

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

*Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»*

На правах рукописи

МОЙСА Максим Олегович

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ, ДОМЕННАЯ СТРУКТУРЫ И
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ НИОБАТОВ НАТРИЯ, КАЛИЯ
С МУЛЬТИФЕРРОИКОМ ФЕРРИТОМ ВИСМУТА**

Специальность

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация
на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

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

Ростов-на-Дону

2025

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1 Экологически чистые бессвинцовые сегнетопъезоэлектрические материалы: современное состояние исследований (литературный обзор).....	9
1.1 Титанат бария, BaTiO ₃	12
1.2 Ниобаты натрия – калия, (Na, K)NbO ₃	17
1.3 Мультиферроики на основе феррита висмута, BiFeO ₃	22
1.4 Твёрдые растворы с участием (Na, K)NbO ₃ и BiFeO ₃	26
1.5 Твёрдые растворы с неизоструктурными компонентами.....	29
1.6 Публикационная активность в области физики бессвинцовых сегнето-, пьезоэлектрических материалов по данным Scopus	32
2 Объекты и методы их исследования.....	36
2.1 Методы исследования образцов.....	37
2.2 Алгоритм Метра для анализа сосуществующих сегнетоэлектрических фаз и их доменных структур.....	42
3 Трёхкомпонентная система твёрдых растворов на основе антисегнетоэлектрика NaNbO ₃ , сегнетоэлектрика KNbO ₃ и мультиферроика BiFeO ₃	43
3.1 Изоморфизм, фазообразование и внутренняя структура твёрдых растворов	44
3.2 Влияние термодинамической предыстории на процессы фазообразования.....	46
3.3 Кристаллическая структура и диаграмма состояний твёрдых растворов при комнатной температуре.....	49
3.4 Симметрия и структура твёрдых растворов при воздействии температур в интервале от 300 до 800 К.....	60
3.5 Особенности зёрненного ландшафта керамики.....	65
3.6 Энергодисперсионный анализ поверхностей сколов керамических образцов.....	68
4 Макроотклики твёрдых растворов квазибинарного разреза системы (1-x)Na _{0,5} K _{0,5} NbO ₃ - xBiFeO ₃ (0.05 < x < 0.95).....	77
4.1 Дисперсионная картина в области низких температур: от 10 до 300 К	77
4.2 Диэлектрическая спектроскопия и электропроводность твёрдых растворов при высоких температурах: от 300 до 900 К.....	78

4.3 Релаксационные процессы и электропроводность твёрдых растворов с $x = 0.85 \dots 0.95$ в области высоких температур: от 300 до 900 К.....	81
4.4 Мёссбауэровские эффекты, магнитные фазовые переходы и магнитоёмкость.....	90
5 Доменные структуры, процессы переключения и сегнетоэлектрические свойства бессвинцовых твёрдых растворов системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$	102
5.1 Гетерофазные и не 180° -ные доменные структуры керамики бессвинцовых сегнетоэлектрических твёрдых растворов.....	102
5.2 Представление матрицы дисторсий моноклинной фазы по аналогии с матрицей дисторсий ромбической фазы.....	106
5.3 Представление матрицы дисторсий моноклинной фазы по аналогии с матрицей дисторсий ромбоэдрической фазы.....	118
5.4 Процессы переключения в сегнетоактивном твёрдом растворе $0.725\text{NaNbO}_3 - 0.20\text{KNbO}_3 - 0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$	125
5.5 Диэлектрические, пьезоэлектрические и сегнетоэластические свойства твёрдых растворов системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$ при низких температурах: от 10 до 300 К.....	128
5.6 Влияние внутренней структуры на поляризационные свойства твёрдых растворов системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$ в широких интервалах внешних воздействий.....	132
Заключение.....	140
Список литературы.....	143
Приложение А. Основные публикации автора по теме диссертации	173
Приложение Б. Список применяемых обозначений и сокращений	183
Благодарности.....	185

ВВЕДЕНИЕ

Современному этапу развития физики конденсированного состояния в направлении создания материалов для электронной техники свойственны два основных качества: экологичность и совмещение в одной композиции нескольких разнородных функций. Этому отвечают сегнетопъезоэлектрики, способные преобразовывать механическую энергию в электрическую и наоборот. Среди них это, прежде всего, материалы на основе твёрдых растворов (ТР) бинарной системы цирконат - титанат свинца (ЦТС) с уникальным количеством различных фаз и поэтому с широкой палитрой разнообразных физических свойств, делающих её до последнего времени уникальной и практически незаменимой [1 - 10].

Тем не менее, требования экологической безопасности материалов, мотивируют исследователей к поиску альтернативных путей создания нетоксичных бессвинцовых функциональных материалов с особыми электрическими свойствами, среди которых особое место занимают ТР на основе ниобатов щелочных металлов (НЩМ), прежде всего, ниобатов натрия – калия (КНН), $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$ - единственной системы со структурой типа перовскита и не содержащей токсичный свинец. Это приводит к поиску новых основ материалов, обладающих высокой температурой Кюри, большей, чем у ЦТС, и сопоставимыми с ней по величине пьезоэлектрическими свойствами.

Стремление к совмещению в одной химической композиции нескольких разнородных функций привело к поиску других компонентов для добавления к рассмотренной системе, а именно, мультиферроика BiFeO_3 (BFO) – материала, обладающего при комнатной температуре как магнитным, так и сегнетоэлектрическим упорядочениями, что сделало BFO объектом пристального внимания исследователей, получавших его в различных твердотельных состояниях и исследовавших этот мультиферроик в различных технологических стратегиях, включая фазовую и доменную инженерии, легирование и конструирование систем ТР. Особый интерес представляют ТР с участием ниобатов щелочных и щелочно-земельных металлов из семейств с

неперовскитовыми структурами: псевдоильменита, колумбита, слоистых перовскитоподобных и других), в которых может реализоваться различные сочетания уникальных функциональных свойств.

Вследствие сказанного необходимо тщательно исследовать фундаментальные связи состав – структура – свойства, в том числе проанализировать особенности формирования доменной структуры и процессов переключения, в объектах, которые совмещают себе компоненты из различных структурных семейств и разнородные функции, для понимания природы и физических процессов, протекающих в них.

Цель работы – установить закономерности формирования кристаллической, доменной, зёрненной структуры и возникновения особых диэлектрических, поляризационных и магнитных свойств ТР трёхкомпонентных систем $(1-x-y) \text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$ и $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$ в широком диапазоне температур, постоянных и переменных электрических полей.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **основные задачи:**

- на основе анализа литературных данных по физике интеллектуальных материалов с особыми электрическими и магнитными свойствами с участием НЦМ и мультиферроика BiFeO_3 , выбрать перспективные для исследований составы в двух трёхкомпонентных системах и изготовить их керамические образцы для измерений внутренней структуры и обусловленных ею свойств;
- выявить влияние условий приготовления керамических образцов выбранных составов на процессы фазообразования, внутреннюю структуру и макроотклики выбранных композиций и на этой основе предложить оптимальные технологические маршруты, обеспечивающие их беспримесность, высокие плотность и прочность исследуемой керамики;
- определить в широких интервалах концентраций элементного состава пьезо/диэлектрические, поляризационные, магнитные и другие свойства

объектов и влияние на них внешних воздействий: температуры и электрических полей;

- провести анализ доменных структур и рассмотреть процессы их переключения в выбранных конкретных ТР, выявить причины и факторы, влияющие на характер таких процессов;
- моделировать петли диэлектрического гистерезиса в материалах на основе НЦМ;
- установить корреляционные связи между элементным составом, внутренней структурой и макросвойствами исследуемых новых керамических ТР и на их основе предложить материалы для электронной техники.

Объекты исследования и методы их получения

В качестве объектов исследования выбраны:

- ТР квазибинарного разреза системы $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{BiFeO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.95$, $\Delta x = 0.05$) система-1
- ТР трёхкомпонентной системы $(1-x-y) \text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$ ($y = 0.05 \dots 0.30$, $x = 0.05 \dots 0.65$, $\Delta x = 0.05$, $\Delta y = 0.05$) система-2

Керамические образцы получены твердофазным синтезом в две стадии и спечены по обычной керамической технологии (ОКТ). Температура и время первого синтеза для ТР (1) – $T_{\text{синт.1}} = (1120 \dots 1170)$ К, $\tau_{\text{синт.1}} = 4$ часа, $T_{\text{синт.2}} = (1120 \dots 1190)$ К, $\tau_{\text{синт.2}} = 4$ часа; $T_{\text{спек.}} = (1140 \dots 1430)$ К, $\tau_{\text{спек.}} = 2$ часа, а для ТР (2) составили $T_{\text{синт.1}} = 1220$ К, $\tau = 5$ часов; второго – $T_{\text{синт.2}} = 1240$ К, $\tau = 10$ часов; температура спекания – $T_{\text{спек.}} = (1400 \dots 1510)$ К в зависимости от состава.

Научная новизна полученных результатов заключается в том, что впервые

- проведена успешная оптимизация свойств высокоплотной, прочной, беспримесной керамики исследуемых ТР;
- определена критическая зависимость фазообразования, формирования кристаллической и зёрненной структур, а также сегнетоэлектрических макрооткликов от термодинамической предыстории (условий приготовления) исследуемых ТР системы-1 и системы-2, связанная с физико-

-химическими особенностями крайних компонентов этих ТР; построены фазовые диаграммы этих двух систем ТР с выделением областей образования и распада ТР, зон структурных неустойчивостей различной физической природы, областей морфотропных переходов и фазовых состояний;

- детально исследованы ТР системы-1 и системы-2 в широких интервалах температур, напряжённостей постоянных/переменных электрических полей, что позволило выявить корреляционные связи «элементный состав – термодинамическая предыстория – кристаллическая, доменная, зёрненная структуры – физические свойства» и закономерности формирования диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств объектов при направленном изменении внешних условий;
- определены оптимальные объёмные концентрации 90° -ных доменов в тетрагональной фазе ТР системы-2, при которых достигнута полная релаксация механических напряжений на межфазной границе в гетерофазных системах.

Практическая значимость результатов заключается в том, что установленные в работе закономерности использованы при разработке multifunctional материалов, эксплуатируемых в широких интервалах внешних воздействий; разработан состав засыпки для спекания сегнетокерамического материала на основе ниобата натрия, на который получен охранной документ (патент на изобретение).

Основные научные положения, выносимые на защиту

1. Образование непрерывного ряда твёрдых растворов в системе $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{BiFeO}_3$ невозможно, поэтому в системе формируются локальные области гомогенности и несмешиваемости, приводящие к неоднородности твёрдых растворов, степень которой уменьшается вблизи крайних компонентов и при равных их количествах.

2. Установлена корреляция между дисперсией диэлектрических спектров и однородностью элементного состава твёрдых растворов системы $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{BiFeO}_3$: на «расстоянии» $x = 0.20$ от обоих крайних компонентов дисперсия и неоднородность элементного состава принимают максимальные значения, а при близких ($x \leq 0.05$) и практически равных их

количествах ($x \approx 0.50$), за счёт упорядочения элементного состава твёрдых растворов дисперсия значительно снижается.

3. В твёрдых растворах системы $(1 - x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$ с $x = 0.85 \dots 0.95$ в интервале температур от 560 К до 720 К формируются два релаксационных процесса недебаевского типа: при $x = 0.85$ с энергией активации $E_{a1} = 0.13$ эВ, $E_{a2} = 0.32$ эВ, при $x = 0.90$ $E_{a1} = 0.38$ эВ, $E_{a2} = 0.32$ эВ.

4. Полная релаксация механических напряжений на межфазной границе в твёрдых растворах системы $(1 - x - y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$ с $y=0.05$, $x=0.10$, 0.40 , 0.45 реализуется при монодоменном состоянии тетрагональной и моноклинной фаз; в твёрдых растворах с $y=0.05$, $x=0.05$, 0.20 ; и $y=0.075$, 0.10 , $x=0.15$ формирование плоскости с нулевым искажением имеет место при монодоменном состоянии тетрагональной фазы и полидоменной моноклинной фазе; в твёрдых растворах с $y = 0.05$, $x = 0.25$, 0.30 и 0.35 полное снятие механических напряжений происходит в присутствии монодоменной моноклинной фазы при полидоменном состоянии тетрагональной фазы, в некоторых случаях стремящейся к монодоменизации.

Надёжность и достоверность научных результатов и выводов обеспечены использованием современного технологического и измерительного оборудования, ежегодно подвергающегося метрологической поверке; применением комплекса взаимодополняющих друг друга хорошо апробированных методов экспериментального и теоретического изучения объектов; проведением исследований на большом количестве образцов с воспроизводимостью получаемых результатов и их всесторонней апробацией в публикациях в рецензируемых высокорейтинговых изданиях и на представительных международных и всероссийских форумах.

По теме диссертации **опубликована** 41 работа по теме диссертации: 2 главы в зарубежных монографиях и 8 статей в рецензируемых журналах, индексируемых в БД Web of Science и Scopus; 1 статья, входящая в ядро РИНЦ и перечень ВАК РФ, 2 патента на изобретения, остальные 28 публикаций – в материалах конференций. В списке основных авторских публикаций их номера снабжены литерой А.

1 Экологически чистые бессвинцовые сегнетопъезоэлектрические материалы: современное состояние исследований (литературный обзор)

В соответствии с Паспортом научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния, является одним из основных направлений исследований в области физики материалов, основной задачей которой является комплексное изучение физической природы и свойств неорганических и органических веществ в различных твердотельных состояниях в зависимости от их элементного состава и внешних воздействий, в том числе, экстремальных, а также фазовых переходов в них и фазовых диаграмм состояния [1]. Среди неорганических веществ многочисленную группу составляют объекты с особыми электрическими свойствами – сегнетоэлектрики с зависящей от температуры и изменяемой под действием электрического поля спонтанной поляризацией [2]. Огромные возможности их практического использования в радиотехнике, микроэлектронике, гидроакустике, медицине и пр. определяют неослабевающий интерес исследователей к ним и поиск новых композиций с целевыми характеристиками.

Получившее в последнее время широкое распространение в сегнетоэлектрическом материаловедении направление – кристаллографическая (доменная/поляризационная) инженерия [1–5] – связано с использованием при поиске перспективных функциональных сред зависимостей их физических макроскопических свойств от состояния кристаллической и/или доменной структуры. Данное направление способствовало формированию новой стратегии материаловедческого дизайна и элементной базы устройств электронной техники. В неё вошли сегнетопъезокерамические материалы, содержащие известную перовскитовую систему ЦТС доминирующую на мировом рынке [5–10], а также бессвинцовые, экологически чистые [11–19] n -компонентные ($n > 2$) ТР с участием ниобатов щелочных и щелочно-земельных металлов из различных структурных семейств (перовскита, псевдоильменита, колумбита, вольфрамовых бронз, слоистых перовскитоподобных и других) [20, 21], мультиферроики и

материалы на их основе, сочетающие [22 - 25].электрическое и магнитное упорядочения. И если ЦТС – система, в силу её глубокой фундаментальной значимости и высокой ценности в технологическом и материаловедческом плане, безусловно, является [26, 27] объектом физического рассмотрения, недостаточность и противоречивость сведений о свойствах сложных бессвинцовых ТР, в том числе, с неизоструктурными компонентами, ограничивают в определённой мере возможности их создания и практического использования, несмотря на важное преимущество перед ЦТС-средами, а именно, отсутствие токсичности их элементов. Кроме того, становится проблематичным применение к этим ТР идеологии вышеупомянутой кристаллографической инженерии, что, в свою очередь, препятствует рассмотрению в них известной корреляционной связи «состав – структура – свойства» - основы направленного поиска перспективных сегнето/пьезо/магнито/активных материалов с востребованными реальными секторами мировых экономик характеристиками.

В связи с вышесказанными основной научной проблемой, решаемой в диссертации, является восполнение этого пробела и установление фундаментальных зависимостей макросвойств указанных объектов от процессов формирования их внутренней структуры, прежде всего, доменной. Это и определило цель работы: установить закономерности фазообразования и формирования кристаллической, доменной, зёрненной структур, пьезо/диэлектрических, поляризационных и магнитных свойств ТР трёхкомпонентных систем вида $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$ и $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$ в широком диапазоне температур, постоянных и переменных электрических полей; и задачи, которые надо было решить для её достижения. Чтобы увидеть масштаб проблем, стоящих перед соискателем, мы в представляем обзор мировой научной деятельности за 60 лет в области производства, исследования и применения в пьезотехнике бессвинцовых сегнетопьезоэлектрических материалов.

Известно негативное воздействие свинца на человеческий организм, и это является мотивацией для замены свинецсодержащих композиций в современной электронной технике более экологическими составами. ТР бинарной системы ЦТС, а также многокомпонентные системы ТР на её основе являются практически незаменимыми во многих приложениях благодаря набору выдающихся свойств. Однако, производство сегнетопьезоактивных сред на её основе сопровождается колоссальными выбросами тяжёлого металла (свинца) в окружающую среду, что пагубно влияет на здоровье человека.

Вышеуказанное свидетельствует о серьёзной проблеме загрязнения окружающей среды свинцом, последствия которой могут распространиться не только на настоящее время, но и на дальнейшее будущее. В связи с этим как отечественные, так и зарубежные органы власти приняли решение о переходе промышленных производств на «зелёные» технологии. Данные инициативы подкрепляются нормативными документами, такими как две директивы Европарламента 2003 [33] и 2011 годы [34] об ограничении использования опасных веществ в электронном оборудовании и Указ Президента РФ от 22 июля 2014 года [35] о внесении поправок в Федеральный закон «Об охране окружающей среды», ужесточающих требования к экологической безопасности промышленных производств.

Данные инициативы побуждают исследовательские группы к поиску новых альтернативных путей создания нетоксичных бессвинцовых композиций. В разделах ниже будут подробно рассмотрены новые основы функциональных материалов, способы их получения и варианты усовершенствования этих материалов, которые будут способны заменить свинец-содержащие композиции.

Анализ многочисленных публикаций и систематических обзоров [36 - 47] позволил выделить ряд базовых композиций, на основе которых посредством различных технологических приёмов усовершенствования получают экологически чистые бессвинцовые сегнетопьезоэлектрические материалы, способные заменить свинец-содержащие композиции. Это, прежде всего, титанат бария, ниобаты натрия – калия, феррит висмута и ТР на их основе.

1.1 Титанат бария, BaTiO₃

Титанат бария – сегнетоэлектрик, обладающий структурой типа перовскита с тетрагональной ячейкой при комнатной температуре и имеющий низкую температуру Кюри, $T_K \approx 120$ °С. Помимо перехода при T_K из тетрагональной фазы в кубическую, BaTiO₃ имеет [36] ещё два симметричных перехода из ромбоэдрической фазы в ромбическую при -100 °С и из ромбической в тетрагональную - 10 °С. Возникновение указанных сегнетоэлектрических фаз связано со смещением центрального атома Ti⁴⁺ в кислородном октаэдре [48]. Титанат бария получали в различных твердотельных состояниях, таких как объёмные керамики, монокристаллы и тонкие плёнки. В таблице 1.1 представлены основные электрофизические параметры титаната бария в виде монокристалла и керамики, измеренные при комнатной температуре.

Таблица 1.1 - Электрофизические параметры титаната бария при комнатной температуре (по данным [36])

Коэффициенты	Керамика	Монокристалл
ϵ_r	2500	-
K_p	0.354	-
K_{33}	0.493	0.560
d_{31} , пКл/Н	-79	-34.5
d_{33} , пКл/Н	151	85.6
g_{31} , мВ*м/Н	— 4.7	-23
g_{33} , мВ*м/Н	11.4	57.5
P_C , мкКл/см ²	12	26
$P_{ост}$, мкКл/см ²	8	—

Эти данные показывают, что лучшими пьезоэлектрическими свойствами обладают образцы в виде керамики, тогда как поляризационные характеристики выше у монокристалла. В работе [49] приведены данные по диэлектрическим и поляризационным свойствам плёнок титаната бария и титаната свинца, которые получены различными методами, такими, как гидротермальный и золь-гель методы, а также метод осаждения из металлоорганических соединений.

Установлена критическая зависимость электрофизических параметров от способов получения тонких плёнок титаната бария и используемых при этом подложек. Например, диэлектрическая проницаемость может варьироваться в интервале $\varepsilon = (16 \dots 1000)$, тангенс угла диэлектрических потерь изменяется на целый порядок, а остаточная поляризация – в интервале $2.2 \dots 7.2$ мкКл/см². В плёнках титаната свинца эта зависимость менее критична и величины принимают следующие значения: диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = (109 \dots 570)$, тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta \approx 0.03$ и остаточная поляризация $P_{\text{ост}} = (9 \dots 17)$ мкКл/см². Также в той же работе подчёркивается большая технологическая стабильность и высокие поляризационные свойства тонких плёнок титаната свинца по сравнению с плёнками титаната бария.

Все бессвинцовые составы в виде керамики, как базовые, так и модифицированные, обычно сравниваются с составом $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$, или с более сложными композициями на его основе и все остальные подобные свинец-содержащие системы ТР в виде керамики с выдающимися электрофизическими параметрами, измеренными при комнатной температуре, показаны в таблице 1.2.

Таблица 1.2 - Электрофизические параметры состава $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$ при комнатной температуре по данным [36, 50 – 54]

Коэффициенты	$\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$	$0.64\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.36\text{PbTiO}_3$	$0.85\text{Pb}(\text{Zr}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.15\text{PbTiO}_3$
T_K, K	659	443	485
K_p	0.529	-	0.88
ε_r	544	-	-
K_{33}	0.670	0.76	-
$d_{31}, \text{пКл/Н}$	-93.5	229	-
$d_{33}, \text{пКл/Н}$	223	620	280
$g_{31}, \text{мВ*м/Н}$	-14.5	17.1	-
$g_{33}, \text{мВ*м/Н}$	34.5	-	-
$P_C, \text{мкКл/см}^2$	47	21	44
$P_{\text{ост}}, \text{мкКл/см}^2$	-	-	40

Титанат бария уступает (см. таблицу 1.2) как промышленно освоенной керамике состава $Pb(Ti_{0.48}Zr_{0.52})O_3$, так и более совершенным являются ТР на его основе по всем электрофизическим параметрам, включая низкую температуру Кюри, что значительно сужает область его применения в устройствах пьезотехники.

В работах [55 - 65] были предприняты попытки улучшения электрофизических свойств за счёт легирования Li, LiF, Al, Yb, Na, Ho и конструирования систем ТР $BaTiO_3 - 0.03Ca(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $BaTiO_3 - 0.015Sr(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $BaTiO_3-0.025Ba(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $BaTiO_3-CaTiO_3-(BaZr_{0.5}Hf_{0.5})O_3$, $Ba_{0.90}Ca_{0.10}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_3$, $(Ba_{0.93}Ca_{0.07})(Sn_{0.08}Ti_{0.92})O_3-(Sb_{0.5}Li_{0.5})TiO_3$, что привело в некоторых случаях к формированию морфотропной области, в других – к более сильному искажению элементарной ячейки, в третьих – к изменению размеров зерна. Ряд вышеуказанных объектов на основе титаната бария по данным работ [55 - 65], претерпевших модификации с целью повышения целевых характеристик, приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 - Электрофизические параметры модифицированного титаната бария при комнатной температуре по данным [55 - 65]

Состав	ϵ_r	d_{33} , пКл/Н		K_p	Q_m	T_K , К	Ссылки
$BaTiO_3$	2500	191		0.35	296	403	[36]
$BaTiO_3$ легированный 0.03Li	1744	260		0.4	357	399	[55]
$(Ba_{0.97}Li_{0.03})TiO_{2.985}$	1467	182		0.33	—	398	[56]
$Ba_{1.025}TiO_3-0.04LiF$	1600	340		—	—	368	[57]
$Ba_{0.98}(Li,Al)_{0.01}TiO_3$	~1600	309		—	2092	401	[58]
$Ba_{0.95}(Li,Yb)_{0.025}TiO_3$	1295	180		0.32	256	391	[59]
$Ba_{0.95}(Na,Ho)_{0.025}TiO_3$	1774	—		0.32	123	400	[60]
$BaTiO_3-0.03Ca(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	4000	260		0.35	—	325	[61]
$BaTiO_3-0.015Sr(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	2700	330		0.43	—	370	[61]
$BaTiO_3-0.025Ba(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	2000	330		0.46	—	369	[61]
См. окончание таблицы							

Окончание таблицы 1.3							
Состав	ε_r	d_{33} , пКл/Н		K_p	Q_m	T_K , К-	Ссылки
$0.815\text{BaTiO}_3-0.11\text{CaTiO}_3-$ $0.075(\text{BaZr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})\text{O}_3$	2800	500		0.52	—	377-+ ,-+	[63]
$\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$	4300	411		—	—	369	[64]
$\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$ легированный La	3900	392		—	—	364	[64]
$\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$ легированный Pr	3200	379		—	—	360	[64]
$\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$ легированный Nd	6000	436		—	—	358	[64]
$\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$ легированный Sm	4700	417		—	—	362	[64]
$(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})(\text{Sn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92})\text{O}_3$	5500	410		0.31	44	350	[65]
$0.90(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})(\text{Sn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92})\text{O}_3-$ $0.01(\text{Sb}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{TiO}_3$	5870	565		0.49	40	350	[65]
$0.80(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})(\text{Sn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92})\text{O}_3-$ $0.20(\text{Sb}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{TiO}_3$	6180	640		0.59	34	351	[65]
$0.70(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})(\text{Sn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92})\text{O}_3-$ $0.30(\text{Sb}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{TiO}_3$	5150	525		0.46	32	351	[65]
$0.60(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})(\text{Sn}_{0.08}\text{Ti}_{0.92})\text{O}_3-$ $0.40(\text{Sb}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{TiO}_3$	5000	480		0.38	30	351	[65]

Из таблицы 1.3 видно, что улучшение пьезоэлектрических свойств и механической добротности сопровождается значительным снижением температуры Кюри, что ещё больше сужает область применимости данного материала. В работе [66] было установлено, что добавление 15% свинца в титанат бария приводит к повышению температуры Кюри до 180 °С при пьезомодуле 220 пКл/Н. Однако, 15% свинца это достаточно большая доза, что делает это материал токсичным. Сатоши Вада (Satoshi Wada) с соавторами [67] получили TP состава $0.4\text{BaTiO}_3-0.6\text{BaMgTiO}_3$, в котором была зарегистрирована точка Кюри на 360 °С при достаточно низком пьезомодуле $d_{33} = 60$ пКл/Н. В работе [68]

посредством конструирования систем ТР с количеством компонентов больше трёх попытка повысить температуру Кюри и улучшить электрофизические характеристики оказалось более удачной (таблице 1.4).

Таблица 1.4 - Электрофизические параметры ТР на основе титаната бария при комнатной температуре по данным [69 - 76])

Состав	$P_{ост}$, мкКл/см ²	d_{33} , пКл/Н	T_K , К	Ссылки
$0.8Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3 - 0.2BaTiO_3$	2.56	90	568	[69]
$0,7Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3-0.2Bi_{0,5}K_{0,5}TiO_3-0,1BaZr_{0,05}Ti_{0,95}O_3$	23.1	240	593	[70]
$0.98Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-0.01 K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - 0.01Gd_2O_3$	—	108	590	[71]
$0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-0.06BaTiO_3$	23.5	155	563	[72]
$0.90(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-0.05KNbO_3-0.05SrTiO_3$	25.4	85	453	[73]
$0.98(0.83Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-0.17Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3)-0.02NaNbO_3$	31	214	443	[74]
$0.93Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-0.06BaTiO_3-0.01 K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-0.01CuO$	11	38	561	[75]
$0.93Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-0.06BaTiO_3-0.01 K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$	9	190	553	[76]

Такие результаты свидетельствуют о том, что конструирование систем ТР на основе титаната бария и ниобатов, цирконатов, а также титанатов щелочных металлов позволяет получить электрофизические показатели близкие к показателям состава $Pb(Ti_{0.48}Zr_{0.52})O_3$ при достаточно высокой температуре Кюри. Однако, полученные характеристики в значительной степени уступают показателям ТР состава $0.64Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.36PbTiO_3$. Помимо всего прочего можно заметить, что в материалах, представленных в табл. 4 содержится лишь незначительная часть $BaTiO_3$, что говорит о второстепенной его роли в формировании структуры материала. Все вышеуказанные недостатки значительно ограничивают области применения титаната бария и систем ТР на его основе, что побуждает исследователей к поиску новых химических основ.

1.2 Ниобаты натрия – калия, (Na, K)NbO₃

Другими потенциальными кандидатами для замены свинецсодержащих материалов являются ниобаты натрия – калия, которые имеют высокую температуру Кюри при достаточно высоких электрофизических характеристиках. Коэффициент электромеханической связи как и пьезоэлектрические, так и поляризационные характеристики имеют максимум вблизи состава КНН. Это обусловлено появлением идеальной морфотропной фазовой границы. КНН так же, как и вышеупомянутый BaTiO₃, был получен в различных твердотельных состояниях. Основные электрофизические характеристики КНН в виде керамики и монокристалла указаны в таблице 1.5.

Таблица 1.5 -Электрофизические параметры состава (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ при комнатной температуре по данным [36, 76. 77]

Коэффициенты	Керамика	Текстурированная керамика	Монокристалл
T_K , К	468	633	702
K_p	0.36	—	—
ϵ_r	290	3900	—
K_{33}	0.51	—	—
d_{31} , пКл/Н	52	—	—
d_{33} , пКл/Н	160	156	160
g_{31} , мВ*м/Н	12.6	—	—
g_{33} , мВ*м/Н	31.5	—	—
P_C , мкКл/см ²	22	24	—
$P_{ост}$, мкКл/см ²	—	20	19.4

Полученные характеристики всё ещё не до конца удовлетворительны для полного вытеснения токсичных материалов в устройствах пьезотехники. Поэтому исследователи предприняли ряд стратегий, среди которых легирование редкоземельными элементами, конструирование систем ТР, текстурирование и другие, которые позволили улучшить электрофизические показатели. Здесь

показаны и материалы на основе ниобатов натрия – калия, которые получены в различных технологических стратегиях, описанные в обзоре [78].

Таблица 1.6 - Электрофизические параметры ТР на основе состава $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ при комнатной температуре по данным [79 - 83]

Композиция	d_{33} , пКл/Н	K_p	T_K , К	Ссылки
$0.96\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Nb}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_3$ - 0.01CaZrO_3 - $0.03\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{HfO}_3$	450	-	535	79
$0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ – 0.005BiAlO_3 – 0.045LiNbO_3	287	0.47	720	80
$0.96\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Nb}_{0.965}\text{Sb}_{0.035}\text{O}_3$ – 0.02BaZrO_3 – $0.03\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{HfO}_3$	570	-	463	81
$0.96\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Nb}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_3$ - $0.04(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{ZrO}_3$	415	0.46	518	82
$0.96\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Nb}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_3$ - 0.01CaZrO_3 – $0.03\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{HfO}_3$ (текстурированная)	700	0.76	515	83

Там же представлены величины пьезомодулей, коэффициентов электромеханической связи и температуры Кюри модифицированных ниобатов натрия – калия. В работе [78] было установлено, что, регулируя тип и количество легирующего вещества, например, Sb, Ta, Zr, Ti, Bi, Ba или Ca, можно сместить орторомбический – тетрагональный фазовый переход до комнатной температуры. Кроме того, добавка элементов Sb, Zr или Hf приводит к повышению температуры фазового перехода из ромбоэдрической в орторомбическую фазу. Необходимо отметить, что композиции, содержащие добавку Li^+ , обычно имеют высокую T_K .

В работе [84] (таблица 1.7) посредством конструирования системы ТР вида $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ca}_x\text{NbO}_3$ и последующего их отжига в N_2 удалось добиться оптимального сочетания между пьезомодулем, коэффициентом электромеханической связи и механической добротностью. Было установлено, что встраивание Ca в A-подрешётку приводит к формированию морфотропной фазовой границы раздела ромбоэдрической и тетрагональной фаз, что

благоприятно сказывается на пьезомодуле и механической добротности, а отжиг образцов в атмосфере N_2 также значительно повышает вышеуказанные характеристики.

Таблица 1.7 - Электрофизические параметры модификаций состава $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ при комнатной температуре по данным [84]

Композиция	ϵ_r	d_{33} , пКл/Н	K_p	Q_m	T_K , К	Ссылка
$(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.99}Ca_{0.01}NbO_3$	1050	65	0.22	60	623	84
$(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}Ca_{0.02}NbO_3$	2500	119	0.42	140	653	84
$(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}Ca_{0.03}NbO_3$	1900	97	0.24	70	643	84
$(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}Ca_{0.04}NbO_3$	1050	48	0.18	50	623	84
$(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}Ca_{0.02}NbO_3$ отожжённый в O_2	—	45	0.19	120	653	84
$(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98}Ca_{0.02}NbO_3$ отожжённый в N_2	—	160	0.42	200	653	84

Таблица 1.8 - Электрофизические параметры модификаций состава $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ при комнатной температуре по данным [85]

Композиция	ϵ_r	d_{33} , пКл/Н	K_p	$P_{ост}$, мкКл/см ²	T_K , К	Ссылка
$[(Na_{0.57}K_{0.43})_{0.94}Li_{0.06}]$ $[(Nb_{0.94}Sb_{0.06})_{0.95}Ta_{0.05}]O_3$	1270	290	0.43	24	583	85
$0.99[(Na_{0.57}K_{0.43})_{0.94}Li_{0.06}]$ $[(Nb_{0.94}Sb_{0.06})_{0.95}Ta_{0.05}]O_3-$ $0.01CaZrO_3$	1250	255	0.41	25	580	85
$0.97[(Na_{0.57}K_{0.43})_{0.94}Li_{0.06}]$ $[(Nb_{0.94}Sb_{0.06})_{0.95}Ta_{0.05}]O_3-$ $0.03CaZrO_3$	1730	220	0.32	22	533	85
$0.95[(Na_{0.57}K_{0.43})_{0.94}Li_{0.06}]$ $[(Nb_{0.94}Sb_{0.06})_{0.95}Ta_{0.05}]O_3-$ $0.05CaZrO_3$	2250	180	0.28	19	483	85
См. окончание таблицы						

Окончание таблицы 1.8						
Композиция	ϵ_r	d_{33} , пКл/Н	K_p	Рост, мкКл/см ²	T_K , К	Ссылка
0.93[(Na _{0.57} K _{0.43}) _{0.94} Li _{0.06}] [(Nb _{0.94} Sb _{0.06}) _{0.95} Ta _{0.05}]O ₃ - 0.07CaZrO ₃	3260	145	0.19	8	408	85
0.91[(Na _{0.57} K _{0.43}) _{0.94} Li _{0.06}] [(Nb _{0.94} Sb _{0.06}) _{0.95} Ta _{0.05}]O ₃ - 0.09CaZrO ₃	1920	23	0.03	4	393	85

Таблица 1.9 - Электрофизические параметры ТР на основе состава (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ при комнатной температуре по данным [86]

Композиция	ϵ_r	d_{33} , пКл/Н	K_p	tg δ	T_K , К	Ссылка
0.97(K _{0.48} Na _{0.52})(Nb _{0.96} Sb _{0.04})O ₃ - 0.03(Bi _{0.5} Na _{0.5})ZrO ₃	1223	329	36	0.040	533	86
0.965(K _{0.48} Na _{0.52})(Nb _{0.96} Sb _{0.04})O ₃ - 0.035(Bi _{0.5} Na _{0.5})ZrO ₃	1417	390	45	0.042	513	86
0.96(K _{0.48} Na _{0.52})(Nb _{0.96} Sb _{0.04})O ₃ - 0.04(Bi _{0.5} Na _{0.5})ZrO ₃	2038	438	48	0.037	503	86
0.955(K _{0.48} Na _{0.52})(Nb _{0.96} Sb _{0.04})O ₃ - 0.045(Bi _{0.5} Na _{0.5})ZrO ₃	1935	406	46	0.044	493	86
0.95(K _{0.48} Na _{0.52})(Nb _{0.96} Sb _{0.04})O ₃ - 0.05(Bi _{0.5} Na _{0.5})ZrO ₃	1506	361	42	0.039	463	86

Необходимо отметить, что в Научно-исследовательском институте физики Южного федерального университета нашей исследовательской группой был разработан ряд материалов на базе системы ниобатов натрия, калия, на которых получены патенты [87 - 96] для различных областей применения (таблица 1.10). Например, в указанных патентах материалы могут применяться в качестве низкочастотных приёмных устройств – гидрофонов, микрофонов, гидроприёмников, электромеханических преобразователей; среднечастотных электронных устройств, работающих в режиме приёма, в том числе, в

трансдукторах ультразвуковых передатчиков; высокочастотных преобразователей, в системе ультразвуковой сварки, устройствах неразрушающего контроля, дефектоскопах; высокочувствительных приёмников ультразвуковых колебаний, дефектоскопов, устройств неразрушающего контроля материалов методом акустической эмиссии, приборов для ультразвуковой медицинской диагностики; ультразвуковых преобразователей, работающих в широком интервале температур в режиме приёма, в частности в датчиках детонации двигателей внутреннего сгорания; устройств пьезотехники, работающих в интервале частот (4...7) МГц. Однако, несмотря на значительный прогресс в достижении высоких пьезокоэффициентов в ТР на основе ниобатов натрия – калия, они обладают совокупностью недостатков: сложность в технологии получения, несбалансированное сочетание электрических свойств, температурная нестабильность и низкая плотность. Несмотря на то, что пьезоэлектрическая постоянная сравнима с большинством керамических материалов на основе PZT, по-прежнему не имеется конкурентов ТР системы $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ (PMN-PT) из-за их высокой эффективности.

Таблица 1.10 - Электрофизические параметры ТР на основе состава $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ при комнатной температуре по данным патентов [87-96]

Патент №	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	K_p	$ d_{31} $, пКл/Н	$d_{33}/\sqrt{\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0}$, пм/В	Q_m	V_1^E , м/с	g_{33} , мВ*м/Н
2498960C2	2020	-	-	-	1090	$4.74 \cdot 10^3$	-
2498961C2	1097	0.43	84	6.1	49	$4.31 \cdot 10^3$	19.5
2542008C2	759	0.37	49	5	73	$4.49 \cdot 10^3$	20.52
2542009C2	603	0.51	63	6.6	185	$4.745 \cdot 10^3$	-
2542012C1	430	0.37	-	-	125	$4.91 \cdot 10^3$	32.8
2551156C1	300	0.17	13	-	1050	-	-
2561439C2	345	0.32	30	-	500	-	-
2571465C1	1040	0.42	72	-	54	-	-
2580538C1	1194	0.30	60	-	81	-	-
2751323C1	1253	0.32	-	-	27	$4.12 \cdot 10^3$	15.1

Несмотря на то, что пьезоэлектрическая постоянная может быть сравнима с большинством керамических материалов на основе PZT, по-прежнему нет материалов, которые могли бы конкурировать с $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ (PMN–PT) в плане высокой эффективности. Кроме того, остаётся необходимым дальнейшее изучение взаимосвязей между химической модификацией, построением фазовых границ и доменной инженерией наряду с соответствующими физическими механизмами. Тем временем следует продолжить исследование температурной стабильности пьезоэлектрического эффекта и, в частности, пьезоэлектрической постоянной. Некоторые физические механизмы требуют дальнейшего исследования, включая взаимосвязи между кристаллической, доменной, зёрненной и дефектной структурой и эксплуатационными характеристиками: пьезо-, сегнето-, диэлектрическими, деформационными, в различных внешних полях: электрических, температурных, магнитных и других.

1.3 Мультиферроики на основе феррита висмута, BiFeO_3

Мультиферроики — это уникальные функциональные материалы, которые обладают двумя или более "ферроидными" свойствами, такими как сегнетоэлектричество, ферромагнетизм, сегнетоупругость и ферротороидность [97 – 111]. Кроме того, связь между различными параметрами порядка может вызывать новые физические эффекты, такие как управление магнетизмом электрическим полем или наоборот [97-100, 110]. Одним из наиболее известных представителей данного рода материалов является феррит висмута BFO, который имеет сегнетоэлектрическое и антиферромагнитное упорядочения при комнатной температуре [112]. BFO обладает чрезвычайно широкой палитрой физических свойств [113 - 116], что было выявлено в огромном количестве исследований с момента его первого открытия в 1957 году Ройеном и Сварсом (Rouyen and Swars) [117]. Значительный прорыв был совершён в 2003 году, когда впервые была обнаружена большая спонтанная поляризация 60 мкКл/см^2 в эпитаксиальных тонких плёнках BFO [118, 119]. С тех пор феррит висмута

исследовался в различных технологических стратегиях и формах (объемная керамика, тонкие плёнки, наноструктуры), что позволило получить множество интересных результатов [120 - 125]. Например, значение остаточной поляризации может составлять 150 мКл/см^2 в тонких плёнках на основе ВФО [126 - 128] в результате деформации подложки, настройки состава и эффекта буферного слоя.

Технология деформирования подложки широко используется для манипулирования кристаллической структурой и свойствами [127, 129–132]. Что касается керамики на основе ВФО, то она может быть изготовлена со значительно меньшими токами утечки, высокими значениями $d_{33} = 50 \text{ пКл/Н}$ и высокими температурами плавления выше 973 К [133], которые превосходят по этой температуре керамику со слоистой структурой. В работе [134] посредством криоизмельчения и искрового плазменного спекания при приложенном давлении в 60 МПа и скорости нагрева 150 К/мин была получена керамика ВФО, которые продемонстрировала улучшенные магнитные ($M_p \sim 0.369 \text{ эме/Г}$) и диэлектрические ($\epsilon_r \sim 102$, $\text{tg}\delta \sim 0.019$) свойства. Совсем недавно в керамике на основе системы $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-BiGaO}_3$ было обнаружено [135] весьма высокое значение $d_{33} = 402 \text{ пКл/Н}$, и высокое значение $T_K = 454 \text{ }^\circ\text{C}$, за счёт образования границы R-T раздела ромбоэдрической и тетрагональной фаз, аналогичной МФГ в составах системы цирконат – титанат свинца.

Низкоразмерные структуры ВФО отличаются в значительной степени от объёмных керамических и тонких плёночных материалов по своим функциональным характеристикам, что обусловлено увеличением площади поверхности и образованием поверхностных состояний. Например, поверхностно-индуцированные и нескомпенсированные спины могут усиливать намагниченность в ВФО [136 - 137]. Фотокаталитическая способность наноструктур ВФО в видимом свете значительно повышается за счёт изменения ширины запрещённой зоны и увеличения площади поверхности, что обеспечивает широкое применение в производстве водорода [138]. Кроме того, в материалах на основе ВФО также ещё было обнаружено несколько новых физических эффектов. Например, Чой (Choi) с соавторами в работе [139]

сообщили как о диодном эффекте, так и о переключаемом фотоэлектрическом токе в монокристаллах ВFO и затем было предложено несколько физических механизмов для объяснения происхождения фотоэлектрического эффекта в ВFO. Благодаря вышеуказанным открытиям, интерес к исследованиям материалов на основе ВFO в последние годы не ослабевает и будет продолжаться и в будущем.

За последние пятнадцать лет несколько исследовательских групп обобщили достижения в исследованиях материалов на основе ВFO на разных стадиях разработки [140–142], что позволило значительно продвинуть исследовательский прогресс и привести к некоторым крупным прорывам в области мультиферроидного материаловедения. Например, в своём обзоре Рамеш (Ramesh) и с соавторами [143 - 145] сосредоточились на управлении ферромагнетизмом электрическим полем в мультиферроике феррите висмута. Скотт (Scott) с соавторами [146] уделили особое внимание фундаментальной физике феррита висмута, а также его потенциальному применению в спинтронике и устройствах памяти. Сильва (Silva) и другие [147] представили отчёт о методах получения керамики на основе ВFO. Юань (Yuan) и другие [148] исследовали сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамики ВFO с редкоземельными элементами, полученной методом жидкофазного спекания. Рожак (Rojak) и др. [149] рассмотрели основные физические механизмы формирования вторичных фаз и электрических свойств в керамике на основе ВFO. Чу (Chu) и другие [150] рассказали о ключевых нюансах роста тонких плёнок BiFeO_3 , подчеркнув важность использования пьезоэлектрической резонансной силовой микроскопии и рентгенографического исследования для характеристики их кристаллических и доменных структур, выделив сегнетоэлектрические механизмы переключения. Сандо (Sando) с соавторами [151] рассмотрели влияние толщины и деформации на кристаллическую структуру и свойства эпитаксиальных плёнок ВFO и выделили различные области применения устройств на основе ВFO.

Поляризация ВFO вызвана большим смещением ионов Bi , индуцированным из-за гибридизации атомных орбиталей $6s$ и $6p$ [152]. Гигантская остаточная

поляризация была экспериментально продемонстрирована в тонких плёнках и монокристаллах [153], подтверждая, что большое значение остаточной поляризации является внутренним свойством ВФО. Магнитная структура ВФО является антиферромагнитной G-типа при T_N ниже 673 К [154] с модулированной циклоидальной спиновой структурой, имеющей периодичность ~ 62 нм. Большое количество исследований было сосредоточено на улучшении магнитных свойств различными способами, например, контролем спирального магнитного упорядочения и введением сильных ферромагнитных фаз.

Магнитоэлектрический эффект является одной из наиболее привлекательных функций мультиферроидных материалов, поскольку она обеспечивает дополнительные степени свободы для управления поляризацией/намагниченностью в многофункциональных устройствах, таких как исполнительные механизмы, датчики и устройства хранения данных. Связь сегнетоэлектричества с магнетизмом входит в число основных научных интересов, которые были широко исследованы как теоретическими, так и экспериментальными методами. В работе [155] продемонстрировано управление магнитными доменами в тонких плёнках ВФО электрическим полем при комнатной температуре, то есть электрически индуцированное антиферромагнитное переключение, что имеет большое значение для приложений в устройствах [155].

Для улучшения электрических свойств ионное замещение является одним из наиболее распространённых подходов к изготовлению керамики ВФО, включая замещения либо V_i , либо Fe, либо атомы в обеих позициях. В настоящее время хорошо известно, что ионная замена V_i -узла может изменять сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства за счет уменьшения тока утечки. Магнитные свойства керамики ВФО могут быть улучшены путем легирования её некоторыми магнитными элементами. Например, добавление магнитного элемента Ni увеличило остаточную намагниченность керамики ВФО с 0.006 эме/г до 0.10 эме/г, что было обусловлено сверхобменным

взаимодействием между Fe^{3+} -O- Ni^{2+} [156]. Также ещё очень эффективно построение систем ТР на основе ВФО.

В работе [157] были получены ТР системы $(0.8-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbTiO}_3-0.2\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ при $0.15 \leq x \leq 0.30$ методом твердофазного синтеза и исследованы (таблица 1.11) их электрофизические характеристики. Из представленных данных видно, что ТР состава $0.56\text{BiFeO}_3-0.24\text{PbTiO}_3-0.2\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ обладает сбалансированными диэлектрическими, электромеханическими и поляризационными параметрами, которые были достигнуты за счёт формирования морфотропной фазовой границы между ромбоэдрической и тетрагональной фазами.

Таблица 1.11 - Электрофизические параметры ТР системы $(0.8-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbTiO}_3-0.2\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ при комнатной температуре (по данным [157])

Концентрация	ϵ_r	$\text{tg}\delta$	K_p	d_{33} , пКл/Н	$P_{\text{ост}}$, мкКл/см ²	T_K , К
x= 0.15	709	0.030	0.434	185	39.3	653
x= 0.18	716	0.028	0.468	216	38.1	643
x= 0.21	828	0.027	0.479	232	28.4	648
x= 0.24	936	0.026	0.502	302	31.9	643
x= 0.27	1089	0.018	0.449	272	17.9	623
x= 0.30	847	0.011	0.358	196	11.1	633

Из всего сказанного выше следует, что эти материалы с участием BiFeO_3 в виде керамики, тонких плёнок и наноструктур перспективны и стоит уделить особое внимание эффективным способам модификации указанных структур и достижению улучшенных уникальных свойств, а также новым физическим явлениям.

1.4 Твёрдые растворы с участием $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$ и BiFeO_3

В работах [158 - 164] были получены керамики на основе ниобатов натрия – калия и феррита висмута. Нурани У. (Nurani U) с соавторами получили ТР системы $(1-x)\text{KNN} - x\text{BFO}$ при $x=0.075$ комбинацией твердофазной реакции и

золь - гель метода. Фазовая структура материала КНН изменилась с ромбической симметрии на тетрагональную после добавления ВФО. Также полученный объект проявляет релаксорное поведение вблизи фазового перехода в параэлектрическое состояние. Была обнаружена и намагниченность. Иакомини А. (Iacomini A.) с соавторами синтезировали комбинацией искрового плазменного спекания, механоактивации и последующей обработки отжигом ТР состава $0.99\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.01\text{BiFeO}_3$.

Образец, полученный посредством искрового плазменного спекания, характеризовался низким электрическим сопротивлением, в то время как отожжённые на воздухе образцы показали лучшие изоляционные свойства за счет частичной компенсации кислородных вакансий. Наилучшие электромеханические свойства: $d_{33} \sim 110$ пКл/Н, $d_{31} \sim 32$ пКл/Н, $K_p \sim 0.26$, $\epsilon_r \sim 506$, $\text{tg}\delta \sim 0.061$, $Q_m \sim 75_2$ были обнаружены в образцах, отожжённых при 1000°C и 1050°C в течение 2 часов за счёт оптимального размера зерна и достигнутой компенсации кислородной вакантности. Дальнейшее улучшение диэлектрических и пьезоэлектрических свойств было достигнуто повторным отжигом в кислородном потоке при 1050°C в течение 30 минут. Этой же исследовательской группой в [164] был получен ТР состава $0.99\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.01\text{BiFeO}_3$ с добавлением CuO для улучшения спекаемости последнего. Добавление 0.5 % CuO приводит к увеличению среднего размера зерна, вследствие чего повышается механическая добротность $Q_m = 235$ материала. Выдающиеся пьезоэлектрические характеристики $d_{33} \sim 470$ пКл/Н при температуре Кюри 260°C были достигнуты в ТР состава $0.965\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{Nb}_{0.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_3 - 0.03\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_3 - 0.005\text{BiFeO}_3$, благодаря гетерофазному состоянию, в котором сосуществуют ромбоэдрическая, орторомбическая и тетрагональная фазы [165]. Ву Б. (Wu B.) и др. [166] в похожем объекте состава $0.964\text{K}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{Nb}_{0.965}\text{Sb}_{0.035}\text{O}_3 - 0.03\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3 - 0.006\text{BiFeO}_3$ обнаружили сосуществование ромбоэдрической и тетрагональной фаз и зарегистрировали сбалансированные спонтанную намагниченность ~ 0.009 эме/г, спонтанную поляризацию ~ 22 мкКл/см², электромеханические

характеристики $d_{33} \sim 470$ пКл/Н, $K_p \sim 0.48$ и диэлектрические свойства $\epsilon_r \sim 2100$, $\text{tg}\delta \sim 0.022$.

В работе [161] синтезированы ТР $(1-x)\text{VFO} - x\text{КНН}$ с $x=0.00 \dots 0.08$. Выявлено, что все указанные ТР относятся к ромбоэдрической фазе. Анализ с использованием пьезоэлектрической силовой микроскопии чётко выявил определённую доменную структуру для более высоких концентраций КНН, а также сегнетоэлектрические характеристики переключения. Диэлектрический отклик при комнатной температуре увеличивается при легировании КНН.

В работе [162] были получены ТР системы $(1-x)(0.8\text{BiFeO}_3 - 0.2\text{BaTiO}_3) - x\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) методом твердофазной реакции. Был установлен фазовый переход от ромбоэдрической и тетрагональной фаз к одиночной тетрагональной фазе с увеличением x . Средний размер зёрен сначала уменьшается, а затем увеличивается с увеличением x , тогда как остаточная намагниченность демонстрирует противоположную тенденцию и достигает максимального значения ~ 2.09 эме/г при $x = 0.3$. Усиленная остаточная поляризация ~ 8.6 мкКл/см² появляется при $x = 0.3$ из-за искажения структуры и уменьшения количества дефектов. Более того, остаточная поляризация и относительная диэлектрическая проницаемость достигают максимальных значений ~ 20.14 мкКл/см² на частоте $f = 10$ Гц и ~ 644 на частоте $f = 1$ кГц при $x = 0.5$, соответственно, а диэлектрические потери уменьшаются до наименьшего значения ~ 0.022 на частоте $f = 1$ кГц. Эти результаты указывают на то, что свойства исследуемых тройных ТР можно модулировать, регулируя содержание $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ для адаптации к различным потребностям применения.

В работе [164] ТР системы $(1-x)(0.3\text{BiFeO}_3 - 0.7\text{SrTiO}_3) - x\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ с $x = 0 \dots 0.05$ получены твердофазным синтезом. Обнаружена высокая восстанавливаемая плотность энергии $W_{\text{рек}} = 3.20$ Дж/см³ при $x=0.01$ и приложенном поле 273 кВ/см. ТР с $x=0.01$ также показали хорошую термическую стабильность параметров.

Из анализа указанных работ следует, что система вида $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-BiFeO_3$ исследована в узком диапазоне концентраций, близком к крайним компонентам. Поэтому актуальным представляется исследовать весь диапазон концентраций, и выявить закономерности фазообразования и формирования кристаллической и зёрненной структур, диэлектрических и магнитных свойств в этой системе.

1.5 Твёрдые растворы с неизоструктурными компонентами

Работы [167, 168] являются пионерскими в области исследования сегнетоэлектрических ТР из различных структурных семейств (перовскита и колумбита). Было обнаружено, что при смешивании ниобата натрия со структурой перовскита и ниобата кадмия со структурой колумбита в определённой области концентраций образуются ТР со структурой перовскита, в которых *A*-позиции в формуле ABO_3 заняты частично одновалентными и частично двухвалентными ионами. В системе ниобатов натрия – кадмия предел растворимости ТР достигается, когда замещено около 25% атомов натрия. Также был выявлен фазовый переход между орторомбической и тетрагональной фазами в интервале концентрации ниобата кадмия $0.10 \leq x \leq 0.15$. Формирование насыщенных петель диэлектрического гистерезиса констатируется при $x=0.25$, при $x=0.10$ коэрцитивных полей достичь не удалось. Необходимо отметить, что при $0.10 \leq x \leq 0.25$ составы обладают выдающимися значениями относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0 \sim 5200 \dots 7000$ в зависимости от состава.

В работе [168] были получены ТР из перовскитного ниобата натрия и колумбитного ниобата свинца. В этой системе предел растворимости увеличился до замещения 35 % атомов натрия. Композиции с $x = 0.10$ демонстрируют уже хорошие сегнетоэлектрические свойства вплоть до $x = 0.25$. ТР в вышеуказанном интервале концентраций имеют ромбическую структуру с несколькими элементарными ячейками. В работе предполагают, что сегнетоэлектричество в указанных ТР обусловлено параллельной ориентации двух полярных решёток.

Ранее нашей исследовательской группой, с участием автора настоящей диссертационной работы [169, 170] были получены ТР системы ниобатов натрия

– калия – кадмия вида $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$ с различным содержанием CdNb_2O_6 : I разрез с $y = 0.05x = 0.05 \dots 0.65$, $\Delta x = 0.05$; 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 $y = 0.20$, $x = 0.05 - 0.20$, $\Delta x = 0.025$; V разрез с $y = 0.25$, $x = 0.05 \div 0.20$, $\Delta x = 0.025$; VI разрез с $y = 0.30$, $x = 0.05 \div 0.20$, $\Delta x = 0.025$; VII разрез с $y = 0.025 - 0.150$, $x = 0.45$, $\Delta y = 0.025$. Были найдены оптимальные условия приготовления ТР системы с указанными выше концентрациями, построена фазовая диаграмма состояния фрагмента системы (см. рисунок 1.1), прилегающего к NaNbO_3 , определены корреляционные связи состав – структура – свойства.

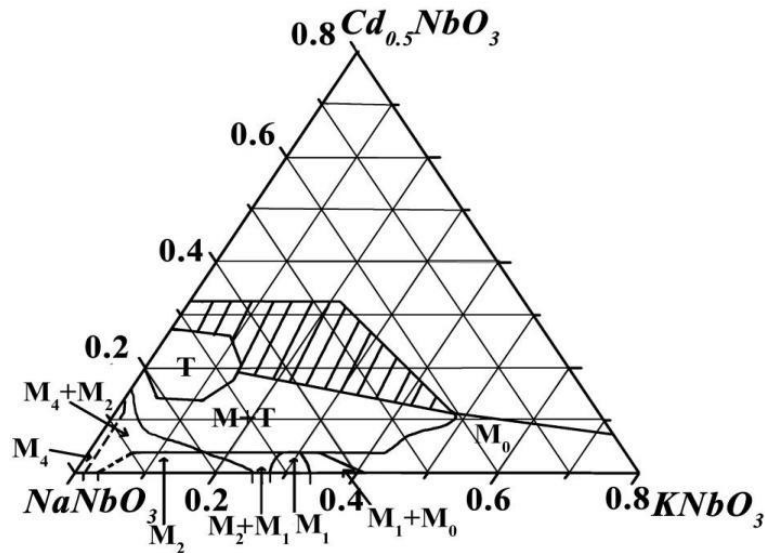


Рисунок 1.1 - Фазовая диаграмма системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3-x\text{KNbO}_3-y\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$ по данным [169, 170].

Из рисунке 1.1 видно, что при $y < 0.3$ образуются беспримесные ТР. Также было выявлено 6 различных областей фазового состава: 1 – моноклинная (M_4), с параметрами близкими к параметрам кристаллической решётки NaNbO_3 ; 2 – моноклинная, характеризующаяся двумя фазовыми состояниями (M_4 и M_2) с близкими параметрами ячейки; 3 – моноклинная фаза (M_2) с параметрами, близкими к параметрам кристаллической решётки $0.80\text{NaNbO}_3 - 0.20\text{KNbO}_3$; 4 – моноклинная фаза (M_1) с параметрами, близкими к параметрам кристаллической решётки $0.60\text{NaNbO}_3 - 0.40\text{KNbO}_3$; 5 – гетерофазная область,

которая содержит моноклинную и тетрагональную фазы; б – тетрагональная фаза.

Анализ эволюции диэлектрических спектров (рисунок 1.2) в зависимости от содержания CdNb_2O_6 в системе позволил выделить три группы ТР: классические сегнетоэлектрики с $y=0,05\dots0,10$ (см. рисунок 1.2, а), сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом при $y = 0,30$ (см. рисунок 1.2, б), сегнетоэлектрики – релаксоры при $y=0.15\dots0.25$ (см. рисунок 1.2, в, г).

