznitchenko, L.D. Grineva, S.I. Dudkina, S.V. Gavrilyatchenko, N.V. Dergunova // Proceedings of 1994 IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics. - 1847. - P. 175-177. doi: 10.1109/ISAF.1994.522330.

65. Zhang, W. High performance piezoelectric materials and devices for multilayer low temperature co-fired ceramic based microfluidic systems / W. Zhang // University of Kentucky, Univ. Kentucky Dr. Diss. - 2011. - 222 p.

66. Hayashi, T. Enhancement of piezoelectric properties of low-temperature-fabricated $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbZrO_3$-$PbTiO_3$ ceramics with $LiBiO_2$ sintering aid by post-annealing process / T. Hayashi, T. Hasegawa, Y. Akiyama // Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap. - 2004. - V. 43 - P. 6683-6688. doi: 10.1143/JJAP.43.6683.

67. Jeong, Y. Piezoelectric and dielectric characteristics of low-temperature-sintering $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$-$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Pb(Zr,Ti)O_3$ ceramics according to the amount of PNN substitution / Y. Jeong, K. Yoo, J. Yoo // J. Electroceramics. - 2009. - V. 23 - P. 387-391. doi: 10.1007/s10832-008-9473-7.

68. Piezoelectric characteristics of low temperature sintering $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Pb(Zr_{0.50}Ti_{0.50})O_3$ according to the addition of CuO and Fe_2O_3 / Y. Jeong, J. Yoo, S. Lee, J. Hong // Sensors Actuators, A Phys. - 2007. - V. 135 - P. 215-219. doi: 10.1016/j.sna.2006.06.073.

69. Low-Temperature Sintered Pb(Zr, Ti)O_3–Pb(Mn, Sb)O_3–Pb(Zn, Nb)O_3 for Multilayer Ceramic Actuators / D. Wan, Q. Li, J.Y. Choi, J.W. Choi, Y. Yang, S.J. Yoon // Jpn. J. Appl. Phys. - 2010. - V. 49. - Art. № 071503.

70. Donnelly, N.J. Properties of (1-x)PZT-xSKN cramics sintered at low temperature using Li_2CO_3 / N.J. Donnelly, T.R. Shrout, C.A. Randall // J. Am. Ceram. Soc. - 2008. - V. 91. - P. 2182-2188. doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02403.x.

71. Effect of addition of $Ba(W_{0.5}Cu_{0.5})O_3$ in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ceramics on the sintering temperature, electrical properties and phase transition/ X. Chao, Z. Yang, L. Xiong, Z. Li // J. Alloys Compd. - 2011. - V. 509. - P. 512-517. doi: 10.1016/j.jallcom.2010.09.085.

72. Low-temperature sintering of $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbZrO_3$-$PbTiO_3$ ceramics via single-step calcination process without sintering additives / S. Hayano, R. Shike, K. Shoji, H. Ochiai, O. Kimura, H. Maiwa // Jpn. J. Appl. Phys. - 2010. - V. 49. - P. 09MC08. doi: 10.1143/JJAP.49.09MC08.

73. Temperature dependence piezoelectric properties of low temperature sintered PZT-PFW-PMN ceramics with additive $LiSbO_3$ / X. Chao, Z. Yang, Y. Chang, M. Dong // J. Alloys Compd. - 2009. - V. 477 - P. 243-249. doi: 10.1016/j.jallcom.2008.10.096.

74. Murakami, K. Microanalysis of grain boundary on low-temperature sintered Pb(Zr, Ti)O_3 ceramics with complex oxide additives / K. Murakami, D. Dong, S. Kaneko // Jpn. J. Appl. Phys. - 1995. - V. 34 - P. 5457-5461. doi: 10.1143/JJAP.34.5457.

75. Kaneko, S. Effect of simultaneous addition of $BiFeO_3$ and $Ba(Cu_{0.5}W_{0.5})O_3$ on lowering of sintering temperature of Pb(Zr,Ti)O_3 ceramics / S. Kaneko, D. Dong, K. Murakami // J. Am. Ceram. Soc. - 1998. - V. 81 - P. 1013-1018. doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02439.x.

76. Piezoelectric and dielectric characteristics of low temperature sintering $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ ceramics for multilayer piezoelectric actuator / J. Yoo, J. Hwang, S. Lee, K. Chung, H. Lee // J. Electroceramics. - 2006. - V. 17 - P. 525-529. doi: 10.1007/s10832-006-8567-3.

77. Zhang, S. Low temperature sintering and properties of piezoelectric ceramics PSNT-Mn with $LiBiO_2$ addition / S. Zhang, R. Xia, T.R. Shrout // Mater. Sci. Eng. B. - 2006. - V. 129 - P. 131-134. doi: 10.1016/j.mseb.2006.01.001.

78. Effect of CuO and MnO_2 on sintering temperature, microstructure, and piezoelectric properties of $0.95(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$-$0.05BaTiO_3$ ceramics/ C.W. Ahn, S. Nahm, M. Karmarkar, D. Viehland, D.H. Kang, K.S. Bae, S. Priya // Mater. Lett. - 2008. - V. 62 - P. 3594-3596. doi: 10.1016/j.matlet.2008.03.062.

79. Electrical characteristics and low-temperature sintering of $BiFeO_3$-modified Pb(Zr,Ti)O_3-$Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$-$Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramics with ZnO addition / X. Chao, Z. Yang, X. Huang, D. Ma, J. Zeng // Curr. Appl. Phys. - 2009. - V. 9 - P. 1283-1287. doi: 10.1016/j.cap.2009.02.012.

80. Low-Temperature Sintering of $LiBiO_2$-Coated $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbZrO_3$-$PbTiO_3$ Powders Prepared by Surface Chemical Modification Method and Their Piezoelectric Properties / T. Hayashi, T. Hasegawa, J. Tomizawa, Y. Akiyama // Jpn. J. Appl. Phys. -2003. - V. 42. - P. 6074-6080.

81. Tsai, C.C. Doping effects of CuO additives on the properties of low-temperature- sintered PMnN-PZT-based piezoelectric ceramics and their applications on surface acoustic wave devices / C.C. Tsai, S.Y. Chu, C.H. Lu // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. - 2009. - V. 56. - P. 660-668. doi: 10.1109/TUFFC.2009.1082.

82. Low temperature sintering and properties of piezoelectric PZT-PFW-PMN ceramics with $YMnO_3$ addition / Z. Yang, X. Chao, C. Kang, R. Zhang // Mater. Res. Bull. - 2008. - V. 43. - P. 38-44. doi: 10.1016/j.materresbull.2007.02.020.

83. Effects of $BiFeO_3$ addition on electrical properties and temperature stability of low temperature sintered PZT-PFW-PMN ceramics / X. Chao, Z. Yang, C. Kang, Y. Chang // Sensors Actuators, A Phys. - 2008. - V. 141. - P. 482-488. doi: 10.1016/j.sna.2007.10.035.

84. Effect of ZnO addition on the sintering and electrical properties of (Mn,W)-doped PZT-PMS-PZN ceramics / H. Li, Z. Yang, L. Wei, Y. Chang // Mater. Res. Bull. - 2009. - V. 44. - P. 638-643. doi: 10.1016/j.materresbull.2008.06.024.

85. Intermediate Temperature Sintering of La-Modified $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbZrO_3$-$PbTiO_3$ Ceramics / X. Jiang, J. Liao, X. Wei, G. Li, D. Chen, Q. Yin // J. Mater. Sci. Technol. -2001. - V. 17. - P. 287-289.

86. Tsai, C.C. Low-temperature sintered PMnN-PZT based ceramics using the B-site oxide precursor method for therapeutic transducers / C.C. Tsai, S.Y. Chu, C.K. Liang // J. Alloys Compd. - 2009. - V. 478. - P. 516-522. doi: 10.1016/j.jallcom.2008.11.084.

87. Bhoi, B. A brief review on the status of binary and ternary relaxor-PT materials / B. Bhoi, P. Purohit // Mater. Today Proc. - 2022. - V. 8. - Part 8. - P. 5298-5301. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.366.

88. Fabrication and Characterization of PZN-4.5PT Inorganic Perovskites Nanoparticles Thin Films Deposited on P-Type Silicon Substrate / G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, V.A. Agranovskaya, S.N. Popov // Sov. Phys. Solid State. - 1961. - V. 2. - P. 2584.

89. Shimanuki, S. Single Crystal of the Pb $(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ – $PbTiO_3$ System Grown by the Vertical Bridgeman Method and Its Characterization / S. Shimanuki, S. Saitoh, Y. Yamashita // Jpn. J. Appl. Phys. - 1998. - V. 37. - P. 3382-3385.

90. Distribution of piezoelectric properties in $Pb[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.7}Ti_{0.3}]O_3$ single crystal / T. Karaki, M. Adachi, Y. Hosono, Y. Yamashita // Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett. - 2002. - V. 41. - P. L402-L404. doi: 10.1143/jjap.41.l402.

91. Bing, Y.H. / Y.H. Bing, Z.G. Ye // Proceedings of the 13th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics. - 2002.

92. Zhang, S. High performance ferroelectric relaxor-$PbTiO_3$ single crystals: Status and perspective / S. Zhang, F. Li // J. Appl. Phys. - 2012. - V. 111. - Art. № 031301. doi: 10.1063/1.3679521.

93. Ultrahigh piezoelectricity in ferroelectric ceramics by design / F. Li, D. Lin, Z. Chen, Z. Cheng, J. Wang, C. Li, Z. Xu, Q. Huang, X. Liao, L.Q. Chen, T.R. Shrout, S. Zhang // Nat. Mater. - 2018. - V. 17. - P. 349-354. doi: 10.1038/s41563-018-0034-4.

94. Fine-grained relaxor ferroelectric PMN-PT ceramics prepared using hot-press sintering method / F. Wang, H. Wang, Q. Yang, Z. Zhang, K. Yan // Ceram. Int. - 2021. - V. 47. - P. 15005-15009. doi: 10.1016/j.ceramint.2021.02.055.

95. Tian, J. Crystal growth and property characterization for PIN–PMN–PT ternary piezoelectric crystals / J. Tian, P. Han // J. Adv. Dielectr. - 2014. - V. 04. - P. 1350027. doi: 10.1142/s2010135x13500276.

96. Elastic, dielectric, and piezoelectric constants of $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$- $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ single crystal poled along $[011]_c$ / E. Sun, S. Zhang, J. Luo, T.R. Shrout, W. Cao // Appl. Phys. Lett. - 2010. - V. 97. - P. 30-33. doi: 10.1063/1.3466906.

97. $BiFeO_3$-$BaTiO_3$: A new generation of lead-free electroceramics / D. Wang, G. Wang, S. Murakami, Z. Fan, A. Feteira, D. Zhou, S. Sun, Q. Zhao, I.M. Reaney // J. Adv. Dielectr. - 2018. - V. 8. doi: 10.1142/S2010135X18300049.

98. Андрюшин, К.П. Фазовые превращения и магнитодиэлектрический эффект в бинарных и тройных системах на основе ниобата натрия, феррита висмута и титана свинца / К.П. Андрюшин // Диссертация ... кандидата физико-математических наук : 01.04.07 [Место защиты: Юж. федер. ун-т]. - Ростов-на-Дону. - 2011. - 232 с.

99. Вербенко, И.А. Фазовые диаграммы состояния и макроотклики многокомпонентных мезоскопически неоднородных сред с особыми электрическими и магнитными свойствами / И.А. Вербенко // Дисс. … д. ф.-м. н. Ростов-на-Дону. - 2016. - 504 с.

100. Wood, E.A. Polymorphism in potassium niobate, sodium niobate, and other ABO_3 compounds / E.A. Wood // Acta Crystallogr. - 1951. - V. 4. - P. 353-362. doi: 10.1107/s0365110x51001112.

101. Jaffe, B. Piezoelectric Ceramics / B. Jaffe, W. Cook, and H. Jaffe // Academic Press, NY. - 1971. - 259 p.

102. A comprehensive study of the phase diagram of $K_xNa_{1-x}NbO_3$ / D.W. Baker, P.A. Thomas, N. Zhang, A.M. Glazer // Appl. Phys. Lett. - 2009. - V. 95. - P. 1-4. doi: 10.1063/1.3212861.

103. Wu, J. Perovskite lead-free piezoelectric ceramics / J. Wu // J. Appl. Phys. - 2020. - V. 127. - Art. 190901. https://doi.org/10.1063/5.0006261.

104. Zhang, S. Lead-Free Piezoelectric Ceramics vs . PZT? / S. Zhang, R. Xia, T.R. Shrout // J. Electroceramics. - 2006. - V. 19. - P. 1-7. doi: 10.1109/ISAF.2006.4349278.

105. Tokay, O. A review of potassium sodium niobate and bismuth sodium titanate based lead free piezoceramics / O. Tokay, M. Yazıcı // Mater. Today Commun. - 2022. - V. 31. - Art. 103358. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103358.

106. Wong, J.Y.Y. High-temperature solution growth and vapour transport equilibration of $(1-x)K_{1-y}Na_yNbO_3–xLiNbO_3$ lead-free piezo-/ferroelectric single crystals / J.Y.Y. Wong, N. Zhang, Z.G. Ye // J. Cryst. Growth. - 2016. - V. 452. - P. 125-130. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2016.01.022.

107. High Energy Density Lead-Free Piezoelectric Ceramics for Energy Harvesting and pdf / M. Zheng, Y. Hou, L. Zhang, M. Zhu // Eur. J. Inorg. Chem. - 2016. - P. 3072–3075. doi: 10.1002/ejic.201600279.

108. Phase structure, microstructure, and piezoelectric properties of potassium-sodium niobate-based lead-free ceramics modified by Ca / D. Pan, Y. Guo, K. Zhang, H. Duan, Y. Chen, H. Li, H. Liu // J. Alloys Compd. - 2017. - V. 693. - P. 950-954. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.09.277.

109. Investigation of new lead free (1−x)KNNS–xBKZH piezo-ceramics with R–O–T phase boundary / F. Li, Z. Tan, J. Xing, L. Jiang, B. Wu, J. Wu, D. Xiao, J. Zhu // J. Mater. Sci. Mater. Electron. - 2017. - V. 28. - P. 8803-8809. doi: 10.1007/s10854-017-6607-1.

110. Topolov, V.Y. High piezoelectric sensitivity and related parameters of a novel lead-free 1–0–3 composite / V.Y. Topolov, A.N. Isaeva // Ferroelectr. Lett. Sect. - 2017. - V. 44. - P. 73-80. doi: 10.1080/07315171.2017.1397461.

111. The piezoelectric and dielectric properties of sodium–potassium niobate ceramics with new multiphase boundary / F. Li, Q. Gou, J. Xing, Z. Tan, L. Jiang, L. Xie, J. Wu, W. Zhang, D. Xiao, J. Zhu // J. Mater. Sci. Mater. Electron. - 2017. - V. 28. - P. 18090-18098. doi: 10.1007/s10854-017-7753-1.

112. Heterogeneity challenges in multiple-element-modified lead-free piezoelectric ceramics / O.A. Condurache, K. Radan, U. Prah, M. Otoničar, B. Kmet, G. Kapun, G. Dražić, B. Malič, A. Benčan // Materials (Basel). - 2019. - V. 12. doi: 10.3390/ma1224049.

113. Rhombohedral-tetragonal phase boundary and electrical properties of new $K_{0.48}Na_{0.52}Nb_{0.98}Sb_{0.02}O_3$-$Bi_{0.5}Na_{0.5}ZrO_3$ lead-free piezoceramics / X. Wang, J. Wu, X. Cheng, B. Zhang, D. Xiao, J. Zhu, X. Wang, X. Lou // J. Phys. D. Appl. Phys. - 2013. - V. 46. - P. 0–6. doi: 10.1088/0022-3727/46/49/495305.

114. Zhang, Y. Effect of three step sintering on piezoelectric properties of KNN-based lead free ceramics / Y. Zhang, J. Zhai, S. Xue // Chem. Phys. Lett. - 2020. - V. 758. - P. 137906. doi: 10.1016/j.cplett.2020.137906.

115. Phase structure regulation and enhanced piezoelectric properties of Li-doped KNN-based ceramics / R. Zhao, Y. Li, Z. Zheng, W. Kang // Mater. Chem. Phys. - 2020. - V. 245. - P. 122806. doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.122806.

116. Coexistence of excellent piezoelectric performance and thermal stability in KNN-based lead-free piezoelectric ceramics / W. Yang, P. Li, S. Wu, F. Li, B. Shen, J. Zhai // Ceram. Int. - 2020. - V. 46. - P. 1390-1395. doi: 10.1016/j.ceramint.2019.09.102.

117. Full characterization for material constants of a promising KNN-based lead-free piezoelectric ceramic / L. Qiao, G. Li, H. Tao, J. Wu, Z. Xu, F. Li // Ceram. Int. - 2020. - V. 46. - P. 5641-5644. doi: 10.1016/j.ceramint.2019.11.009.

118. Effect of MWCNTs on piezoelectric and ferroelectric properties of KNN composites / R.N. Nandini, M. Krishna, A.V. Suresh, H.N. Narasimha Murthy // Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. - 2018. - V. 231. - P. 40-56. doi: 10.1016/j.mseb.2018.09.001.

119. Preparation of KNN based lead-free piezoelectric ceramics via composition designing and two-step sintering / C. Wang, B. Fang, Y. Qu, Z. Chen, S. Zhang, J. Ding // J. Alloys Compd. - 2020. - V. 832. - P. 153043. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153043.

120. The photoluminescence and piezoelectric properties of Eu_2O_3 doped KNN-based ceramics / Y. Zhai, J. Du, C. Chen, W. Li, J. Hao // J. Alloys Compd. - 2020. - V. 829. - P. 154518. doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154518.

121. Coexistence of excellent piezoelectric performance and high Curie temperature in KNN-based lead-free piezoelectric ceramics/ C. Shi, J. Ma, J. Wu, X. Wang, F. Miao, Y. Huang, K. Chen, W. Wu, B. Wu // J. Alloys Compd. - 2020. - V. 846. doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156245.

122. Excellent piezoelectric performance of KNNS-based lead-free piezoelectric ceramics through powder pretreatment by hydrothermal method / L. Tan, X. Wang, W. Zhu, A. Li, Y. Wang // J. Alloys Compd. - 2021. - V. 874. - P. 159770. doi: 10.1016/J.JALLCOM.2021.159770.

123. Ultrahigh electro-strain in acceptor-doped KNN lead-free piezoelectric ceramics via defect engineering / Z. Zhao, Y. Lv, Y. Dai, S. Zhang // Acta Mater. - 2020. - V. 200. - P. 35-41. doi: 10.1016/j.actamat.2020.08.073.

124. Structural and electric properties of MnO_2-doped KNN-LT lead-free piezoelectric ceramics / Y. Deng, J. Wang, C. Zhang, H. Ma, C. Bai, D. Liu, F. Wu, B. Yang // Crystals. - 2020. - V. 10. - P. 1-8. doi: 10.3390/cryst10080705.

125. Eco-Friendly Highly Sensitive Transducers Based on a New KNN-NTK-FM Lead-Free Piezoelectric Ceramic for High-Frequency Biomedical Ultrasonic Imaging Applications / R. Chen, L. Jiang, T. Zhang, T. Matsuok, M. Yamazaki, X. Qian, G. Lu, A. Safari, J. Zhu, K.K. Shung, T. Ma, Q. Zhou // IEEE Trans. Biomed. Eng. - 2019. - V. 66. - P. 1580-1587. doi: 10.1109/TBME.2018.2876063.

126. KNNS-BNZH Lead-Free 1-3 Piezoelectric Composite for Ultrasonic and Photoacoustic Imaging / Q. Ke, W.H. Liew, H. Tao, J. Wu, K. Yao // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. - 2019. - V. 66. - P. 1395-1401. doi: 10.1109/TUFFC.2019.2914464.

127. Improving fatigue properties, temperature stability and piezoelectric properties of KNN-based ceramics via sintering in reducing atmosphere / Z. Cen, Z. Dong, Z. Xu, F.Z. Yao, L. Guo, L. Li, X. Wang // J. Eur. Ceram. Soc. - 2021. - V. 41. - P. 4462-4472. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.007.

128. Dielectric and local piezoelectric properties of lead-free KNN-based perovskite ceramics / E.D. Politova, G.M. Kaleva, A.V. Mosunov, N.V. Sadovskaya, D.A. Kiselev, A.M. Kislyuk, T.S. Ilina, S.Y. Stefanovich // Ferroelectrics. - 2020. - V. 569. - P. 201-208. doi: 10.1080/00150193.2020.1822677.

129. Enhanced Electrical Properties of Lead-Free Piezoelectric KNLN-BZ-BNT Ceramics With the Modification of Sm^{3+} Ions / Y. Quan, L. Wang, W. Ren, J. Zhao, J. Zhuang, K. Zheng, Z. Wang, T. Karaki, Z. Jiang // Front. Mater. - 2021. - V. 8. - Art. № 695330.

130. Temperature stability of lead-free BST-BZN relaxor ferroelectric ceramics for energy storage capacitors / Z. He, H. Li, Z. Qing, M. Zeng, J. Li, L. Zhou, X. Zhong, J. Liu // J. Mater. Sci. Mater. Electron. - 2021. - V. 32. - P. 752-763. doi: 10.1007/s10854-020-04854-x.

131. The effect of grain boundary on the energy storage properties of (Ba0.4Sr0.6M)TiO3 paraelectric ceramics by varying grain sizes / Z. Song, H. Liu, H. Hao, S. Zhang, M. Cao, Z. Yao, Z. Wang, W. Hu, Y. Shi, B. Hu // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. - 2015. - V. 62. - P. 609-616. doi: 10.1109/TUFFC.2014.006927.

132. Role of Short-Range Order and Hyperuniformity in the Formation of Band Gaps in Disordered Photonic Materials / L.S. Froufe-Pérez, M. Engel, P.F. Damasceno, N. Muller, J. Haberko, S.C. Glotzer, F. Scheffold // Phys. Rev. Lett. - 2016. - V. 117. - P. 1-5. doi: 10.1103/PhysRevLett.117.053902.

133. Disordered, strongly scattering porous materials as miniature multipass gas cells / T. Svensson, E. Adolfsson, M. Lewander, C.T. Xu, S. Svanberg // Phys. Rev. Lett. - 2011. - V. 107. - P. 1-4. doi: 10.1103/PhysRevLett.107.143901.

134. Ab initio thermodynamics of $Ba_cSr_{(1-c)}TiO_3$ solid solutions / D. Fuks, S. Dorfman, S. Piskunov, E.A. Kotomin // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. - 2005. - V. 71. - P. 014111. doi: 10.1103/PhysRevB.71.014111.

135. Phase formation and the formation of microstructures and macroscopic responses in BST ceramics / S.V. Khasbulatov, L.A. Shilkina, H.A. Sadykov, A.A. Pavelko, A.T. Kozakov, S.P. Kubrin, I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. - 2016. - V. 80. - P. 1364-1366. doi: 10.3103/S1062873816110216.

136. Phase pattern of barium strontium titanate system and dielectric responses of its solid solutions / Kh. A. Sadykov, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko, A.A. Pavelko, L.A. Shilkina, G.M. Konstantinov,

A.G. Abubakarov, S.I. Shevtsova, A.V. Pavlenko & S.V. Khasbulatov // Russ. Phys. J. - 2017. - V. 59. - P. 160-165. doi: 10.1007/s11182-017-1028-4.

137. Phase transitions and glasslike behavior / V. Lemanov, E. Smirnova, P. Syrnikov, E. Tarakanov // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. - 1996. - V. 54. - P. 3151-3157. doi: 10.1103/PhysRevB.54.3151.

138. Zhou, L. Dependence of the Structural and Dielectric Properties of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ Ceramic Solid Solutions on Raw Material Processing / L. Zhou, P.M. Vilarinho, J.L. Baptista // J. Eur. Ceram. Soc. - 1999. - V. 19. - P. 2015-2020. doi: 10.1016/s0955-2219(99)00010-2.

139. Structural evolution and polar order in $Sr_{1-x}Ba_xTiO_3$ / C. Ménoret, ~~J.M. Kiat~~, J.M. Kiat, B. Dkhil, M. Dunlop, H. Dammak, O. Hernandez // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. - 2002. - V. 65. - P. 2241041-2241049. doi: 10.1103/PhysRevB.65.224104.

140. Barb, D. Diffuse Phase Transitions and Ferroelectric-Paraelectric Diagram for the $BaTiO_3$-$SrTiO_3$ System / D. Barb, E. Bărbulescu, A. Bărbulescu // Phys. Status Solidi. - 1982. - V. 74. - P. 79-83. doi: 10.1002/pssa.2210740108.

141. Tiwari, V.S. Diffuse ferroelectric transition and relaxational dipolar freezing in $(Ba,Sr)TiO_3$ / V.S. Tiwari, N. Singh, D. Pandey // J. Phys. Condens. Matter. - 1995. - V. 7. - P. 1441-1460. doi: 10.1088/0953-8984/7/7/024.

142. Landolt-B. Ferroelektrika und verwandte substanzen. Berlin: Heidelberg; New York: Springer-Verlag. - 1981. - 16(2). - 284 P.

143. Особенности структуры композиционных BST-керамик. (На основе рентгенографических исследований) / Л.А. Шилкина, С.В. Хасбулатов, Х.А. Садыков, А.А. Павелко, Н.А. Болдырев, С.И. Дудкина, Л.А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. 2016. № 4. С. 67-72.

144. Skripov, V.P. Spinodal decomposition (phase transitions via unstable states) / V.P. Skripov // Sov. Phys. Uspekhi. - 1979. - V. 22. - P. 389-410. doi: 10.1070/PU1979v022n06ABEH005571.

145. Новиков, И.И. Теория термической обработки металлов / И.И. Новиков // Изд-во Металлургия. - 1978. - 392 с.

146. Formation of a cluster structure in the $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ system / L.A. Shilkina, P.G. Grin, L.A. Reznichenko, S.I. Dudkina, Y.I. Yurasov, O.N. Razumovskaya // Phys. Solid State. - 2016. - V. 58. - P. 551-556. doi: 10.1134/S1063783416030276.

147. Ломаев, С.Л. Особенности кинетики спинодального распада пересыщенных твердых растворов / С.Л. Ломаев // Автореферат дис. ... кандидата физико-математических наук : 01.04.07. Физ.-техн. ин-т УрО РАН, г.Ижевск. - 2012. - 23 с.

148. Binary, ternary and four-component systems based on sodium niobate: Phase diagrams of states, the role of the number of components and defectiveness in the formation of the properties / L.A.

Reznichenko, I.A. Verbenko, L.A. Shilkina, A.V. Pavlenko, S.I. Dudkina, I.N. Andryushina, K.P. Andryushin, A.G. Abubakarov, T.V. Krasnyakova // Springer Proc. Phys. - 2018. - V. 207. - P. 3-23. doi: 10.1007/978-3-319-78919-4_1.

149. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields / N. Hur, S. Park, P.A. Sharma, J.S. Ahn, S. Guha, S.W. Cheong // Nature. - 2004. - V. 429. - P. 392-395. doi: 10.1038/nature02572.

150. Eerenstein, W. Multiferroic and magnetoelectric materials/ W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott // Nature. - 2006. - V. 442. - P. 759-765. doi: 10.1038/nature05023.

151. Kumar, A. The phenomenon of negative magnetization and its implications/ A. Kumar, S.M. Yusuf // Phys. Rep. - 2015. - V. 556. - P. 1-34. doi: 10.1016/j.physrep.2014.10.003.

152. Рентгенографические и электрические исследования системы $PbTiO_3$ – $BiFeO_3$ / С.А. Федулов, Ю.Н. Веневцев, Г.С. Жданов, Е.Г. Смажевская и др. // Кристаллография. - 1962. - Т. 7. - № 1. - С.77-83.

153. Полная фазовая диаграмма системы $PbTiO_3$ – $BiFeO_3$ / С.А. Федулов, П.Б. Ладыжинский, Л.И. Пятигорская, Ю.Н. Веневцев // ФТТ. - 1964. - Т. 6. - № 2. - С. 475-478.

154. Oxygen-vacancy-controlled magnetic properties with magnetic pole inversion in $BiFeO_3$-based multiferroics/ R. Liu, Z. Wang, S. Peng, J. Bi, J. Wu, Z.G. Ye // J. Am. Ceram. Soc. - 2019. - P. 1-8. doi: 10.1111/jace.16789.

155. Wang, P. Enhanced ferroelectric and piezoelectric properties of $La_xBi_{(1-x)}FeO_3$ ceramics studied by impedance spectroscopy/ P. Wang, Y. Pu // Ceram. Int. - 2017. - V. 43. - P. S115-S120. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.05.182.

156. Preparation of ytterbium substituted $BiFeO_3$ multiferroics by mechanical activation / E. Gil-González, A. Perejón, P.E. Sánchez-Jiménez, M.A. Hayward, L.A. Pérez-Maqueda // J. Eur. Ceram. Soc. - 2017. - V. 37. - P. 945-954. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.09.014.

157. Jiang, B. Local and average structure of Mn- and La-substituted $BiFeO_3$ / B. Jiang, S.M. Selbach // J. Solid State Chem. - 2017. - V. 250. - P. 75-82. doi: 10.1016/j.jssc.2017.03.021.

