

06,07

## Микроструктура и электрофизические свойства высокотемпературной пьезокерамики $0.36\text{BiScO}_3-0.64\text{PbTiO}_3$

© П.А. Панкратьев<sup>1</sup>, Е.П. Смирнова<sup>1</sup>, В.Н. Климов<sup>2</sup>, Е.Г. Гук<sup>1</sup>, Н.В. Зайцева<sup>1</sup>,  
А.В. Сотников<sup>3</sup>, Е.Е. Мухин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> НИЦ „Курчатовский институт“ — ЦНИИ КМ „Прометей“,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: pavel-pankratiev@yandex.ru

Поступила в Редакцию 7 марта 2025 г.

В окончательной редакции 8 марта 2025 г.

Принята к публикации 8 марта 2025 г.

Исследованы микроструктура и свойства керамики  $0.36\text{BiScO}_3-0.64\text{PbTiO}_3$  (BSPT), изготовленной с использованием двух различных методов синтеза. Получена керамика с повышенной анизотропией пьезоэффекта (отношение пьезоэлектрических модулей  $d_{33}/|d_{31}| \approx 5$ ). Показано, что применение модифицированного двустадийного синтеза приводит к уменьшению среднего размера зерна керамики от 8–10 до 0.8–1  $\mu\text{m}$ . Наблюдается существенное улучшение пьезоэлектрических характеристик образцов, изготовленных с помощью двустадийного синтеза ( $d_{33} = 525$  pC/N) по сравнению с одностадийным процессом ( $d_{33} = 375$  pC/N). Высокая температура Кюри  $T_C = 430$  °C и улучшенные пьезоэлектрические характеристики делают керамику  $0.36\text{BiScO}_3-0.64\text{PbTiO}_3$ , произведенную по модифицированной двустадийной технологии, перспективной для применения при повышенных температурах.