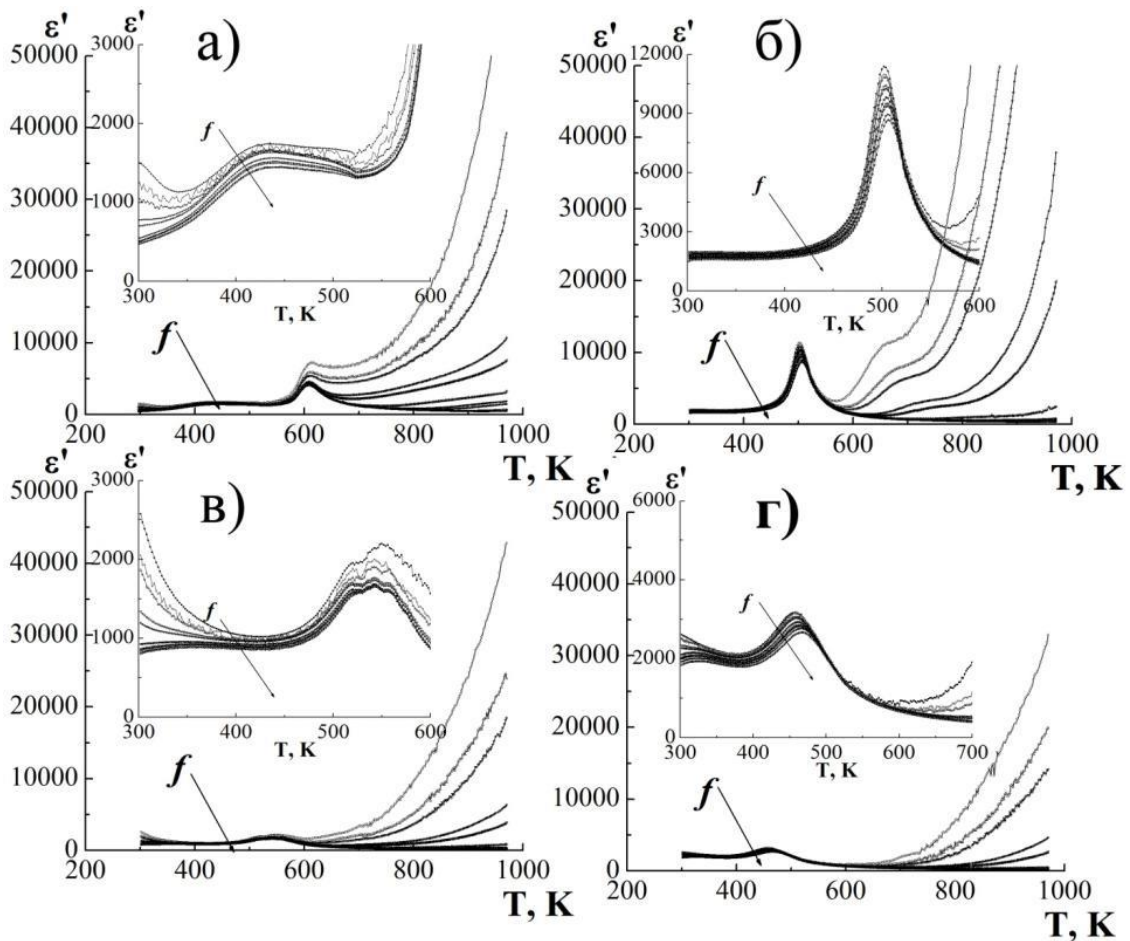


Рисунок 1.2 - Наиболее типичные для трех групп ТР зависимости ϵ' и ϵ'' от температуры в частотном интервале частот $f = 25\dots10^6$ Гц (режим охлаждения).

По сути, макроотклики и их зависимости от внешних воздействий, которые рассматривались в серии данных работ, тесно связаны с сегнетоэлектрическими доменными структурами указанных ТР. Поэтому актуальным представляется провести анализ доменных структур в ТР указанной системы.

1.6 Публикационная активность в области физики бессвинцовых сегнето-, пьезоэлектрических материалов по данным Scopus

С использованием международной базы данных (БД) Scopus проанализирована публикационная активность за период с 2018 г. по 2023 г. в области получения и исследования бессвинцовых экологически чистых сегнетоактивных материалов по нескольким ключевым словам, среди которых lead free, ceramics, ferroelectrics. В конечную выборку попало 2521 публикация, полностью удовлетворяющая критериям поиска. В связи с большим разнообразием в записях ключевых слов в разных публикациях, а также с некоторыми ошибками в данных, содержащихся в БД Scopus, можно говорить лишь о качественном характере сравнения данной выборки.

Из распределения публикационной активности в области создания и исследования бессвинцовых экологически чистых сегнетоактивных материалов за 2018-2023 годы (рисунок 1.3) хорошо видно, что диаграмма подразделяется на 2 части до 2020 года и после, причём обе части имеют тенденцию к росту с течением времени. Спад публикационной активности в период с 2019 года по 2020 определённно является следствием пандемии, приходящейся на то время.

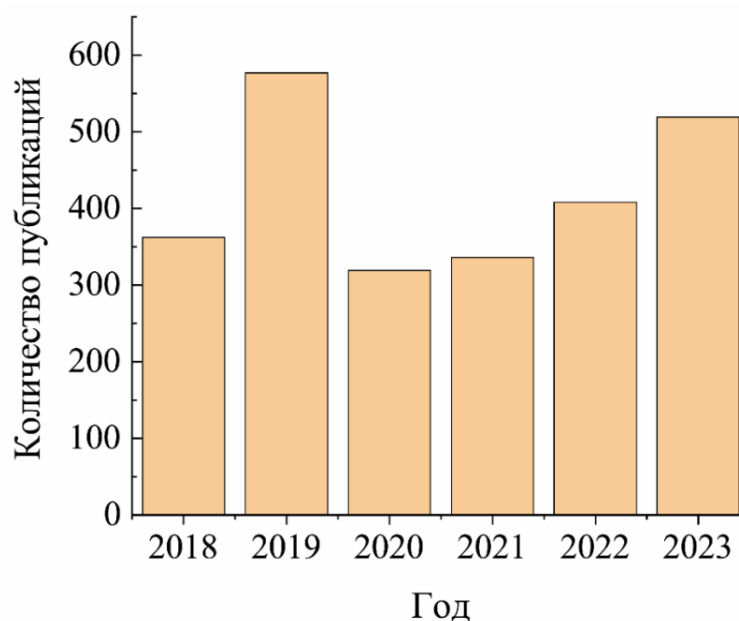


Рисунок 1.3 - Распределение количества публикаций за 2018-2023 годы, по ключевым словам: lead free, ceramics, ferroelectrics

По ключевым словам: «KNN», «sodium potassium niobate», «ceramics», распределение публикационной активности приведённое за последние 6 лет (рисунок 1.4), в период с 2018 года по 2021 диаграмма распределения имеет платообразный участок с последующим ростом за 2021-2023 годы.

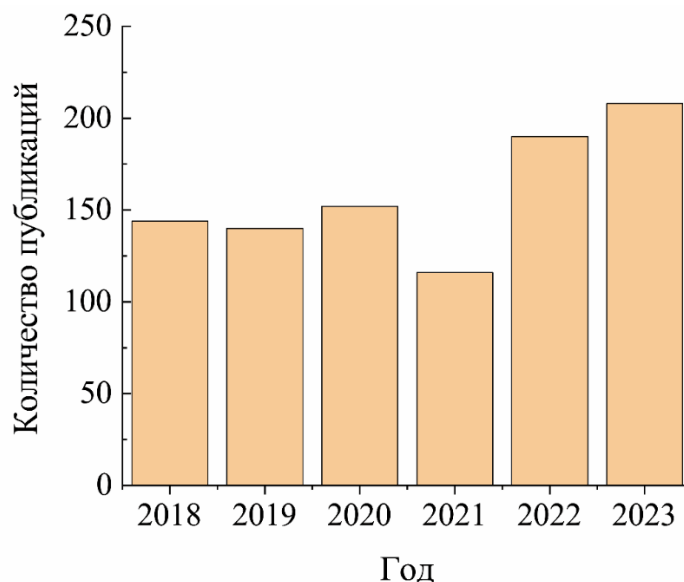


Рисунок 1.4 - Распределение количества публикаций за 2018-2023 годы, по ключевым словам,,: KNN, sodium potassium niobate, ceramics

Согласно анализу указанных публикаций построена диаграмма их распределения по областям исследований (рисунок 1.5) и выявлено, что половина работ посвящена исследованиям в области материаловедения (47 %), четверть – в области физики и астрономии и пятая часть – в области инженерии, что свидетельствует об актуальности разработки, фундаментальных исследований и практического внедрения бессвинцовых материалов на основе ниобатов щелочных металлов.

Диаграмма распределения публикационной активности по ключевым словам, «bismuth ferrite», «BFO», «ceramics» за 2018-2023 годы (рисунок 1.6) имеет тенденцию как к спаду в диапазонах с 2019 года по 2020, с 2021 года по 2022 год, так и к росту во временные промежутки с 2018 года по 2019, с 2020 года по 2021 и с 2022 года по 2023. Диаграмма распределения публикаций на тему феррита висмута по областям исследований (рисунок 1.7) демонстрирует, такое

же соотношение областей, что и в диаграмме распределения публикаций на тему ниобатов натрия – калия с небольшими поправками: область материаловедения 45 %, область физика и астрономия 23% и область инженерии 19%.



Рисунок 1.5 - Распределение публикаций по областям исследований за 2018-2023 годы по ключевым словам: KNN, sodium potassium niobate, ceramics

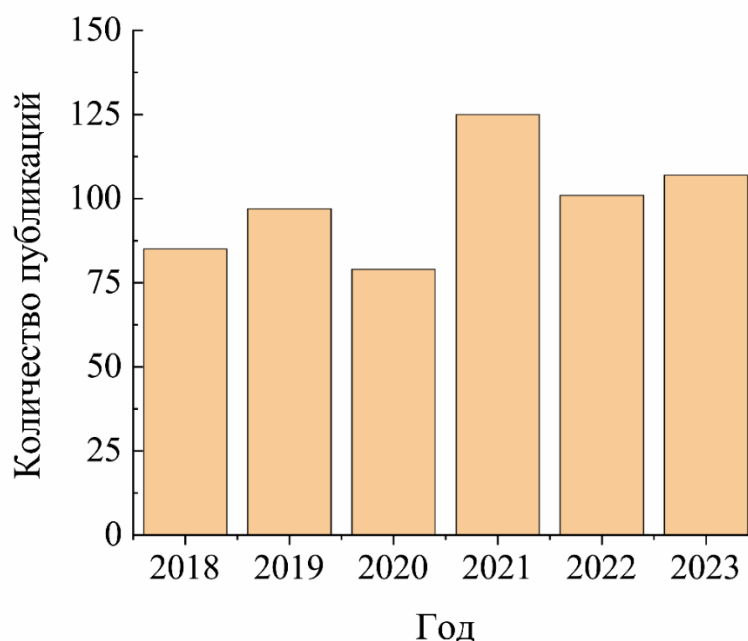


Рисунок 1.6 - Распределение количества публикаций за последние 6 лет, по ключевым словам: bismuth ferrite, BFO, ceramics

Анализ работ, посвящённых системам $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$ и $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$ показывает, что данные системы изучены только частично. Например, в ТР системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 -$

$-y/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$ не исследовались механизмы формирования доменной структуры, а в системе $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-x\text{BiFeO}_3$ рассмотрен лишь узкий диапазон концентраций.



Рисунок 1.7 - Распределение публикаций по областям исследований за последние 6 лет по ключевым словам: bismuth ferrite, BFO, ceramics

Таким образом, анализ большого количества материала позволил выявить, что среды на основе систем $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$ и $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-x\text{BiFeO}_3$ представляют собой важную и малоизученную группу соединений, перспективную как с точки зрения расширения представлений о закономерностях фазообразования и формирования кристаллической, доменной, зёрненной структур, пьезо/диэлектрических, поляризационных и магнитных свойств, так и с точки зрения разработки новых практически востребованных материалов.

2 Объекты и методы их исследования

Объектами исследования являются СЭ ТР трёхкомпонентной системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$ (1) в интервалах молярных концентраций $y = 0.05$, $x = 0.05 \dots 0.45$ и $x = 0.15$, $y = 0.075 \dots 0.10$ и ТР квазибинарного разреза системы вида $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$ (2) с $0.05 \leq x \leq 0.95$, $\Delta x = 0.05$. Образцы получены твердофазным синтезом в две стадии и спечены по обычной керамической технологии (ОКТ). Температура и время первого синтеза для ТР (1) составили $T_{\text{синт.1}} = 1220$ К, $\tau = 5$ часов; второго – $T_{\text{синт.2}} = 1240$ К, $\tau = 10$ часов; температура спекания – $T_{\text{спек.}} = (1400 \dots 1510)$ К в зависимости от состава, а для ТР (2) – $T_{\text{синт.1}} = (1120 \dots 1170)$ К, $\tau_{\text{синт.1}} = 4$ часа, $T_{\text{синт.2}} = (1120 \dots 1190)$ К, $\tau_{\text{синт.2}} = 4$ часа; $T_{\text{спек.}} = (1140 \dots 1430)$ К, $\tau_{\text{спек.}} = 2$ часа. Выбор оптимальных условий приготовления ТР осуществлён на серии пробных образцов ($\varnothing 12$ мм х 2 мм), полученных при разных температурах обжига, с рентгенографическим контролем фазового состава и плотности спечённых образцов. На выбранной оптимальной $T_{\text{спек.}}$, обеспечивающей более высокую плотность заготовок, их беспримесность или минимизацию количества паразитных фаз, спекались образцы опытной партии в виде столбцов $\varnothing 12$ мм и высотой 36 мм.

В некоторых случаях спекание проводили методом горячего прессования. При этом для снижения $T_{\text{спек.}}$ ТР системы ниобатов натрия – калия – кадмия, а также повышения их механической прочности и механической добротности использовали разработанный при участии автора состав засыпки, включающий, кроме Al_2O_3 , MnO и MnCO_3 при следующем соотношении исходных компонентов в масс. %: $\text{Al}_2\text{O}_3 - 80 \dots 85$; $\text{MnO} - 7.5 \dots 10$; $\text{MnCO}_3 - 7.5 \dots 10$ [171].

Спечённые керамические заготовки подвергались механической обработке (резке по плоскости, шлифовке по плоским поверхностям и торцам) с целью получения измерительных образцов размерами диаметром 10 мм и толщиной 1 мм, пригодных для рентгенографических и микроструктурных исследований. Для изучения диэлектрических откликов образцы металлизировались. При этом перед металлизацией образцы прокаливались при температуре $T_{\text{прок.}} = 770$ К в

течение 0.5 часа для удаления остатков органических веществ и обезжиривания поверхностей с целью повышения адгезии металлического покрытия с керамикой. Электроды на плоские поверхности образцов наносили двукратным вжиганием серебросодержащей пасты при температуре 1070 К в течение получаса.

Определение экспериментальной плотности керамических образцов, $\rho_{\text{эксп.}}$, осуществляли методом гидростатического взвешивания в октане. При этом $\rho_{\text{эксп.}}$ рассчитывали по формуле $\rho_{\text{эксп.}} = (\rho_{\text{окт}} * m_1) / (m_2 - m_3 + m_4)$, 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. Относительную плотность, $\rho_{\text{отн.}}$, рассчитывали по формуле $(\rho_{\text{эксп.}} / \rho_{\text{рентг}}) \times 100\%$.

2.1 Методы исследования образцов

Рентгенографические исследования проведены методом порошковой дифракции с использованием дифрактометров ДРОН-3 и АДП на CoK_α - излучение; схема фокусировки по Брэггу – Brentano. Расчёт структурных параметров производился по стандартным методикам [172]. Исследованы измельчённые керамические объекты, что позволяло исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе получения керамик. Точность определения параметров перовскитной ячейки: линейных $\delta a = \delta c = \delta b = \pm 0,05 \%$; угловых $\delta \alpha = \delta \beta = \pm 5 \%$; объема $\delta V = \pm 0,07 \%$. Рентгеновскую плотность, $\rho_{\text{рентг.}}$, находили по формуле: $\rho_{\text{рентг.}} = 1.66 * M / V$, где M – вес формульной единицы в граммах, V - объём перовскитной ячейки в Å.

Микроструктура керамических образцов изучена с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 40 (Германия). Исследование проводилось на поперечных сколах без дополнительной механической обработки и без нанесения токопроводящего слоя. В его отсутствии наблюдались множественные эффекты накопления заряда, а также значительное изменение контрастности на краях различных неоднородностей

среди которых поры, углубления, перепады высот и тому подобное. Поэтому для частичного снятия этих эффектов и увеличения разрешающей способности исследование проводилось в режиме пониженного ускоряющего напряжения $EHT = 15$ кВ при зондовом токе $I_{\text{пробы}} = 7$ пА. В микроскопе использовался SE-детектор вторичных электронов Эверхарта – Торнли. Увеличение составляло $\sim \times 2000$, а рабочее расстояние $WD = 7 \dots 8$ мм.

Снимки и энерго-дисперсионный анализ (ЭДА) участков поверхностей сколов керамических образцов получены в ЦКП ЮНЦ РАН с использованием растрового сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 40 (Германия) с приставкой Oxford «Inca Energy». Для исследований поверхность всей серии образцов подготавливалась простым поперечным механическим скалыванием без использования дополнительной обработки или полировки и нанесения токопроводящего слоя. С учётом особенностей получения спектров ЭДА исследование проводилось при повышенных значениях зондового тока $I_{\text{пробы}} = 500$ пА и рабочем расстоянии $WD = 10$ мм. Ввиду того, что элементы как одной системы (Na, Nb, K), так и другой (Bi, Fe) имеют наиболее сильные линии в диапазоне энергий до 10 кэВ, ускоряющее напряжение было оптимально зафиксировано на отметке $EHT = 15$. Калибровка спектров осуществлялась при помощи эталонного металлического образца из Co. Спектры извлекались как с большой площади видимого поля зрения, так и с отдельно взятых зёрен. Однако следует учитывать, что спектры, взятые из «точек», на самом деле являются суперпозицией сигналов из некоторой близлежащей области, условно называемой "грушей взаимодействия".

Семейство петель диэлектрического гистерезиса (P - E петли) получено посредством подачи синусоидального сигнала электрического поля на измерительном стенде STEP (схема Сойера-Тауэра) при комнатной температуре и частоте 50 Гц (кратковременное воздействие ~ 1 цикл).

Исследования диэлектрических спектров проводились на неполяризованных образцах в диапазоне температур от 10 до 330 К с помощью прецизионного анализатора импеданса Wayne Kerr 6500 В, позволяющего

проводить измерения ёмкости и диэлектрических потерь, $\operatorname{tg}\delta$, с высокой точностью в частотном диапазоне от 20 Гц до 2 МГц. При этом были рассчитаны действительная, $\varepsilon'/\varepsilon_0$, и мнимая, $\varepsilon''/\varepsilon_0$, части относительной комплексной диэлектрической проницаемости.

Электрофизические параметры поляризованных образцов в диапазоне температур от 10 до 330 К измерялись с помощью прецизионных LCR-измерителей Agilent 4980A методом резонанса-антирезонанса. При этом, одновременно определяли относительные диэлектрические проницаемости, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, диэлектрические потери в слабом поле (тангенс угла диэлектрических потерь, $\operatorname{tg}\delta$), пьезоэлектрические модули, $|d_{31}|$, d_{33} , пьезоэлектрические коэффициенты (пьезоэлектрические чувствительности), $|g_{31}|$, g_{33} , коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний, K_p , механическую добротность, Q_m , модуль Юнга, Y_{11}^E , скорость звука, V_1^E .

Образцы охлаждались с помощью гелиевого рефрижераторного криостата замкнутого типа CCS-150, производства Cryogenics. Регулировка температуры осуществлялась посредством температурного контроллера LakeShore 331, позволяющего удерживать заданную температуру с точностью ± 0.01 К. При измерении образцы находились в вакуумной камере криостата, вакуум создавался турбомолекулярным насосом Vac Edwards.

Исследование зависимости ёмкости от частоты измерительного переменного электрического поля $f = (25 \dots 10^6)$ Гц при постоянном магнитном поле 0.85 Тл проводилось на неполяризованных образцах с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4980A. Оценка магнитоёмкости производилась по формуле:

$$MD(B) = (C(B) - C(0))/C(0) * 100\% \quad (2.1)$$

где $C(B)$ и $C(0)$ - ёмкости, измеренные в переменном электрическом поле с круговой частотой $\omega = 2\pi f$ и напряжённостью E в присутствии, $C(B)$, и в отсутствии, $C(0)$, постоянного магнитного поля.

Относительную диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь в широком интервале температур и частот определяли с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4980A. Зависимости от температуры действительной и мнимой частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*/\varepsilon_0 = \varepsilon'/\varepsilon_0 - i\varepsilon''/\varepsilon_0$ в интервале $T = (300 \dots 900)$ К и диапазоне частот $f = (10^3 \dots 10^6)$ Гц получены на неполяризованных образцах. Аппроксимация кривых $\varepsilon'/\varepsilon_0(\omega)$, $\varepsilon''/\varepsilon_0(\omega)$, где $\omega = 2\pi f$, проведена с использованием формулы Гавриляка – Негами [173]:

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \sum_{k=1}^2 \left(\frac{\Delta\varepsilon_k}{(1+(i\omega\tau_k)^{1-\alpha_k})^{\beta_k}} \right), \quad (2.2)$$

где α_k и β_k – параметры распределения, τ – время релаксации, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{cm} - \varepsilon_\infty$, ε_{cm} – статистическая, ε_∞ – высокочастотная диэлектрические проницаемости. – и формулы Диссада – Хилла [173]:

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{\Delta\varepsilon(\Gamma(1-n+m) {}_2F_1(1-n, 1-m; 2-n; \frac{1}{1+i\omega\tau}))}{\Gamma(2-n)\Gamma(m)(1+i\omega\tau)^{1-n}}, \quad (2.3)$$

где ${}_2F_1(1-n, 1-m; 2-n; 1/1 + i\omega\tau)$ – гипергеометрическая функция Гаусса, n и m – параметры распределения. Фитинг экспериментальных зависимостей проводился с использованием метода наименьших квадратов. Критерием качества аппроксимации выступил коэффициент детерминации.

Учитывая особенности релаксационных процессов каждого из исследуемых ТР, нами определены энергии активации этих процессов из соотношения Аррениуса [173]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T_m}\right) \quad (2.4)$$

или соотношения Фогеля – Фулчера [173]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B(T_m - T_f)}\right), \quad (2.5),$$

где E_a – энергия активации, τ_0 – предэкспоненциальный множитель, k_B – постоянная Больцмана, T_m – температура релаксационного максимума, T_f – температура перехода в стеклодипольное состояние.

Мёссбауэровские спектры измерены с помощью спектрометра MS1104Em. В качестве источника γ -квантов использовался ^{57}Co в матрице родия. Для нагрева образца использовалась печь MSF-750. Модельная расшифровка спектров

осуществлялась в программе SpectrRelax. Изомерные сдвиги рассчитывались относительно металлического α -Fe. Для определения температуры магнитного фазового перехода, температуры Нееля, T_N , использовалась методика температурного сканирования. При магнитном фазовом переходе парамагнитные линии мессбауэровского спектра трансформируются в зеемановский секстет. Данная трансформация сопровождается уменьшением интенсивности парамагнитных линий. Измеряя интенсивность парамагнитных линий, I_m , при последовательном понижении температуры, по спаду на зависимости $I_m(T)$ можно определить значение T_N .

Спектры были расшифрованы с использованием модели ангармонизма спиновой циклоиды (ASM) [174, 175]. Эта модель основана на зависимости угла $\vartheta(x)$ между вектором антиферромагнетизма и осью симметрии:

$$\cos(\vartheta(x)) = \operatorname{sn}\left(\frac{4K(m)}{\lambda}x, m\right) \text{ при } K_u > 0 \quad (2.6)$$

$$\sin(\vartheta(x)) = \operatorname{sn}\left(\frac{4K(m)}{\lambda}x, m\right) \text{ при } K_u < 0, \quad (2.7)$$

где x – координата вдоль направления распространения волны, λ – длина ангармонической волны спиновой модуляции, $0 \leq m \leq 1$ – параметр (ангармонизма) эллиптической функции Якоби $\operatorname{sn}(x, m)$, $K(m)$ – полный эллиптический интеграл первого рода, K_u – константа магнитной одноосной анизотропии.

В программе SpectrRelax отдельным значениям угла $\vartheta(x)$ из интервала $0 \leq x \leq \lambda$ ставится в соответствие секстет со своими значениями сверхтонких параметров. [176] При этом квадрупольное смещение учитывает вклады от решёточных искажений ε_{lat} и от искажений, возникающих в результате сильного магнитоэлектрического взаимодействия, ε_{mag} . Сверхтонкое магнитное поле определяется выражением:

$$H_n(\vartheta) = H_{is} + H_{an} \frac{(3\cos^2(\vartheta)-1)}{2}, \quad (2.8)$$

где H_{is} – изотропный вклад, определяемый контактным взаимодействием Ферми с s -электронами, поляризованными магнитным моментом иона, H_{an} – анизотропный вклад, возникающий вследствие магнитного диполь-дипольного взаимодействия с магнитными моментами ионов и анизотропией сверхтонкого магнитного взаимодействия ядра с электронами ионного остова.

Применение ASM–модели позволяет не только определять перечисленные сверхтонкие параметры, но и вычислять параметр ангармонизма m . Нулевое значение данного параметра указывает на гармоничность циклоиды. При этом катионные замещения в A - и B -подрешётках приводят к росту константы магнитной одноосной анизотропии, K_u , что приводит к усилению ангармонизма спиновой циклоиды и росту значения параметра m . При концентрациях замещающих катионов, при которых m становится равным 1, происходит подавление спиновой циклоиды.

2.2 Алгоритм Метра для анализа сосуществующих сегнетоэлектрических фаз и их доменных структур

Сосуществующие фазы представлены матрицами дисторсий $\|M\|$ и $\|N\|$, которые более подробно будут обсуждаться ниже, в разделе 5. Эти матрицы зависят от параметров элементарной ячейки, ориентации кристаллографических осей и объёмных долей типов доменов в сосуществующих фазах, а также от углов взаимного поворота кристаллографических осей соседних не 180° -х доменов.

Лежащие в основе алгоритма условия полной релаксации внутренних механических напряжений на межфазных границах выглядят следующим образом:

$$\begin{cases} \det\|D_{ij}\| = 0; \\ (D'_{ij})^2 \geq 0, \end{cases} \quad (2.9)$$

где $D_{ij} = \sum_{k=1}^3 (N_{ik}N_{jk} - M_{ik}M_{jk})$, а $(D'_{ij})^2 = D_{ij}^2 - D_{ii}D_{jj}$.

Условия из уравнений (2.9) записаны в предположении, что доменные стенки в сосуществующих фазах свободны от напряжений и не заряжены.

3 Трёхкомпонентная система твёрдых растворов на основе антисегнетоэлектрика NaNbO_3 , сегнетоэлектрика KNbO_3 и мультиферроика BiFeO_3

Современному этапу развития материаловедческого направления в области электронной техники свойственно проявление двух качеств: экологизация и мультифункциональность. В наибольшей мере этому определению отвечают сегнетопьезоэлектрики, способные преобразовывать механическую энергию в электрическую и наоборот. В соответствующих промышленных отраслях – это, прежде всего, материалы на основе ТР бинарной системы титаната – цирконата свинца. $(\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$, ЦТС) с богатым фазовым наполнением и, в связи с этим, с широкой палитрой разнообразных физических свойств, делающих её до последнего времени уникальной и практически незаменимой в мировой практике [177 - 186]. Однако, требования экологической безопасности крупномасштабных производств подобных материалов, важность которой стремительно нарастает в последние годы и становится критическим фактором при оценке рентабельности промышленного освоения тех или иных технологических решений, мотивируют исследователей к поиску альтернативных путей создания нетоксичных бессвинцовых композиций. И это привело к новым основам функциональных материалов с особыми электрическими свойствами, базирующихся на ТР ниобатов щелочных металлов, прежде всего, ниобатов натрия – калия $((\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$, КНН).

Эта единственная, не содержащая свинец система со структурой типа перовскита, как и ЦТС, обладающая высокой температурой Кюри, и даже большей, чем в ЦТС, и сопоставимыми с ней по величине пьезоэлектрическими свойствами [187 - 190]. Начиная с 2005 года, после работ [191 - 193], число публикаций, посвящённых КНН, фактически превысило количество работ по всем остальным бессвинцовым пьезоактивным средам [194 - 201].

Но по мере расширения элементной базы электронной техники стало очевидным, что возможности создания новых экологически чистых

электрически активных материалов исчерпаны из-за практически полного использования существующих химических основ и способов их получения. Это породило стремление к совмещению в одной химической композиции нескольких разнородных функций. В связи с этим взоры многих исследовательских групп были обращены к ферриту висмута, ВФО, – единственному однофазному мультиферроидному материалу, обладающему как магнитным, так и сегнетоэлектрическим упорядочениями при комнатной температуре. Это сделало ВФО объектом пристального внимания исследователей, получавших его в различных твёрдотельных состояниях [201-205] и исследовавших этот мультиферроик в различных технологических стратегиях, включая фазовую и доменную инженерии [206], легирование [207-216] и конструирование систем ТР [217 - 220].

Среди последних, в силу вышесказанного, наибольший интерес вызывает тройная система КНН – ВФО и композиции с её участием [221- 224]. Обойдённая вниманием многих (скорее всего, из-за известных технологических трудностей получения каждого из её компонентов), эта система и стала предметом наших исследований, результаты которых далее здесь представлены.

3.1 Изоморфизм, фазообразование и внутренняя структура

Предваряя анализ полученных нами экспериментальных результатов, остановимся на вопросе об изоморфизме (вхождении атомов в чужую решётку с образованием ТР) в квазибинарной системе $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{BiFeO}_3$. Видим, что мы имеем дело со скомпенсированным гетеровалентным изоморфизмом, обеспечивающим электронейтральность и отсутствие вакансий. В связи с этим, следуя [225], допустимые отличия ионных радиусов в этом случае такие же, как и при изовалентных замещениях: в соответствии с эмпирическим критерием Гольдшмидта атомы замещают друг друга в кристаллической решётке, когда их ионные радиусы отличаются не более чем на 15% от меньшего радиуса [226]. При этом учёт характера химической связи и его влияния на изоморфную смесимость [227 – 229], показавшие, что чем меньше разница ЭО атомов, тем

более они химически индифферентны [230] и могут образовывать ТР, дополняют размерные ограничения, налагаемые на различие ионных радиусов замещающих катионов, величиной $\Delta ЭО$, равной 0.4 (по [231]), выше которой ТР не образуются.

Исходя из вышеуказанных размерных ограничений, замещения в *A*-подрешётке исследуемой системы, удовлетворяющие вышеуказанному правилу Гольдшмидта ($\Delta R < 15\%$), возможны, но разница ЭО Bi^{3+} и $(Na_{0.5}^{1+}K_{0.5}^{1+})$, равная 1.02, то есть большая 0.4, такое замещение не допускает. Что же касается замещений в *B*-подрешётке ($Nb^{5+} \rightarrow Fe^{3+}$), они удовлетворяют обоим требованиям $\Delta R=1.52\%$, то есть $< 15\%$ и $\Delta ЭО = 0.23$, то есть < 0.4 . В таблице 3.1 приведены радиусы по [232] и ЭО по [231] катионов Na^{1+} , K^{1+} , Bi^{3+} , Nb^{5+} , Fe^{3+} .

Таблица. 3.1 – Радиусы и ЭО катионов Na^{1+} , K^{1+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} и Nb^{5+}

Катион	$R, \text{Å}$	ЭО
Na^{1+}	0.98	0.93
K^{1+}	1.33	0.82
Bi^{3+}	1.20	1.90
Nb^{5+}	0.66	1.60
Fe^{3+}	0.67	1.83

Таким образом, из-за невыполнения одного из условий кристаллохимического изоморфизма в *A*-подрешётке исследуемой системы, вопрос о возможности полной непрерывной растворимости компонентов в ней остаётся открытым, требующим детальных рентгенографических исследований и, следуя [225], учёта влияния условий получения ТР.

3.2 Влияние термодинамической предыстории на процессы фазообразования

На рисунке 3.1 показаны зависимости относительной плотности пробных образцов, $\rho_{\text{отн}}$, спечённых при вариации термических режимов от температуры спекания $T_{\text{спек}}$, а на рисунке 3.2 – зависимости от содержания BiFeO_3-x в системе $T_{\text{спек}}$ опытных партий ТР, соответствующих максимальным $\rho_{\text{отн}}$ (кривая 1) (см. рисунок 3.1), и максимальных $\rho_{\text{отн}}$ пробных образцов (кривая 2) и образцов опытных партий ТР (кривая 3), спечённых при тех же температурах, что и пробные образцы.

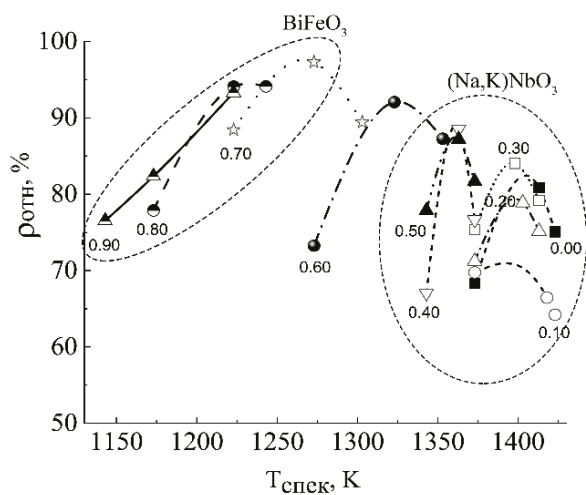


Рисунок 3.1 – Зависимости относительной плотности пробных образцов ТР исследуемой системы от температуры спекания

Анализ этих рисунков позволил выделить нам в [А1] две группы ТР, близких по составу крайним компонентам системы: $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ – с максимально высокими $T_{\text{спек}}$, низкими $\rho_{\text{отн}}$ и несовпадением $\rho_{\text{отн}}$ в пробных и опытных образцах при одной и той же температуре; и BiFeO_3 – с низкими $T_{\text{спек}}$, высокими $\rho_{\text{отн}}$ и практической одинаковостью $\rho_{\text{отн}}$ пробных и опытных образцов, с границей раздела между этими двумя группами $\sim (40-60)$ мол. % BiFeO_3 . При этом в каждой из групп отмечается ряд аномалий (см. рисунок 3.2), вероятно, свидетельствующих о сложном изоморфизме в исследуемой системе.

Известно, что спекание оксидных сложных композиций на основе ниобатов щелочных металлов и BiFeO_3 происходит, чаще всего, в присутствии жидких фаз из-за наличия в шихтах даже небольшого количества непрореагировавших

компонентов с низкими $T_{пл.}$ (Na_2CO_3 с $T_{пл.} = 1126$ К, K_2CO_3 с $T_{пл.} = 1164$ К, Bi_2O_3 с $T_{пл.} = 1098$ К), практически всегда остающихся в смесевых композициях и после их предварительного обжига при $T_{синт1}$, и легкоплавких эвтектик в шихтах с ниобатами щелочных металлов, NaNbO_3 с $T_{пл.} = 1260$ К, KnbO_3 с $T_{пл.} = 1118$ К и феррита висмута с $T_{пл.} = 1050$ К.

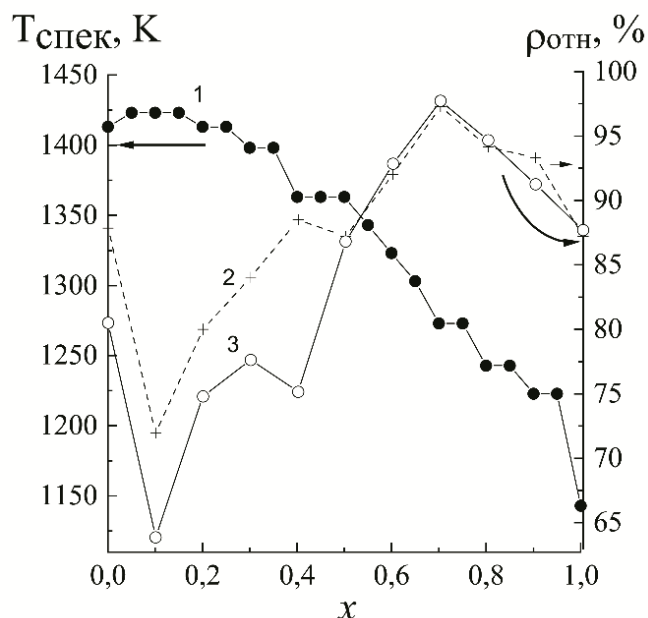


Рисунок 3.2 – Зависимости от содержания BiFeO_3 (x) в системе $T_{спек}$ ТР опытных партий, спечённых при температурах, соответствующих максимальным $\rho_{отн}$ (кривая 1), и максимальных $\rho_{отн}$ пробных образцов (кривая 2) и образцов опытных партий ТР (кривая 3), спечённых при тех же температурах, что и пробные образцы.

Наблюдаемое может быть истолковано следующим образом. Известно, что спекание сложных оксидных композиций на основе ниобатов щелочных металлов и BiFeO_3 происходит, чаще всего, в присутствии жидких фаз из-за наличия в шихтах даже небольшого количества непрореагировавших компонентов с низкими $T_{плав}$ (Na_2CO_3 с $T_{пл.} = 1126$ К, K_2CO_3 с $T_{пл.} = 1164$ К, Bi_2O_3 с $T_{пл.} = 1098$ К, практически всегда остающихся в смесевых композициях и после их предварительного обжига при $T_{синт1}$, и легкоплавких эвтектик в шихтах с ниобатами щелочных металлов, NaNbO_3 с $T_{пл.} = 1260$ К, KnbO_3 с $T_{пл.} = 1118$ К и феррита висмута с $T_{пл.} = 1050$ К. Поскольку $T_{пл.}$ ниобатных сред выше, чем Bi –

содержащих соединений, что и определяет более высокие $T_{\text{спек}}$. ТР изучаемой системы с большим содержанием ниобатов. Кроме того, известная их нетехнологичность, которая обусловлена гидролизом исходных веществ, высокой летучестью щелочных металлов уже при невысоких температурах, и зависит, в том числе, от формы и размеров спекаемых образцов, обеспечивает и их сравнительно низкие плотности и несоответствие указанных выше $T_{\text{спек}}$, оптимальных для пробных и опытных образцов.

Заметим, что не лишены технологических недостатков и ViFeO_3 , и ТР с его участием. Это, прежде всего, структурная неустойчивость ViFeO_3 , обусловленная его пограничным положением в структурном типе перовскита по параметрам направленности и напряжённости химических связей [225], а также термическая нестабильность, связанная, с одной стороны, с близостью температур спекания и инконгруэнтного плавления, а, с другой, - с переменной степенью окисления железа.

Критична зависимость структуры ViFeO_3 и от термодинамической предыстории, то есть условий приготовления [233]. Это обусловлено узким концентрационным интервалом существования фазы ViFeO_3 и весьма широкими областями кристаллизации промежуточных соединений $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Vi}_{25}\text{FeO}_{39}$ [234, 235], а также летучестью Vi_2O_3 и сложностью реакции в эквимольной смеси Vi_2O_3 и Fe_2O_3 [236], зависимостью свойств от физико-химического состояния исходных реагентов. Всё это приводит к образованию в процессе синтеза и спекания этого объекта довольно заметного количества трудно устранимых балластных фаз [237], в том числе, и непрореагировавших исходных компонентов [238]. Но, тем не менее, в изучаемой системе, как следует из рис. 3.1,3.2, в большей степени нетехнологическими оказываются ТР, близкие по составу ниобатам0 натрия – калия.

3.3 Кристаллическая структура и диаграмма состояний твёрдых растворов при комнатной температуре

На рентгенограммах ТР в интервале углов $2\theta=(20\dots85)$ град. Отдельные пики 200, 220, 111 (рисунки 3.3–3.8) показаны в увеличенном масштабе в зависимости от $T_{\text{спек.}}$ (пробные образцы (Пр.) и образцы опытных партий (С.) Видно (рисунок 3.3), что во всем интервале концентраций рентгенограммы изменяются не только в зависимости от содержания феррита висмута, но и от $T_{\text{спек.}}$ Керамики в пределах одного состава. Как отмечалось выше, условия изоморфизма не выполняются в тройной системе. Даже в бинарной системе $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ ΔR для A -катионов составляет 36 %, поэтому структура исследуемых ТР критически зависит от технологических регламентов, что видно на рентгенограммах $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$, на которых при $T_{\text{спек.}}=1373$ К чёткое расщепление дифракционных отражений $(200)_\text{к}$ и $(220)_\text{к}$ соответствует моноклинному искажению перовскитной ячейки (рисунок 3.3, а). При $T_{\text{спек.}}=1413$ К происходит размытие отражений 202 и $20\bar{2}$, указывающее на разброс углового параметра β , при $T_{\text{спек.}}=1423$ К отражение 020 расщепляется на два пика, что свидетельствует о появлении в образце двух фаз с моноклинной симметрией, отличающихся параметром ячейки b . Многолетний опыт работы с сегнетокерамикой со структурой типа перовскита показал, что в однофазных ТР следствием увеличения $T_{\text{спек.}}$ является повышение их однородности, которое на рентгенограмме выражается в уменьшении ширины рентгеновских пиков.

Твёрдые растворы $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ с 0.05 BiFeO_3 представляет собой смесь двух фаз – M и K . В результате наложения дифракционных отражений, соответствующих каждой фазе, общий профиль пика с повышением $T_{\text{спек.}}$ изменяется в зависимости от количественного соотношения фаз. Сосуществование M – и K – фаз идентифицируется при $T_{\text{спек.}}=1373$ К в пробном образце и в опытной партии при $T_{\text{спек.}}=1423$ К. При других $T_{\text{спек.}}$ Размытие дифракционных пиков не даёт чёткого представления о симметрии ТР и она обозначена, как псевдокубическая (ПСК).

В ТР состава с 0.10 BiFeO_3 следы M фазы видны только при $T_{\text{спек.}} = 1373$ К. При других температурах симметрия также является ПСК, наблюдается сильное размытие дифракционных пиков на больших углах θ . На рентгенограммах ТР с $x=0.15$ и 0.20 (см. рисунки 3.3, z и 3.4, a) при $T_{\text{спек.}} = 1373$ К видна бимодальность размеров ОКР (*coherent scattering regions-CSR*). Так, в ТР с $x=0.15$ размер ОКР в направлении $[100]$, рассчитанный по полуширине рентгеновского пика 200 с использованием [239], равен 418 Å, а рассчитанный по интегральной ширине пика равен 214 Å. В ТР с $x=0.20$ размеры ОКР равны, соответственно, 521 Å и 291 Å. В ТР с большим содержанием BiFeO_3 явно такой эффект не наблюдается. Бимодальность, как известно из теории катастроф, свидетельствует о потере устойчивости системы.

Действительно, пробный образец ТР с $x=0.20$ при $T_{\text{спек.}} = 1413$ К распадается на два ТР с параметрами ячейки $a_1 = 3.998$ и $a_2 = 3.9773$ Å, а переход к опытной партии при этой же температуре переводит ТР в однофазное модулированное в направлении $[110]$ состояние. При $x=0.25$ происходит распад ТР на две фракции с параметрами ячейки $a_1=3.993$ и $a_2=3.973$ Å, относительное содержание которых изменяется с ростом $T_{\text{спек.}}$. Двухфазность этого ТР сохраняется при более высоких $T_{\text{спек.}}$. И при переходе к большему объёму опытной партии. Распад ТР на две фракции наблюдается в интервале концентраций BiFeO_3 от 0.20 до 0.55. Наиболее однородный ТР образуется при $x=0.60$. Действительно, повышение $T_{\text{спек.}}$ на 50 К уменьшает ширину дифракционных отражений и приводит к отсутствию их расщепления. На рентгенограммах ТР с $x > 0.60$ при некоторых температурах в пределах одного состава видно небольшое расщепление пиков 200 и/или (111), усиливающееся по мере приближения к чистому ферриту висмута. Таким образом, распад ТР, то есть сосуществование нескольких изосимметричных фаз, при изменении $T_{\text{спек.}}$. В пределах одного состава, практически во всем концентрационном интервале свидетельствует о том, что непрерывный ряд ТР в квазибинарном разрезе исследуемой системы $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{BiFeO}_3$ не образуется.

Таблица 3.2 – Фазовый состав, параметры ячейки и плотности керамики

x	$T_{\text{спек}}, \text{K}$	$I_{\text{пр}}/I_{\text{пер}}^*$	Симмет- рия	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$\beta / \alpha (^{\circ})$	$V, \text{Å}^3$	$\rho_{\text{эксп.}} \text{ г/см}^3$	$\rho_{\text{рент.}} \text{ г/см}^3$	$\rho_{\text{отн}} \%$
0	Пр.1373		P(M)	4.005	3.947	90.35	63.31	3.08	4.51	68.32
	Пр.1413 м/а	–	P(M)	3.9984	3.9420	90.22	63.02	3.98	4.53	87.86
	Пр.1423	Следы	P(M)	4.006	3.950 [*] **	90.20	63.39	3.38	4.50	75.07
	С. 1413 м/а	–	P(M)	4.0029	3.9463	90.27	63.23	3.65	4.51	80.84
0.05	Пр.	–	K+P(M)	3.9806	-	-	63.08	3.27	4.71	69.42
	Пр.1403	–	ПК	3.9795	-	-	63.02	3.34	4.71	70.84
	Пр.1413	3	ПК	3.9825	-	-	63.16	3.23	4.70	68.66
	Пр.1423	–	ПК	3.9808	-	-	63.08	3.51	4.71	74.52
	С.1423	1	K+P(M)	3.981	-	-	63.12	3.18	4.71	67.550
0.10	Пр.1373	–	ПК	3.9809	-	-	63.09	3.42	4.90	69.74
	Пр.1418		ПК	3.9820	-	-	63.14	3.25	4.89	66.45
	Пр.1423	Следы	ПК	3.9817	-	-	63.13	3.52	4.89	71.95
	С.1423	–	ПК	3.9778	-	-	62.94	3.15	4.91	64.21
0.15	Пр.1373	2 ?	К	3.9835	-	-	63.21	3.53	5.07	69.62
	Пр.1403	–	К	3.9841	-	-	63.24	3.85	5.07	75.96
	Пр.1413	–	К	3.9800	-	-	63.05	3.41	5.08	67.07
	Пр.1423	–	ПК	3.9818	-	-	63.13	4.13	5.08	81.35
	С. 1423	–	ПК	3.9820	-	-	63.14	3.35	5.08	65.99
0.20	Пр.1373	–	К	3.9847	-	-	63.27	3.74	5.25	71.23
	Пр.1403	следы	ПК	3.9820	-	-	63.14	4.15	5.26	78.87
	Пр.1413	–	$\approx 40 \text{ K}_1$ $\approx 60 \text{ K}_2$	3.9976 3.9772	-	-	63.87 62.91	4.20	$\bar{\rho}=5.25$	80
	С.1413		К	3.9833	-	-	63.20	3.95	5,25	75.15
0.25	Пр. 1373	–	К	3.9844	-	-	63.26	4.00	5.44	73.57
	Пр.1403	3 ?	К	3.9817	-	-	63.12	3.91	5.45	71.77
	Пр.1413	16 ПХ**	0.39 ПК ₁ 0.61 ПК ₂	3.9932 3.9727	-	-	63.67 62.70	4.44	$\bar{\rho}=5.45$	81.44
	Пр.1418	–	0.34 К ₁ 0.66 К ₂	3.9949 3.9703	-	-	63.75 62.58	4.24	$\bar{\rho}=5.46$	77.65
	С. 1413		0.13 К ₁ 0.87 К ₂	3.9988 3.9779	-	-	63.94 62.94	3.91	$\bar{\rho}=5.40$	72.42
См. продолжение таблицы										

Продолжение таблицы 3.2										
0.30	Пр.1373	–	К	3.9803	-	-	63.06	4.25	5.64	75.37
	Пр.1398	–	ПК	3.9800	-	-	63.04	4.74	5.64	84.04
	Пр.1413	11BiNbO ₄	ПК	3.9848	-	-	63.27	4.45	5.62	79.18
	С.1398	–	К	3.9824	-	-	63.16	4.39	5.63	77.97
0.35	Пр.1373	–	К	3.9800	-	-	63.04	4.23	5.83	72.61
	Пр.1398	9 ПХ	ПК	3.9811	-	-	63.10	4.74	5.82	81.43
	С.1398	–	ПК	3.9826	-	-	63.16	4.73	5.81	81.35
0.40	Пр.1343	–	К	3/9808	-	-	63.08	4.03	6.01	67.05
	Пр.1363	Следы	К	3.9827	-	-	63.17	5.31	6.00	88.51
	Пр.1373	–	К	3.9822	-	-	63.15	4.60	6.00	76.65
	С 1373	–	К	3.9856	-	-	63.31	4.52	5.99	75.51
0.45	Пр.1343	–	К	3.9831	-	-	63.19	4.50	6.18	72.79
	Пр.1363	19 ПХ	ПК	3.9805	-	-	63.07	5.42	6.19	87.50
	Пр.1373	–	ПК	3.9851	-	-	63.28	4.97	6.17	80.51
	Пр.1383	2	ПК	3.9825	-	-	63.16	5.16	6.18	83.43
	С 1383	–	ПК	3.9826	-	-	63.17	5.26	6.18	85.05
0.50	Пр.1343		К	3.9828	-	-	63.18	4.96	6.37	77.88
	Пр.1363	<1	К	3.9837	-	-	63.22	5.55	6.36	87.21
	Пр.1373	4 ПХ	К	3.9807	-	-	63.08	5.21	6.38	81.68
	С.1363	–	К	3.9828	-	-	63.18	5.55	6.37	87.14
0.55	Пр.1343	4 ПХ	К	3.9816	-	-	63.11	5.84	6.56	89.01
	Пр 1358	12 ПХ	К	3.9780	-	-	62.95	5.28	6.58	80.27
	Пр.1373	5 ПХ	К	3.9824	-	-	63.16	5.31	6.55	81.0
	С. 1343	17 ПХ	К	3.9827	-	-	63.17	5.24	6.55	79.95
0.60	Пр.1273	4	К	3.9767	-	-	62.89	4.96	6.77	73.26
	Пр.1323	6 NaFeO ₂	К	3.9814	-	-	63.11	6.21	6.75	92.05
	С.1323	5	К	3.9824	-	-	63.16	6.28	6.74	93.18
0.65	Пр.1273	4	К	3.9811	-	-	63.10	5.63	6.93	81.21
	Пр.1303	4	Пк	3.9821	-	-	63.14	6.58	6.93	94.98
	Пр.1323	8	Пк	3.9811	-	-	63.10	6.18	6.93	89.14
	С.1303	6	Пк	3.9785	-	-	62.97	6.53	6.94	94.01
0.70	Пр.1223	Сл.	К	3.9779	-	-	62.95	6.31	7.14	88.44
	Пр.1273	4	К	3.9782	-	-	62.96	6.94	7.13	97.28
	Пр.1303	4	К	3.9777	-	-	62.93	6.38	7.14	89.40
	С.1273	4 BiNbO ₄	К	3.9774	-	-	62.92	7.0	7.14	98.06
0.75	Пр.1223	4 NaFeO ₂	К	3.9749	-	-	62.80	5.65	7.34	77.00
	Пр.1273	4	К	3.9752	-	-	62.82	6.80	7.34	92.69
	Пр.1303	3	К	3.9786	-	-	62.98	6.50	7.32	88.8
	С.1273	4	К	3.9800	-	-	63.05	6.78	7.31	92.76
0.80	Пр.1173	6 NaFeO ₂	К	3.9748	-	-	62.80	5.86	7.52	77.88
	Пр.1223	4	К	3.9767	-	-	62.89	7.07	7.51	94.09
	Пр.1243	13	К	3.9734	-	-	62.73	7.09	7.53	94.13
	С.1243	4	К	3.9747	-	-	62.79	7.15	7.52	95.0
0.85	Пр.1173	4	Рэ	3.9686	-	-	62.50	5.93	7.75	76.55
	Пр.1223	7	Рэ	3.9706	-	-	62.60	7.07	7.73	91.4
	Пр.1243	12	Рэ	3.9692	-	-	62.54	7.20	7.74	92.99
	С.1243	следы	Рэ	3.9707	-	-	62.60	7.11	7.73	91.93

См. окончание табл. 3.2

Окончание табл. 3.2

0.90	Пр.1143	5 ПХ	Рэ****	3.9669	-	89.51	62.43	6.08	7.94	76.54
	Пр.1173	Следы	Рэ****	3.9715	-	89.59	62.64	6.52	7.92	82.36
	Пр.1223	Следы	Рэ****	3.9692	-	89.58	62.53	7.40	7.93	93.31
	С.1223	3	Рэ****	3.9643	-	89.64	62.30	7.29	7.96	91.58
0.95	Пр.1143	4 смесь	Рэ	3.9652	-	89.45	62.34	6.11	8.14	75.04
	Пр.1173	4	Рэ	3.9676	-	89.46	62.46	6.33	8.13	77.89
	Пр.1223	3	Рэ	3.9659	-	89.48	62.38	7.00	8.14	86.02
	Пр.1243	Расплав.			-					
	С.1223	< 2	Рэ	3.9644	-	89.34	62.31	6.74	8.15	82.73
1	Пр.1143	15	Рэ	3.9645	-	89.41	62.31	7.27	8.33	87.23
	С 1143	11	Рэ	3.9674	-	89.44	62.45	7.32	8.32	88.03

* Относительная интенсивность сильной линии примесной фазы.

** Фаза со структурой пирохлора.

*** Параметр b двойной: $b_1=3.9468 \text{ \AA}$, $b_2=3.9564 \text{ \AA}$, $\bar{b}=3.9501 \text{ \AA}$

**** Существование Рэ фаз

Соотношение двух псевдокубических фаз при $x=0.20, 0.25$ определялось по площади под рентгеновским пиком 200, каждой фазы. Аппроксимация проводилась функцией Лоренца.

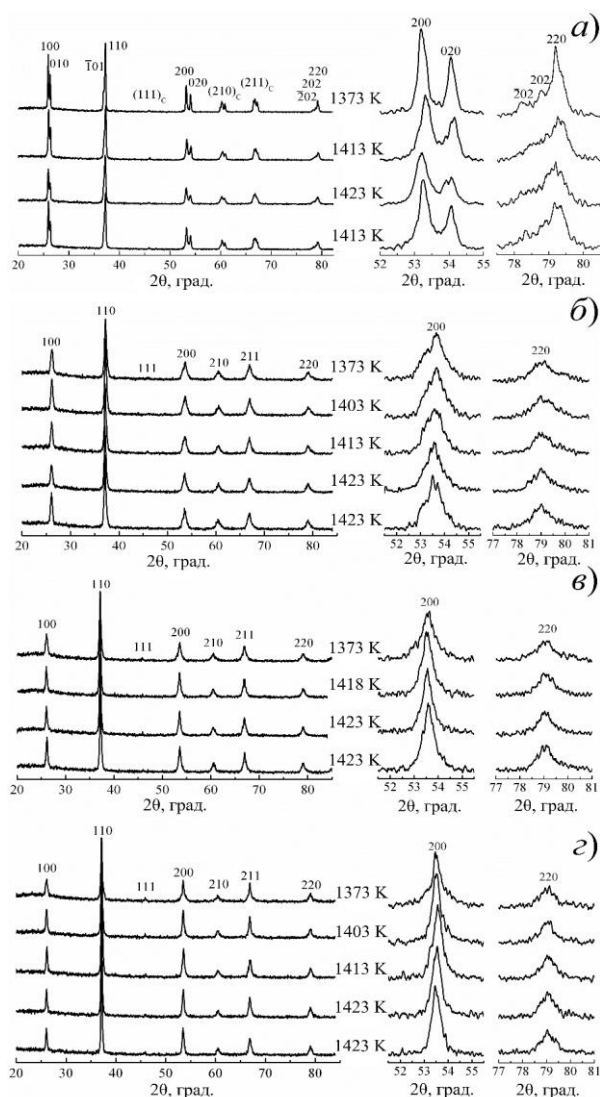


Рисунок 3.3 – Рентгенограммы пробных образцов ТР исследуемой системы с $x=0.00$ (а), $x=0.05$ (б), $x=0.10$ (в), $x=0.15$ (з), спечённых при разных температурах

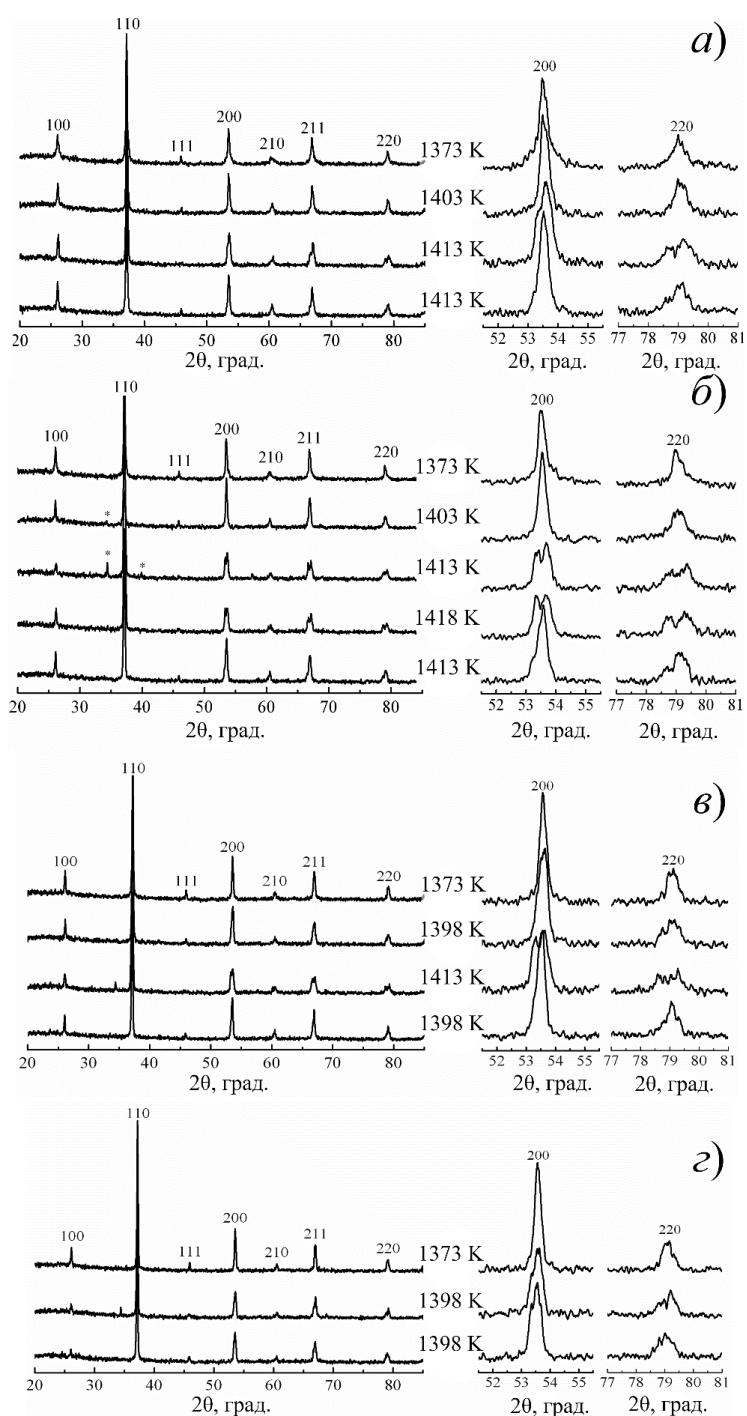


Рисунок 3.4– Рентгенограммы пробных образцов ТР исследуемой системы с $x=0.20$ (а), $x=0.25$ (б), $x=0.30$ (в), $x=0.35$ (г), спечённых при разных температурах

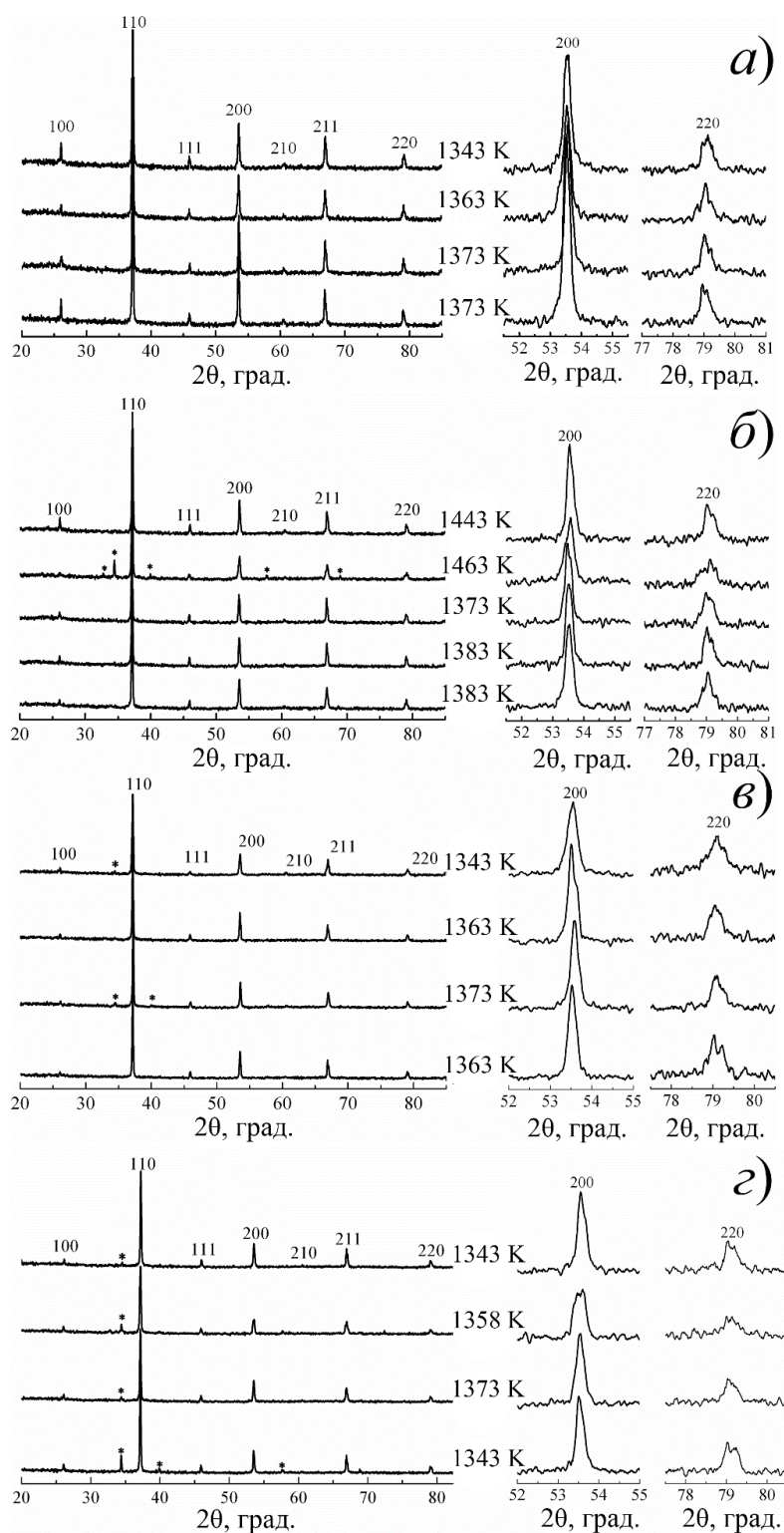


Рисунок 3.5 – Рентгенограммы пробных образцов ТР исследуемой системы с $x=0.40$ (а), $x=0.45$ (б), $x=0.50$ (в), $x=0.55$ (г), спечённых при разных температурах.