158. Composition and thermal structural evolution in Pr modified bismuth ferrite near the morphotropic phase boundary/ C.S. Tu, C.S. Chen, P.Y. Chen, Y.L. Hsieh, R.R. Chien, V.H. Schmidt, K.C. Feng, H.W. Chang // J. Alloys Compd. - 2018. - V. 768 - P. 903-913. doi: 10.1016/j.jallcom.2018.07.351.

159. Hydrothermal synthesis and characterization of multiferroic $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ crystallites / X. Yan, J. Chen, Y. Qi, J. Cheng, Z. Meng // J. Eur. Ceram. Soc. - 2010. - V. 30. - P. 265-269. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.06.016.

160. Local piezoresponse in $BiFeO_3$–$HoFeO_3$ ceramics across morphotropic phase boundary/ C.S. Tu, P.Y. Chen, W.S. Chang, W.H. Wu, C. Blaise, Y.S. Jou // Mater. Res. Bull. - 2020. - V. 121. doi: 10.1016/j.materresbull.2019.110626.

161. Enhancement of local piezoresponse in samarium and manganese co-doped bismuth ferrite ceramics/ C.S. Tu, P.Y. Chen, C.S. Chen, W.S. Chang, R.R. Chien, K.C. Feng, Y.S. Jou, V.H. Schmidt // J. Alloys Compd. - 2020. - V. 815. - P. 152383. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.152383.

162. Lakshmi, S.D. Multiferroism and magnetoelectric coupling in single-phase Yb and X (X = Nb, Mn, Mo) co-doped $BiFeO_3$ ceramics/ S.D. Lakshmi, I.B.S. Banu // J. Sol-Gel Sci. Technol. - 2019. - V. 89. - P. 713-721. doi: 10.1007/s10971-018-4901-x.

163. Unusual continuous dual absorption peaks in Ca-doped $BiFeO_3$ nanostructures for broadened microwave absorption / Z.J. Li, Z.L. Hou, W.L. Song, X. Da Liu, W.Q. Cao, X.H. Shao, M.S. Cao // Nanoscale. - 2016. - V. 8. - P. 10415-10424. doi: 10.1039/c6nr00223d.

164. Хасбулатов, С.В. Фазы, диэлектрические и теплофизические свойства бессвинцовых твёрдых растворов на основе сегнетоэлектриков и мультиферроиков / С.В. Хасбулатов // Автореферат дис. ... кандидата физико-математических наук : 01.04.07 [Место защиты: Юж. федер. ун-т. Ростов-на-Дону]. 2018. - 188 с.

165. Thermal stability and electrical conductivity of multiferroics $BiFeO_3$/REEs / K.P. Andryushin, A.A. Pavelko, I.A. Verbenko, O.N. Razumovskaya, L.A. Shilkina, V.A. Aleshin, L.A. Reznichenko // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. - 2011. - V. 75. - P. 1082-1084. doi: 10.3103/ S1062873811080041.

166. Relaxation dynamics, microwave absorption, and secondary periodicity in properties of rare-earth-modified bismuth ferrites / K.P. Andryushin, A.A. Pavelko, A.V. Pavlenko, I.A. Verbenko, L.A. Shilkina, S.P. Kubrin, L.A. Reznichenko // Tech. Phys. Lett. - 2011. - V. 37. doi: 10.1134/S1063785011070030.

167. Crystal structure, dielectric and thermophysical properties of multiferroics $BiFeO_3$/REE / S. V. Khasbulatov, L.A. Shilkina, S.I. Dudkina, A.A. Pavelko, K.P. Andryushin, S.N. Kallaev, G.G. Gadjiev, Z.M. Omarov, M.R.M. Magomedov, A.G. Bakmaev, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko // Springer Proc. Phys. - 2019. - V. 224. - P. 305-317. doi: 10.1007/978-3-030-19894-7_23.

168. Ghosh, S.K. Bio-assembled, piezoelectric prawn shell made self-powered wearable sensor for non-invasive physiological signal monitoring / S.K. Ghosh, D. Mandal // Appl. Phys. Lett. - 2017. - V. 110 - P. 123701. doi: 10.1063/1.4979081.

169. Highly durable piezo-electric energy harvester by a super toughened and flexible nanocomposite: Effect of laponite nano-clay in poly(vinylidene fluoride) / W. Rahman, S.K. Ghosh, T.R. Middya, D. Mandal // Mater. Res. Express. - 2017. - V. 4. doi: 10.1088/2053-1591/aa8583.

170. Designing high energy conversion efficient bio-inspired vitamin assisted single-structured based self-powered piezoelectric/wind/acoustic multi-energy harvester with remarkable power density /

S.K. Karan, S. Maiti, A.K. Agrawal, A.K. Das, A. Maitra, S. Paria, A. Bera, R. Bera, L. Halder, A.K. Mishra, J.K. Kim, B.B. Khatua // Nano Energy. - 2019. - V. 59. - P. 169-183. doi: 10.1016/j.nanoen.2019.02.031.

171. High-performance piezoelectric nanogenerators composed of formamidinium lead halide perovskite nanoparticles and poly(vinylidene fluoride) / R. Ding, X. Zhang, G. Chen, H. Wang, R. Kishor, J. Xiao, F. Gao, K. Zeng, X. Chen, X.W. Sun, Y. Zheng // Nano Energy. - 2017. - V. 37. - P. 126-135. doi: 10.1016/j.nanoen.2017.05.010.

172. Martins, P. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications / P. Martins, A.C. Lopes, S. Lanceros-Mendez // Prog. Polym. Sci. - 2014. - V. 39. - P. 683-706. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006.

173. New developments in composites, copolymer technologies and processing techniques for flexible fluoropolymer piezoelectric generators for efficient energy harvesting / N.A. Shepelin, A.M. Glushenkov, V.C. Lussini, P.J. Fox, G.W. Dicinoski, J.G. Shapter, A.V. Ellis // Energy Environ. Sci. - 2019. - V. 12. - P. 1143-1176. doi: 10.1039/c8ee03006e.

174. Chandran, A.M. Development of self-poled PVDF/MWNT flexible nanocomposites with a boosted electroactive β-phase / A.M. Chandran, S. Varun, P.K.S. Mural // New J. Chem. - 2020. - V. 44. - P. 14578-14591. doi: 10.1039/d0nj02003f.

175. Modulation in polymer properties in PVDF/BCZT composites with ceramic content and their energy density capabilities / T. Garg, V. Annapureddy, K.C. Sekhar, D.Y. Jeong, N. Dabra, J.S. Hundal // Polym. Compos. - 2020. - V. 41 - P. 5305-5316. doi: 10.1002/pc.25795.

176. Enhanced energy storage capability of P(VDF-HFP) nanodielectrics by HfO_2 passivation layer: Preparation, performance and simulation / C. Chen, Y. Xie, J. Liu, J. Li, X. Wei, Z. Zhang // Compos. Sci. Technol. - 2020. - V. 188 - P. 107968. doi: 10.1016/j.compscitech.2019.107968.

177. Kum-Onsa, P. Largely enhanced dielectric properties of TiO_2-nanorods/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites driven by enhanced interfacial areas / P. Kum-Onsa, N. Chanlek, P. Thongbai // Nanocomposites. - 2021. - V. 7. - P. 123-131. doi: 10.1080/20550324.2021.1952371.

178. Dielectric and piezoelectric properties of $NaNbO_3$-based solid solutions / L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, O.N. Razumovskaya, S.I. Dudkina, E.S. Gagarina, A.V. Borodin // Inorg. Mater. - 2003. - V. 39. - P. 139-151. doi: 10.1023/A:1022194512814.

179. Berlincourt, D. Stability of phases in modified lead zirconate with variation in pressure, electric field, temperature and composition / D. Berlincourt, H. H. A. Krueger, B. Jaffe // Phys. Chem. Solids. - 1964. - V. 25. - P. 659-674. doi: 10.1080/20550324.2021.1952371.

180. Дергунова, Н.В. Расчет параметров кристаллической решетки твердых растворов окислов со структурой перовскита / Н.В. Дергунова, В.П. Сахненко, Е.Г. Фесенко // Кристаллография. - 1978. -Т. 23. - № 1. - С. 94-98.

181. Bruker Corporation 2D X-ray Fluorescence (Micro-XRF) M4 Tornado (https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/micro-xrf-and-txrf/m4-tornado/overview.html).

182. IfG – Institute for Scientific Instruments GmbH, Rudower Chaussee 29/31 12489 Berlin, Germany (http://www.ifg-adlershof.de).

183. Худсон, Д. Статистика для физиков: лекции по теории вероятностей и элементарной статистике / Д. Худсон // М.: Мир. - 1970. - 296 с.

184. Beckhoff, B. Hand Book of Practical X-ray Fluorescence Analysis / B. Beckhoff, B. Kanngieber, N. Langhoff et al. // Springer. - 2006. - 878 p.

185. IEEE Standard on Piezoelectricity ANSI/IEEE Std 176-1987, New-York. 1988. DOI: 10.1109/IEEESTD.1988.79638.

186. Андрюшин, К.П. Исследование реверсивных характеристик пьезокерамических материалов в широком интервале температур и частот 100Гц÷100кГц измерительного поля с помощью прецизионного LCR- метра Agilient 4263B (Kalipso v.3.0.0.7) / К.П. Андрюшин, И.Н. Андрюшина // Свидетельство о Государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012619125, по заявке № 2012616790 от 09.08.2012 (приоритет). Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 08.10.2012.

187. A spread in electrophysical parameters of ferroelectric piezoelectric solid solutions and its minimization/ L.A. Reznichenko, A.Y. Dantsiger, S.I. Dudkina, L.A. Shilkina, O.N. Razumovskaya, V.A. Servuli, I.V. Pozdnyakova // Tech. Phys. - 2000. - V. 45 - P. 1207-1211. doi: 10.1134/1.1318111.

188. Kabra, H. Review on Advanced Piezoelectric Materials ($BaTiO_3$, PZT) / H. Kabra, H.A. Deore, P. Patil // J. Emerg. Technol. Innov. Res. - 2019. - V. 6. - P. 951-957.

189. A comprehensive review on the progress of lead zirconate-based antiferroelectric materials / X. Hao, J. Zhai, L.B. Kong, Z. Xu // Prog. Mater. Sci. - 2014. - V. 63. - P. 1-57. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.01.002.

190. Measurement of the temperature-dependent output of lead zirconate titanate transducers / M. Bakaric, P. Fromme, A. Hurrell, S. Rajagopal, P. Miloro, B. Zeqiri, B.T. Cox, B.E. Treeby // Ultrasonics. - 2021. - V. 114. - Art. №106378. doi:10.1016/j.ultras.2021.106378.

191. Panda, P.K. PZT to lead free piezo ceramics: A review / P.K. Panda, B. Sahoo // Ferroelectrics. - 2015. -V. 474. - P.128-143. https://doi.org/10.1080/00150193.2015.997146.

192. Liu, H. A brief review on the model antiferroelectric $PbZrO_3$ perovskite-like material / H. Liu, B. Dkhil // Zeitschrift Fur Krist. - 2011. - V. 226. - P. 163-170. https://doi.org/10.1524/zkri.2011.1336.

193. Berlincourt, D. Piezoelectric Crystals and Ceramics; in Ultrasonic Transducer Materials: Piezoelectric Crystals and Ceramics, Edited by O. E. Mattiat / D. Berlincourt // Plenum Press, London. - 1971. - Ch.2. - P. 63-124.

194. Requirements for the transfer of lead-free piezoceramics into application / J. Koruza, A.J. Bell, T. Frömling, K.G. Webber, K. Wang, J. Rödel // J. Mater. - 2018. - V. 4 - P. 13-26. doi: 10.1016/j.jmat.2018.02.001.

195. Chu, S.Y. Effect of calcium on the piezoelectric and dielectric properties of Sm-modified $PbTiO_3$ ceramics / S.Y. Chu, C.H. Chen // Sensors Actuators, A Phys. - 2001. - V. 89 - P. 210-214. doi: 10.1016/S0924-4247(00)00536-7.

196. Effects of strontium on the dielectric and piezoelectric properties of Sm-modified $PbTiO_3$ ceramics / T.Y. Chen, S.Y. Chu, S.J. Wu, Y. Der Juang // Ferroelectrics. - 2003. - V. 282 - P. 37-47. doi: 10.1080/00150190390134860.

197. Фазовые переходы и физические свойства твердых растворов системы $NaNbO_3$ – $LiNbO_3$ – $PbTiO_3$ / Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, Л.С. Иванова, А.Я. Данцигер, Л.А. Шилкина, Е.Г. Фесенко // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. - 1985. - Т. 21. - № 2. - С. 282-285.

198. Shirane, G. X-ray and neutron diffraction study of ferroelectric $PbTiO_3$ / G. Shirane, R. Pepinsky, B.C. Frazer // Acta Crystallogr. - 1956. - V. 9. - P. 131-140. doi: 10.1107/s0365110x56000309.

199. Matsuo, Y. Effect of Grain Size on Microcracking in Lead Titanate Ceramics / Y. Matsuo, H. Sasaki // J. Am. Ceram. Soc. - 1966. - V. 49. doi: 10.1111/j.1151-2916.1966.tb13242.x.

200. Yokoyama, Y.K. (Pb, Ca) (($Co_{1/2}W_{1/2}$), Ti)O_3 Piezoelectric Ceramics and Their Applications/ Y.K. Yokoyama, H. Honda, T. Takahashi // Jpn. J. Appl. Phys. - 1981. - V. 20. - P. 183-187. doi: 10.7567/JJAPS.20S4.183.

201. Processing, structural and humidity sensing properties of $PbTiO_3$ ceramic synthesized by solid state reaction / A.E. razek Mahmoud, G. Viola, A.S. Afify, A.M. Babeer, M. Ferraris // J. Porous Mater. - 2020. - V. 27. - P. 947-958. doi: 10.1007/s10934-016-0315-8.

202. The influence of vacuum pressure on the electrical properties of $PbTiO_{3-\delta}$ ceramics / K.A. Elmadjid, F. Gheorghiu, M. Zerdali, S. Hamzaoui // Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. - 2020. - V. 260. doi: 10.1016/j.mseb.2020.114640.

203. Preparation, structural and functional properties of $PbTiO_{3-\delta}$ ceramics / K.A. Eelmadjid, F. Gheorghiu, M. Zerdali, S. Hamzaoui // Ceramics Interernational. - 2019. - V. 45. - P. 9043-9047. doi: 10.1016/j.mseb.2020.114640.

204. Processing, structural and humidity sensing properties of $PbTiO_3$ ceramic synthesized by solid state reaction / A.E. razek Mahmoud, G. Viola, A.S. Afify, A.M. Babeer, M. Ferraris // J. Porous Mater. - 2020. - V. 27 - P. 947-958. doi: 10.1007/s10934-016-0315-8.

205. Fabrication of Ni-Doped $PbTiO_3$-Coated TiO_2 Nanorod Arrays for Improved Photoelectrochemical Performance / Y. Fu, Z.P. Mao, D. Zhou, Z.L. Hu, Y.F. Tu, Y. Tian, G. Zheng // J. Nanomater. - 2019. - V. 2019. doi: 10.1155/2019/5924672.

206. Preparation of nanocrystalline $PbTiO_3$ by accelerated sol-gel process / X. Zeng, Y. Liu, X. Wang, W. Yin, L. Wang, H. Guo // Mater. Chem. Phys. - 2003. - V. 77. - P. 209-214. doi: 10.1016/S0254-0584(01)00558-2.

207. Molten salt prepared lead titanate: Powder characterization, sintering and physical properties / H. Idrissi, A. Aboujalil, J.P. Deloume, G. Fantozzi, B. Durand // J. Eur. Ceram. Soc. - 1999. - V. 19. - P. 1997-2004. doi: 10.1016/S0955-2219(99)00017-5.

208. Synthesis of anisotropic lead titanate powders for templated grain growth of textured piezoelectric ceramics / S. Ma, J.Y.H. Fuh, Y.F. Zhang, L. Lu // Surf. Rev. Lett. - 2010. - V. 17. - P. 159-164. doi: 10.1142/S0218625X10013631.

209. Structural Characterizations and Dielectric Properties of Sphere- and Rod-Like $PbTiO_3$ Powders Synthesized via Molten Salt Synthesis / Q. Ji, P. Xue, H. Wu, Z. Pei, X. Zhu // Nanoscale Res. Lett. - 2019. - V. 14. doi: 10.1186/s11671-019-2899-9.

210. Effects of doping of lead titanate with alkaline-earth elements / L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko, O.N. Razumovskaya, S.I. Dudkina, V.G. Vlasenko, S.I. Shevtsova, K.A. Guglev, A.T. Kozakov, A.V. Nikol'skii // Phys. Solid State. - 2016. - V. 58. - P. 115-126. doi: 10.1134/S1063783416010303.

211. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost /Ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. - Trivandrum.- 2002. - 255 p.

212. Chizhova, E.A. Synthesis and thermoelectric properties of ceramics based on barium-strontium metaplumbates / E.A. Chizhova, A.I. Klyndyuk // Glas. Phys. Chem. - 2013. - V. 39 - P. 453-457. doi: 10.1134/S1087659613040068.

213. Influence of short-range and long-range order on the evolution of the morphotropic phase boundary in $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ / A.M. Glazer, P.A. Thomas, K.Z. Baba-Kishi, G.K.H. Pang, C.W. Tai // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. - 2004. - V. 70 - P. 1-9. doi: 10.1103/PhysRevB.70.184123.

214. Crystal Chemistry of Lead Titanate in Relation to Its Electrical Properties / S.V. Titov, L.A. Shilkina, O.N. Razumovskaya, L.A. Reznichenko, V.G. Vlasenko, A.T. Shuvaeva, S.I. Dudkina, A.N. Klevtsov // Inorganic Materials. - 2001. – V. 37. P. 718-725. https://doi.org/10.1023/A:1017686325853.

215. Phase equilibria and electrical properties of barium-containing relaxor-based solid solutions / M.V. Talanov, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko, S.I. Dudkina // Inorg. Mater. - 2014. - V. 50 - P. 1068-1074. doi: 10.1134/S0020168514100185.

216. Self-destruction of ferroceramics / E.I. Bondarenko, V.D. Komarov, L.A. Reznichenko, V.A. Chernyshkov // Tech. Phys. - 1988. - V. 58. - P. 1771-1774.

217. Shirane, G. Phase Transitions in Solid Solutions of $PbZrO_3$ and $PbTiO_3$ (II) X-Ray Study / G. Shirane, K. Suzuki, A. Takeda // J. Phys. Soc. Japan. - 1952. - V. 7. - P. 12-18. doi: 10.1143/JPSJ.7.12.

218. Feng, Y. Thermal expansion in lead zirconate titanate / Y. Feng, Z. Xu, X. Yao // Chinese Sci. Bull. - 2002. - V. 47. - P. 1351-1355. doi: 10.1360/02tb9299.

219. Estimation of total polarization and thermal expansion behavior in PZT-PCN ceramics / M. Unruan, A. Prasatkhetragarn, R. Yimnirun, R. Guo, A. Bhalla // Integr. Ferroelectr. - 2011. - V. 131. - P. 140-146. doi: 10.1080/10584587.2011.616439.

220. Thermal conductivity and thermal expansion of ceramics PZT in the region of phase transition / S.N. Kallaev, G.G. Gadjiev, I.K. Kamilov, S.A. Sadykov, Z.M. Omarov, R.M. Ferzilaev // Integr. Ferroelectr. - 2005. - V. 72. - P. 23-26. doi: 10.1080/10584580500311646.

221. Weaver, P.M. Temperature dependence of high field electromechanical coupling in ferroelectric ceramics / P.M. Weaver, M.G. Cain, M. Stewart // J. Phys. D. Appl. Phys. - 2010. - V. 43. doi: 10.1088/0022-3727/43/16/165404.

222. Thermal expansion and polarization changes at phase transitions in the perovskite $Pb[Zr_{1-x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$ ceramics / V.V. Shvartsman, E.V. Lovkova, A.Y. Tuflin, G.M. Kaleva, E.D. Politova // Ferroelectrics. - 2002. - V. 268. - P. 411-416. doi: 10.1080/00150190211087.

223. Production and dielectric properties of lead-free ceramics with the formula $[(Na_{0.5}K_{0.5})_{1-x}Li_x](Nb_{1-y-z}Ta_ySb_z)O_3$ / I.A. Verbenko, O.N. Razumovskaya, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko, K.P. Andryushin // Inorg. Mater. - 2009. - V. 45. doi: 10.1134/S0020168509060211.

224. Superior energy storage properties in $(1-x)(0.65Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3\text{-}0.35Bi_{0.2}Sr_{0.7}TiO_3)\text{-}xCaZrO_3$ ceramics with excellent temperature stability / X. Guo, P. Shi, X. Lou, Q. Liu, H. Zuo // J. Alloys Compd. - 2021. - V. 876. - P. 160101. doi: 10.1016/j.jallcom.2021.160101.

225. Relaxor characteristics and pyroelectric energy harvesting performance of $BaTi_{0.91}Sn_{0.09}O_3$ ceramic / H. Kacem, A. Dhahri, Z. Sassi, L. Seveyrat, L. Lebrun, V. Perrin, J. Dhahri // J. Alloys Compd. - 2021. - V. 872 - P. 159699. doi: 10.1016/j.jallcom.2021.159699.

226. Large electro-strain with excellent fatigue resistance of lead-free $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}Ti_{1-x}(Y_{0.5}Nb_{0.5})_xO_3$ perovskite ceramics / H. Wang, Q. Li, Y. Jia, A.K. Yadav, B. Yan, M. Li, Q. Quan, W. Wang, H. Fan // Ceram. Int. - 2021. - V. 47. - P. 17092-17098. doi: 10.1016/j.ceramint.2021.03.018.

227. Sharma, J.P. Structural and dielectric properties of pure potassium sodium niobate (KNN) lead free ceramics / J.P. Sharma, D. Kumar, A.K. Sharma // Solid State Commun. - 2021. - V. 334-335. - P. 114345. doi: 10.1016/j.ssc.2021.114345.

228. Physical properties of the $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})_{0.97}La_{0.01}Nb_{0.9}Ta_{0.1}O_3$ ceramic with coexisting tetragonal and orthorhombic monocrystalline grains at room temperature/ J. Fuentes, J. Portelles, M.D. Durruthy Rodríguez, C. Ostos, J.J. Gervacio Arciniega, Z.I. Bedolla Valdez, J.M. Siqueiros, O. Raymond Herrera // Ceram. Int. - 2021. - V. 47. - P. 11958-11965. doi: 10.1016/j.ceramint.2021.01.037.

229. Piezo and pyroelectricity in spark plasma sintered potassium sodium niobate (KNN) ceramics / T. Morshed, E.U. Haq, C. Silien, S.A.M. Tofail, M.A. Zubair, M.F. Islam // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. - 2020. - V. 27. - P. 1428-1432. doi: 10.1109/TDEI.2020.008820.

230. Excellent piezoelectric performance of KNNS-based lead-free piezoelectric ceramics through powder pretreatment by hydrothermal method / L. Tan, X. Wang, W. Zhu, A. Li, Y. Wang // J. Alloys Compd. - 2021. - V. 874. - P. 159770. doi: 10.1016/j.jallcom.2021.159770.

231. Panda, P.K. Review: Environmental friendly lead-free piezoelectric materials / P.K. Panda // J. Mater. Sci. - 2009. - V. 44 - P. 5049-5062. doi: 10.1007/s10853-009-3643-0.

232. Influence of compositional variation on the electrical properties of $[Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3]$-$[Pb(Zr,Ti)O_3]$ ceramics and their transducer application / M.Y. Kaya, E. Mensur-Alkoy, A. Gurbuz, M. Oner, S. Alkoy // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. - 2018. - V. 65. - P. 1268-1277. doi: 10.1109/TUFFC.2018.2829800.

233. Synthesis, structure and electric properties of a novel solid solution system: $(1-x)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$-$xBi(Zn_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ / Z. Liu, H. Wu, W. Ren, Z.G. Ye // Ferroelectrics. - 2018. - V. 533. - P. 183-191. doi: 10.1080/00150193.2018.1470839.

234. https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1827147.

235. Microstructure evolution and reaction mechanism of $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$-$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ piezoelectric ceramics with plate-like $PbTiO_3$ template / L. Li, J. Liu, S. Cao, J. Xu, C. Wu, E. Pawlikowska, M. Szafran, F. Gao // Ceram. Int. - 2021. - V. 47. - P. 470-478. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.08.154.

236. Transient liquid phase diffusion process for porous mullite ceramics with excellent mechanical properties / F. Zhao, T. Ge, J. Gao, L. Chen, X. Liu // Ceram. Int. - 2018. - V. 44. - P. 19123-19130. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.06.114.

237. Hornstra, J. The role of grain boundary motion in the last stage of sintering / J. Hornstra // Physica. - 1961. - V. 27. - P. 342-350. doi: 10.1016/0031-8914(61)90107-0.

238. Урусов, В.С. Теория изоморфной смесимости / В.С. Урусов // М.: Наука, 1977. - 251 с.

239. Powder Diffraction File. Data Card. Inorganic Section. Set , card . JCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA, 1948.

240. Correlation between the microstructure of ferroelectric ceramics and their chemical and phase composition, the degree of perfection of the crystal structure and the preparation conditions / A.Y. Dantsiger, L.A. Reznitchenko, S.I. Dudkina, O.N. Razumovskaya, L.A. Shilkina // Ferroelectrics. - 1998. - V. 214. - P. 255-259. doi: 10.1080/00150199808220264.

241. Rao, Ch. N. R. New Directions in Solid State Chemistry / Ch. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan. - Cambridge Univ. Press, Cambridge. - 1986.

242. Hedvall, J.A. Über die physikalisch-chemischen Prozesse beim Zusammenbacken von angeschmolzenen Pulvern / J.A. Hedvall // Zeitschrift für physikalische Chemie. - 1926. - T. 123. - №. 1. - S. 33-85.

243. Orthorhombic to tetragonal structural phase transition in $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$-based ceramics / L. Liu, Y. Huang, Y. Li, L. Fang, H. Dammak, H. Fan, M.P. Thi // Mater. Lett. - 2012. - V. 68. - P. 300-302. doi: 10.1016/j.matlet.2011.10.103.

244. Dielectric and piezoelectric properties of $SrZrO_3$ -modified $(K_{0.45}Na_{0.51}Li_{0.04})(Nb_{0.90}Ta_{0.04}Sb_{0.06})O_3$ lead-free piezoceramics / H. Du, Y. Huang, H. Tang, H. Qin, W. Feng // Mater. Lett. - 2013. - V. 106. - P. 141-144. doi: 10.1016/j.matlet.2013.04.052.

245. Photoluminescence and impedance properties of rare-earth doped $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ lead-free ceramics / W. Shi, Y. Feng, T. Lu, Y. Lu, J. Shen, J. Xue, J. Du, P. Fu, J. Hao, W. Li // J. Mater. Sci. Mater. Electron. - 2019. - V. 30. - P. 9-16. doi: 10.1007/s10854-018-0328-y.

246. Egerton, L. Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium—Sodium Niobate / L. Egerton, D.M. Dillon // J. Am. Ceram. Soc. - 1959. - V. 42. - P. 438-442. doi: 10.1111/j.1151-2916.1959.tb12971.x.

247. Low-temperature dielectric relaxation associated with NbO_6 octahedron distortion in antimony modified potassium sodium niobate ceramics / N. Zhang, X. Lv, X. xiang Zhang, J. Lyu, S.W. Yang, J. Wu // J. Mater. Sci. Technol. - 2022. - V. 115. - P. 189-198. doi: 10.1016/J.JMST.2021.11.033.

248. Uchino, K. Critical Exponents Of The Dielectric Constants In Diffused- Phase-Trans Ition Crystals / K. Uchino, S. Nomura // Ferroelectrics. - 1982. - V. 44. - P. 55-61. doi: 10.1080/00150198208260644.

249. Average vs. local structure and composition-property phase diagram of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$-$Bi_{½}Na_{½}TiO_3$ system / L. Liu, M. Knapp, H. Ehrenberg, L. Fang, H. Fan, L.A. Schmitt, H. Fuess, M. Hoelzel, H. Dammak, M.P. Thi, M. Hinterstein // J. Eur. Ceram. Soc. - 2017. - V. 37. - P. 1387-1399. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.11.024.

250. Temperature stability and electrical properties of Tm_2O_3 doped KNN-based ceramics / Y. Zhai, J. Du, C. Chen, J. Hao, P. Fu, W. Li, Z. Xu // J. Mater. Sci. Mater. Electron. - 2019. - V. 30. - P. 4716-4725. doi: 10.1007/s10854-019-00765-8.

251. Oliver, W.C. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology/ W.C. Oliver, G.M. Pharr // J. Mater. Res. - 2004. - V. 19. doi: 10.1557/jmr.2004.19.1.3.

252. Maslenikov, I.I. Mapping the elastic modulus of a surface with a NanoScan 3D scanning microscope / I.I. Maslenikov, V.N. Reshetov, A.S. Useinov // Instruments Exp. Tech. - 2015. - V. 58 - P. 711-717. doi: 10.1134/S0020441215040223.