**Ключевые слова:** BSPT, двустадийный синтез, размер зерна, пьезоэлектрические модули, анизотропия пьезоэффекта.

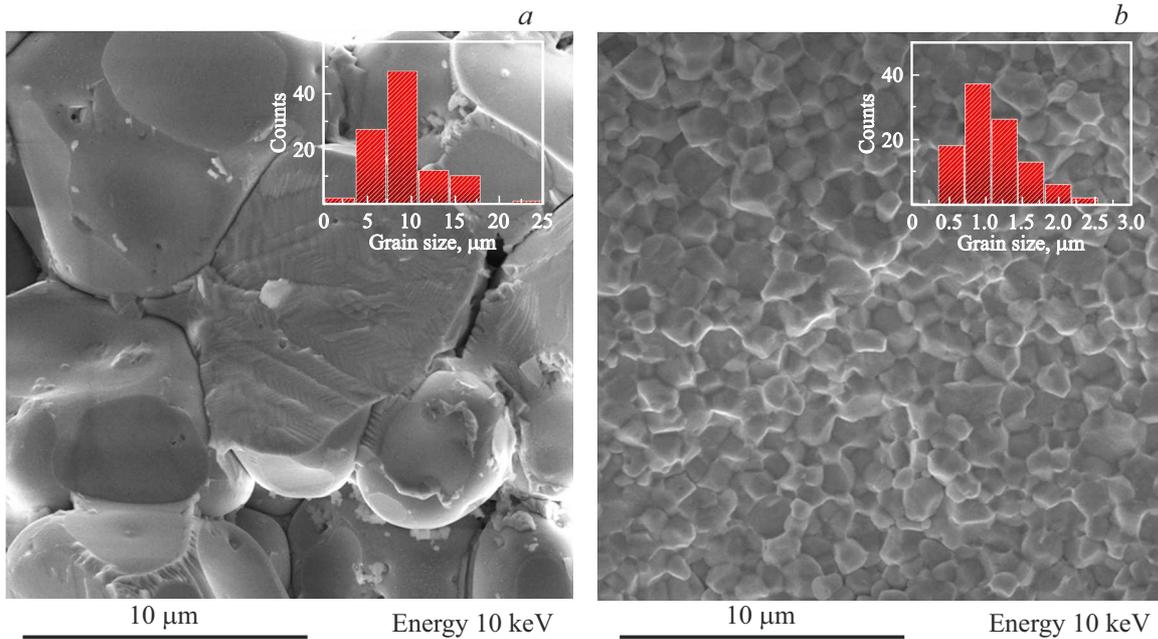
DOI: 10.61011/FTT.2025.03.60264.46-25

### 1. Введение

Датчики, ультразвуковые преобразователи и актуаторы на основе пьезоэлектрической керамики широко используются во многих областях, таких как автомобилестроение, металлургия, аэрокосмическая промышленность, транспорт, неразрушающий контроль магистральных трубопроводов и т.д. Для многих применений требуются устройства, способные функционировать в широком интервале температур, а в некоторых особых случаях эффективная работоспособность должна быть обеспечена в вакуумной среде при наличии магнитных полей и интенсивного радиационного фона [1]. Наиболее широкое применение в пьезоэлектрических устройствах нашла керамика на основе твердого раствора цирконата-титаната свинца (PZT). Такая керамика обладает хорошими пьезоэлектрическими свойствами, однако температура Кюри  $T_C$ , в зависимости от состава, обычно не превышает 350 °C, что ограничивает верхний температурный предел величиной порядка  $T_C/2 = 175$  °C [2]. В последние два десятилетия большой интерес вызывают материалы на основе твердых растворов скандата висмута — титаната свинца, лежащие вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ) [3]. Температура Кюри пьезокерамики  $0.36\text{BiScO}_3-0.64\text{PbTiO}_3$  (BSPT) достигает 450 °C, что на 100 °C выше, чем у составов

на основе ЦТС. Кроме того, BSPT обладает близкими к PZT, а зачастую даже лучшими пьезоэлектрическими свойствами [4].

Улучшение свойств пьезокерамики можно осуществить путем модификации любого из этапов ее изготовления, начиная с изменения состава и заканчивая технологией заключительного обжига. Двустадийный синтез (спекание) является эффективным способом получения керамики с высокой плотностью и мелкозернистой микроструктурой. Этот метод успешно применяется для изготовления всех типов керамик, включая пьезоэлектрическую. Известно, что поляризованная пьезоэлектрическая керамика обладает точечной группой симметрии  $6mm$  и, соответственно, характеризуется набором из 10 независимых материальных констант: пятью упругими  $s_{11}, s_{12}, s_{13}, s_{33}, s_{44}$ , тремя пьезоэлектрическими  $d_{31}, d_{33}, d_{15}$  и двумя диэлектрическими  $\epsilon_{11}, \epsilon_{33}$  [5]. Получение всего набора материальных констант пьезоэлектрической керамики и их температурных зависимостей вплоть до высоких температур критически важно для разработки пьезоэлектрических устройств. Целью настоящей работы является определение основных электрофизических параметров, а также исследование ряда других физических характеристик керамических твердых растворов BSPT, изготовленных по стандартной [3] и двустадийной технологиям [6].



**Рис. 1.** SEM-изображения микроструктуры керамики  $0.36\text{BiScO}_3-0.64\text{PbTiO}_3$ , изготовленной по *a* — одностадийной и *b* — двухстадийной технологиям. На гистограммах показано распределение зерен по размерам.

## 2. Эксперимент

Керамика  $0.36\text{BiScO}_3-0.64\text{PbTiO}_3$  изготавливалась двумя способами с использованием состава, полученного кальцинацией при температуре  $850^\circ\text{C}$  в течение 4 h. Первая группа образцов была синтезирована с помощью традиционной одностадийной керамической технологии, предполагающей обжиг керамических дисков при температуре  $1150^\circ\text{C}$  в течение 2 h. Вторая группа образцов изготавливалась с помощью модифицированной двухстадийной технологии: 1 min при температуре  $1050^\circ\text{C}$ , после чего температура снижалась в течение 2 h одновременно с остыванием печи до  $800^\circ\text{C}$  и затем синтез продолжался еще 4 h. Обе стадии синтеза, так же, как и при одностадийном методе, проводились в атмосфере PbO для уменьшения потерь, связанных с испарением оксида свинца. Потери PbO составляли менее 1%. Серебряные электроды наносились вжиганием Ag-пасты или с помощью магнетронного напыления. Поляризация образцов проводилась при температуре  $115^\circ\text{C}$  в течение 30 min в силиконовом масле, электрическое поле  $E = 4\text{ kV/mm}$  прикладывалось по толщине диска. После чего образцы остывали до  $40^\circ\text{C}$  под воздействием поля в течение нескольких часов, а затем поле отключалось. Рентгенодифракционные исследования в интервале углов  $2\theta$  от  $10$  до  $60^\circ$  проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Микроструктура керамики изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) MIRATESCAN. Пьезомодуль  $d_{33}$  измерялся в статическом режиме по изменению толщины диска за счет обратного пьезоэлектрического эффекта при приложении электрических полей в диапазоне  $200-1000\text{ V/mm}$

с помощью измерительной головки 01ИГПЦ производства ИМЦ „Микро“. Диэлектрические свойства измерялись мостом переменного тока P5079 (частота  $1\text{ kHz}$ , амплитуда  $1\text{ V}$ ), а пьезоэлектрические и упругие свойства исследовались методом резонанса-антирезонанса с помощью анализатора импедансов PSM1735 в соответствии со стандартом IEEE (1987) [7]. Размеры образцов для измерения диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих свойств имели толщину  $d = 1\text{ mm}$  и диаметр  $D = 10\text{ mm}$ .