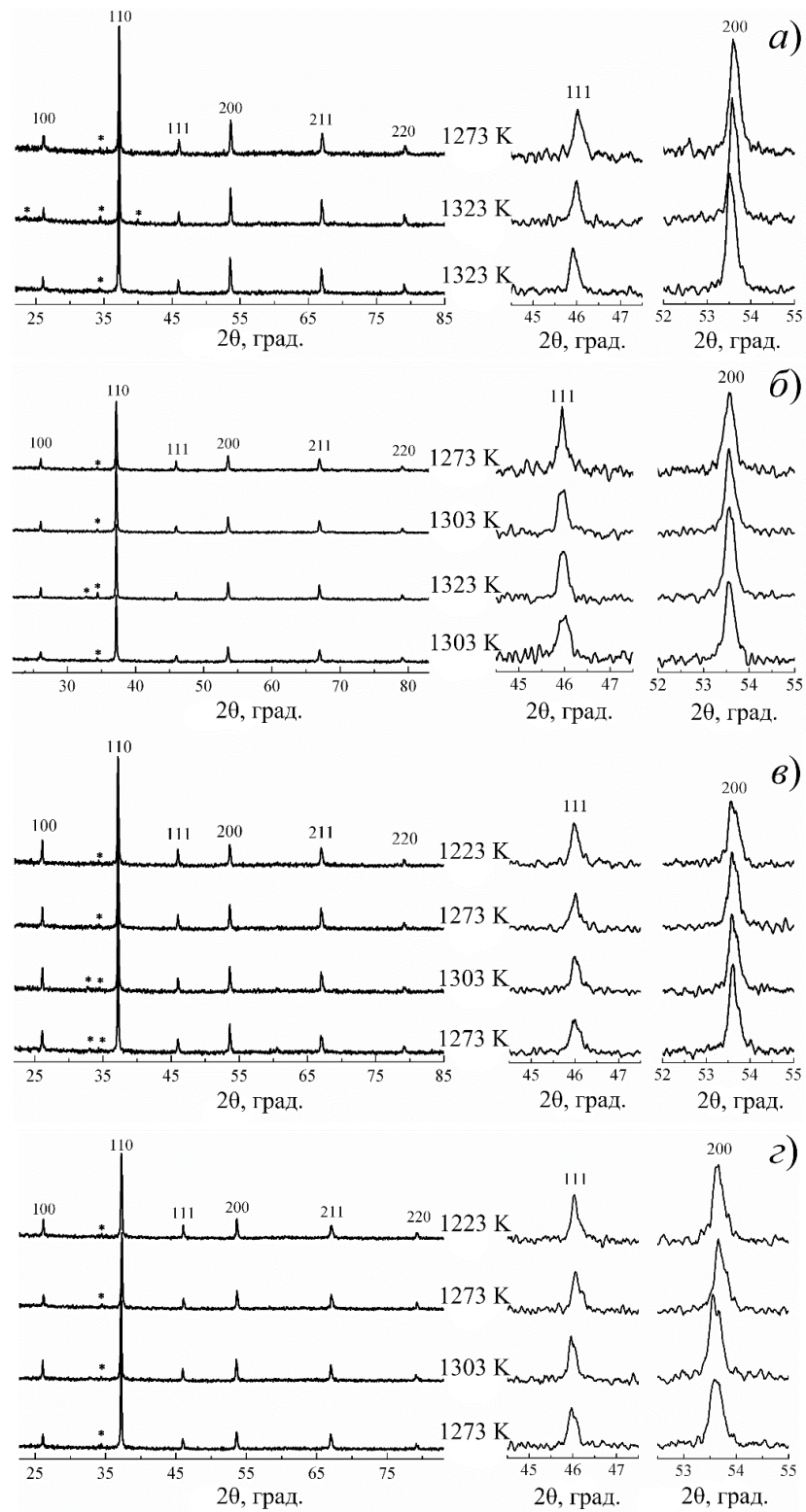


Рис. 3.6. – Рентгенограммы пробных образцов ТР исследуемой системы с $x=0.60$ (а), $x=0.65$ (б), $x=0.70$ (в), $x=0.75$ (з), спечённых при разных температурах

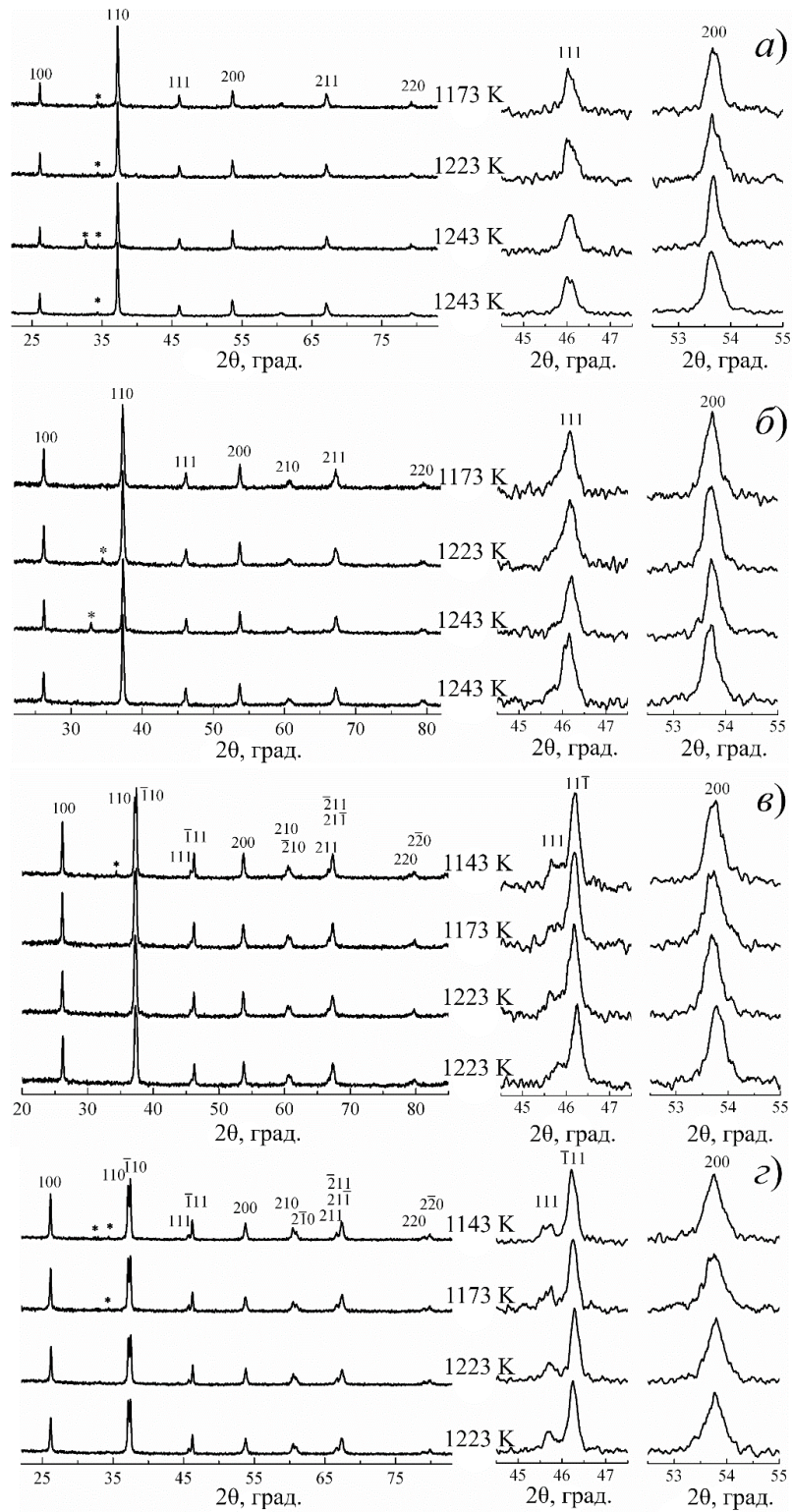


Рисунок 3.7 – Рентгенограммы пробных образцов ТР исследуемой системы с $x=0.80$ (а), $x=0.85$ (б), $x=0.90$ (в), $x=0.95$ (г), спечённых при разных температурах

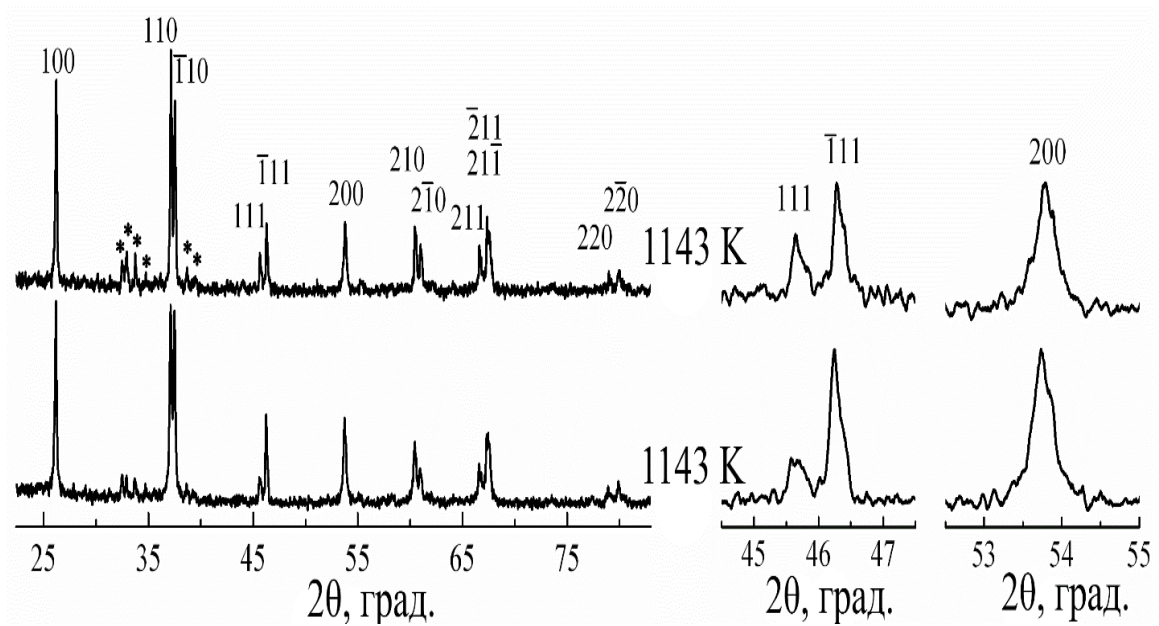


Рисунок 3.8 – Рентгенограммы пробного образца (верхняя) и опытной партии (нижняя) BiFeO_3 . Звёздочкой отмечены линии примесных фаз, обычно присутствующих в феррите висмута: $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (JCPDS set 46, card 416) и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (JCPDS set 20, card 836).

Нами в [A1] установлены два фазовых перехода: первый переход, а фактически распад ТР, имеет место в интервале $0.00 < x < 0.05$, второй переход из К – фазы в Рэ фазу происходит в интервале $0.80 < x < 0.85$. Наиболее однородный ТР образуется при $x=0.60$, при $x > 0.60$ ТР содержат примесные фазы, что приводит к нарушению стехиометрии. Можно отметить, что повышение $T_{\text{спек}}$ способствует распаду ТР, чего не должно быть при образовании непрерывного ряда ТР с полной растворимостью компонентов. На зависимости объёма перовскитной ячейки исследуемых ТР от концентрации BiFeO_3 (x) и линейная зависимость по Вегарду (рисунок 3.9) видно, что вблизи крайних компонентов ТР отклонение $V(x)$ от линейной зависимости имеет знакопеременный характер, а в интервале $0.15 < x < 0.80$ $V(x)$ имеет положительное отклонение от аддитивности. Первое возможно при изменении положения изоморфной примеси в структуре ТР, а второе может соответствовать наличию локальных областей несмешиваемости внутри области гомогенности данной системы [240].

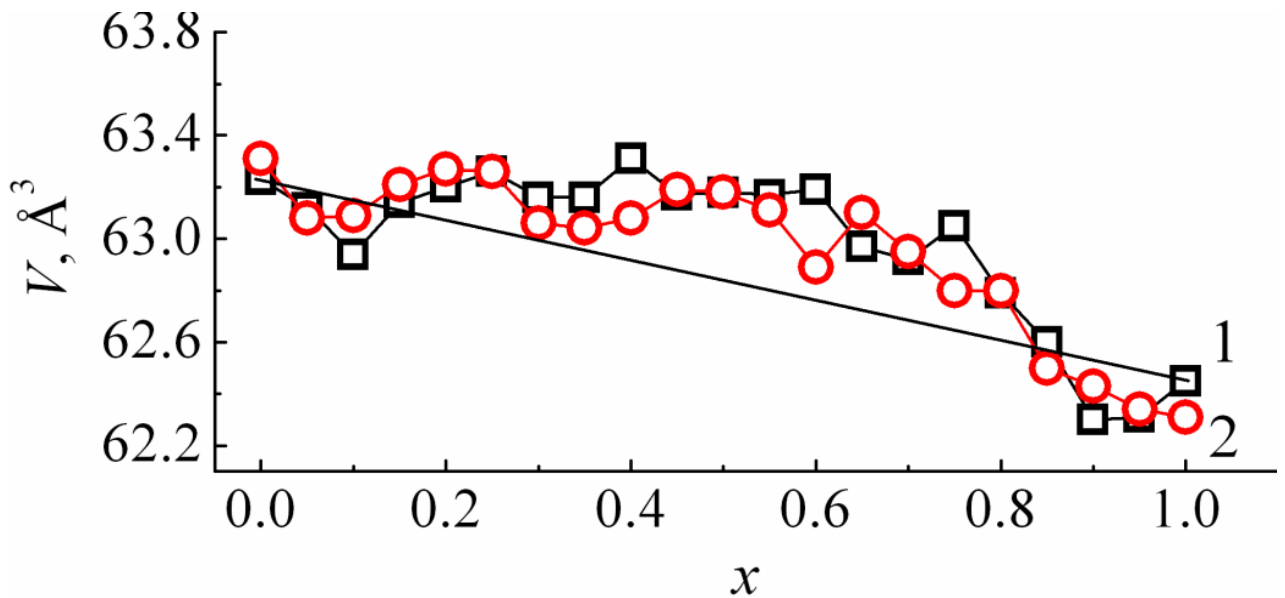


Рисунок 3.9 – Зависимость объёма перовскитовой ячейки исследуемых ТР от x : 1 - V образцов опытной партии, изготовленных при оптимальных температурах спекания, 2 – V пробных образцов, изготовленных при низких температурах спекания, , прямая линия – соответствует правилу аддитивности Вегарда.

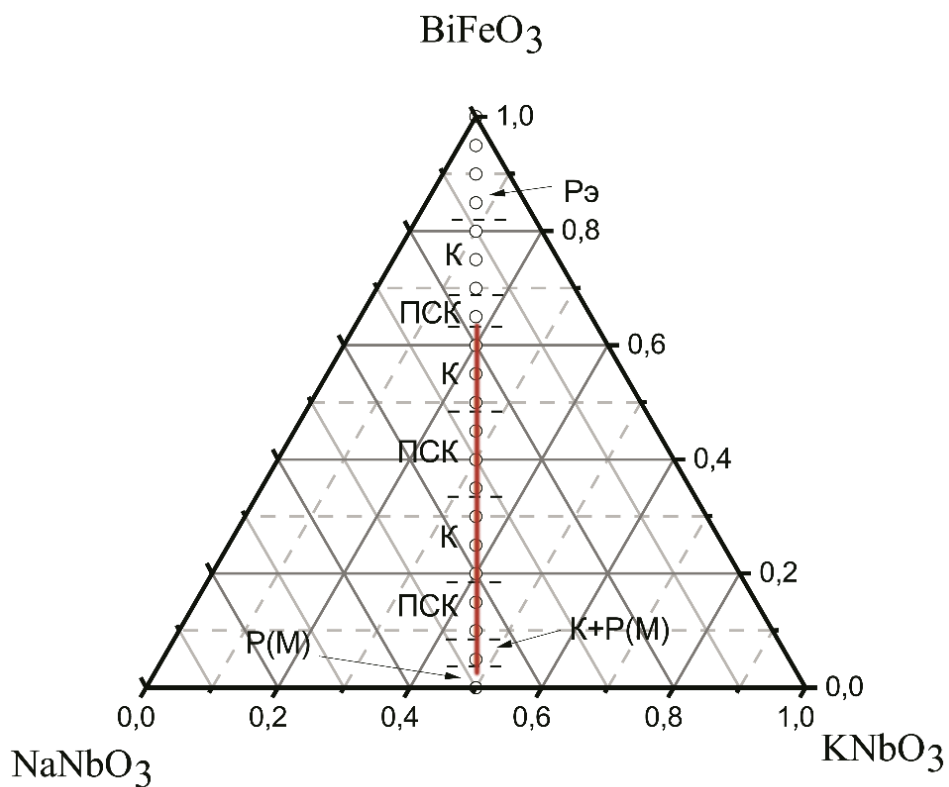


Рисунок 3.10 – Фазовая диаграмма квазибинарного разреза системы $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{BiFeO}_3$

Признаком того, что ГР определённого состава не образовался является то, что в структуре получившейся смеси компонентов проявляются области двух или более типов, обогащённые только одним из замещающихся ионов, то есть происходит расслоение ГР, о чём говорилось выше. Отличающиеся химическим составом области (кластеры) могут иметь различные электрические свойства внутри кластеров и на их границах по типу "reciprocal composit". Это может приводить к появлению поляризация Максвелла-Вагнера на границах кластеров и, как следствие, к дисперсии и релаксации комплексной диэлектрической проницаемости, о чем мы скажем ниже.

На основе приведённых выше данных построена фазовая диаграмма квазибинарного разреза системы $(1-x) (\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{BiFeO}_3$ (рисунок 3.10). Красной линией представлена область не образования однородных твёрдых растворов.

3.4 Симметрия и структура твёрдых растворов при воздействии температуры в интервале от 300 до 800 К

На кривой зависимости параметра ячейки, $a(T)$, и полуширины дифракционного пика 200, B_{200} , от температуры твёрдых растворов с $x=0.30$ (рисунок 3.11) выделены 7 температурных интервалов, отличающихся характером изменения $a(T)$ и B_{200} : интервалы I, III, V и VII характеризуются увеличением параметра ячейки, а интервалы II, IV и VI - его постоянством. Заметим, что B_{200} в этих интервалах постоянства параметра увеличивается, а в интервалах роста параметра колеблется в небольших пределах. Все отмеченные особенности не связаны с изменением кубической симметрии твёрдых растворов при комнатной температуре.

Температурный интервал от 390 до 500 К традиционно связывают [241] с уходом воды и гидроксильных групп из кристаллической решётки, особенно включающей в себя ионы K^{1+} и Na^1 . Как известно [242], $a=\text{const}$ при структурных перестройках в соединениях и ГР, состоящих из блоков кислородных октаэдров.

Такие перестройки заключаются в изменении размеров и поворотов блоков. При этом может возникать или исчезать существующая модуляция структуры.

В твёрдых растворах с $x=0.30$ модуляция чётко проявляется в областях IV и VI. Так, при 553 К (IV область) вблизи дифракционного пика 210 со стороны меньших углов θ чётко видны два сателлита, которые указывают на модуляцию в направлении $\langle 210 \rangle$ с длинами волн $\lambda_1 = 493 \text{ \AA}$ и $\lambda_2 = 123 \text{ \AA}$ ($1/4 \lambda_1$). Сателлиты чётного порядка являются признаком концентрационной волны. Эта модуляция сохраняется до 593 К. В VI температурном интервале при $T=713 \text{ К}$ чётко видна модуляция в направлении $\langle 210 \rangle$ с длинами волн $\lambda_1=296$ и $\lambda_2 = 147 \text{ \AA}$ ($1/2 \lambda_1$). В процессе перестройки кристаллической решётки на ширину дифракционных пиков влияет расстояние сателлита от основного пика и его интенсивность, поэтому в областях, где $a=\text{const}$, полуширина пиков растёт.

В температурных интервалах, соответствующих росту параметра ячейки, модуляция нарушается, сателлиты трансформируются в диффузные максимумы в основании дифракционных пиков, поэтому полуширина пиков изменяется незначительно около среднего значения.

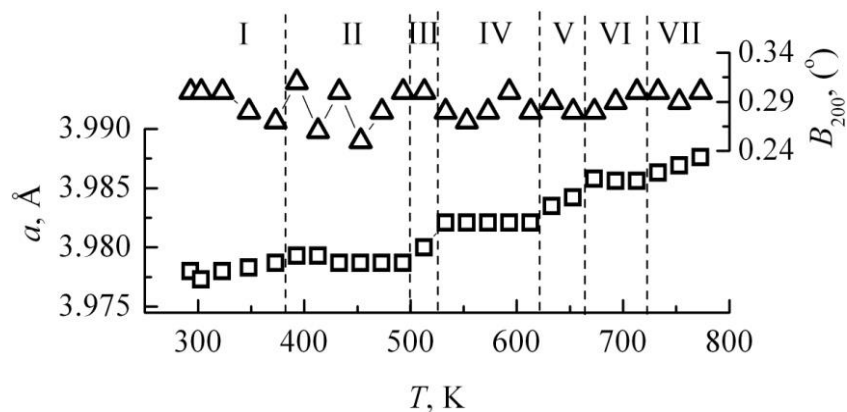


Рисунок 3.11 – Зависимости параметра перовскитовой ячейки, a , и полуширины дифракционного пика 200 (B_{200}) TR с $x = 0.30$ от температуры.

Рассмотрим зависимости (рисунок 3.12) параметра перовскитовой ячейки и полуширины, то есть ширины пика на середине высоты максимума дифракционных пиков 111 и 200 твёрдых растворов с $x=0.80$ от температуры. На кривой $a(T)$ видны участки постоянства параметра ячейки в интервалах: $T = 383 \dots 463 \text{ К}$ - I, $T = 483 \dots 513$

К – II и $T = 563-683$ К - III. Известно в [242], что $a = \text{const}$ в области температурной или концентрационной структурной неустойчивости, более того, последние точно совпадают с ними по температуре в структурообразующих монооксидах, формирующих каркас более сложных соединений и ТР. Это показано на примере $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ в той же работе [242]. В ТР с $x = 0.80$ температура области I соответствует аномальному поведению параметра $c(T)$ и постоянству объёма $V(T)$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [242]. В этом же интервале температур уходит из структуры вода. Области II и III соответствуют постоянству параметров $b(T)$ и $c(T)$ α -фазы Nb_2O_5 и $b(T)$, $c(T)$ и $V(T)$ L -фазы Nb_2O_5 [243]. В монооксидах при этих температурах происходит изменение дефектной структуры. Так, в пентаоксиде ниобия перестраивается блочная структура. Структурная перестройка в этом температурном интервале подтверждается и большим разбросом здесь B рентгеновских пиков 111 и 200 (см. рисунок 3.7)

Наиболее резкие колебания полуширины пика 111 можно объяснить появлением нанодоменов с симметрией, отличной от кубической, такой как моноклинная или ромбоэдрическая. Из этого следует, что в ТР с $x=0.80$ существуют области, отличающиеся химическим составом, что при гетеровалентном замещении может создавать на границах областей поляризацию Максвелла-Вагнера и, как следствие, сквозную электропроводность.

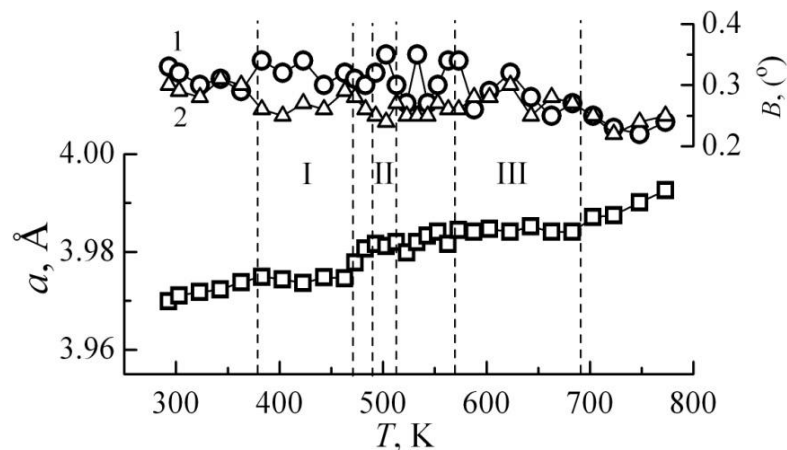


Рисунок 3.12– Зависимости параметра ячейки и полуширины рентгеновских пиков 111 (1) и 200 (2) ТР с $x=0.80$ от температуры.

На зависимостях параметров P_s перовскитной ячейки ТР с $x = 0.85$ от температуры (рисунок 3.13) видно, что от комнатной температуры вплоть до 783 К симметрия кристаллической решётки остаётся ромбоэдрической. Параметры a и α с ростом

температуры изменяются немонотонно, на кривой $a(T)$ можно выделить 8 участков с разным характером изменения параметра. В температурных интервалах $T=273\dots383$ К – I, $T=380\dots430$ К – II, $T=464\dots520$ К – IV, $T=540\dots600$ К – VI и $T=670\dots743$ К – VIII $a(T)$ растёт или снижается (II), причем с разной скоростью. В областях: $T=443\dots463$ К – III, $T=520\dots540$ К – V, $T=600\dots670$ К – VII и $T=743\dots783$ К – IX имеет место постоянство параметра ячейки. Как мы отмечали выше, $a=\text{const}$ в областях структурных неустойчивостей и, более того, эти температурные интервалы совпадают с ними в структурообразующих монооксидах, формирующих каркас более сложных соединений. Так, например, в $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ показано, что температурные аномалии структурных параметров соединения определяются кристаллохимическими особенностями дефектной структуры основных структурообразующих реагентов – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha_{\text{в.т.}}\text{-Nb}_2\text{O}_5$. [244]. Температурный интервал II, вероятно, связан с выделением оксигидрильных групп OH_2 и OH^{-1} , присутствующих в структуре ТР [245] Ширина этого интервала зависит от степени и характера связи OH_2 и OH^{-1} групп с кристаллической решёткой. Например, в ТР $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($x=0.25$) он составляет 90 К [246].

Твёрдый раствор с $x=0.90$ состоит из двух Рэ фаз, связанных когерентно по плоскости $(11\bar{1})$ (рисунок 3.14). Параметры ячейки Рэ фаз: $a_1=3.969$ Å, $\alpha_1=89.51^\circ$, $a_2=3.967$ Å, $\alpha_2=89.62^\circ$, средние параметры равны: $a_1=3.968$ Å, $\alpha_1=89.56^\circ$. При выполнении высокотемпературной съемки рассчитывались средние параметры ячейки. Зависимость $a(x)$ имеет один участок постоянства $T=413\dots433$ К, в интервале $T=673\dots693$ К наблюдается замедление роста параметра и в точке $T=713$ К $a(x)$ изменяет наклон, и параметр начинает резко расти. С ростом температуры изменяется соотношение Рэ - фаз с большим и меньшим параметром ячейки, при температуре 773 К ТР остаётся двухфазным.

Твёрдый раствор с $x=0.95$ имеет Рэ-симметрию и структуру, модулированную в направлении $\langle 100 \rangle$. На профиле дифракционного пика 200, записанного до нагрева образца видны (рисунок 3.15, а) слабо расщепленный пик и сателлиты S_1^- , S_2^- , S^+ , очень близко расположенные к основному пику. Рассчитанные по их положению относительно основного пика длины волн

модуляции равны $\lambda_1^- = 641 \text{ \AA}$ и $\lambda_2^- = 318 \text{ \AA}$, $\lambda_2^- \approx 1/2\lambda_1^-$, $\lambda^+ = 741 \text{ \AA}$. При 753 К пик 200 остаётся расщеплённым.

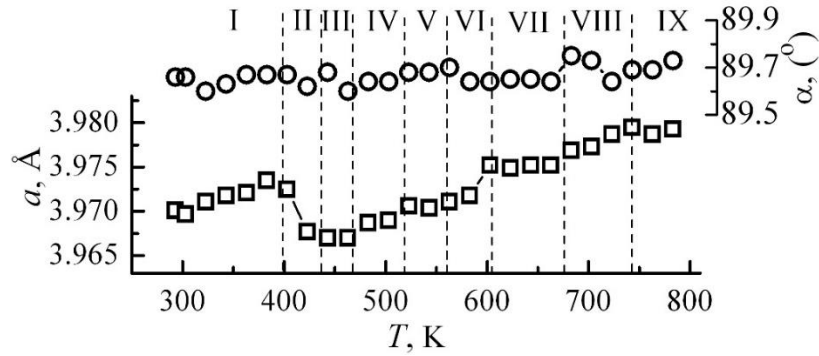


Рисунок 3.13 – Зависимости от температуры параметров ромбоэдрической элементарной ячейки, a , α ТР с $x=0.85$

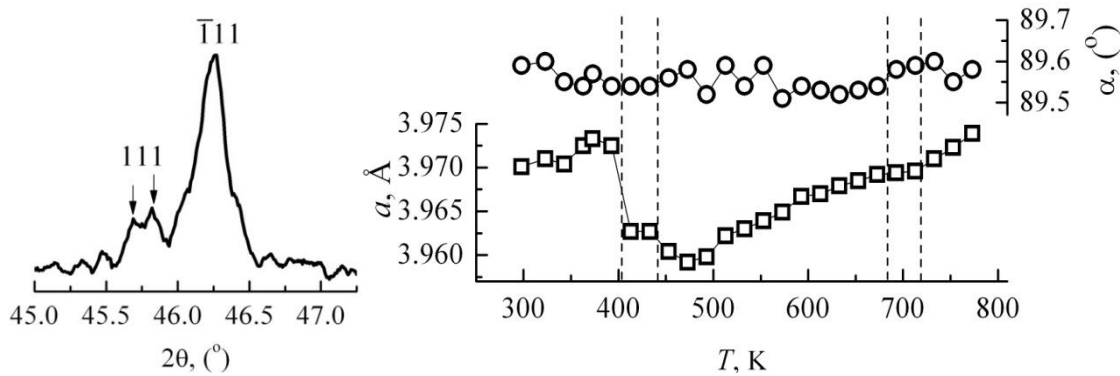


Рисунок 3.14 – Дифракционный пик 111 (а), зависимости от температуры параметров ячейки a и α ТР с $x=0.90$ (б)

Можно отметить, что полуширина пика 200 при 753 К осталась без изменений, колебания B_{200} в областях $a=const$ связаны с концентрацией диффузного рассеяния вблизи пика. Угол α медленно уменьшается с ростом температуры, увеличивая отклонение ячейки от кубической вплоть до 673 К, после чего стал быстро увеличиваться. Резкое уменьшение параметра a при 400 К и формирование широкого минимума в интервале $T=400\dots580$ К на зависимостях $a(T)$ во всех ТР с $x=0.85$, 0.90 или 0.95 может быть связано с магнитными явлениями в этих ТР, о чём будет сказано ниже и в нашей работе [A10].

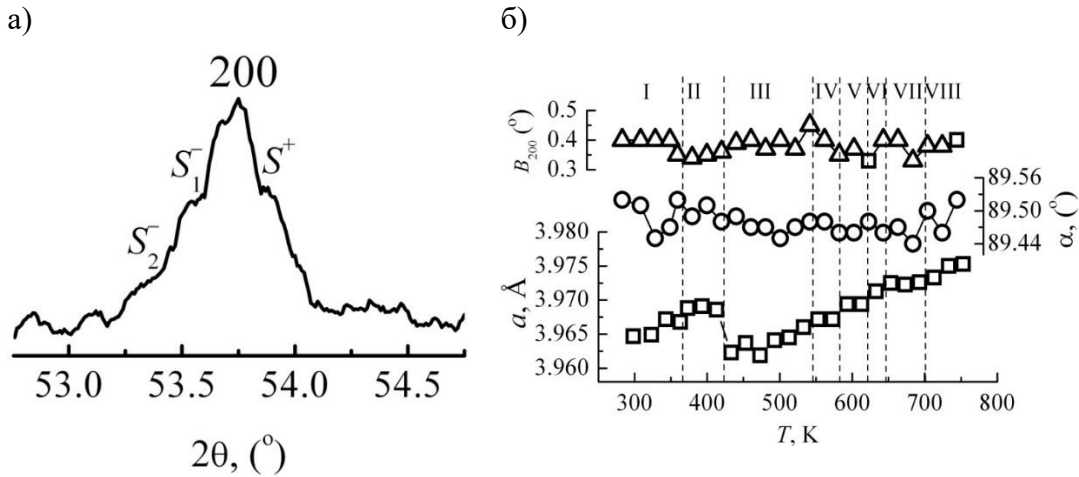


Рисунок 3.15 - Дифракционный пик 200 ТР с $x=0.95$ с сателлитами

до температурной съемки – **а** и

зависимости параметра ромбоэдрической ячейки, a , угла α , и полуширины, B_{200} , дифракционного пика 200 от температуры - **б**.

3.5 Особенности зёрненного ландшафта керамики

Далее показаны фрагменты микроструктур исследованных ТР с $x = 0.10 \dots 0.95$ (рисунок 3.16, а - к). Общим для выбранных объектов является неоднородность зёрненного ландшафта, выражающаяся в разбросе среднего размера зёрен и агрегировании более мелких кристаллитов с формированием неких ансамблей (выделены на рисунке 16, а и б штриховыми линиями), их хаотической упаковке, местами рыхлой, с участками более плотных структур в виде кольцевых областей (см. рисунок 3.16, д или и, пунктирные линии), в захвате более крупными зёрнами мелких, слиянии крупных зёрен (см. на рисунке 3.16, и извилистые линии), различном габитусе зёрен с присутствием кристаллитов правильной геометрической формы с чёткими прямолинейными границами, свидетельствующими об образовании в процессе рекристаллизационного спекания жидких фаз (см. рисунок 3.16, а-ж). Последние могут возникать из-за наличия непрореагировавших компонентов с низкими температурами плавления (например, Na_2CO_3 с $T_{\text{пл}} 1126$ К, K_2CO_3 с $T_{\text{пл}} 1164$ К,

КОН с $T_{\text{пл}} = 677$ К, Bi_2O_3 с $T_{\text{пл}}=1098$ К) и легкоплавких эвтектик в шихтах ниобатов щелочных металлов (NaNbO_3 с $T_{\text{пл}}=1260$ К, KNbO_3 с $T_{\text{пл}}=1118$ К).

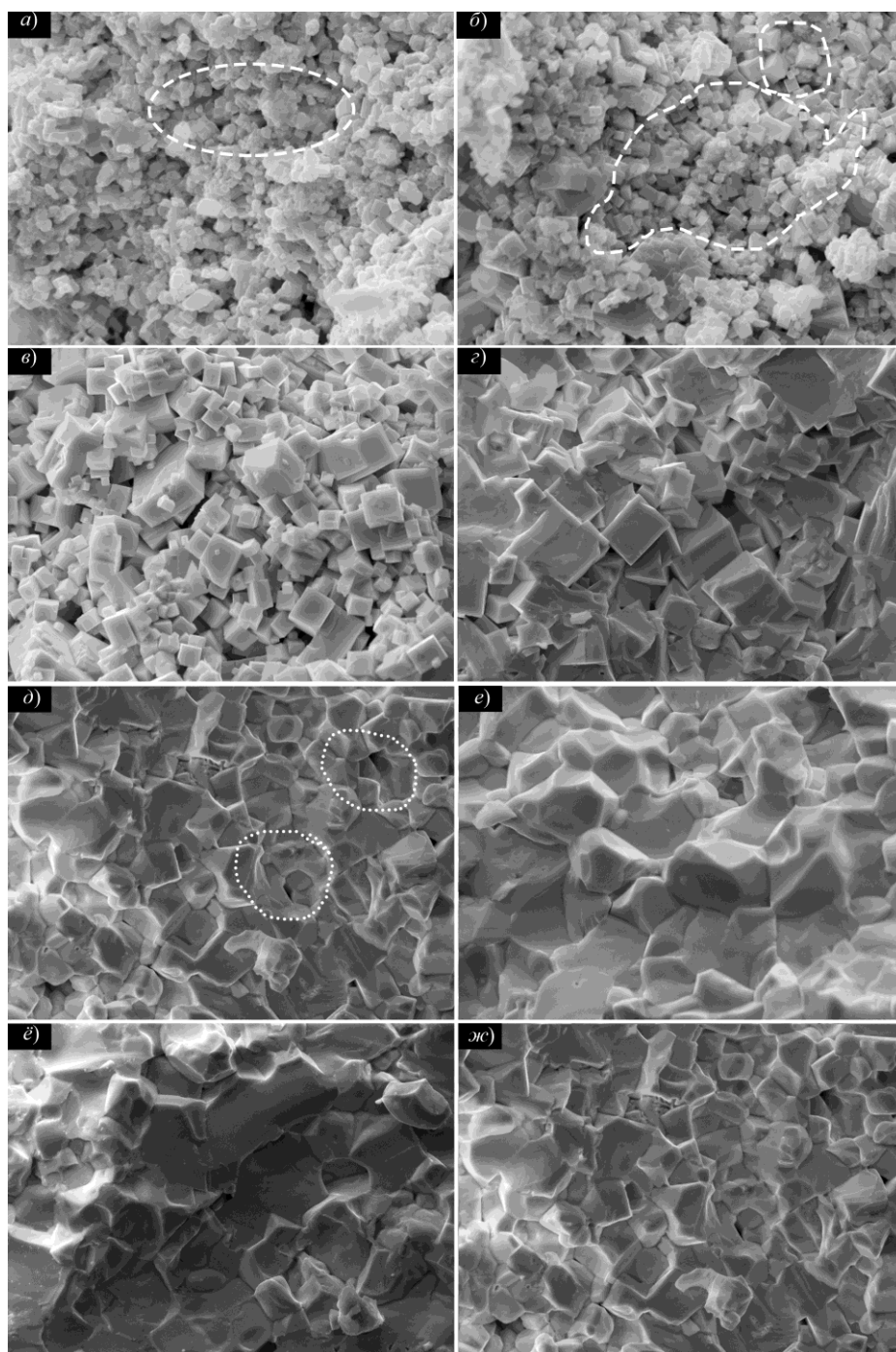
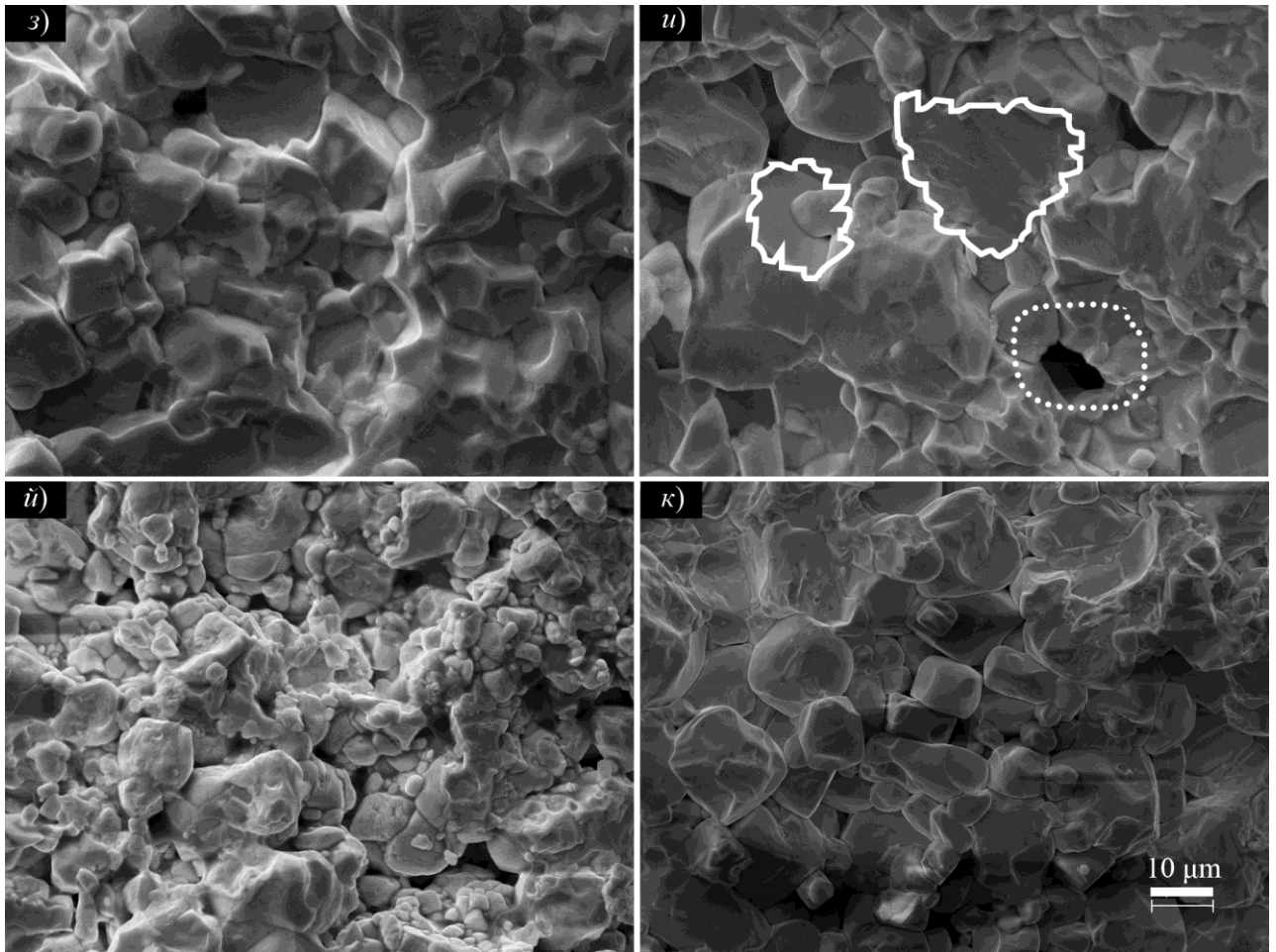


Рисунок 3.16 – Фрагменты микроструктуры ТР исследуемой системы с $x=0.10$ (а), $x=0.20$ (б) $x=0.30$ (в), $x=0.40$ (г), $x=0.60$ (д), $x=0.65$ (е), $x=0.70$ (ё), $x=0.75$ (ж). Увеличение $\times 2000$).



Продолжение рисунка 3.16 - Фрагменты микроструктуры ТР исследуемой системы с $x=0.80$ (з), $x=0.85$ (и), $x=0.90$ (й) и $x=0.95$ (к)

Обращает на себя внимание различный характер изображения зёрненных картин ТР с $x = 0.10...0.65$ и $x = 0.70...0.95$. В первом случае – это объёмные зёрна, во втором – практически плоские. И это может свидетельствовать о разном характере излома образцов при подготовке их к микроструктурным исследованиям. Вероятно, в первом случае скол проходил по границам кристаллитов из-за непрочных межзёрненных границ (межкристаллическое разрушение). Это ТР со стороны $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$, характеризующиеся небольшой плотностью. А во втором - это ТР со стороны BiFeO_3 : по телу зёрен - транскристаллитное разрушение, не затрагивая объёмное зерно. Здесь кристаллизуются ТР с большими плотностями. Разница в кристаллитном ландшафте ТР, близких по составу $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$ и BiFeO_3 , проявляется и в различной бимодальности зёрненных структур: с преимущественной мелкой

зернистостью и «вкраплениями» крупных зёрен в первом случае, размерном выравнивании ближе к центру системы и с преобладанием крупных зёрен при малом количестве мелких в ТР с большим содержанием ViFeO_3 .

С такой неоднородностью зёренных картин ТР связано и немонотонное экстремальное поведение среднего размера зерна, \bar{D} , преобладающей фракции (рисунок 3.17) с максимумом \bar{D} в ТР с $x=0.85$. Тот факт, что спекание ТР, близких по составу ViFeO_3 , происходит практически в области его предплавления, активизирует процессы диффузии, массопереноса и, как следствие, рекристаллизации, в том числе, рост зёрен. То, что при $x>0.85$ \bar{D} резко уменьшается может быть связано уже с большим количеством жидкой фазы, обрамляющей зёрна и формирующей двойные границы, препятствующие ростовым явлениям.

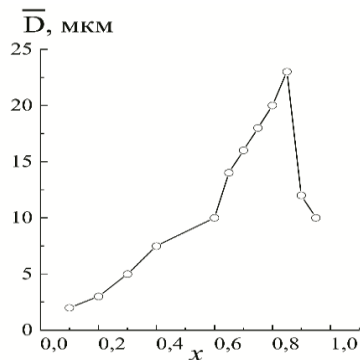


Рисунок 3.17 – Зависимость от x среднего размера зерна, \bar{D} , преобладающей фракции

На основе рентгеноструктурного исследования были выбраны ТР исследованной системы с $x = 0.85...0.95$ для исследования макрооткликов в широком интервале внешних воздействий. Выбор обусловлен тем, что данные ТР имеют полярную симметрию и обладают минимальным значением примеси по отношению к остальным исследуемым объектам.

3.6 Энергодисперсионный анализ поверхностей сколов керамических образцов

Результаты, касающиеся однородности ТР с различным содержанием ViFeO_3 , получены при исследовании их комбинированным методом, включающий элементный и микроструктурный анализы, а также энергодисперсную спектроскопию (рисунки 3.18 - 3.24).

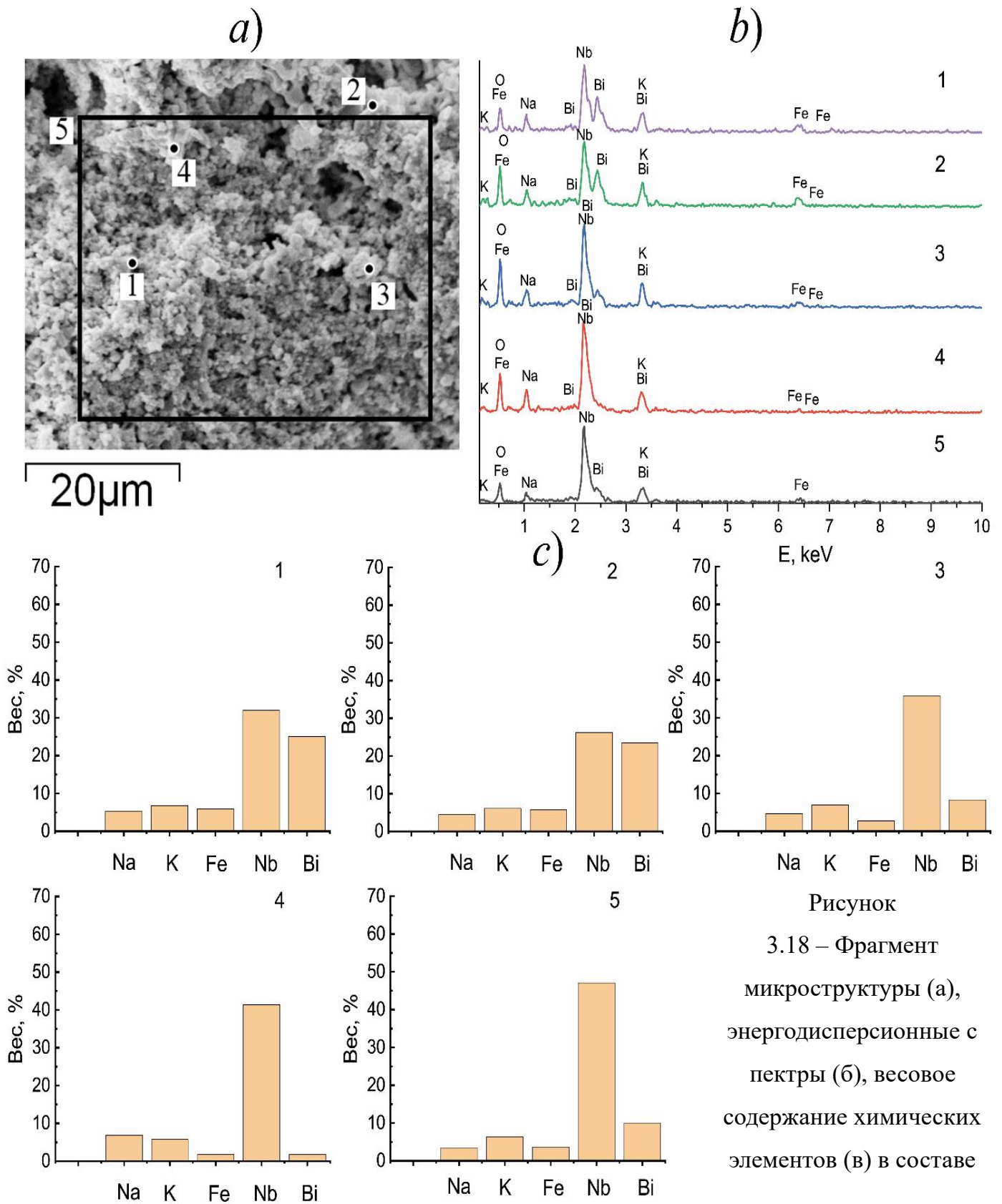


Рисунок
3.18 – Фрагмент
микроструктуры (а),
энергодисперсионные с
пектры (б), весовое
содержание химических
элементов (в) в составе

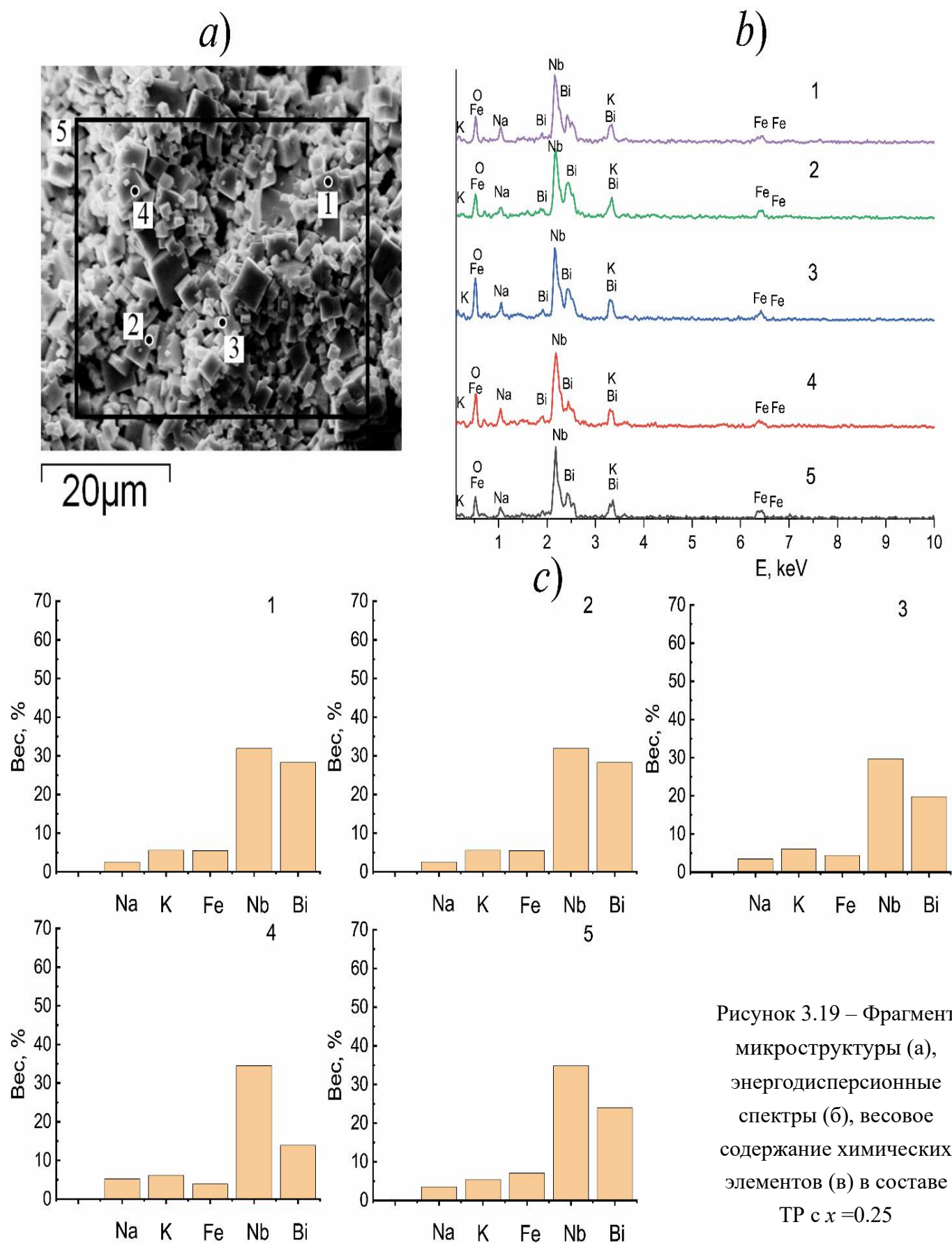


Рисунок 3.19 – Фрагмент
микроструктуры (а),
энергодисперсионные
спектры (б), весовое
содержание химических
элементов (в) в составе
ТР с $x=0.25$

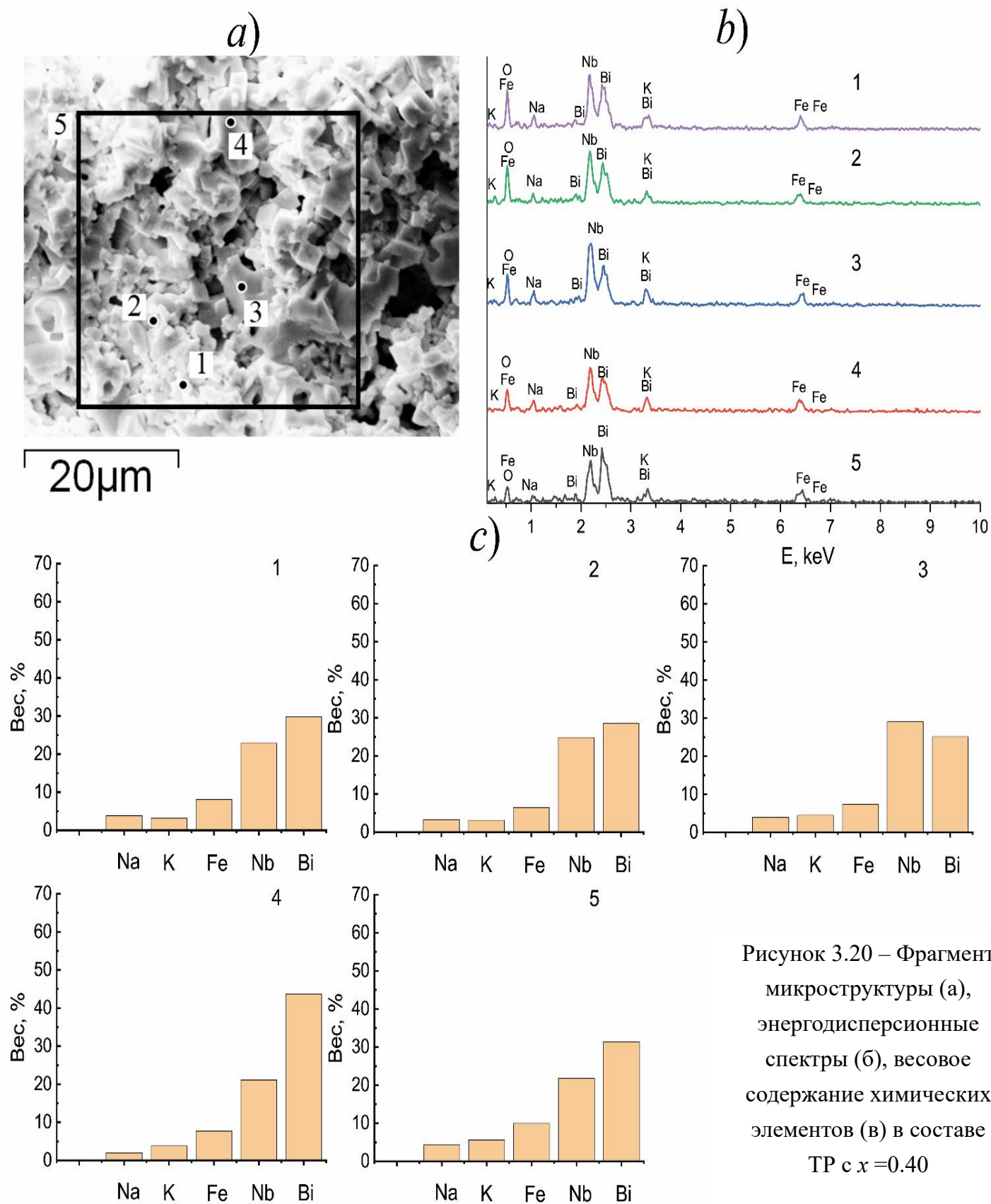


Рисунок 3.20 – Фрагмент микроструктуры (а), энергодисперсионные спектры (б), весовое содержание химических элементов (в) в составе TP с $x=0.40$