253. A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements / G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B. Marshall // Transformation. - 1981. - V. 46. - P. 533-538. doi: 10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x.

254. A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: II, Strength Method / P. Chantikul, G.R. Anstis, B.R. Lawn, D.B. Marshall // J. Am. Ceram. Soc. - 1981. - V. 64. - P. 539-543. doi: 10.1111/j.1151-2916.1981.tb10321.x.

255. Blasse, G. Luminescence phenomena in compounds with fergusonite structure / G. Blasse, A. Bril // J. Lumin. - 1970. - V. 3. - P. 109-131. doi: 10.1016/0022-2313(70)90011-6.

256. Blasse, G. The nature of the luminescence of niobates $MNbO_3$ (M = Li, Na, K) / G. Blasse, L.G.J. De Haart // Mater. Chem. Phys. - 1986. - V. 14. - P. 481-484. doi: 10.1016/0254-0584(86)90050-7.

257. Шаскольская, М.П. Кристаллография: Учеб. пособие для втузов. – 2-е изд., перераб. и доп. / М.П. Шаскольская. - М.: Высш. шк., 1984. - 376 с.

258. Boutinaud, P. $NaNbO_3$: Pr^{3+}: A new red phosphor showing persistent luminescence / P. Boutinaud, L. Sarakha, R. Mahiou // J. Phys. Condens. Matter. - 2009. - V. 21. - P. 025901. doi: 10.1088/0953-8984/21/2/025901.

259. Phase transition, electrical and luminescent properties of Dy-doped $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$-based lead-free ceramics / R. Wen, Lin Zhou, X. Zou, L. Luo, N. Jiang, Q. Zheng, J. Liao, C. Xu, D. Lin // J. Mater Sci Mater Electron. - 2015. - V. 26. - P. 8341-8349. doi: 10.1007/s10854-015-3500-7.

260. Ramachari, D. Energy transfer and photoluminescence properties of Dy^{3+}/Tb^{3+} co-doped oxyfluorosilicate glass-ceramics for solid-state white lighting / D. Ramachari, L.R. Moorthy, C.K. Jayasankar // Ceram. Int. - 2014. - V. 40. - P. 11115-11121. doi: 10.1016/j.ceramint.2014.03.136.

261. Reversible luminescence modulation of Ho-doped $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ piezoelectrics with high luminescence contrast / Y. Zhang, J. Liu, H. Sun, D. Peng, R. Li, C. Bulin, X. Wang, Q. Zhang, X. Hao // J. Am. Ceram. Soc. - 2018. - V. 101 - P. 2305-2312. doi: 10.1111/jace.15389.

262. Verma, R.K. Inter-conversion of Tb^{3+} and Tb^{4+} states and its fluorescence properties in MO-Al_2O_3: Tb (M = Mg, Ca, Sr, Ba) phosphor materials / R.K. Verma, K. Kumar, S.B. Rai // Solid State Sci. - 2010. - V. 12. - P. 1146-1151. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2010.04.004.

263. Hirano, M. Hydrothermal formation and characteristics of rare-earth niobate phosphors and solid solutions between $YNbO_4$ and $TbNbO_4$ / M. Hirano, H. Dozono // Mater. Chem. Phys. - 2014. - V. 143. - P. 860-866. doi: 10.1016/j.matchemphys.2013.10.025.

264. Visible-to-near-IR luminescence at stepwise up-conversion in Yb,Ho:GGG under IR diode pumping / A.V. Kir'yanov, V. Aboites, A.M. Belovolov, M.J. Damzen, A. Minassian, M.I. Timoshechkin, M.I. Belovolov // J. Lumin. - 2003. - V. 102-103. - P. 715-721. doi: 10.1016/S0022-2313(02)00630-0.

265. Low-temperature red long-persistent luminescence of Pr^{3+} doped $NaNbO_3$ with a perovskite structure / X. Yang, L. Zhao, W. Chen, Z. Liu, X. Fan, S. Tian, X. Xu, J. Qiu, X. Yu // J. Lumin. - 2019. - V. 208. - P. 290-295. doi: 10.1016/j.jlumin.2018.12.066.

266. Making red emitting phosphors with Pr^{3+} / P. Boutinaud, E. Pinel, M. Oubaha, R. Mahiou, E. Cavalli, M. Bettinelli // Opt. Mater. (Amst). - 2006. - V. 28. - P. 9-13. doi: 10.1016/j.optmat.2004.09.027.

267. Luminescence properties of Pr^{3+} in cubic rare earth oxides / G.C. Aumuller, W. Kostler, B.C. Grabmaier, R. Frey // J. Phys. Chem. Solids. - 1994. -V. 55. - № 8. - P. 767-772. doi: 10.1016/0022-3697(94)90029-9.

268. Growth, optical spectroscopy and crystal field investigation of $YA1_3(BO_3)_4$ single crystals doped with tripositive praseodymium / M.H. Bartl, K. Gatterer, E. Cavalli, A. Speghini, M. Bettinelli // Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. - 2001. - V. 57. - P. 1981-1990. doi: 10.1016/S1386-1425(01)00484-X.

269. Prakash Gopalan. Reevaluating Structures for Mixed Crystals of Simple Isomorphous Salts, $Ba_xPb_{1-x}(NO_3)_2$ / Prakash Gopalan, B. Kahr // J. Solid State Chem. - 1993. - V. 107. - P. 563-567. doi: 10.1006/jssc.1993.1382.

270. Urusov, V.S. Local structure of solid solutions from the computer simulation results and experimental data / V.S. Urusov, N.N. Eremin // J. Struct. Chem. - 2015. - V. 56. - P. 737-751. doi: 10.1134/S0022476615040186.

271. A monoclinic ferroelectric phase in the $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ solid solution / B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, S.E. Park // Appl. Phys. Lett. - 1999. - V. 74 - P. 2059-2061. doi: 10.1063/1.123756.

272. Bomlai, P. Structural and electrical properties of $(1-x)(Na_{0.465}K_{0.465}Li_{0.07})NbO_3$- $xCaTiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics with high Curie temperature / P. Bomlai, N. Muensit, S.J. Milne // Procedia Eng. - 2012. - V. 32. - P. 814-820. doi: 10.1016/j.proeng.2012.02.017.

273. Roth, R.S. Phase equilibrium relations in the binary system lead oxide-niobium pentoxide / R.S. Roth // Journal of Research of the National Bureau of Standards. - 1959. - V. 62(1). - P. 27-38. http://dx.doi.org/10.6028/jres.062.006.

274. Pierre Villars (Chief Editor), PAULING FILE in: Inorganic Solid Phases, SpringerMaterials (online database), Springer, Heidelberg (ed.) http://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0900595.

275. Roth, R.S. Phase Equilibria in the System Cadmium Oxide-Niobium Oxide/ R.S. Roth // J. Am. Ceram. Soc. - 1961. - V. 38. - P. 49-50. doi: 10.1111/j.1151-2916.1961.tb15347.x.

276. Evans, J.S.O. Negative thermal expansion materials / J.S.O. Evans // J. Chem. Soc. - Dalt. Trans. - 1999. - P. 3317-3326. doi: 10.1039/a904297k.

277. Attfield, P.J. Mechanisms and materials for NTE / P.J. Attfield // Front. Chem. - 2018. - V. 6 - P. 1-6. doi: 10.3389/fchem.2018.00371.

278. Large negative thermal expansion and phase transition in $(Pb_{1-x}Ca_x)TiO_3$ ($0.30 \leq x \leq 0.45$) ceramics / A. Chandra, D. Pandey, M.D. Mathews, A.K. Tyagi // J. Mater. Res. - 2005. - V. 20 - P. 350-356. doi: 10.1557/JMR.2005.0062.

279. Bokov, A.A. Phenomenological description of dielectric permittivity peak in relaxor ferroelectrics / A.A. Bokov, Z.G. Ye // Solid State Commun. - 2000. - V. 116. - P. 105-108. doi: 10.1016/S0038-1098(00)00295-7.

280. Pavelko, A.A. Effect of lithium carbonate modification on the ferroelectric phase transition diffusion in lead ferroniobate ceramics / A.A. Pavelko, A.V. Pavlenko, L.A. Reznichenko // J. Adv. Dielectr. - 2022. - V. 12. - P. 1-5. doi: 10.1142/S2010135X21600213.

281. “Internal Structure–Macroresponses” Correlations in Multicomponent (Na, K)NbO_3–Pb(Ti,Zr)O_3 ferroceramics / K.P. Andryushin, I.N. Andryushina, L.A. Shilkina, E.V. Glazunova, A.V. Nagaenko, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. - 2019. - V. 83. doi: 10.3103/S1062873819060066.

282. Reaction sequence in the formation of perovskite $Pb(ZrO_{0.48}Ti_{0.52})O_3$-$Pb(Nb_{2/3}Ni_{1/3})O_3$ solid solution: Dynamic heat-treatment / O. Babushkin, T. Lindbäck, J.C. Luc, J.Y.M. Leblais // J. Eur. Ceram. Soc. - 1998. - V. 18. - P. 737-744. doi: 10.1016/S0955-2219(97)00187-8.

283. Emsley, J. The Elements, second ed./ J. Emsley. - Clarendon Press, Oxford. - 1991.

284. Okadzaki, K. Tehnologiya tehnicheskih dielektrikov / K. Okadzaki. - Moscow: Energiya. - 1976. [English translation: Technology of Technical Dielectrics, Energy, Moscow, 1976].

285. Фазовые переходы и особенности физических свойств в системе неизоструктурных ниобатов натрия–лития–кадмия / Е.Г. Фесенко, Л.А. Резниченко, Л.С. Иванова, О.Н. Разумовская, А.Я. Данцигер, Л.А. Шилкина, Н.В. Дергунова // ЖТФ. - 1985. - Т. 55. - Вып. 3. - С. 601-606.

286. Особенности зависимостей состав, структура, свойства в твердых растворах на основе ниобата натрия / Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, Л.А. Резниченко, М.Ф. Куприянов, Л.А. Шилкина, М.Б. Богуш // ЖТФ. - 1982. - Т. 52. - Вып. 2. - С. 362-365.

287. Резниченко, Л.А. Фазовые переходы и физические свойства твердых растворов n-компонентных систем на основе ниобата натрия / Л.А. Резниченко // Дисс….к. ф.-м. н. Ростов-на-Дону. - 1980. - 301 с.

288. Guo, Y. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$LiNbO_3$ ceramics / Y. Guo, K.I. Kakimoto, H. Ohsato // Appl. Phys. Lett. - 2004. - V. 85. - P. 4121-4123. doi: 10.1063/1.1813636.

289. Orthorhombic to tetragonal structural phase transition in $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$-based ceramics / L. Liu, Y. Huang, Y. Li, L. Fang, H. Dammak, H. Fan, M.P. Thi // Mater. Lett. - 2012. - V. 68. - P. 300-302. doi: 10.1016/j.matlet.2011.10.103.

290. Crystallographic shear in niobium oxides of different compositions / L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, E.S. Gagarina, Y.I. Yuzyuk, O.N. Razumovskaya, A. V. Kozinkin // Crystallogr. Reports. - 2004. - V. 49. - P. 820-827. doi: 10.1134/1.1803313.

291. Rao, Ch.N.R. New Directions in Solid State Chemistry / Ch.N.R. Rao, J. Gopalakrishnan. - Cambridge Univ. Press, Cambridge. - 1986.

292. Третьяков, Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов / Ю.Д. Третьяков // МГУ, Москва. - 1974.

293. Abnormal grain growth in $(K,Na)NbO_3$ - based lead-free piezoceramic powders / H.-C. Thong, Z. Xu, C. Zhao, L.-Y. Lou, Shi Chen, S.-Q. Zuo, J.-F. Li, K. Wang // J. Am. Ceram. Soc. - 2019. - V. 102. - P. 836-844. doi: 10.1111/jace.16070.

294. Fabrication of lead zirconate titanate ceramics by reaction flash sintering of PbO-ZrO_2-TiO_2 mixed oxides / Y. Jia, X. Su, Y. Wu, G. Bai, Z. Wang, X. Yan, T. Ai, P. Zhao // J. Eur. Ceram. Soc. - 2019. - V. 39. - P. 3915-3919. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.05.044.

295. Силонов, В.М. Прямое обнаружение неоднородного ближнего порядка в сплаве Al—0,5 ат.% Cu / В.М. Силонов, Б.Т. Бокебаев, Е.В. Евлюхина // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон. - 1993. - P. 84-87.

296. Ustinov, A.I. X-ray diffraction in polydomain crystals modulated by transverse waves of atomic displacements. 2. Two-wave modulation of crystals / A.I. Ustinov, L.A. Olikhovskaya, I.M. Shmyt'ko // Kristallografiya. - 2000. - V. 45. - P. 417-422.

297. Урусов, В.С. Теория изоморфной смесимости / В.С. Урусов. - М.: Наука. - 1977. - 251 с.

298. Emsley, J. The Elements, second ed. / J. Emsley. - Clarendon Press, Oxford. - 1991.

299. Pauling, L. General Chemistry / L. Pauling. - W.H. Freeman and company, San-Francisco. - 1970. - 986 c.

300. Crystallographic shear in niobium oxides of different compositions / L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, E.S. Gagarina, Y.I. Yuzyuk, O.N. Razumovskaya, A. V. Kozinkin // Crystallogr. Reports. - 2004. - V. 49. - P. 820-827. doi: 10.1134/1.1803313.

301. Sintering effect on microstructure and properties of $(K,Na)NbO_3$ ceramics / S. Zhang, H.J. Lee, C. Ma, X. Tan // J. Am. Ceram. Soc. - 2011. - V. 94. - P. 3659-3665. doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04833.x.

302. Cordero, F. Elastic properties and enhanced piezoelectric response at morphotropic phase boundaries / F. Cordero // Materials. - 2015. - V. 8. - P. 8195-8245. doi: 10.3390/ma8125452.

303. Физика сегнетоэлектрических явлений / Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин. - Л.: Наука. - 1985. - 396 с.

304. Reversible nonlinearuty, opposite piezoeffect, electromechanical and dielectric hysteresys in “ferroelectic-soft multielement compounds” / I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, A.G. Abubakarov, K.P. Andryushin, L.A. Shilkina, O.N. Razumovskaya, A.A. Pavelko / Global Journal of Pure and Applied Mathematics. 2016. - V. 12. - № 1. - P. 525-532.

305. Temperature dependence of field-responsive mechanisms in lead zirconate titanate / C.C. Chung, C.M. Fancher, C. Isaac, J. Nikkel, E. Hennig, J.L. Jones // J. Am. Ceram. Soc. - 2017. - V. 100. - P. 4352-4361. doi: 10.1111/jace.14979.

306. Ma, W. Electric field-induced polarization rotation and ultrahigh piezoelectricity in $PbTiO_3$ / W. Ma, A. Hao // J. Appl. Phys. - 2014. - V. 115. - P. Art. №104105. doi: 10.1063/1.4868320.

307. Sai, N. Theory of structural response to macroscopic electric fields in ferroelectric systems / N. Sai, K.M. Rabe, D. Vanderbilt // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. - 2002. - V. 66. - P. 1041081-10410817. doi: 10.1103/PhysRevB.66.104108.

308. Subbarao, E.C. Domain effects in polycrystalline barium titanate / E.C. Subbarao, M.C. McQuarrie, W.R. Buessem // J. Appl. Phys. - 1957. - V. 28 - P. 1194-1200. doi: 10.1063/1.1722606.

309. Phase formation in near-morphotropic region of the $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ system, structural defects, and electromechanical properties of the solid solutions / L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, O.N. Razumovskaya, E.A. Yaroslavtseva, S.I. Dudkina, O.A. Demchenko, Y.I. Yurasov, A.A. Esis, I.N. Andryushina // Phys. Solid State. - 2009. - V. 51. - P. 1010-1018. doi: 10.1134/S1063783409050205.

310. Фазовый состав и пьезоэлектрические характеристики твердых растворов системы $\left(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}A'_{\alpha_2}\right)\left[Ti_xZr_yB'_zB''_{1-x-y-z}\right]O_3$/ К.П. Андрюшин, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, Н.С. Каблучкова, Л.А. Резниченко // Сборник материалов 12-го Международного Междисциплинарного симпоз. «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» («ODPO-2009»), пос. Лоо. – Ростов-на-Дону. - 2009. - Т. 1. - С. 33-37.

311. Фазовая картина и электрофизические характеристики твёрдых растворов $\left(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_1}\right)\left[Ti_xZr_y\langle\left(Nb_{2/3}Zn_{1/3}\right)\left(Nb_{2/3}Mg_{1/3}\right)\rangle_{1-x-y}\right]O_3$/ И.Н. Андрюшина, К.П. Андрюшин, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, ОН. Разумовская // Сб-к трудов Четвёртого Международного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFPM-2015»). 2-6 сентября 2015, г. Ростов-на-Дону – г. Туапсе. - 2015. - Т. 1. - № 4. - С. 59-65.

312. Чижова, Е.А. Влияние катионной нестехиометрии на свойства метаплюмбата стронция / Е.А. Чижова, Д.В. Пилипчук, А.И. Клындюк // Химия и технология неорганических материалов и веществ. Труды БГТУ. - 2011. - № 3. - С. 97-100.

313. Preisach modeling of piezoelectric nonlinearity in ferroelectric ceramics / G. Robert, D. Damjanovic, N. Setter, A.V. Turik // J. Appl. Phys. - 2001. - V. 89. - P. 5067-5074. doi: 10.1063/1.1359166.

314. Turik, A.V. Non-Debye relaxation and resonance phenomena in dielectric spectra of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ family functional ceramic materials / A.V. Turik, A.S. Bogatin // Funct. Mater. Lett. - 2015. - V. 8. - P. 1-4. doi: 10.1142/S1793604715500356.

315. Turik, A.V. Negative longitudinal electrostriction in polycrystalline ferroelectrics: A nonlinear approach/ A.V. Turik, A.A. Yesis, L.A. Reznitchenko // J. Phys. Condens. Matter. - 2006. - V. 18 - P. 4839-4843. doi: 10.1088/0953-8984/18/20/008.

316. Mihara, H. Polarization fatigue characteristics of sol-gel ferroelectric Pb $(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$ thin-film capacitors / T. Mihara, H. Watanabe, C.P. de Araujo // Jpn. J. Appl. Phys. - 1994. - V. 3996. doi: 10.1143/JJAP/33/3996/.

317. Tien, T.-Y. Ferroelectric phase transitions in the system $PbTiO_3$-$KNbO_3$ / T.-Y. Tien, E.C. Subbarao, J. Hrizo // J. Amer. Ceram. Soc. - 1956. - V. XVII. - P. 572-575. doi: 10.1111/j.1151-2916.1962.tb11061.x.

318. Титанат бария / О.И. Прокопало, Е.Г. Фесенко, В.Г. Гавриляченко, Р.И. Спинко, В.С. Бондаренко. - Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского государственного университета. - 1971. - 214 с.

319. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твёрдых растворах / И.П. Раевский, Л.А. Резниченко, О.И. Прокопало, Е.Г. Фесенко // ЖТФ. - 1978. - № 12. - С. 2601-2602.

320. Francombe, M.H. Structure and Phase Transitions of Ferroelectrics Sodium - Lead Niobates and other Sodium Niobate type ceramics / M.H. Francombe, B. Lewis // J. Ferroelectrics. - 1957.- V. 2. - № 4. - P. 387-402.

321. Intercalation of water molecules from the air into perovskite and layered structures formed in the system of $NaNbO_3$–$Ca_2Nb_2O_7$ / J.Y. Zubarev, S.H. Chang, L.A. Shilkina, M.I. Mazuritskiy, A.P. Budnyk, A.V. Nazarenko, S.I. Dudkina, O.N. Razumovskaya, L.A. Reznichenko, I.A. Parinov // Heliyon. - 2019. - V. 5 - P. e02786. doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02786.

322. Guinier, A. Theorie et Technique de la Radiocrystallographie / A. Guinier // 2nd. Ed. (Dunod, Paris, 1956; Fizmatgiz, Moscow, 1961).

323. Multiwave modulated states in TMA-$ZnCl_4$ crystals / B.Sh. Bagautdinov, M.I. Shmyt'ko, V.V. Gladkii, S.N. Kallaev, V.A. Kirikov // JETP Lett. - 1994. - V. 59. - P. 119-123. http://jetpletters.ru/cgi-bin/articles/download.cgi/1296/article_19577.pdf.

324. Powder Diffraction File. Data Cards. Inorganic Section. Set 37, card 1484. JCPDS, Swarthmore, Pennsylvania, USA (1948).

325. Powder Diffraction File. Data Cards. Inorganic Section. Set 25, card 443. JCPDS, Swarthmore, Pennsylvania, USA (1948).

326. Powder Diffraction File. Data Cards. Inorganic Section. Set 33, card 241. JCPDS, Swarthmore, Pennsylvania, USA (1948).

327. Powder Diffraction File. Data Cards. Inorganic Section. Set 33, card 240. JCPDS, Swarthmore, Pennsylvania, USA (1948).

328. Powder Diffraction File. Data Cards. Inorganic Section. Set 33, card 744. JCPDS, Swarthmore, Pennsylvania, USA (1948).

329. Vezzoli, G.C. Electrical properties of NbO_2 and Nb_2O_5 at elevated temperature in air and flowing argon / G.C. Vezzoli // Phys. Rev. B. - 1982. - V. 26 - P. 3954-3957. doi: 10.1103/PhysRevB.26.3954.

330. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.А. Фиалков / М.: Наука. - 1976. - 503 с.

331. Haq, M. Application of piezo transducers in biomedical science for health monitoring and energy harvesting problems / M. Haq // Mater. Res. Express Top. - 2019. - V. 6. - P. 022002. doi: 10.1088/2053-1591/aaeffb8.

332. Zachariasz, R. Modified PZT ceramics as a material that can be used in micromechatronics / R. Zachariasz, D. Bochenek // Eur. Phys. J. B. - 2015. - V. 88. - P. 1-4. doi: 10.1140/epjb/e2015-60420-y.

333. Piezoelectric ceramic actuators: A review of machinery applications / T.G. King, M.E. Preston, B.J.M. Murphy, D.S. Cannell // Precis. Eng. - 1990. - V. 12. - P. 131-136. doi: 10.1016/0141-6359(90)90084-C.

334. Ebrahimi, F. Physics-based device models and progress review for active piezoelectric semiconductor devices / ed. By F. Ebrahimi. Rijeka, Croatia. - 2013. - 174 p. https://doi.org/10.3390/s20143872.

335. Hudson, D.J. Lectures on elementary statistics and probability / D.J. Hudson. - Geneva. - 1964. - 242 p.

336. https://helpstat.ru/raspredelenie-fishera-f-raspredelenie-dlya-alpha0-05/.

337. https://www.kontrolnaya-rabota.ru/s/teoriya-veroyatnosti/tablica-studenta/?n=6&p=0.95.

338. http://statlab.kubsu.ru/node/4.

339. Шорохов, И.С. Статистические методы анализа / И.С. Шорохов, Н.В. Кисляк, О.С. Мариев // Уральск. Ун-тет. - 2015. https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/36122/1/978-5-7996-1633-5_2015.pdf.

340. Фёрстер, Э. Методы корреляционного и регрессионного анализа. Руководство для экономистов / Э. Фёрстер, Б. Рёнц // Перевод с немецкого и предисловие В.М. Ивановой. - М.: "Финансы и статистика". - 1983. - 304 с. https://scask.ru/g_book_mkor.php.

341. Groups t-test http://web.pdx.edu/~newsomj/pa551/lecture6.htm.

342. An introduction to t-test https://www.scribbr.com/statistics/t-test/

343. Бережной, А.С. Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной // АН УССР. Ин-т общей и неорган. химии. - Киев : Наукова думка. - 1970. - 541 с.

344. Коттон, Ф. Современная неорганическая химия / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон // Пер. с англ. канд. хим. наук С. С. Чуранова ; Под ред. д-ра хим. наук К. В. Астахова. - Москва : Мир. - 1969. - 3 т.

345. Барнард, А. Теоретические основы неорганической химии / А. Барнард // Пер. с англ. - М.: Изд-во «Мир», 1968.

346. Робертсон, Д.М. Нестехиометрические соединения / Д.М. Робертсон и др. // Под ред. Л. Манделькорна, пер.с англ. - М.: Изд-во «Химия», 1971.

347. Gorter, E.W. / E.W. Gorter // Proc. Intern. Congr., Pure and Appl. Chem., 17h Congr. - 1959. - V. 1. - P. 303.

348. Ормонт, Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников: [учебное пособие для втузов] / Б.Ф. Ормонт // под ред. В. М. Глазова. - 3-е изд., испр. и доп. - Москва : Высшая школа. - 1982. - 528 с.

349. Нараи-Сабо, И. Неорганическая кристаллохимия / И. Нараи-Сабо // Пер. с венг. А. Т. Кочкина. - Будапешт : Изд-во Акад. наук Венгрии. - 1969. - 503 с.

350. Thomann, H. Piezoelectric Mechanisms in Lead Zirconate-Titanate / H. Thomann // Z. Angew. Phys. - 1966. - V. 20. P. 554.

351. Боков, А.А. Закономерности влияния беспорядка в кристаллической структуре на сегнетоэлектрические фазовые переходы / А.А. Боков // ЖЭТФ. - 1977. - Т. 111. - С. 1817-1832.

352. Михайлин, Ю.А. Интеллектуальные материалы / Ю.А. Михайлин // Полимерные материалы. Изделие, оборудование, технологии. - 2004. - Т. 63. - С. 6-8.

353. Bokov, A.A. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure / A.A. Bokov, Z.G. Ye // J. Mater. Sci. - 2006. - V. 41. - P. 31-52. doi: 10.1007/s10853-005-5915-7.

354. Characterizing barium titanate piezoelectric material using the finite element method / Z. Butt, S.U. Rahman, R.A. Pasha, S. Mehmood, S. Abbas, H. Elahi // Trans. Electr. Electron. Mater. - 2017. - V. 18. - P. 163-168. doi: 10.4313/TEEM.2017.18.3.163.

355. Piezoelectric thermo electromechanical energy harvester for reconnaissance satellite structure / H. Elahi, M. Eugeni, P. Gaudenzi, M. Gul, R.F. Swati // Microsyst. Technol. - 2019. - V. 25. - P. 665-672. doi: 10.1007/s00542-018-3994-z.

356. Lead-free piezoceramics – Where to move on? / C.H. Hong, H.P. Kim, B.Y. Choi, H.S. Han, J.S. Son, C.W. Ahn, W. Jo // J. Mater. - 2016. - V. 2. - P. 1-24. doi: 10.1016/j.jmat.2015.12.002.

357. Kozielski, L. Graded PZT ceramics for piezoelectric transformers / L. Kozielski, A. Lisińska-Czekaj, D. Czekaj // Prog. Solid State Chem. - 2007. - V. 35. - P. 521-530. doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2007.01.030.

358. Guo, L. Potentials of piezoelectric and thermoelectric technologies for harvesting energy from pavements / L. Guo, Q. Lu // Renew. Sustain. Energy Rev. - 2017. - V. 72. - P. 761-773. doi: 10.1016/j.rser.2017.01.090.

359. Monoclinic-tetragonal phase transition in $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ studied by infrared spectroscopy / E.B. Ara´ujo, K. Yukimitu, J.C.S. Moraes, L.H.Z. Pelaio, J.A. Eiras // J. Phys. Condens. Matter. - 2002. - V. 14 - P. 5195-5199. doi: 10.1088/0953-8984/14/20/314.

360. Kong, L.B. Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique / L.B. Kong, T.S. Zhang, J. Ma, F. Boey // Prog. Mater. Sci. - 2008. - V. 53. - P. 207-322. doi: 10.1016/j.pmatsci.2007.05.001.

361. Noheda, B. Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions / B. Noheda // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. - 2002. - V. 6. - P. 27-34. doi: 10.1016/S1359-0286(02)00015-3.

362. Verma, A.S. A review of an innovative concept to increase the toughness of the ceramics by piezoelectric secondary phases / A.S. Verma, D. Kumar, A.K. Dubey // Ceram. Int. - 2018. - V. 44. - P. 16119-16127. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.06.063.

363. Михайлин Я.А. Интеллектуальные материалы / Я.А. Михайлин // Ж. Полимерные материалы. - 2005. -Т. 1. - С. 25-27.

364. Пьезокерамика для частотно-селективных устройств / С.В. Гавриляченко, Л.А. Резниченко, А.Н. Рыбянец, В.Г. Гавриляченко // Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского государственного педагогического университета, 1999.

365. Phase x-T diagram of actual solid solutions of the $(1-x)PbZrO_3$-$xPbTiO_3$ system ($0.37 \leq x \leq 0.57$) / L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, O.N. Razumovskaya, E.A. Yaroslavtseva, S.I. Dudkina, O.A. Demchenko, Y.I. Yurasov, A.A. Esis, I.N. Andryushina // Physics of the Solid State. - 2008. - V. 50. - № 8. - P. 1527-1533. https://doi.org/10.1134/S1063783408080234.

366. Резниченко, Л.А. Роль марганца в "ужестчении" сегнетопьезоэлектрических материалов / Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, С.В. Гавриляченко // В сб.: Фундаментальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения («Пьезотехника-99»). Ростов-на-Дону. -1999. - С. 98 -108.