## 3. Результаты и обсуждение

Образцы первой группы, изготовленные по одностадийной технологии, обладали меньшей плотностью по сравнению с образцами второй группы, изготовленными по модифицированной двухстадийной технологии (93% против 97% от теоретической соответственно).

Микроструктура образцов первой и второй групп кардинально отличается. Средний размер зерен керамики второй группы ( $\sim 800\text{ nm}$ ) на порядок меньше, чем у образцов первой группы ( $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ ). Кроме того, гистограмма распределения зерен по размерам у керамики первой группы демонстрирует ярко выраженный пик, тогда как у керамики второй группы распределение более размыто (рис. 1).

Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что образцы, изготовленные как по модифицированной двухстадийной (рис. 2), так и одностадийной технологиям имеют схожую кристаллическую структуру ( $P4mm$ ), расположенную вблизи морфотропной фазовой границы

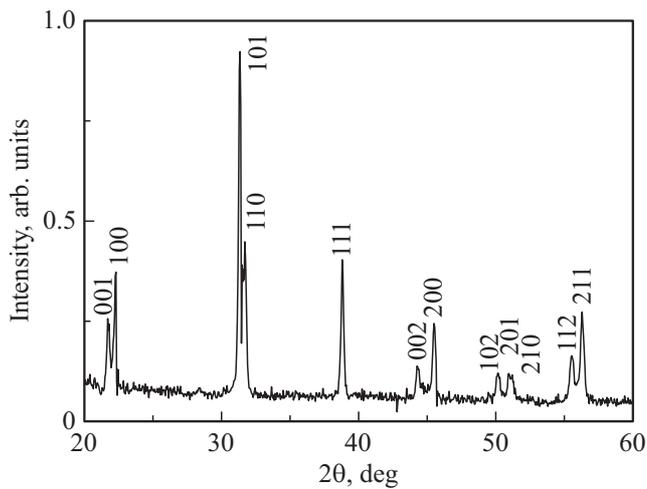


Рис. 2. Рентгенограмма образца BSPT, полученного методом одностадийного синтеза.

(МФГ). Однако тетрагональность структуры образцов, изготовленных методом двустадийного синтеза, составляет  $c/a = 1.017$  (где  $c$  и  $a$  — параметры элементарной ячейки), что меньше тетрагональности состава, полученного одностадийным методом ( $c/a = 1.025$ ).

Изменения размеров элементарной ячейки в зависимости от размера зерна рассматривались в литературе как показатель деформаций, вызванных внутренними напряжениями [8]. В измеренных образцах тетрагональное искажение, характеризуемое отношением  $c/a$ , уменьшается с уменьшением размера зерна. Экспериментальные результаты можно объяснить, если предположить, что меньшие размеры зерен при уменьшении тетрагональности приводят в образцах к увеличению среднего значения внутренних напряжений сжатия. В литературе проводится аналогия между гидростатическим давлением и эффектом возникновения внутренних напряжений при уменьшении размера зерна из-за различия в степени изменения постоянных решетки  $a$  и  $c$ . В работе [9] предложена количественная картина распределения напряжений в зерне. В рамках этой модели величины напряжений различны для объема и области границ зерен, и предполагается, что векторная сумма всех напряжений по образцу остается нулевой. Из термодинамического рассмотрения следует, что напряжение проявится в изменении „спонтанной“ деформации, т.е. уменьшится отношение  $c/a$  [10]. В работе [11] показано, что  $c/a$  в мелкозернистой керамике меньше, чем в порошке, полученном измельчением той же керамики до размера частиц, сопоставимого с размером зерна. Совокупность опубликованных данных подтверждает предположение о влиянии размера зерна на параметры кристаллической решетки и возникновение сопутствующих внутренних напряжений.