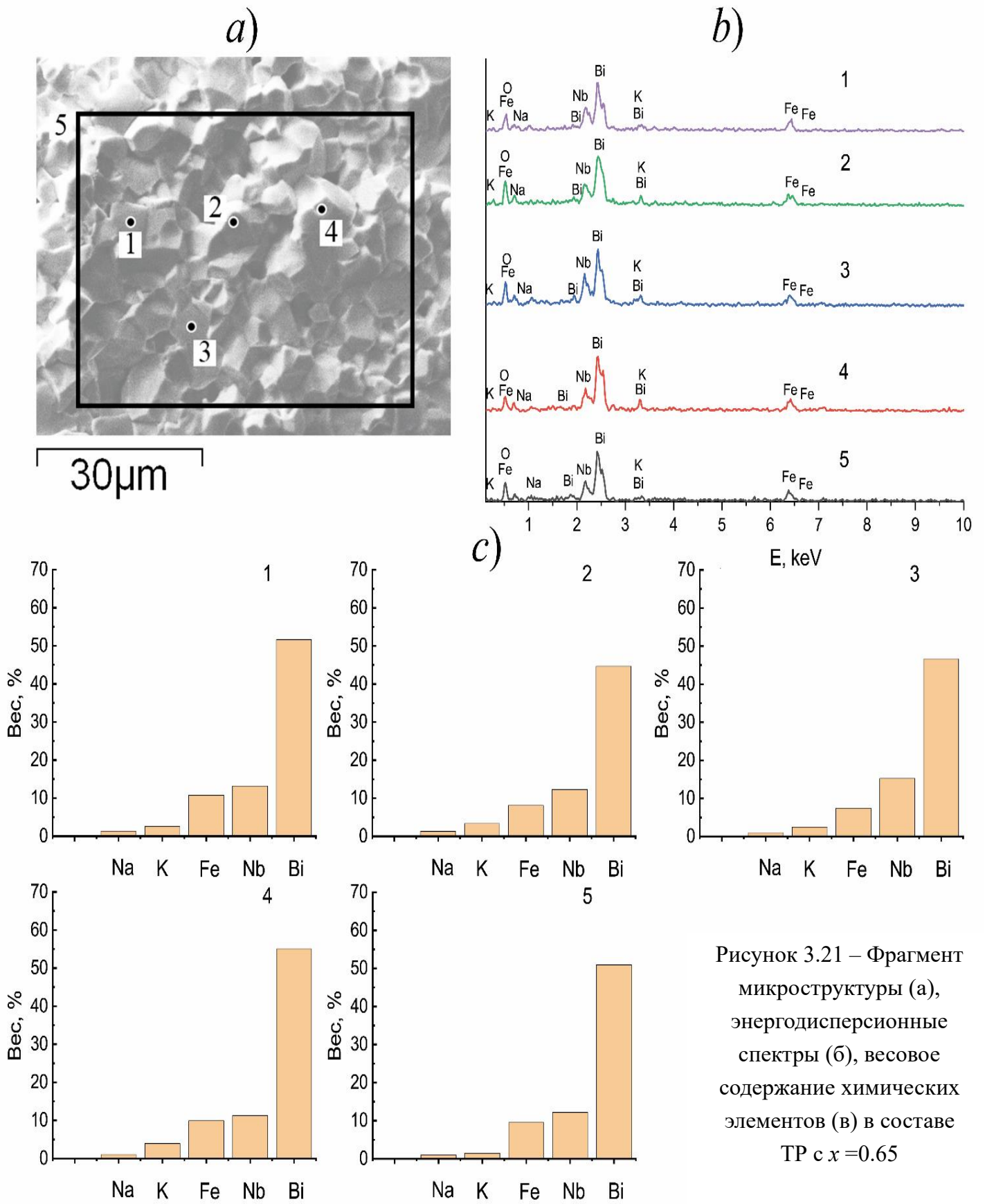


Рисунок 3.21 – Фрагмент
микроструктуры (а),
энергодисперсионные
спектры (б), весовое
содержание химических
элементов (в) в составе
ТР с $x=0.65$

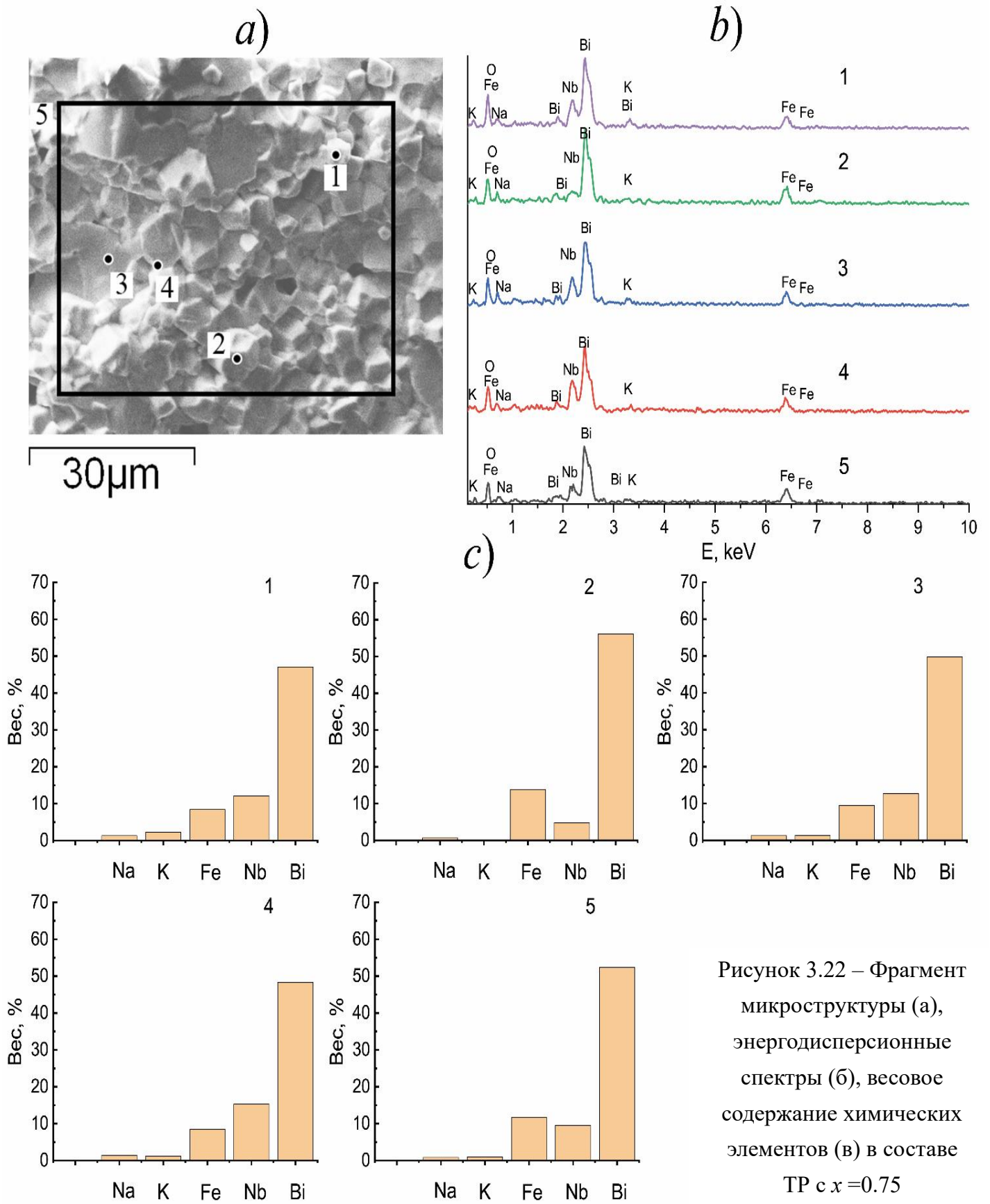


Рисунок 3.22 – Фрагмент
микроструктуры (а),
энергодисперсионные
спектры (б), весовое
содержание химических
элементов (в) в составе
ТР с $x = 0.75$

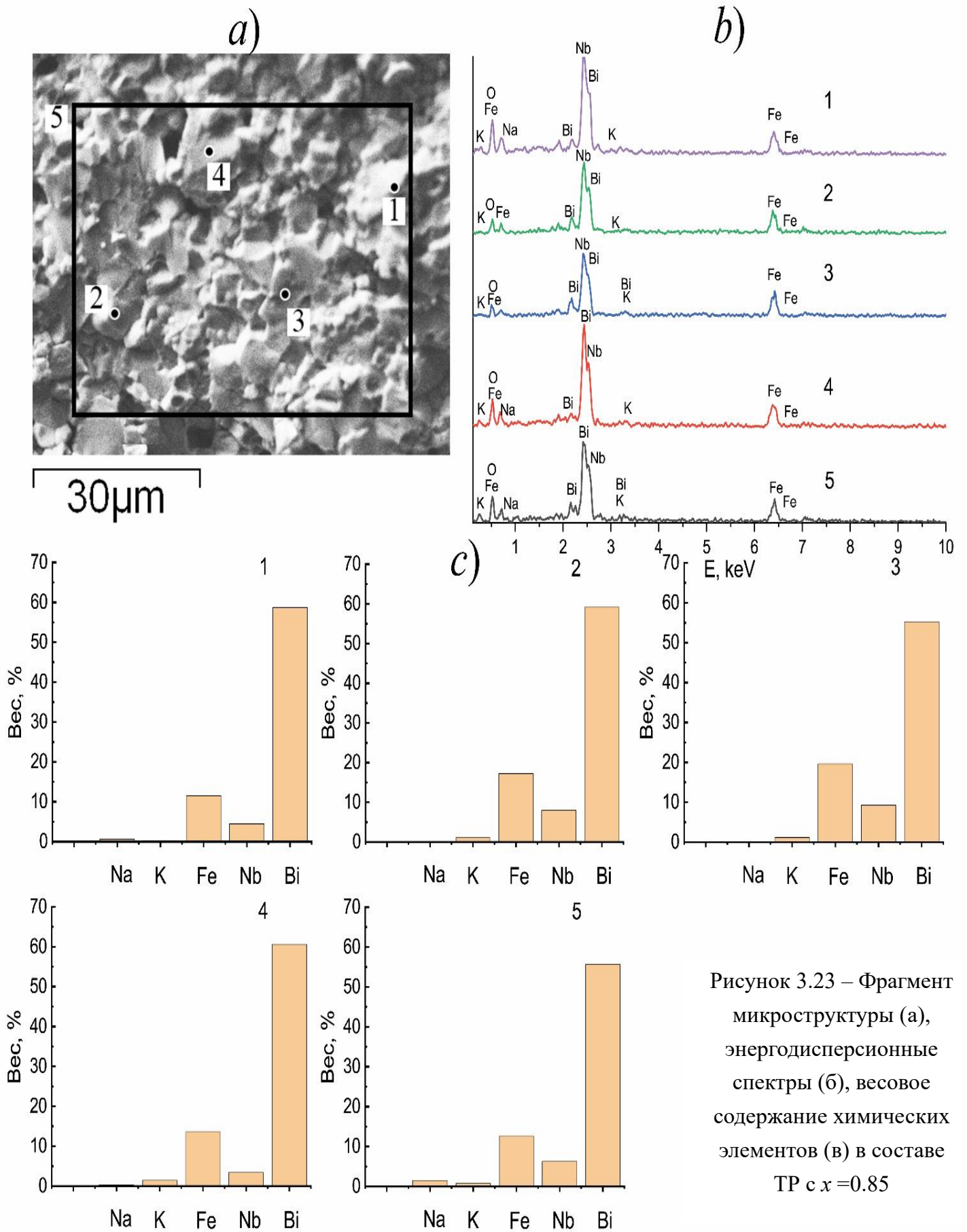


Рисунок 3.23 – Фрагмент микроструктуры (а), энергодисперсионные спектры (б), весовое содержание химических элементов (в) в составе ТР с $x = 0.85$

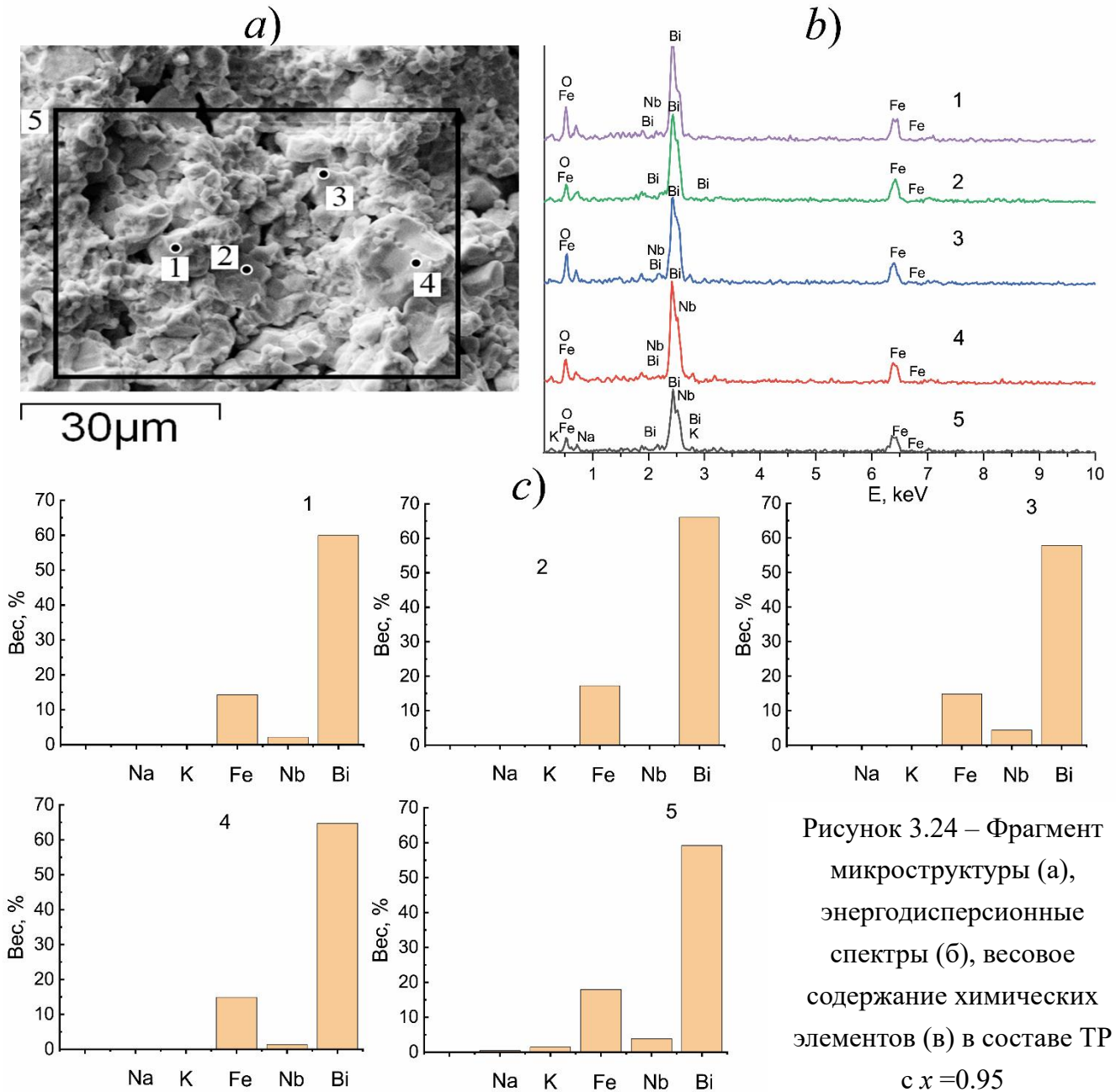


Рисунок 3.24 – Фрагмент микроструктуры (а), энергодисперсионные спектры (б), весовое содержание химических элементов (в) в составе ТР с $x=0.95$

На фрагментах микроструктуры панелей (а) (см. рисунки 3.18 - 3.24). цифрами указаны локализации наблюдений. Видно, что вблизи крайних компонентов структуры ТР как по элементному составу, так и по зёрненному ландшафту наиболее однородны. С отступлением от них с обеих сторон на $x \sim 0.25$ основная масса зёрен – мелкие неправильной формы с присутствием крупных зёрен в виде плит, с прямолинейными границами, что традиционно связывается с образованием в шихтах жидких фаз (см. ранее по тексту). В этих же ТР отсутствует стехиометрия составов, появляющаяся только к центру квазибинарной системы к $x > 0.50$. И далее, в области, богатой BiFeO_3 , как уже

говорилось выше, примерно при $x \sim 0.75 \dots 0.85$ мы видим пик неоднородности (по зерну и стехиометрии), постепенно уменьшающийся при приближении к ViFeO_3 .

Таким образом, установлена невозможность образования непрерывного ряда твёрдых растворов в системе $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{ViFeO}_3$ и формирование локальных областей гомогенности и несмешиваемости, что легло в основу *первого* научного положения, выносимого на защиту:

1. Образование непрерывного ряда твёрдых растворов в системе $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{ViFeO}_3$ невозможно, поэтому в системе формируются локальные области гомогенности и несмешиваемости, приводящие к неоднородности твёрдых растворов, степень которой уменьшается вблизи крайних компонентов и при равных их количествах.

4 Макроотклики твёрдых растворов квазибинарного разреза системы (1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - xBiFeO₃ (0.05 < x < 0.95)

4.1 Дисперсионная картина в области низких температур: от 10 до 300 К

Для формирования общей картины дисперсионных явлений в системе рассмотрим диэлектрические спектры ТР с $x = 0.05; 0.15; 0.20; 0.30; 0.35; 0.50; 0.60; 0.70; 0.80; 0.85; 0.90; 0.95$ в диапазонах температур (10...300) К и частот переменного электрического поля (1...1500) кГц (рисунок 4.1), а также спектры этих же ТР при высоких температурах от 300 до 900 К (рисунок 4.2 и 4.4).

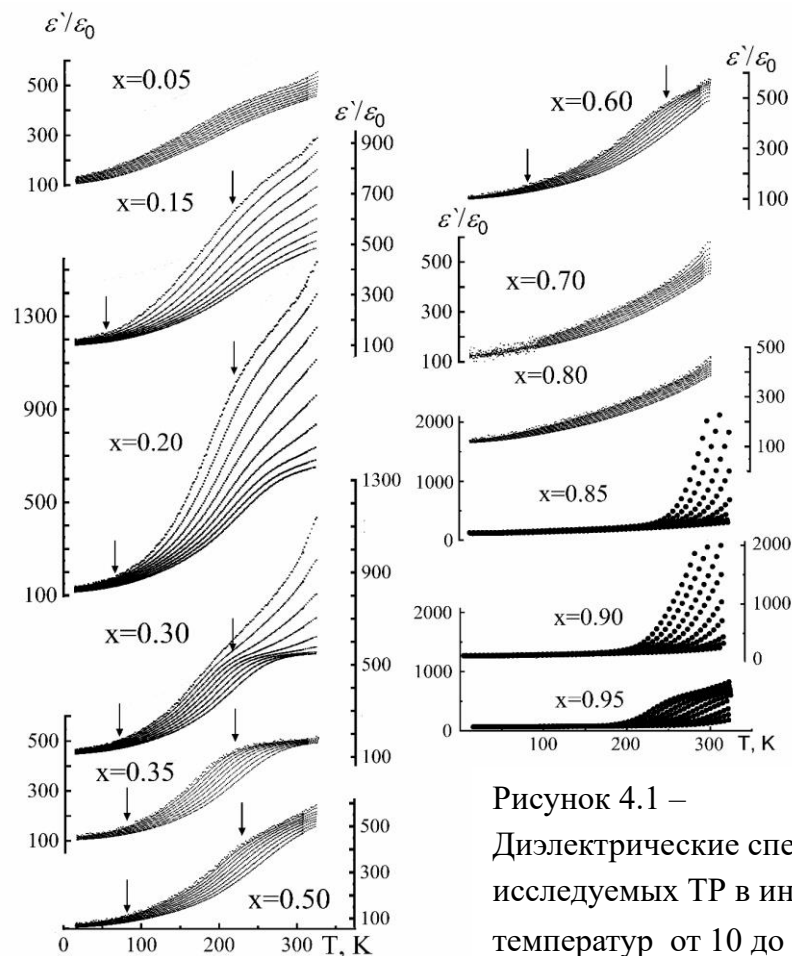


Рисунок 4.1 –
Диэлектрические спектры
исследуемых ТР в интервале
температур от 10 до 300 К

Видно, что зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ в области низких температур от 10 до 300 К изменяются по мере обогащения системы ферритом висмута (рисунок 4.1). Так, вблизи крайнего компонента (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ с $x=0.05$ формируются восходящие ветви диэлектрической проницаемости, практически не зависящей от частоты, f , переменного электрического поля при температурах ниже 100 К и с небольшим

проявлением дисперсии диэлектрического отклика, веерообразно раскрывающимся при повышении температуры.

Нарастающая дисперсия $\varepsilon'/\varepsilon_0$ при $T > 100$ К, характерная для ТР с $x=0.15$; 0.20, в ТР с $x = 0.30$; 0.35; 0.50 трансформируются, сначала в области высоких частот, а затем во всём диапазоне f , в некий релаксороподобный процесс с максимумом $\varepsilon'/\varepsilon_0$ при $T_m \sim 240$ К (при низких f), сдвигающимся в сторону более высоких температур по мере повышения f .

Дальнейшее увеличение содержания BiFeO_3 в системе ($x=0.60\dots 0.80$) приводит к постепенному ослаблению дисперсионных явлений и практически полному их исчезновению в ТР с $x = 0.85\dots 0.95$ при $T < 200$ К. В последних ТР заметная дисперсия $\varepsilon'/\varepsilon_0$ наблюдается при $T > 200$ К, но также ослабевает при приближении к чистому BiFeO_3 .

Стрелками обозначены (см. рисунок 4.1) локации на представленных зависимостях, характеризующиеся небольшими аномалиями – изменением угла наклона возрастающих «ветвей» $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и развитием, как сказано выше, релаксационных процессов, обусловленных внешними механизмами, скорее всего, поляризацией Максвелла-Вагнера.

4.2 Диэлектрическая спектроскопия и электропроводность твёрдых растворов при высоких температурах: от 300 до 900 К

Вблизи крайнего компонента $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ в ТР с $x = 0.05$; 0.15; 0.20 на зависимостях $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ (рисунок 4.2) никаких аномалий не наблюдается: по мере повышения температуры $\varepsilon'/\varepsilon_0$ закономерно возрастает, слабо завися от частоты, f , переменного электрического поля в диапазоне температур $T = (300\dots 500)$ К. Дальнейшее обогащение ТР ферритом висмута приводит сначала к появлению некоего «горба» на зависимостях $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ в окрестности 600 К (см. ТР с $x=0.30$), далее, при приближении к центру ФД (при равном количестве крайних компонентов системы), – к расслоению ТР на две группы с релаксороподобным характером изменения диэлектрического отклика и разной скоростью смещения температуры максимума $\varepsilon'/\varepsilon_0$, T_m , в сторону более высоких температур по мере

увеличения f . Тем не менее, начиная с $x=0.60$, то есть переходя постепенно к ТР с преобладанием второго крайнего компонента – BiFeO_3 – «история повторяется». При $x=0.60$ мы видим формирование «горба» на рассматриваемых зависимостях; далее, при $x=0.70$ развивается релаксор-подобный процесс со сдвигом T_m в сторону более высоких температур при возрастании f . И, наконец, при $x=0.80$ он распадается на два процесса, охватывая диапазоны частот $f = (1136...10000)$ Гц (первый) и $f = (10625...1000000)$ Гц (второй) с разной скоростью смещения T_m в сторону более высоких температур при возрастании f . На причинах наблюдаемого мы достаточно подробно остановимся далее, описывая подобные явления в ТР с $x= 0.85; 0.90$ или 0.95 .

Результируя всё выше сказанное, на рисунке 4.3 представлены зависимости от концентрации BiFeO_3 (x) в системе $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$ глубины дисперсии, ε_d , диэлектрической проницаемости в области высоких (1) (при $T=500$ К) и низких (2) (при $T=200$ К) температур. Видно, что наиболее однородны ТР вблизи компоненты $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$. Постепенное его насыщение ферритом висмута приводит при $x=0.2$ к максимальной неоднородности ТР, которая при дальнейшем обогащении системы мультиферроиком и приближении к $x\sim 0.4 \dots 0.5$ уменьшается, продолжая снижаться в области низких температур (кривая 2). А в области высоких – при $x>0.5$ неоднородность ТР ведёт себя как в области, близкой к компоненту $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$. То есть, формируя максимум при $x\sim 0.70 \dots 0.80$ и далее спадая при приближении к чистому BiFeO_3 . Таким образом ТР максимально неоднородны, внешним проявлением чего является величина, ε_d на расстоянии $x=0.20$ от обоих крайних компонентов. При практически равных их количествах ($x\sim 0.50$), вероятно, за счёт упорядочения элементного состава, ТР – наиболее однородны (кривая 1). При низких температурах (кривая 2) эта картина несколько смазана, но идеология её всё-таки повторяет кривую 1 на рисунке 4.3.

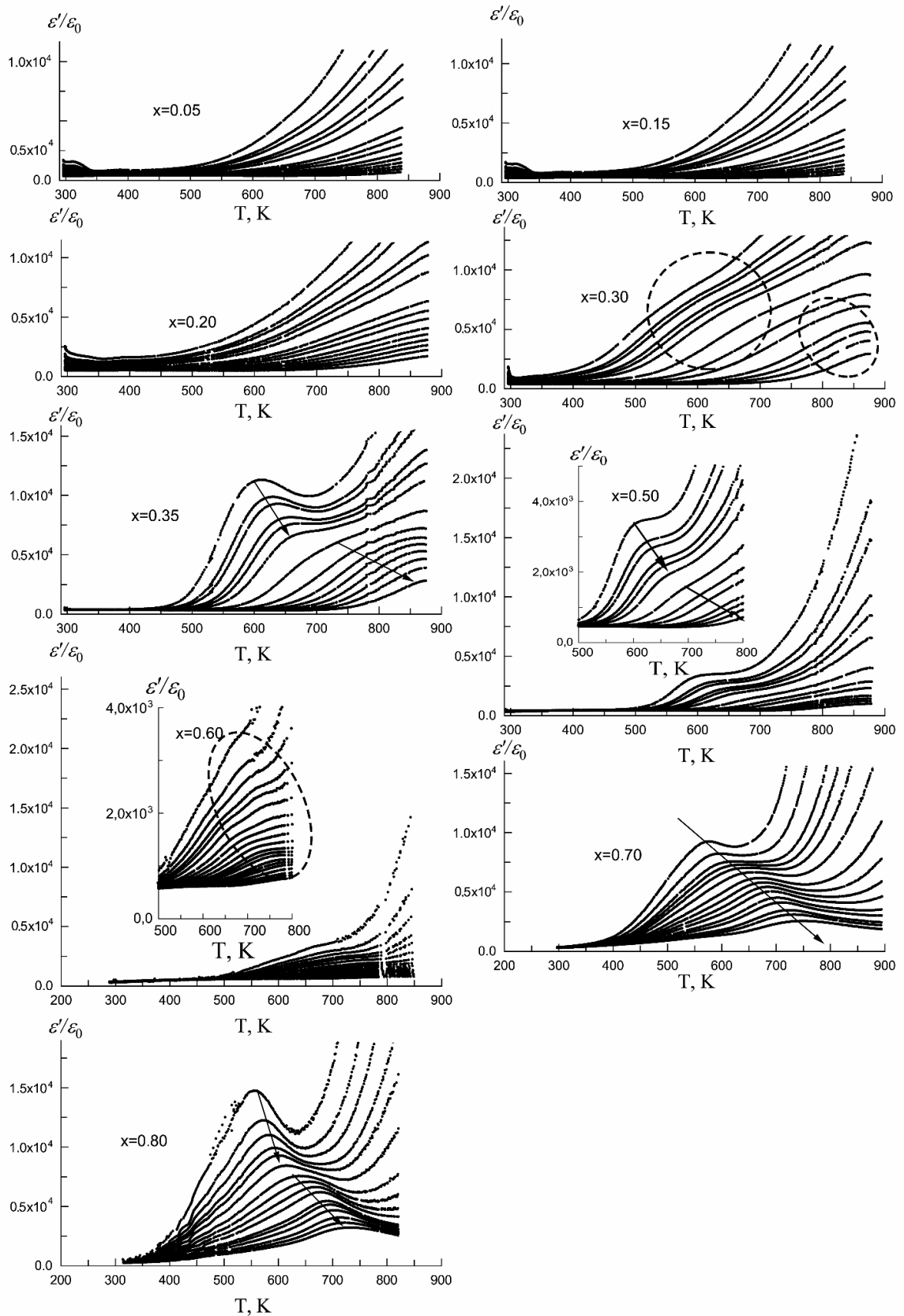


Рисунок 4.2 – Диэлектрические спектры исследуемых ТР
в интервале температур $T=300\dots900$ К

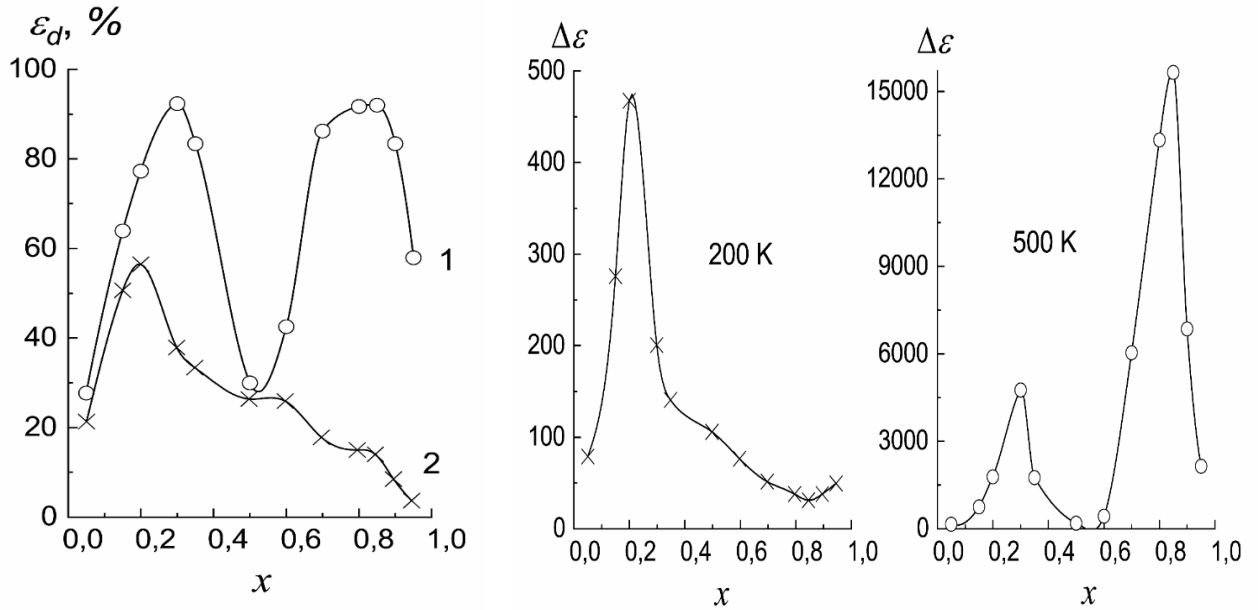


Рисунок 4.3 – Зависимости от концентрации BiFeO_3 (x) в системе $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{BiFeO}_3$ глубины дисперсии диэлектрической проницаемости, ϵ_d и $\Delta\epsilon$, в области высоких (1) и низких (2) температур (по данным рисунков 4.1 и 4.2)

Необходимо отметить, что существенных изменений при использовании величины $\Delta\epsilon$ не произошло.

4.3 Релаксационные процессы и электропроводность твёрдых растворов с $x = 0.85 \dots 0.95$ в области высоких температур: от 300 до 900 К

На построенных в [A10] диэлектрических спектрах ТР исследуемой системы с $x=0.85\dots0.95$ в интервале температур $T=300\dots900$ К (рисунок 4.4) общим для всех ТР является экстремальный характер изменений ϵ'/ϵ_0 . При повышении температуры с максимумами при температурах, T_m , положения и форма которых зависят от концентрации BiFeO_3 (x) в составе ТР и частоты переменного электрического поля (f). При этом при обогащении ТР ферритом висмута максимумы ϵ'/ϵ_0 размываются, понижаются и сдвигаются в сторону меньших температур, а при возрастании f - максимумы ϵ'/ϵ_0 , размываясь и понижаясь, сдвигаются в сторону более высоких температур. Характерным является и распад представленных серий зависимостей $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ в каждом из трёх

ТР на две группы (выделены на рис. штриховыми линиями - 1 гр., 2гр.) с разной скоростью смещения T_m (см. стрелки на рисунке 4.4). Приводим значения температур максимумов $\varepsilon'/\varepsilon_0$ на зависимостях $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ в первых и вторых группах ТР с $x=0.85\dots 0.95$ (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Значения частот (f), температур максимумов (T_m) $\varepsilon'/\varepsilon_0$ на зависимостях $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ в первых и вторых группах ТР с $x=0.85\dots 0.95$

Состав	Значения ($f_1; T_{m1}$), ($f_2; T_{m2}$)	1 группа		2 группа	
		f , Гц	T_m , К	f , Гц	T_m , К
$x=0.85$	($f_1; T_{m1}$)	1136	561	28265	623
	($f_2; T_{m2}$)	10625	598	1070024	722
$x=0.90$	($f_1; T_{m1}$)	1136	560	28265	621
	($f_2; T_{m2}$)	10625	597	1070024	721
$x=0.95$	($f_1; T_{m1}$)	1136	529	28265	594
	($f_2; T_{m2}$)	10625	577	1070024	693

О причинах развития, рассмотренных двух релаксационных процессов в каждом из исследуемых ТР, можно сказать следующее. Ранее (см. ниже) рентгенографическими исследованиями нами установлены структурные неустойчивости в интервале температур (400...580) К (см. рис. 4.15), которые, вероятно, оказывают отклик в диэлектрических спектрах.

Кроме того, ранее нами в [238] установлено формирование в BiFeO_3 двух сильно дисперсионных, релаксационных максимумов $\varepsilon'/\varepsilon_0$ в интервалах температур (350...500) К и (520...540) К. При этом более низкотемпературный характеризуется размытием, снижением и сдвигом в высокотемпературную область $\varepsilon'/\varepsilon_0$ при увеличении f , а второй с увеличением f смещается в область меньших температур.

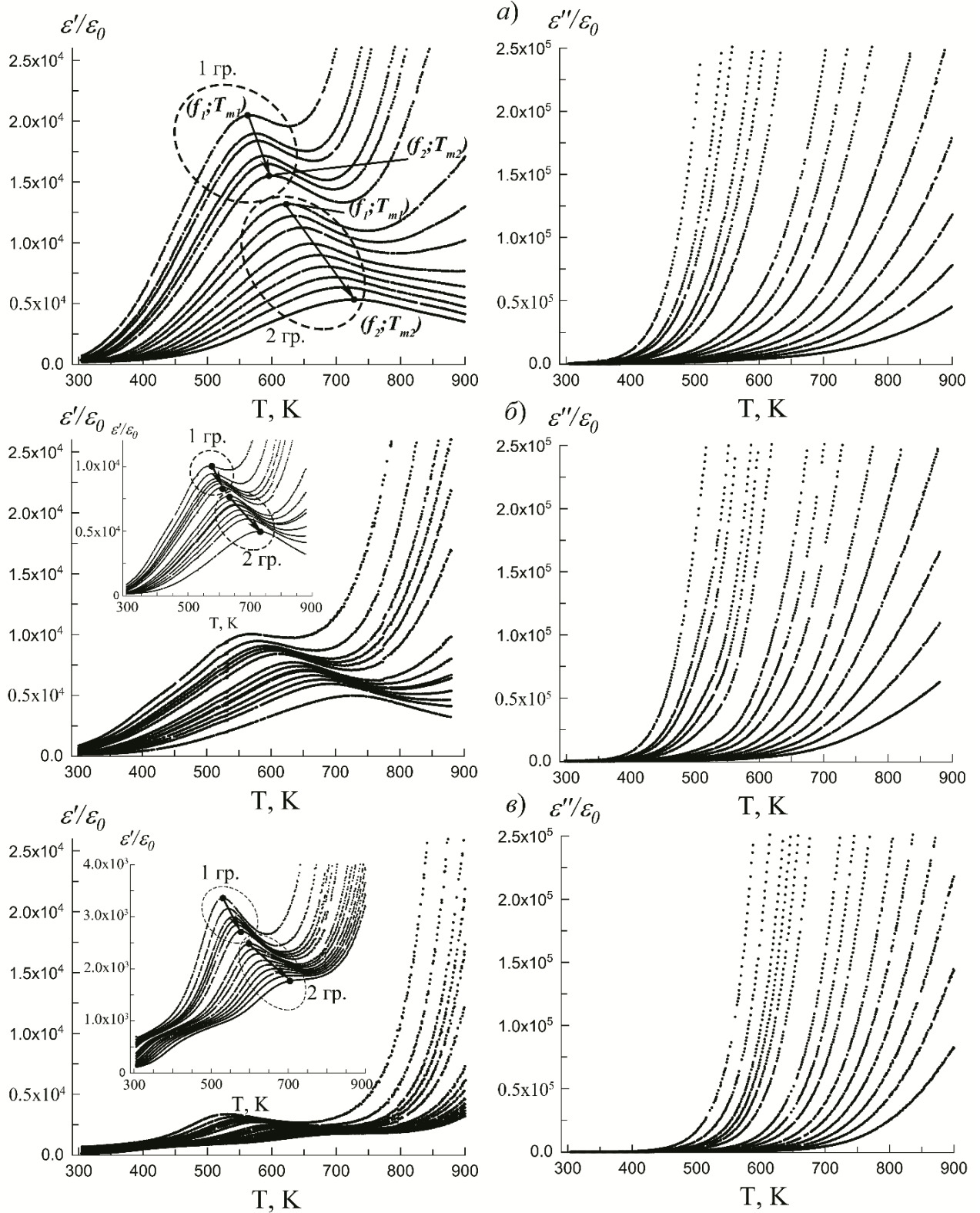


Рисунок 4.4 – Диэлектрические спектры ТР системы $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{BiFeO}_3$ с $x=0.85\dots 0.95$ в интервале температур (300...900) К и $f=(1\dots 1500)$ kHz (а- $x=0.85$, б- $x=0.90$, в- $x=0.95$)

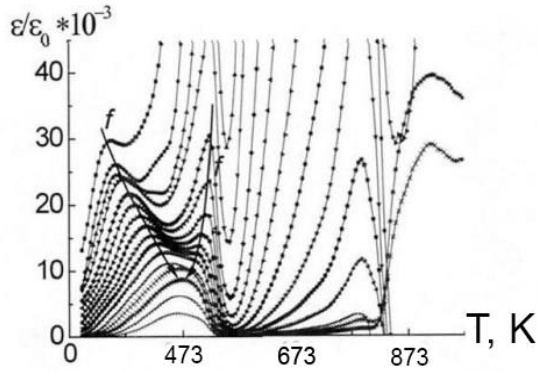


Рисунок 4.5 - Зависимости диэлектрической проницаемости от температуры и частоты переменного электрического поля BiFeO_3 (по данным [238])

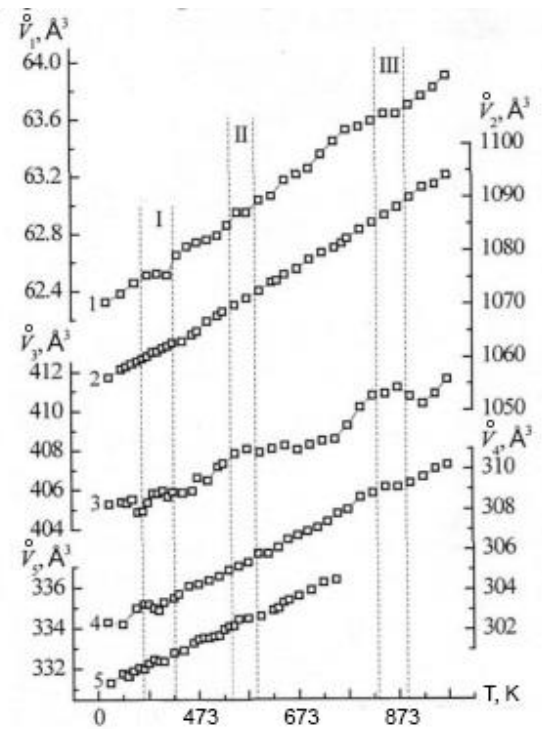


Рисунок 4.6 - Зависимости объёмов ячейки от температуры соединений: BiFeO_3 (1), $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (2), $\text{Bi}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$ (3), Fe_2O_3 (4), Bi_2O_3 (5) (по данным [238])

Таблица. 4.2 – Температуры аномалий объёма ячейки BiFeO_3 , примесных фаз, образующихся при его получении, и исходных оксидов (по данным [238])

Соединения	Температуры аномалий объёма ячейки, К					
BiFeO_3	383...413	553...573	648	698	773	848...873
Fe_2O_3	348...398	593...613				848...873
Bi_2O_3	343...403	473...503	543...598	698...746		
$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$	423...443					923...948
$\text{Bi}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$	353, 383...463	553...673				873...923

Было установлено, что на такое нестабильное поведение диэлектрической проницаемости ViFeO_3 оказывает влияние межслоевые, межфазные и внутрифазные перестройки в нём и его примесях (Vi_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{Vi}_{25}\text{FeO}_{40}$, $\text{Vi}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$), практически всегда сопровождающих образование ViFeO_3 , что приводит к накоплению свободных зарядов на поверхностях раздела таких фаз, и, как следствие, к диэлектрической дисперсии и потерям в переменных электрических полях, то есть Максвелл-Вагнеровской релаксации.

На рисунках 4.5 и 4.6 приведены зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ ViFeO_3 и объёмов ячейки его примесных фаз (Vi_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{Vi}_{25}\text{FeO}_{40}$, $\text{Vi}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$), а в таблице 4.2 - температурные интервалы аномалий объёма ячейки ViFeO_3 , примесных фаз, образующихся при его получении, и исходных оксидов, частично не вошедших в реакцию образования ViFeO_3 . Скорее всего, и эти бифуркации (неустойчивые состояния), свойственные ViFeO_3 и ТР с его участием, находят свой отклик в макросвойствах анализируемых композиций, это мы и наблюдаем на практике.

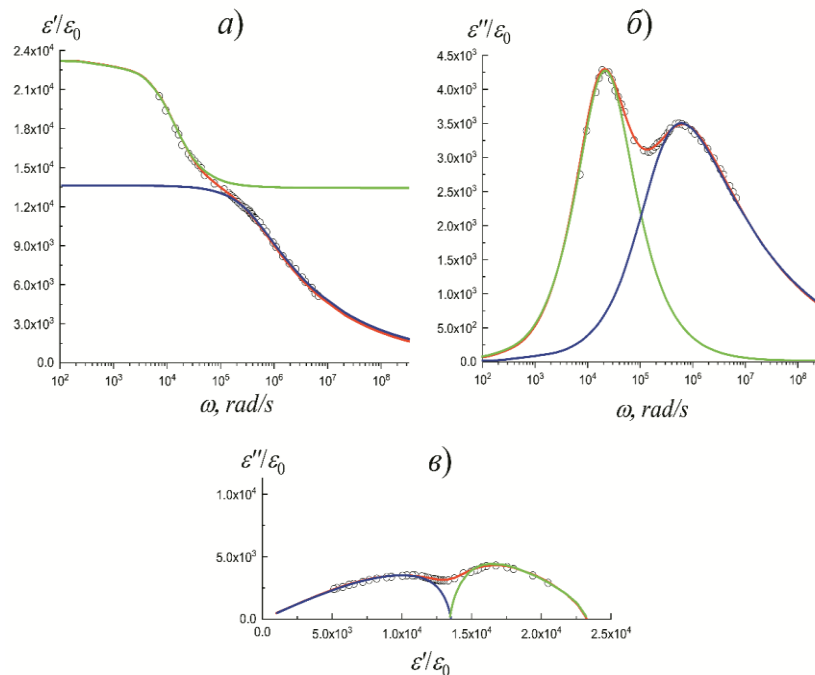


Рисунок 4.7 – Зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(\omega)$, $\epsilon''/\epsilon_0(\omega)$ и $\epsilon''(\epsilon')$ ТР с $x = 0.85$ при $T = 625$ К (точки – экспериментальные данные, зеленая линия – аппроксимационная кривая для первого процесса, синяя линия – аппроксимационная кривая для второго процесса, красная линия – результат сложения процессов).

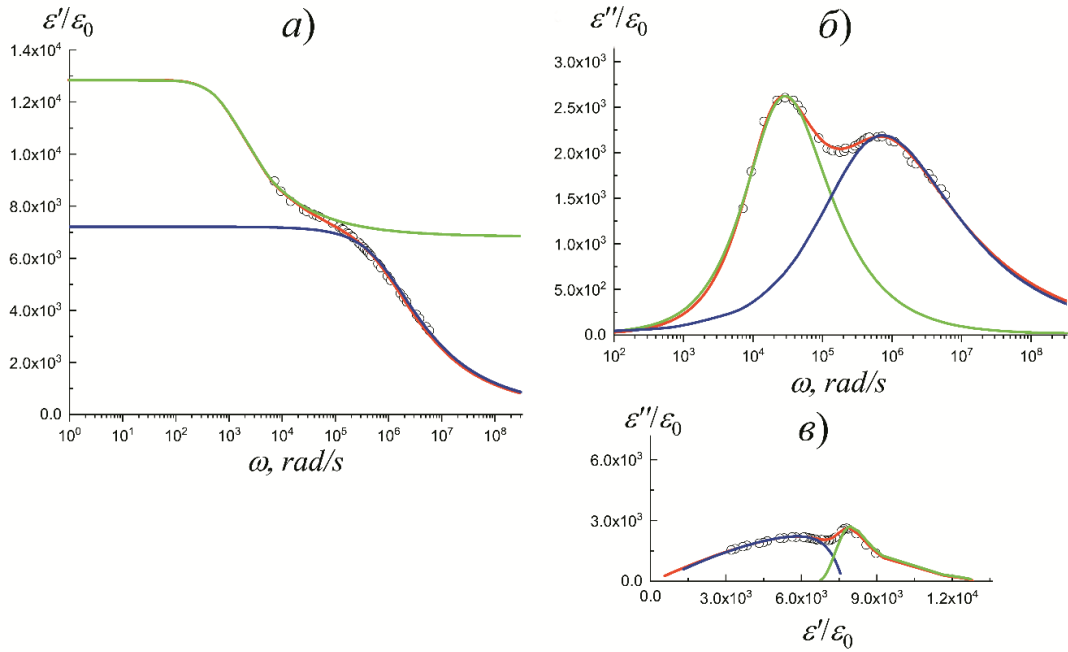


Рисунок 4.8 – Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(\omega)$, $\varepsilon''/\varepsilon_0(\omega)$ и $\varepsilon''(\varepsilon')$ ТР с $x = 0.90$ при $T = 625$ К (точки – экспериментальные данные, зелёная линия – аппроксимационная кривая для первого процесса, синяя линия – аппроксимационная кривая для второго процесса, красная линия – результат сложения процессов).

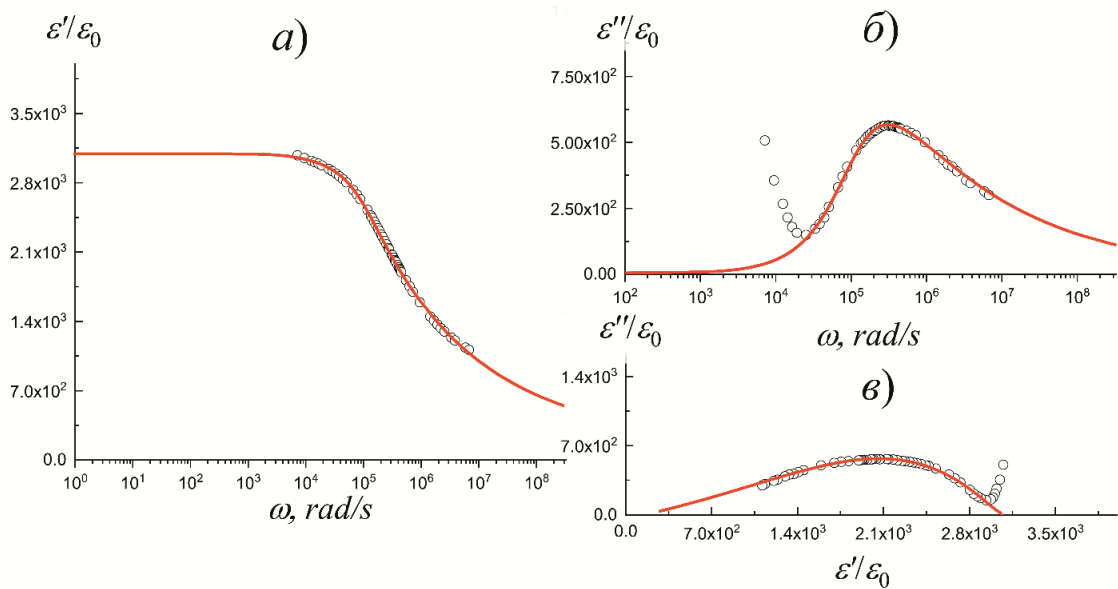


Рисунок 4.9 – Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(\omega)$, $\varepsilon''/\varepsilon_0(\omega)$ и $\varepsilon''(\varepsilon')$ ТР с $x = 0.95$ при $T = 570$ К (точки – экспериментальные данные, красная линия – аппроксимационная кривая).

Установлено, что в ТР состава с $x = 0.85$ и с $x = 0.90$ при 625 К в диэлектрический отклик дают вклад два релаксационных процесса недебаевского типа, каждый из которых хорошо описывается формулой Гавриляка-Негами (выражение (2)). В ТР с $x = 0.95$ при 570 К удалось идентифицировать отклик первого процесса, который хорошо описывается уравнением Диссадо - Хилла (выражение (4.3)). Также было обнаружено начало отклика второго процесса, основная часть которого находится вне исследовательского интервала частот, что делает невозможным определение параметров распределения для данного процесса. Времена релаксации и параметры распределения указаны в табл. 4, 5 [А10].

Таблица 4.3 – Параметры распределения времён релаксации
в ТР с $x = 0.85$ и с $x = 0.90$ при 625 К [А10]

Состав	Номер процесса	σ , См/м	ε_{cm}	ε_{∞}	α	β	τ , с
$x=0.85$	Значения для первого процесса	$1.457 \cdot 10^{-1}$	21953	13332	0.046	0.921	$5.565 \cdot 10^{-5}$
	Значения для второго процесса		13332	128	0.150	0.35	$2.997 \cdot 10^{-6}$
$x=0.90$	Значения для первого процесса	$2.134 \cdot 10^{-1}$	12916	7313	0.025	0.744	$5.351 \cdot 10^{-5}$
	Значения для второго процесса		7313	27	0.150	0.423	$2.292 \cdot 10^{-6}$

Таблица 4.4 – Параметры распределения времён релаксации
в ТР с $x = 0.95$ при 570 К

Состав	σ , См/М	ε_{cm}	ε_{∞}	m	n	τ , с
$x=0.95$	$1 \cdot 10^{-2}$	3176	161	0.404	0.749	$5.041 \cdot 10^{-6}$

При построении зависимостей $\ln(\tau)(1/T_m)$ твёрдых растворов с $x=0.85...0.95$ (рисунок 4.10) обнаружена хорошая согласованность теоретических и экспериментальных результатов, среди которых результаты измерений параметров E_a , τ_0 и T_f представлены в таблице 4.5.

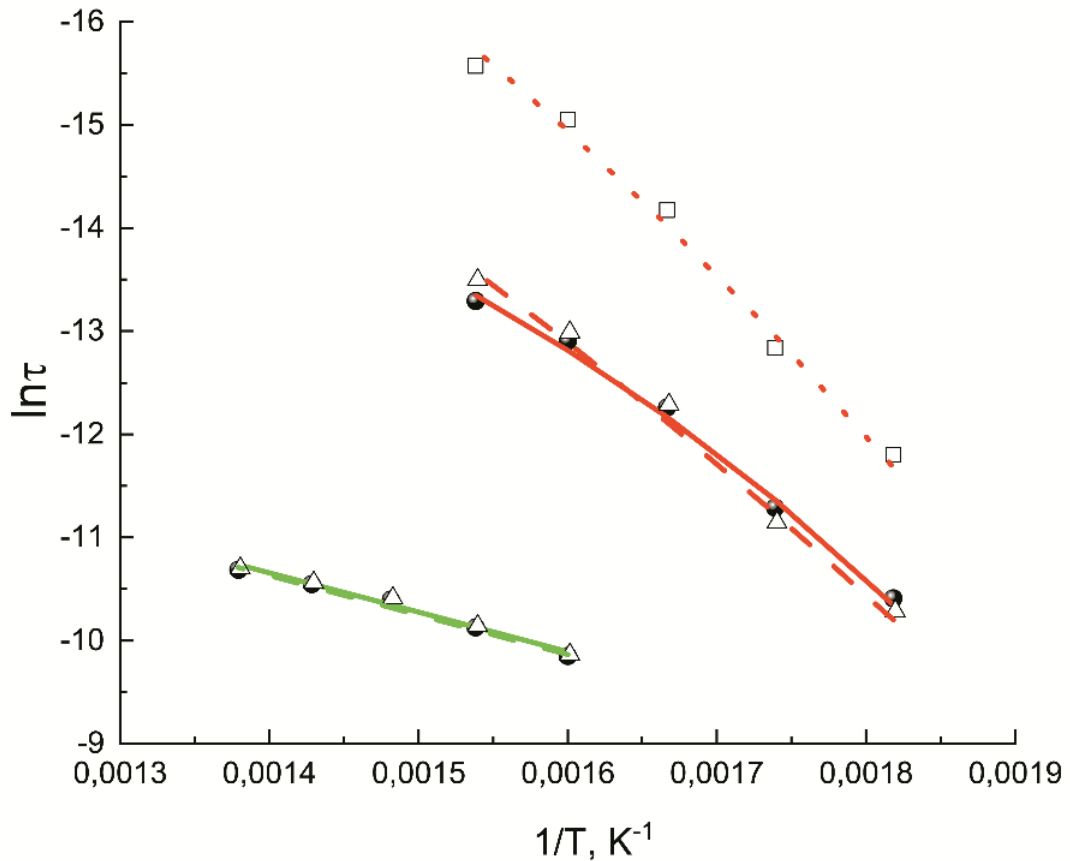


Рисунок 4.10 – Зависимости $\ln(\tau_0)(1/T_m)$ ТР с $x = 0.85$, $x = 0.90$, $x = 0.95$ (точки – экспериментальные данные (● - $x = 0.85$, Δ - $x = 0.90$, \square - $x = 0.95$), красная и зелёная линии – аппроксимационные прямые первого и второго релаксационных процессов, соответственно).

Таблица 4.5 – Параметры E_a и f_0 для ТР с $x = 0.85$, $x = 0.90$, $x = 0.95$

Состав	Номер процесса	E_a , eV	τ_0 , с	T_f , К
$x = 0.85$	Значения для первого процесса	0.13	$6.267 \cdot 10^{-9}$	366
	Значения для второго процесса	0.32	$1.147 \cdot 10^{-7}$	–
$x = 0.90$	Значения для первого процесса	0.38	$3.060 \cdot 10^{-11}$	234
	Значения для второго процесса	0.32	$1.149 \cdot 10^{-7}$	–
$x = 0.95$	Значение для первого процесса	0.33	$3.470 \cdot 10^{-12}$	286

Установлено, что в ТР с $x = 0.85$ энергии активации первого и второго процессов составляют 0.13 eV и 0.32 eV, соответственно [A10]. Энергию активации первого процесса в данном случае можно связать со скачкообразным перемещением носителей заряда, локализованных в виде поляронов [247], энергию активации второго процесса с релаксацией поверхностного заряда на границе раздела кластеров с различным химическим составом [248], которые были обнаружены в ранее указанных экспериментах. В ТР с $x = 0.90$ обнаружено также два процесса с близкими значениями энергии активации 0.38 eV и 0.32 eV, соответственно [A10]. Возрастание энергии активации первого процесса, вероятно, связано с изменением механизма проводимости, который обусловлен

первой ионизацией кислородных вакансий, которая приведёт к образованию проводящих электронов [249]. В ТР с $x = 0.95$ удалось оценить энергию активации первого процесса, механизм которого похож на механизм первого процесса в ТР с $x = 0.90$.

Необходимо отметить, что была предпринята попытка поляризовать образцы исследуемых ТР, однако, поляризованного состояния получить не удалось вследствие большой сквозной электропроводности и относительно низкого напряжения пробы.

4.4 Мёссбауэровские эффекты, магнитные фазовые переходы и магнитоёмкость

На рисунке 4.11 приведены мёссбауэровские спектры образцов ТР исследуемого разреза системы, измеренные при комнатной температуре.

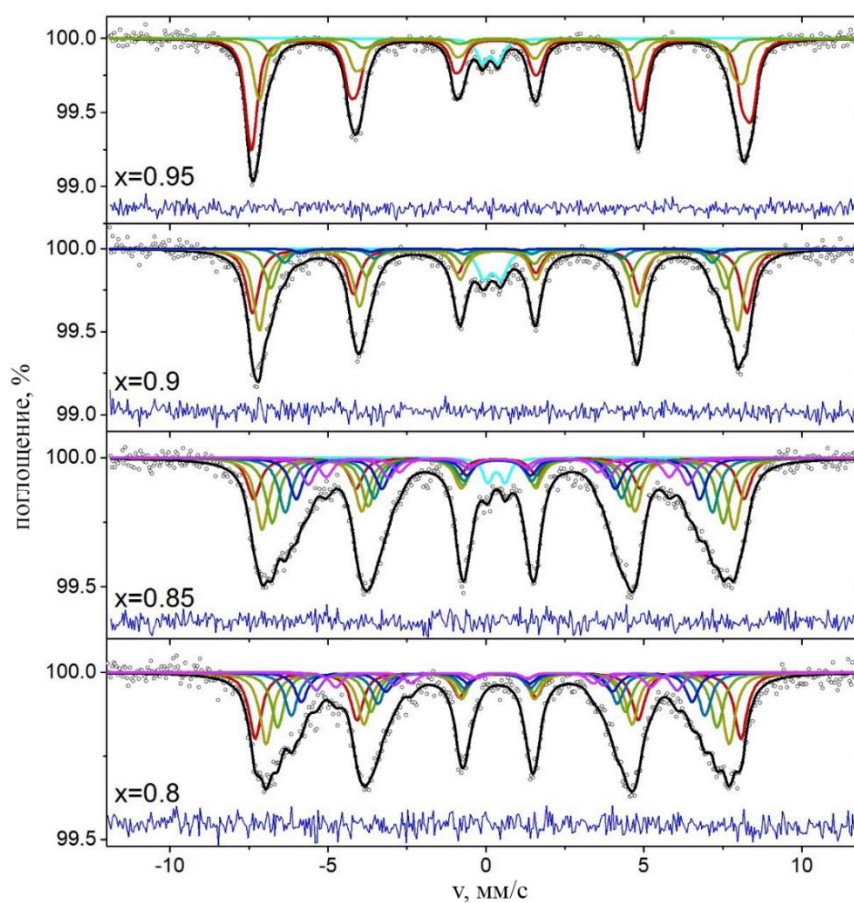


Рисунок 4.11 – Мёссбауэровские спектры образцов ТР с $x=0.95$; 0.9 ; 0.85 ; 0.80 , измеренные при комнатной температуре.

В образце ТР с $x=0.95$ примерно 5% ионов железа замещены ионами ниобия. В этом случае у ионов железа возникает несколько локальных конфигураций с различным числом ионов ниобия в ближайшем окружении. Расчёты с помощью биномиального распределения показали, что в случае случайного распределения катионов *B*-подрешётки в образце реализуются 4 локальных конфигурации иона железа. Первая конфигурация соответствует случаю, при котором в окружении ионов железа ниобий отсутствует. Во второй конфигурации у ионов железа имеется один ион ниобия в локальном окружении. В третьей – 2 иона ниобия и 3 в четвёртой конфигурации. Вероятности возникновения таких конфигураций равны 73.5 %, 23.2 %, 3.1 % и 0.2 % , соответственно. В связи с этим в качестве нулевой модели для расшифровки спектра использовались 4 ASM компоненты. При этом, значения изомерных сдвигов (δ), ε_{lat} , ε_{magn} , m , H_{an} ширин и соотношений интенсивности линий варьировались одновременно. При этом значение H_{is} варьировалось отдельно для каждой компоненты. В процессе расшифровки спектра, компоненты со значениями площадей (A), меньших 1 %, отбрасывались.