367. Hedvall, J.A. / J.A. Hedvall, J.Z. Heubergeranorg. allg. // Chem. - 1922. - V. 49. - P. 122.

368. Особенности морфотропного фазового перехода в системе $(1–x)\ NaNbO_3 – x\ PbTiO_3$ / Л.А. Резниченко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.С. Иванова, С.И. Дудкина, Л.А. Шилкина, В.А. Сервули, В.П. Сахненко // Сб-к трудов Международной научно-практической конференции

"Фундаментальные проблемы современной пьезоэлектроники" ("Пьезотехника-95"). Ростов-на-Дону, Азов. - 1995. - Т. 2. - С. 13-32.

369. Будников, П.П. Реакции в смесях твёрдых веществ / П.П. Будников, А.М. Гинстлинг // Изд-во литературы по строительству. 3-е испр. и дополн. изд-ие, М. -1971. - 488 с.

370. Жидкая фаза в ниобатах щелочных металлов / Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, В.А. Алешин // Сб-к материалов 7-го Международного семинара по физике сегнетоэлектриков-полупроводников. 24–27.09.1996 г. - Ростов-на-Дону: МП "Книга". - 1996. - № 6. - С. 149-151.

371. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Оптимизация поиска / А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, С.И. Дудукина. - Ростов-н/Д.: Изд-во "Пайк".- 1994. - 96 с. ISBN 5-86865-068-9.

372. Минакова, Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел / Т.С. Минакова. - Томск: Изд-во Томского университета. - 2007. - 284 с.

373. Екимова, И.А. / И.А. Екимова, Т.С. Минакова // В сб.: всероссийский семинар «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции». Иваново. - 2003. - С. 57.

374. Киселев, В.Ф. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков / В.Ф. Киселев, О.В. Крылов. - М.: Наука. - 1978. - 256 с.

375. Бринауэр, С. Адсорбция газов и паров. Т.1. Физическая адсорбция / С. Бринауэр. - М.: Высш. шк. -1979. - 409 с.

376. Фазы, микроструктура, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства твердых растворов системы $NaNbO_3$ – $CuNb_2O_6$, приготовленных из Nb_2O_5 различных квалификаций // Х.А. Садыков, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, И.А. Вербенко, С.И. Дудкина, Г.М. Константинов, Е.Ю. Гаврилова // В сб.: трудов Второго Международного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFPM-2013»). г. Ростов-на-Дону – г. Туапсе. - 2013. - С. 164-183.

377. Dielectric relaxation in the $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ ceramics / A.V. Pavlenko, A.V. Turik, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, G.M. Konstantinov // Physics of the Solid State. - 2011. - V. 53. - № 9. - P. 1872-1875.

378. Turik, A.V. Negative longitudinal electrostriction in polycrystalline ferroelectrics: A nonlinear approach / A.V. Turik, A.A. Yesis, L.A. Reznitchenko // J. Phys. Condens. Matter. - 2006. - V. 18 - P. 4839-4843. doi: 10.1088/0953-8984/18/20/008.

379. Гуртов А.В. Твердотельная электроника: Учеб. пособие / В.А. Гуртов. – Петрозаводск: ПетрГУ. - 2004. - 312 с.

380. Structure and Polarization Relaxation of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$/(001)Si Films/ A.V. Pavlenko, D.V. Stryukov, V.M. Mukhortov, S.V. Biryukov // Tech. Phys. - 2018. - V. 63. - P. 407-410. doi: 10.1134/S1063784218030179.

381. The Field Effect in a Metal–Ferroelectric–Semiconductor System of Multilayer Ferroelectric Films with Various Structure Types / V.M. Mukhortov, Y.I. Golovko, A.V. Pavlenko, D.V. Stryukov, S.V. Biryukov, A.P. Kovtun, S.P. Zinchenko // Phys. Solid State. - 2018. - V. 60. - P. 1786-1792. doi: 10.1134/S1063783418090202.

382. Боброва, Е.А. Особенности вольт-фарадных характеристик МОП структур, обусловленные зарядом в окисле / Е.А. Боброва, Н.М. Омельяновская // Физика и техника полупроводников. - 2008. Т. 42. - № 11- Р. 1380-1383.

383. Correlation between the microstructure of ferroelectric ceramics and their chemical and phase composition, the degree of perfection of the crystal structure and the preparation conditions / A.Y. Dantsiger, L.A. Reznitchenko, S.I. Dudkina, O.N. Razumovskaya, L.A. Shilkina // Ferroelectrics. - 1998. - V. 214. - P. 255-259. doi: 10.1080/00150199808220264.

384. Toward a 0.33 W piezoelectric and electromagnetic hybrid energy harvester: Design, experimental studies and self-powered applications / Z. Li, T. Li, Z. Yang, H.E. Naguib // Applied Energy. - 2019. - V. 255. - Art. № 113805.

385. Huet, F. Design strategy of conventional electronic for wireless sensor node powered by vibration energy harvester / F. Huet, V. Boitier // Renew. Energy Power Qual. J. - 2019. - V. 17 - P. 555-560. doi: 10.24084/repqj17.375.

386. Chowdhury, P.R. Modified PZT ceramics for electronic application / P.R. Chowdhury // Indian J. Phys. - 1993. – V. 67A. - № 3. - PP. 207-236 (1993) 207–236.

387. Self-Powered Wireless Sensor for Fault Diagnosis of Wind Turbine Planetary Gearbox / L. Lu, Y. He, T. Wang, T. Shi, B. Li // IEEE Access. - 2019. - V. 7. - P. 87382–87395. doi: 10.1109/ACCESS.2019.2925426.

388. Будников, П.П. Реакции в смесях твердых веществ / П.П. Будников, А.М. Гинстлинг // Изд-во литературы по строительству. 3-е исправленное и дополненное издание. Москва. - 1971.

389. Acoustic cavitation at low gas pressures in PZT-based ultrasonic systems / J. Mondal, W. Li, A.R. Rezk, L.Y. Yeo, R. Lakkaraju, P. Ghosh, M. Ashokkumar // Ultrasonics Sonochemistry. - 2021. - V. 73. - Art. № 105493. doi:10.1016/j.ultsonch.2021.105493.

390. Cantilever magnetoelectric PZT/Tb-Fe-Co resonators for magnetic sensing applications / N.T. Ngoc, G. Agnus, S. Matzen, T. Maroutian, D.T.H. Giang, P. Lecoeur // APL Materials. - 2021. - V. 9. - Art. № 041103. doi:10.1063/5.0042379.

391. Giant piezoelectric coefficient of PNN-PZT-based relaxor piezoelectric ceramics by constructing an R-T MPB / H. Wang, F. Zhang, Y. Chen, C. Huang, X. Wang, X. Wu, Y. Chen, Y. Xu,

S. Guan, J. Zhu, Q. Chen, J. Xing // Ceramics International. - 2021. - V. 47. - № 9. - P. 12284-12291. doi: 10.1016/j.ceramint.2021.01.079

392. Unexpectedly high piezoelectric response in Sm-doped PZT ceramics beyond the morphotropic phase boundary region / B. Gao, Z.H. Yao, D.Y. Lai, Q.H. Guo,W.G. Pan, H. Hao, M.H. Cao, H.X. Liu // Journal of Alloys and Compounds. - 2020. - V. 836. - Art. № 155474. doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155474.

393. Effects of CuO addition on the electrical responses of the low-temperature sintered $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$-$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramics / X. Chao, D. Ma, R. Gu, Z. Yang // Journal of Alloys and Compounds. - 2010. - V. 491. - P. 698-702.

394. Piezoelectric and dielectric properties of low temperature sintering $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O_3$ ceramics with variation of sintering time / J. Yoo, I. Lee, D.S. Paik, Y.W. Park // Journal of Electroceramics. - 2009. - V. 23. - P. 519-523.

395. Thermogravimetric Study of Pb_2NbMnO_6 and Pb_2WMnO_6 / O.N. Razumovskaya, R.U. Devlikanova, I.N. Belyaev, T.B. Tokmyanina // Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg Mater . - 1976. - V. 12. - № 3. - P. 471-473.

396. Valency States and Distribution of Manganese Ions in PZT Ceramics Simultaneously Doped with Mn and Nb / M.D. Glinchuk, I.P. Bykov, V.M. Kurliand, M. Boudyš, T. Kala, K. Nejezchleb // Physica Status Solidi (a) - 1990. - V. 122. - № 1. - P. 341-346. doi: 10.1002/pssa.2211220132.

397. Effect of (Mn, F) co-doping on PZT characteristics under the influence of external disturbances / L. Eyraud, L. Lebrun, B. Guiffard, E. Boucher, D. Audigier, D. Guyomar // Ferroelectrics. - 2002. - V. 265. - № 1. - P. 303-316. doi:10.1080/00150190208260631.

398. Kinetics of redox processes in manganese oxides / V.B. Fetisov, N.V. Korchemkina, G.A. Kozhina, S.A. Petrova, R.G. Zakharov, E.A. Pastukhov, A.V. Fetisov, A.N. Ermakov, K.S. Mitrofanov // Inorganic Materials. - 2006. - V. 42. - P. 374-376. doi:10.1134/S0020168506040078.

399. Millsch, B. Evaluation of Lattice Site and Valence of Manganese in Polycrystalline $BaTiO_3$, and n-$BaTiO_3$, by Electron Paramagnetic Resonance / B. Millsch // Phys. Status Solidi (a). - 1992. - V. 133. - P. 455-464. doi: 10.1002/pssa.2211330229.

400. Size effect in Mn^{2+} -doped $BaTiO_3$ nanopowders observed by electron paramagnetic resonance / R. Bottcher, C. Klimm, H.-C. Semmelhack, G. Volkel, H.-J. Glasel, E. Hartmann // Phys. Status Solidi (b). - 2000. - V. 62. - № 3. - P. 2085-2095. doi: 10.1103/PhysRevB.62.2085.

401. Fick, A. Ueber Diffusion. / A. Fick // Annalen Der Physik Und Chemie. - 1855. - V. 170. - № 1. - P. 59-86. doi: 10.1002/andp.18551700105.

402. Chang, L.L.Y. Phase relations in the system PbO–WO_3 / L.L.Y. Chang / J. American Ceramic Society. - 1971. - V. 54. - P. 357-358. doi:10.1111/j.1151-2916.1971.tb12316.x.

403. Studies on the hydrothermal synthesis of niobium oxides / I.C.M.S. Santos, L.H. Loureiro, M.F.P. Silva, Ana M.V. Cavaleiro // Polyhedron. - 2002. - V. 21. - № 20. - P. 2009-2015. doi: 10.1016/S0277-5387(02)01136-1.

404. Аунг Чжо Мо. Композиционная керамика на основе электроплавленного корунда с эвтектическими добавками в системах Al_2O_3 - TiO_2 - MnO; Al_2O_3 - MgO - MnO; Al_2O_3 - MgO - SiO_2; Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 //Автореферат дисс … канд. техн. наук. - М. - 2020. Российский химико-технологический университет (РХТУ) им. Д.И. Менделеева. - 16 с.

405. Effect of nonstoichiometry on the structure and dielectric properties of bismuth ferrite / A.G. Abubakarov, L.A. Shilkina, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko, S.I. Dudkina // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. - 2014. - V. 78. - P. 713-715. doi: 10.3103/S1062873814080036.

406. Component composition and strain of barium-strontium titanate ferroelectric films / S.F. Karmanenko, A.I. Dedyk, N.N. Isakov, V.I. Sakharov, A.A. Semenov, I.T. Serenkov, L.T. Ter-Martirosyan // Tech. Phys. Lett. - 1999. - V. 25 - P. 780-783. doi: 10.1134/1.1262633.

407. Multicomponent-system high-piezoelectric-activity piezoelectric ceramic material and preparation method therefor // Changzhou University // Patent № CN106518070A. – 01.19.2016.

408. Comparative study of the hard and soft PZT-based ceramics sintered by various methods / M.A. Marakhovsky, A.A. Panich, M. V. Talanov, V.A. Marakhovskiy // Ferroelectrics. - 2021. - Vol. 575. - PP. 43–49. https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1888225.

409. The Multicomponent PZT-type Ceramics for Micromechatronic Applications / D. Bochenek, P. Niemiec, M. Adamczyk, R. Skulski, R. Zachariasz, B. Wodecka-Duś, Z. MacHnik // Arch. Metall. Mater. 2017. – Vol. 62. - PP. 667–672. https://doi.org/10.1515/amm-2017-0099.

410. Quang, D.A. Enhanced piezoelectric properties of Fe_2O_3 and Li_2CO_3 co-doped $Pb[(Zr_{0.48}Ti_{0.52})_{0.8}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.125}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.075}]O_3$ ceramics for ultrasound transducer applications / D.A. Quang, L.D. Vuong, // J. Sci. Adv. Mater. Devices. 2022. – V. 7. Art. № 100436. https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2022.100436.

411. Bochenek, D. Electrophysical properties of a multicomponent PZT-type ceramics for actuator applications/ D. Bochenek, P. Niemiec, R. Skulski, M. Adamczyk-Habrajska // J. Phys. Chem. Solids. – 2019. - Vol. 133. - PP. 128–134. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.05.015.

412. Multicomponent ceramic materials on the basis of PZT / D. Bochenek, Z. Surowiak, S.V. Gavrilyachenko, M.F. Kupriyanov // Arch. Acoust. -2005. - Vol. 30. - PP. 87–107.

413. Ishii, K. Nonlinear piezoelectric coefficient of $Pb(Ni,Nb)O_3$-$Pb(Zn,Nb)O_3$- $PbZrO_3$-$PbTiO_3$ system ceramics / K. Ishii, S. Tashiro, K. Nagata // J. Eur. Ceram. Soc. -2004. – Vol. 24. - PP. 1699–1702. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00477-1.

414. Specific Features of the Electrical Properties upon Smeared Phase Transitions in Multicomponent Ferropiezoelectric Ceramics Based on Lead Zirconate Titanate / A.I. Burkhanov, A. V

Shil, Y.N. Mamakov, G.M. Akbaeva // Physics of the Solid State. -2002. - Vol. 44. -PP. 1741–1747. DOI: 10.1134/1.1507259.

415. Lead - free KNN - based piezoelectric ceramic material with texturing , and method of making the same / Hakki Yegingil, Gerald T. Stranford, Anthony Phillip Seibert, Ender Suvaci, Abdulkadir Murat Avci // Patent № US 2022/0069196 A1. 03.03.2022.

416. Phase States in Multicomponent PZT- Based Materials Depending on Poling Conditions / G.M. Akbaeva, Y.V. Kabirov, E. V. Milov, G. V. Gavrilyachenko // Ferroelectrics. - 2013. - Vol. 443. - PP. 57–62. https://doi.org/10.1080/00150193.2013.778616.

417. Dielectric properties of the multicomponent PZT-type / D. Bochenek, P. Niemiec, M. Adamczyk, Z. Machnik, G. Dercz // Eur. Phys. J. B. -2015. - Vol. 88. Art. № 279. https://doi.org/10.1140/epjb/e2015-60377-9.

418. Dielectric spectrum of multicomponent relaxor ceramics based on PZT / G.M. Akbaeva, E.I. Sitalo, V.G. Gavrilyachenko, E.M. Panchenko // Ferroelectrics. - 2017. - Vol. 509. – PP. 10–13. https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1290499.

419. The multicomponent PZT-type ceramics for micromechatronic applications / A.D. Bochenek, P. Niemiec, M. Adamczyk, B. Dariusz, N. Przemysław, A. Małgorzata // Arch. Met. Mater. – 2017. - Vol. 62. – PP. 667–672. https://doi.org/10.1515/amm-2017-0099.

420. Nonlinear dielectric response and elastic properties of a PZT-based multicomponent system / A. V Skrylev, G.M. Akbaeva, A.I. Burkhanov, A. V Sopit, E.M. Panchenko// Ferroelectrics. - 2019. - Vol. 542. PP. 64–69. https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1574664.

Приложение А. Разработанные в ходе выполнения диссертационного исследования сегнетоактивные материалы с целевыми сочетаниями параметров и технологии их приготовления

А.1 Материал с высокой пьезоактивностью при воздействии постоянного электрического поля

Разработан пьезоэлектрический керамический материал на основе цирконата-титаната свинца, который может быть использован в высоковольтных актюаторах лазерных адаптивных систем, компенсаторах вибрации оборудования, приборах точного позиционирования объектов (микролитография, туннельные растровые микроскопы) [А66]. Полученные экспериментальные данные (таблицы А.1 и А.2, примеры 3 - 8) свидетельствуют о том, что пьезоэлектрический керамический материал предлагаемого состава обладает оптимальными, с точки зрения решаемой технической задачи, характеристиками в указанном интервале величин компонентов. Приведенные данные (таблицы А.2 - А.4) подтверждают преимущества предлагаемого пьезоэлектрического керамического материала по сравнению с материалом-прототипом, а именно, повышение $\varepsilon_{33}{}^{T}/\varepsilon_0$ и $d_{33}^{обр}$ до значений $\varepsilon_{33}{}^{T}/\varepsilon_0$=2700...4300, $d_{33}^{обр}$ =(650...900) пм/В (при E=1 кВ/см) и $d_{33}^{обр}$ =(1100...3000) пм/В при E=(5...7) кВ/см при сохранении высоких K_p=0.60...0.70. Предлагаемый пьезоэлектрический керамический материал получали по обычной керамической технологии, без использования шликерного литья и введения в качестве добавок большого количества различных, в том числе, редкоземельных элементов, что значительно упрощает и удешевляет технологический процесс.

Указанные параметры нового материала позволяют использовать его в более высоковольтных режимах из-за реализации при высоких электрических полях значений $d_{33}^{обр}$ = (1100...3000) пм/В, что открывает возможность применения такого материала в приборах управления (электрическим полем) лазерным лучом, а также в качестве приводов деформируемых лазерных резонаторов. Высокие T_C материала позволяют его применять и в топливно-распределительных системах бензиновых и дизельных двигателей.

Таблица А.1 – Составы разрабатываемого материала

№ п/п	Состав, масс. %							
	PbO	TiO_2	ZrO_2	Nb_2O_5	BaO	SrO	MgO	ZnO
1	68.44	10.72	15.11	4.59	0.08	0.17	0.51	0.38
2	68.04	10.56	15.42	4.60	0.17	0.32	0.51	0.38
3	67.02	10.48	15.74	4.62	0.44	0.81	0.51	0.38
4	65.98	10.40	16.06	4.65	0.71	1.30	0.52	0.38
5	64.64	10.35	16.40	4.71	1.06	1.93	0.52	0.39
6	63.20	10.30	16.74	4.74	1.46	2.64	0.53	0.39

7	61.87	10.26	17.08	4.78	1.77	3.32	0.53	0.39
8	60.33	10.22	17.43	4.82	2.23	4.03	0.54	0.40
9	58.77	10.19	17.79	4.86	2.71	4.74	0.54	0.40
10	57.18	10.15	18.16	4.91	3.19	5.47	0.54	0.40

Таблица А.2 – Основные характеристики разрабатываемого материала в зависимости от состава

№ п/п	Электрофизические параметры											
	$\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$	$K_р$	$\lvert d_{31}\rvert$, пКл/Н	d_{33}, пКл/Н	d_{33}, пм/В (Е=1 (кВ/см))	$d_{33max}^{обр.}$, пм/В	tgδ, % (E = 50 В/см)	$\lvert g_{31}\rvert$, мВ·м/Н	$K_р\times\sqrt{\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0}$	$Y_{11}^{E}\times 10^{-11}$, Н/м^2	V_1^{E}, км/с	$Q_м$
1	2300	0.50	195	400	600	1000	2.25	9.0	23.97	0.549	2.67	80
2	2400	0.54	200	470	600	1000	2.20	9.5	26.45	0.550	2.68	80
3	2700	0.70	235	540	900	2200*)	1.7	9.9	36.16	0.551	2.68	75
4	2700	0.66	216	498	800	1800**)	1.58	9.0	34.29	0.571	2.74	80
5	3020	0.65	238	547	670	3000*)	1.26	8.8	35.73	0.587	2.79	69
6	3800	0.64	263	605	680	2000*)	2.37	7.9	39.45	0.619	2.86	29
7	4300	0.63	251	577	650	1500*)	2.16	6.6	41.31	0.613	2.87	56
8	3100	0.63	238	547	650	1100**)	1.07	8.5	35.29	0.584	2.81	56
9	2450	0.57	210	460	590	1000	2.30	8.4	28.21	0.573	2.80	60
10	2200	0.53	180	390	550	1000	2.37	8.0	24.85	0.570	2.75	58

Примечания: *) Напряженность постоянного электрического поля Е=5 кВ/см; **) напряженность постоянного электрического поля E=7 кВ/см. T_C материала >250^{0}С.

Таблица А.3 – Основные диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики разработанных материалов и материала-прототипа.

№ п/п	Материал	$\varepsilon^{T}_{33}/\varepsilon_0$	$K_р$	$\lvert d_{31}\rvert$, пКл/Н	d_{33}, пКл/Н	$d_{33}^{обр}$, пм/В (Е=1 (кВ/см))	$d_{33max}^{обр.}$, пм/В	tgδ, % (Е = 50 В/см)	$\lvert g_{31}\rvert$, мВ·м/Н	$K_р\cdot\sqrt{\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0}$
1	Прототип	1500... 1800	0.50 ...0.74	-	-	390... 560	-	-	-	-
2	Предлагаемый материал (пример №3 из таблицы А.2)	2700	0.70	235	540	900	2200*)	1.7	9.9	34.18
3	Предлагаемый материал (пример №5 из таблицы А.2)	3020	0.65	238	547	670	3000*)	1.26	8.8	35.73

*Примечания:**)* Напряженность постоянного электрического поля E=5 кВ/см.

Таблица А.4 – Основные упругие характеристики разработанных материалов и материала-прототипа.

№ п/п	Материал	$Y_{11}^{E}\times10^{-11}$, Н/м^2	$V_1^{E}\times10^{3}$, м/с	$Q_М$
1	Прототип	-	-	-
2	Предлагаемый материал (пример №3 из таблицы А.2)	0.551	2.681	75
3	Предлагаемый материал (пример №5 из таблицы А.2)	0.587	2.792	69

А.2 Экологически чистый материал для применений в области низких частот

Разработан пьезоэлектрический керамический материал на основе ниобата натрия, который может быть использован для создания низкочастотных приёмных устройств – гидрофонов, микрофонов, сейсмоприёмников, а также для создания низкочастотных электромеханических преобразователей, возбуждающих металлические резонаторы с высокой скоростью звука. Для указанных применений материал обладает [А63] высокими значениями относительной диэлектрической проницаемости, $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ = 1300...2000, скорости звука, V_1^E = ~(4.3...4.7) км/с, механической добротности, Q_m >1000. Полученные экспериментальные данные (таблица А.5, примеры № 3 - 5, таблица А.6) свидетельствуют о том, что пьезоэлектрический керамический материал предлагаемого состава обладает оптимальными, с точки зрения решаемой технической задачи, характеристиками в указанном интервале величин концентраций. Таким образом, положительный эффект предлагаемого материала обусловлен его качественным и количественным составом, что подтверждают также примеры № 1, 2, 6, 7, демонстрирующие ухудшение свойств за пределами предлагаемой области концентраций компонентов. Нарушение этих пределов приводит (см. таблицу А.5) к снижению Q_m и $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ при сохранении величины V_1^E. Предлагаемый пьезоэлектрический керамический материал получают по обычной керамической технологии без использования дорогостоящего метода горячего прессования, что значительно упрощает и удешевляет технологический процесс.

Таблица А.5 – Основные характеристики разрабатываемого материала в зависимости от состава

№ п/п	Состав, масс. %				Электрофизические параметры		
	Na_2O	K_2O	Nb_2O_5	CdO	$\varepsilon^{т}_{зз}/\varepsilon_0$	$Q_М$	V_1^E, км/с
1	6.82	5.22	73.63	14.33	1450	200	4.340
2	7.78	5.27	74.34	12.61	991	180	4.308
3	8.75	5.32	75.05	10.88	2020	1060	4.740
4	9.23	5.34	75.42	10.01	1700	1090	4.450
5	9.72	5.37	75.76	9.15	1360	1000	4.270

6	10.68	5.42	76.47	7.43	895	140	3.800
7	11.65	5.48	77.18	5.69	722	160	4.350

Таблица А.6 – Основные электрофизические характеристики разработанных материалов и материала-прототипа.

№ п/п	Материал	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	Q_M	V_1^E, км/с
1	Прототип	1510	620	5.65
2	Предлагаемый материал (пример № 3 из таблицы А.5)	2020	1060	4.74
3	Предлагаемый материал (пример № 4 из таблицы А.5)	1700	1090	4.450
4	Предлагаемый материал (пример № 5 из таблицы А.5)	1360	1000	4.27

Приведенные данные (см. таблицы А.5 и А.6) подтверждают преимущества пьезоэлектрического керамического материала по сравнению с материалом-прототипом, а именно, повышение Q_M в полтора раза до значений Q_M = 1000...1090 при сохранении высоких значений $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ =1360...2020 и V_1^E (4.27...4.74) км/с. Высокое значение относительной диэлектрической проницаемости, предлагаемого керамического материала $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, >2000 определяет его основное назначение - низкочастотные приёмные устройства – гидрофоны, микрофоны, сейсмоприёмники, низкочастотные электромеханические преобразователи, возбуждающих металлические резонаторы с высокой скоростью звука. Это следует, прежде всего, из того, что ТР на основе НЩМ могут использоваться в качестве резонансных элементов пьезоэлектрических преобразователей в ВЧ с f = (3.0...30.0) МГц и ОВЧ с f = (30.0...300.0) МГц, СЧ с f = (0.3...3.0) МГц; НЧ с f = (30.0 ... 300.0) кГц и УНЧ с f < 30.0 кГц диапазонах. Классификация электромагнитных волн по частотным диапазонам представлена в работе [404]: ВЧ f = 3.0 ... 30.0 и ОНЧ 30.0...300.0 МГц; а также СЧ f = 300.0 ...3000.0, НЧ f = 30.0...300.0 и ОНЧ f =3.0 ... 30.0 кГц.

При условии согласования преобразователя с нагрузкой $R_i = R_н$ - обычно реализуемое в выпускаемой промышленностью радиоэлектронной аппаратуре выходное сопротивление $R_н \sim 50$ Ом для высоких и средних частот и 1000 Ом для низких частот, используя формулу для емкостного сопротивления преобразователя: $R_i = 1/\omega C$, где R_i – емкостное сопротивление преобразователя, Ом; ω – круговая частота, Гц; C – емкость, Ф, можно приблизительно оценить интервалы значений емкости $C = 1/2\pi f R_i$ для указанных диапазонов частот, а, следовательно, и относительной диэлектрической проницаемости поляризованных элементов, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = k \times C$, где k - коэффициент, зависящий от размеров элементов, $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф – диэлектрическая проницаемость вакуума; при k = 1, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = C$. В таблицах А.7 - А.9 приведены значения

относительной диэлектрической проницаемости, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, реализуемые в объемных керамических образцах.

Таблица А.7 – Высокие и очень высокие частоты: при R_H=R_i=50 Ом

f, МГц	4.5	5.0	10.0	15.0	20.0	30.0	40.0	60.0
$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	707	637	314	212	159	106	~80	53

Высокочастотный диапазон (4.5 ... 60) МГц может быть реализован использованием разработанных бессвинцовых сегнетопьезокерамических материалов на основе НЩМ со значениями $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ = (100...700) без дополнительной согласующей аппаратуры.

Таблица А.8 – Средние частоты: при R_H=R_i=50 Ом

f, МГц	0.3 (300 кГц)	0.5 (500 кГц)	1.0 (МГц)	2.0	2.9	3.0	3.5
$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	10615	6369*	3184*	1592	1098	1061	910

*Среднечастотный диапазон от 300.0 кГц до 2.0 МГц реализуется использованием Pb – содержащих сегнетопьезокерамических материалов. Среднечастотный диапазон (2.0 ... 3.5) МГц может быть реализован с использованием разработанных сегнетопьезокерамических материалов на основе НЩМ со значениями $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ = (900 ... 1590) без дополнительной согласующей аппаратуры.

Таблица А.9 – Низкие частоты: при R_H=R_i=1000 Ом

f, МГц	0.03 (30.0 кГц)	0.05 (50.0 кГц)	0.075 (75.0 кГц)	0.1 (100.0 кГц)	0.15 (150.0 кГц)
$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	5308	3184	2123	1592	1062

Низкочастотный диапазон, менее 75.0 кГц, реализуется использованием Pb – содержащих сегнетопьезокерамических материалов. При частотах от 75.0 кГц до 150.0 кГц могут использоваться разработанные сегнетопьезокерамические материалы на основе НЩМ со значениями $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ = (1062 ... 2120).

Таким образом, при повышенных частотах необходимы достаточно низкие значения ёмкости (относительной диэлектрической проницаемости) для снижения сопротивления преобразователя, что улучшает его согласование с нагрузкой. Высокие значения $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ полезны при разработке гидроакустических устройств. Высокие Q_m материалов определяют высокую эффективность электромеханических преобразователей на их основе (то есть низкие потери на внутреннее трение, $1/Q_m$).