В результате расшифровки спектр разложен на 3 ASM компоненты и парамагнитный дублет. Значения изомерного сдвига дублета $\delta=0.15 \pm 0.01$ мм/с и квадрупольного расщепления $\Delta = 0.48 \pm 0.01$ мм/с. Данный дублет, вероятно, соответствует примесной фазе $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Значение ASM компонент составило $\delta = 0.39 \pm 0.01$ мм/с [251], что соответствует ионам Fe^{3+} в кислородном октаэдре. Значение решёточного вклада в квадрупольное смещение $\varepsilon_{lat} \approx 0.21 \pm 0.01$ мм/с, что довольно близко к значению ε_{lat} , полученного в работе [252] для BiFeO_3 . Значение вклада $\varepsilon_{magn} \approx 0$; значение изотропного вклада H_{is} компонент ASM составило $H_{is1}=485 \pm 1$ кЭ, $H_{is2}=470 \pm 1$ кЭ, $H_{is3}=445 \pm 1$ кЭ. Значение анизотропного вклада $H_{an}=5 \pm 1$ мм/с. Параметр ангармонизма m для данного образца составляет $m = 0.44$, что больше значения $m = 0.26$, полученного в работе [252] для BiFeO_3 . Кроме того, значение m , полученное для образца ТР с $x=0.95$ больше, чем значение, полученное для $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$, которое составляет по работе [252] $m = 0.26$. При этом расшифровка спектров образцов ТР с $x = 0.90$ и ТР с

$x = 0.85$ с помощью модели ASM показало, что параметр $m = 1$. То есть в исследуемой системе подавление пространственной спин-модулированной структуры происходит в диапазоне между $x = 0.90$ и $x = 0.95$. В случае ТР на основе феррита висмута, где замещаются либо катионы A -подрешётки, либо катионы B -подрешётки, а именно, на основе $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ или $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, разрушение пространственной спин-модулированной структуры происходит [253, 254] при $x \approx 0.20$. В рассматриваемой системе разрушение спиновой циклоиды происходит при более низких концентрациях замещающих катионов. Это, вероятно, связано с более быстрым ростом постоянной одноосной магнитной анизотропии вследствие одновременного замещения катионов в обеих подрешётках гетеровалентными катионами. Значения площадей ASM компонент составляют $A_1=56\pm 1\%$, $A_2=30\pm 1\%$ и $A_3=9\pm 1\%$. Полученные значения площадей значительно отличаются от значений вероятностей формирования локальных состояний ионов железа, полученных из расчёта. Отклонение значений площадей от расчётных, вероятно, обусловлено локальным композиционным упорядочением катионов B -подрешётки.

Мёссбауэровские спектры образцов ТР с $x=0.90$, $x=0.85$ и $x=0.8$ (рисунок 4.11, с) также были расшифрованы в предположении наличия нескольких локальных конфигураций ионов Fe^{3+} . Спектры разложены на пять и семь секстетов и один парамагнитный дублет. Параметры данных компонент спектра приведены в таблице 4.6. Дублет D1, вероятно, соответствует примесной фазе $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Значения изомерного сдвига секстетов типично для ионов Fe^{3+} в кислородном октаэдрическом окружении. Количество секстетов обусловлено числом возможных локальных состояний ионов Fe^{3+} в B -подрешётке исследуемого образца. В зависимости от числа ионов Nb^{5+} в ближайшем окружении ионов железа, возможно возникновение до семи локальных состояний. Величина сверхтонкого поля определяется количеством связей $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$, поэтому каждое локальное состояние обладает отдельным секстетом со своим значением магнитного сверхтонкого поля H . Наибольшее значение H наблюдается для локальной конфигурации Fe^{3+} , в окружении которого ионы Nb^{5+}

отсутствуют. Наличие ионов Nb^{5+} в локальном окружении Fe^{3+} приводит к понижению значений H . Таким образом, секстеты S2 - S7 соответствуют ионам Fe^{3+} в локальных конфигурациях с одним, двумя, тремя и так далее ионами Nb^{5+} . Значения площадей секстетов примерно пропорционально концентрациям ионов Fe^{3+} в соответствующих локальных конфигурациях. При этом значения площадей секстетов отличаются от значений вероятностей локальных конфигураций, рассчитанных с помощью биномиального распределения. Данное отличие указывает на отсутствие случайного распределения катионов B -подрешётки, то есть, в исследуемых образцах формируются наноразмерные области с неоднородной концентрацией ионов Fe^{3+} и Nb^{5+} . Секстеты S1 - S4 соответствуют областям с высокой концентрацией ионов Fe^{3+} , а секстеты S3 - S7 – с низкой.

При температуре 720 К мёссбауэровские спектры образцов с $x = 0.95, 0.9, 0.85$ и 0.8 представляют собой линии квадрупольного расщепления (рисунок 4.12) и описываются одним парамагнитным дублетом D. Параметры данного дублета (см. таблица 4.7) близки к параметрам, наблюдаемым в работе [255] для ViFeO_3 в парамагнитной фазе. При этом с ростом концентрации компонента $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ значение квадрупольного расщепления убывает, что указывает на повышение локальной симметрии ионов Fe^{3+} , связанных с уменьшением решёточного вклада в градиент электрического поля.

Мёссбауэровский спектр образца твёрдого раствора с $x = 0.6$ представляет собой (см. рисунок 4.13) линии парамагнитного расщепления и уширенные линии зеемановского расщепления. Спектр был расшифрован суперпозицией парамагнитного дублета D и функции распределения сверхтонких полей $P(H)$. Параметры данных компонент приведены в таблице 4.7. Значения изомерных сдвигов компонент, как дублета, так и $P(H)$, соответствует (см. таблицу 4.7) параметрам ионов Fe^{3+} в октаэдрическом окружении. Функция $P(H)$ существует в широком значении H от 50 до 530 кЭ, что, вероятно, обусловлено наличием неоднородности распределения катионов в B -подрешётке. При $T = 473$ К мёссбауэровский спектр образца с $x = 0.6$ представляет собой (см. таблицу 4.6) линии квадрупольного расщепления и описывается одним парамагнитным

дублетом (см. таблицу 4.6). При этом значение квадрупольного расщепления больше, чем у образцов с $x = 0.95, 0.9, 0.85$ и 0.80 . Увеличение значения квадрупольного расщепления обусловлено понижением симметрии локального окружения ионов Fe^{3+} при катионных замещениях в B -подрешётке.

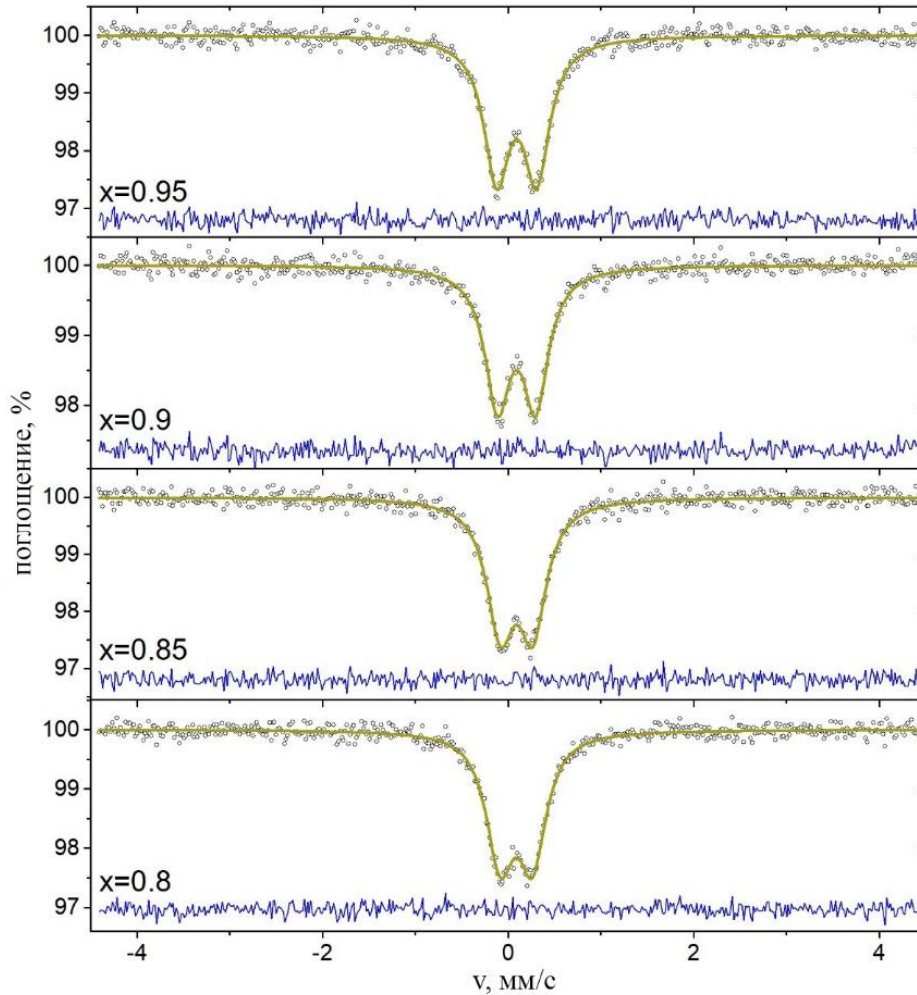


Рисунок 4.12 – Мёссбауэровские спектры образцов твёрдых растворов ТР с $x=0.95; 0.9; 0.85; 0.80$, измеренные при 720 К.

При $T = 473$ К мёссбауэровский спектр образца с $x=0.6$ представляет собой линии квадрупольного расщепления и описывается (см. таблица 4.6) одним парамагнитным дублетом. При этом значение квадрупольного расщепления больше, чем у образцов с $x=0.95, 0.9, 0.85$ и 0.80 . Увеличение значения квадрупольного расщепления обусловлено понижением симметрии локального окружения ионов Fe^{3+} при катионных замещениях в B -подрешётке.

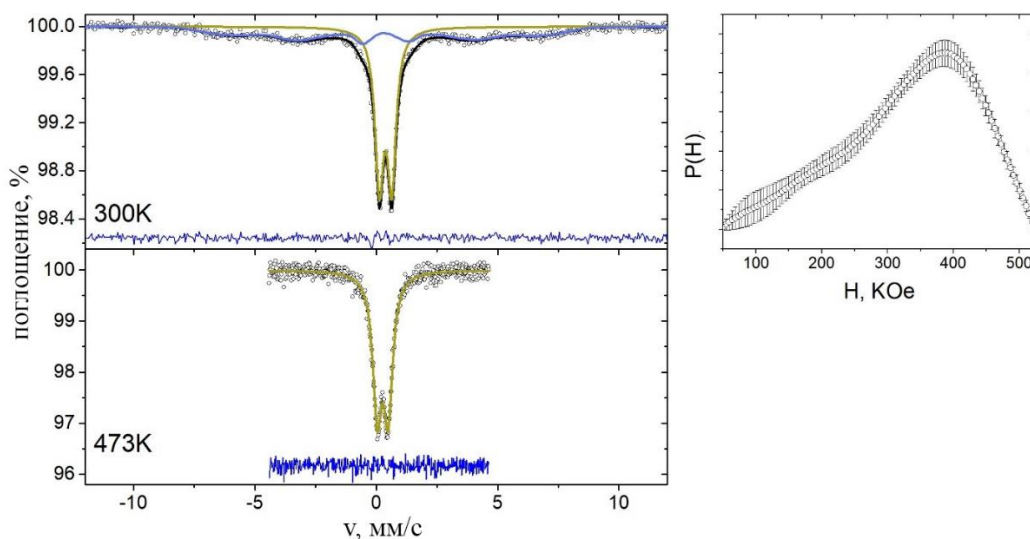


Рисунок 4.13 – Мёссбауэровские спектры образца твёрдого раствора с $x = 0.6$, измеренные при температурах 300 К и 473 К.

Мёссбауэровские спектры образцов ТР с $x = 0.4, 0.2$ и 0.1 измеренные при комнатной температуре (рисунок 4.14) представляют собой линии квадрупольного расщепления, и спектры обладают ассиметричной структурой. Они разлаются на два парамагнитных дублета с параметрами, приведёнными в таблице 4.7. Дублет D1 обладает значением изомерного сдвига типичным для Fe^{3+} в октаэдрическом окружении. Дублет D2 обладает [256, 257] меньшим значением изомерного сдвига, характерным для Fe^{3+} с координационным числом 5. Наличие такого дублета указывает на кислородный дефицит в образцах ТР с $x = 0.4, 0.2$ и 0.1 .

Для определения температуры магнитного фазового перехода T_M в ТР с $x = 0.95; 0.9; 0.85$ использовалась методика температурного сканирования. При магнитном фазовом переходе парамагнитные линии мёссбауэровского спектра трансформируются в зеемановский секстет, что сопровождается уменьшением интенсивности парамагнитных линий. Для измерения интенсивности достаточно измерять разность в количестве импульсов в области резонанса (0 - 1.2 мм/с) и на крыле спектра (12 мм/с), для чего используется трапециевидный сигнал скорости доплеровского модулятора спектрометра MS1104Em. Измеряя

интенсивность парамагнитных линий I_m при последовательном понижении температуры, по спаду на зависимости $I_m(T)$ можно определить значение T_N . Такой подход был успешно использован в работе [258] для определения T_N в железосодержащих оксидах со структурой типа перовскита.

На температурных зависимостях $I_m(T)$ для образцов исследуемого ТР (см. рисунок 4.15) определилось, что в случае образцов с $x = 0.95, 0.9, 0.85, 0.8$ и 0.6 спад значений зависимостей $I_m(T)$ начинается при $T_M^{start} = 640$ К, 615 К, 580 К, 580 К и 440 К, соответственно. Завершается уменьшение значений $I_m(T)$ при $T_M^{fin} = 600$ К, 540 К, 400 К, 400 К и 160 К. Начала спада зависимостей связаны с началами магнитных фазовых переходов, а завершение спада – с их окончанием. Таким образом, в образцах наблюдаются размытые магнитные фазовые переходы. С ростом концентрации $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ширина области магнитного фазового перехода увеличивается с 40 К для образца с $x = 0.95$ до 280 К для образца с $x = 0.60$. Но при $x < 0.60$ размытие фазового перехода резко уменьшается. И это, скорее всего, является следствием возрастающей локальной неоднородности элементного состава ТР при обогащении ViFeO_3 сложным компонентом $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$.

В случае образца с $x=0.4$, спад зависимости $I_m(T)$ происходит в окрестности $T_M^{start} = 640$ К. При этом, значение $I_m(T)$ остаётся сравнительно высоким при 15 К, то есть, в этом образце магнитное упорядочение возникает при температурах, близких к абсолютному нулю. Похожее поведение демонстрируют и зависимости $I_m(T)$, измеренные для образцов с $x = 0.1$ и 0.2 , однако эти образцы в окрестности 200 К $I_m(T)$ испытывает небольшой спад, который, вероятно, обусловлен возникновением магнитного состояния у небольшой части ионов, расположенных в областях с более высокой концентрацией ионов Fe^{3+} . Похожие аномалии на зависимостях $I_m(T)$ наблюдаются и для образцов с $x=0.85, 0.80$ и 0.60 , возникновение которых также связано с неоднородностью распределения катионов B -подрешётки. Зависимости $I_m(T)$, полученные для образцов ТР, позволили получить усреднённое значение температур магнитных фазовых переходов T_M .

В качестве значения T_M принято значение температуры, соответствующей половине спада зависимостей $I_m(T)$. На концентрационных зависимостях $T_M(x)$ для ТР $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3-x\text{BiFeO}_3$ (см. рисунок 4.16) в диапазоне концентраций x от 0.6 до 0.95 наблюдается линейное убывание значений T_M с ростом концентрации $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$. Понижение значений T_M связано с уменьшением концентраций цепочек $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$, через которые осуществляется косвенное магнитное обменное взаимодействие, формирующее антиферромагнитное упорядочение. Образцы с $x \leq 0.4$ обладают равными значениями $T_M \approx 20$ К. Вероятно, в системе $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$ при $x = 0.4$ происходит смена типа магнитного упорядочения с антиферромагнитного на спин-стекольное. Следует отметить, что образцы с $x = 0.85$ и 0.8 обладают примерно равными значениями $T_M \approx 500$ К, хотя более низкая концентрация ионов Fe^{3+} в образце с $x=0.8$ должна приводить понижению T_M . Равенство значений T_M в данном случае связана с локальным распределением катионов в В-подрешётке. В частности, при комнатной температуре мёссбауэровские спектры этих образцов обладают секстетами S1, соответствующими локальной конфигурации ионов Fe^{3+} , в ближайшем окружении которых отсутствуют ионы Nb^{5+} . При этом значение площади секстеты S1 для образца с $x = 0.8$ примерно в два раза больше, чем для образца с $x = 0.85$. То есть, концентрация ионов Fe^{3+} , в окружении которых отсутствуют ионы Nb^{5+} , выше в образце с $x = 0.8$. Это приводит к повышению числа цепочек обмена $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$, что приводит к сохранению значения T_M при понижении концентрации ионов Fe^{3+} в образце. Исследовали ёмкость ТР системы $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{BiFeO}_3$ с $x = 0.85 \dots 0.95$ в магнитном поле 0.85 Тл при температурах 77 К и 300 К и установили, что в них изменение ёмкости под действием магнитного поля проявляется в рамках погрешности при этих температурах, исключением является лишь ТР состава $0.10(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3- 0.90 \text{BiFeO}_3$ при 77 К, когда при частоте 1 кГц магнитодиэлектрический коэффициент составил 0.124 %, который может быть обусловлен комбинацией магниторезистивности и поляризации Максвелла - Вагнера.

Таблица 4.6 – Параметры мессбауэровских спектров образцов, исследуемых ГР.

Значение x	T, K	Компонент спектра	$\delta \pm 0.02, mm/s$	$\Delta/\epsilon \pm 0.02, mm/s$	$H \pm 1, kOe$	$\Gamma \pm 0.02, mm/s$	$A \pm 1, \%$
0.95	720	D	0.09	0.42		0.33	100
0.9	300	S1	0.39	0.05	485	0.47	30
		S2	0.39	0.01	469	0.47	37
		S3	0.39	0.00	446	0.47	18
		S4	0.39	0.01	420	0.47	7
		S5	0.39	0.26	403	0.47	2
		D1	0.20	0.54	-	-	6
	720	D	0.09	0.41	-	0.33	100
0.85	300	S1	0.39	0.01	481	0.51	13
		S2	0.39	-0.01	463	0.51	22
		S3	0.39	-0.01	443	0.51	20
		S4	0.39	0.01	419	0.51	16
		S5	0.39	-0.01	396	0.51	13
		S6	0.39	-0.01	373	0.51	8
		S7	0.39	-0.01	337	0.51	6
	D1	0.33	0.55	-	0.37	2	
720	D	0.09	0.34	-	0.36	100	
0.8	300	S1	0.38	0.01	475	0.48	22
		S2	0.38	-0.01	454	0.48	24
		S3	0.38	-0.01	431	0.48	18
		S4	0.38	0.01	405	0.48	15
		S5	0.38	-0.01	384	0.48	10
		S6	0.38	-0.01	354	0.48	6
	S7	0.38	-0.14	309	0.48	5	
720	D	0.09	0.34		0.36	100	
0.6	300	D	0.38	0.50		0.42	55
		$P(H)$	0.38	0	389*	0.60	45
	473	D	0.26	0.46		0.44	100
См. окончание таблицы							

Окончание таблицы 4.6							
0.4	300	D1	0.40	0.44		0.38	61
		D2	0.34	0.58		0.60	39
0.2	300	D1	0.40	0.36		0.295	63
		D2	0.37	0.52		0.474	37
0.1	300	D1	0.39	0.42		0.38	80
		D2	0.33	0.78		0.55	20

Примечания: δ – изомерный сдвиг, ε - квадрупольное смещение, Δ - квадрупольное расщепление для парамагнитной составляющей, H - сверхтонкое магнитное поле на ядре ^{57}Fe , Γ - ширина линии, A – компонента области, $P(H)$ – функция распределения сверхтонкого магнитного поля.

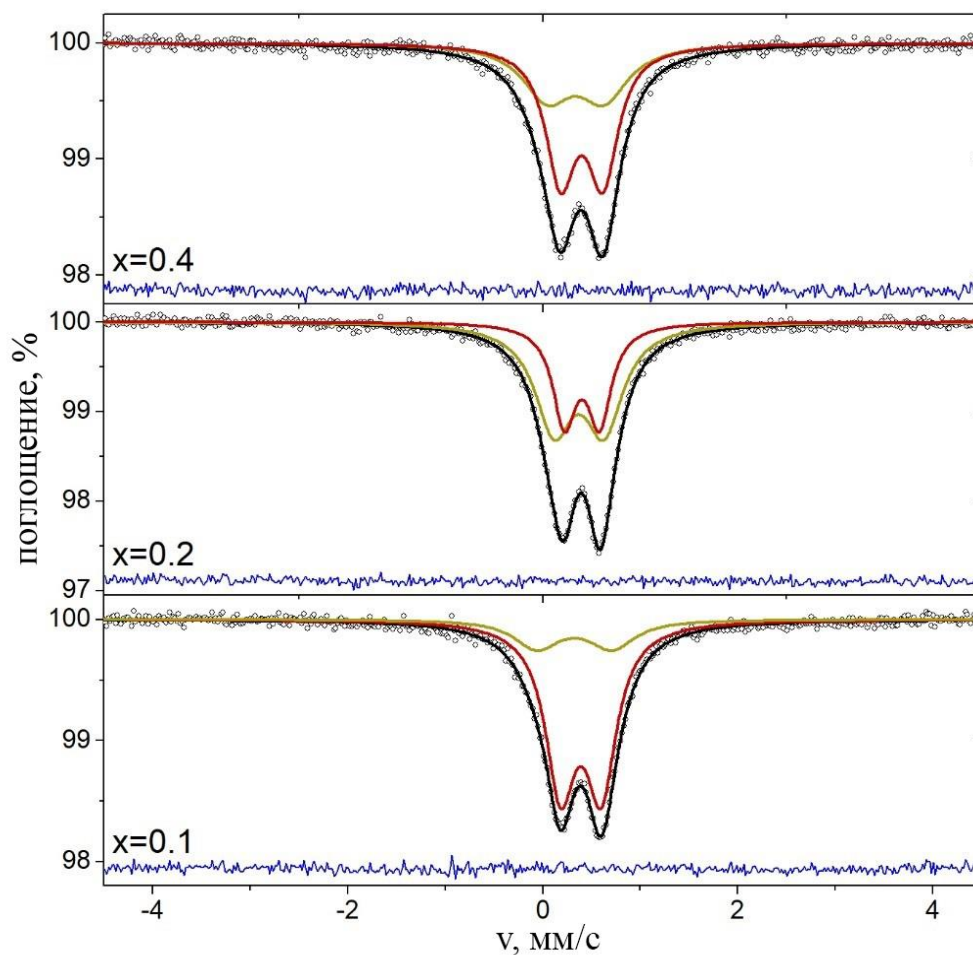


Рисунок 4.14 – Мёссбауэровские спектры образцов ТР с $x = 0.40; 0.20; 0.10$, измеренные при комнатной температуре.

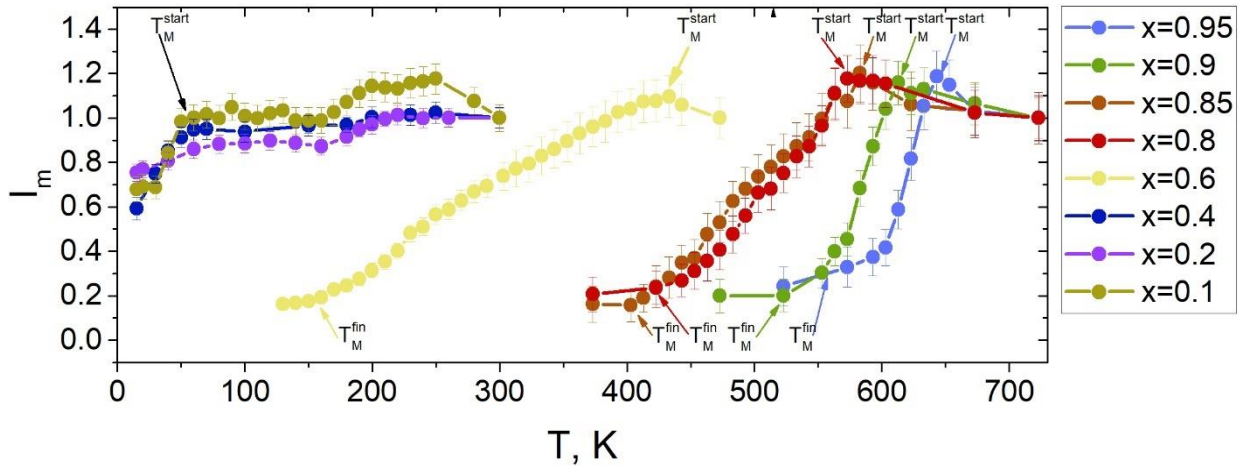


Рисунок 4.15 – Температурные зависимости интенсивностей парамагнитных линий спектров образцов ТР, приведённых к их значениям при 720 К, 470 К и 300 К.

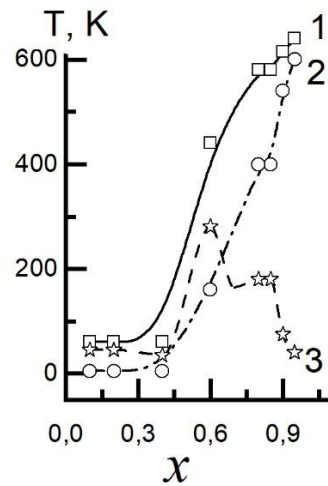


Рисунок 4.16 – Концентрационные зависимости температур начала, T_M^{start} (1) и окончания, T_M^{fin} (2), ширины размытия, ΔT_M , (3) магнитных фазовых переходов твёрдых растворов исследуемой системы.

Таким образом, анализ дисперсионных картин исследуемых ТР в широком диапазоне $T = (10 \dots 900)$ К позволил установить корреляцию между дисперсией диэлектрических спектров и однородностью элементного состава твёрдых растворов системы $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{VBiFeO}_3$: по оси концентраций на «расстоянии» $x = 0.20$ от обоих крайних компонентов, а дисперсия и неоднородность элементного состава принимают максимальные значения, а при близких $x \leq 0.05$ и практически равных их количествах $x \sim 0.50$, за счёт

упорядочения элементного состава твёрдых растворов дисперсия значительно снижается. Эти результаты легли в основу *второго* научного положения, выносимого на защиту:

2. Установлена корреляция между дисперсией диэлектрических спектров и однородностью элементного состава твёрдых растворов системы $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{BiFeO}_3$: на «расстоянии» $x=0.20$ от обоих крайних компонентов дисперсия и неоднородность элементного состава принимают максимальные значения, а при близких ($x \leq 0.05$) и практически равных их количествах ($x \sim 0.50$), за счёт упорядочения элементного состава твёрдых растворов дисперсия значительно снижается.

Далее нами в работе [A10] было обнаружено, что в твёрдых растворах системы $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{BiFeO}_3$ с $x = 0.85 \dots 0.95$ в интервале $T = (560 \dots 720)$ К формируются два релаксационных процесса недебаевского типа с энергиями активации: при $x = 0.85$ $E_a = 0.13$ эВ и 0.32 эВ, $x = 0.90$ $E_a = 0.38$ эВ и 0.32 эВ, $x = 0.95$ $E_a = 0.33$ эВ. Этот результат лёг в основу *третьего* научного положения, выносимого на защиту:

3. В твёрдых растворах системы $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$ с $x = 0.85 \dots 0.95$ в интервале температур от 560 К до 720 К формируются два релаксационных процесса недебаевского типа: при $x = 0.85$ с энергией активации $E_{a1} = 0.13$ эВ, $E_{a2} = 0.32$ эВ, при $x = 0.90$ $E_{a1} = 0.38$ эВ, $E_{a2} = 0.32$ эВ.

5. Доменные структуры, процессы переключения и сегнетоэлектрические свойства твёрдых растворов системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$

Фазовый переход первого рода системы в новое стабильное состояние протекает через метастабильное состояние, и система представляет собой гетерогенную среду, в которой могут сосуществовать две или три фазы. Сегнетоэлектрические фазы могут разбиваться на домены в соответствии с условиями эффективной релаксации внутренних механических напряжений [259] в гетерофазной среде. Упругие взаимодействия между различными фазами и между доменами внутри отдельной СЭ фазы играют [259] важную роль в формировании доменной структуры с различными плоскими, клиновидными, зигзагообразными и другими видами их границ раздела. Домены, которые наблюдаются вблизи этих границ раздела, в основном, отличаются от 180° -ных и способствуют минимизации упругого вклада в свободную энергию образца.

Снижение энергии поля внутренних механических напряжений, связанного с сосуществованием фаз, приводит к определённой ориентации пластинчатого зародыша новой фазы или межфазной границы и к формированию равновесной доменной структуры.

5.1 Гетерофазные и не 180° -ные доменные структуры керамики бесвинцовых сегнетоэлектрических твёрдых растворов

Теоретические исследования [260] показывают, что именно пластинчатая форма ядра новой фазы в любом твёрдом веществе обеспечивает максимальную локализацию упругого поля при его структурном фазовом переходе. Согласно идее, развитой в работе [261], новая полидоменная фаза сохраняет свой контакт с исходной фазой, и, следовательно, межфазная граница в среднем должна быть механически ненапряжённой. Форма межфазной границы аппроксимируется поверхностью второй степени. Эта поверхность описывается в прямоугольной системе координат $(X_1 X_2 X_3)$ следующим образом:

$$\sum_{i,j=1}^3 D_{ij} x_i x_j = 0. \quad (5.1)$$

Эта граница, являющаяся одной из границ раздела, изучаемых в твёрдых телах, ориентирована параллельно плоскости с нулевым искажением (ПНИ). Характеристики плоской межфазной границы часто описывается с помощью инвариантов [5]:

$$I = D_{11} + D_{22} + D_{33}; D = \det \|D_{ij}\|;$$

$$J = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} D_{22} & D_{23} \\ D_{32} & D_{33} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} D_{33} & D_{31} \\ D_{13} & D_{11} \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

$$\text{где } D_{ij} = \sum_{k=1}^3 (N_{ik}N_{jk} - M_{ik}M_{jk}),$$

где величины N_{ik} и M_{ik} являются элементами матриц дисторсий сосуществующих фаз или полидоменных областей.

Условие

$$DI = 0 \text{ и } J < 0 \quad (5.3)$$

соответствует полному снятию механических напряжений [262] и формированию ПНИ вдоль межфазной границы.

При описании сосуществующих М- и Т-фаз в исследованных нами составах исследуемой системы предполагается, что *а*) в первом приближении М-фаза разбита на 60°-ные (120°-ные) домены (рисунок 5.1), между которыми существуют плоские доменные стенки, параллельные плоскостям {100} перовскитовой ячейки, и сами домены могут рассматриваться как компоненты механических двойников; во втором приближении М-фаза разбита на 71°-ные (109°-ные) домены, между которыми существуют плоские доменные стенки, параллельные плоскостям {100} перовскитовой ячейки; *б*) Т-фаза разбита на 90°-ные домены, а доменные стенки между ними параллельны (рисунок 5.2). плоскостям {110} перовскитовой ячейки [262] Следуя представлениям работы [263], считаем, что описанные выше доменные стенки являются механически ненапряженными и электрически нейтральными.

Пример взаимного расположения доменов – механических двойников в сосуществующих СЭ фазах представлен графически [262] на рисунках 5.1 и 5.2. При этом предполагается, что ориентации доменов М-фазы слабо отличаются в первом приближении от ориентаций доменов СЭ ромбической фазы в кристаллах

типа BaTiO_3 , а во втором – от ориентаций доменов ромбоэдрической фазы в ТР типа ЦТС.

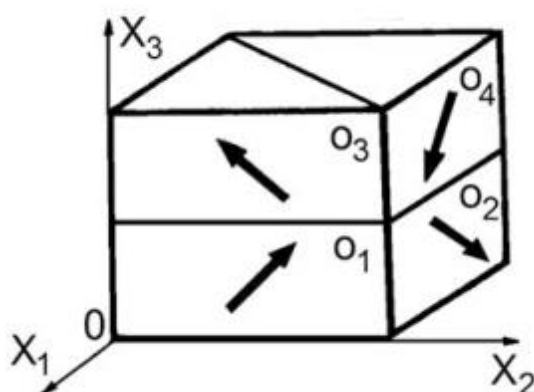


Рисунок 5.1 – Ориентации векторов спонтанной поляризации 60° -ных (120° -ных) СЭ доменов ромбической фазы
(заимствовано из монографии Тополова В. Ю. [262])

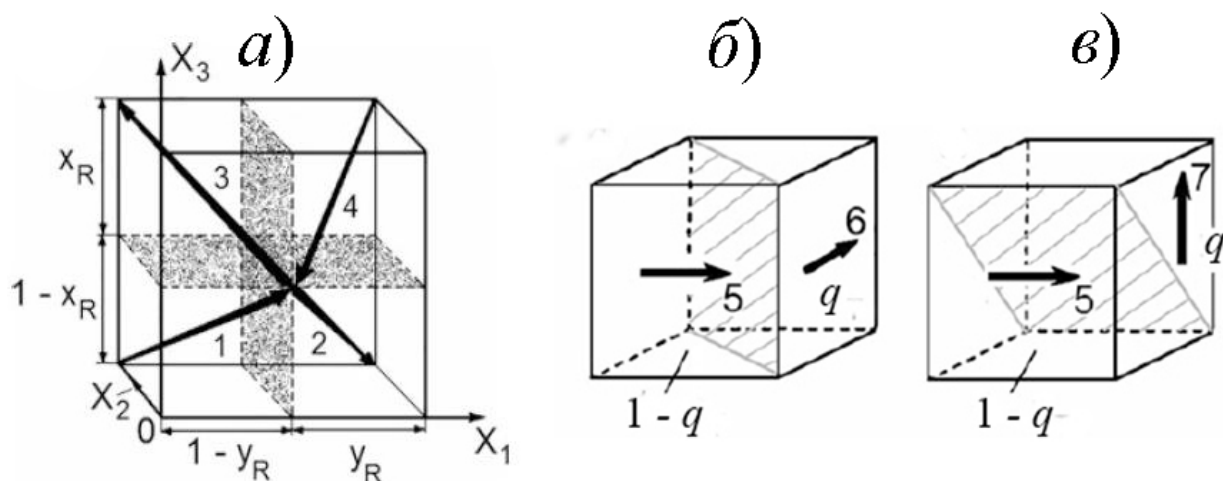


Рисунок 5.2 – Ориентации векторов спонтанной поляризации не 180° -ных доменов М-фазы (71° -ные (109° -ные) домены) (а) и Т-фазы (b, c)
(заимствовано из монографии Тополова В. Ю. [262])

Объёмные концентрации двух типов 90° -ных доменов Т-фазы равны [262] q и $1-q$, соответственно (см. рисунок 5.2, а и б). Объёмные концентрации двух типов 60° -ных (120° -ных) доменов М-фазы задаются с помощью параметров $t = O_1$ или O_2 и $1-t = O_3$ или O_4 (см. рисунок 5.1). Объёмные концентрации четырёх типов 71° -ных (109° -ных) доменов М-фазы задаются с помощью параметров x_R и y_R (см. рисунок 5.2, а). Матрица дисторсий полидоменной М-фазы представляется по аналогии с матрицей дисторсий ромбической фазы как

$$\|M_{ij}^{1-4}\| = t \begin{pmatrix} \eta_a & \eta & 0 \\ \eta & \eta_a & 0 \\ 0 & 0 & \eta_b \end{pmatrix} + (1-t) \begin{pmatrix} \cos\varphi_r & 0 & -\sin\varphi_r \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\varphi_r & 0 & \cos\varphi_r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_b & 0 & 0 \\ 0 & \eta_a & \eta \\ 0 & \eta & \eta_a \end{pmatrix}. \quad (5.4)$$

или

$$\|M_{ij}^{2-3}\| = t \begin{pmatrix} \eta_a & -\eta & 0 \\ -\eta & \eta_a & 0 \\ 0 & 0 & \eta_b \end{pmatrix} + (1-t) \begin{pmatrix} \cos\varphi_r & 0 & -\sin\varphi_r \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\varphi_r & 0 & \cos\varphi_r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_b & 0 & 0 \\ 0 & \eta_a & -\eta \\ 0 & -\eta & \eta_a \end{pmatrix}. \quad (5.5)$$

Во втором приближении матрица дисторсий полидоменной М-фазы представляется по аналогии с матрицей дисторсий ромбоэдрической фазы как

$$\|M_{ij}\| = \begin{pmatrix} \mu_a & \mu(2y_R - 1) & \mu(2x_R - 1)(2y_R - 1) \\ \mu(2y_R - 1) & \mu_a & \mu(2x_R - 1) \\ \mu(2x_R - 1)(2y_R - 1) & \mu(2x_R - 1) & \mu_a \end{pmatrix}. \quad (5.6)$$

Матрица дисторсий полидоменной Т-фазы имеет вид

$$\|N_{ij}^{5-6}\| = q \begin{pmatrix} \varepsilon_a & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_a & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_c \end{pmatrix} + (1-q) \begin{pmatrix} \cos\varphi_t & 0 & -\sin\varphi_t \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\varphi_t & 0 & \cos\varphi_t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_a & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_c & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_a \end{pmatrix}. \quad (5.7)$$

или

$$\|N_{ij}^{5-7}\| = q \begin{pmatrix} \varepsilon_c & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_a & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_a \end{pmatrix} + (1-q) \begin{pmatrix} \cos\varphi_t & 0 & -\sin\varphi_t \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\varphi_t & 0 & \cos\varphi_t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_a & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_a & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_c \end{pmatrix}. \quad (5.8)$$

Формулы (5.5) – (5.8) записаны с учётом дисторсий перовскитовой ячейки кристалла $\mu_a = a_M \cos(\omega_M) / a_c$, $\mu = a_M \sin(\omega_M) / a_c$, $\varepsilon_a = a_T / a_c$, и $\varepsilon_c = c_T / a_c$, $\eta_a = a_M * \cos(\omega_M) / a_c$, $\eta_b = b_M / a_c$, $\eta = a_M * \sin(\omega_M) / a_c$, где a_c – параметр ячейки недеформированной кубической параэлектрической фазы, относительно которой рассматриваются дисторсии всех доменов сосуществующих СЭ фаз.

Угол $\varphi_r = \arccos(2\eta_a\eta_b/(\eta_a^2 + \eta_b^2))$ в формулах (5.5) и (5.6) описывает вращение кристаллографических осей соседних 60°-ных (120°-ных) доменов М-фазы, а угол и $\varphi_T = \arccos(2\varepsilon_a\varepsilon_c/(\varepsilon_a^2 + \varepsilon_c^2))$ в формулах (5.7) и (5.8) описывает вращение кристаллографических осей соседних 90°-ных доменов Т-фазы. Упомянутые выше дисторсии элементарных ячеек зависят от параметров элементарных ячеек моноклинной (a_M, b_M, ω_M) и тетрагональной (a_T и c_T) фаз, причём a_C выступает в роли постоянной и не влияет на дальнейшие результаты по упругому согласованию СЭ фаз.

5.2 Представление матрицы дисторсий моноклинной фазы по аналогии с матрицей дисторсий ромбической фазы

Основываясь на методе, описанном выше, с учётом структурных данных (таблица 5.1), проанализированы нами в [A9] гетерофазные состояния и связанные с ними доменные (двойниковые) структуры в двухфазных ТР системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$, а именно ТР второго разреза системы: $y=0.05, x=0.05 \dots 0.45$; ТР третьего разреза: $y = 0.075, x=0.15$; ТР четвёртого разреза: $y = 0.10, x=0.15$.

Таблица 5.1 – Параметры ячейки ТР системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$ при комнатной температуре (по данным работы [264])

Состав		Сим-метрия*	Параметры перовскитной ячейки				
x	y		a, Å	b, Å	c, Å	(c/a-1) · 103	β, угл. град.
1	2	3	4	5	6	7	8
0.05	0.05	М+ Т	3.923 3.910	3.904	3.936	6.8	90.18
0.10	0.05	М+ Т	3.924 3.904	3.905	3.932	7.1	90.31
0.15	0.05	М+ Т	3.945 3.912	3.926	3.945	6.6	90.23
0.20	0.05	М+ Т	3.945 3.928	3.933	3.950	5.5	90.32
0.25	0.05	М+ Т+	3.960 3.938	3.942	3.958	5.2	90.24
0.30	0.05	М+ Т	3.969 3.940	3.945	3.974	8.7	90.24
См. окончание таблицы							

Окончание таблицы 5.1							
0.35	0.05	M+ T	3.973 3.950	3.956	3.977	6.8	90.25
0.40	0.05	M+ T	3.981 3.951	3.955	3.986	8.8	90.32
0.45	0.05	M+ T	3.985 3.955	3.958	3.992	9.4	90.26
0.15	0.075	~60 T + ~40 M	3.913 3.931	3.924	3.952	10.0	90.32
0.15	0.10	~ 55 T + ~ 45 M	3.916 3.929	3.928	3.952	9.1	90.31

Нами определены [A9] оптимальные объёмные концентрации двух типов 90° -ных доменов q и $1 - q$ в T-фазе, сосуществующей с полидоменной M-фазой. Оптимальность концентраций q и $1 - q$ означает выполнение условий (5.4) на плоских межфазных границах и снижение до нуля упругой энергии в гетерофазных областях вследствие формирования межфазных границ вдоль ПНИ. В полидоменной M-фазе параметр концентрации t проварьировем от 0 до 1, и при заданной величине $t = \text{const}$ проверим справедливость условий (5.4). Значения q при этом рассчитаны в предположении, что T-фаза разбита на 90° -ные домены типов 5 и 7 или типов 5 и 6 (см. рисунок 5.2).

На рисунках 5.3 – 5.7 представлены результаты расчётов оптимальных объёмных концентраций 90° -ных доменов T-фазы типов 5-6 и 5-7 для гетерофазных TP системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$ от объёмных концентраций отдельных типов 60° (120°)-ных доменов M-фазы при выполнении условий (5.4), то есть в случае полной релаксации механических напряжений в гетерофазной области. В TP с $y=0.05$, $x=0.05$ зависимости $q_1(t)$ и $q_2(t)$ при доменной конфигурации 1-4 и 5-6 имеют экстремальный характер (максимум q_1 при $t = 0.37$ и минимум q_2 при $t = 0.52$), который сильно размывается при переходе к доменной конфигурации 1-4 и 5-7. Нами установлено, что монодоменное состояние $q_1 = 0.008$ и $q_2 = 0.976$ T - фазы доменов типа 5-6 достигается при полидоменном состоянии M - фазы доменов типа 1-4 при $t=0.7$ и 0.4. При доменных конфигурациях 1–4 и 5–7 монодоменность T-фазы усиливается:

$q_1 = 0.004$, $q_2 = 0.999$, ровно так же, как и усиливается полидоменность М-фазы $t=0.4$ и 0.6 .

В твёрдых растворах с $y=0.05$ и $x=0.10$ при доменных конфигурациях 1–4 и 5–6 реализуется нелинейное снижение q_1 и возрастание q_2 по мере увеличения t . При переходе к доменной конфигурации 1–4 и 5–7 функциональная зависимость претерпевает изменение и становится немонотонной: максимум q_1 при $t = 0.47$ и минимум q_2 при $t = 0.55$. Нами выявлено, что при абсолютно монодоменной М-фазе доменов типа 1–4 при $t = 1$ реализуются монодоменное состояние Т-фазы доменов типа 5–6 $q_1=0.035$. Для доменных конфигураций 1–4 и 5–7 обнаружено усиление монодоменного состояния Т-фазы $q_1=0.005$ и $q_2=0.999$ при стремлении М-фазы к монодоменизации $t = 0.89$ и 0.11 .

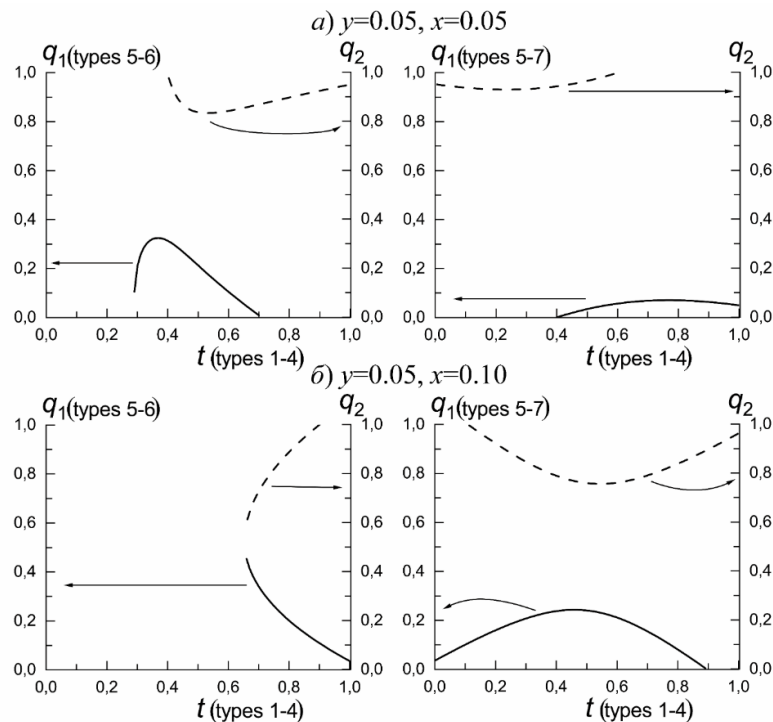


Рисунок 5.3 – Зависимость оптимальных объёмных концентраций q_i доменов Т-фазы от объёмной концентрации t доменов типов 1 и 4 в М-фазе ТР с $y=0.05$, $x=0.05 \dots 0.10$.

Необходимо отметить, что в ТР с $y = 0.05$, $x = 0.15$ не выполняются условия (5.2) для полной релаксации механических напряжений на плоских межфазных границах. В ТР с $y = 0.05$, $x = 0.20$ при доменных конфигурациях 1–4 и 5-6

регистрируется идентичный характер поведения $q_1(t)$, $q_2(t)$, что и в составе с $y = 0.05$ и $x=0.10$.

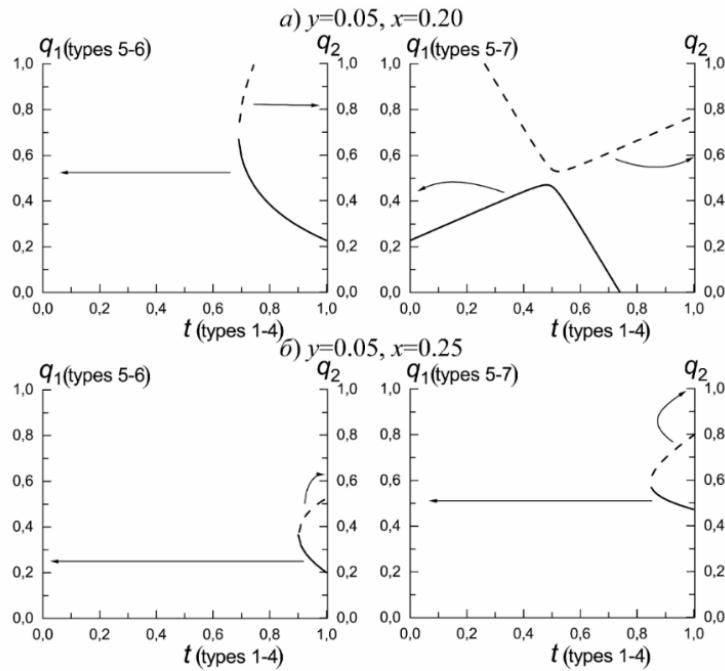


Рисунок 5.4 – Зависимость оптимальных объёмных концентраций доменов Т-фазы от объёмных концентраций доменов М-фазы в ТР с $y=0.05$, $x=0.20 \dots 0.25$.

Переход к доменам типа 5-7 значительно изменяет картину. В этой конфигурации зависимость $q_1(t)$ приобретает экстремальный характер, причём зависимость $q_2(t)$ является как бы отражением и инверсией $q_1(t)$ от плоскости $q=0.5$. Монодоменное состояние Т-фазы доменов типа 5-6 $q_2=0.992$ реализуется при полидоменной М-фазе доменов типа 1-4 при $t = 0.78$. При доменных конфигурациях 1-4 и 5-7 выявлено в одном случае ослабление $q_1 = 0.020$, а в другом – ослабление монодоменного состояния $q_2 = 0.997$ Т-фазы, при усилении полидоменности М-фазы $t = 0.72$ и 0.26 . Необходимо отметить, что полидоменность М-фазы в данном объекте, которая относится примерно как $1/4$ и $3/4$, значительно меньше, чем в ТР с $x=0.05$, которая составила $1/3$ и $2/3$.

В твёрдых растворах с $y=0.05$, $x=0.25$ при доменной конфигурации 1-4 и 5-6 характер зависимостей $q_1(t)$, $q_2(t)$ не изменился при увеличении концентрации KNbO_3 . При доменной конфигурации 1-4 и 5-7 зависимость $q_1(t)$, $q_2(t)$ идентична зависимости при доменной конфигурации 1-4 и 5-6. При доменной

конфигурации 1–4 и 5-6 реализуется полидоменное состояние Т-фазы $q_1 = 0.200$ и $q_2 = 0.526$ при монодоменной М-фазе $t=1$. При доменной конфигурации 1-4 и 5-7 полидоменизация Т-фазы незначительно усиливается $q_1 = 0.473$ и $q_2 = 0.799$, при том же монодоменном состоянии М-фазы $t=1$.

В твёрдых растворах с $y = 0.05$, $x = 0.30$ и 0.35 при доменной конфигурации 1-4 и 5-6 характер зависимостей $q_1(t)$, $q_2(t)$ также не изменился. При доменной конфигурации 1-4 и 5-7 в ТР с $y = 0.05$, $x = 0.30$ реализуется размытие экстремумов $q_1(t)$ и $q_2(t)$, при этом $q_1 = 0.147 \dots 0.482$, $q_2 = 0.517 \dots 0.845$. В ТР с $y = 0.05$, $x = 0.35$ той же доменной конфигурации в области $t = 0.3 \dots 0.7$ наблюдается область запрещённых значений q_1 и q_2 . При $t = 0 \dots 0.3$ $q_1 = 0.222 \dots 0.446$, $q_2 = 0.495 \dots 0.632$ и $t = 0.7 \dots 1$, $q_1 = 0.367 \dots 0.504$, $q_2 = 0.552 \dots 0.777$ $q(t)$ характеризует зависимостью близкой к линейной. Стремление Т-фазы с доменами типа 5-6 к монодоменному состоянию $q_1 = 0.154$ в ТР с $x = 0.30$ реализуется при монодоменном состоянии М-фазы с доменами типа 1-4 $t=1$. В ТР с $x = 0.35$ той же доменной конфигурации при монодоменном состоянии М-фазы $t=1$ отмечается ослабление монодоменизации Т-фазы $q_1 = 0.222$. При доменной конфигурации 1-4 и 5-7 наблюдается диаметрально противоположная картина.

В ТР с $y = 0.05$, $x = 0.40$ и 0.45 при доменной конфигурации 1-4 и 5-6 претерпевают изменения лишь интервалы значений q_1 и q_2 . При доменной конфигурации 1-4 и 5-7 в указанных ТР ещё больше проявляется размытие экстремумов $q_1(t)$ и $q_2(t)$. В ТР с $x = 0.40$ обнаружено монодоменное состояние Т-фазы с доменами типа 5-6 $q_1 = 0.114$ сосуществующей с монодоменной М-фазой с доменами типа 1-4 $t = 1$. При доменной конфигурации 1-4 и 5-7 монодоменное состояние Т-фазы регистрируется при монодоменной М-фазой $t = 0$. В ТР с $x = 0.45$ монодоменное состояние Т-фазы усиливается $q_1 = 0.088$ при монодоменной М-фазе $t = 0$.

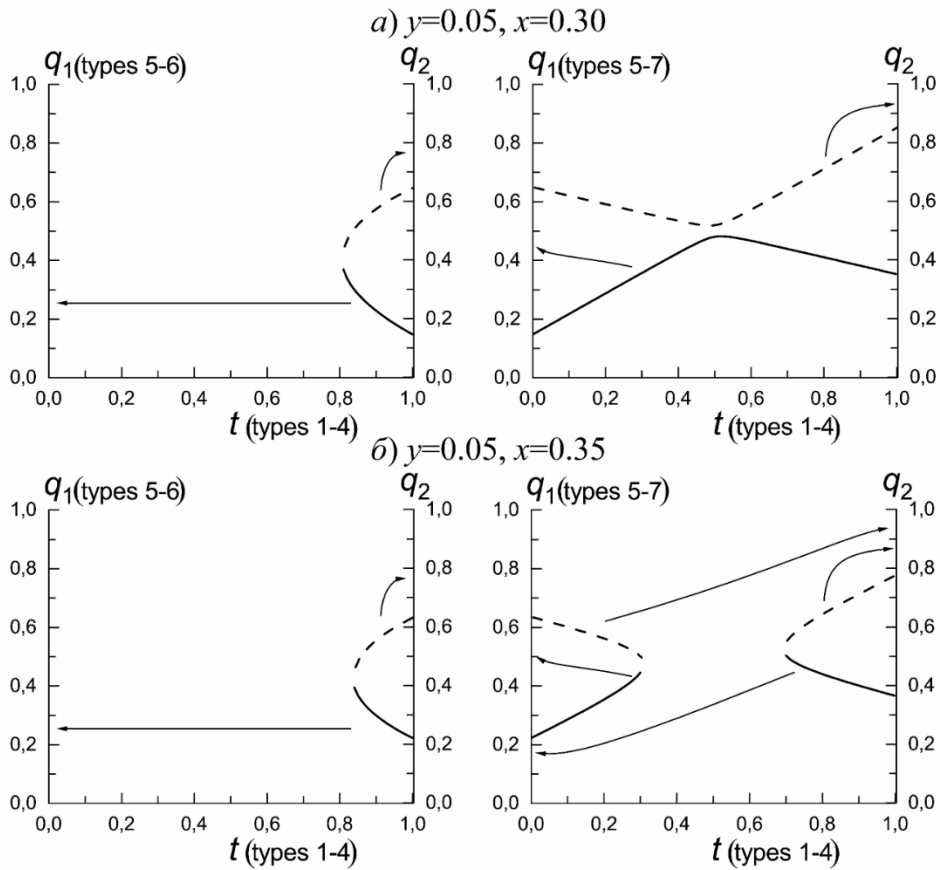


Рисунок 5.5 – Зависимость оптимальных объёмных концентраций доменов Т-фазы от объёмных концентраций доменов М-фазы в ТР с $y=0.05$, $x=0.30 \dots 0.35$

В ТР с $x=0.15$, $y=0.075$ и 0.10 при доменной конфигурации 1–4 и 5-6 претерпевают изменения $q_1(t)$. В данном случае зависимость $q_1(t)$ имеет платообразный участок. При этой доменной конфигурации $q_1(t)$ и $q_2(t)$ определены в ТР с $x=0.15$, $y=0.075$ при $t = 0.59 \dots 1$ в интервалах $q_1 = 0.283 \dots 0.543$ и $q_2 = 0.632 \dots 0.998$, а в ТР с $x=0.15$, $y=0.10$ имеется небольшое отличие, которое проявляется области определения $q_2 = 0.711 \dots 0.995$ при $t = 0.53 \dots 0.65$. При доменной конфигурации 5-7 обоих составов зависимости $q_1(t)$ и $q_2(t)$ напоминают гиперболу, причём здесь отмечается два ярко выраженных монодоменных состояния: в ТР с $y=0.075$ при $t=0.22$, $q_2 = 0.977$, при $t=0.79$, $q_1 = 0.008$, в ТР с $y=0.10$ при $t=0.35$, $q_2 = 0.996$, при $t=0.64$, $q_1 = 0.012$

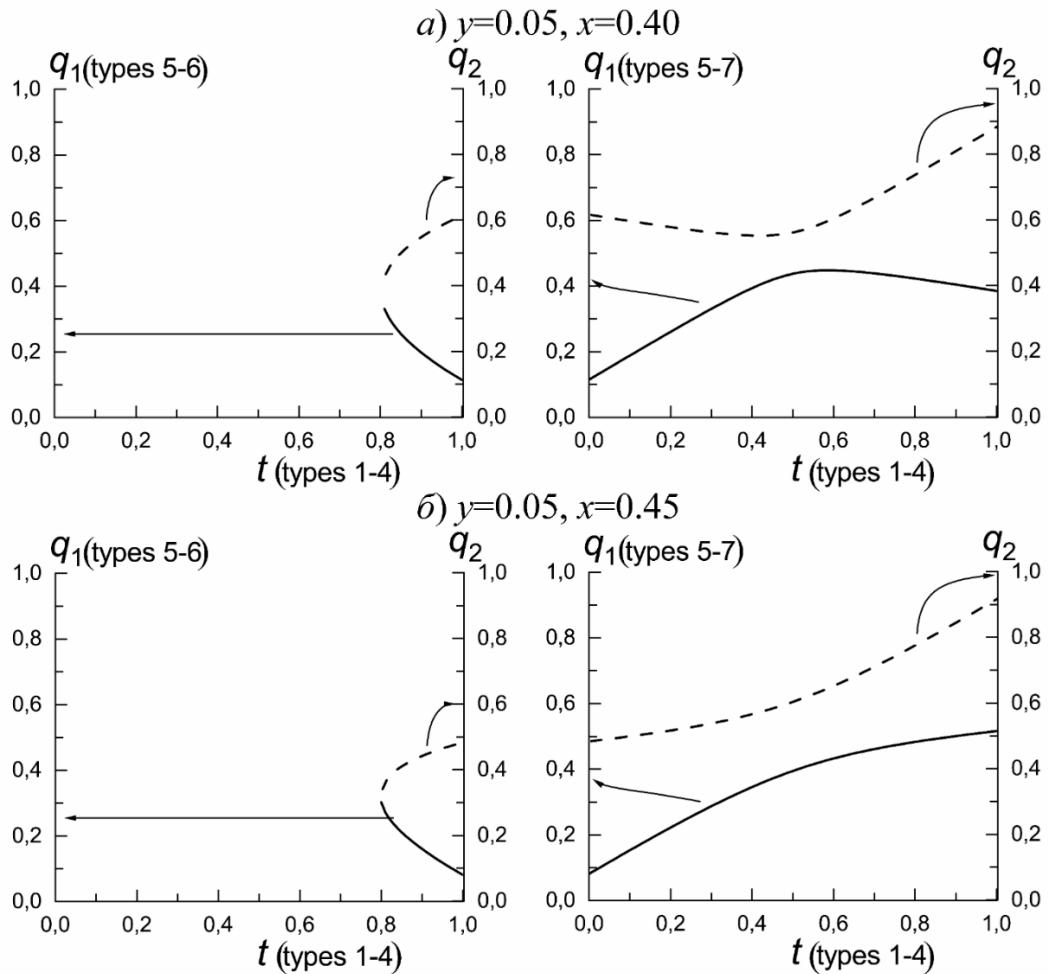


Рисунок 5.6– Зависимость оптимальных объёмных концентраций доменов Г-фазы от объёмных концентраций доменов М-фазы в ТР с $y=0.05, x=0.40 \dots 0.45$

Из проведённого нами анализа упругого согласования СЭ фаз в исследованных ТР можно выделить следующее. В ТР при сосуществовании фаз с доменными конфигурациями 1–4 и 5–6 в зависимости от молярной концентрации KNbO_3 установлено изменение характера зависимостей $q_1(t)$ и $q_2(t)$ при $x=0.10$, дальнейшее увеличение x приводит к уменьшению области определения $q_1(t)$ и $q_2(t)$. При доменной конфигурации 1–4 и 5–7 по мере увеличения концентрации KNbO_3 выявлено размытие экстремумов зависимостей $q_1(t)$ и $q_2(t)$ со следующими особенностями. При $x=0.25$ $q_1(t)$ и $q_2(t)$ претерпевают изменение на зависимость, проявляющуюся при доменной конфигурации 1-4 и 5-6; при $x=0.35$ в области $t = 0.3 \dots 0.7$ наблюдается область запрещённых значений q_1 и q_2 . Увеличение молярной концентрации $\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$ в ТР с $x=0.15$

приводит к выполнению условий (11) полной релаксации механических напряжений в интервале объёмных концентраций 60° -ных (120° -ных) доменов $t = 0.59 \dots 1$ и объёмных концентраций 90° -ных доменов $q_1 = 0.283 \dots 0.543$ и $q_2 = 0.632 \dots 0.998$ при доменной конфигурации 1-4 и 5-6, и при доменной конфигурации 1-4 и 5-7 объёмные концентрации t определяется в интервале $0 \dots 0.8$ и $0.22 \dots 1$ при $q_1 = 0.008 \dots 0.323$ и $q_2 = 0.68 \dots 1$.

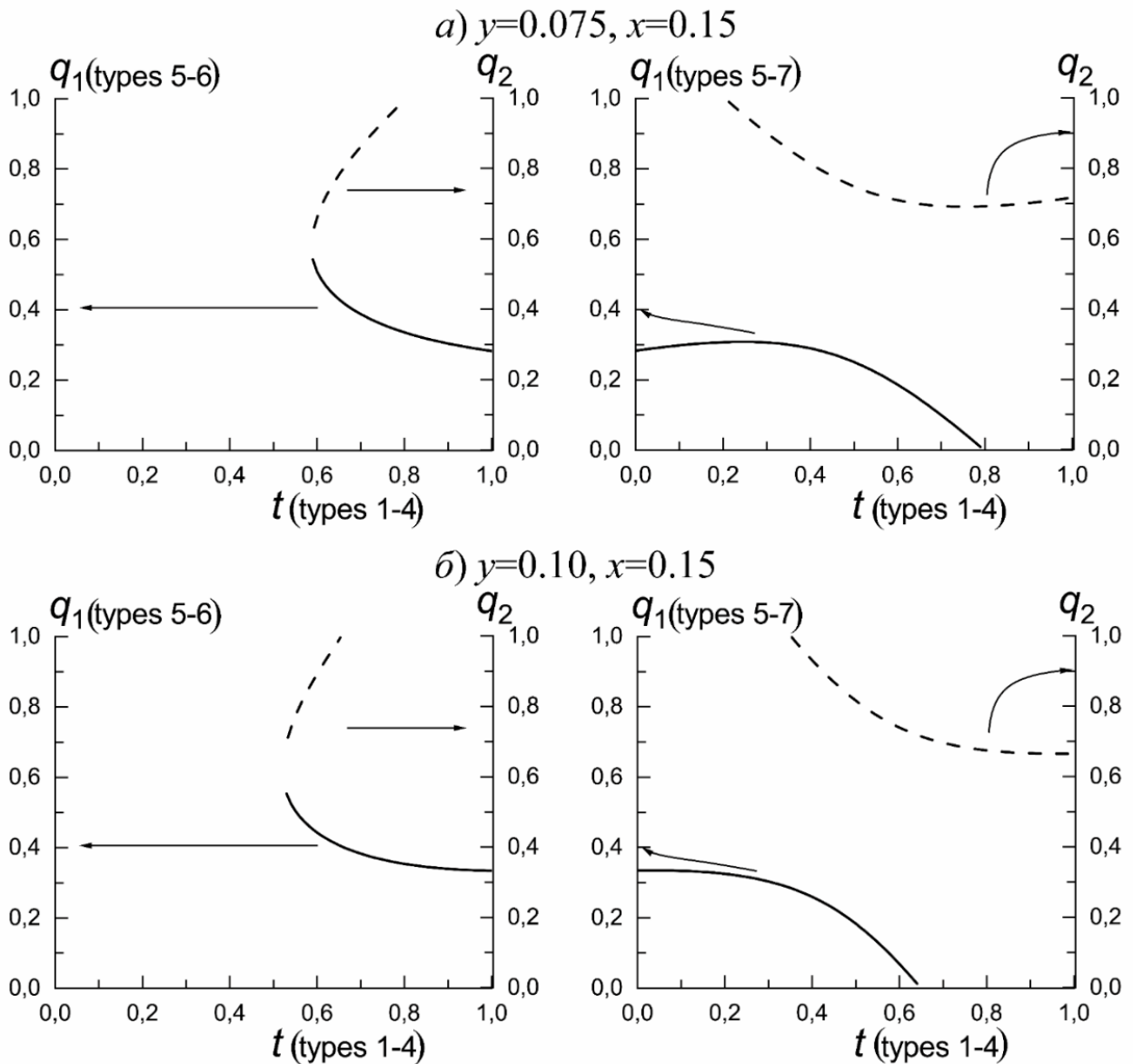


Рисунок 5.7– Зависимость оптимальных объёмных концентраций доменов Т-фазы от объёмных концентраций доменов М-фазы в ТР с $x=0.15, y=0.075 \dots 0.10$

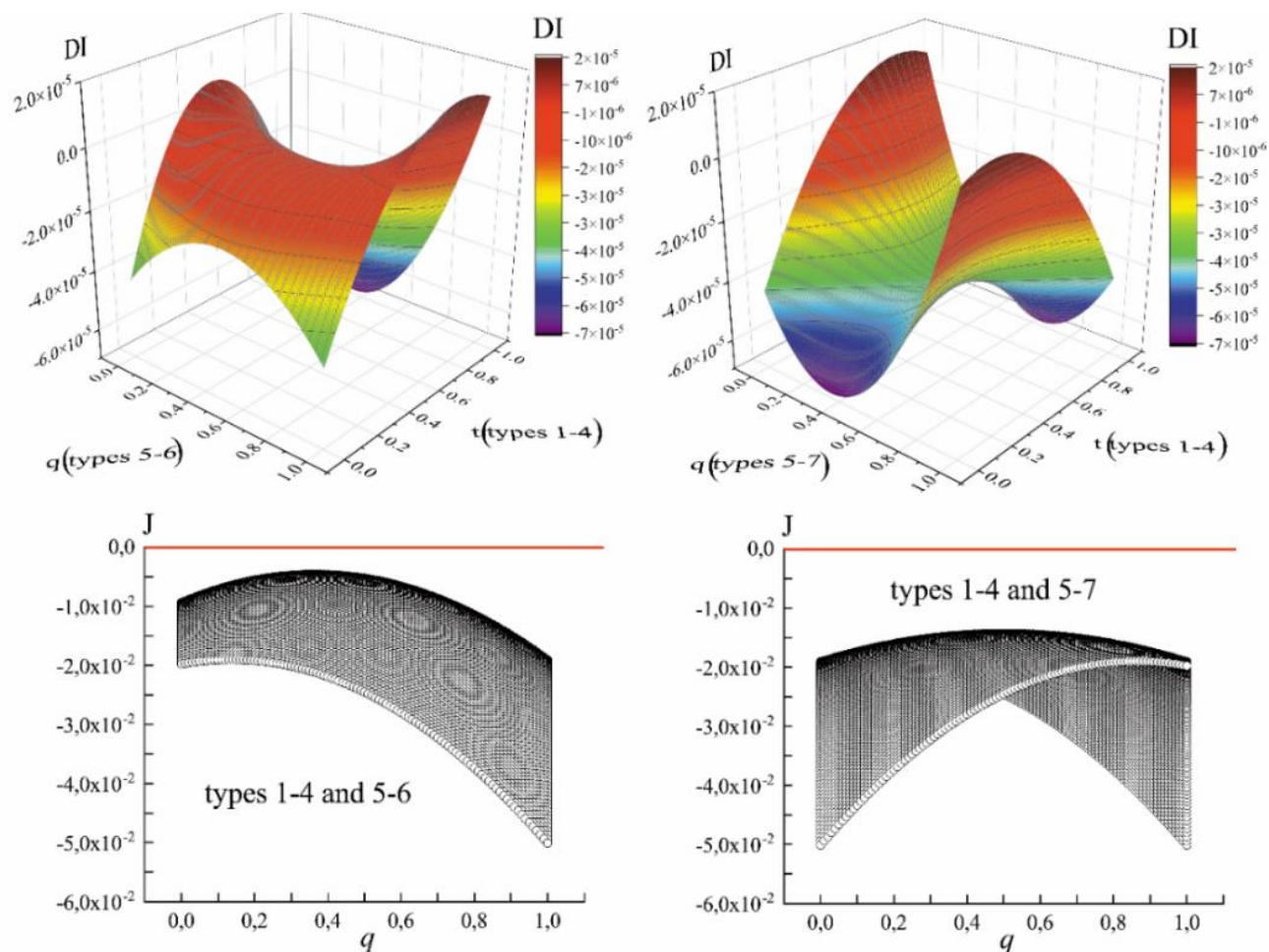


Рисунок 5.8 - Зависимость DI (в единицах a_c^6) и J (в единицах a_c^4) от объёмных концентраций q и t в ТР с $y=0.05$, $x=0.05$

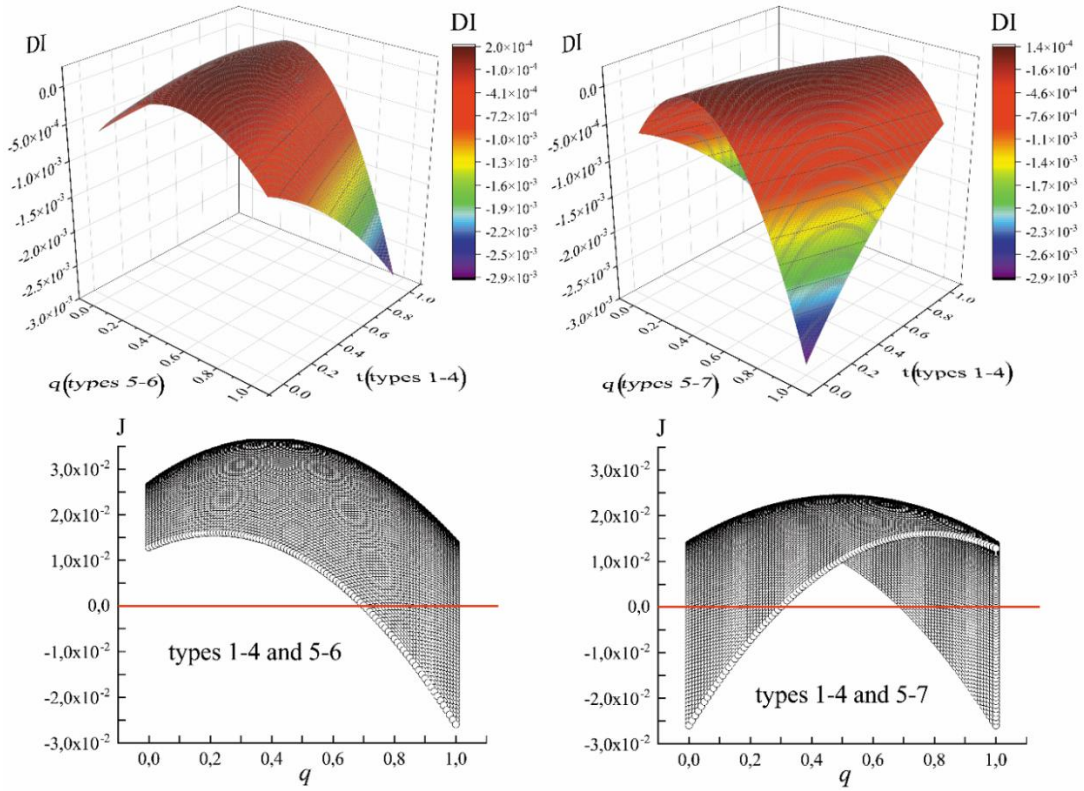


Рисунок 5.9 - Зависимость DI (в единицах a_c^6) и J (в единицах a_c^4) от объёмных концентраций q и t в ТР с $y=0.05, x=0.15$.

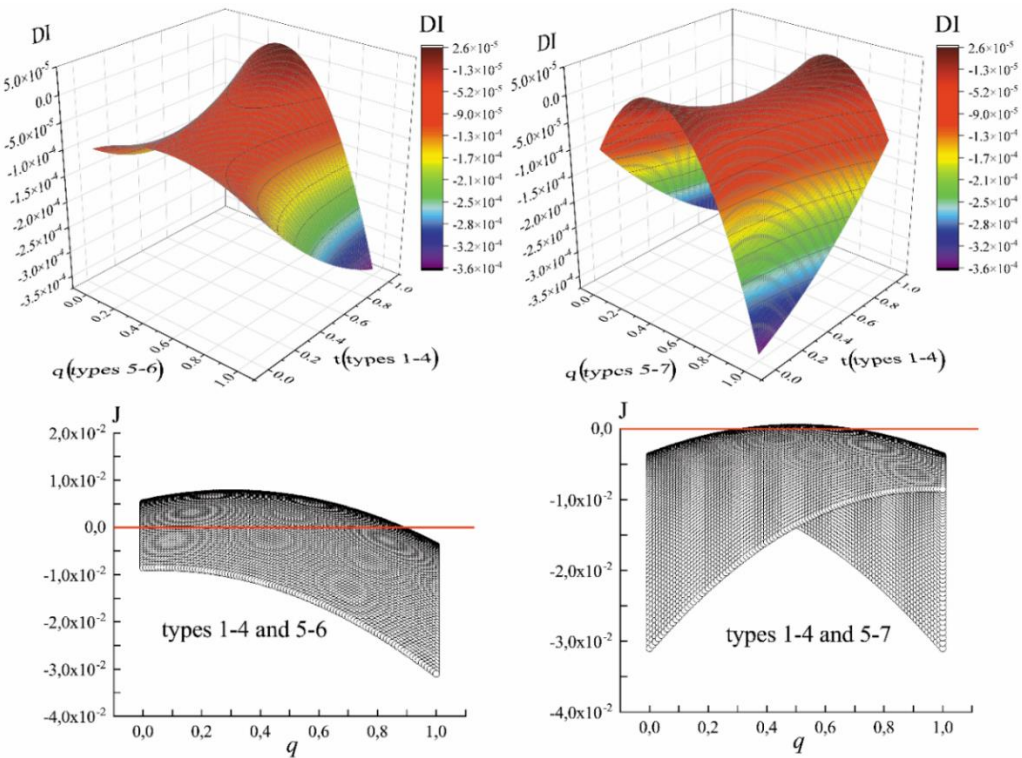


Рисунок 5.10 - Зависимость DI (в единицах a_c^6) и J (в единицах a_c^4) от объёмных концентраций q и t в ТР с $y = 0.05, x = 0.25$.

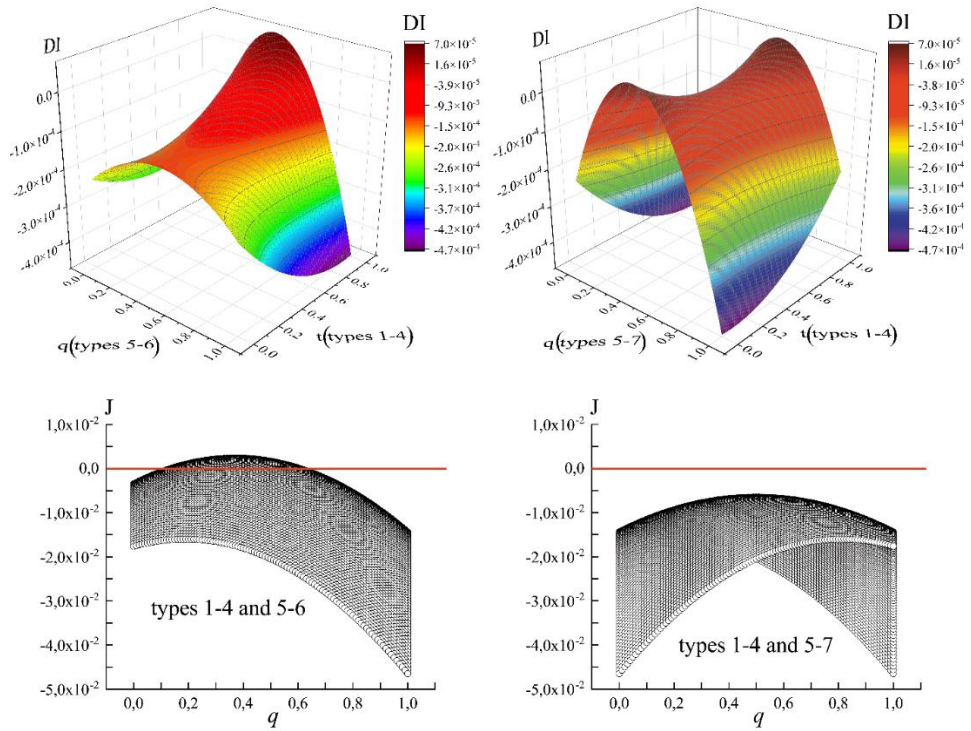


Рисунок 5.11 - Зависимость DI (в единицах a_c^6) и J (в единицах a_c^4) от объёмных концентраций q и t в ТР с $y=0.05$, $x=0.35$.

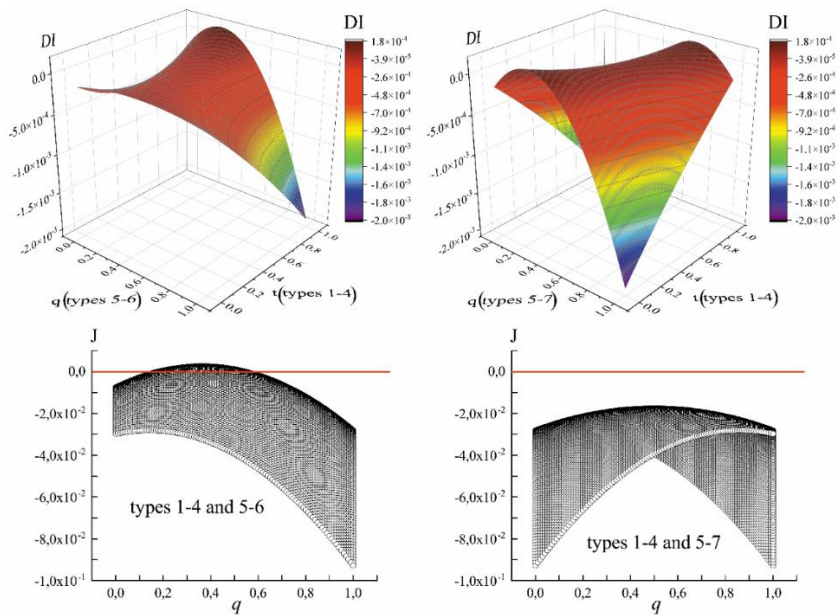


Рисунок 5.12 - Зависимость DI (в единицах a_c^6) и J (в единицах a_c^4) от объёмных концентраций q и t в ТР с $y=0.05$, $x=0.45$

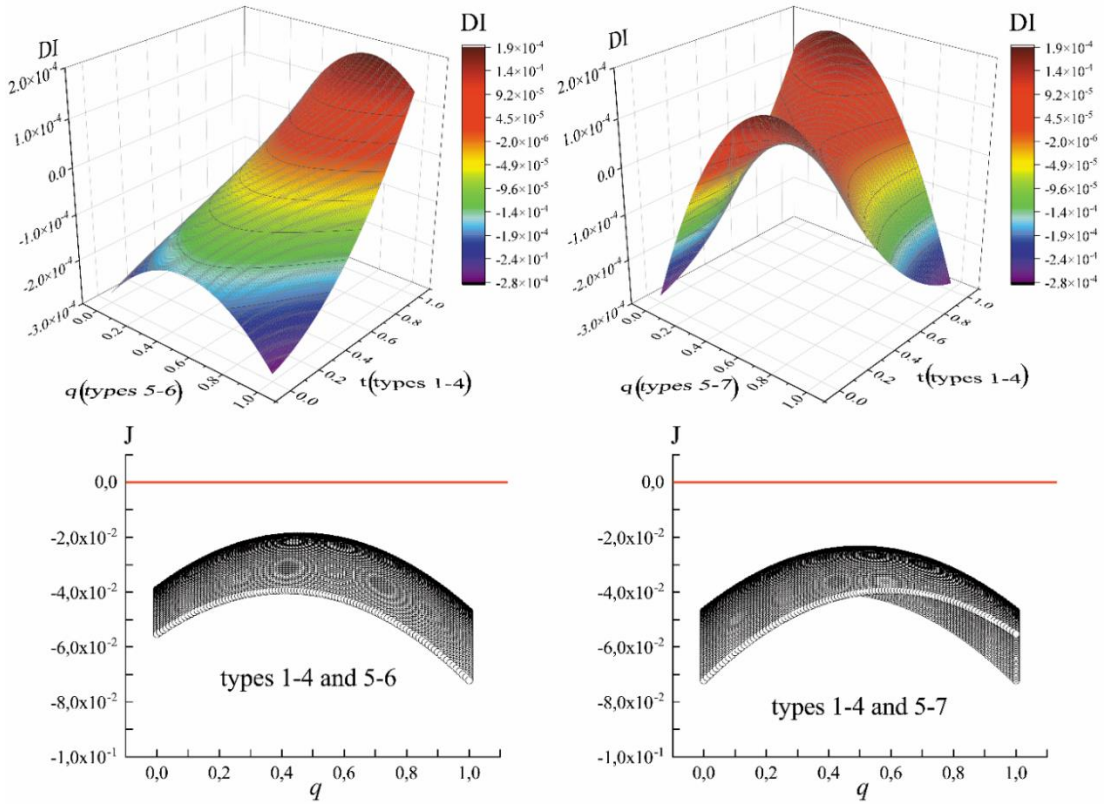


Рисунок 5.13 - Зависимость DI (в единицах a_c^6) и J (в единицах a_c^4) от объёмных концентраций q и t в ТР с $y=0.075$, $x=0.15$

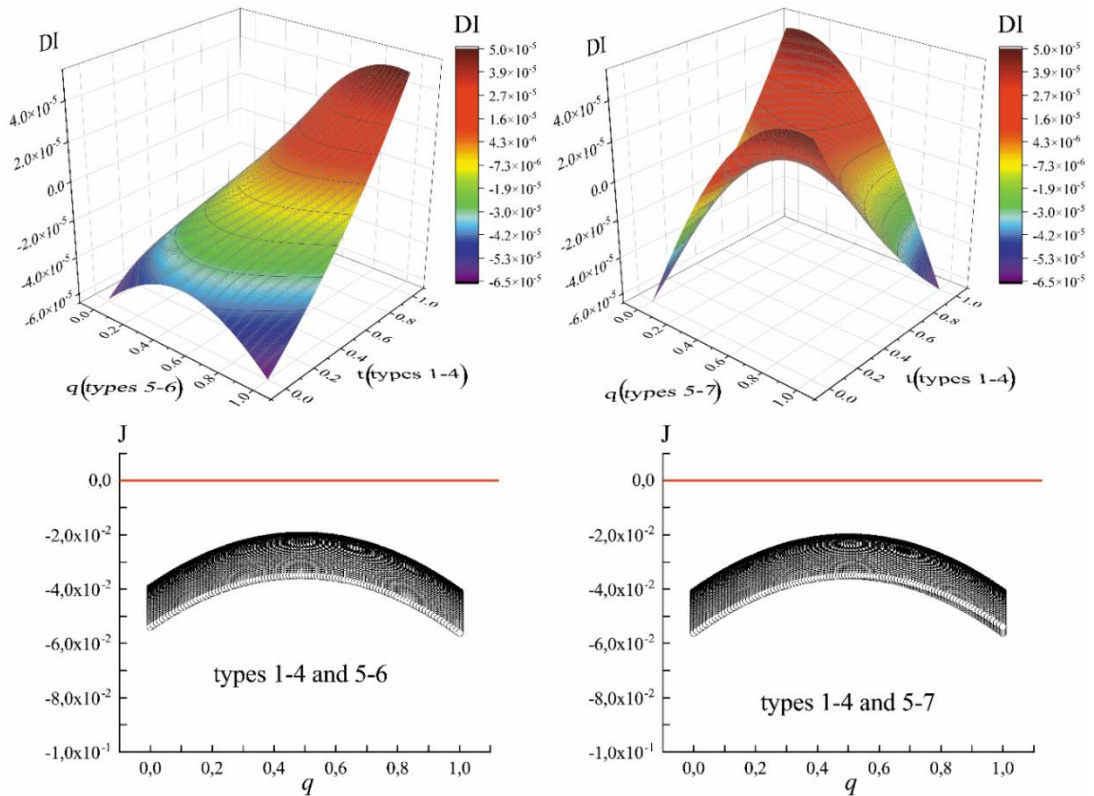


Рисунок 5.14 - Зависимость DI (в единицах a_c^6) и J (в единицах a_c^4) от объёмных концентраций q и t в ТР с $y=0.10$, $x=0.15$.

Из наших построений зависимостей $q_1(t)$ и $q_2(t)$, которые соответствуют (рисунки 5.7–5.14) коническим межфазным границам при $DI \neq 0$ и $J < 0$ или плоским межфазным границам, параллельным ПНИ при выполнении условий (5.3). Полученные результаты проливают свет [A9] на разнообразие условий достижения полной релаксации внутренних напряжений (формирования ПНИ) в исследованных ТР с учётом определенных интервалов допустимых объёмных концентраций не 180° -ных типов доменов в сосуществующих фазах.

5.3 Представление матрицы дисторсий моноклинной фазы по аналогии с матрицей дисторсий ромбоэдрической фазы

Далее мы определили в работах [A5, A6] оптимальные объёмные концентрации двух типов 90° -ных доменов q и $1 - q$ в Т-фазе, сосуществующей с полидоменной М-фазой ТР $0.75\text{NaNbO}_3 - 0.15\text{KNbO}_3 - 0.10\text{CdNb}_2\text{O}_6$ во втором приближении. Оптимальность концентраций q и $1 - q$ означает выполнение условий (11) на плоских межфазных границах и отсутствие избыточной упругой энергии в гетерофазных областях. В полидоменной М-фазе параметры концентраций x_R и y_R (см. рисунок 5.2, а) варьируем от 0 до 1, и при заданных $x_R = \text{const}$, $y_R = \text{const}$ проверим справедливость условий (11). Значения q при этом рассчитаны в предположении, что Т-фаза разбита на 90° -ные домены типов 5 и 6, 5 и 7 (см. рисунок 5.2, б и в).

Обнаружено, что при объёмных концентрациях $x_R = 1, 0.9, 0.8, 0.2, 0.1$ наблюдаются области запрещённых значений q доменов типа 5-7 для $y_R = 1, 0.9, 0.8, 0.2, 0.1$. В ситуации же, когда Т-фаза разбита на домены типа 5-6 по мере изменения объёмных концентраций x_R от значений 1 и 0.1 к 0.5 прослеживаются некоторые закономерности изменения ширины запрещенной области. Так, при объёмных концентрациях $x_R = 1, 0.9, 0.1$ наблюдаются области запрещённых значений q для $y_R = 0.1, 0.3 \dots 0.7, 0.9 \dots 1$, при $x_R = 0.8, 0.2$ данный интервал значений q уже сужается до $y_R = 0.3 \dots 0.7$ и 1, а при $x_R = 0.7, 0.6, 0.4, 0.3$ ситуация повторяется, и запрещённая область становится уже $y_R = 0.3 \dots 0.7$. В остальных случаях наличие запрещённых областей не наблюдается. Явного стремления к

монодоменизации доменов типа 5-7 не обнаружено. В случае доменов 5-6 ранее указанное состояние отмечается при $x_R = 0.8$ и 0.2 , $y_R = 0.1$ и 0.9 .

Установлено, что соотношение объёмных концентраций q и $1 - q$ доменов типа 5-7 варьируется в зависимости от объёмных концентраций x_R и y_R . Например, при $x_R = 0.3, 0.7$ данное соотношение относится как 0.22 и 0.78 , при $x_R = 0.4, 0.6$ достигает $0.19...0.37$ и 0.63 , а при $x_R = 0.5$ равно 0.42 и 0.58 . Объёмные концентрации доменов типа 5-6 соотносятся при $x_R = 0.2...0.3, 0.7...0.8, y_R = 0.1...0.2, 0.8...0.9$ как 0.25 и 0.75 , при $x_R = 0.3, 0.7, y_R = 0.2, 0.8$ достигают 0.35 и 0.65 , при $x_R = 0.1, 0.9, y_R = 0.2, 0.8$ равны 0.12 и 0.88 , а при $x_R = 0.5, y_R = 0.1...1$ соответствуют значениям 0.42 и $0.58...0.70$. На рисунке 5.15 в качестве иллюстрации приведены зависимости оптимальных объёмных концентраций 90° -ных доменов типа 5-6 при $x_R = 0.5$, а доменов типа 5-7 при $x_R = 0.4$ в интервале $y_R = 0.1...1$.

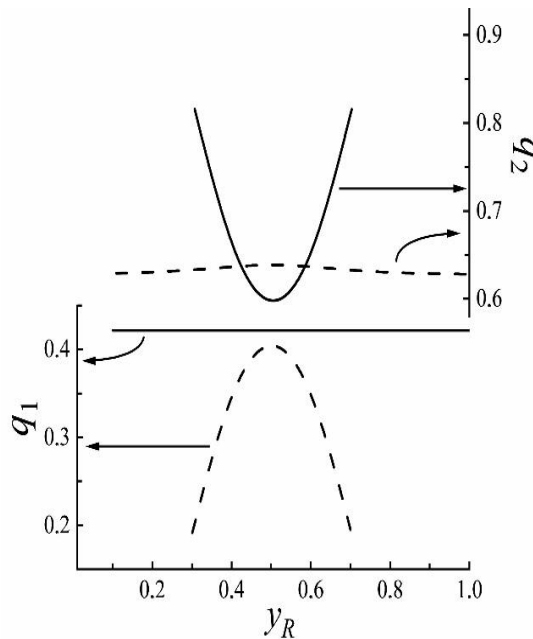


Рисунок 5.15 – Зависимость оптимальных объёмных концентраций доменов типа 5-6 и 5-7 Т-фазы от параметров концентраций доменов М-фазы при $x_R = 0.5$ (сплошная линия) и $x_R = 0.4$ (пунктирная линия) в составе $0.75\text{NaNbO}_3 - 0.15\text{KNbO}_3 - 0.10\text{CdNb}_2\text{O}_6$, соответственно

При $x_R = 0.8, y_R = 0.03$ или $y_R = 0.98$ достигается полная релаксация напряжений на межфазных границах, а оптимальная объёмная концентрация 90° -

ных доменов типа 5-6 Т-фазы становится минимальной. При этом, согласно нашим оценкам, $q = 0.0032$. Отметим, что условие $x_R = 0.8$, $y_R = 0.03$ или $y_R = 0.98$, как следует из рисунка 5, а, соответствует двум типам доменов М-фазы с равными объемными концентрациями и приводит к значительному упрощению матрицы дисторсий М-фазы.

Большая разность между оптимальными объёмными концентрациями 90°-ных доменов $q = 0.0032$ и $1 - q = 0.9968$ указывает на то, что Т-фаза является монодоменной в случае, когда М-фаза представлена всего двумя типами доменов. По сути, уменьшение числа типов не 180°-ных доменов в гетерофазном ТР способствует более простой картине доменно-ориентационных эффектов при формировании пьезоэлектрических и других свойств.

Для ТР $0.90\text{NaNbO}_3 - 0.05\text{KNbO}_3 - 0.05\text{CdNb}_2\text{O}_6$ во втором приближении были получены следующие результаты. На рис. 5.16 и 5.17 представлены зависимости оптимальных объёмных концентраций 90°-ных доменов от объёмных концентраций 71°(109°)-ных доменов, взятых в интервалах $x_R = 0.1 \dots 0.2$, $0.5 \dots 0.6$, $0.9 \dots 1$ и $y_R = 0.1 \dots 1$. Видно, что при $y_R = 0.5$ оптимальная объёмная концентрация q принимает максимальное значение во всём исследованном концентрационном интервале. Исключением является случай $x_R = 0.5$ – при данном параметре концентрации нарушаются условия (11). Вблизи $x_R = 0.6$ условия (11) выполняются, однако оптимальная объёмная концентрация q изменяется значительно слабее, чем в остальных случаях. Численные значения q изменяются в интервале $0.26 \dots 0.50$ при различных значениях x_R и y_R . Значения $1 - q$ изменяются в интервале $0.49 \dots 0.73$.

При $x_R = 1$ и $y_R = 0.5$ достигается полная релаксация напряжений на межфазных границах, а оптимальная объёмная концентрация одного из типов 90°-ных доменов Т-фазы становится максимальной. При этом, согласно нашим оценкам [А5, А6], $1 - q = 0.73$. Отметим, что условие $x_R = 1$, $y_R = 0.5$, как следует из рисунка 2, а, соответствует двум типам доменов М-фазы с равными объёмными концентрациями и приводит к значительному упрощению матрицы дисторсий М-фазы из (14).

Относительно большая разность между оптимальными объёмными концентрациями 90° -ных доменов $q = 0.28$ и $1 - q = 0.73$ указывает на стремление Т-фазы к монодоменизации в случае, когда М-фаза представлена всего двумя типами доменов с равными объёмными концентрациями [А5, А6]. По сути, уменьшение числа типов не 180° -ных доменов в гетерофазном ТР способствует более простой картине доменно-ориентационных эффектов при формировании пьезоэлектрических и других свойств.

Также были проанализированы и остальные составы. Установлено, что в данном приближении условия полного снятия механических напряжений на межфазной границе не выполняются в линейке ТР с $y=0.05$, $x=0.15\dots0.45$. Переход к 60° -ным (120° -ным) доменам в М-фазе поспособствовал выполнению условий полной релаксации механических напряжений на межфазной границе. Исключением является состав с $y=0.05$, $x=0.15$. Данный факт может быть обусловлен наличием клиновидных или зигзагообразных границ между фазами.

Резюмируя вышесказанное, отметим, что проведён анализ межфазных границ в гетерофазных ТР системы $(1 - x - y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$ с учётом поведения инвариантов (1) при сосуществовании М- и Т-фаз в приближении ромбического характера искажения перовскитовой ячейки М-фазы. Определены оптимальные объёмные концентрации 90° -ных доменов q и $1 - q$ в Т-фазе, сосуществующей с полидоменной М-фазой в двухфазных ТР системы $(1 - x - y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$. Обнаружено изменение конфигурации межфазной границы в исследуемых ТР в зависимости от состава, что может говорить о разнообразии условий достижения полной релаксации внутренних напряжений на межфазной границе. Установлено, что в ТР с $y=0.05$, $x=0.10$; 0.40 ; 0.45 полная релаксация внутренних напряжений на межфазной границе реализуется при упругом согласовании монодоменных Т- и М-фаз.

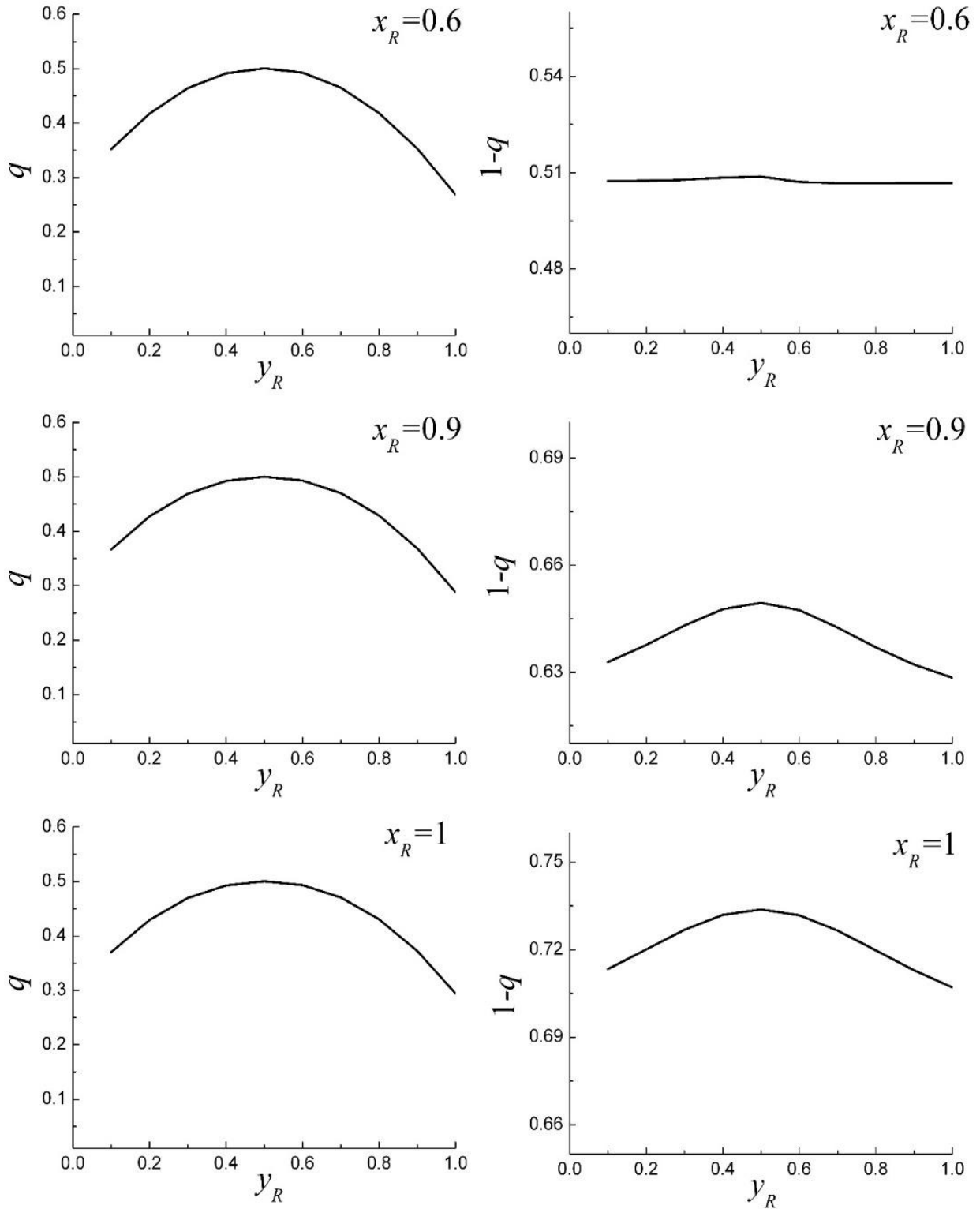


Рисунок 5.16 – Зависимость оптимальных объёмных концентраций доменов Г-фазы от параметров концентраций доменов М-фазы $x_R = 1; 0.9; 0.6$ в $0.90\text{NaNbO}_3 - 0.05\text{KNbO}_3 - 0.05\text{CdNb}_2\text{O}_6$

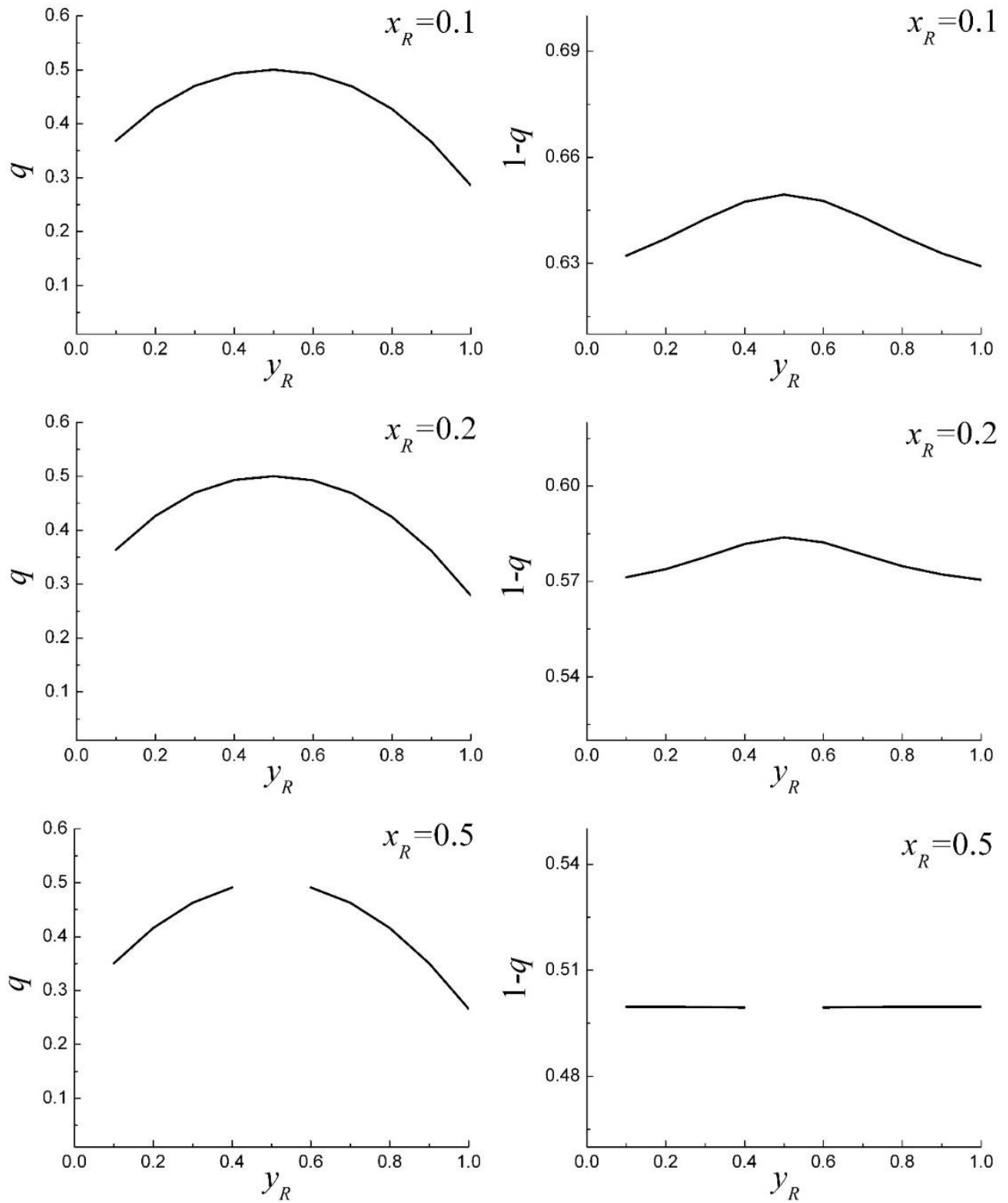


Рисунок 5.17 – Зависимость оптимальных объёмных концентраций доменов Г-фазы от параметров концентраций доменов М-фазы $x_R = 0.1; 0.2; 0.5$ в $0.90\text{NaNbO}_3 - 0.05\text{KNbO}_3 - 0.05\text{CdNb}_2\text{O}_6$

Нами также выявлено [А5, А6], что в ТР с $y=0.05$, $x=0.05$; 0.20 и $y=0.075$; 0.10 , $x=0.15$ формирование ПНИ наступает при монодоменном состоянии Т-фазы. В ТР с $y=0.05$, $x=0.25$; 0.30 ; 0.35 полное снятие механических напряжений происходит в присутствии монодоменной М-фазы. Т-фаза в данном случае стремится к монодоменизации. В гетерофазных ТР с $y=0.05$, $x=0.15$ не выполняются условия (11), т.е. не достигается полная релаксация механических напряжений на плоских межфазных границах. Это может быть обусловлено наличием клиновидных или зигзагообразных границ между фазами.

Таким образом, анализ межфазных границ в гетерофазных ТР системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$ показал, что полная релаксация механических напряжений на межфазной границе в ТР с $y = 0.05$, $x = 0.10$; 0.40 и 0.45 реализуется при монодоменном состоянии Т- и М- фаз; в ТР с $y = 0.05$, $x=0.05$ и 0.20 и $y=0.075$; 0.10 , $x=0.15$ формирование плоскости нулевых средних деформаций наступает при монодоменном состоянии Т-фазы и полидоменной М- фазе; в ТР с $y = 0.05$, $x=0.25$; 0.30 и 0.35 полное снятие механических напряжений происходит в присутствии монодоменной М-фазы при полидоменном состоянии Т-фазы, в некоторых случаях стремящейся к монодоменизации. Это заключение легло в основу *четвёртого* научного положения, выносимого на защиту:

4. Полная релаксация механических напряжений на межфазной границе в твёрдых растворах системы $(1 - x - y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$ с $y=0.05$, $x=0.10$, 0.40 , 0.45 реализуется при монодоменном состоянии тетрагональной и моноклинной фаз; в твёрдых растворах с $y=0.05$, $x=0.05$, 0.20 ; и $y=0.075$, 0.10 , $x=0.15$ формирование плоскости с нулевым искажением имеет место при монодоменном состоянии тетрагональной фазы и полидоменной моноклинной фазе; в твёрдых растворах с $y=0.05$, $x=0.25$, 0.30 , 0.35 полное снятие механических напряжений происходит в присутствии монодоменной моноклинной фазы при полидоменном состоянии тетрагональной фазы, в некоторых случаях стремящейся к монодоменизации.

5.4 Процессы переключения в сегнетоактивном твёрдом растворе



В электрических полях (сопоставимыми с коэрцитивными), при которых проявляется гистерезисное поведение, формализм Прейзаха [265] позволяет судить об особенностях процессов доменных переключений. Плотность переключения доменов по внутренним (E_i) и локальным коэрцитивным (E_c) полям [265, 266] можно получить из семейства петель диэлектрического гистерезиса. Индивидуальный домен в рамках модели Прейзаха описывается прямоугольной петлёй гистерезиса, которая характеризуется локальным коэрцитивным полем, равным полуширине петли, и внутренним полем, определяющим сдвиг петли гистерезиса относительно оси поляризации. Внутреннее поле определяется взаимодействием между индивидуальным доменом и его окружением.

В общем случае плотность переключения вычисляется как вторая смешанная производная поляризации на нисходящей ветви петли диэлектрического гистерезиса по амплитуде и мгновенному значению электрического поля:

$$\rho^-(E, E_m) = \partial^2 P^- / \partial E \partial E_m \quad (17)$$

где E_m , E – амплитуда и мгновенное значение напряжённости электрического поля, P^- – поляризация на нисходящих ветвях петель гистерезиса.

При $E = E_m$ домены являются обратимыми. Вклад обратимой составляющей, $\rho_{rev}(E)$, определяется выражением [267]:

$$\rho_{rev}(E) = \lim_{E_m \rightarrow E} \frac{\partial P^-(E, E_m)}{\partial E_m} \quad (18)$$

Для построения диаграммы плотности переключения в координатах внутренних (E_i) и коэрцитивных (E_c) полей используются выражения (10)

$$E_c = \frac{E_m - E}{2}; E_i = \frac{E_m + E}{2} \quad (19)$$

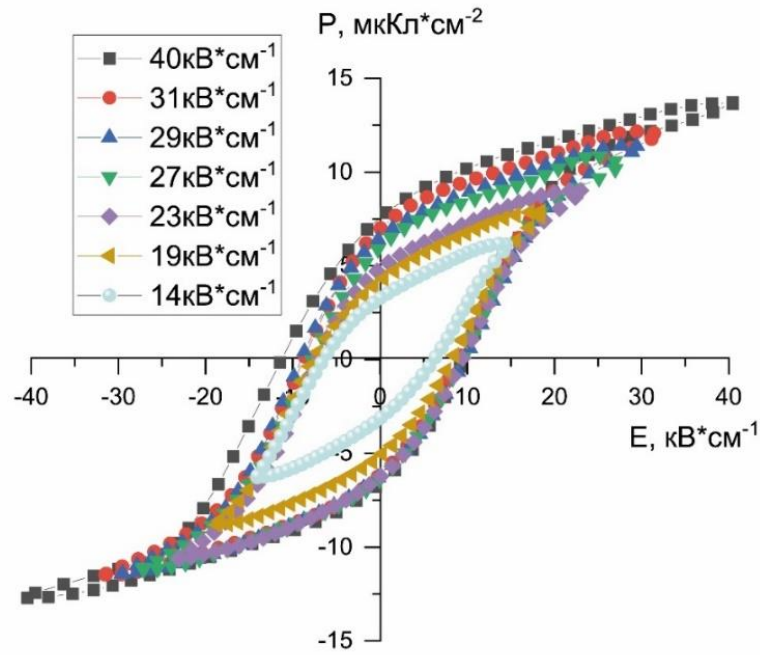


Рисунок 5.18 – Петли диэлектрического гистерезиса СК состава $0.725\text{NaNbO}_3 - 0.20\text{KNbO}_3 - 0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$ при комнатной температуре и $E_m = (14 \div 40) \text{кВ} \cdot \text{см}^{-1}$

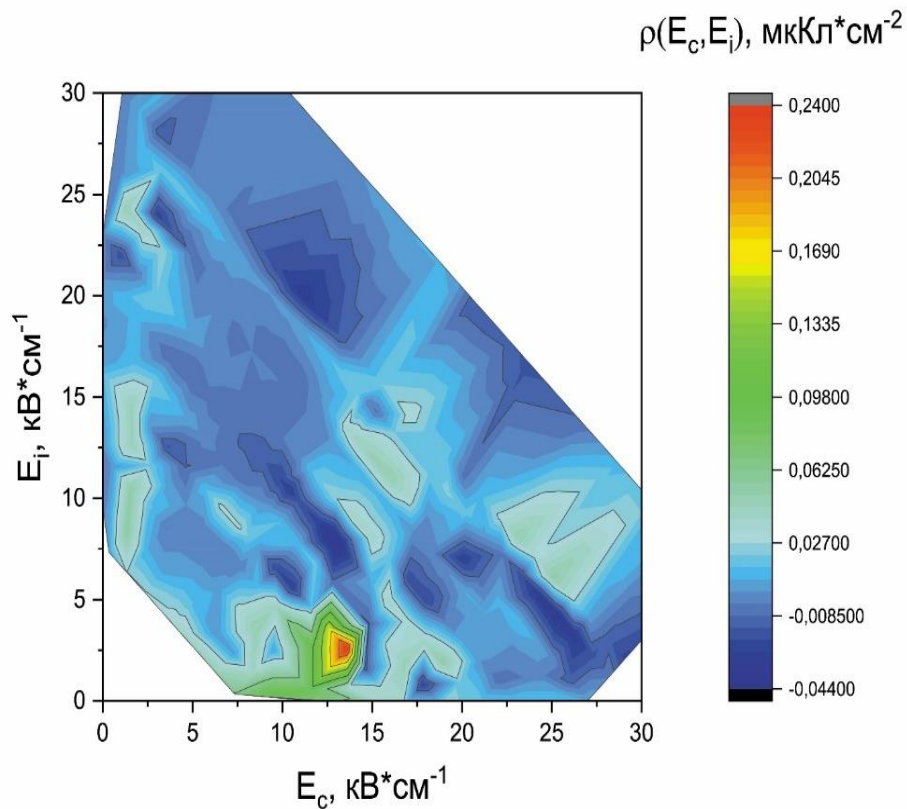


Рисунок 5.19 – Диаграмма плотности переключения $\rho^-(E_c, E_i)$ исследованной СК в координатах E_c и E_i

В семействе петель диэлектрического гистерезиса сегнетокерамики (СК) состава $0.725\text{NaNbO}_3 - 0.20\text{KNbO}_3 - 0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$ при комнатной температуре (рисунок 5.18) обнаружено формирование близких к насыщению P - E петель при $E_m = 40 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$. Необходимо отметить немонотонную зависимость $P^-(E_m)$ во второй и третьей четвертях системы координат поляризации и внешнего электрического поля, что в дальнейшем повлияло на ширину основания функции распределения. Построена диаграмма плотности переключения $\rho^-(E_c, E_i)$ (рисунке 5.19) исследованной керамики в работе [А8], где обнаружено формирование пика плотности вероятности с центром вблизи $E_c = 12 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ и $E_i = 2.5 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$. Данные значения внутренних и коэрцитивных полей соответствуют сегнетожесткой керамике [268]. Выявлено, что локальные коэрцитивные поля смещаются в сторону больших значений при росте амплитуды внешнего электрического поля. Необходимо отметить, что функция распределения располагается в узком диапазоне коэрцитивных полей, что позволяет предположить наличие однородности доменной структуры в исследуемом объекте. При $E_c=0$ вдоль оси E_i отмечается обратимый вклад в поляризацию, который достигает максимального значения $\rho_{rev} = 0.4 \text{ мкКл/кВ}\cdot\text{см}$ при $E_i=14 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$.

Таким образом, на основании результатов измерения серии петель диэлектрического гистерезиса СК состава $0.725\text{NaNbO}_3 - 0.20\text{KNbO}_3 - 0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$ при комнатной температуре. Обнаружено формирование близкой к насыщению петли гистерезиса при $E_m = 40 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$. Из нисходящих ветвей семейства P - E петель получена диаграмма плотности переключения. Выявлено формирование пика плотности переключения при $E_c = 12 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ и $E_i = 2.5 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$, что соответствует значениям, характерным для сегнетожесткой керамики. Установлено, что функция распределения располагается в узком диапазоне коэрцитивных полей. Данный факт обусловлен тем, что домены энергетические близки друг к другу в данном объекте.

5.5 Диэлектрические, пьезоэлектрические и сегнетоэластические свойства твёрдых растворов системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$ в интервале низких температур: от 10 до 300 К

На построенных нами в [А4, А7] зависимостях $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$ образцов ТР $0.8\text{NaNbO}_3 - 0.15\text{KNbO}_3 - 0.05\text{CdNb}_2\text{O}_6$ при охлаждении и нагреве при $T = (10 \dots 330)$ К (рисунок 5.20) обнаружено формирование трёх областей зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$ с различной скоростью изменения $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ то есть угла наклона этих зависимостей. При охлаждении в интервале температур (325...230) К наблюдается плавное снижение вышеуказанных зависимостей, при достижении 230 К скорость изменения зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$ резко возрастает, образуя квази-минимум, вплоть до 160 К. После прохождения вышеуказанной точки в интервале температур (160÷10) К угол наклона $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$ значительно уменьшается. При нагревании исследуемые зависимости имеют экспоненциальный вид, а аномалии $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ при $T = 160$ К и 230 К проявляются значительно слабее. Также выявлено, что, как при охлаждении, так и при нагреве слабая дисперсия $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ присутствует до $T \sim 250$ К. Вплоть до $T \sim 175$ К происходит её постепенное снижение, после чего изменение дисперсии практически не наблюдается.

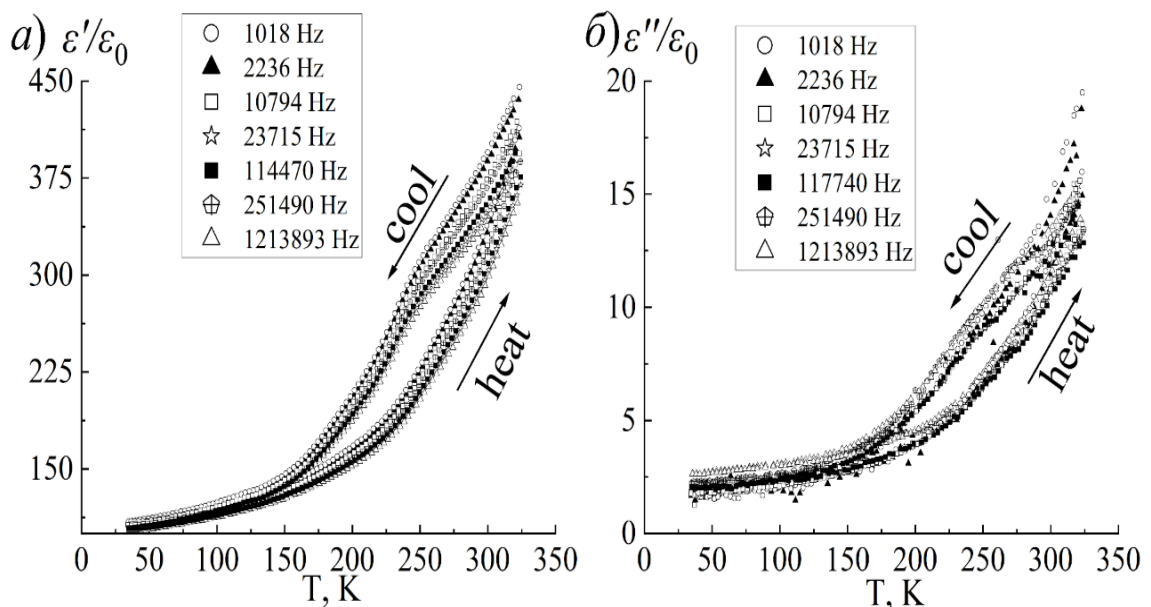


Рисунок 5.20 – Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$, $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$ образцов ТР состава $0.8\text{NaNbO}_3 - 0.15\text{KNbO}_3 - 0.05\text{CdNb}_2\text{O}_6$, $f = (1018 \dots 1213893)$ Hz

На зависимостях относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь поляризованных образцов этого же состава от температуры (рисунок 5.21) установлено, что указанные зависимости имеют вид, аналогичный наблюдаемому в неполяризованных образцах: при охлаждении в указанных ранее диапазонах температур имеются точки перегиба $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, $\text{tg}\delta$ при тех же температурах. При нагревании указанные аномалии ослабевают. Необходимо отметить, что при охлаждении диэлектрические потери испытывают скачок при температуре 160 К, в отличие от неполяризованных образцов. При нагреве, по мере увеличения температуры, $\text{tg}\delta$ имеет тенденцию к линейному росту.

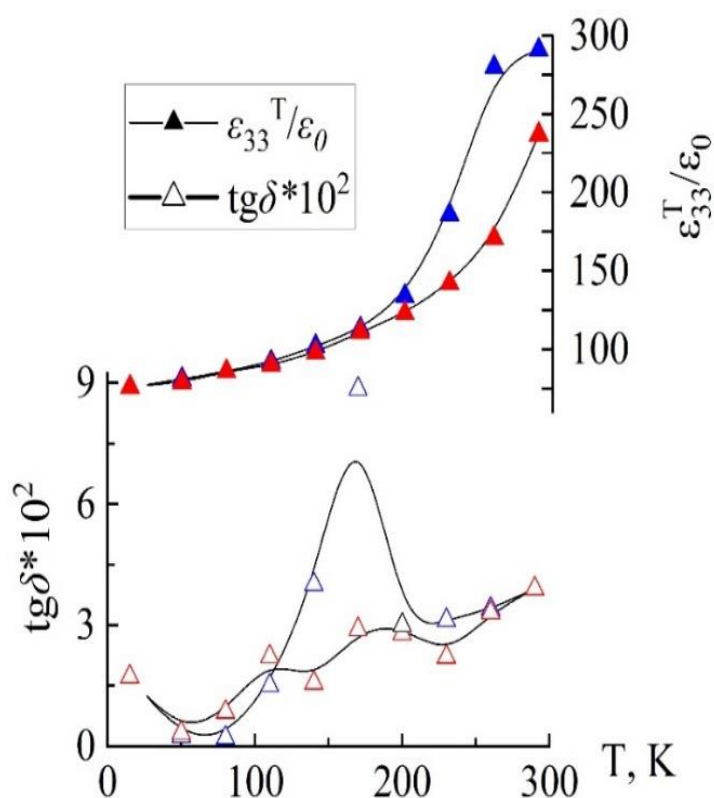


Рисунок 5.21 – Зависимости диэлектрических характеристик образцов ТР состава $0.8\text{NaNbO}_3 - 0.05\text{KNbO}_3 - 0.15\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$ в интервале температур (10...300) К ($f = 1$ кГц)

Построены зависимости пьезоэлектрических (рисунок 5.22, а) и сегнетоэластических (см. рисунок 5.22, б) свойств ТР состава $0.8\text{NaNbO}_3 - 0.05\text{KNbO}_3 - 0.15\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$ в интервале низких температур: от 10 до 300.К.

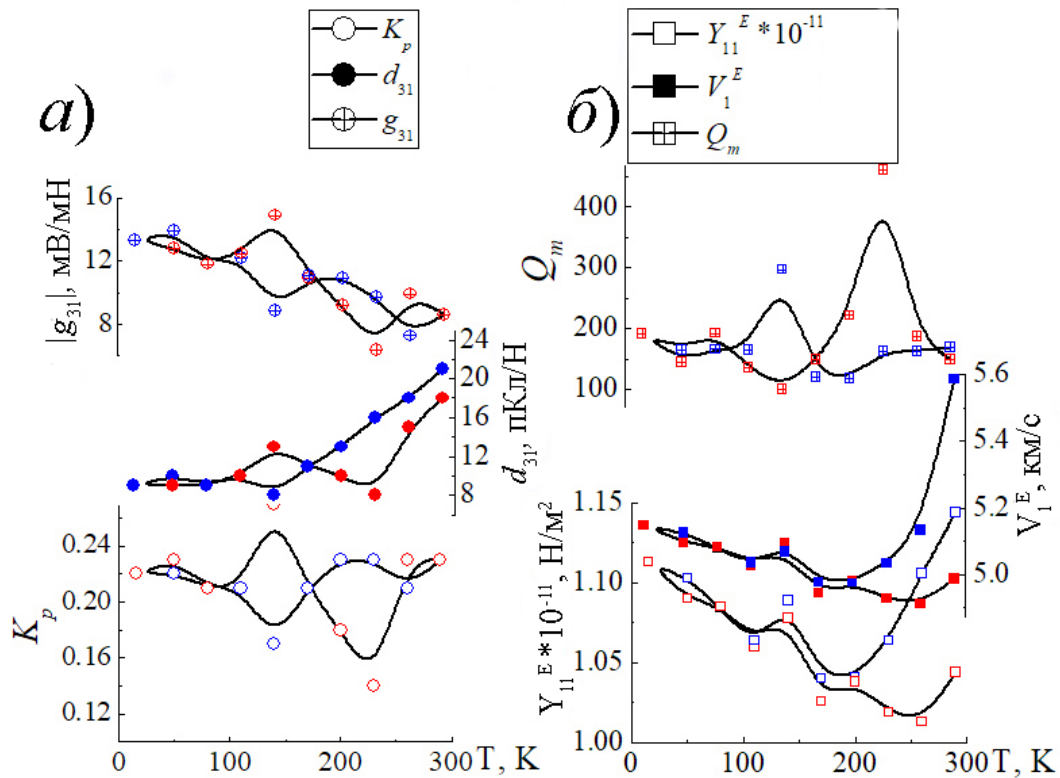


Рисунок 6.3 – Зависимости пьезоэлектрических (а) и сегнетоэластических (б) характеристик ТР состава $0.8\text{NaNbO}_3 - 0.05\text{KNbO}_3 - 0.15\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$ в интервале температур (10...300) К.