А.3 Экологически чистый материал для применения в высокочувствительных приемниках ультразвуковых колебаний

Разработан пьезоэлектрический керамический материал на основе ниобата натрия , который может быть использован в высокочувствительных приемниках ультразвуковых колебаний, работающих в высокочастотном диапазоне, ультразвуковых дефектоскопах, устройствах для неразрушающего контроля материалов методом акустической эмиссии, приборах для ультразвуковой медицинской диагностики [А62]. Для указанных применений материал обладает низкими значениями $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ = 425...435 и механической добротности, Qм ≤ 125,

высокими пьезочувствительностью, g_{33} > 30 мВ·м/Н), коэффициентом электромеханической связи планарной моды колебаний, K_p >0.36, скоростью звука, V_1^E~4.90 км/с).

В таблице А.10 приведены основные характеристики разрабатываемого материала в зависимости от состава, а в таблице А.11 приведены основные электрофизические характеристики разработанных материалов и материала-прототипа.

Полученные экспериментальные основные характеристики материала в зависимости от состава (таблица А.10, примеры № 3 - 5) свидетельствуют о том, что пьезоэлектрический керамический материал предлагаемого состава обладает оптимальными, с точки зрения решаемой технической задачи, характеристиками в указанном интервале величин концентраций.

Основные электрофизические характеристики оптимального состава предлагаемого материала (таблицы А.10 и А.11), подтверждают преимущества предлагаемого пьезоэлектрического керамического материала по сравнению с материалом-прототипом, а именно снижение диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ в три раза, то есть до значений из интервала 425…435 при сохранении высоких значений g_{33} > 30 мВ·м/Н и K_p > 0.36 и невысоких значений Q_M < 117…125. Эффект снижения $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ и Q_M достигается, по существу, снижением содержания в материале оксида кадмия. Достаточно низкое значение относительной диэлектрической проницаемости, высокие g_{33}, K_p и низкая механическая добротность, Q_M, предлагаемого пьезоэлектрического керамического материала определяют основное его назначение - использование в высокочувствительных приемниках ультразвуковых колебаний, работающих в высокочастотном диапазоне, ультразвуковых дефектоскопах, устройствах для неразрушающего контроля материалов методом акустической эмиссии.

Низкие значения Q_M способствуют повышению отношения сигнал/шум и подавлению паразитных резонансов (ложных колебаний), искажающих форму рабочего сигнала и ухудшающих характеристики изготовленных из этого сегнетопьезокерамического материала высокочувствительных приемников ультразвуковых колебаний, являющихся как самостоятельными устройствами, так и компонентами сейсмодатчиков и датчиков вибрации.

Таблица А.10 – Основные характеристики разрабатываемого материала в зависимости от состава.

№ п/п	Состав, масс.%				Электрофизические параметры					
	Na_2O	K_2O	Nb_2O_5	CdO	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	K_P	d_{33}, пКл/Н	$\|g_{33}\|$, мВ*м/Н	Q_M	$V_1^E*10^{-3}$ м/с
1	9.62	12.56	77.45	0.37	520	0.32	97	21.07	99	4.67
2	9.56	12.49	77.39	0.56	540	0.33	90	18.83	85	4.82
3	9.51	12.42	77.32	0.75	435	0.37	123	31.9	120	4.90
4	9.46	12.32	77.28	0.94	430	0.37	125	32.8	125	4.91
5	9.41	12.25	77.22	1.12	425	0.36	124	32.9	117	4.90

6	9.36	12.17	77.17	1.3	570	0.31	94	18.63	87	4.74
7	9.3	12.09	77.12	1.49	590	0.33	100	19.15	105	4.81

Таблица А.11 – Основные электрофизические характеристики разработанных материалов и материала-прототипа

N п/п	Материал	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	K_p	d_{33}, пКл/Н	$\lvert g_{33}\rvert$, мВ*м/Н	$Q_м$	$V_1^Е.10^{-3}$, м/с
1	Прототип	1360	-	-	-	1000	4.27
3	Предлагаемый материал (пример №4 из таблицы А.10)	430	0.37	125	32.8	125	4.91

А.4 Материал с низкой диэлектрической проницаемостью

Разработан пьезоэлектрический керамический материал на основе титаната свинца для использования в ультразвуковых преобразователях, в частности, в медицинской диагностической аппаратуре, устройствах неразрушающего контроля и др. [А61]. Для указанных применений материал имеет высокие значения коэффициента электромеханической связи толщинной моды колебаний, K_t, более 0.40, пьезоэлектрического коэффициента, d_{33}, более 40 пКл/Н, механической добротности, $Q_м$, более 500, низкие значения тангенса угла диэлектрических потерь, tgδ, менее 1.0%), коэффициента электромеханической связи радиальной моды колебаний, $K_р$, менее 0.10, и невысокую относительную диэлектрическую проницаемость, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, от ~400 до 450 .

Таблица А.12 – Основные характеристики разрабатываемого материала в зависимости от состава

№ п/п	Состав, масс. %					Электрофизические параметры								
	PbO	SrO	BaO	TiO_2	SiO_2	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	tg$\delta\times 10^2$	K_t	K_P	K_t/K_P	d_{33}, пКл/Н	$Q_м$	$\Delta\varepsilon$, %	$\lvert S_{21}\rvert$, дБ
1	49.62	11.74	6.47	30.21	1.96	340	1.25	0.40	0 10	4.0	31	700	54.2	32
2	47.84	12.67	6.98	30.55	1.96	390	0.50	0.48	0.10	4.8	45	660	52.1	41
3	46.02	13.62	7.50	30.90	1.96	405	0.61	0.50	0.08	6.2	47	590	21.8	24
4	44.17	14.58	8.03	31.26	1.96	449	0.52	0.49	0.09	5.4	50	670	9.7	43
5	42.27	15.58	8.57	31.62	1.96	492	0.69	0.38	0.13	2.9	40	710	9.2	32

Как следует из значений электрофизических параметров заявляемого пьезоэлектрического керамического материала в зависимости от состава (таблица А.12, примеры 24), данные свидетельствуют о том, что разработанный пьезоэлектрический керамический материал обладает совокупностью электрофизических параметров, отвечающих задаче изобретения: $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ = 390…449, tgδ = 0.0050-0.0061, K_t=0.48…0.50, d_{33} = (45…50) пКл/Н, K_P=0.08…0.10, $Q_м$= 590…670. Выход за пределы заявленных концентраций компонентов (примеры 1, 5) приводит к снижению целевых параметров, в частности, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, K_t и d_{33}.

Приведенные сравнительные электрофизические параметры прототипа и оптимальных составов заявляемого пьезоэлектрического керамического материала подтверждают (таблица А.13) преимущества предлагаемого пьезоэлектрического керамического материала по

сравнению с материалом-прототипом, а именно, повышение относительной $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ до значений 390…449, снижение до Qм =590 …670 и tgδ до 0.0052…0.0061 при сохранении высоких значений K_t = 0.48….0.50 и d_{33} = (47…50) пКл/Н.

Таблица А.13 – Основные электрофизические характеристики для разработанных материалов и материала-прототипа

Материал	Электрофизические параметры						
	$\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$	tgδ, %	K_t	K_P	K_t/K_P	d_{33}, пКл/Н	Qм
Состав №3	405	0.61	0.50	0.08	6.2	47	590
Состав №4	449	0.52	0.49	0.09	5.4	50	670
Прототип (KR 10-0765176)	230…245	-	0.439…0.498	-	-	65…70	1237…1937

Состав предлагаемого материала отличается простотой, что упрощает технологию его изготовления и позволяет использовать в массовом производстве. Следует отметить также и другие преимущества предлагаемого сегнетопьезокерамического материала, а именно, повышенную стабильность параметров, что подтверждается исследованиями дисперсии диэлектрической проницаемости (глубина дисперсии минимальна в этой области (см. таблицу А.12, примеры 3 и 4) и составляет $\Delta\varepsilon$ = (9.7…21.8) % в интервале рабочих температур), и высокие значения параметра, характеризующего степень поглощения электромагнитных волн СВЧ-диапазона образцами заявляемого пьезоматериала $|S_{21}|$ = 41…43 дБ =1.0…9.0 ГГц (см. таблицу А.12, примеры 2, 4).

Значения $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$= 390...449, высокие значения K_t = 0.48…0.50 и d_{33} = (45…50) пКл/Н разработанного пьезоматериала определяют основное его назначение - использование в различных ультразвуковых преобразователях, работающих в частотном диапазоне f = 7.1…8.0 МГц (см. таблицу А.13), в частности, в устройствах медицинской диагностики; низкие значения диэлектрических потерь позволяют увеличить КПД преобразователя, который пропорционален величине K_t^2/tgδ; высокая анизотропия пьезоэлектрических параметров K_t/K_P=5.4...6.2 способствует подавлению нежелательных колебаний, улучшает отношение сигнал/шум. Указанные выше дополнительные преимущества заявляемого пьезоэлектрического материала позволяют использовать его в высокостабильных ультразвуковых преобразователях, а также при разработке защитных покрытий для медицинских приборов и персонала, работающего с источниками СВЧ-излучения; в СВЧ-антеннах различного назначения, поглотителях паразитных видов колебаний, согласующих нагрузках.

А.5 Материал для акустоэлектронных устройств

Разработан пьезоэлектрический керамический материал на основе титаната свинца, который может быть использован в акустоэлектронных устройствах, в частности, в среднечастотных ультразвуковых линиях задержки, применяемых в радиолокационной аппаратуре, системах автоматического управления, технике дальней связи [А60].

Таблица А.14 – Основные характеристики разрабатываемого материала в зависимости от состава

№ п/п	Состав, масс. %					Электрофизические параметры								
	PbO	SrO	BaO	TiO_2	GeO_2	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	tgδ×10^2	K_t	K_P	K_t/K_P	d_{33}, пКл/Н	Q_M	T_C, К	$\|S_{21}\|$, дБ
1	62.52	5.03	2.77	27.72	1.96	249	3.71	0.14	0.08	1.75	7	2700	644	49
2	61.02	5.81	3.20	28.01	1.96	227	0.78	0.25	0.06	3.40	10	2135	631	42
3	59.50	6.60	3.64	28.30	1.96	223	1.12	0.26	0.07	0.71	10	2070	617	40
4	56.35	8.24	4.54	28.91	1.96	227	0.89	0.38	0.07	5.4	19	1539	578	40
5	54.72	9.09	5.00	29.23	1.96	321	1.97	0.14	0.08	1.75	16	1030	546	40

Как следует из значений электрофизических параметров пьезоэлектрического керамического материала в зависимости от состава (таблица А.14, примеры 2-4), данные свидетельствуют о том, что заявляемый пьезоэлектрический керамический материал обладает следующей совокупностью электрофизических параметров: $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$= 223...227, tgδ = 0.0078...0.0112, K_t= 0.25...0.38, d_{33}=(10...19) пКл/Н, K_p=0.06...0.07, Q_M=1539...2135 и T_C= (578...631) К. Выход за пределы заявленных концентраций компонентов приводит к снижению целевых параметров K_t и d_{33}, увеличению $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$.

Таблица А.15 – Основные электрофизические характеристики разработанных материалов и материала-прототипа

Материал	Электрофизические параметры							
	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	tgδ, %	K_t	K_P	K_t/K_P	d_{33}, пКл/Н	Q_M	T_C, ^{0}C
Состав №3	223	1.12	0.26	0.07	3.71	10	2070	617
Состав №4	227	0.89	0.38	0.07	5.43	19	1539	578
Прототип (KR 10-0765176)	230-245	-	0.439-0.498	-	-	65…70	1237…1937	-

Данные по сравнительным электрофизическим параметрам прототипа и оптимальных составов заявляемого пьезоэлектрического керамического материала (таблица А.15) подтверждают преимущества предлагаемого пьезоэлектрического керамического материала по сравнению с материалом-прототипом, а именно, повышение Q_M до 1539…2070 при сохранении достаточно высоких значений K_t = 0.26 - 0.38 и $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ = 223 - 227. Состав предлагаемого

пьезоэлектрического материала отличается простотой (содержит небольшое число компонентов), что упрощает его изготовление по обычной керамической технологии и позволяет использовать в промышленном производстве. Следует отметить также и другие преимущества предлагаемого сегнетопьезокерамического материала, а именно, высокие значения параметра, характеризующего степень поглощения электромагнитных волн СВЧ-диапазона образцами заявляемого пьезоматериала при f =1.0...9.0 ГГц (см. таблицу А.14, примеры 2, 3 и 4, параметр $|S_{21}|$), высокую температуру Кюри, T_C = 617...631 К.

Значения $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ в пределах от 223 до 227 и высокие значения K_t =0.25...0.38 пьезоматериала, а также высокие значения температуры Кюри T_K= (617...631) К определяют основное его назначение - использование в акустоэлектронных устройствах, работающих в среднечастотном диапазоне f =13.8...14.5 МГц (см. таблицу А.7), в частности, в среднечастотных ультразвуковых линиях задержки, применяемых в радиолокационной аппаратуре, системах автоматического управления, технике дальней связи.

Высокие Q_M материала определяют высокую эффективность электромеханического преобразователя на его основе, то есть низкие потери на внутреннее трение, $1/Q_M$, высокая анизотропия пьезоэлектрических параметров K_t/K_P= 3.40...5.43 способствует подавлению нежелательных колебаний, улучшает отношение сигнал/шум. Указанные выше дополнительные преимущества предлагаемого материала, в том числе, высокие значения параметра, характеризующего степень поглощения электромагнитных волн СВЧ-диапазона, позволяют использовать его и при разработке защитных покрытий и фильтров для СВЧ-устройств, в СВЧ-антеннах различного назначения и др. Высокие значения температуры Кюри позволяют расширить интервал рабочих температур до 631К.

А.6 Материал с высокой диэлектрической проницаемостью

Разработан пьезоэлектрический керамический материал на основе титаната свинца, который может быть использован в низкочастотных приемных устройствах - гидрофонах, микрофонах, сейсмоприемниках, а также в приборах медицинской диагностики, работающих на нагрузку с низкоомным входным сопротивлением [А65]. Для указанных применений материал обладает высокими значениями относительной диэлектрической проницаемости, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (>9000), пьезомодулей, $|d_{31}|$ >300 пКл/Н или $|d_{31}|^{обр}$ >300 пм/В, при достаточно высоких коэффициентах электромеханической связи планарной моды колебаний, $K_P \approx 0.6$, удельной чувствительности $d_{ij}\sqrt{\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0}$ = ~ 3.5 пм/В), низкими механической добротностью Q_M < 100 и скоростью звука V_1^E~3.00 км/с.

Полученные основные экспериментальные электрофизические характеристики для оптимальных составов предлагаемого материала (таблица А.16) свидетельствуют о том, что

пьезоэлектрический керамический материал предлагаемого состава обладает оптимальными, с точки зрения решаемой технической задачи, характеристиками в указанном интервале величин компонентов (таблица А.17).

Таблица А.16 – Составы разрабатываемых материалов

№ п/п	Состав, масс. %						
	PbO	Nb_2O_5	TiO_2	BaO	MgO	NiO	ZnO
1	66.36	20.8	6.26	2.40	2.04	1.25	0.89
2	66.51	20.15	6.91	2.41	1.99	1Д9	0.87
3	66.58	19.82	7.23	2.41	1.96	1.18	0.86
4	66.63	19.49	7.54	2.42	1.92	1.16	0.84
5	66.71	19.17	7.86	2.41	1.89	1.14	0.83
6	66.78	18.84	8.18	2.41	1.85	1.13	0.81
7	67.05	17.54	9.48	2.42	1.71	1.06	0.75

Таблица А.17 – Основные характеристики разрабатываемого материала в зависимости от состава

№ п/п	Электрофизические параметры								
	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	K_p	$\lvert d_{31}\rvert$, пКл/Н	$\lvert d_{31}^{обр.}\rvert$, пм/В	$\lvert d_{31}^{обр.}\rvert\sqrt{\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0}$, пм/В	Q_M	$Y_{11}^E\times10^{-11}$, Н/м^2	V_1^E, км/с	tgδ, % (E = 50 В/см)
1	10840	0.20	111	109	1.05	130	0.933	3.461	6.36
2	9400	0.39	229	221	2.28	31	0.806	3.238	5.14
3	9050	0.60	288	286	3.01	30	0.790	3.193	4.42
4	9020	0.62	335	331	3.49	29	0.780	3.163	3.00
5	9000	0.61	291	288	3.04	33	0.820	3.254	2.87
6	6070	0.48	284	280	3.59	56	0.912	3.412	2.20
7	4424	0.46	183	179	2.69	64	0.955	3.511	1.85

Таблица А.18 – Основные электрофизические характеристики разработанных материалов и материала-прототипа

№ п/п	Материал	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	K_p	$\lvert d_{31}\rvert$, пКл/Н	$\lvert d_{31}^{обр.}\rvert$, пм/В	$\lvert d_{31}^{обр.}\rvert\sqrt{\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0}$, пм/В	Q_M	Y_{11}^E*10^{-11}, Н/м^2	V_1^E*10^3, м/с	tgδ, % (E = 50 В/см)
1	Прототип	5020 … 7020	0.585-0.668	-	322.6…331.1	3.98…4.55	-	-	-	-
2	Предлагаемый материал (пример №4 из таблицы А.17)	9020	0.62	335	331	3.49	*29*	0.780	3.163	3.00

Данные, приведенные в таблицах А.17 и А.18, подтверждают преимущества предлагаемого пьезоэлектрического керамического материала по сравнению с материалом-прототипом.

А.7 Экологически чистый материал для высокочастотных электромеханических преобразователей

Разработан экологически чистый пьезоэлектрический керамический материал на основе НЩМ, который может быть использован для создания высокочастотных электромеханических преобразователей, применяемых, в частности, в ультразвуковых линиях задержки (эксплуатируемых в диапазоне f = 20...30 мГц), высокочувствительных моночастотных резонаторах, работающих на толщинных колебаниях; в устройствах, где весовые характеристики являются решающими [А64]. Для указанных применений материал обладает низкими значениями относительной диэлектрической проницаемости поляризованных образцов, $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$,= 121...145, высокой пьезочувствительностью, g_{33}, ~ 40 мВ·м/Н) на толщинной моде колебаний, достаточно высокой механической добротностью, Q_m, ~ 500. Полученные экспериментальные основные характеристики материала в зависимости от состава (таблица А.19, примеры № 3 - 5) свидетельствуют о том, что пьезоэлектрический керамический материал предлагаемого состава обладает оптимальными, с точки зрения решаемой технической задачи, характеристиками в указанном интервале величин концентраций. Таким образом, положительный эффект предлагаемого материала обусловлен его качественным и количественным составом, что подтверждают также примеры № 1, 2, 6, 7, демонстрирующие ухудшение свойств за пределами предлагаемой области концентраций компонентов. Нарушение этих пределов приводит (см. таблицу А.19) к росту $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ и снижению d_{33} и g_{33}.

Таблица А.19 – Основные характеристики разрабатываемого материала в зависимости от состава

№ п/п	Состав, масс. %						Электрофизический параметры							
	Na_2O	Nb_2O_5	Li_2O	SrO	Al_2O_3	MnO_2	$\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$	K_P	$\lvert d_{31}\rvert$, пКл/Н	d_{33}, пКл/Н	Q_M	V_1^E, км/с	g_{33} мВ×м/Н	Z, mrayl
1	16.59	81.14	1.14	0.64	0.32	0.17	213	0.15	6	23	226	5.486	23.17	23.69
2	16.56	80.99	1.14	0.64	0.32	0.35	194	0.12	6	27	216	5.532	21.64	23.89
3	16.50	80.71	1.14	0.64	0.32	0.69	121	0.19	9	45	516	5.827	42.02	25.69
4	16.39	80.17	1.13	0.63	0.31	1.37	135	0.17	10	43	558	5.467	42.62	24.05
5	16.28	79.61	1.12	0.63	0.31	2.05	145	0.17	10	42	317	5.592	36.55	22.81
6	16.17	79.08	1.11	0.62	0.31	2.71	197	0.14	5	17	254	5.417	22.13	23.40
7	16.05	78.54	1.11	0.62	0.31	3.37	217	0.14	7	19	262	5.483	24.73	23.68

Таблица А.20 – Основные электрофизические характеристики разработанных материалов и материала-прототипа

N п/п	Материал	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	K_P	$\lvert d_{31}\rvert$, пКл/Н	d_{33}, пКл/Н	Q_M	$V_1^E\times10^3$, м/с	g_{33} мВ×м/Н	$\rho_{эксп.}$	Z, mrayl
1	Прототип	237	0.39	-	-	1408	-	46.1	-	-
2	Предлагаемый материал (пример №3 из таблицы А.19)	121	0.19	9	45	516	5.827	42.0	4.41	25.69

Предлагаемый пьезоэлектрический керамический материал получают по обычной керамической технологии, легко адаптируемой к промышленным условиям, без использования дорогостоящего метода горячего прессования, часто применяемого для изготовления подобных высокочастотных материалов [372]. Это значительно упрощает и удешевляет технологический процесс. Основные электрофизические характеристики оптимальных составов предлагаемого материала (таблицы А.19, А.20) подтверждают преимущества предлагаемого пьезоэлектрического керамического материала по сравнению с материалом-прототипом. Кроме указанных выше низких значений $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, высоких g_{33} и достаточно высоких Q_M, материал обладает:

- высокой скоростью звука ($V_1^E\approx5.8$ км/с), что позволяет получать заданную частоту на менее тонких пластинах. Это упрощает технологию изготовления ВЧ-устройств за счет возможности увеличения их резонансных размеров (это, в свою очередь, выгодно и с точки зрения уменьшения емкости преобразователя);

- низкой плотностью ($\rho_{эксп}\approx4.5$ г/см^3), что приводит, с одной стороны, к значительному снижению веса изделий, а, с другой, - к уменьшению акустического импеданса ($Z_a=\rho_{эксп}\,V_1^E=$ (22.8...25.7) mrayl), необходимому для согласования с акустической нагрузкой;

- высокой анизотропией пьезосвойств ($d_{33}/\lvert d_{31}\rvert\sim4...5$), что позволяет улучшить отношение сигнал/шум и упростить технологию, исключив операцию резки материала на субэлементы;

- достаточно высокой температурой Кюри, T_K = (620...640) К, что позволяет использовать его в широкой области температур.

А.8 Материал для создания пьезоэлектрических устройств измерительной высокочастотной техники

Разработан пьезоэлектрический керамический материал на основе метаниобата лития (МНЛ), который может быть использован для создания пьезоэлектрических устройств измерительной высокочастотной техники, в частности, в пьезоэлектрических датчиках многоразового использования для контроля объектов, испытывающих экстремальные внешние воздействия температуры, давления, ударов и вибрации [А59].

Для указанных применений пьезоэлектрический керамический материал имеет высокую температуру Кюри, T_K = 1200°С; широкий диапазон рабочих температур (до 900°С); высокую

относительную плотность, не менее 95% от теоретической плотности, $\rho_{отн.}$; повышенную стабильность пьезомодуля d_{33} при внешних воздействиях (температуры - до 900°С и механических нагрузок - до 150 Мпа), низкие значения относительной диэлектрической проницаемости, $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$, менее 50 и тангенса угла диэлектрических потерь, tgδ не более 0.01; достаточно высокие значения пьезоэлектрического модуля в интервале d_{33} = (10…12) пКл/Н и высокую механическую прочность, $\sigma_{раст.}$, не ниже 25 МПа.

Таблица А.21 – Параметры предлагаемого пьезоэлектрического керамического материала в зависимости от состава

№ п/п	Формула состава	Содержание компонентов, масс. %						Параметры					
		Li_2CO_3	Nb_2O_5	TiO_2	CuO	NiO	CoO	$T_{раб.}$, °С	σ, МПа	$\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$	d_{33}, пКл/Н	$V_1^{E}\times10^3$, м/с	$Q_м$
1	$0.995LiNbO_3$-$0.005CuTiO_3$	21.65	77.88	0.24	0.23	-	-	930	250	53	9.0	5.272	23
2	$0.985LiNbO_3$-$0.015CuTiO_3$	21.44	77.15	0.71	0.70	-	-	930	300	50	9.8	5.462	32
3	$0.97LiNbO_3$-$0.03CuTiO_3$	21.14	76.04	1.41	1.41	-	-	930	250	56	8.8	5.617	45
4	$0.995LiNbO_3$-$0.005NiTiO_3$	21.65	77.89	0.24	-	0.22	-	930	250	55	9.2	5.205	96
5	$0.985LiNbO_3$-$0.015NiTiO_3$	21.45	77.18	0.71	-	0.66	-	950	300	50	10.0	4.795	18
6	$0.97LiNbO_3$-$0.03NiTiO_3$	21.16	76.11	1.41	-	1.32	-	900	250	54	9.0	5.143	46
7	$0.995LiNbO_3$-$0.005CoTiO_3$	21.65	77.89	0.24	-	-	0.22	930	300	53	11.9	4.830	29
8	$0.985LiNbO_3$-$0.015CoTiO_3$	21.45	77.18	0.71	-	-	0.66	930	250	50	10.0	5.252	47
9	$0.97\ LiNbO_3$-$0.03CoTiO_3$	21.15	76.10	1.42	-	-	1.33	930	250	51	9.5	5.460	83

Таблица А.22 – Сравнительные электрофизические параметры составов заявляемого пьезоэлектрического керамического материала и прототипа

Состав	Параметры						
	Предельная $T_{раб.}$, °С	σ, МПа	$T_{спек.}$, °С	$\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$	d_{33}, пКл/Н	V_1^{E}, км/с	$Q_м$
Предлагаемый материал	930-950	300	960-990	50-53	9.8-11.9	4.795-5.462	18-32
Прототип	-	25.0	1110- 1150	34-39	10	-	-

Как следует из значений электрофизических параметров заявляемого пьезоэлектрического керамического материала в зависимости от состава (таблица А.21, примеры 2, 5, 7) эти данные свидетельствуют о том, что предлагаемый пьезоэлектрический керамический материал обладает совокупностью параметров, отвечающих поставленной задаче изобретения.

Сравнительные данные по параметрам оптимальных составов заявляемого пьезоэлектрического керамического материала и прототипа (таблица А.22) подтверждают преимущества предлагаемого пьезоэлектрического керамического материала, по сравнению с материалом – прототипом.

А.9 Материал для создания высокочастотных пьезопреобразователей, эксплуатируемых в широком интервале температур (20...800°С) и механических нагрузок (до 150 МПа)

Разработан пьезоэлектрический керамический материал на основе метаниобата лития (МНЛ), который может быть использован для создания высокочастотных пьезопреобразователей, эксплуатируемых в широком интервале температур T = 20...800°С и механических нагрузок (до P = 150 МПа), применяемых [А58], в том числе, в устройствах дефектоскопического контроля оборудования атомных реакторов. Для указанных применений пьезоэлектрический керамический материал имеет высокую температуру Кюри, T_C, 1200°С; широкий диапазон рабочих температур, до 800°С ; высокую относительную плотность, не менее 95% от теоретической плотности, $\rho_{теор}$; повышенную стабильность пьезомодуля d_{33} при внешних воздействиях - температуры до 800°С и механических нагрузок до 150 МПа; низкие значения относительной диэлектрической проницаемости, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, менее 50 и тангенса угла диэлектрических потерь, tgδ, не более 0.01; достаточно высокие значения пьезоэлектрического модуля в интервале d_{33} = (10 …12) пКл/Н и высокую механическую прочность, $\sigma_{раст}$, не ниже 25 МПа.

Как следует из концентраций исходных компонентов в масс. % и электрофизических параметров заявляемого пьезоэлектрического керамического материала (таблица А.23, примеры 1 - 3), предлагаемый пьезоэлектрический керамический материал обладает совокупностью параметров, отвечающих поставленной задаче.

Таблица А.23 – Основные характеристики разрабатываемого материала в зависимости от состава

№ п/п	Состав, масс. %						Параметры					Изменение $\Delta d_{33}/d_{33}$ при внешних воздействиях, %	
	$LiNbO_3$	CaO	TiO_2	стекло			$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	tg$\delta\times10^2$	d_{33}, пКл/Н	$\rho_v\times10^9$, Ом×м (при 100 °С)	$\sigma_{раст.}$, МПа	при T=20...800 ºС	при 800 ºС и P=(0…150) МПа)
				Li_2O	B_2O_3	SiO_2							
1	95.9	0.04	0.49	0.67	1.18	1.72	50	0.54	13,8	4.9	50.0	10.0	1.8
2	96.2	0.03	0.44	0.77	1.03	1.53	49	0.56	12.4	4.3	60.0	8.5	1.7
3	96.5	0.02	0.39	0.87	0.88	1.34	48	0.50	12.3	3.4	68.2	5.5	1.5

4	96.9	0.02	0.30	0.64	0.79	1.35	51	0.66	10.2	1.3	47.5	14.5	2.5
5	95.5	0.04	0.59	0.88	1.20	1.79	47	0.68	10.1	1.2	39.0	14.9	3.0

Кроме того, предлагаемый керамический материал имеет высокие значения механической прочности, $\sigma_{раст.}$= (50.0...68.2) МПа и удельного объемного электрического сопротивления ρ_v= (3.4...4.9×10^{10}) Ом×м при 100°С. Выход за пределы заявленных концентраций компонентов (примеры 4, 5) приводит к снижению целевых параметров, в частности, понижению стабильности d_{33}, увеличению tgδ. Следует отметить также, что предлагаемый материал спекается при более низких температурах $T_{сп}$=950...990°С по сравнению с материалом - прототипом $T_{сп}$=1050...1090 °С.

Таблица А.24 – Электрофизические параметры составов заявляемого пьезоэлектрического керамического материала в сравнении с прототипом.

Состав	Параметры					Изменение d_{33} при внешних воздействиях, %	
	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	tgδ×10^2	d_{33}, пКл/Н	ρ_v×10^9, Ом×м	$\sigma_{раст.}$, МПа	$(\Delta d_{33}/d_{33})_T$ (в интерв. Т= 20...800 °С при Р=0)	$(\Delta d_{33}/d_{33})_P$ (в интервале Р=1.8...150 МПа)
Заявляемый материал	48…50	0.50-0.56	12.3…13.8	34…52 (при 100°С)	50.0…68.2	5.5…10.0	1.5…1.8 (при 1070К)
Прототип	38…39	1.1-1.9	10-12	1.8…2.0 (при 25 °С)	-	10.5…19.0	6.9…9.4 (при 970К)

Представленные сравнительные электрофизические параметры заявляемого пьезоэлектрического керамического материала и прототипа (таблица А.24) подтверждают преимущества предлагаемого пьезоэлектрического керамического материала по сравнению с материалом – прототипом.

Низкие значения $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$=48...50, высокая стабильность пьезомодуля d_{33} к воздействию давления и температуры, низкие значения тангенса угла диэлектрических потерь и достаточно высокие значения d_{33}= (12.3...13.8) пКл/Н предлагаемого пьезоматериала определяют основное его назначение - использование для создания высокочастотных пьезопреобразователей, работающих в широком интервале температур и механических нагрузок, в частности, в устройствах дефектоскопического контроля оборудования атомных реакторов.

А.10 Материал для создания высокочастотных пьезопреобразователей, работающих в широком диапазоне температур, до 800 °С, и частот

Разработан пьезоэлектрический керамический материал на основе метаниобата лития (МНЛ), который может быть использован для создания высокочастотных пьезопреобразователей, работающих в широком диапазоне температур T = 20…800 °С и частот, в частности, в ВЧ- и СВЧ-

диапазоне, используемых в ультразвуковой дефектоскопии [А56], для измерения вибрации и удара теплонагружаемых конструкций, подвергающихся динамическим воздействиям

Для указанных применений пьезоэлектрический керамический материал имеет высокую температуру Кюри, T_C = 1200 °С; широкий диапазон рабочих температур (до 800°С); высокую относительную плотность, не менее 95% от теоретической плотности, $\rho_{теор}$; низкие значения относительной диэлектрической проницаемости, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, менее 50 и тангенса угла диэлектрических потерь, tgδ, не более 0.01; высокие значения удельного объемного электрического сопротивления, ρ_v, не менее $10 \cdot 10^9$ Ом·м при 100 °С; достаточно высокие значения пьезоэлектрического модуля, d_{33}, в интервале (10÷12) пКл/Н, высокую механическую прочность, $\sigma_{раст}$, не ниже 25 МПа, повышенную стабильность пьезомодуля, d_{33}, при внешних.

В таблице А.28 приведены составы и электрофизические параметры заявляемого пьезоэлектрического керамического материала вида xLi_2O - yNb_2O_5 -$A^nO_{n/2}$, где A^n=Zn^{2+}, Mg^{2+}, Sn^{4+}, Zr^{4+}, W^{6+}, элементы с четной валентностью.

В таблице А.29 приведены составы и электрофизические параметры заявляемого пьезоэлектрического керамического материала xLi_2O - yNb_2O_5 - zA_2O_3, где А - La^{3+}, Sc^{3+}, элементы с нечетной валентностью.

В таблице А.30 приведены сравнительные параметры составов заявляемого пьезоэлектрического керамического материала и прототипа.

Как следует из таблиц А.28 (примеры 2, 3, 6, 7, 10, 11, 14, 15, 18, 19) и А.29 (примеры 22, 23, 26, 27, 28), заявляемый пьезоэлектрический керамический материал обладает совокупностью параметров, отвечающих поставленной задаче: повышение удельного объемного электрического сопротивления, ρ_v, при сохранении низких значений относительной диэлектрической проницаемости, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, диэлектрических потерь, tgδ, и достаточно высоких значений пьезомодуля, d_{33}.

Таблица А.28 – Составы и электрофизические параметры заявляемого пьезоэлектрического керамического материала xLi_2O- yNb_2O_5- $A^nO_{n/2}$, где A^n - Zn^{2+}, Mg^{2+}, Sn^{4+}, Zr^{4+}, W^{6+}, элементы с четной валентностью.

№ п/п	Содержание компонентов, масс. %							Параметры					
	Li_2O	Nb_2O_5	ZnO	MgO	SnO_2	ZrO_2	WO_3	$\rho_{эксп}$, г/см^3	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	tgδ×10^2	d_{33}, пКл/Н	ρ_v, Ом×м при температуре, °С	
												100	700
1	9.36	83.26	7.38	-	-	-	-	4.53	48	0.62	9.5	9.2×10^{10}	6.8×10^2
2	9.35	83.19	7.46	-	-	-	-	4.55	47	0.60	11.0	11.4×10^{10}	9.6×10^2
3	9.34	83.06	7.60	-	-	-	-	4.55	47	0.61	10.9	11.3×10^{10}	9.7×10^2
4	9.33	82.99	7.68	-	-	-	-	4.52	48	0.63	9.6	8.7×10^{10}	6.7×10^2

5	9.35	83.15	-	7.50	-	-	-	4.51	45	0.66	9.1	8.2×10^{10}	6.9×10^{2}
6	9.34	83.10	-	7.56	-	-	-	4.55	46	0.64	10.8	11.2×10^{10}	9.5×10^{2}
7	9.33	83.05	-	7.62	-	-	-	4.54	46	0.65	10.9	11.3×10^{10}	9.5×10^{2}
8	9.33	83.02	-	7,65	-	-	-	4.52	47	0.67	9.5	7.8×10^{10}	6.5×10^{2}
9	9.36	83.21	-	-	7.43	-	-	4.50	53	0.70	9.9	8.9×10^{10}	6.9×10^{2}
10	9.35	83.11	-	-	7.54	-	-	4.50	52	0.65	10.8	11.5×10^{10}	9.8×10^{2}
11	9.33	83.02	-	-	7.65	-	-	4.50	52	0.69	10.8	11.4×10^{10}	9.7×10^{2}
12	9.32	82.99	-	-	7.69	-	-	4.45	52	0.71	9.3	8.7×10^{10}	6.8×10^{2}
13	9.36	83.22	-	-	-	7.42	-	4.47	43	0.63	9.1	8.1×10^{10}	6.9×10^{2}
14	9.35	83.13	-	-	-	7.52	-	4.43	43	0.60	10.9	11.0×10^{10}	9.8×10^{2}
15	9.34	83.06	-	-	-	7.61	-	4.45	43	0.61	10.9	10.9×10^{10}	$9.5\times10_{2}$
16	9.33	82.98	-	-	-	7.69	-	4.45	44	0.62	9.5	7.8×10^{10}	6.5×10^{2}
17	9.36	83.28	-	-	-	-	7.36	4,60	52	0.65	9.3	8.1×10^{10}	7.0×10^{2}
18	9.35	83.21	-	-	-		7.44	4.65	45	0.64	11.0	11.2×10^{10}	9.9×10^{2}
19	9.34	83.05	-	-	-	-	7.61	4.65	46	0.63	11.2	11.3×10^{10}	9.9×10^{2}
20	9.33	82.98	-	-	-	-	7.69	4.65	45	0.67	9.7	8.8×10^{10}	6.9×10^{2}

Таблица А.29 – Составы и электрофизические параметры заявляемого пьезоэлектрического керамического материала xLi_2O-yNb_2O_5-zA_2O_3, где A - La^{3+}, Sc^{3+}, элементы с нечетной валентностью.

№ п/п	Содержание компонентов, масс. %				Параметры					
	Li_2O	Nb_2O_5	La_2O_3	Sc_2O_3	$\rho_{эксп}$, г/см^3	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	$tg\delta\times10^2$	d_{33}, пКл/Н	ρ_v, Ом×м при температуре, К	
									420	970
21	10.09	89.80	0.11	-	4.51	47	0.72	9.6	8.6×10^{10}	5.5×10^{2}
22	10.09	89.77	0.14	-	4.54	49	0.67	10.9	11.7×10^{10}	9.9×10^{2}
23	10.09	89.75	0.16	-	4.55	48	0.65	10.8	11.3×10^{10}	9.8×10^{2}
24	10.07	89.74	0.19	-	4.53	46	0.68	9.7	9.4×10^{10}	7.0×10^{2}
25	10.10	89.84	-	0.06	4.50	53	0.70	8.1	7.6×10^{10}	6.5×10^{2}
26	10.10	89.81		0.09	4.50	51	0.64	8.4	9.6×10^{10}	7.0×10^{2}
27	10.09	89.79	-	0.12	4.50	50	0.63	10.8	12.2×10^{10}	10.0×10^{2}
28	10.09	89.74	-	0.17	4.50	51	0.63	10.9	12.3×10^{10}	9.9×10^{2}
29	10.08	89.71	-	0.21	4.47	52	0.69	9.1	9.2×10^{10}	6.9×10^{2}

Таблица А.30 – Электрофизические параметры составов заявляемого пьезоэлектрического керамического материала и прототипа.

№ состава	Параметры

	$\rho_{эксп}$, г/см^3	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	tg$\delta\times10^2$	d_{33}, пКл/Н	ρ_v, Ом×м при температуре, К	
					420	970
2	4.55	47	0.60	11.0	11.4×10^{10}	9.6×10^2
3	4.55	47	0.61	10.9	11.3×10^{10}	9.7×10^2
6	4.55	46	0.64	10.8	11.2×10^{10}	9.5×10^2
7	4.54	46	0.65	10.9	11.3×10^{10}	9.5×10^2
10	4.50	52	0.65	10.8	11.5×10^{10}	9.8×10^2
11	4.50	52	0.69	10.8	11.4×10^{10}	9.7×10^2
14	4.43	43	0.60	10.9	11.0×10^{10}	9.8×10^2
15	4.45	43	0.61	10.9	10.9×10^{10}	9.5×10^2
18	4.65	45	0.64	11.0	11.2×10^{10}	9.9×10^2
19	4.65	46	0.63	11.2	11.3×10^{10}	9.9×10^2
22	4.54	49	0.67	10.9	11.7×10^{10}	9.9×10^2
23	4.55	48	0.65	10.8	11.3×10^{10}	9.8×10^2
27	4.50	50	0.63	10.8	12.2×10^{10}	10.0×10^2
28	4.50	51	0.63	10.9	12.3×10^{10}	9.9×10^2
Прототип	4.50…4.65	42…54	0.61…0.74	6.8…10.6	(1.0…9.6) $\times10^{10}$	(1.0…6.0)$\times$ 10^2

Выход за пределы заявленных концентраций компонентов (примеры 1, 4, 5, 8, 9, 12, 13, 16, 17, 20 из таблицы А.28 и примеры 21, 24, 25, 29 из таблицы А.29) приводит к снижению целевых параметров, в частности, к снижению ρ_v и d_{33}.

Данные, приведенные в таблице А.30, подтверждают преимущества предлагаемого пьезоэлектрического керамического материала по сравнению с материалом - прототипом для составов, модифицированных оксидами элементов с четной и нечетной валентностью.

А.11 Материал на основе ниобата натрия для ультразвуковой дефектоскопии

Разработан пьезоэлектрический керамический материал на основе ниобата натрия, который может быть использован в ультразвуковой дефектоскопии для создания электромеханических преобразователей, эксплуатируемых в интервале рабочих частот (130…170) кГц [А55].

Данные, приведенные в таблицах А.31, А.32 подтверждают преимущества предлагаемого пьезоэлектрического керамического материала по сравнению с материалом-прототипом (таблица А.31, примеры №№ 3, 4, 5). Положительный эффект предлагаемого материала обусловлен его качественно-количественным составом, что подтверждают также примеры №№ 1, 2, 6, 7 (таблица А.31), демонстрирующие ухудшение свойств за пределами предлагаемой области концентраций компонентов. Нарушение этих пределов приводит, как видно из таблицы А.31, к повышению $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, $Q_м$, снижению $K_р$, d_{33}, g_{33}, V_1^E.

Указанные в таблице А.32 оптимальные электрофизические параметры заявляемого пьезоэлектрического керамического материала определяют его основное назначение - использование для создания низкочастотной дефектоскопической аппаратуры, а также для создания низкочастотных электромеханических преобразователей (таблица А.9).

Таблица А.31 – Электрофизические характеристики предлагаемого материала в зависимости от состава.

№ п/п*	Состав материала(масс. %)						Электрофизические характеристики					
	Na_2O	K_2O	CdO	Nb_2O_5	CaO	SiO_2	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	K_P	Q_M	d_{33}, пКл/Н	g_{33}, мВ×м/Н	V_1^E, км/с
1	0.34	20.00	6.99	72.35	0.15	0.17	980	0.22	124	80	9.3	3.79
2	0.50	19.70	6.98	72.19	0.30	0.33	1000	0.23	120	81	9.2	3.80
3	0.84	19.16	6.96	72.09	0.46	0.49	1050	0.29	24	114	12.3	4.12
4	1.68	17.91	6.97	72.18	0.61	0.65	1253	0.32	27	167	15.1	4.11
5	2.53	16.65	6.98	72.26	0.76	0.82	1221	0.28	30	158	14.6	4.10
6	3.37	15.38	6.99	72.36	0.92	0.98	1768	0.25	110	144	9.2	4.51
7	4.22	14.12	7.00	72.44	1.07	1.15	1635	0.24	110	129	8.8	4.60

Таблица А.32 – Характеристики оптимальных составов предлагаемого материала.

№ п/п*	Электрофизические характеристики					
	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	K_p	Q_M	d_{33}, пКл/Н	g_{33}, мВ•м/Н	V_1^E, км/с
3	1050	0.29	24	114	12.3	4.12
4	1253	0.32	27	167	15.1	4.11

А.12 Бессвинцовый материал для создания высокочувствительных приёмников ультразвуковых колебаний

Разработан пьезоэлектрический керамический материал на основе ниобата натрия, который может быть использован для создания высокочувствительных приёмников УЗ - колебаний, сенсоров, актюаторов, линий задержки, приборов медицинской диагностики и неразрушающего дефектоскопического контроля, работающих в высокочастотном диапазоне рабочих частот 4.0...7.0 МГц [А54].

Достижение нового технического результата подтверждается таблицами А.33- А.35. Как следует из таблицы А.33, примеры № 2-4, и таблицы А.34, пример № 3, заявляемый пьезоэлектрический керамический материал на основе ниобата натрия характеризуется по сравнению с материалом-прототипом повышением на 40...60 % относительной диэлектрической проницаемости поляризованных образцов, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, до значений 600...700, механической добротности, Q_M, до значений 145...160, удельной мощности, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 \times K_P^2 \times Q_M$, до значений 10080...12583 при сохранении высоких значений коэффициента электромеханической связи планарной моды колебаний, K_p, (0.32...0.35), пьезомодуля, d_{33}, (120...129 пКл/Н), пьезочувствительности, g_{33}, (25.18...25.53 мВ·м/Н), пьезодобротности (показателя качества), $K_P^2 \times Q_M$, (14.85...19.6), скорости звука, V_1^E (4.77...4.97 км/с) и низкого удельного веса керамики, $d_{эксп}$, (~4.5 г/см^3). Наблюдаемые эффекты достигаются, по существу, качественно - количественным составом предлагаемого пьезоэлектрического керамического материала. Средние значения $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ и Q_M при высоких $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 \times K_P^2 \times Q_M$, K_p, d_{33}, g_{33}, $K_P^2 \times Q_M$, V_1^E и низком $d_{эксп}$

предлагаемого пьезоэлектрического керамического материала определяют основное его назначение - использование в высокочувствительных устройствах, работающих в ВЧ- диапазоне в интервале рабочих частот (4.0...7.0)МГц, обеспечивающих стабилизацию колебательного элемента в различного рода микрокомпьютерах (четырёх,- восьми,- шестнадцатибитных). Это следует, прежде всего, из того, что ТР на основе ниобатов щелочных металлов могут использоваться в качестве резонансных элементов пьезоэлектрических преобразователей в высокочастотных (3.0...30.0) МГц и (30.0...300.0) МГц диапазонах (таблица А.7).

Таблица А.32 – Электрофизические характеристики заявляемого материала в зависимости от состава.

№ п/п	Состав (масс. %)					Электрофизические характеристики							
	Na_2O	K_2O	CdO	Nb_2O_5	SiO_2	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	K_P	d_{33}, пКл/Н	g_{33}, мВ·м/Н	Q_M	V_1^E, км/с	$K_P^2 \times Q_M$	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 \times K_P^2 \times Q_M$
1	8.95	12.24	1.85	76.78	0.17	248	0.17	44	20.05	114	5.34	3.30	817
2	8.47	12.87	1.85	76.46	0.35	298	0.17	41	15.55	119	5.19	3.44	1025
3	7.99	13.49	1.84	76.15	0.53	609	0.33	120	22.26	152	4.85	16.55	10080
4	7.52	14.11	1.83	75.84	0.70	642	0.35	121	25.23	160	4.77	19.6	12583
5	7.05	14.73	1.83	75.56	0.83	710	0.32	129	25.53	145	4.97	14.85	10542
6	6.58	15.33	1.82	75.25	1.02	487	0.18	44	10.21	115	5.02	3.73	1815
7	6.12	15.94	1.81	74.95	1.19	545	0.18	59	12.23	118	4.85	3.82	2084

Таблица А.33 – Качественно-количественные составы материала-прототипа и заявляемого материала.

Масс. %	Материал-прототип	Заявляемый материал
Na_2O	9.41…9.51	7.05…7.99
K_2O	12.25…12.42	13.49…14.73
CdO	0.75…1.12	1.83…1.84
Nb_2O_5	77.22…77.32	75.56…76.15
SiO_2	0	0.53…0.83

Таблица А.34 – Сравнение электрофизических характеристик оптимального состава заявляемого материала и материала-прототипа.

Материал	Электрофизические характеристики							
	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	K_P	d_{33}, пКл/Н	g_{33}, мВ·м/Н	Q_M	V_1^E, км/с	$K_P^2 \times Q_M$	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 \times K_P^2 \times Q_M$
Прототип	430	0.37	125	32.8	125	4.91	17.11	7358
Заявляемый (пример №4 из таблицы А.33).	642	0.35	121	25.2	160	4.77	19.6	12583

Таким образом, по сравнению с прототипом (таблица А.35) иной качественно-количественный состав обеспечивает целевой результат, не вызывает затруднений при изготовлении, предполагает использование основных доступных и дешёвых материалов и

стандартного оборудования, соответствующего промышленному методу обычной керамической технологии.

А.13 Материал для высокочувствительных устройств, работающих в высокочастотном диапазоне рабочих частот (4.0...7.0) МГц

Разработан пьезоэлектрический керамический материал на основе титаната-цирконата свинца, который может быть использован для создания высокочувствительных устройств, работающих в высокочастотном диапазоне рабочих частот (4.0...7.0) МГц, а именно, для создания ультразвуковой аппаратуры (приёмников, сенсоров, актюаторов, линий задержки, приборов медицинской диагностики и неразрушающего дефектоскопического контроля) [А52].

Для указанных применений материал обладает $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ =500...700, Q_M=250...300; tgδ= (1,0...1,2)×10^{-2}; $|d_{31}|$=50...80 пКл/Н и d_{33} = 150...180 пКл/Н, $|g_{31}|$= 10...12 мВ•м/Н) и g_{33} =25...35 мВ•м/Н), V_1^E~4,5 км/с), K_p=0.25...0.30.

Достижение нового технического результата подтверждается таблицей А.39. В примерах № 3, 4, 5 приведены химические составы в пределах оптимальных процентных соотношений и соответствующие им электрофизические свойства, полученные в результате испытаний по стандартным методикам. Как следует из таблиц А.39 (примеры № 3, 4, 5) и А.40 (пример № 4), заявляемый высокочастотный пьезоэлектрический керамический материал на основе титаната-цирконата свинца характеризуется по сравнению с материалом-прототипом повышением пьезомодулей $|d_{31}|$ до значений (43...63) пКл/Н и d_{33} до значений (146...180) пКл/Н; пьезочувствительностей $|g_{31}|$ до значений (10.2...11.8) мВ•м/Н и g_{33} до значений (30.3...42.7) мВ•м/Н; механической добротности, Q_M, до значений (241...276) при сохранении высоких значений температуры Кюри, $T_к$, равных (622...643) К, достаточно высоких значений коэффициента электромеханической связи планарной моды колебаний, K_P, равных (0,24...0,28), средних значений относительной диэлектрической проницаемости, равных (476...683), и низких значений тангенса угла диэлектрических потерь, tgδ, равных (0.97...1.14)×10^{-2}.

Наблюдаемые эффекты достигаются, по существу, качественно - количественным составом предлагаемого высокочастотного пьезоэлектрического керамического материала, что подтверждают также примеры №№ 1, 2, 6, 7 (таблица А.39), демонстрирующие ухудшение свойств за пределами предлагаемой области концентраций компонентов. Нарушение этих пределов приводит, как видно из таблицы А.39, к снижению $|g_{31}|$, g_{33}.

Средние значения $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ и Q_M, низкие диэлектрические потери, tgδ, при высоких $|d_{31}|$, d_{33}, $|g_{31}|$, g_{33}, при достаточно высоком K_P заявляемого пьезоэлектрического керамического материала определяют основное его назначение – использование в высокочувствительных устройствах, работающих в высокочастотном диапазоне рабочих частот (4.0...7.0) МГц, а именно, для создания

ультразвуковой аппаратуры (приёмников, сенсоров, актюаторов, линий задержки, приборов медицинской диагностики и неразрушающего дефектоскопического контроля).

Таблица А.35 – Электрофизические характеристики заявляемого материала в зависимости от состава

№ п/п	Состав, масс. %					Электрофизические характеристики									
	PbO	TiO_2	ZrO_2	CdO	Nb_2O_5	$T_К$, К	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	$tg\delta\times10^2$	$K_Р$	$\lvert d_{31}\rvert$, пКл/Н	d_{33}, пКл/Н	$\lvert g_{31}\rvert$, мВ*м/Н	g_{33}, мВ*м/Н	$Q_М$	V_1^E км/с
1	68.03	12.17	18.78	0.20	0.82	634	460	0.92	0.30	30	124	7.36	30.46	278	2.94
2	66.98	11.99	18.49	0.49	2.05	637	475	0.95	0.30	32	126	7.64	29.97	281	2.90
3	66.28	11.87	18.30	0.69	2.86	639	476	0.97	0.28	42	146	9.97	34.66	263	2.79
4	65.24	11.68	18.00	0.99	4.09	643	490	1.03	0.26	51	185	11.81	42.68	241	2.67
5	64.19	11.49	17.72	1.28	5.32	622	683	1.14	0.24	63	183	10.42	30.28	276	2.60
6	63.50	11.36	17.53	1.48	6.13	604	895	1.24	0.23	74	180	9.43	22.73	313	2.56
7	61.76	11.05	17.05	1.97	8.17	599	1020	0.88	0.29	98	203	10.88	22.47	291	2.61

Таблица А.36 – Сравнение электрофизических характеристик оптимального состава заявляемого материала и материала-прототипа

Материал	Электрофизические характеристики									
	$T_К$, К	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	$tg\delta\times10^2$	$K_Р$	$\lvert d_{31}\rvert$, пКл/Н	d_{33}, пКл/Н	$\lvert g_{31}\rvert$, мВ*м/Н	g_{33}, мВ*м/Н	$Q_М$	V_1^E км/с
Прототип	673	454	0.99	0.32	35	-	8.0	-	200	-
Заявляемый (пример №4 из таблицы А.39)	643	490	1.03	0.26	51	185	11.81	42.68	241	2.67

А.14 Способ изготовления сегнетопьезоэлектрических керамических материалов (СПКМ) на основе ниобата натрия

Разработан способ получения керамик на основе ниобата натрия, который может быть использован для создания высокоэффективных материалов широкого спектра действия с заданными свойствами [А51].

Техническим результатом является снижение температуры спекания при ГП СПКМ на основе ниобата натрия при повышении его механической прочности, σ, и механической добротности, Q_M, и сохранении комплекса диэлектрических ($\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$), пьезоэлектрических ($K_Р$, d_{33}) и упругих (V_1^E) характеристик, присущих данному материалу, спеченному традиционным способом.

Указанный технический результат достигается тем, что состав засыпки для спекания СПКМ на основе ниобата натрия, включающий Al_2O_3 и добавку, в качестве добавки используется

порошкообразная закись марганца MnO и карбонат марганца $MnCO_3$ при следующем соотношении исходных компонентов, в масс. %: Al_2O_3- 80...85, MnO – 7.5...10.0, $MnCO_3$- 7.5...10,0.

Состав засыпки поясняется таблицами (таблица А.37, А.38) и фазовой диаграммой (рисунок А.1).

Введение в состав засыпки MnO и $MnCO_3$ приводит к обеднению атмосферы, окружающей в рабочем объёме образец, кислородом за счёт связывания его при окислении MnO ($MnO \xrightarrow{(470\ldots620)\ K} \alpha Mn_2O_3 \xrightarrow{(1210\ldots1300)\ K} \beta Mn_3O_4$) и вытеснения углекислым газом при разложении $MnCO_3$ ($MnCO_3 \rightarrow MnO+CO_2\uparrow$), то есть образования в матрице восстановительной атмосферы. Спекание в этих условиях способствует образованию кислородных вакансий (по схеме $A^{1+}Nb^{5+}O_3^{2-}$-xO→A1+$Nb_{1-x}^{5+}Nb_x^{4+}Nb_{3-\frac{x}{2}}^{2-}\square\frac{x}{2}$, где □- обозначение вакансий). Участвуя в процессах массопереноса, эти вакансии облегчают протекание диффузионных процессов, ускоряют их и приводят к снижению $T_{сп}$. Сохранение же при таких пониженных температурах обжига заданной стехиометрии способствует улучшению механических свойств спекаемых НМ, повышая их механическую прочность, σ, и добротность, Q_M, что и наблюдается на практике.

Анализ представленных результатов альтернативных технологических решений и подходов, применяемых в производстве СПКМ, преимущественно, на основе ниобата натрия позволил убедиться в том, что использование ни одной из известных засыпок не приводит к снижению температуры спекания ($T_{сп.}$) СПКМ на основе ниобата натрия, повышению его механической прочности, σ и механической добротности, Q_M, при сохранении комплекса диэлектрических ($\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, ρ_V), пьезоэлектрических (K_P, d_{33}) и уругих (V_1^E) характеристик, присущих данному материалу, спеченному традиционным способом (ОКТ).

При получении других составов засыпки выполняются все вышеописанные технологические приемы (пример 1) и изменяется только количественный состав атмосферообразующей засыпки (1-x)Al_2O_3+x(0.5MnO+0.5$MnCO_3$).

Пример 2 (№ 6 таблица А.37): 90.0 масс.%. Al_2O_3 + 10.0 масс.% (0.5MnO+0.5$MnCO_3$).

Пример 3 (№ 7 таблица А.37): 85.0 масс.%. Al_2O_3 + 15.0 масс.% (0.5MnO+0.5$MnCO_3$).

Пример 4 (№ 8 таблица А.37): 82.5 масс.%. Al_2O_3 + 17.5 масс.% (0.5MnO+0.5$MnCO_3$).

Пример 5 (№ 9 таблица А.37): 80.0 масс.%. Al_2O_3 + 20.0 масс.% (0.5MnO+0.5$MnCO_3$).

Пример 6 (№ 10 таблица А.37): 75.0 масс.%. Al_2O_3 + 25.0 масс.% (0.5MnO+0.5$MnCO_3$).

Пример 7 (№ 11 таблица А.37): 70.0 масс.%. Al_2O_3 + 30.0 масс.% (0.5MnO+0.5$MnCO_3$).

Пример 8 (№ 3 таблица А.37): (80.0...85.0) масс.%. Al_2O_3 + (15...20.0 масс.% (0.5MnO + 0.5$MnCO_3$) (состав атмосферообразующей засыпки для НМ вида (Na,Li)NbO_3).

Как видно из таблицы А.37 (№№ 7-9), только использование предлагаемой засыпки с (15...20) масс.% MnO и $MnCO_3$, взятыми в равных количествах, позволяет существенно снизить $T_{сп.}$ (1310...1320 K) и повысить σ (245...353 кг/см^2) и Q_M (1270...1340) разработанного материала по сравнению с прототипом при сохранении присущего ему комплекса пьезоэлектрических характеристик (K_P = 0.147...0.152; d_{33}=(8.1...8.6) пКл/Н) и удельного электрического сопротивления (ρ_V= (5.6...6.3)·10^{12} Ом·см). Введение добавок в меньших (менее 15 масс. %, №№ 5, 6 таблица А.36) и больших (более 20 масс. %, №№ 10, 11 таблица А.36) количествах в засыпку из Al_2O_3 не приводит к желаемому результату. Более того, при запредельных концентрациях MnO+$MnCO_3$ (более 20 масс. %) резко снижается удельное электрическое сопротивление, ρ_V, материала и ухудшаются показатели его пьезоэлектрической активности (K_P, d_{33}).