Установлено, что пьезоэлектрические свойства (рис.5.22а) демонстрируют экстремальное поведение при уже ранее обозначенных температурах 160 и 230 К, что совпадает с аномалиями на неполяризованных образцах. Так, K_p испытывает сильное «возмущение» в виде максимума при 230 К. После указанной температуры данная величина начинает скачкообразно падать до 160 К, формируя минимум зависимости $K_p(T)$. Далее, по мере уменьшения температуры, система стабилизируется и выходит практически на те же значения величины, которые были при комнатной температуре. Параметры $|d_{31}|$ и $|g_{31}|$ имеют тенденцию к взаимобратной зависимости: $|g_{31}|$ возрастает, испытывая экстремумы при температурах 160 К и 230 К, а $|d_{31}|$ снижается, выходя на платообразный участок при 160 К.

Необходимо отметить, что влияние температуры на сегнетоэластические свойства исследуемых образцов не такое значительное. Флуктуации

зависимостей Y_{11}^E и V_1^E при $T=160$ К как при охлаждении, так и при нагреве присутствуют, однако, они имеют не такой ярковыраженный характер, как пьезоэлектрические свойства. Другой отличительной особенностью указанных характеристик является наличие значительного гистерезиса выше $T \sim 230$ К. Таким образом, установлено, что упругая подсистема исследуемых образцов слабо реагирует на изменение внешней температуры. Исключением является механическая добротность, Q_M , демонстрирующая экстремальный характер зависимости $Q_M(T)$ в обоих случаях.

Выявленные в ходе эксперимента низкотемпературные аномалии, вероятно, обусловлены структурными неустойчивостями, присутствующими в данном объекте, что требует дополнительных рентгенографических исследований. Тот факт, что они по-разному проявляются при охлаждении и нагреве образцов, может быть следствием дефектной ситуации. Так, при охлаждении от комнатной температуры присутствующие в экспериментальном образце дефекты вносят вклад в электрофизические свойства. По мере приближения к минимальной температуре происходит их постепенное замораживание и нивелирование их воздействия на макросвойства. При нагревании ввиду того, что в образце установилось состояние относительного равновесия, внешней энергии активации не достаточно для возбуждения дефектной матрицы объекта.

Реализация достаточных значений K_p при высокой V_1^E и средней $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (рис.3) в диапазоне (10...160) К позволяет рекомендовать этот ТР в качестве основы функциональных материалов, эксплуатируемых в высокочастотной технике, эксплуатируемой при условиях критически низких температур.

Таким образом, в ТР $0.8\text{NaNbO}_3 - 0.15\text{KNbO}_3 - 0.05\text{CdNb}_2\text{O}_6$ обнаружено формирование трех областей зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$ с различной скоростью изменения их угла наклона при температурах 160 К и 230 К. Выявлено, что, как при охлаждении, так и при нагреве слабая дисперсия $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ присутствует до $T \sim 250$ К. Вплоть до $T \sim 175$ К происходит ее постепенное снижение, после чего изменение дисперсии практически не наблюдается. Установлено, что аномалии при температурах 160 К и 230 К также проявляются

на зависимостях пьезоэлектрических и сегнетоэластических характеристиках в виде экстремумов.

5.6 Влияние внутренней структуры на поляризационные свойства твёрдых растворов системы $(1 - x - y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$ в широких интервалах внешних воздействий

На фазовой диаграмме (ФД) состояний системы со сложной последовательностью фазовых переходов и образования областей с сосуществующими фазами с одной симметрией или с разными симметриями (рисунок 5.23) вблизи NaNbO_3 ($x \leq 0.20$) кристаллизуются моноклинно (M) – искаженные структуры, свойственные как чистому NaNbO_3 (M_4), так и его ТР с сегнетоэлектрическими компонентами (M_2) (индексы означают мультипликацию оси b перовскитной ячейки).

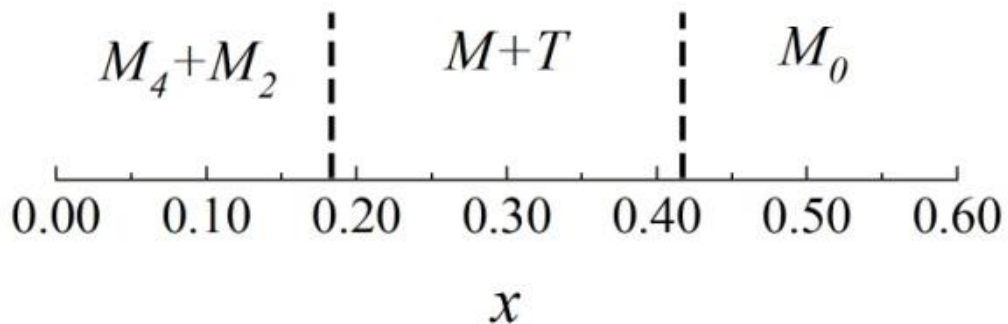


Рисунок 5.23 – Фазовая диаграмма системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$ с $y=0.05$, $x=0.05 \div 0.60$.

Дальнейшее продвижение вглубь системы с $0.20 \leq x \leq 0.40$ приводит к образованию двухфазной области с сосуществующими M и тетрагональными (T) фазами. Ввиду того, что на рентгенограммах всех ТР присутствует сильное диффузионное рассеяние, искажающее профили рентгеновских линий и затрудняющее идентификацию фазового состава, характер мультиплетности M ячейки в этой области определить не удалось.

При $x > 0.40$ образцы однофазные, моноклинные без сверхструктуры. Протекающие на фоне таких фазовых превращений рекристаллизационные

процессы приводят к формированию своеобразного зёрненного ландшафта (рисунок 5.24), чётко реагирующего на все изменения кристаллической структуры ТР. Так, микроструктура керамики с очень небольшим содержанием KNbO_3 при $x = 0.05 \dots 0.15$ близка к однородной, плотная с небольшой точечной пористостью и кристаллитами, габитус которых представляет собой формации, близкие к кубическим при $x = 0.05$ или 0.10 , либо «плитообразные», более крупные зёрна при $x = 0.15$ в области I, (OI) (рисунок 5.24) При $0.20 \leq x \leq 0.45$ микроструктура разрыхляется, становится чрезвычайно неоднородной, появляются структуры с радиально-кольцевым ориентированием зёрен, которые выделены на рисунке штриховыми линиями чёрного цвета, каналы пор с $x = 0.35$ выделены на рисунке штриховыми линиями синего цвета в области II, (OII). И только при $x > 0.45$ микроструктура «успокаивается», стабилизируется в области III, (OIII); при этом межкристаллитные прослойки истончаются настолько, что зёрна «слипаются», образуя конгломераты при $x = 0.50 \dots 0.65$, которые выделены штриховыми линиями красного цвета.

Наблюдаемые явления могут быть истолкованы следующим образом. 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 жидкая фаза (ЖФ), в которую погружены эти зёрна. 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. В результате идеоморфные зёрна кристаллизуются в виде многогранников с практически прямолинейными границами.

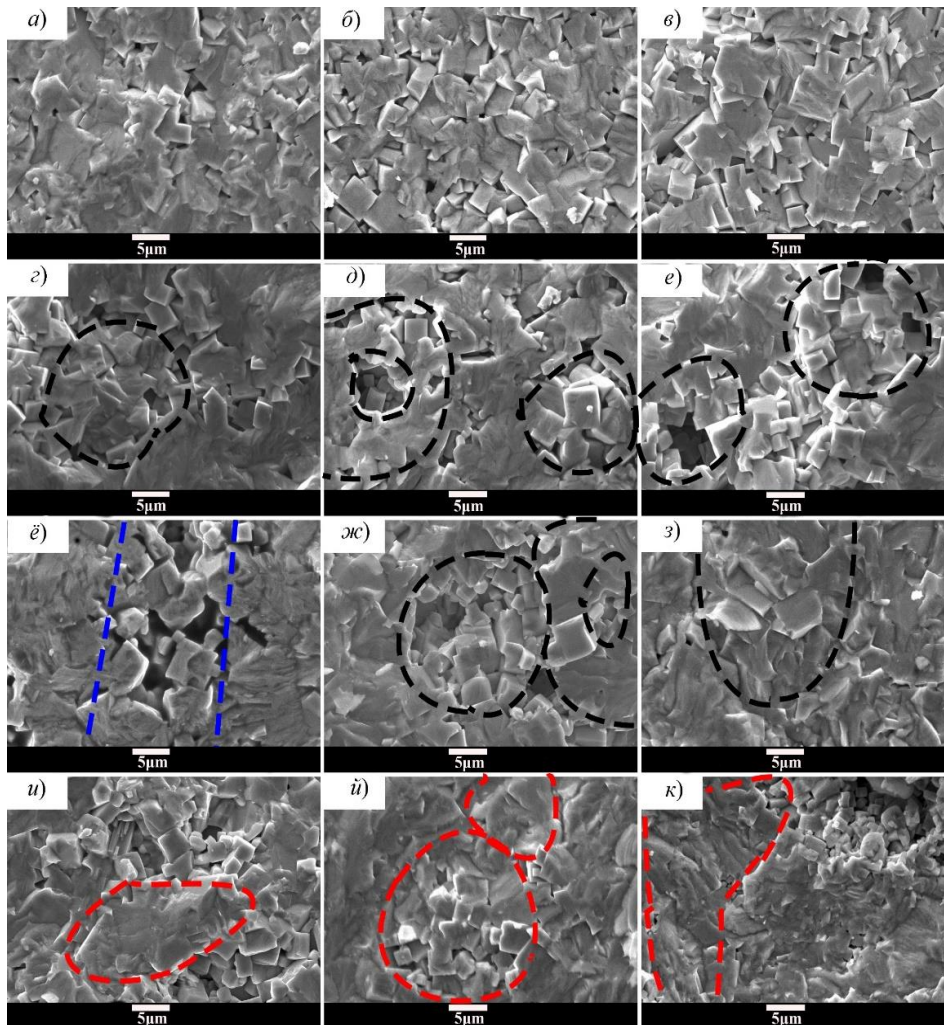


Рис. 5.24 – Фрагменты микроструктуры керамики ГР системы $(1-x-y) \text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$ $y=0.05$, $x=0.05 \div 0.65$

Источниками жидкой фазы в ниобатах щелочных металлах могут являться частично непрореагировавшие компоненты (Na_2CO_3 с температурой плавления, $T_{\text{пл}} = 1126 \text{ K}$, K_2CO_3 с $T_{\text{пл}} = 1164 \text{ K}$, KOH с $T_{\text{пл}} = 677 \text{ K}$), легкоплавкая эвтектика в шихтах ниобатов (NaNbO_3 с $T_{\text{пл}} = 1260 \text{ K}$, KNbO_3 с $T_{\text{пл}} = 1118 \text{ K}$), а также примеси фтора в Nb_2O_5 технической квалификации, активно взаимодействующего с щелочными металлами с образованием легкоплавких, достаточно агрессивных фторидов (NaF , KF). Активно растворяя основную матрицу материала, фториды щелочных металлов, обогащённые Nb_2O_5 , сильно влияют на однородность

химического состава ТР и их микроструктуру [269] – характер последней зависит и от положения соответствующих ТР на ФД системы. В однофазных областях (ОI и ОIII) структура однородная, с плотной упаковкой зёрен, в двухфазных областях (ОII) – крайне неоднородная, рыхлая, о чём говорилось выше.

Из полученных в [A2, A3] эволюции петель диэлектрического гистерезиса при температурах $T = 300$ и 420 К в зависимости от концентрации KNbO_3 (рисунок 5.25) и из вида P - E петель ТР состава $(1-x-y) \text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$ с $y=0.05$ и $0.05 \leq x \leq 0.55$ при $T=300\dots 420$ К, с $\Delta T=30$ К (см. рисунок 5.26) выявлено, что в ТР с $x = 0,05$ петля диэлектрического гистерезиса не формируется во всем исследовательском диапазоне температур. Повышение последней приводит лишь к изменению наклона P - E зависимости (см. рисунок 5.26, а). В ТР с $x = 0.10$ петля не формируется при $T < 410$ К, но превышение указанной температуры приводит к постепенной трансформации P - E зависимости при $T \approx 410\dots 415$ К в насыщенную сегнетоэлектрическую петлю, сохраняющую свой вид в исследовательском диапазоне температур $T \approx 415\dots 423$ К (см. рисунок 5.26, б).

Установлено, что при $0.15 < x \leq 0.55$ насыщенные P - E петли формируются при $T=293$ К. В ТР с $0.15 < x \leq 0.55$ увеличение температуры приводит к постепенному незначительному расширению петли по оси ординат. При $x \geq 0.60$ получить P - E петли не удалось, ввиду возникновения пробоя образцов как по объему, так и по граням уже при комнатной температуре при полях, меньших E_c .

Полученные результаты, вероятно, связаны с тем, что при $x < 0.15$ доминирующим компонентом выступает NaNbO_3 , который, являясь антисегнетоэлектриком, препятствует формированию классической насыщенной петли гистерезиса. С ростом концентрации KNbO_3 при $x \geq 0.20$, указанное влияние снижается, способствуя формированию насыщенных петель гистерезиса (см. рисунок 5.26).

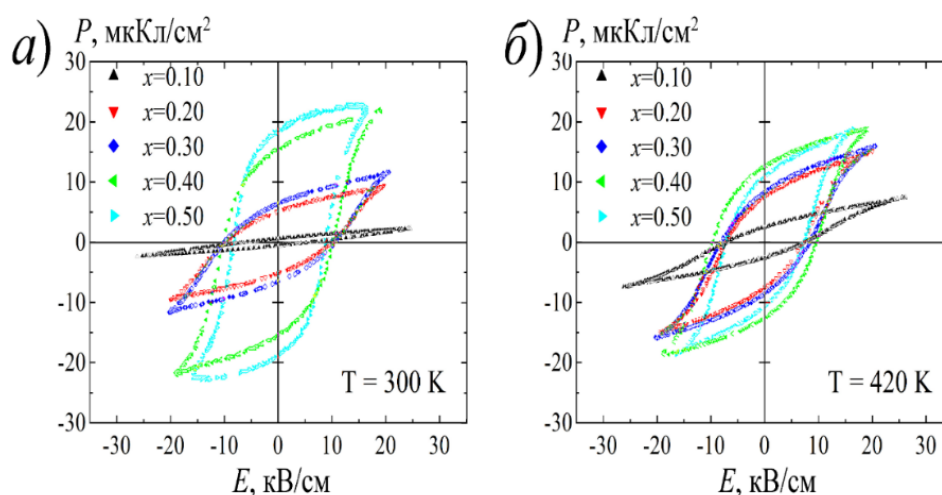


Рисунок 5.25 – P - E петли ТР состава $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$ ($y=0.05$, $0.10 \leq x \leq 0.50$) от концентрации x при температурах 300 К и 420 К

Из исследования P - E петель диэлектрического гистерезиса построены зависимости $P_s(T)$, $P_r(T)$ и $E_c(T)$ (рисунок 5.27), аппроксимированные полиномом степени 2. Обнаружено, что при $0.10 < x \leq 0.55$ происходит формирование точки перегиба характеристик P_s и P_r ТР в интервале $T = 360 \dots 370$ К, сдвигающейся в высокотемпературную область по мере увеличения содержания KNbO_3 .

До указанных температур на своих зависимостях от температуры P_s и P_r либо слабо возрастают (см. рисунок 5.27), либо не изменяются, а E_c снижается во всем исследовательском диапазоне температур. Аномальное изменение угла наклона зависимости $E_c(T)$ наиболее ярко выражено в ТР с $x \geq 0.35$ при указанных температурах. Наблюдаемая аномалия свидетельствует либо о развитии дефектной ситуации в образцах, либо о структурных неустойчивостях, присутствующих в данных объектах. Надо отметить, что снижение поляризационных свойств по мере роста температуры не превышает 5 - 15 %.

Таким образом, уточнена фазовая диаграмма состояний системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{Cd}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($y = 0.05$ и $x = 0.05 \dots 0.65$). Обнаружено формирование областей с различным характером проявления микроструктуры, что хорошо согласуется с фазовой диаграммой.

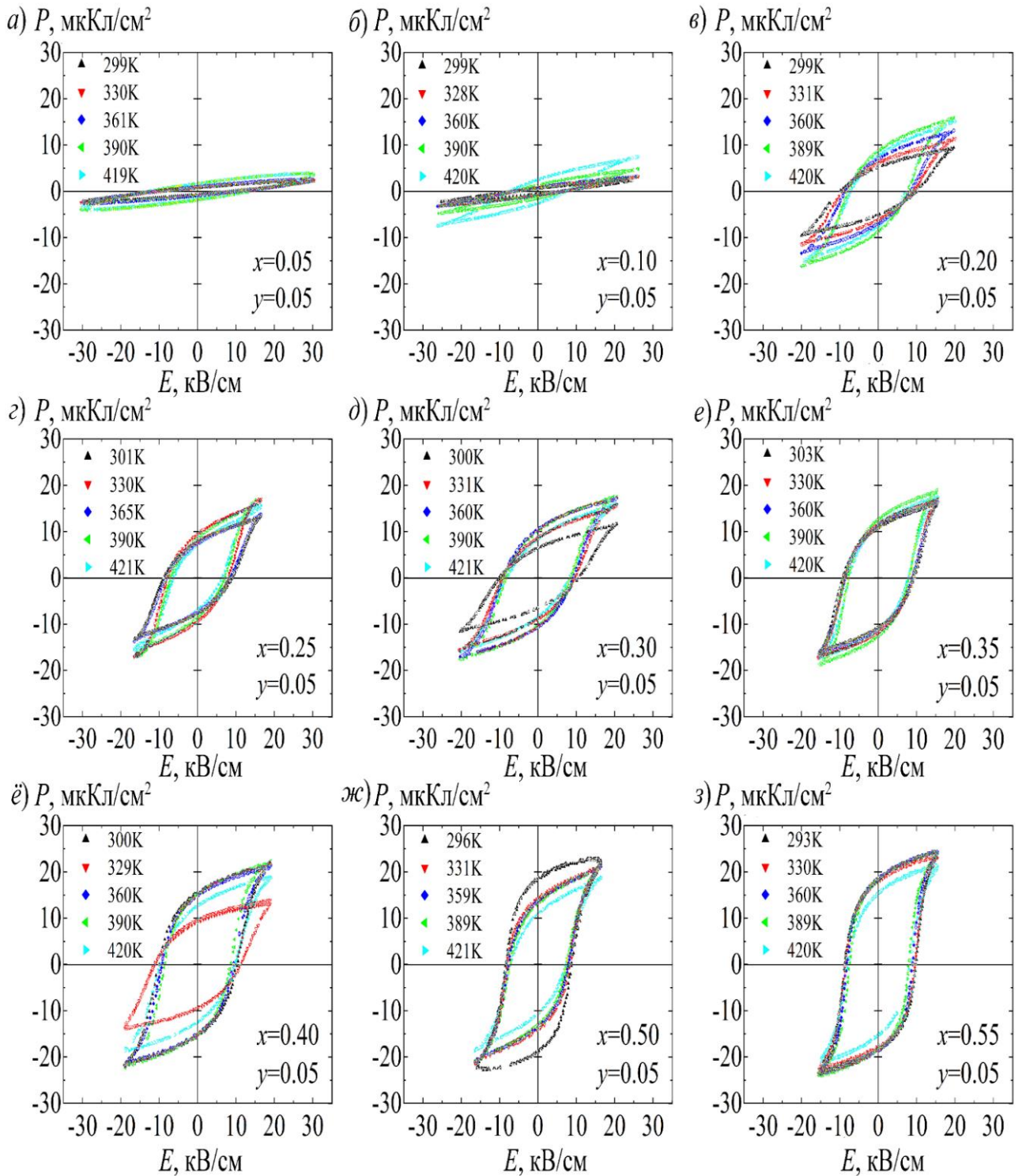


Рисунок 5.26 – P - E петли ТР состава $(1-x-y) \text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$
 $(y=0.05, 0.05 \leq x \leq 0.55)$ при $T=300 \dots 420\text{K}$, $\Delta T=30\text{K}$.

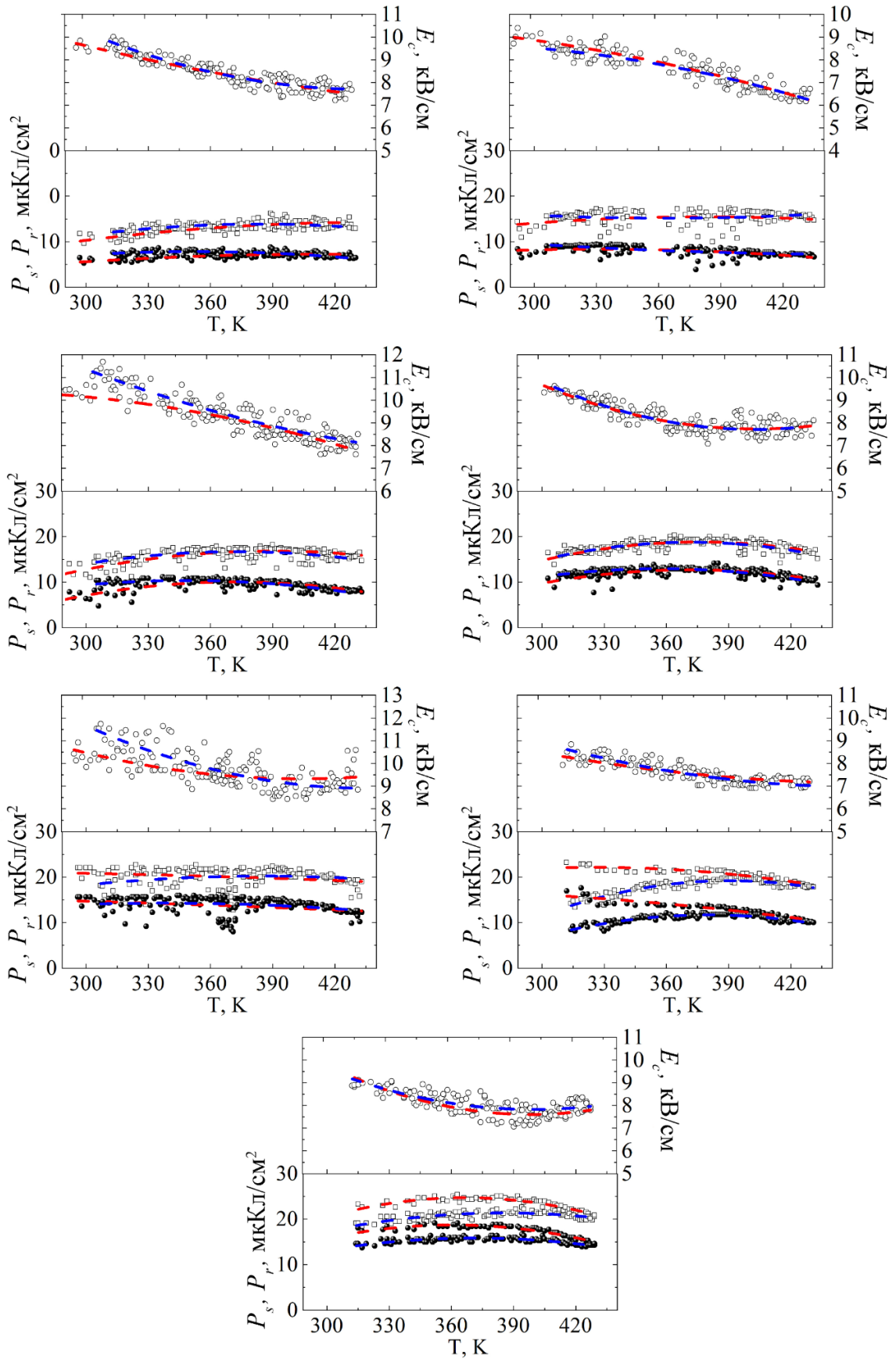


Рис.5.27 – Зависимости $(P_s, P_{\text{ост.}}, E_c)(T)$ ТР состава $(1-x-y)\text{NaNbO}_3-x\text{KNbO}_3-y\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$ ($y=0.05, 0.20 \leq x \leq 0.55$)

Сформированы области с различным характером проявления микроструктуры, хорошо согласующиеся с фазовой диаграммой: ОI – однородная, плотная микроструктура с небольшой точечной пористостью и кристаллитами, габитус которых представляет собой формации, близкие к кубическим, либо «плитообразные»; ОII – микроструктура разрыхляется, становится чрезвычайно неоднородной, появляются структуры с радиально-кольцевым ориентированием зёрен, также присутствуют каналы пор; ОIII – микроструктура «успокаивается», стабилизируется, при этом межкристаллитные прослойки истончаются настолько, что зёрна «слипаются», образуя конгломераты. Установлено влияние внутренней структуры (кристаллической, доменной, зеренной, дефектной) ТР на фундаментальные поляризационные свойства.

Показано, что при $0.20 < x \leq 0.55$ происходит формирование точки перегиба P_s и P_r характеристик ТР в интервале $T = 360 \dots 370$ К, сдвигающейся в более высокотемпературную область по мере увеличения содержания KNbO_3 . До указанных температур зависимости P_s и P_r от x либо слабо возрастают, либо не изменяются, а E_c снижается во всем исследовательском диапазоне температур. Показано, что аналитическую модель для аппроксимации петель гистерезиса можно использовать для анализа гистерезисных явлений в сегнетоэлектриках описанного типа. Анализ эволюции петель диэлектрического гистерезиса твёрдого раствора системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$ с $y=0.075$ и $x=0.20$ от напряжённости переменного электрического поля и полученной из неё диаграммы плотности переключения доменов показал, что функция распределения доменов располагается в узком диапазоне напряжённостей коэрцитивных полей, что предположительно связано с однородностью доменной структуры в исследуемом объекте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При выполнении запланированной цели и выполняемых основных задач сформулированы следующие **основные результаты и выводы**:

1. Проведена постадийная оптимизация условий приготовления твёрдых растворов системы $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$ методом твёрдофазного синтеза и спекания по обычной керамической технологии варьированием температурных и временных режимов на всех стадиях изготовления образцов исследованных составов и на основе их рентгенофазового анализа и измерений относительной плотности оптимизированы условия изготовления беспримесной, высокоплотной и высококачественной керамики.

2. Определены кристаллическая структура, микроструктура, диэлектрические и магнитные свойства керамических образцов различных составов твёрдых растворов системы $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$ в широких диапазонах внешних воздействий температуры и переменного электрического поля

3. Установлено, что непрерывный ряд твёрдых растворов в квазибинарном разрезе исследуемой системы $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$ не образуется, о чём свидетельствует распад твёрдых растворов практически во всем концентрационном интервале и сосуществование нескольких изосимметричных фаз при изменении температуры спекания каждого состава.

4. В системе $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$ обнаружены два концентрационных фазовых перехода: первый связан с фактическим распадом твёрдых растворов, который имеет место в интервале $0 < x < 0.05$, второй переход - из кубической фазы в ромбоэдрическую фазу происходит в интервале $0.8 < x < 0.85$.

5. В твёрдых растворах системы $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3-x\text{BiFeO}_3$ с $x=0.3$ и $x=0.8$ на зависимостях параметров ячейки от температуры выявлены участки их постоянства в температурных интервалах $T = 383\dots463$; $T = 483\dots513$ и $T = 563\dots683$ К, что свидетельствует о структурных неустойчивостях.

6. В твёрдых растворах системы $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$ с $x = 0.80 \dots 0.95$ существуют области, отличающиеся химическим составом, что может создавать на границах таких областей поляризацию Максвелла - Вагнера и, как следствие, сквозную электропроводность.

7. Симметрия кристаллической решётки твёрдых растворов системы $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$ с $x = 0.85 \dots 0.95$ остаётся ромбоэдрической вплоть до 783 К.

8. Элементным и микроструктурным анализами и энергодисперсной спектроскопией установлено, что вблизи крайних компонентов структуры твёрдых растворов как по зерновым полям, так по элементному составу, наиболее однородны. С отступлением от них с обеих сторон на $x \sim 0.25$ установлена бимодальность зёрненного ландшафта и локальная нестехеометрия составов, стихающая к центру квазибинарной системы ($x > 0.50$). При $x \sim 0.75$ мы видим пик неоднородности (по зерну и стехеометрии), постепенно уменьшающийся при приближении к BiFeO_3 .

9. В твёрдых растворах системы $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$ с $x = 0.85 \dots 0.95$ в интервале $T = 560 \dots 720$ К формируются два релаксационных процесса недебаевского типа с энергиями активации 0.135 и 0.329 эВ, соответствующими в первом случае скачкообразному перемещению носителей заряда, локализованных в виде поляронов, и ионизацией кислородных вакансий, а во втором – поляризации поверхностного заряда на границе кластеров различного элементного состава.

10. Выявлено формирование размытых магнитных фазовых переходов в твёрдых растворах системы $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$ с $x = 0.6 \dots 1$ в интервале температур 400 ... 580 К. Установлено, что с ростом концентрации $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ширина области магнитного фазового перехода увеличивается с 40 К для твёрдого раствора с $x=0.95$ до 280 К для твёрдого раствора с $x=0.60$, что обусловлено ростом неоднородности структуры.

11. Определены оптимальные объёмные концентрации 90° -ных доменов q и $1 - q$ в тетрагональной фазе, сосуществующей с полидоменной моноклинной

фазой в двухфазных твёрдых растворах системы $(1 - x - y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$.

12. Установлено, что в твёрдых растворах системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$ с $y = 0.05$ и $x = 0.10, 0.40$ или 0.45 полная релаксация внутренних напряжений на межфазной границе реализуется при упругом согласовании монодоменных тетрагональной и моноклинной фаз.

13. Выявлено, что в твёрдых растворах системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$ с $y = 0.05, x = 0.05$ или 0.20 и $y = 0.075$ или 0.10 и $x = 0.15$ формирование плоскости с нулевым искажением наступает при монодоменном состоянии тетрагональной фазы, а в твёрдых растворах с $y = 0.05$ и $x = 0.25, 0.30$ или 0.35 полное снятие механических напряжений происходит в присутствии монодоменной моноклинной фазы, но тетрагональная фаза при этом стремится к монодоменизации.

14. В гетерофазных твёрдых растворах системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$ с $y = 0.05$ и $x = 0.15$ не достигается полная релаксация механических напряжений на плоских межфазных границах, что может быть обусловлено наличием клиновидных или зигзагообразных границ между фазами.

15. У сегнетокерамики состава $0.725\text{NaNbO}_3 - 0.20\text{KNbO}_3 - 0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$ при комнатной температуре обнаружено формирование близкой к насыщению петли гистерезиса при амплитуде воздействующего поля $E_m = 40$ кВ*см⁻¹ и пик плотности переключения при $E_c = 12$ кВ*см⁻¹ и $E_1 = 2.5$ кВ*см⁻¹, что соответствует значениям, характерным для сегнетожесткой керамики, а функция распределения доменов располагается в узком диапазоне коэрцитивных полей.

Список литературы

- [1]. Park, S.-E. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals / S.-E. Park, T. Shrout // *Journal of Applied Physics*. – 1997. – V. 82. – №4. – P. 1804-1811
- [2]. Paik, D.-S. E-field induced phase transition in $\langle 001 \rangle$ -oriented rhombohedral $0.92\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.08\text{PbTiO}_3$ crystals / D.-S. Paik, S.-E. Park, S. Wada, S.-F. Liu, T. R. Shrout // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – V. 85. – №2. – P. 1080-1083.
- [3]. Park, S.-E. Crystallographically engineered BaTiO_3 single crystals for high-performance piezoelectrics / S.-E. Park, S. Wada, L. E. Cross, T. R. Shrout // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – V. 86. – №5. – P. 2746-2750
- [4]. Eitel, R.E., Park S.-E., Randal C.A., Shrout T.R. Perovskite materials for high temperature and high performance actuators and transducers // Patent №US2003031622(A1) – 2003 – 02 – 13. C01G 23/00, 29/00, C04B 35/472, H01L 41/187
- [5]. Tian, J. Fabrication of 1–3 piezoelectric composites via modified soft mold process for 40 MHz ultrasonic medical transducers / J. Tian, X. Li, Z. Liang, W. Ding, X. Li, C. Tao, S. Nie // *Ceramics International*. – 2022. – V. 48. – № 3. – P. 3841 - 3848
- [6]. Wang, R. Electrical properties of PZT under high-pressure stress pulse: Effects of loading frequency and circuit load / R. Wang, E. Tang, G. Yang, Y. Han, C. Chen, M. Chang, K. Guo, L. He // *Ceramics International*. – 2022. – V. 48. – №2. – P. 2421 - 2430
- [7]. Chen, J. The electrical properties of low-temperature sintered $0.07\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-0.93\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ multilayer piezoceramic actuator / J. Chen, Z.-Z. Du, Y.-T. Yang, H. Hu // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – №11. – P. 15195 - 15201

[8]. Hu, X. Fabrication of porous PZT ceramics using micro-stereolithography technology / X. Hu, X. Li, K. Yan, X. Qi, W. Chen, D. Wu // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – №22. – P. 32376 – 32381

[9]. Bian, L. High-performance $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ ceramics with the triple point composition / L. Bian, X. Qi, K. Li, J. Fan, Z. Li, E. Sun, B. Yang, S. Dong, W. Cao // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – V. 41. – № 14. – P. 6983 – 6990

[10]. Feng, T. Structural integrity assessment of composites plates with embedded PZT transducers for structural health monitoring / T. Feng, M.H. Ferri Aliabadi // *Materials*. – 2021. – V. 14. – № 20. – Art. numb. 6148

[11]. Zhang, S. Characterization of lead free $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiSbO}_3$ piezoceramic / S. Zhang, R. Xia, T.R. Shrout, G. Zang, J. Wang // *Solid State Communications*. – 2007. – V. 141. – № 12. – P. 675 – 679

[12]. Wei, H. An overview of lead-free piezoelectric materials and devices / H. Wei, H. Wang, Y. Xia, D. Cui, Y. Shi, M. Dong, C. Liu, T. Ding, J. Zhang, Y. Ma, N. Wang, Z. Wang, Y. Sun, R. Wei, Z. Guo // *J. Mater. Chem. C*. – 2018. – V.6. – P. 12446–12467

[13]. Banerjee, S. A critical review on lead-free hybrid materials for next generation piezoelectric energy harvesting and conversion. / S. Banerjee, S. Bairagi, S. Wazed Ali. // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – № 12. – P. 16402–16421

[14]. Qiaoa, L. Full characterization for material constants of a promising KNN-based lead-free piezoelectric ceramic. / L. Qiaoa, G. Lia, H. Taob, J. Wub, Z. Xua, F. Li // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – № 5. – P. 5641 – 5644

[15]. Wu, J.G. *Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials* / Wu J.G. // Singapore: Springer, 2018. – 192 p.

[16]. Lee, M.H. High-performance lead-free piezoceramics with high Curie temperatures / M. H. Lee, D. J. Kim, J. S. Park, S. W. Kim, T. K. Song, M .H. Kim, W. J. Kim, D. Do, I. K. Jeong // *Adv. Mater.* –2015. – V. 27. – P. 6976–6982.

[17]. Yang, W. 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. // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – № 2. – P. 1390 - 1395

[18]. Kim, J. Improved Li and Sb doped lead-free (Na, K)NbO₃ piezoelectric ceramics for energy harvesting applications / J. Kim, J.-H. Ji, D.-J. Shin, J.-H. Koh // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44. – № 18. – P. 22219 – 22224

[19]. Wu, J. Piezoelectric properties of LiSbO₃-modified (K_{0.48}Na_{0.52})NbO₃ lead-free ceramics / J. Wu, Y. Wang, D. Xiao, J. Zhu, P. Yu, L. Wu, W. Wu // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 46. – P. 7375–7377.

[20]. Palatnikov, M.N. Synthesis of Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O₃ and LiTa_yNb_{1-y}O₃ perovskite and pseudoilmenite solid solutions / M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, O.V. Makarova, V.T. Kalinnikov // *Inorganic Materials*. – 2013. – V. 49. – № 10. – P. 1048 – 1054

[21]. Dergunova, N.V. On the possibility of isomorphic substitutions in ferroelectrics with the perovskite - and pseudoilmenite - type structure / N.V. Dergunova, L.A. Reznitchenko, V.P. Sakhnenko, O.N. Razumovskaya, G.A. Geguzina // *Ferroelectrics*. – 2000. – V. 247. – № 1-3. – P. 107 – 124

[22]. Singh, R.P. Additives effect on the multiferroic behaviour of BiFeO₃–PbTiO₃ / R.P. Singh, S. Saha // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – № 21. – P. 29815 – 2982

[23]. Bartek, N. Influence of calcination and sintering temperatures on dielectric and magnetic properties of Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ ceramics synthesized by the solid state method / N. Bartek, V.V. Shvartsman, S. Salamon, H. Wende, D.C. Lupascu // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – № 16. – P. 23396 - 23403

[24]. Kumari, A. Investigation of crystal structure, dielectric properties, impedance spectroscopy and magnetic properties of (1-x)BaTiO₃ – (x)Ba_{0.9}Ca_{0.1}Fe₁₂O₁₉ multiferroic composites / A. Kumari, S. Sanghi, A. Agarwal, O. Singh // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – № 16. – P. 23088 – 23100

[25]. Pandey, R. Stability of ferroelectric phases and magnetoelectric response in multiferroic (1-x)Bi(Ni_{1/2}Ti_{1/2})O₃-PbTiO₃/xNi_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄ particulate

composites / R. Pandey, U. Shankar, S.S. Meena, A.K. Singh // *Ceramics International*. – 2019. – Том 45. – № 17. – P. 23013 – 23021

[26]. Andryushin, K.P. 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. Rudzki, L.A. Reznichenko // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – № 1. – P. 138 – 148.

[27]. Szeremeta, A.Z. Improved piezoelectric properties of Pb(Zr_{0.70}Ti_{0.30})O₃ ceramics doped with non-polar bismuth manganite / A.Z. Szeremeta, I. Lazar, A. Molak, I. Gruszka, J. Koperski, A. Soszyński, D. Kajewski // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – № 15. – P. 18363 – 18370

[28] Assi, M. A. The detrimental effects of lead on human and animal health / M. A. Assi, M. N. M. Hezmee, A. W. Haron, M. Y. M. Sabri, M. A. Rajion // *Vet World*. – 2016. – V. 9. – №6. – P. 660–671.

[29] Марковац, Дж. Пикомоларные концентрации свинца стимулируют протеинкиназу мозга / Дж. Марковац, Г.В. Гольдштейн // *C. Nat. J.* – 1988. – V. 334. – №6177. – P. 71–73.

[30] Hwang, K.Y. Associations of lead exposure and dose measures with erythrocyte protein kinase C activity in 212 current Korean lead workers. / K.Y. Hwang, B.S. Schwartz, B.K. Lee, P.T. Strickland, A.C. Todd, J.P. Bressler // *J. Toxicol. Sci.* – 2001. – V. 62. – № 2. – P. 280–288.

[31] Брент, Дж.А. Обзор медицинской токсикологии. / Дж.А. Брент // Дж. Токсикол.. – 2006. – V. 44. – P. 355–355.

[32] Барановская-Босяцкая, И. Нейротоксичность свинца. Гипотетические молекулярные механизмы нарушений синаптической функции / И. Барановская-Босяцкая, И. Гутовская, М. Рыбицкая, Новацкий., Д. Хлубек // *Neurol. Neurochir. Pol. J.* – 2012. – V. 46. – №6. – P. 569–578.

[33] 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, in *Official Journal of the European Union*. L. 37. (2003) V. 46. 19-23.

[34] 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, , in Official Journal of the European Union. L. 174. (2011) V.54. 88.

[35] О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации // Федеральный закон от 21.07.2014 №219-ФЗ

[36] Jaffe, B. Piezoelectric Ceramics / B. Jaffe, W. Cook, H. Jaffe. – New York: Academic Press, 1971. – 317 p.

[37] P. K. Panda. Review: environmentally friendly lead-free piezoelectric materials // J Mater Sci. –2009. – V 44. – P. 5049–5062

[38] Zhang, Y. Progress in lead-free piezoelectric nanofiller materials and related composite nanogenerator devices. / Y. Zhang, H. Kim, Q. Wang, W. Jo, A. I. Kingon, S.-H. Kim, C. K. Jeong // Nanoscale Adv. – 2020. – V. 2. – P. 3131-3149.

[39] Zhou, X. Phase structure and properties of sodium bismuth titanate lead-free piezoelectric ceramics / X. Zhou, G. Xue, H. Luo, C. R. Bowen // Progress in Materials Science. – 2021. – V. 122. – Art. numb. 100836

[40] Fadhlina, H. A review on lithium doped lead-free piezoelectric materials / H. Fadhlina, A. Atiqah, Z. Zainuddin// Materials Today Communications. – 2022. – V. 33. – Art. numb. 104835

[41] Yue, R. A review of flexible lead-free piezoelectric energy harvester / R. Yue, S. G. Ramaraj, H. Liu, D. Elamaran, V. Elamaran. // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 918. – Art. numb. 165653

[42] Panda, P. K. High d_{33} Lead-Free Piezoceramics: A Review / P. K. Panda, B. Sahoo, T. S. Thejas, M. Krishna // Journal of Electronic Materials. – 2022. – V. 51. – P. 938–952

[43] Zhang, N. Lead-Free (K,Na)NbO₃-Based Materials: Preparation Techniques and Piezoelectricity / N. Zhang, T. Zhang, and J. Wu // Acs Omega. – 2020. – V. 5. –P. 3099–3107

[44] Jain A. Recent developments in BaTiO₃ based lead-free materials for energy storage applications / A. Jain, Y.G. Wang, L.N. Shi // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2022. - №928. - Art. numb. 167066.

[45] Yang Z. High-performance lead-free bulk ceramics for electrical energy storage applications: design strategies and challenges / Z. Yang, H. Du, L. Jin and D. Poelman // *J. Mater. Chem. A*. - 2021. - №9. - С. 18026-18085.

[46] Liu C.-B.-W. Sodium lithium niobate lead-free piezoceramics for high-power applications: Fundamental, progress, and perspective / C.-B.-W. Liu, Z. Liu, Y. Wang, Y.-X. Liu // *Journal of Advanced Ceramics*. - 2023. - №12. - С. 1-23.

[47] Ma H. Preparation and optimization of silver niobate-based lead-free ceramic energy storage materials / H. Ma, M. A. Ismael // *Ceramics International*. - 2022. – V. 48. - P. 32613-32627.

[48] Kay H. F., Vousden P. — «*Phil. Mag.*», 1949, v. 40, № 7, p. 1019— 1040.

[49] Вертопрахов, В. Н. Синтез и свойства оксидных сегнетоэлектрических слоев из металлоорганических соединений / В. Н. Вертопрахов, Л. Д. Никулина, И. К. Игуменов // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74. – № 8. – С. 797-819.

[50] Trstenjak U. Polarization in pseudocubic epitaxial relaxed PMN-PT thin films / U. Trstenjak, N. Daneu, I. Rafalovskyi, J. Belhadi, D. Vengust, J. Hlinka, M. Spreitzer // *Appl. Phys. Lett.* - 2022. – V. 120. - Art. numb. 042901.

[51] Li F. Local Structural Heterogeneity and Electromechanical Responses of Ferroelectrics: Learning from Relaxor Ferroelectrics / F. Li, B. Wang, D. Damjanovic, L. Chen, T. R. ShROUT // *Adv. Funct. Mater.* - 2018. – V. 28. - Art. numb. 1801504.

[52] Pramanik R. Effect of grain size on piezoelectric, ferroelectric and dielectric properties of PMN-PT ceramics / R. Pramanik, M. K. Sahukar, Y. Mohan, B. Praveenkumar, S. R. Sangawar, A. Arockiarajan // *Ceramics International*. - 2019. – V. 45. - P. 5731-5742.

[53] Yang Zh. Comparison of PZN-PT, PMN-PT single crystals and PZT ceramic for vibration energy harvesting / Zh. Yang, J. Zu // *Energy Conversion and Management*. - 2016. – V. 122. – P. 321-329.

[54] Wang X. Effect of excess PbO on phase structures and dielectric properties of PZN-PT ceramics / X. Wang, B. Huang, X. Yao // *Ferroelectrics*. - 1994. – V. 154. - P. 301-306.

[55] Kimura T. Synthesis and piezoelectric properties of Li-doped BaTiO₃ by a solvothermal approach / T Kimura, Q Dong, S Yin, T Hashimoto, A Sasaki, T. Sato // *J Eur Ceram Soc*. - 2013. – V. 33. - P. 1009-1015.

[56] Lou QW. Ferroelectric properties of Li-doped BaTiO₃ ceramics. / QW Lou, X Shi, XZ Ruan // *J Eur Ceram Soc*. - 2018. – V. 101. - P. 3597-3604.

[57] Zhu LF. Enhancing piezoelectric coefficient d_{33} in LiF-doped BaTiO₃ ceramics by optimizing excess Ba content / LF Zhu, BP Zhang, WG Yang // *Mater Res Bull*. - 2014. – V. 52. - P. 158-161.

[58] Feng Y. Defect engineering of lead-free piezoelectrics with high piezoelectric properties and temperature-stability / Y Feng, WL Li, D Xu // *ACS Appl Mater Interfaces*. - 2016. – V. 8. - P. 9231-9241.

[59] Lou QW. Ferroelectric properties of Li-doped BaTiO₃ ceramics / QW Lou, X Shi, XZ Ruan // *J Am Ceram Soc*. - 2018. – V. 101. - P. 3597-3604.

[60] Li J. Large electrostrain and high optical temperature sensitivity in BaTiO₃-(Na_{0.5}Ho_{0.5})TiO₃ multifunctional ferroelectric ceramics / J Li, XN Chai, XS Wang // *Dalton Trans*. - 2016. - №45. - C. 11733-11741.

[61] Maurya D. Local structure and piezoelectric instability in lead-free (1-x)BaTiO₃-xA(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (A = Sr, Ca, Ba) solid solutions. / Maurya D, Kumar A, Petkov V, Mahaney JE, Katiyar RS, Priya S. // *RSC Adv*. - 2014. - №4. – C. 1283-1292.

[62] Zhao C. Multifunctional barium titanate ceramics via chemical modification tuning phase structure / C. Zhao, Y. Huang, J. Wu // *InfoMat*. - 2020. - V. 2. – P. 1163-1190

[63] Zhao C. Improved temperature stability and high piezoelectricity in lead-free barium titanate-based ceramics / C. Zhao, B. Wu, H.-Ch. Thong, J. Wu // *Journal of the European Ceramic Society*. - 2018. – V. 38. - P. 5411-5419.

[64] Jain A. Emergence of relaxor behavior along with enhancement in energy storage performance in light rare-earth doped Ba_{0.90}Ca_{0.10}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O₃ ceramics / A. Jain, Y.G. Wang, H. Guo // *Ceramics International*. - 2021. – V. 47. - P. 10590-10602.

[65] Cai, E. Superior piezoelectricity in lead-free barium titanate piezoceramics / E. Cai, Sh. Peng, Q. Liu // *Journal of Materiomics*. – 2024. – V. 10. – P. 694-706

[66] Kambale K.R. Significant improvement in Curie temperature and piezoelectric properties of BaTiO₃ with minimum Pb addition / K.R. Kambale, A. Ghorpade, A. Halikar, R. Gaikwad, H. Panda // *Journal of Asian Ceramic Societies*. – 2019. – V. 7. – P. 407-416.

[67] Wada S. Piezoelectric properties of high Curie temperature barium titanate-bismuth perovskite-type oxide system ceramics / S. Wada, K. Yamato, P. Pulpan [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – Vol. 108, No. 9. – P. 094114-5.

[68] Tokay, O. A review of potassium sodium niobate and bismuth sodium titanate based lead free piezoceramics / O. Tokay, M. Yazıcı // *Materials Today Communications*. – 2022. – Vol. 31. – P. 103358.

[69] Sameera Devi C. Influence of Ba²⁺ Ion Substitution on the Structural, Ferroelectric and Electrical Properties of Nano-Structured Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ Lead. / C. Sameera Devi, M.B. Suresh, G.S. Kumar, G. Prasad Free Piezo Ceram. // *Trans. Indian Ceram. Soc.* – 2018. – V. 77. – p. 30-36

[70] Sumang R. Investigation of a new lead-free (1-x-y)BNT-xBKT-yBZT piezoelectric ceramics / R. Sumang, T. Bongkarn, N. Kumar, M. Kamnoy // *Ceram. Int.* - 2017. – V. 43. – P. S102-S109.

[71] Pattipaka S. Enhanced dielectric and piezoelectric properties of BNT-KNNG piezoelectric ceramics / S. Pattipaka, A.R. James, P. Dobbidi // *J. Alloy. Compd.* – 2018. – V. 765. – P. 1195-1208.

[72] Large strain response in Bi₄Ti₃O₁₂ modified BNT-BT piezoelectric ceramics / P. Li, B. Liu, B. Shen [et al.] // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43, No. 1. – P. 1008-1021.

[73] Bai W. Effect of different templates and texture on structure evolution and strain behavior of <001>-textured lead-free piezoelectric BNT-based ceramics / W. Bai, H. Li, J. Xi, J. Zhang, B. Shen, J. Zhai // *J. Alloy. Compd.* – 2016. – V. 656. – P. 13-23

[74] Bai W. NaNbO₃ templates-induced phase evolution and enhancement of electromechanical properties in <001> grain oriented lead-free BNT-based piezoelectric materials / W. Bai, D. Chen, P. Zheng, J. Xi, Y. Zhou, B. Shen, J. Zhai, Z. Ji // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2017. – V. 37. – P. 2591-2604.

[75] Zhao Z.H. Large electro-strain signal of the BNT-BT-KNN lead-free piezoelectric ceramics with CuO doping / Z.H. Zhao, R.F. Ge, Y. Dai // *J. Adv. Dielectr.* -2019. – V. 9. – Art. numb. 1950022

[76] Rafiq M. A. Establishing the Domain Structure of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ (KNN) Single Crystals by Piezoforce-Response Microscopy / M. A. Rafiq, M. Elisabete V. Costa, and P. M. Vilarinho // *Science of Advanced Materials.* – 2014. – V. 6. – P. 426–433.

[77] Liu L. Oriented and ultrafine-grain potassium sodium niobate piezoelectric ceramics prepared by heterogeneous microcrystalline transformation / L. Liu, Ya. Liu, X. Jiang, Zh. Hou // *Ceramics International.* – 2023. – Vol. 49, No. 18. – P. 30897-30904.

[78] Zhang Y. Review of Chemical Modification on Potassium Sodium Niobate Lead-free Piezoelectrics / Y. Zhang, J.-F. Li // *Journal of Materials Chemistry C.* – 2019. – V. 7. – P. 4284-4303

[79] X. Lv, J. Wu, J. Zhu, D. Xiao and X. Zhang // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2018. – V. 38. – P. 85-94

[80] L. Jiang, Y. Li, L. Xie, J. Wu, Q. Chen, W. Zhang, D. Xiao and J. Zhu // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* – 2017. – V. 28. – P. 1-10

[81] K. Xu, J. Li, X. Lv, J. Wu, X. Zhang, D. Xiao and J. Zhu // *Advanced Materials.* – 2016. – V. 28. – P. 8519-8523

[82] W. Wu, M. Chen, B. Wu, Y. Ding and C. Liu // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2017. – V. 695. – P. 1175-1179.

[83] P. Li, J. Zhai, B. Shen, S. Zhang, X. Li, F. Zhu and X. Zhang // *Advanced Materials*. – 2018. – V. 30. – Art. numb. 1705171

[84] Qi, X. Effect of heterovalent-ion doping and oxygen-vacancy regulation on piezoelectric properties of KNN based lead-free ceramics / X. Qi, P. Ren, X. Tong // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49, No. 22. – P. 34795-34804.

[85] Deng D. Potassium sodium niobate-based transparent ceramics with high piezoelectricity and enhanced energy storage density / D. Deng, M. S. Irshad, Xi. Kong [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – Vol. 953. – Art. numb. 170081.

[86] Domain reorientation and electric-field-induced phase transition in (K,Na)(Nb,Sb)O₃-(Bi,Na)ZrO₃ piezoceramics / Yu. Huan, J. Li, Ye. Hong [et al.] // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49, No. 23. – P. 39021-39028

[87] Патент № 2498960 С2 Российская Федерация, МПК С04В 35/495. пьезоэлектрический керамический материал : № 2011145121/03 : заявл. 09.11.2011 : опубл. 20.11.2013 / Л. А. Резниченко, О. Н. Разумовская, К. П. Андрюшин [и др.] ; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Южный федеральный университет" (Южный федеральный университет).

[88] Патент № 2498961 С2 Российская Федерация, МПК С04В 35/495. пьезоэлектрический керамический материал : № 2011145123/03 : заявл. 09.11.2011 : опубл. 20.11.2013 / Л. А. Резниченко, О. Н. Разумовская, А. В. Павленко [и др.] ; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Южный федеральный университет" (Южный федеральный университет).

[89] Патент № 2542008 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/495, Н01L 41/187. Пьезоэлектрический керамический материал : № 2013159321/03 : заявл. 30.12.2013 : опубл. 20.02.2015 / Л. А. Резниченко, О. Н. Разумовская, А. В. Павленко [и др.] ; заявитель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Южный федеральный университет"

[90] Патент № 2542009 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/495, Н01L 41/187. Пьезоэлектрический керамический материал : № 2014100311/03 : заявл. 09.01.2014 : опубл. 20.02.2015 / Л. А. Резниченко, И. А. Вербенко, А. Г. Абубакаров [и др.] ; заявитель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Южный федеральный университет".

[91] Патент № 2542012 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/495, Н01L 41/187. Пьезоэлектрический керамический материал : № 2013159072/03 : заявл. 30.12.2013 : опубл. 20.02.2015 / Л. А. Резниченко, О. Н. Разумовская, К. П. Андрюшин [и др.] ; заявитель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Южный федеральный университет"

[92] Патент № 2551156 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/495, Н01L 41/187. Пьезоэлектрический керамический материал : № 2013159320/03 : заявл. 30.12.2013 : опубл. 20.05.2015 / Л. А. Резниченко, М. В. Таланов, Л. А. Шилкина, И. А. Вербенко ; заявитель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Южный федеральный университет"

[93] Патент № 2561439 С2 Российская Федерация, МПК С04В 35/495, Н01L 41/187. Пьезоэлектрический керамический материал : № 2014100312/03 : заявл. 09.01.2014 : опубл. 27.08.2015 / Л. А. Резниченко, М. В. Таланов, И. А. Вербенко, Л. А. Шилкина ; заявитель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Южный федеральный университет".

[94] Патент № 2571465 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/495. Бесвинцовый пьезоэлектрический керамический материал : № 2014149866/03 : заявл. 11.12.2014 : опубл. 20.12.2015 / Л. А. Резниченко, И. А. Вербенко, А. В. Павленко [и др.] ; заявитель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет"

[95] Патент № 2580538 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/495, Н01L 41/187. Бессвинцовый пьезоэлектрический керамический материал : № 2014149867/03 : заявл. 11.12.2014 : опубл. 10.04.2016 / Л. А. Резниченко, И. А. Вербенко, А. В. Павленко [и др.] ; заявитель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет".

[96] Патент № 2751323 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/495. Низкочастотный пьезоэлектрический керамический материал на основе ниобата натрия : № 2020134604 : заявл. 21.10.2020 : опубл. 13.07.2021 / Л. А. Резниченко, К. П. Андрюшин, Е. В. Глазунова [и др.] ; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет».

[97] Mishra R. K. Dipolar and magnetic ordering in Nd-modified BiFeO₃ nanoceramics / R. K. Mishra, D. K. Pradhan, R. N. P. Choudhary, A. Banerjee // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2008. – Vol. 320, No. 21. – P. 2602-2607.

[98] Daumont C. J. M. Tuning the atomic and domain structure of epitaxial films of multiferroic BiFeO₃ / C. J. M. Daumont, S. Farokhipoor, A. Ferri [et al.] // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. – 2010. – Vol. 81, No. 14. – Art. numb. 144115.

[99] Wojdeł, J. C. Magnetoelectric response of multiferroic BiFeO₃ and related materials from first-principles calculations / J. C. Wojdeł, J. Íñiguez // Physical Review Letters. – 2009. – Vol. 103, No. 26. – Art. numb. 267205.

[100] Zheng T. Quenched bismuth ferrite-barium titanate lead-free piezoelectric ceramics / T. Zheng, J.G. Wu // J Alloy Compd.- 2016.- V. 676.- P. 505–512.

[101] Wu, J. Orientation dependence of ferroelectric behavior of BiFeO₃ thin films / J. Wu, J. Wang // Journal of Applied Physics. – 2009. – Vol. 106, No. 10. – Art. numb. 104111

[102] Wu J. Effects of SrRuO₃ buffer layer thickness on multiferroic (Bi_{0.90}La_{0.10})(Fe_{0.95}Mn_{0.05})O₃ thin films. / J. Wu, J. Wang // J Appl Phys.- 2009.- V. 106.- Art. numb. 054115

[103] Zheng, R. Y. Electrical and magnetic properties of multiferroic BiFeO₃ / CoFe₂O₄ heterostructure / R. Y. Zheng, J. Wang, S. Ramakrishna // Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 104, No. 3. – Art. numb. 034106.

[104] Wu, J. Improved ferroelectric behavior in (110) oriented BiFeO₃ thin films / J. Wu, J. Wang // Journal of Applied Physics. – 2010. – Vol. 107, No. 3. – Art. numb. 034103.

[105] Wu, J. Electrical behavior and oxygen vacancies in BiFeO₃/[(Bi_{1/2}Na_{1/2})_{0.94}Ba_{0.06}] TiO₃ thin film / J. Wu, G. Kang, J. Wang // Applied Physics Letters. – 2009. – Vol. 95, No. 19. – Art. numb. 192901.

[106] Fan Z, Yao K, Wang J. Photovoltaic effect in an indium-tin-oxide/ZnO/BiFeO₃/Pt heterostructure. / Z. Fan, K. Yao, J. Wang // Appl Phys Lett. – 2014. – V. 105. – Art. numb. 162903.

[107] Chen W. Domain structure and in-plane switching in a highly strained Bi_{0.9}Sm_{0.1}FeO₃ film. / Chen W, Ren W, You L, Yang Y, Chen Z, Qi Y, et al // Appl Phys Lett. – 2011. – V. 99. – Art. numb. 222904.

[108] Chen Z. Study of strain effect on in-plane polarization in epitaxial BiFeO₃ thin films using planar electrodes / Z. Chen, X. Zou, L. You [et al.] // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. – 2012. – Vol. 86, No. 23. – Art. numb. 235125.

[109] Wu J. Leakage mechanism of cation-modified BiFeO₃ thin film / J. Wu, J. Wang, D. Xiao, J. Zhu // AIP Adv. – 2011. – V. 1. – Art. numb. 022138.

[110] Fan Z. Enhanced photovoltaic effects and switchable conduction behavior in BiFe_{0.6}Sc_{0.4}O₃ thin films / Z. Fan, J. Wang, W. Ji [et al.] // Acta Materialia. – 2015. – Vol. 88. – P. 83-90.