В таблице А.38 приведены основные электрофизические и механические характеристики СПКМ на основе ниобата натрия вида (Na, Li)NbO_3, полученного горячим прессованием с использованием известных засыпок и предлагаемой нами. Видно, что и в этом случае (№ 3 таблица А.37) происходит снижение $T_{сп.}$ (1200...1220 K), повышение σ (250...320 кг/см^2) и Q_M (1200...1280) по сравнению с прототипом при сохранении исходного уровня электрофизических свойств ($\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$=130...135, ρ_V=3·10^{12} Ом·см; K_P =0.23...0.23, d_{33} = (35...45) пКл/Н; V_1^E= (5.8...5.9) км/с).

Таким образом, положительный эффект (снижение $T_{сп.}$, повышение σ и Q_M при сохранении исходного уровня электрофизических свойств (диэлектрических - $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, ρ_V; пьезоэлектрических - K_P, d_{33}; упругие - V_1^E) обеспечивается качественно-количественным составом предлагаемой засыпки, которая в нашем случае одновременно выполняет две функции - среды, передающей давление на керамическую заготовку, и атмосферообразователя. Следует заметить, что особенности спекания материалов методом ГП, при котором образцы находятся под давлением в замкнутом объёме, благоприятствуют «мягкому» восстановлению, благодаря чему даже в области глубокого восстановления (при больших концентрациях добавок) не наблюдается разложение образцов. Но при этом может происходить химическое взаимодействие между спекаемым материалом и засыпкой, что приводит к образованию поверхностного слоя, по свойствам отличающегося от свойств основной массы материала. Учитывая неконтролируемость состава и неопределённость свойств этого слоя, необходимо увеличение объёма механической обработки изделий, что, в свою очередь, способствует повышению расхода спекаемого материала. Другим негативным явлением, наблюдающимся при введении в Al_2O_3 более 20 масс.% добавок (0.5MnO+0.5$MnCO_3$), является взаимодействие засыпки с материалом матрицы (пресс-формы), в которой располагается образец. Это препятствует извлечению образца из пресс-формы по окончании цикла ГП. Образование при повышенных содержаниях MnO и $MnCO_3$ в Al_2O_3 поверхностного слоя за счёт взаимодействий типа материал заготовки - засыпка, засыпка -

материал матрицы (пресс-формы) способствует и появлению в прессуемой заготовке значительных механических напряжений из-за различий коэффициентов термического расширения, КТР, материала заготовки и образующегося поверхностного слоя, приводящих к нарушению сплошности (деструкции) изделий.

Всё это, а также тот факт, что при содержании MnO более 20 масс. % в засыпке из Al_2O_3 в результате твердофазной химической реакции может образовываться соединение $MnAl_2O_4$ [404, стр. 3, 8], делает нецелесообразным увеличение концентрации вводимых добавок сверх указанных пределов. Фазовая диаграмма (рисунок А.1) вида Al_2O_3- MnO ([404, стр. 8]) получена на дифрактометре XRD-6000 фирмы “Shimandzu” в λ-Co-излучении ([404, стр. 3]).

Снижение $T_{сп.}$ материала при использовании предлагаемой засыпки способствует повышению надёжности и долговечности технологического инструментария, в частности, деталей пресс-форм из жаропрочных и жаростойких сталей, применяемых в практике ГП; надёжному сохранению полученного уровня свойств за счёт стабилизации стехиометрии заданного состава при меньшей возгонке ионов в области пониженных $T_{сп.}$ и уменьшению, в связи с этим, брака готовой продукции; снижению энергоёмкости технологического процесса, а, значит, его удешевлению.

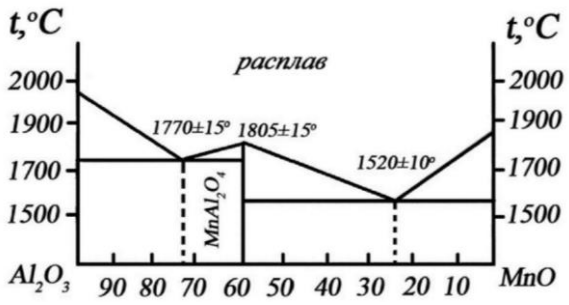


Рисунок А.1 – Фазовая диаграмма системы Al_2O_3 - MnO, полученная на основе рентгенографических исследований на дифрактометре XRD-6000 фирмы “Shimandzu” в λ- Co-излучении (по данным [404]).

Таблица А.37 – Основные электрофизические и механические характеристики СПКМ на основе ниобата натрия вида $(Na,K,Cd_{0.5})NbO_3$, полученного традиционным способом (ОКТ) и горячим прессованием с разными засыпками

№ п/п	Состав засыпки, метод спекания	$T_{сп.}$,К	Механические, диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики опытного материала						
			σ, кг/см^2	$Q_М$	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	$K_Р$	d_{33}, пКл/Н	V_1^E, км/с	ρ_V, Ом·см
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Без засыпки. ОКТ	1460	154	1090	1700	0.150	8.0	4.45	$5.0\cdot10^{12}$
2	Al_2O_3. ГП	1460	157	1100	1720	0.170	9.0	4.51	$4.5\cdot10^{12}$

3	Al_2O_3+ FeO	1420	163	1050	1570	0.150	8.2	4.42	$3.0\cdot10^{11}$
4	Al_2O_3+ $SrCO_3$	1420	182	1080	1520	0.140	7.9	4.43	$5.0\cdot10^{11}$
5	(1-x)Al_2O_3+ x(0.5MnO+0.5$MnCO_3$) x=5.0 масс.%s	1460	142	1090	1490	0.135	7.5	4.40	$5.5\cdot10^{11}$
6	x=10.0 масс.%	1450	147	1100	1400	0.135	7.4	4.40	$5.7\cdot10^{11}$
7	x=15.0 масс.%	1310	245	1270	1690	0.147	8.1	4.46	$5.6\cdot10^{12}$
8	x=17.5 масс.%	1310	353	1320	1700	0.150	8.4	4.45	$6.3\cdot10^{12}$
9	x=20.0 масс.%	1320	286	1340	1700	0.152	8.6	4.48	$6.0\cdot10^{12}$
10	x=25.0 масс.%	1380	150	1300	1620	0.130	7.9	4.30	$5.4\cdot10^{11}$
11	x=30.0 масс.%	1400	138	1000	1540	0.124	7.8	4.30	$5.1\cdot10^{11}$

Таблица А.38 – Основные электрофизические и механические характеристики СПКМ на основе ниобата натрия вида (Na,Li)NbO_3, полученного горячим прессованием с использованием состава засыпки Al_2O_3: 70 – 90; FeO или карбонат стронция $SrCO_3$: 10 – 30 (прототип) и заявляемого состава засыпки: Al_2O_3 – 80...85, MnO - 7,5...10,0, $MnCO_3$ – 7,5...10,0 (в масс. %).

№ п/п	Состав засыпок	$T_{сп.}$,K	Механические, диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики СПКМ						
			σ, кг/см^2	Q_M	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	K_p	d_{33}, пКл/Н	V_1^E, км/с	ρ_V, Ом·см
1	Al_2O_3+ FeO	1270... 1300	150... 152	1000... 1030	120	0.17... 0.18	30... 35	5.8... 5.9	5×10^{11}
2	Al_2O_3+ $SrCO_3$	1250... 1310	145... 154	1020... 1050	130	0.17... 0.19	32... 40	5.5... 5.7	4×10^{11}... $8\cdot10^{11}$
3	(1-x)Al_2O_3+ x(0.5MnO+ 0.5$MnCO_3$) x=(15.0...20.0) масс.%	1200... 1220	250... 320	1200... 1280	130...135	0.20... 0.23	35... 45	5.8... 5.9	3×10^{12}

Повышение механической прочности и механической добротности материала делает возможным его надёжное использование в устройствах электронной техники, испытывающих критические внешние воздействия (термические, полевые, барические). Кроме того, высокая Q_M определяет высокую эффективность электромеханических преобразователей на его основе за счет низких потерь на внутреннее трение, $1/Q_M$.

А.15. Перечень работ по сегнетоактивным материалам на основе систем с n>3

Перечень работ по сегнетоактивным материалам на основе систем с n>3 [407-420 и ссылки в них].

Приложение Б. Перечень основных сокращений, условных обозначений

СЭ – сегнетоэлектрик

АСЭ – антисегнетоэлектрик

ПЭ – параэлектрик

ТР – твердый раствор

ФП – фазовый переход

МО – морфотропная область

МФГ – морфотропная фазовая граница

PZT (ЦТС) – $(1\text{-}x)PbZrO_3$ - $xPbTiO_3$

NKN – $(1\text{-}x)NaNbO_3 – xKNbO_3$

BST – $(1\text{-}x)BaTiO_3 – xSrTiO_3$

СЖ – сегнетожесткость

СМ – сегнетомягкость

ФД – фазовая диаграмма

E - напряженность электрического поля

D - электрическая индукция

P - поляризация (поляризованность)

σ_{ij} - механические напряжения

ξ_{ij} - механические деформации

ε_{ij} - диэлектрические проницаемости

d_{ij} – пьезомодули

s_{ij} - упругие податливости

γ_{ij} - удельные проводимости

K_{ij} - коэффициенты электромеханической связи

tgδ - тангенс угла диэлектрических потерь

$Q_м$ - механическая добротность

Y^E_{11} - модуль Юнга

V^E_1 - скорость звука планарной моды колебаний

$\rho_{эксп.}$ – экспериментальная плотность образцов

$T_{сп}$, T_{sint} - температура спекания

T_C, T_K - температура Кюри

T_m - температура максимума диэлектрической проницаемости при фазовом переходе

Приложение В. Список основных публикаций автора

1. Главы в зарубежных совместных монографиях

A.1. The Changes in the Structure of PZT-Ceramics at nano-, mezo- and microscopic Levels under Morphotropic Phase Transitions / S. Titov, I. Andryushina, L. Shilkina, V. Titov, **K. Andryushin**, L. Reznichenko // Advanced Materials. Proceedings of the International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications", PHENMA 2018. Springer Proceedings in Physics. – Cham : Springer, 2019. – Vol. 224. – Ch. 19. – P. 251-266.– Режим доступа: https://doi.org/10.1007/978-3-030-19894-7_19 (дата обращения 03.08.2022). – ISBN 978-3-030-19893-0.

A.2. Physical Effects in Niobates of Sodium and Lithium, Due to Their Crystal-Chemical Peculiar Properties / L.A. Reznichenko, A.V. Turik, V.A Chernyshkov, L.A. Shilkina, S.I. Dudkina, I.N. Andryushina, **K.P. Andryushin**, A.G. Abubakarov, T.N. Sorokun and V.A. Gritskikh // Proceedings of the 2017 International Conference on "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications". – New York : Nova Science Publishers, 2018. – Ch. 32. – P. 233-238. – ISBN 978-1-5361-4083-5.

A.3. Effects of the Heterovalent Modification of the Solid Solutions Based on Sodium Niobate / L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, S.I. Dudkina, I.N. Andryushina, **K.P. Andryushin**, O.N. Razumovskaya, V.A. Chernyshkov, A.G. Abubakarov, T.N. Sorokun and S.A. Mitchenko. // Proceedings of the 2017 International Conference on "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications". – New York : Nova Science Publishers, 2018. – Ch. 8. – P. 61-66. – ISBN 978-1-5361-4083-5.

A.4. Phase Transition Fatigue in Industrial Materials PCR-13 and PCR-80 / I.N. Andryushina, **K.P. Andryushin**, Yu.I. Yurasov, A.V. Nagaenko and L.A. Reznichenko // Proceedings of the 2017 International Conference on "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications". – New York : Nova Science Publishers, 2018. – Ch. 24. – P. 177-182. – ISBN 978-1-5361-4083-5.

A.5. On the Formation of Phase States: The Isomorphism and Macro Responses of Niobates Alkali Metals / L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, S.I. Dudkina, O.N. Razumovskaya, G.A. Gegusina, N.V. Dergunova, I.N. Andryushina, **K.P. Andryushin**, A.G. Abubakarov, T.N. Sorokun and S.A. Mitchenko // Proceedings of the 2017 International Conference on "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications". – New York : Nova Science Publishers, 2018. – Ch. 5. – P. 37-42. – ISBN 978-1-5361-4083-5.

A.6. Production, Structure, Electrophysical and Thermofrequency Properties in Multicomponent Heterostructures Based on a PZT System / I.N. Andryushina, **K.P. Andryushin**, A.V. Nagaenko, L.A. Shilkina and L.A. Reznichenko // Proceedings of the 2016 International Conference on "Physics, Mechanics of New Materials and Their Appliations". – New York : Nova Science Publishers, 2017. – Ch. 3. – P. 15-22. – ISBN 978-1-53611-033-3.

A.7. State Diagram and the Microstructure of a Solid Solution System (Pb, Sr, Ba) (Ti, Zr, Nb, Zn, Mg)O_3 / **K.P. Andryushin**, I.N. Andryushina, L.A. Shilkina, A.V. Nagaenko, and L.A. Reznichenko. // Proceedings of the 2016 International Conference on "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications". **–** New York : Nova Science Publishers, 2017. – Ch. 2. – P. 9-14. **–** ISBN 978-1-53611-033-3.

A.8. Phase-Transition Fatigue in a Four Component System: Modified Alkaline Earth Elements / I.N. Andryushina, **K.P. Andryushin**, L.A. Reznichenko, O.N. Razumovskaya // Proceedings of the 2016 International Conference on "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications". Series: Physics Research and Technology. Computer Science, Technology and Applications. – New York : Nova Science Publishers, 2017. – Ch. 42. – P. 295-300. – ISBN 978-1-53611-033-3.

2. Статьи в журналах, индексируемых в БД " Scopus, Web of Science"

A.9. The influence of thermodynamic background on the phase picture, macroresponses and the effects of the temporary aging of lead titanium doped with alkaline earth metal oxides / A.V. Nagaenko, I.N. Andryushina, **K.P. Andryushin**, L.A. Shilkina, A.G. Rudskaya, L.A. Reznichenko // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47. – № 4. – P. 5639-5647. – Режим доступа: https://doi.org/10.1016 /j.ceramint.2020.10.149 (дата обращения 03.08.2022). – Q1 (SJR).

A.10. Multi-element ferroactive materials based on KNN-PZT compositions with fundamentally different physical properties / A.V. Nagaenko, S.-H. Chang, **K.P. Andryushin**, L.A. Shilkina, M.I. Mazuritskiy, I.N. Andryushina, E.V. Glazunova, A.A. Pavelko, Y.A. Trusov, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko, I.A. Parinov // Heliyon. – 2020. – Vol. 6. – № 2. – Art. № e03497 (14 p). – Режим доступа: https://doi.org/10.1016 /j.heliyon.2020.e03497 (дата обращения 03.08.2022). – Q1 (SJR).

A.11. Crystal structure, polarization properties and reverse nonlinearity of solid solutions of the KNN-PZT system in a wide range of external influences / **K.P. Andryushin**, L.A. Shilkina, I.N. Andryushina, M.O. Moysa, D.I. Rudskiy, L.A. Reznichenko // Ceramics International. – 2020. – Vol. 47. – № 1. – P. 138-148. – Режим доступа: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020. 08.117 (дата обращения 03.08.2022). – Q1 (SJR).

A.12. Multicomponent ferroactive materials for low-frequency applications: Features of the crystal and grain structure, macro-responses / **K.P. Andryushin**, L.A. Shilkina, I.N. Andryushina, A.V. Pavlenko, A.V. Nagaenko, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45. – № 14. – P. 16855-16863. – Режим доступа: https://doi.org/10.1016/ j.ceramint.2019.05.228 (дата обращения 03.08.2022). – Q1 (SJR).

A.13. Features of the structure and macro responses in hard ferro piezoceramics based on the PZT system / **K.P. Andryushin**, I.N. Andryushina, L.A. Shilkina, A.V. Nagaenko, S.I. Dudkina, A.A. Pavelko, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44. – № 15. – P.

18303-18310. – Режим доступа: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.042 (дата обращения 03.08.2022). – Q1 (SJR).

A.14. The PZT system ($PbTi_xZr_{1-x}O_3$, $0 \le x \le 1.0$): The Dependencies of electrophysical properties of solid solutions on the electric field strength and component concentration (Part 5) / I.N. Andrushina, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, **K.P. Andrushin**, Yu.I. Yurasov, S.I. Dudkina // Ceramics International. – 2013. – Vol. 39. – № 7. – P. 7635-7640. – Режим доступа: http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.02.100 (дата обращения 03.08.2022). – Q1 (SJR).

A.15. The PZT system ($PbTi_xZr_{1-x}O_3$, $0 \le x \le 1.0$): Dielectric response of solid solutions in broad temperature ($10 \le T \le 1000$K) and frequency ($10^{-2} \le f \le 10^7$ Hz) ranges (Part 4) / I.N. Andrushina, L.A. Reznichenko, I.M. Shmitko, L.A. Shilkina, **K.P. Andrushin**, Yu.I. Yurasov, S.I. Dudkina // Ceramics International. – 2013. – Vol. 39. – № 4. – P. 3979–3986. – Режим доступа: http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.246 (дата обращения 03.08.2022). – Q1 (SJR).

A.16. The PZT system ($PbTi_xZr_{1-x}O_3$, $0 \le x \le 1.0$): High temperature X-ray diffraction studies. Complete x-T phase diagram of real solid solutions (Part 3) / I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, **K.P. Andryushin**, S.I. Dudkina // Ceramics International. – 2013. – Vol. 39. – № 3. – P. 2889–2901. – Режим доступа: http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint. 2012.09.063 (дата обращения 03.08.2022). – Q1 (SJR).

A.17. The PZT system ($PbTi_xZr_{1-x}O_3$, $0 \le x \le 1.0$): The real phase diagram of solid solutions (Room temperature) (Part 2) / I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, **K.P. Andryushin**, S.I. Dudkina // Ceramics International. – 2013. – Vol. 39. – № 2. – P. 1285–1292. – Режим доступа: http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.060 (дата обращения 03.08.2022). – Q1 (SJR).

A.18. The PZT system ($PbZr_{1-x}Ti_xO_3$, $0.0 \le x \le 1.0$): Specific features of recrystallization sintering and microstructures of solid solutions (Part 1) / I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, V.A. Alyoshin, L.A. Shilkina, **K.P. Andryushin** // Ceramics International. – 2013. – Vol. 39. – № 1. – P. 753-761. – Режим доступа: http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.06.088 (дата обращения 03.08.2022). – Q1 (SJR).

A.19. The Influence of the Elemental Composition, Crystal Structure, and Grain Structure of the Ferro-Piezoceramics of Various Degrees of the Ferro-Hardness on the Stability of the Polarized State / **K. Andryushin**, S. Dudkina, S. Sahoo, L. Shilkina, V. Alyoshin, E. Triger, I. Andryushina, I. Verbenko, D. Rudskiy, A. Rudskaya, L. Reznichenko // Materials. – 2022. – Vol. 15. – № 6. – Art. № 2118 (20 p.). – Режим доступа: https://doi.org/10.3390/ma15062118 (дата обращения 03.08.2022). – Q2 (SJR).

A.20. Optimization of obtaining of translucent luminescent ceramics $YNbO_4$ by uniaxial hot pressing from crystal powders synthesized by sol-gel / M.N. Palatnikov, O.B. Shcherbina, M.V. Smirnov, **K.P. Andryushin**, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko, V.V. Efremov, S.M. Masloboeva // Optical Materials. – 2022. – Vol. 129. – Art. № 112541 (6 p.). – Режим доступа: https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112541 (дата обращения 03.08.2022). – Q2 (SJR).

A.21. Crystal structure, microstructure and electrophysical properties of highly sensitive ferroactive materials based / I.N. Andryushina, **K.P. Andryushin**, L.A. Shilkina, A.V. Nagaenko, A.A. Pavelko, M.O. Moysa, A.V. Cherpakov, I.A. Parinov, A.V. Popov, D.I. Rudskiy, L.A. Reznichenko // Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology. – 2022. – Vol. 283. – Art. № 115804 (9 p.). – Режим доступа: https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115804 (дата обращения 03.08.2022). – Q2 (SJR).

A.22. Structure and properties of luminescent ceramics $GdNbO_4$ obtained by usual technology and by hot pressing / O.B. Shcherbina, M.V.Smirnov, S.M. Masloboeva, **K.P. Andryushin**, V.V. Efremov, M.N. Palatnikov // Optik. – 2021. – Vol. 245. – Art. № 167683 (6 p.). – Режим доступа: https://doi.org/10. 1016/j.ijleo.2021.167683 (дата обращения 03.08.2022). – Q2 (SJR).

A.23. Thermodynamic Prehistory In The Formation Of The Internal Structure Of Highly Stable Ferroelectric Materials / **K.P. Andryushin**, I.N. Andryshina, L.A. Shilkina, S.I. Dudkina, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko, M.I. Mazuritskiy, A.V. Nagaenko, I.A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Hung-Yu Wang // Applied sciences. – 2018. – Vol. 8. –№ 10. – Art. № 1897 (11 p.). – Режим доступа: https://doi.org/10.3390/app8101897 (дата обращения 03.08.2022). – Q2 (SJR).

A.24. Features of the electrophysical and mechanical properties of n-component ferroactive solid solutions of composition PZT-PZN-PMN / **K.P. Andryushin**, I.N. Andryushina, I.A. Parinov, Cherpakov A.V., A.V. Popov, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko // Journal of advanced dielectrics. – 2021. – Vol. 11. – № 5 – Art. № 2160001 (5 p.). – Режим доступа: https://doi.org/10.1142/S2010135X21600018 (дата обращения 03.08.2022). – Q3 (SJR).

A.25. Effect of Critical External Influences on the Electrophysical Properties of a Ferro-Piezo-Electric Ceramic Material Based on the PZT–PMN–PZN + SiO_2 System / **K.P. Andryushin**, I.N. Andryushina, K.A. Sadykov, A.V. Nagaenko, L.A. Reznichenko // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2020. – Vol. 84. – № 9. – P. 1169–1171. – Режим доступа: https://doi.org/10.3103/S106287382009004X (дата обращения 03.08.2022). – Q3 (SJR).

A.26. The influence of thermodynamic history and external influences on the electrophysical properties of ferropiezoceramic materials based on a multicomponent system PZT-PMN-PZN+SiO_2 / **K.P. Andryushin,** I.N. Andryushina, Kh.A. Sadykov, A.V. Nagaenko, L.A. Reznichenko // Journal of Advanced Dielectrics. – 2020. – Vol. 10. – № 1-2. – Art. 2060012 (6 p.) – Режим доступа: https://doi.org/10.1142/S2010135X20600127 (дата обращения 03.08.2022). – Q3 (SJR).

A.27. Obtaining, structure, microstructure and dielectric characteristics of ceramics and thin films of ferro-piezoelectric materials based on the PZT system / I. Andryushina, A. Pavlenko, S. Zinchenko, **K. Andryushin**, L. Shilkina, E. Glazunova, A. Nagaenko, D. Stryukov, H. Sadykov, L. Reznichenko // Journal of Advanced Dielectrics. – 2020. – Vol. 10 – № 2. – Art. № 2060003 (7 p.). – Режим доступа: https://doi.org/10.1142/S2010135X20600036 (дата обращения 03.08.2022). – Q3 (SJR).

A.28. "Internal Structure–Macroresponses" Correlations in Multicomponent (Na, K)NbO_3–Pb(Ti, Zr)O_3 ferroceramics / **K.P. Andryushin**, I.N. Andryushina, L.A. Shilkina, E.V. Glazunova, A.V. Nagaenko, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2019. – Vol. 83. – № 6. – P. 709-712. – Режим доступа: https://doi.org/10.3103/ S1062873819060066 (дата обращения 03.08.2022). – Q3 (SJR).

A.29. Effect of specific features of the phase formation on structural transformations and the formation of properties of solid solutions of the $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ ($0 < x < 1.00$) system / L.A. Shilkina, S.I. Dudkina, I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, **K.P. Andryushin**, S.V. Titov, V.M. Shabanov, O.N. Razumovskaya // Physics of the Solid State. – 2015. – Vol. 57. – № 4. – P. 731-745. – Режим доступа: https://doi.org/10.1134/S1063783415040277 (дата обращения 03.08.2022). – Q3 (SJR).

A.30. Dielectric spectroscopy of $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ solid solutions ($0.495 \leq x \leq 0.51$) in a temperature range of 100-300 K at frequencies from 1×10^{-2} to 2×10^{7} Hz / I.N. Andryushina, **K.P. Andryushin**, O.N. Razumovskaya, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko, Y.I. Yurasov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2010. – Vol. 74. – № 8. – P. 1127-1129. – Режим доступа: https://doi.org/10.3103/S1062873810080265 (дата обращения 03.08.2022). – Q3 (SJR).

A.31. Thermophysical properties of solid solutions of lead zirconate titanate obtained in various solid state states / **K.P. Andryushin**, S. Sahoo, V.G. Smotrakov, V.V. Eremkin, L.A. Shilkina, I.N. Andryushina, S.I. Dudkina, L.A. Reznichenko // Ferroelectrics. – 2022. – Vol. 591. – № 1. – P. 7–15 – Режим доступа: https://doi.org/10.1080/00150193.2022.2041917 (дата обращения 03.08.2022). – Q4 (SJR).

A.32. Evolution of mechanical strength of the niobate ferro-piezoelectric ceramics with their modifying with various elements / S.I. Dudkina, V.A. Alyoshin, **K.P. Andryushin**, M.I. Kovalenko, I.N. Andryushina, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko // Ferroelectrics. – 2022. – Vol. 591. – № 1. – P. 33–42. – Режим доступа: https://doi.org/10.1080/00150193.2022.2041920 (дата обращения 03.08.2022). – Q4 (SJR).

A.33. Thermal expansion of solid solutions of the Pb(Zr, Ti)O_3 system near lead zirconate / **K.P. Andryushin**, I.N. Andryushina, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 2057 – Art. № 012060 (5 p.) – Режим доступа: https://doi.org/10.1088/1742-6596/2057/1/012060 (дата обращения 03.08.2022). – Q4 (SJR).

A.34. Multicomponent complex oxide media - The basics of the functional materials for electronic engineering- The selection of the promising compositions for assessing the ferrohardness / **K.P. Andryushin**, S.I. Dudkina, L.A. Shilkina, I.N. Andryushina, D.I. Rudskiy, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 1942. – № 1. – Art. 012016 (7 p.). – Режим доступа: https://doi.org/10.1088/1742-6596/1942/1/012016 (дата обращения 03.08.2022). – Q4 (SJR).

A.35. Dielectric spectroscopy, piezoelectric and ferroelastic properties of solid solutions of the three-component system (1-x-y) $NaNbO_3$ - x$KNbO_3$ - y$CdNb_2O_6$ in the temperature range (10-330) K / M.O. Moysa, **K.P. Andryushin**, S.P. Kubrin, I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 1942. – № 1. – Art. № 012027 (5 p.). – Режим доступа: https://doi.org/10.1088/1742-6596/1942/1/012027 (дата обращения 03.08.2022). – Q4 (SJR).

A.36. Features of the Structure and Electrophysical Properties of Solid Solutions of the System (1-x-y) $NaNbO_3$-x$KNbO_3$-y$Cd_{0.5}NbO_3$ / **K. Andryushin**, L. Shilkina, I. Andryushina, A. Nagaenko, M. Moysa, Svetlana Dudkina, Larisa Reznichenko // Materials. – 2021. – Vol. 14. – № 14. – Art. № 4009 (15 p.). – Режим доступа: https://doi.org/10.3390/ma14144009 (дата обращения 03.08.2022). – Q2 (SJR).

A.37. The influence of the internal structure on the polarization properties of the solid solutions of the three-component system of the sodium–potassium–cadmium niobates / M.O. Moysa, A.V. Nagaenko, L.A. Shilkina, K.P. Andryushin, I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, D.I. Rudskiy, A.G. Rudskaya // Ferroelectrics. – 2021. – Vol. 575. – № 1. – P. 64–74. – Режим доступа: https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1888228 (дата обращения 03.08.2022). – Q4 (SJR).

A.38. Temperature stability of $Na_{0.1}K_{0.1}Pb_{0.8}Nb_{0.2}Ti_{0.4}Zr_{0.4}O_3$ solid solution / **K.P. Andryushin**, L.A. Shilkina, I.N. Andryushina, S. I. Dudkina, D. I. Rudskiy, L. A. Reznichenko // Ferroelectrics. – 2021. – Vol. 574. – № 1. – P. 23-28. – Режим доступа: https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1888045 (дата обращения 03.08.2022). – Q4 (SJR).

A.39. Reversible nonlinearity, opposite piezoeffect, electromechanical and dielectric hysteresis in "ferroelectric-soft" multielement compounds / I.N. Andryushina, **K.P. Andryushin**, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, A.G. Abubakarov, O.N. Razumovskaya, A.A. Pavelko // Global Journal of Pure and Applied Mathematics. – 2016. – Vol. 12. – №. 1. – P. 525-532.

A.40. Phase picture and macroresponse in "ferroelectric-soft" multicomponent system (Pb, Sr, Ba) (Ti, Zr, Nb, Zn, Mg)O_3 / I.N. Andryushina, **K.P. Andryushin**, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, A.G. Abubakarov, O.N. Razumovskaya, M.B. Manuilov, Y.M. Noykin // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. – 2016. – Vol. 6. – № 1. – P. 1742-1747.

3. Статьи в журналах, индексируемых в составе базы Russian Science Citations Index (RSCI)

A.41. Материалы на основе многокомпонентных систем сложных оксидов для устройств пьезотехники / С.И. Дудкина, **К.П. Андрюшин**, И.Н. Андрюшина, Е.В. Глазунова, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2021. – № 3 (163). – С. 26-32.

A.42. Поверхности температур Кюри в многокомпонентных системах сегнетоэлектрических твёрдых растворов − основ композиционных материалов / **К.П. Андрюшин**, И.Н. Андрюшина, Л.А. Шилкина, Е.В. Глазунова, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2020. – № 3 (159). – С. 40-44.

А.43. Материалы с высокой механической добротностью на основе четырехкомпонентных систем для устройств, работающих в силовых режимах / С.И. Дудкина, Л.А. Шилкина, **К.П. Андрюшин**, И.Н. Андрюшина, А.А. Павелко, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2020. – № 3 (159). – С. 20-24.

А.44. Влияние термодинамической предыстории на микроструктуру сегнетоактивных ниобатных материалов / А.Г. Абубакаров, Л.А. Шилкина, И.Н. Андрюшина, **К.П. Андрюшин**, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, А.В. Нагаенко, С.А. Зейлингер, Х.А. Садыков // Конструкции из композиционных материалов. – 2017. – № 3 (147). – С. 53-69.

А.45. Композиционные материалы на основе четырехкомпонентной системы (Na, Li)NbO_3 – Pb(Ti, Zr)O_3 / С.И. Дудкина, Н.А. Болдырев, И.Н. Андрюшина, Л.А. Шилкина; **К.П. Андрюшин**, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, Э.Ф. Вайнштейн // Конструкции из композиционных материалов. – 2016. – № 2 (142). – С. 42-47.

А.46. Влияние постоянного электрического поля на электрофизические свойства функциональных композиционных материалов / **К.П. Андрюшин**, И.Н. Андрюшина, А.А. Павелко, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2016. – №4 (144). – С. 63-66.

А.47. Особенности структуры и макроотклики композиционных материалов на основе твердых растворов системы цирконата-титаната свинца / Л.А. Резниченко, И.Н. Андрюшина, Л.А. Шилкина, **К.П. Андрюшин**, С.И. Дудкина, О.Н. Разумовская // Конструкции из композиционных материалов. – 2015. – № 2 (138). – С. 59-66.

А.48. Разработка концепции, методологии и технологии создания экологически безопасных сегнетопьезоматериалов с высокими предельными рабочими температурами / Л.А. Резниченко, В.А. Чернышков, И.А. Вербенко, **К.П. Андрюшин**, И.Н. Андрюшина // Экология промышленного производства. – 2013. – № 1. – С. 46-48.

А.49. Получение, свойства и применение композиционных метаматериалов на основе трехкомпонентной системы ниобатов Na-K-Cd / **К.П. Андрюшин**, И.Н. Андрюшина, Л.А. Шилкина, С.И. Дудкина, Л.А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2012. – № 1. – С. 31-35.

А.50. Бессвинцовые сегнетоэлектрические материалы с широким спектром показателей механической добротности, диэлектрической и пьезоэлектрической активности / **К.П. Андрюшин**, А.В. Павленко, И.А. Вербенко, А.В. Турик, С.И. Дудкина, Л.А. Резниченко // Конструкции из композиционных материалов. – 2011. – № 2. – С. 53-59.

4. Результаты интеллектуальной деятельности (РИД)

4.1. Патенты на изобретения

А.51. Патент № 2767817 C1 Российская Федерация, МПК C04B 35/495, C04B 35/645, C04B 35/111. Состав засыпки для спекания сегнетопьезоэлектрического керамического материала на основе ниобата натрия : № 2021128074 : заявл. 24.09.2021 : опубл. 22.03.2022, Бюл. №9 / Л. А. Резниченко, **К. П. Андрюшин**, Е. В. Глазунова, С. И. Дудкина, М. О. Мойса, И. Н. Андрюшина, И. А. Вербенко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: https://fips.ru/ofpstorage/Doc/IZPM/RUNWC1/000/000/002/767/817/%D0%98% D0%97-02767817-00001/document.pdf (дата обращения 04.08.2022).

А.52. Патент № 2764404 C1 Российская Федерация, МПК C04B 35/491, H01L 41/187. Высокочастотный пьезоэлектрический керамический материал на основе титаната-цирконата свинца : № 2021120469 : заявл. 12.07.2021 : опубл. 17.01.2022, Бюл. № 2 / **К. П. Андрюшин**, И. Н. Андрюшина, Е. В. Глазунова, С. И. Дудкина, М. О. Мойса, И. А. Вербенко, Л. А. Резниченко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: https://fips.ru/ofpstorage/Doc/IZPM/RUNWC1/000/000/002/764/404/ИЗ-02764404-00001/ document.pdf (дата обращения 04.08.2022).

А.53. Патент № 2751527 C1 Российская Федерация, МПК C04B 35/468, C04B 35/47. Сегнетоэлектрический керамический материал на основе титаната бария-стронция : № 2020134749 : заявл. 22.10.2020 : опубл. 14.07.2021, Бюл. № 20 / Л. А. Резниченко, С. В. Хасбулатов, Х. А. Садыков, **К. П. Андрюшин**, И. Н. Андрюшина, Е. В. Глазунова, С. И. Дудкина, Н. А. Болдырев, И. А. Вербенко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: https://fips.ru/ofpstorage/ Doc/IZPM/RUNWC1/000/000/002/751 /527/%D0%98%D0%97-02751527-00001/document.pdf (дата обращения 04.08.2022).

А.54. Патент № 2751324 C1 Российская Федерация, МПК C04B 35/495, H01L 41/187. Высокочастотный пьезоэлектрический керамический материал на основе ниобата натрия : № 2020134587 : заявл. 21.10.2020 : опубл. 13.07.2021, Бюл. № 20 / Л. А. Резниченко, **К. П. Андрюшин**, Е. В. Глазунова, И. Н. Андрюшина, С. И. Дудкина, И. А. Вербенко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа:

https://fips.ru/ofpstorage/Doc/IZPM/RUNWC1/000/000/002/751/324/%D0%98%D0%97-02751324-00001/document .pdf (дата обращения 04.08.2022).

А.55. Патент № 2751323 C1 Российская Федерация, МПК C04B 35/495. Низкочастотный пьезоэлектрический керамический материал на основе ниобата натрия : № 2020134604 : заявл. 21.10.2020 : опубл. 13.07.2021, Бюл. № 20 / Л. А. Резниченко, **К. П. Андрюшин**, Е. В. Глазунова, И. Н. Андрюшина, С. И. Дудкина, И. А. Вербенко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: https://fips.ru/ofpstorage/Doc/IZPM/RUNWC1/000/000/002/751/323/%D0%98%D0%97-02751323-00001/document.pdf (дата обращения 04.08.2022).

А.56. Патент № 2728056 C1 Российская Федерация, МПК C04B 35/495. Бессвинцовый пьезоэлектрический керамический материал : № 2019124149 : заявл. 24.07.2019 : опубл. 28.07.2020, Бюл. № 22 / Л. А. Резниченко, С. И. Дудкина, О. Н. Разумовская, **К. П. Андрюшин**, И. Н. Андрюшина, И. А. Вербенко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: https://fips.ru/ofpstorage/Doc/IZPM/RUNWC1/000/000/002/728/056/%D0%98%D0%97-02728056-00001/document.pdf (дата обращения 04.08.2022).

А.57. Патент № 2725358 C1 Российская Федерация, МПК C04B 35/645, C04B 35/495, C04B 35/45. Способ получения керамических материалов на основе сложных оксидов ABO_3 : № 2019128263 : заявл. 09.09.2019 : опубл. 02.07.2020, Бюл. № 19 / Л. А. Резниченко, **К. П. Андрюшин**, И. Н. Андрюшина, С. И. Дудкина, Е. В. Глазунова, И. А. Вербенко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: https://fips.ru/ofpstorage/Doc/IZPM/RUNWC1/000/000/002/725/358/%D0%98%D0%97-02725358-00001/document.pdf (дата обращения 04.08.2022).

А.58. Патент № 2712083 C1 Российская Федерация, МПК C04B 35/495, C04B 35/46, H01L 41/187. Пьезоэлектрический керамический материал на основе метаниобата лития : № 2019124151 : заявл. 24.07.2019 : опубл. 24.01.2020, Бюл. № 3 / Л. А. Резниченко, С. И. Дудкина, О. Н. Разумовская, **К. П. Андрюшин**, И. Н. Андрюшина, И. А. Вербенко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: https://fips.ru/ofpstorage/Doc/IZPM/RUNWC1/000/000/002/712/083/%D0%98%D0%97-02712083-00001/document.pdf (дата обращения 04.08.2022).

А.59. Патент № 2712081 C1 Российская Федерация, МПК C04B 35/495, C04B 35/00. Высокотемпературный пьезоэлектрический керамический материал на основе метаниобата лития : № 2019124147 : заявл. 24.07.2019 : опубл. 24.01.2020, Бюл. № 3 / Л. А. Резниченко, С. И. Дудкина, О. Н. Разумовская, **К. П. Андрюшин**, И. Н. Андрюшина, И. А. Вербенко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: https://fips.ru/ofpstorage/Doc/IZPM/RUNWC1/000/000/002/712/081/%D0%98%D0%97-02712081-00001 /document.pdf (дата обращения 04.08.2022).

А.60. Патент № 2597352 C1 Российская Федерация, МПК C04B 35/472, H01L 41/187. Пьезоэлектрический керамический материал : № 2015132966/03 : заявл. 06.08.2015 : опубл. 10.09.2016, Бюл. № 25 / Л. А. Резниченко, **К. П. Андрюшин**, И. А. Вербенко, И. Н. Андрюшина, Л. А. Шилкина, А. Г. Абубакаров, О. Н. Разумовская, Ю. И. Юрасов ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: https://new.fips.ru/Archive4/PAT/2016FULL/2016.09.10/DOC/RUNWC1/000/000/002/597/352/DOCUMENT.PDF (дата обращения 04.08.2022).

А.61. Патент № 2596837 C1 Российская Федерация, МПК C04B 35/472, H01L 41/187. Пьезоэлектрический керамический материал : № 2015132967/03 : заявл. 06.08.2015 : опубл. 10.09.2016, Бюл. № 25 / Л. А. Резниченко, С. И. Дудкина, И. А. Вербенко, И. Н. Андрюшина, А. В. Павленко, А. Г. Абубакаров, О. Н. Разумовская, **К. П. Андрюшин** ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: https://new.fips.ru/Archive4/PAT/2016FULL/2016.09.10/DOC/RUNWC1/000/000/002/596/837/DOCUMENT.PDF (дата обращения 04.08.2022).

А.62. Патент № 2542012 C1 Российская Федерация, МПК C04B 35/495, H01L 41/187. Пьезоэлектрический керамический материал : № 2013159072/03 : заявл. 30.12.2013 : опубл. 20.02.2015, Бюл. № 5 / Л. А. Резниченко, О. Н. Разумовская, **К. П. Андрюшин**, И. А. Вербенко, А. В. Павленко, И. Н. Андрюшина, С. И. Дудкина ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: https://new.fips.ru/Archive/PAT/2015FULL/2015.02.20/DOC/RUNWC1/000/000/002/542/012/DOCUMENT.PDF (дата обращения 04.08.2022).

А.63. Патент № 2498960 C2 Российская Федерация, МПК C04B 35/495. Пьезоэлектрический керамический материал : № 2011145121/03 : заявл. 09.11.2011 : опубл. 20.11.2013, Бюл. № 32 / Л. А. Резниченко, О. Н. Разумовская, **К. П. Андрюшин**, С. И. Дудкина, И. А. Вербенко, И. Н.

Андрюшина, А. А. Павелко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: https://new.fips.ru/Archive/PAT/2013FULL/2013.11.20/DOC/RUNWC2/000/000/002/498/960/DOCUMENT.PDF (дата обращения 04.08.2022).

А.64. Патент № 2498959 C2 Российская Федерация, МПК C04B 35/495. Пьезоэлектрический керамический материал : № 2011145119/03 : заявл. 09.11.2011 : опубл. 20.11.2013, Бюл. № 32 / Л. А. Резниченко, И. А. Вербенко, Х. А. Садыков, С. И. Дудкина, А. В. Павленко, **К. П. Андрюшин** ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: https://new.fips.ru/Archive/PAT/2013FULL/2013.11.20/DOC/RUNWC2/000/000/002/498/959/ DOCUMENT.PDF (дата обращения 04.08.2022).

А.65. Патент № 2440955 C2 Российская Федерация, МПК C04B 35/499, H01L 41/187. Пьезоэлектрический керамический материал : № 2010108373/03 : заявл. 10.03.2010 : опубл. 27.01.2012, Бюл. №3 / Л. А. Резниченко, О. Н. Разумовская, И. А. Вербенко, **К. П. Андрюшин**, А. А. Павелко, А. П. Павленко, М. В. Таланов ; правообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Норма" (ООО "Норма"). – Режим доступа: https://new.fips.ru/Archive/PAT/2012FULL/2012.01.27/DOC/RUNWC2/000/000/002/440/955/DOCUMENT.PDF (дата обращения 04.08.2022).

А.66. Патент № 2440954 C2 Российская Федерация, МПК C04B 35/493, H01L 41/187. Пьезоэлектрический керамический материал : № 2010108374/03 : заявл. 10.03.2010 : опубл. 27.01.2012, Бюл. №3 / Л. А. Резниченко, О. Н. Разумовская, **К. П. Андрюшин**, И. А. Вербенко, И. Н. Андрюшина, А. И. Миллер ; правообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Пьезооксид" (ООО "Пьезооксид"). – Режим доступа: https://new.fips.ru/Archive/PAT/2012FULL/2012.01.27/DOC/RUNWC2/000/000/002/440/954/DOCUMENT.PDF (дата обращения 04.08.2022).

4.2. Свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ

А.67. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2019611938 Российская Федерация. Программа для исследования диэлектрических и деформационных характеристик сегнетоэлектриков под воздействием внешних постоянных смещающих полей : № 2019610752 : заявл. 22.01.2019 : опубл. 07.02.2019, Бюл. №2 / **К. П. Андрюшин**, А. В. Павленко, И. Н. Андрюшина, Х. А. Садыков ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: https://fips.ru/ofpstorage/Doc/PrEVM/RUNWPR/000/002/019/611/938/2019611938-00001/document. pdf (дата обращения 04.08.2022).

А.68. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018665957 Российская Федерация. Программа для исследования диэлектрических свойств сегнетопьезоматериалов с помощью прецизионного LCR-метра WayneKerr4300 : № 2018662417 : заявл. 07.11.2018 : опубл. 11.12.2018, Бюл. №12 / **К. П. Андрюшин**, И. Н. Андрюшина, Х. А. Садыков, А. В. Нагаенко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: https://fips.ru/ofpstorage/Doc/PrEVM/RUNWPR/000/002/018/665/957/2018665957-00001/document.pdf (дата обращения 04.08.2022).

А.69. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018664431 Российская Федерация. Программа для расчета C(U) зависимостей конденсаторных структур с использованием LCR-метра Agilent E4980A : № 2018662160 : заявл. 02.11.2018 : опубл. 16.11.2018, Бюл. №11 / **К. П. Андрюшин**, И. Н. Андрюшина, А. В. Павленко, Х. А. Садыков ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: https://fips.ru/ofpstorage/Doc/PrEVM/RUNWPR/000/002/018/664/431/2018664431-00001/document.pdf (дата обращения 04.08.2022).

А.70. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016662072 Российская Федерация. Программа для расчета вольт-фарадных характеристик сегнетоэлектрических материалов в заданном интервале с использованием прецизионного LCR-метра Agilent E4980A : № 2016619445 : заявл. 06.09.2016 : опубл. 31.10.2016 / **К. П. Андрюшин**, А. В. Павленко, И. Н. Андрюшина ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: https://fips.ru/Archive//EVM/2016/2016.11.20/DOC/RUNW/000/002/016/662/072/document.pdf (дата обращения 04.08.2022).

А.71. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015618307 Российская Федерация. Программа для исследования влияния постоянного магнитного поля на диэлектрические свойства мультиферроиков при криогенных температурах : № 2015614984 : заявл. 10.06.2015 : опубл. 20.09.2015 / **К. П. Андрюшин**, А. В. Павленко, И. Н. Андрюшина ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: https://fips.ru/Archive//EVM/2015/2015.09.20/DOC/RUNW/000/002/015/618/307/document.pdf (дата обращения 04.08.2022).

А.72. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015618306 Российская Федерация. Программа для исследования диэлектрических спектров различных керамических наноматериалов при температурной стабилизации ~0,1К : № 2015614982 : заявл.

10.06.2015 : опубл. 20.09.2015 / **К. П. Андрюшин**, И. Н. Андрюшина ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: https://fips.ru/Archive//EVM/2015/2015.09.20/DOC/RUNW/000/002/015/618/306/document.pdf (дата обращения 04.08.2022).

А.73. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015611355 Российская Федерация. Программа для расчета навесок исходных компонентов для синтеза стехиометрических твердых растворов, включающих оксиды, гидрооксиды, карбонаты и гидрокарбонаты основ разрабатываемых наноматериалов : № 2014662863 : заявл. 11.12.2014 : опубл. 20.02.2015 / **К. П. Андрюшин**, И. А. Вербенко, И. Н. Андрюшина ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: https://fips.ru/Archive//EVM/2015/2015.02.20/DOC/RUNW/000/002/015/611/355/document.pdf (дата обращения 04.08.2022).

А.74. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2013610459 Российская Федерация. Автоматический расчет коэффициентов влияния постоянного магнитного поля на электрические и диэлектрические параметры сегнетопьезоэлектрических материалов: действительную и мнимую части комплексных диэлектрической проницаемости, проводимости и электрического модуля, тангенс угла диэлектрических потерь с помощью прецизионного LCR-метра Agilient 4980A (Kalipso v.4.0.1.17) : № 2012619447 : заявл. 01.11.2012 : опубл. 09.01.2013 / **К. П. Андрюшин**, И. Н. Андрюшина ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет).

А.75. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2012619125 Российская Федерация. Исследование реверсивных характеристик пьезокерамических материалов в широком интервале температур и частот 100Гц…100кГц измерительного поля с помощью прецизионного LCR-метра Agilient 4263B (Kalipso v.3.0.0.7) : № 2012616790 : заявл. 09.08.2012 : опубл. 08.10.2012 / **К. П. Андрюшин**, И. Н. Андрюшина ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет).

А.76. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012616776 Российская Федерация. Исследование диэлектрической проницаемости различных метаматериалов в диапазоне частот 75 кГц ÷ 30 МГц с помощью прецизионного LCR-метра Agilient 4285A : № 2012614533 : заявл. 04.06.2012 : опубл. 27.07.2012 / **К. П. Андрюшин**, И. Н. Андрюшина ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное

учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет).

А.77. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012611758 Российская Федерация. Расчет диэлектрических параметров различных пьезоэлектрических материалов с помощью прецизионного LCR-метра Agilent 4980A : № 2011616830 : заявл. 21.12.2011 : опубл. 16.02.2012 / **К. П. Андрюшин**, И. Н. Андрюшина ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет).

А.78. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2010610883 Российская Федерация. Расчет электрофизических, поляризационных, деформационных и реверсивных характеристик пьезокерамических материалов : № 2009617202 : заявл. 14.12.2009 : опубл. 28.02.2010 / **К. П. Андрюшин** ; правообладатель К.П. Андрюшин.

А.79. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2010610882 Российская Федерация. Расчет диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для различных пьезокерамических материалов с помощью Wayne Kerr 6500B : № 200961688 : заявл. 05.10.2009 : опубл. 28.02.2010 / **К. П. Андрюшин** ; правообладатель К.П. Андрюшин.

4.3. Свидетельства о государственной регистрации баз данных

А.80. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2018620207 Российская Федерация. Диэлектрические свойства мультиферроика феррита висмута, допированного неодимом : № 2017621107 : заявл. 10.10.2017 : опубл. 05.02.2018, Бюл. № 2 / И. Н. Андрюшина, С. В. Хасбулатов, **К. П. Андрюшин**, Л. А. Резниченко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: https://fips.ru/ofpstorage/Doc/PrEVM/RUNWDB/000/002/018/620/207/2018620207-00001/document.pdf (дата обращения 04.08.2022).

А.81. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2017620107 Российская Федерация. СВЧ-поглощающие характеристики композиционных материалов на основе BSN : № 2016621582 : заявл. 30.11.2016 : опубл. 24.01.2017 / **К. П. Андрюшин**, А. Г. Абубакаров, И. Н. Андрюшина, Л. А. Резниченко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: https://fips.ru/ofpstorage/Doc/PrEVM/RUNWDB/000/ 002/017/620/107/2017620107 -00001/document.pdf (дата обращения 04.08.2022).

А.82. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2017621195 Российская Федерация. Диэлектрические свойства высокостабильного сегнетоматериала ПКР-80 : №

2017620998 : заявл. 18.09.2017 : опубл. 16.10.2017 / И. Н. Андрюшина, **К. П. Андрюшин**, Л. А. Резниченко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: https://fips.ru/ofpstorage/Doc/PrEVM/RUNWDB/000/002/017/621/195/2017621195-00001/ document .pdf (дата обращения 04.08.2022).

А.83. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2017621273 Российская Федерация. Диэлектрические свойства высокостабильного сегнетоматериала ПКР-13 : № 2017621001 : заявл. 18.09.2017 : опубл. 07.11.2017 / Андрюшина И. Н., **К. П. Андрюшин**, Л. А. Резниченко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: https:// fips.ru/ofpstorage/Doc/PrEVM/RUNWDB/000/002/017/621/273/2017621273-00001/document.pdf (дата обращения 04.08.2022).

А.84. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2018620223 Российская Федерация. Диэлектрические свойства мультиферроика феррита висмута, допированного лантаном : № 2017621103 : заявл. 10.10.2017 : опубл. 07.02.2018, Бюл. № 2 / И. Н. Андрюшина, С. В. Хасбулатов, **К. П. Андрюшин**, Л. А. Резниченко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: https://fips.ru/ofpstorage/Doc/PrEVM/RUNWDB/000/002/018/620/223/2018620223-00001/document.pdf (дата обращения 04.08.2022).

А.85. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2019622105 Российская Федерация. Диэлектрические свойства мультикомпонентных сегнетомягких керамик на основе PZT-PZN-PMN при T=(300-973)K : № 2019621961 : заявл. 30.10.2019 : опубл. 18.11.2019, Бюл. № 11 / И. Н. Андрюшина, **К. П. Андрюшин**, А. В. Павленко, Д. В. Стрюков, А. В. Нагаенко, Х. А. Садыков, Л. А. Резниченко ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: https://fips.ru/ofpstorage/Doc/PrEVM/RUNWDB/000/002/019/622/105/2019622105 -00001/document.pdf (дата обращения 04.08.2022).

А.86. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2016621686 Российская Федерация. Диэлектрические свойства бессвинцовых материалов на основе ниобатов Na-K-Cd : № 2016621470 : заявл. 03.11.2016 : опубл. 19.12.2016 / **К. П. Андрюшин**, И. Н. Андрюшина, Л. А. Резниченко, О. Н. Разумовская ; правообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (Южный федеральный университет). – Режим доступа: https://fips.ru/ofpstorage/Doc/PrEVM/RUNWDB/000/002/016/621/686/ 2016621686-00001/document.pdf (дата обращения 05.08.2022).

5. Аттестаты на методики экспериментальной характеризации свойств материалов

А.87. Методика экспериментального определения магнитодиэлектрического эффекта мультиферроидных керамических материалов при температуре жидкого азота, частотах (20÷2•10^6) Гц переменного электрического поля и индукции (0.00÷0.85) Тл постоянного магнитного поля : аттестат ГСССД МЭ 211-2013 : депонирована в ГНМЦ «ССД» 15.05. 2013 г., № 904а−2013 кк / А. В. Павленко, Л. А. Резниченко, **К. П. Андрюшин**, Ю. М. Попов, Х. А. Садыков // Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы (ВНИИМС) : [официальный сайт]. – Раздел сайта "Отдел ведения и развития ГСССД", подраздел "Проекты". – Москва, 2021. – URL: https://www.vniims.ru/upload/docs/%D0%A0%D0%B5%D0%B5%D1%81%D1%82%D1%80%20%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4%D0%B8%D0%BA%20%D0%93%D0%A1%D0%A1%D0%A1%D0%94.pdf (дата обращения: 19.08.2022).

А.88. Методика экспериментального определения магнитодиэлектрического эффекта различных многофункциональных мультиферроидных материалов в широком интервале температур (300÷750) К и частот (1÷2·10^6) Гц : аттестат ГСССД МЭ 200−2012 : депонирована в ГНМЦ «ССД» 16.05 2012 г., № 894а−2012 кк / Л. А. Резниченко, **К. П. Андрюшин**, А. В. Павленко, А. А. Павелко, И. Н. Андрюшина, И. А. Вербенко, Х. А. Садыков, Ю. И. Юрасов // Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы (ВНИИМС) : [официальный сайт]. – Раздел сайта "Отдел ведения и развития ГСССД", подраздел "Проекты". – Москва, 2021. – URL: https://www.vniims.ru/upload/docs/%D0%A0%D0%B5%D0%B5%D1%81%D1%82%D1%80%20%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4%D0%B8%D0%BA%20%D0%93%D0%A1%D0%A1%D0%A1%D0%94.pdf (дата обращения: 19.08.2022).

А.89. Методика экспериментального определения реверсивной нелинейности относительной диэлектрической проницаемости различных многофункциональных материалов в широком интервале температур (300÷450) К, частот переменного электрического поля (10^2÷10^5) Гц и напряженностей постоянного смещающего электрического поля (0÷30) кВ/см : аттестат ГСССД МЭ 199−2012 : депонирована в ГНМЦ «ССД» 16.05 2012 г., № 893а−2012 кк / Л. А. Резниченко, **К. П. Андрюшин**, А. В. Павленко, А. А. Павелко, И. Н. Андрюшина, И. А. Вербенко, Х. А. Садыков // Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы (ВНИИМС) : [официальный сайт]. – Раздел сайта "Отдел ведения и развития ГСССД", подраздел "Проекты". – Москва, 2021. – URL: https://www.vniims.ru/upload/docs/%D0% A0%D0%B5%D0%B5%D1%81%D1%82%D1%80%20%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4%D0%B8%D0%BA%20%D0%93%D0%A1%D0%A1%D0%A1%D0%94.pdf (дата обращения: 19.08.2022).

А.90. Методика экспериментального определения комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, температуры Кюри диэлектрических

материалов в диапазоне температур (10÷1000) К, частот (10^{-3}÷$15\cdot10^{-6}$) Гц электрического измерительного поля : аттестат ГСССД МЭ 184-2011 : депонирована в ГНМЦ «ССД» 03.05 2011 г., № 876а–2011 кк / Л. А. Резниченко, **К. П. Андрюшин**, И. Н. Андрюшина, И. А. Вербенко, С. П. Кубрин, А. А. Павелко, А. В. Павленко, Ю. И. Юрасов // Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы (ВНИИМС) : [официальный сайт]. – Раздел сайта "Отдел ведения и развития ГСССД", подраздел "Проекты". – Москва, 2021. – URL: https://www.vniims.ru/upload/docs/%D0%A0%D0%B5%D0%B5%D1%81%D1%82%D1%80%20%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4%D0%B8%D0%BA%20%D0%93%D0%A1%D0%A1%D0%A1%D0%94.pdf (дата обращения: 19.08.2022).

А.91. Методика экспериментального определения пьезоэлектрических и упругих характеристик сегнетопьезоэлектрических материалов в диапазоне температур (10÷1000) К: пьезомодулей, коэффициентов электромеханической связи, механической добротности, модуля Юнга, скорости звука, пьезоэлектрического коэффициента (пьезочувствительности) : аттестат ГСССД МЭ 183-2011 : депонирована в ГНМЦ «ССД» 03.05 2011 г., № 875а–2011 кк / Л. А. Резниченко, **К. П. Андрюшин**, А. В. Павленко, С. И. Дудкина, И. А. Вербенко, А. А. Павелко, И. Н. Андрюшина, С. П. Кубрин, Ю. И. Юрасов // Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы (ВНИИМС) : [официальный сайт]. – Раздел сайта "Отдел ведения и развития ГСССД", подраздел "Проекты". – Москва, 2021. – URL: https://www.vniims.ru/upload/docs/%D0%A0%D0%B5%D0%B5%D1%81%D1%82%D1%80%20%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4%D0%B8%D0%BA%20%D0%93%D0%A1%D0%A1%D0%A1%D0%94.pdf (дата обращения: 19.08.2022).