[111] Fan Z. Structural instability of epitaxial (001) BiFeO₃ thin films under tensile strain / Z. Fan, J. Wang, M. B. Sullivan [et al.] // Scientific Reports. – 2014. – Vol. 4. – Art. numb. 04631.

[112] Fan Z. Ferroelectric polarization relaxation in Au/Cu₂O/ZnO/BiFeO₃/Pt heterostructure / Z. Fan, J. Xiao, K. Yao, K. Zeng, J. Wang // Appl Phys Lett. – 2015. – V. 106. – Art. numb. 102902

[113] Fan Z. Stable ferroelectric perovskite structure with giant axial ratio and polarization in epitaxial BiFe_{0.6}Ga_{0.4}O₃ thin films. / Z. Fan, J. Xiao, H. Liu, P. Yang, Q. Ke, W. Ji, et al // ACS Appl Mater Interfaces. – 2015. – V.7. – P. 2648–2653.

[114] Liu H. Nanoscale phase mixture in uniaxial strained BiFeO₃ (110) thin films / H. Liu, H. R. Tan, K. Yao [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2015. – Vol. 118, No. 10. – Art. numb. 104103

[115] Kimura, T. Electric polarization rotation in a hexaferrite with long-wavelength magnetic structures / T. Kimura, G. Lawes, A. P. Ramirez // Physical Review Letters. – 2005. – Vol. 94, No. 13. – P. 1-4.

[116] Matsuo H. Cooperative effect of oxygen-vacancy-rich layer and ferroelectric polarization on photovoltaic properties in BiFeO₃ thin film capacitors / H. Matsuo, Y. Kitanaka, Y. Noguchi [et al.] // Applied Physics Letters. – 2016. – Vol. 108, No. 3. – Art. numb. 032901.

[117] Liu H. Origin of a tetragonal BiFeO₃ phase with a giant c/a ratio on SrTiO₃ substrates / H. Liu, P. Yang, K. Yao, K.P. Ong, P. Wu, J. Wang // Adv Funct Mater. – 2012. – V. 22. – P. 937–942.

[118] Liu H. Growth rate induced monoclinic to tetragonal phase transition in epitaxial BiFeO₃ (001) thin films / H. Liu, P. Yang, K. Yao, J. Wang // Applied Physics Letters. – 2011. – Vol. 98, No. 10. – Art. numb. 102902.

[119] Wu J. A method to improve electrical properties of BiFeO₃ thin films / J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, J. Wang // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2012. – Vol. 4, No. 3. – P. 1182-1185

[120] Wu J. Ferroelectric behavior in bismuth ferrite thin films of different thickness / J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, J. Wang // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2011. – Vol. 3, No. 9. – P. 3261-3263

[121] Valant, M. Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline BiFeO₃ / M. Valant, A. K. Axelsson, N. Alford // Chemistry of Materials. – 2007. – Vol. 19, No. 22. – P. 5431-5436.

[122] Wu J. A giant polarization value of Zn and Mn co-modified bismuth ferrite thin films / J. Wu, S. Qiao, D. Xiao [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 102, No. 5. – P. 052904.

[123] Zheng T. Enhanced piezoelectric activity in high-temperature Bi_{1-x}-ySm_xLayFeO₃ lead-free ceramics / T. Zheng, J.G. Wu // *J Mater Chem C*. – 2015. – V. 3. – P. 3684–3693.

[124] Lv, J. Enhanced Electrical Properties of Quenched (1 - X)Bi_{1-y}Sm_yFeO₃-xBiScO₃ Lead-Free Ceramics / J. Lv, J. Wu, W. Wu // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Vol. 119, No. 36. – P. 21105-21115

[125] Kharbanda S. Multiferroic perovskite bismuth ferrite nanostructures: A review on synthesis and applications / S. Kharbanda, N. Dhanda, An. Ch. Aidan Sun [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2023. – Vol. 572. – Art. numb.170569.

[126] Eerenstein W. Comment on epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures/ W. Eerenstein, F.D. Morrison, J. Dho, M.G. Blamire, J.F. Scott, ND Mathur // *Science*. – 2005. – V. 307. – Art. numb. 1203.

[127] Liu H. Uniaxial strain-induced ferroelectric phase with a giant axial ratio in a (1 1 0) BiFeO₃ thin film / H. Liu, P. Yang, Z. Fan, A. Kumar, K. Yao, K.P. Ong, et al. // *Phys Rev B*. – 2013. – V. 87. – Art. numb. 220101.

[128] Silva J. BiFeO₃: A review on synthesis, doping and crystal structure / J. Silva, A. Reyes, H. Esparza [et al.] // *Integrated Ferroelectrics*. – 2011. – Vol. 126, No. 1. – P. 47-59.

[129] Hussain A. The development of BiFeO₃-based ceramics / A. Hussain, X. Xu, G. Yuan [et al.] // *Chinese Science Bulletin*. – 2014. – Vol. 59, No. 36. – P. 5161-5169.

[130] Rojac T. BiFeO₃ ceramics: Processing, electrical, and electromechanical properties / T. Rojac, A. Bencan, B. Malic [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2014. – Vol. 97, No. 7. – P. 1993-2011.

[131] Sando, D. BiFeO₃ epitaxial thin films and devices: Past, present and future / D. Sando, A. Barthélémy, M. Bibes // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2014. – Vol. 26, No. 47. – Art. numb. 473201.

[132] Chu Y. H. Epitaxial multiferroic BiFeO₃ thin films: Progress and future directions / Y. H. Chu, L. W. Martin, Q. Zhan [et al.] // *Ferroelectrics*. – 2007. – Vol. 354, No. 1. – P. 167-177.

[133] Wang J. Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures / J. Wang, H. Zheng, V. Nagarajan [et al.] // *Science*. – 2003. – Vol. 299, No. 5613. – Art. numb. 1719

[134] Oliveira R. C. On the enhanced dielectric and magnetic properties of BiFeO₃ ceramics sintered under meta-stable conditions / R. C. Oliveira, E. A. Volnistem, M. A. C. De Melo [et al.] // *Applied Materials Today*. – 2023. – Vol. 32. – Art. numb. 101790.

[135] Zeches R. J. A strain-driven morphotropic phase boundary in BiFeO₃ / R. J. Zeches, J. X. Zhang, R. Ramesh [et al.] // *Science*. – 2009. – Vol. 326, No. 5955. – P. 977-980

[136] Zhang J. X. Large field-induced strains in a lead-free piezoelectric material / J. X. Zhang, Q. He, J. Seidel [et al.] // *Nature Nanotechnology*. – 2011. – Vol. 6, No. 2. – P. 98-102.

[137] Rusakov D. A. Structural evolution of the BiFeO₃ - LaFeO₃ system / D. A. Rusakov, A. A. Belik, K. Yamaura [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2011. – Vol. 23, No. 2. – P. 285-292.

[138] Fischer P. Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO₃ / P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, M. Szymanski // *J Phys Solid State Phys*. – 1980. – V.13. – P. 1931–1940

[139] Achenbach G.D. Preparation of single-phase polycrystalline BiFeO₃ // *J Am Ceram Soc*. – 1967. – V. 50. – Art. numb. 437.

[140] Sosnowska I. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. / I. Sosnowska, T. Pterlin-Neumaier, E. Steichele // *J Phys C*. – 1982. – V. 15. – Art. numb. 4835.

[141] Pintilie L. Short-circuit photocurrent in epitaxial lead zirconate-titanate thin films / L. Pintilie, I. Vrejoiu, G. Le Rhun, M. Alexe // *J Appl Phys.* – 2007. – V. 101. – Art. numb. 064109.

[142] Qin, M. Photovoltaic characteristics in polycrystalline and epitaxial $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.03})(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ferroelectric thin films sandwiched between different top and bottom electrodes / M. Qin, Y. C. Liang, K. Yao // *Journal of Applied Physics.* – 2009. – Vol. 105, No. 6. – Art. numb. 061624.

[143] Seidel J. Conduction at domain walls in oxide multiferroics / J. Seidel, Q. He, P. Yu [et al.] // *Nature Materials.* – 2009. – Vol. 8, No. 3. – P. 229-234.

[144] Yang S. Y. Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices / P. Shafer, R. Ramesh [et al.] // *Nature Nanotechnology.* – 2010. – Vol. 5, No. 2. – P. 143-147.

[145] Ji W. Evidence of bulk photovoltaic effect and large tensor coefficient in ferroelectric BiFeO_3 thin films / W. Ji, K. Yao, Y. C. Liang // *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics.* – 2011. – Vol. 84, No. 9. – Art. numb. 094115

[146] Young S. M. First-principles calculation of the bulk photovoltaic effect in bismuth ferrite / S. M. Young, F. Zheng, A. M. Rappe // *Physical Review Letters.* – 2012. – Vol. 109, No. 23. – Art. numb. 236601.

[147] Kubel F. Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO_3 . / F. Kubel, H. Schmid // *Acta Crystallogr B.* – 1990. – V. 46. – P. 698–702.

[148] D.C. Arnold, K.S. Knight, F.D. Morrison, P. Lightfoot Ferroelectric-paraelectric transition in BiFeO_3 : crystal structure of the orthorhombic phase / D.C. Arnold, K.S. Knight, F.D. Morrison, P. Lightfoot // *Phys Rev Lett.* – 2009. – V. 102. – Art. numb. 027602.

[149] Levin I. Displacive phase transitions and magnetic structures in Nd-substituted BiFeO_3 / I. Levin, M.G. Tucker, H. Wu, V. Provenzano, C.L. Dennis, S. Karimi, et al. // *Chem Mater.* – 2011. – V.23. – P. 66–75.

[150] Lennox R. C. Strain driven structural phase transformations in dysprosium doped BiFeO₃ ceramics / R. C. Lennox, M. C. Price, D. C. Arnold [et al.] // Journal of Materials Chemistry C. – 2014. – Vol. 2, No. 17. – P. 3345-3360

[151] Ravindran P. Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in BiFeO₃ / P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus [et al.] // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. – 2006. – Vol. 74, No. 22.

[152] Sosnowska, I. Low-temperature evolution of the modulated magnetic structure in the ferroelectric antiferromagnet BiFeO₃ / I. Sosnowska, R. Przeniosło // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. – 2011. – Vol. 84, No. 14. – Art. numb. 144404

[153] Saito K. Structural characterization of BiFeO₃ thin films by reciprocal space mapping / K. Saito, A. P. Ulyanenko, V. Grossmann [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics. – 2006. – Vol. 45, No. 9 B. – P. 7311-7314

[154] Singh M. K. Polarized Raman scattering of multiferroic BiFeO₃ epitaxial films with rhombohedral R3c symmetry / M. K. Singh, H. M. Jang, S. Ryu, M. H. Jo // Applied Physics Letters. – 2006. – Vol. 88, No. 4. – P. 1-3.

[155] Lee M.H. High-performance lead-free piezoceramics with high curie temperatures / M.H. Lee, D.J. Kim, J.S. Park, S.W. Kim, T.K. Song, M.H. Kim et al. // Adv Mater. – 2015. – V. 27. – P. 6976–6982.

[156] Morozov, M. I. Specific features of BiFeO₃ formation in a mixture of bismuth(III) and iron(III) oxides / M. I. Morozov, N. A. Lomanova, V. V. Gusarov // Russian Journal of General Chemistry. – 2003. – Vol. 73, No. 11. – P. 1676-1680

[157] Huang Yu. Superior piezoelectric performance with high operating temperature in bismuth ferrite-based ternary ceramics / Yu. Huang, L. Zhang, R. Jing [et al.] // Journal of Materials Science and Technology. – 2024. – Vol. 169. – P. 172-181

[158] Nuraini U. Characterization of relaxor ferroelectrics from BiFeO₃ doped (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ systems / U. Nuraini, N. A. Triyuliana, M. Mashuri, S. Suasmoro // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – V. 496. – Art. numb. 012043

[159] Iacomini A. Processing, microstructure, electrical properties and cytotoxic behaviour of lead-free $0.99\text{K}0.5\text{Na}0.5\text{NbO}_3\text{-}0.01\text{BiFeO}_3$ piezoceramics prepared using Spark Plasma Sintering (SPS) / A. Iacomini, S. Garroni, M. Mureddu [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2022. – Vol. 316. – Art. numb. 123589.

[160] Nuraini U. The elucidation of the alteration properties of BiFeO_3 doped $(\text{K}0.5\text{Na}0.5)\text{NbO}_3$ through local structure investigation / U. Nuraini, F. Fitriana, P. Kidkhunthod [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. – 2021. – Vol. 614. – Art. numb. 413012.

[161] Sharma S. Stability and physical properties of the K, Na and Nb doped BiFeO_3 lead-free system synthesized by the solid state route / S. Sharma, M. U. Reygadas, M. Kumar [et al.] // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49, No. 17. – P. 28720-28728.

[162] Zhou S. D. Structure and multiferroic properties of ternary $(1-x)(0.8\text{BiFeO}_3\text{-}0.2\text{BaTiO}_3)\text{-}x\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) solid solutions / S. D. Zhou, Y. G. Wang, Y. Li [et al.] // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45, No. 6. – P. 7210-7216.

[163] Chang, C. J. Dielectric relaxation and high recoverable energy density in $(1-x)(0.3\text{BiFeO}_3\text{-}0.7\text{SrTiO}_3)\text{-}x\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics / C. J. Chang, X. Qi // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48, No. 17. – P. 25610-25620

[164] Iacomini A. Processing, phase evolution and electrical properties of “lead free” KNN-BF-CuO eco-piezoceramic from mechanochemically activated precursors / A. Iacomini, S. Garroni, G. Mulas [et al.] // *Open Ceramics*. – 2022. – Vol. 9. – Art. numb. 100247.

[165] Liu J. Insight into the evolutions of microstructure and performance in bismuth ferrite modified potassium sodium niobate lead-free ceramics / J. Liu, J. Shi, Sh. Xie [et al.] // *Materials Characterization*. – 2023. – Vol. 195. – Art. numb. 112474.

[166] Wu Bo. Insights into the correlation between ionic characteristics and microstructure and multiferroic properties in KNN -based ceramics with BiMO_3 modification / Bo. Wu, L. Zhao, J. Ma [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – Vol. 966. – Art. numb. 171568.

[167] Lewis B. Structure and Phase Transitions of Ferroelectric Sodium Cadmium Niobates / B. Lewis, E. A. D. White // Journal of Electronics and Control. – 1957. – Vol. 1, No. 6. – P. 646-664

[168] Francombe M. H. Structure and Phase Transitions of Ferroelectric Sodium-Lead Niobates and of other Sodium Niobate Type Ceramics / M. H. Francombe, B. Lewis // Journal of Electronics and Control. – 1957. – Vol. 2, No. 4. – P. 387-403

[169] Андрюшин, К. П. Фазовые превращения и магнитодиэлектрический эффект в бинарных и тройных системах на основе ниобата натрия, феррита висмута и титана свинца: специальность 01.04.07 "Физика конденсированного состояния" : диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Андрюшин Константин Петрович. – Ростов-на-Дону, 2011. – 232 с.

[170] Features of the structure and electrophysical properties of solid solutions of the system $(1-x-y) \text{NaNbO}_3\text{-xKNbO}_3\text{-yCaO} \cdot 0.5\text{Nb}_2\text{O}_5$ / K. Andryushin, L. Shilkina, I. Andryushina [et al.] // Materials. – 2021. – Vol. 14, No. 14. – Art. numb. 4009

[171] Патент № 2767817 // Состав засыпки для спекания сегнетопьезоэлектрического керамического материала на основе ниобата натрия / Резниченко Лариса Андреевна (RU), Андрюшин Константин Петрович (RU), Глазунова Екатерина Викторовна (RU), Дудкина Светлана Ивановна (RU), Мойса Максим Олегович (RU), Андрюшина Инна Николаевна (RU), Вербенко Илья Александрович

[172] Hayakawa S. I. Electronic Ceramics / S. I. Hayakawa // Proceedings of the symposium on electrical and electronic technology at the exhibition of electronic equipment. – 1975. – 56 p.

[173] Богатин, А. С. Процессы релаксационной поляризации в диэлектриках с большой сквозной проводимостью : монография / А. С. Богатин, А. В. Турик. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2013. – 256 с. – ISBN 978-5-222-21463-3.

[174] Catalan, G. Physics and applications of bismuth ferrite / G. Catalan, J. F. Scott // *Advanced Materials*. – 2009. – Vol. 21, No. 24. – P. 2463-2485.

[175] Sosnowska, I. Origin of the long period magnetic ordering in BiFeO_3 / I. Sosnowska, A. K. Zvezdin // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1995. – Vol. 140-144, No. 1. – P. 167-168.

[176] Palewicz A. Search for new modulations in the BiFeO_3 structure: SR diffraction and Mössbauer studies / A. Palewicz, R. Przeniosło, I. Sosnowska [et al.] // *Solid State Communications*. – 2006. – Vol. 140, No. 7-8. – P. 359-363

[177] Михайлин Ю.А. Интеллектуальные материалы // *Полимерные материалы. Изделия, оборудование, технологии*. – 2004. – №8 (63). – С.6-8

[178] Gao B. Unexpectedly high piezoelectric response in Sm-doped PZT ceramics beyond the morphotropic phase boundary region / B. Gao, Z. Yao, D. Lai [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 836. – Art. numb. 155474.

[179] Hu X. Fabrication of porous PZT ceramics using micro-stereolithography technology / X. Hu, X. Li, K. Yan [et al.] // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47, No. 22. – P. 32376-32381

[180] Picht G. Grain size effects in donor doped lead zirconate titanate ceramics / G. Picht, N. H. Khansur, K. G. Webber [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2020. – Vol. 128, No. 21. – P. 214105.

[181] Enhanced piezoelectric properties in low-temperature sintering PZN-PZT ceramics by adjusting Zr/Ti ratio / Ya. Luo, T. Pu, Sh. Fan [et al.] // *Journal of Advanced Dielectrics*. – 2022. – Vol. 12, No. 02. – Art. numb. 2250001

[182] Jia Y. Fabrication of lead zirconate titanate ceramics by reaction flash sintering of $\text{PbO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ mixed oxides / Y. Jia, X. Su, Y. Wu, G. Bai, Z. Wang, X. Yan, T. Ai, P. Zhao // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2019. – V. 39, № 13. – P. 3915-3919

[183] Chen Zh. High-performance and high-thermally stable PSN-PZT piezoelectric ceramics achieved by high-temperature poling / Zh. Chen, R. Liang, Ch. Zhang [et al.] // *Journal of Materials Science and Technology*. – 2022. – Vol. 116. – P. 238-245.

[184] Su X. Flash sintering of lead zirconate titanate ceramics under an alternating current electrical field / X. Su, Y. Jia, C. Han, Y. Hu, Z. Fu, K. Liu, Y. Yu, X. Yan, Y. Wang // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45, № 4. – P. 5168-5173

[185] Bochenek D. Multi-component PZT ceramics obtained by mechanochemical activation and conventional ceramic technology / D. Bochenek, P. Niemiec, G. Dercz, I. Szafraniak-Wiza // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2020. – Vol. 142, No. 1. – P. 5-17.

[186] Okayasu, M. Piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics at low and high temperatures / M. Okayasu, M. Okawa // *Advances in Applied Ceramics*. – 2021. – V. 120. – № 3. – P. 127-133

[187] Lv, X. A new concept to enhance piezoelectricity and temperature stability in KNN ceramics / X. Lv, X. X. Zhang, J. Wu // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 402. – Art. numb. 126215.

[188] Verma, K. Influence of calcination and sintering temperature on the microstructure, dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of the lead-free KNN ceramics / K. Verma, S. Goel, R. Sharma // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2022. – Vol. 33, No. 35. – P. 26067-26085

[189] Liu T. Improved comprehensive properties induced by multi-phase coexistence in KNN ceramics / T. Liu, Zh. Zheng, Yu. Li [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2022. – Vol. 290. – P. 126640.

[190] Lv X. Effects of a phase engineering strategy on the strain properties in KNN-based ceramics / X. Lv, J. Wu. // *J. Mater. Chem. C*. – 2019. – V. 7. – P. 2037-2048

[191] Cross E. Lead – free at last / E. Cross // *Nature*. – 2004. – V. 432. № 4. – p. 24-25

[192] Saito Y. Lead – free piezoceramics / Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura // *Nature*. – 2004. – V. 432. – p. 84 – 87

[193] Fuyuno I. Toyotas production line leads from lab to road / I. Fuyuno // *Nature*. – 2005. – V. 435. – p. 1026-1027

[194] Manipulating temperature stability in KNN-based ceramics via defect design / R. Li, Xi. Xi. Sun, X. Lv [et al.] // *Acta Materialia*. – 2021. – Vol. 218. – Art. numb. 117229.

[195] Wang X. Electrical conduction and dielectric relaxation mechanisms in the KNN-based ceramics / X. Wang, Y. Huan, Z. Wang [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2019. – Vol. 126, No. 10. – Art. numb. 104101.

[196] Zhang M. Energy storage performance of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ -based ceramics modified by $Bi(Zn_{2/3}(Nb_{0.85}Ta_{0.15})_{1/3})O_3$ / M. Zhang, H. Yang, Y. Yu, Y. Lin // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 425. – Art. numb. 131465.

[197] Cen Zh. Improving fatigue properties, temperature stability and piezoelectric properties of KNN-based ceramics via sintering in reducing atmosphere / Zh. Cen, Zh. Dong, Ze. Xu [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 41, No. 8. – P. 4462-4472.

[198] Zhang M. Significant increase in comprehensive energy storage performance of potassium sodium niobate-based ceramics via synergistic optimization strategy / M. Zhang, H. Yang, Y. Lin [et al.] // *Energy Storage Materials*. – 2022. – Vol. 45. – P. 861-868.

[199] Wu L. A combinatorial improvement strategy to enhance the energy storage performances of the KNN-based ferroelectric ceramic capacitors / L. Wu, Yu. Huan, X. Wang [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2022. – Vol. 57, No. 33. – P. 15876-15888.

[200] Moysa M. O. Ferroelectric solid solutions with perovskite- and columbite-type components: From structures formation to domain and hysteresis phenomena / M. O. Moysa, V. Yu. Topolov, K. P. Andryushin [et al.] // *Journal of Advanced Dielectrics*. – 2023. – Vol. 13, No. 02. – Art. numb. 2250023

[201] Moysa M. O. Analysis of non-180° domain structures in lead-free ferroelectric solid solutions based on $NaNbO_3$ and $KNbO_3$, perovskites and $CdNb_2O_6$ coulombite / M. O. Moysa, V. Yu. Topolov, L. A. Shilkina [et al.] // *Ferroelectrics*. – 2022. – Vol. 598, No. 1. – P. 35-42.

[202] Yun K.Y. Giant ferroelectric polarization beyond 150 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ in BiFeO_3 thin film / K.Y. Yun, D. Ricinschi, T. Kanashima, M. Noda, M. Okuyama // *Jpn J Appl Phys* 2004. – V. 43. – P. 647–648.

[203] Zhao T. Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO_3 films at room temperature / T. Zhao, F. Zavaliche, K. Lee [et al.] // *Nature Materials*. – 2006. – Vol. 5, No. 10. – P. 823-829.

[204] Chen, J. C. Dielectric properties and ac conductivities of dense single-phased BiFeO_3 ceramics / J. C. Chen, J. M. Wu // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 91, No. 18. – Art. numb. 182903

[205] Awan, M. S. Synthesis and multiferroic properties of BFO ceramics by melt-phase sintering / M. S. Awan, A. S. Bhatti // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2011. – Vol. 20, No. 2. – P. 283-288.

[206] Controllable electrical, magnetoelectric and optical properties of BiFeO_3 via domain engineering / Y. Liu, H. Pan, C. W. Nan [et al.] // *Progress in Materials Science*. – 2022. – Vol. 127. – Art. numb. 100943.

[207] Zheng T. Enhanced piezoelectric activity in high-temperature $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{La}_y\text{FeO}_3$ lead-free ceramics / T. Zheng, J.G. Wu // *J Mater Chem C*. – 2015. – V. 3, №15. – P. 3684–3693.

[208] Wang T. Effect of rare-earth Nd/Sm doping on the structural and multiferroic properties of BiFeO_3 ceramics prepared by spark plasma sintering / T. Wang, X. L. Wang, S. H. Song, Q. Ma // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46, No. 10. – P. 15228-15235.

[209] Yao Y. Studies of Rare-earth-doped BiFeO_3 ceramics / Y. Yao, W. Liu, Y. Chan [et al.] // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2011. – V. 8, No. 5. – P. 1246-1253

[210] Gong Y. Condensed matter: electronic structure, electrical, magnetic, and optical properties: switchable ferroelectric diode effect and piezoelectric properties of $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ ceramics / Y. Gong, P. Wu, W. Liu, S. Wang, G. Liu, G. Rao // *Chin Phys Lett*. – 2012. – V. 29, No. 4. – Art. numb.047701.

[212] Pradhan S.K. Electrical behavior of high resistivity Ce-doped BiFeO₃ multiferroic / S.K. Pradhan, B.K. Roul // *Phys B: Condensed Matter*. – 2012. – V. 407. – P. 2527–2532.

[213] Jeon N. Enhanced multiferroic properties of single-phase BiFeO₃ bulk ceramics by Ho doping / N. Jeon, D. Rout, S. J. L. Kang, I. W. Kim // *Applied Physics Letters*. – 2011. – Vol. 98, No. 7. – Art. numb. 072901

[214] Arti. Improved ferroelectric, magnetic and photovoltaic properties of Pr doped multiferroic bismuth ferrites for photovoltaic application / Arti, S. Kumar, P. Kumar [et al.] // *Results in Physics*. – 2019. – Vol. 14. – Art. numb. 102403.

[215] Singh V. Multiferroic and optical properties of Pr-substituted bismuth ferrite ceramics / V. Singh, S. Sharma, R. K. Dwivedi [et al.] // *Physica Status Solidi. A: Applications and Materials Science*. – 2013. – Vol. 210, No. 7. – P. 1442-1447.

[216] Xu Q. The magnetic properties of Bi(Fe_{0.95}Co_{0.05})O₃ ceramics / Q. Xu, H. Zai, D. Wu, T. Qiu, M.X. Xu // *Appl Phys Lett*. – 2009. – V. 95. – Art. numb. 112510

[217] Yoo Y. J. High ferromagnetic transition temperature in multiferroic BiFe_{0.95}Ni_{0.05}O₃ compound / Y. J. Yoo, J. S. Hwang, Y. P. Lee [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 114, No. 16. – Art. numb. 163902.

[218] Bhattacharjee S. Effect of stress induced monoclinic to tetragonal phase transformation in the multiferroic (1 - x)BiFeO₃-xPbTiO₃ system on the width of the morphotropic phase boundary and the tetragonality / S. Bhattacharjee, D. Pandey // *J Appl Phys*. – 2011. – V. 110. – Art. numb. 084105

[219] Hu W. Piezoelectric ceramics with compositions at the morphotropic phase boundary in the BiFeO₃-PbZrO₃-PbTiO₃ ternary system / W. Hu, X. Tan, K. Rajan // *J Am Ceram Soc*. – 2011. – V. 94, No. 12. – P. 4358–4363.

[220] De M. Structural, dielectric and electrical characteristics of BiFeO₃-NaNbO₃ solid solutions / M. De, R. Tiwari, H. S. Tewari [et al.] // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44, No. 10. – P. 11792-11797.

[221] Zhang L. P. Enhanced ferroelectric and photoelectric properties in lead-free Bi_{1.07}FeO₃-modified K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ thin films / L. P. Zhang, Z. L. Lv, J. P. Cao [et

al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2021. – V. 32. – P. 2051–2060.

[222] Nuraini U. Characterization of relaxor ferroelectrics from BiFeO₃ doped (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ systems / U. Nuraini, N.A. Triyuliana, M. Mashuri, S. Suasmoro. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – V. 496. – Art. numb. 012043

[223] Zhou S.D. Structure and multiferroic properties of ternary (1-x)(0.8BiFeO₃-0.2BaTiO₃)-xK_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ (0 ≤ x ≤ 0.5) solid solutions / S. D. Zhou, Y. G. Wang, Y. Li [et al.] // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45, No. 6. – P. 7210-7216.

[224] Chang, C. J. Dielectric relaxation and high recoverable energy density in (1-x)(0.3BiFeO₃-0.7SrTiO₃)-xK_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ ceramics / C. J. Chang, X. Qi // Ceramics International. – 2022. – V. 48, No. 17. – P. 25610-25620

[225] Сахненко В.П., Дергунова Н.В., Резниченко Л.А. Энергетическая кристаллохимия твёрдых растворов соединений кислородно–октаэдрического типа и моделирование пьезокерамических материалов. Серия. Фундаментальное материаловедение. // Ростов – на – Дону. Изд-во Ростовского государственного педагогического университета. – 1999. – 321 с.

[226] Goldschmidt V.M. Geochemistry. Oxford. – 1954. – 730 p.

[227] Бацанов С.С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск: Из-во СОАН СССР. 1962. - 196 с.

[228] Fyfe W.S. Isomorphism and bond type / W.S. Fyfe // Amer. Mineralogist. – 1951. – V. 36. – p.7

[229] Ramberg H.J. Chemical Bonds and Distribution of Cations in Silicates / H.J. Ramberg // Geol. – 1952. – V.60. – p.4.

[230] Макаров Е.С. Фактор химической индифферентности взаимозамещающихся атомов в кристаллах твердых растворов, образованных интерметаллическими соединениями // Доклады АН СССР. – 1969. – Т. 186. – С. 313

[231] L. Pauling, W.H. Freeman and company. General Chemistry, San-Francisco. – 1970. - 959 p.

[232] Бокий Г.Б. Введение в кристаллохимию. М.: Изд-во МГУ, 1954. - 491 с.

[233] Командин Г. А. Оптические свойства керамики BiFeO_3 в диапазоне частот 0.3-30 THz / Г. А. Командин, В. И. Торгашев, А. А. Волков [и др.] // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, № 4. – С. 684-692.

[234] Сперандская Е.И. Скориков В. М. оксидные соединения системы оксид висмута(III) - оксид железа(III) I. Получение и фазовые равновесия // Известия Ан СССР сер хим 5, 905 (1965)

[235] Selbach, S. M. On the thermodynamic stability of BiFeO_3 / S. M. Selbach, M. A. Einarsrud, T. Grande // Chemistry of Materials. – 2009. – Vol. 21, No. 1. – P. 169-173.

[236] Федулов С.А., Веневцев Ю.Н., Жданов Г.С. Высокотемпературные рентгеновское и термографическое исследования феррита висмута // Кристаллография 6. 8. 795 (1961)

[237] Achenbach G.D., James W.J., Gerson R. Preparation of Single-Phase Polycrystalline BiFeO_3 // J. Am. Ceram. Soc. – 1967. – V. 50. – P. 437

[238] Миллер А.И., Гусев А.А. Свойства механоактивированного феррита висмута // Известия. РАН, Сер физ. – 2012. – V. 76. – С. 888-890

[239] A. Guinier, Theorie et Technique de la Radiocristallographie, Dunod, Paris, 1956. GIFML, Moscow, 1961 [in French and in Russian].

[240] A.R. West Solid State Chemistry and its Applications Department of Chemistry University of Aberdeen John Wiley & Sons Chichester-New York Brisbane-Toronto-Singapore 1991.

[241] Intercalation of water molecules from the air into perovskite and layered structures formed in the system of $\text{NaNbO}_3\text{-Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ / J. Y. Zubarev, L. A. Shilkina, S. I. Dudkina [et al.] // Heliyon. – 2019. – Vol. 5, No. 11. – P. e02786.

[242] Павленко, А. В. Инварный эффект в керамике $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ / А. В. Павленко, Л. А. Шилкина, Л. А. Резниченко // Кристаллография. – 2012. – Т. 57, № 1. – С. 125.

[243] Резниченко Л. А. Инварный эффект в $n\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\alpha_{\text{B.T.}}\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $L\text{-Nb}_2\text{O}_5$ / Л. А. Резниченко, В. В. Ахназарова, Л. А. Шилкина [и др.] // Кристаллография. – 2009. – Т. 54, № 3. – С. 517-526.

[244] G.V. Yuhnevich. Infrared Water Spectroscopy, Nauka, Moscow. – 1973. – С.208.

[245] Dadami S.T. Structural, dielectric and conductivity studies of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ - BiFeO_3 multiferroic solid solution / S. T. Dadami, I. Shivaraja, B. Angadi [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 724. – P. 787-798.

[246] Wang T. Dielectric relaxation and Maxwell-Wagner interface polarization in Nb_2O_5 doped $0.65\text{BiFeO}_3\text{-}0.35\text{BaTiO}_3$ ceramics / T. Wang, J. Hu, H. Yang [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2017. – Vol. 121, No. 8. – Art. numb. 084103.

[247] Dadami S.T. Structural, dielectric and conductivity studies of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ - BiFeO_3 multiferroic solid solution / S. T. Dadami, I. Shivaraja, B. Angadi [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 724. – P. 787-798.

[248] Wang T. Dielectric relaxation and Maxwell-Wagner interface polarization in Nb_2O_5 doped $0.65\text{BiFeO}_3\text{-}0.35\text{BaTiO}_3$ ceramics / T. Wang, J. Hu, H. Yang [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2017. – Vol. 121, No. 8. – Art. numb. 084103.

[249] Reis, S. P. Processing of BiFeO_3 thin films to control their dielectric response / S. P. Reis, F. E. Freitas, E. B. Araújo // Ferroelectrics. – 2020. – Vol. 560, No. 1. – P. 61-69.

[250] Catalan, G. Magnetocapacitance without magnetoelectric coupling / G. Catalan // Applied Physics Letters. – 2006. – Vol. 88, No. 10. – Art. numb. 102902.

[251] F. Menil. Systematic Trends of the ^{57}Fe Mossbauer Isomer Shifts in (FeOn) and (FeFn) Polyhedra. Evidence of a New Correlation Between the Isomer Shift and the Inductive Effect of The Competing Bond T-X (*Fe) (Where X is O or F and T Any Element with a Formal Positive Charge) / Menil F. // J. Phys. Chem. Solids. – 1985. – Vol. 46., No. 7. – P. 763-789.

[252] Rusakov V. S. Diagnostics of a spatial spin-modulated structure using nuclear magnetic resonance and Mössbauer spectroscopy / V. S. Rusakov, M. E. Matsnev, T. V. Gubaidulina [et al.] // JETP Letters. – 2014. – Vol. 100, No. 7. – P. 463-469.

[253] Pokatilov V. S. Mössbauer studies of multiferroics $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0.20$) / V. S. Pokatilov, A. S. Sigov, V. S. Rusakov, A. A. Belik // Physics of the Solid State. – 2017. – Vol. 59, No. 8. – P. 1558-1564.

[254] Pokatilov, V. S. Local states of iron ions in multiferroics $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ / V. S. Pokatilov, V. V. Pokatilov, A. S. Sigov // Physics of the Solid State. – 2009. – Vol. 51, No. 3. – P. 552-559

[255] Sobolev A. V. Fe^{57} Mössbauer spectroscopy study of cycloidal spin arrangements and magnetic transitions in $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ / A. V. Sobolev, V. S. Rusakov, A. M. Gapochka [et al.] // Physical Review B. – 2020. – Vol. 101, No. 22. – Art. numb. 224409.

[256] High-temperature $0.5\text{BiFeO}_3-0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ multiferroic: Microstructure, ferroelectric properties, and Mössbauer effect / A. V. Pavlenko, K. M. Zhidel, S. P. Kubrin, T. A. Kolesnikova // Ceramics International. – 2021. – V. 47. – P. 21167–21174

[257] Kalanda N. The influence of cation ordering and oxygen nonstoichiometry on magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-x}$ around Curie temperature / N. Kalanda, M. Yarmolich, A. Petrov [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – Vol. 500. – Art. numb. 166386.

[258] Shivaraja I. Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling through the spin-lattice coupling in $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-(x)\text{BiFeO}_3$ ($x = 0.1$ and 0.4) solid solution / I. Shivaraja, B. Angadi, S. Matteppanavar [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2020. – Vol. 32, No. 42. – Art. numb. 425805.

[259] Fesenko, E. G. Domain Structure Of Multiaxial Ferroelectric Crystals / E. G. Fesenko, V. G. Gavrilyatchenko, A. F. Semenchov // Ferroelectrics. – 1989. – Vol. 100, No. 1. – P. 195-207.

[260] Roitburd A.L. The theory of the formation of a heterophase structure in phase transformations in solids / A.L. Roitburd // *Sov Phys Uspehi.* – 1974. – V. 17. – P. 326–344

[261] Wechsler M.S. On the theory of the formation of martensite. / M.S. Wechsler, D.S. Lieberman, T.A. Read // *Trans AIME J Metals.* – 1953. – V. 197. – P. 1503–1515

[262] Topolov, V. Yu. Heterogeneous Ferroelectric Solid Solutions. Phases and Domain States / V. Yu. Topolov ; Department of Physics, Southern Federal University. – Second Edition. – Cham : Springer International Publishing AG, 2018. – 192 p. – (Springer Series in Materials Science ; 151). – ISBN 978-3-319-75520-5.

[263] Fousek J. The orientation of domain walls in twinned ferroelectric crystals / J. Fousek, V. Janovec // *J Appl Phys.* – 1969. – V. 40. – P. 135–142

[264] Andryushin K. Features of the structure and electrophysical properties of solid solutions of the system $(1-x-y)$ NaNbO_3 - $x\text{KNbO}_3$ - $y\text{Cd}_0.5\text{NbO}_3$ / K. Andryushin, L. Shilkina, I. Andryushina [et al.] // *Materials.* – 2021. – Vol. 14, No. 14. – Art. numb. 4009

[265] Турик А.В. // *Физика твёрдого тела.* – 1963. – Т. 5, № 10. – С. 2922–1924.

[266] Cima L., Laboure E., Muralt P. // *Review of Scientific Instruments.* – 2002. – Vol. 73, No. 10. – P. 3546.

[267] Fujii I., Hong E., Trolier-McKinstry S // *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control.* – 2010. – Vol. 57, No. 8. – P. 1717–1723.

[268] Piazza D., Stoleriu L., Mitoseriu L. et al. // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2006. – Vol. 26, No. 14. – P. 2959- 2962.

[269] Reznichenko L.A. The liquid phase in niobate alkali metals / L.A. Reznichenko, O.N. Razumovskaya, L.A. Shilkina, V.A. Alyoshin // *Materials of the 7th International Seminar on Physics of Ferroelectrics – Semiconductors.* Publishing house MP "Book". – 1996. – P. 149-151.

Приложение А. Основные публикации автора по теме диссертации

1. Главы в зарубежных коллективных монографиях

A1. Influence of the elemental composition and thermodynamic background on the processes of phase formation in solid solutions of the triple system NaNbO_3 - KNbO_3 - BiFeO_3 / M. O. Moysa, L. A. Shilkina, K. P. Andryushin, A. S. Pavlenko, L. A. Reznichenko // *Advanced Materials. Proceedings of the International Conference on «Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications», PHENMA 2023. Springer Proceedings in Physics.* – Cham: Springer, 2024. – Vol. 41. – P. 78 - 84. Режим доступа: <https://doi.org/10.1007/978-3-031-52239-0>. - ISBN 978-3-031-52239-0

A2. Evolution of dielectric hysteresis loops and piezoactivity state in the sodium-potassium-cadmium niobate system under changing conditions of external influences / M.O. Moysa, D.D. Lebedenko, K.P. Andryushin, L.A. Reznichenko // *Monograph. «Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications – 2023».* New York: Nova Science Publishers. 2024. – P. 71 - 76. Режим доступа: <https://doi.org/10.52305/QBBT0335>. – ISBN: 979-8-89113-839-1

2. Статьи в журналах, индексируемых в БД «Scopus, Web of Science»

A3. The influence of internal structures on the polarization properties of solid solutions of the three-component system of sodium niobates - potassium – cadmium/ Moysa M.O., Nagaenko A.V., Shilkina L. A., Andryushin K. P., Andryushina I. N., Reznichenko L. A. // *Ferroelectrics*, 2021. – Vol. 575, Is. 1. – P. 64 - 74. – DOI:10.1080/00150193.2021.1888228.

A4. Dielectric spectroscopy, piezoelectric and ferroelastic properties of solid solutions of the three-component system $(1-x-y) \text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$ in the temperature range (10-330) K / M O Moysa, K P Andryushin, S P Kubrin, I N Andryushina and L.A. Reznichenko. // *Journal of Physics: Conference Series*, 2021. – Vol. 1942. – Art. No 012027 (5p.). – doi:10.1088/1742-6596/1942/1/012027.

A5. Analysis of non-180° domain structures in lead-free ferroelectric solid solutions based on NaNbO_3 and KNbO_3 , perovskites and CdNb_2O_6 coulombite / M.

O. Moysa, V. Yu. Topolov, L. A. Shilkina, K. P. Andryushin, and L. A. Reznichenko. // *Ferroelectrics*, 2022. – Vol. 598. – P. 35-42.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2022.2102819>

A6. Ferroelectric solid solutions with perovskite- and columbite-type components: From a formation of structures to domain and hysteresis phenomena / M. O. Moysa V. Yu. Topolov K. P. Andryushin A. V. Nagaenko L. A. Shilkina M. V. Il'ina O. I. Soboleva S. Sahoo L. A. Reznichenko. // *Journal of Advanced Dielectrics*, 2022. – Vol. 12. – Art. No 2250023 (11p.). <https://doi.org/10.1142/S2010135X22500230>

A7. Dielectric spectroscopy of solid solutions based on sodium - potassium - cadmium in the temperature range (10 ÷ 900) K / Moysa M.O., Andryushin K.P., Pavlenko, A. V., Kubrin S. P., Reznichenko L. A. // *Journal of Advanced Dielectrics*, 2022. – Vol. 12. – Is. 41. – Art. No 2244001 - DOI: 10.1142/S2010135X22440015

A8. Switching Processes in a $0.725\text{NaNbO}_3\text{-}0.20\text{KNbO}_3\text{-}0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$ Ferroelectric Solid Solution / M. O. Moysa, M. V. Talanov, K. P. Andryushin, N. A. Shvetsova, I. A. Shvetsov & A. N. Rybyanets. // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2023. – Vol. 87. – P. 1322–1325. - DOI: 10.3103/S1062873823703239.

A9. Heterophase states in ferroelectric solid solutions of sodium, potassium and cadmium niobates / M. O. Moysa, V. Yu. Topolov, L. A. Shilkina, K. P. Andryushin, L. A. Reznichenko // *Journal of Advanced Dielectrics*, 2025. – Vol. 15. – № 2. – Art. No 2450016 (11p.). – DOI: 10.1142/S2010135X24500164.

A10. Dielectric relaxation, crystal structure and magnetic phenomena in solid solutions based on alkali metal niobates and bismuth ferrite in a wide range of external influences / M.O. Moysa, A.V. Pavlenko, L.A. Shilkina, S.P. Kubrin, K.P. Andryushin, L.A. Reznichenko // *Ceramics International*, 2025. – Vol. 51. – № 4. – P. 5208-5216. – DOI:10.1016/j.ceramint.2024.11.494.

3. Статьи, индексируемые в БД “РИНЦ”

A11. Электрофизические свойства многокомпонентных высокочувствительных сегнетокерамических материалов на основе системы

ЦТС в широком диапазоне температур / К. П. Андриюшин, И. Н. Андриюшина, А. А. Павелко [и др.] // Вестник Луганского государственного университета имени Владимира Даля. – 2020. – № 10(40). – С. 37-42.

A12. Гистерезисные явления в бессвинцовых сегнетоактивных керамиках на основе ниобатов натрия - калия - кадмия (аппроксимирующая модель, эволюция P-E петель диэлектрического гистерезиса) / М. О. Мойса, К. П. Андриюшин // Новые материалы и перспективные технологии : Сборник материалов Шестого междисциплинарного научного форума с международным участием, Москва, 23–27 ноября 2020 года. Том I. – Москва: Автономная некоммерческая организация содействия развитию инновационной деятельности "Центр научно-технических решений", 2020. – С. 948-949.

A13. Microstructure, electromechanical hysteresis and polarization characteristics of solid solutions of the system (Na, K, Cd_{0.5})NbO₃ / М. О. Moisa, К. P. Andryushin, L. A. Shilkina [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering : International Science and Technology Conference for Youth "Advanced Materials for Engineering and Functional Purposes" (AMEFP 2020), Tomsk, Russia, 21–25 сентября 2020 года. Vol. 1093. – Tomsk, Russia: IOP Publishing Ltd, 2020. – P. 012020. – DOI 10.1088/1757-899X/1093/1/012020.

A14. Электромеханический гистерезис в твёрдых растворах системы (Na, K, Cd_{0.5})NbO₃ (статистическая модель Преизаха) / М. О. Мойса, К. П. Андриюшин, Н. В. Савин // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем (Анализ современного состояния и перспективы развития). : Сборник трудов Девятого международного междисциплинарного молодёжного симпозиума, Ростов-на-Дону, 28–30 декабря 2020 года. Том 1. – Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2020. – С. 41-45.

A15. P-E эффекты в Pb - и Nb - содержащих сегнетоэлектрических материалах: термоэволюция, моделирование петель диэлектрического гистерезиса, возможности практического применения / М. О. Мойса, К. П.

Андрюшин, И. Н. Андрюшина // Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения : Сборник научных трудов Международной научно-технической молодежной конференции, Томск, 21–25 сентября 2020 года. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2020. – С. 141-142.

A16. Поляризационные свойства твердых растворов на основе трехкомпонентной системы $(1-x-y) \text{NaNbO}_3-x\text{KNbO}_3-y\text{Cd}_{0,5}\text{NbO}_3$ / М. О. Мойса, Б. Э. Бурцев, К. П. Андрюшин // XVI Ежегодная молодежная научная конференция «Юг России: вызовы времени, открытия, перспективы» : Материалы конференции XVI Ежегодной молодежной научной конференции, Ростов-на-Дону, 13–28 апреля 2020 года. – Ростов-на-Дону: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук", 2020. – С. 116.

A17. Эволюция петель диэлектрического гистерезиса и состояния пьезоактивности в системе ниобатов натрия - калия - кадмия при изменении условий внешних воздействий / М. О. Мойса, К. П. Андрюшин, Л. А. Резниченко // Вестник Луганского государственного университета имени Владимира Даля. – 2021. – № 5(47). – С. 34-36.

A18. Материалы третьего поколения - интеллектуальные многокомпонентные с особыми электрическими свойствами: от наноструктур к макрооткликам и производственным технологиям / С. И. Дудкина, К. П. Андрюшин, Л. А. Шилкина [и др.] // Перспективные технологии и материалы: Материалы Международной научно-практической конференции, Севастополь, 06–08 октября 2021 года. – Севастополь: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Севастопольский государственный университет", 2021. – С. 91-94.

A19. Аппроксимация нисходящей ветви P-петли твердого раствора $0.8\text{NaNbO}_3 - 0.1\text{KNbO}_3 - 0.1\text{CdNb}_2\text{O}_6$ / М. О. Мойса, К. П. Андрюшин // Физика

бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование экосистем (Анализ современного состояния и перспективы развития) : Труды Десятого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума, Ростов-на-Дону, 27–28 декабря 2021 года. – Ростов-на-Дону: Южный федеральный университет, 2021. – С. 281-284.

A20. О методе определения потерь энергии на диэлектрический гистерезис в промышленных материалах на основе ЦТС-системы / Н. В. Макинян, Б. О. Проценко, К. П. Андриюшин [и др.] // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование экосистем (Анализ современного состояния и перспективы развития) : Труды Десятого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума, Ростов-на-Дону, 27–28 декабря 2021 года. – Ростов-на-Дону: Южный федеральный университет, 2021. – С. 254-257.

A21. Электрофизические свойства твердых растворов системы (1-x-y) $\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$ в диапазоне температур (10–300) К / М. О. Мойса, С. П. Кубрин, К. П. Андриюшин // Наука и технологии Юга России : Тезисы докладов, Ростов-на-Дону, 15–30 апреля 2021 года. – Ростов-на-Дону: Южный научный центр РАН, 2021. – С. 230.

A22. Features of the Microstructure of Ferroactive Ceramics of the KNN- $\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$ System / М. О. Moisa, А. V. Nagaenko, К. P. Andryushin, L. A. Reznichenko // Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications : Abstracts & Schedule, Kitakyushu, Japan, 26–29 марта 2021 года. – Kitakyushu, Japan: Southern Federal University Press, Rostov-on-Don – Taganrog, 2021. – P. 183-184.

A23. Зависимости электрофизических характеристик твердых растворов системы (1-x-y) $\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$ от температуры, электроотрицательности и однородного параметра деформации / М. О. Мойса, К. П. Андриюшин, И. Н. Андриюшина [и др.] // Актуальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения : Сборник трудов III молодежной

всероссийской с международным участием научной конференции, посвященной 20-летию Факультета высоких технологий, Ростов-на-Дону, 20–23 сентября 2021 года. – Ростов-на-Дону: Общество с ограниченной ответственностью «Фонд науки и образования», 2021. – С. 157-162.

A24. Диэлектрическая спектроскопия твердых растворов KNN-CdNb₂O₆ в температурном диапазоне (10-300) К / М. О. Мойса, К. П. Андрюшин, С. П. Кубрин // Биохимическая физика : труды XX ежегодной молодежной конференции с международным участием ИБХФ РАН-вузы и IV симпозиума «Современное материаловедение», Москва, 16–17 ноября 2020 года / Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН. – Москва: Российский университет дружбы народов (РУДН), 2021. – С. 104-106.

A25. Электрофизические характеристики твёрдых растворов системы PZT-CdNb₂O₆ / М. О. Мойса, К. П. Андрюшин, С. Саху [и др.] // Двадцать шестая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых : Материалы конференции, Екатеринбург, Ростов-на-Дону, Уфа, 25–26 марта 2022 года. Том 2. – Екатеринбург, Ростов-на-Дону, Уфа: Ассоциация студентов-физиков и молодых учёных, 2022. – С. 23-24.

A26. Магнитодиэлектрический эффект в твёрдом растворе состава 0.40(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.60BiFeO₃ / М. О. Мойса, К. П. Андрюшин, А. С. Павленко, Е. В. Глазунова // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем (Анализ современного состояния и перспективы развития) : Труды Одиннадцатого Международного междисциплинарного молодёжного симпозиума «LFPM-2022», Ростов-на-Дону, 26–28 декабря 2022 года / Южный федеральный университет. Том 1. – Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2022. – С. 341-343.

A27. Peculiarities of the Dependences of the Dielectric Properties of Solid Solutions of Multicomponent Systems on the Electronegativity of the Cations Included in Their Composition / K. P. Andryushin, S. I. Dudkina, L. A. Shilkina [et al.] // 10th Anniversary International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials

and Their Applications" (PHENMA 2021-2022) : Abstracts and Schedule, Divnomorsk, 23–27 мая 2022 года / Eds.: I.A. Parinov, A.N. Soloviev, S.-H. Chang. – Rostov-on-Don - Taganrog: Южный федеральный университет, 2022. – P. 46-47.

A28. Local and Macroscopic Piezoactivity and Electromechanical Response of PMN-PT Ceramics in Low-field Region / A. A. Pavelko, K. P. Andryushin, M. V. Il'ina, M. O. Moysa // 10th Anniversary International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (PHENMA 2021-2022) : Abstracts and Schedule, Divnomorsk, 23–27 мая 2022 года / Eds.: I.A. Parinov, A.N. Soloviev, S.-H. Chang. – Rostov-on-Don - Taganrog: Южный федеральный университет, 2022. – P. 229-230.

A29. Dielectric Spectroscopy of Solid Solutions Based on Sodium-Potassium-Cadmium Niobates in a Wide Range (10 - 1000 K) temperatures / M. O. Moysa, K. P. Andryushin, S. P. Kubrin [et al.] // 10th Anniversary International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (PHENMA 2021-2022) : Abstracts and Schedule, Divnomorsk, 23–27 мая 2022 года / Eds.: I.A. Parinov, A.N. Soloviev, S.-H. Chang. – Rostov-on-Don - Taganrog: Южный федеральный университет, 2022. – P. 207-208.

A30. Стратегии ускоренного дизайна перспективных интеллектуальных материалов / М. О. Мойса, К. П. Андрюшин, Е. В. Глазунова // Перспективные материалы и высокоэффективные процессы обработки : сборник материалов Всероссийской молодёжной конференции, Саратов, 18–19 мая 2022 года. – Саратов: Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., 2022. – С. 175-178.

A31. Процессы переключения в сегнетоактивном твёрдом растворе $0.70\text{NaNbO}_3 - 0.20\text{KNbO}_3 - 0.10\text{CdNb}_2\text{O}_6$ / М. О. Мойса, К. П. Андрюшин, И. А. Швецов, А. Н. Рыбьянец // Физика сегнетоэластиков : материалы 10(15) Международного семинара, Воронеж, 18–21 сентября 2022 года. – Воронеж: Воронежский государственный технический университет, 2022. – С. 112-114.

A32. О численном моделировании петель диэлектрического гистерезиса посредством распределения Лоренца промышленного материала ПКР-7М / М. О. Мойса // Студенческая научная весна - 2022 : сборник тезисов XII Всероссийской научно-практической молодежной конференции, Волгодонск, 04–08 апреля 2022 года. – Волгодонск: Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", 2022. – С. 102-103.

A33. Изучение диэлектрических свойств твердых растворов на основе $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ ($x = 0.40, 0.45, 0.50$) / А. В. Назаренко, Д. И. Рудский, А. В. Павленко [и др.] // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем (Анализ современного состояния и перспективы развития) : Труды Двенадцатого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума: в 2 т., Ростов-на-Дону, 26–28 декабря 2023 года. Том 2. – Ростов-на-Дону: Южный федеральный университет, 2023. – С. 11-12.

A34. Влияние элементного состава и термодинамической предыстории на процессы фазообразования в твёрдых растворах тройной системы $\text{NaNbO}_3\text{-KNbO}_3\text{-BiFeO}_3$ / М. О. Мойса, Л. А. Шилкина, К. П. Андрюшин [и др.] // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем (Анализ современного состояния и перспективы развития) : Труды Двенадцатого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума: в 2 т., Ростов-на-Дону, 26–28 декабря 2023 года. Том 1. – Ростов-на-Дону: Южный федеральный университет, 2023. – С. 327-332.

A35. Магнитоэлектрические свойства твердого раствора состава $0,20(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{NbO}_3 - 0,80\text{BiFeO}_3$ в диапазоне температур (300-573) К / А. С. Павленко, М. О. Мойса // Угрозы и риски на Юге России в условиях геополитического кризиса. Достижения и перспективы научных исследований молодых ученых Юга России : Материалы научных мероприятий: Всероссийской конференции с международным участием; XIX Ежегодной молодежной научной конференции, Ростов-на-Дону, 15 марта – 29 2023 года. –

Ростов-на-Дону: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук", 2023. – С. 236.

A36. Influence of the Elemental Composition and Thermodynamic Background on the Processes of Phase Formation in Solid Solutions of the Triple System $\text{NaNbO}_3 - \text{KNbO}_3 - \text{BiFeO}_3$ / М. О. Moysa, L. A. Shilkina, K. P. Andryushin [et al.] // Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications : Proceedings of the International Conference PHENMA 2023, Surabaya, Indonesia, 03–08 октября 2023 года. – Springer Nature: Springer Nature, 2024. – P. 78-84.

A37. Магнитоёмкость в твёрдых растворах $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{BiFeO}_3$ при 77 К / М. О. Мойса, К. П. Андриюшин, Л. А. Резниченко // Двадцать восьмая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ-28) : Материалы конференции. Информационный бюллетень. Сборник тезисов докладов. В 1 т., Новосибирск, 01–06 апреля 2024 года. – Новосибирск: Ассоциация студентов-физиков и молодых учёных России, 2024. – С. 64-65.

A38. Физикохимия материалов на основе сегнето (антисегнето) электриков и мультиферроика: проблемы изоморфизма, фазообразование, релаксационные процессы / М. О. Мойса, Л. А. Шилкина, Е. В. Глазунова [и др.] // Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2024 (ICMSSTE 2024) : Материалы международной научно-практической конференции, Ялта, 28–31 мая 2024 года. – Симферополь: Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, 2024. – С. 24-29.

A39. Диэлектрическая релаксация в твердых растворах системы $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{BiFeO}_3$ / М. О. Мойса // Наука Юга России: достижения и перспективы : Тезисы докладов XX Всероссийской ежегодной молодежной научной конференции с международным участием, Ростов-на-Дону, 15–26 апреля 2024 года. – Ростов-на-Дону: Южный научный центр РАН, 2024. – С. 234

5. Патенты

A40. Патент № 2767817 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/495, С04В 35/645, С04В 35/111. Состав засыпки для спекания сегнетопьезоэлектрического керамического материала на основе ниобата натрия : № 2021128074 : заявл. 24.09.2021 : опубл. 22.03.2022 / Л. А. Резниченко, К. П. Андрюшин, Е. В. Глазунова [и др.] ; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет».

A41. Патент № 2764404 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/491, Н01L 41/187. Высокочастотный пьезоэлектрический керамический материал на основе титаната-цирконата свинца : № 2021120469 : заявл. 12.07.2021 : опубл. 17.01.2022 / К. П. Андрюшин, И. Н. Андрюшина, Е. В. Глазунова [и др.] ; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»

Работа выполнялась в рамках Государственного задания в сфере научной деятельности: научный проект № (0852-2020-0032)/(БА30110/20-3-07ИФ); внутреннего гранта ЮФУ в рамках реализации Программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета (регистрационный номер ЕГИСУ НИОКТР: 122022200233-1), Стипендий Правительства РФ (Приказ № 1982-к от 14 февраля 2022 г.; Приказ № 7179-к от 31 мая 2022 г.; Приказ № 2720-к от 22 февраля 2023 г.).

Приложение Б. ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

СЭ – сегнетоэлектрик;

АСЭ -антисегнетоэлектрик;

ТР – твёрдый раствор;

ЦТС – $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$;

КНН – $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$;

ВFO – BiFeO_3 ;

ϵ_r – относительная диэлектрическая проницаемость;

K_p – коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний;

K_{33} – коэффициент электромеханической связи продольной моды колебаний;

d_{33} – продольный пьезомодуль;

d_{31} – изгибный пьезомодуль;

g_{33} – пьезоэлектрическая чувствительность продольной моды колебаний;

g_{31} – пьезоэлектрическая чувствительность изгибной моды колебаний;

P_c – спонтанная поляризация;

$P_{ост}$ – остаточная поляризация;

T_K – температура Кюри;

Q_M – механическая добротность;

$\text{tg}\delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь;

V_1^E – скорость звука в среде;

$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ – диэлектрическая проницаемость поляризованного образца;

МФГ – морфотропная граница раздела фаз;

МЭ – магнитоэлектрическая связь;

ЭО – электроотрицательность;

$T_{\text{спек}}$ – температура спекания;

$\rho_{\text{отн}}$ – относительной плотность образца;

$T_{\text{пл}}$ – температура плавления;

$T_{\text{синт1}}$ – температура первого синтеза;

$T_{\text{синт2}}$ – температура второго синтеза;

М-фаза – моноклинная фаза;

К-фаза – кубическая фаза;

ОКР – области когерентного рассеяния;

Рэ фаза – ромбоэдрическая фаза;

ε_d – глубина дисперсии;

T_N – температура Нееля;

T_M – температура магнитного фазового перехода;

ПНИ – плоскость с нулевым искажением;

E_c – напряжённость локального коэрцитивного поля;

E_i – напряжённость внутреннего поля.

Благодарности

Выражаю искреннюю благодарность своему научному руководителю, доктору физико-математических наук, профессору Резниченко Ларисе Андреевне за организацию исследовательских работ, и активную помощь на всех этапах их выполнения.

Выражаю глубокую признательность доктору физико-математических наук, профессору Тополову Виталию Юрьевичу за его руководство в ходе выполнения части работы по моделированию и интерпретации некоторых полученных экспериментальных данных.

Также я благодарю коллектив НИИ физики ЮФУ, прежде всего, Шилкину Лидию Александровну, Дудкину Светлану Ивановну, Андриюшина Константина Петровича, Павелко Алексея Александровича, Кубрина Станислава Петровича, Таланова Михаила Валерьевича, Павленко Анатолия Владимировича, Сорокун Татьяну Николаевну, Глазунову Екатерину Викторовну, Рыбьянца Андрея Николаевича за неоценимую практическую помощь при выполнении работы.