Отмечалось также влияние среднего размера зерна на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода и его характеристики, такие как величины диэлектриче-

ской проницаемости и диэлектрических потерь [12]. Как показало измерение диэлектрических свойств, способ синтеза керамики BSPT заметно влияет на температуру Кюри, которая составляет 450 и 433 °С при применении одностадийного и двустадийного синтеза соответственно. Максимальная величина действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  при  $T_C$  у образцов, изготовленных по двустадийной технологии ( $\epsilon'_m = 16000$ ), почти вдвое меньше, чем у образцов, изготовленных по стандартной одностадийной технологии ( $\epsilon'_m = 33000$ ) (рис. 3). Также значительно отличаются и мнимые части  $\epsilon''$  при температурах  $T_C$ :  $\epsilon''_{T_C} = 12000$  и  $\epsilon''_{T_C} = 3860$  для образцов, изготовленных по одностадийному и двустадийному синтезу соответственно. Аналогичные зависимости максимальной величины проницаемости от размера зерна были получены, например, для керамики титаната свинца, допированного лантаном [12]. Авторы полагают, как уже указывалось выше, что меньшие размеры зерна приводят к увеличению среднего значения внутренних напряжений сжатия в образцах, и проводят аналогию между влиянием внутренних напряжений и влиянием гидростатического давления на диэлектрические свойства. Поэтому представляется обоснован-

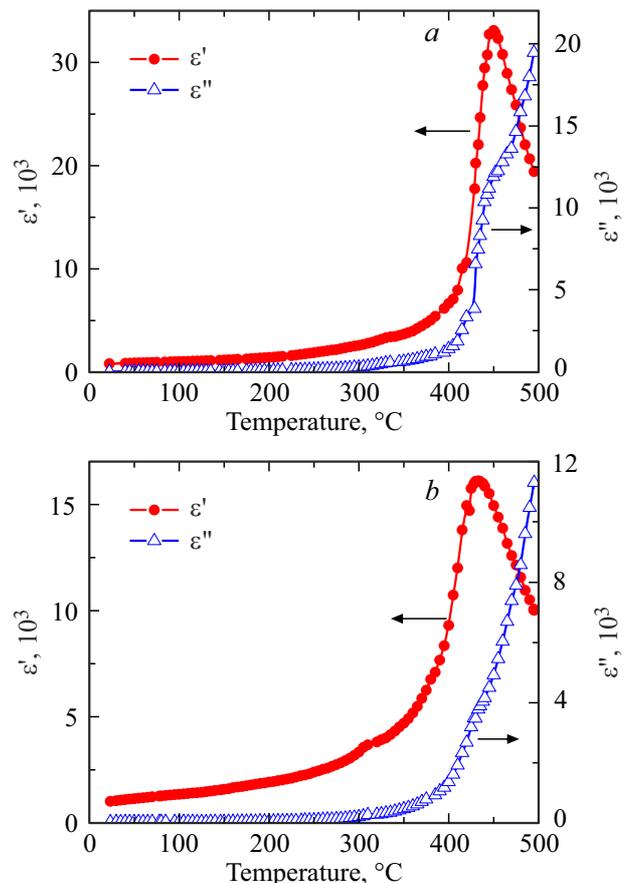
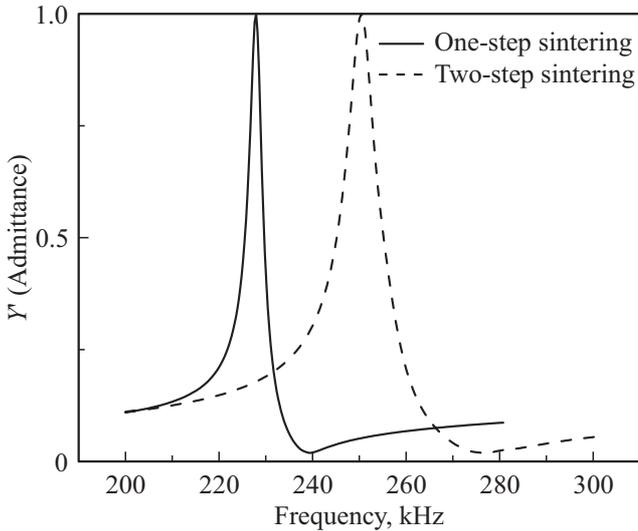


Рис. 3. Зависимость действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) частей диэлектрической проницаемости от температуры для образцов, изготовленных по  $a$  — одностадийной и  $b$  — двустадийной технологиям.

Измеренные параметры керамики BSPT, изготовленной по одностадийной (Группа 1) и двустадийной (Группа 2) технологиям

Группа образцов	$\text{tg}(\delta)$ , 1 kHz	$\epsilon_{33}$ , 1 kHz	$s_{11}^E$ , $10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$	$s_{33}^E$ , $10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$	$d_{33}$ , pC/N	$-d_{31}$ , pC/N	$k_p$	$Q_m$
Группа 1	0.032	905	17.35	13	350	70	0.34	55
Группа 2	0.028	1379	17.08	8.6	525	111	0.48	25



**Рис. 4.** Нормированная частотная зависимость действительной части полной проводимости (Admittance)  $Y'$  для основной радиальной моды колебаний дисков, изготовленных по одностадийной (сплошная кривая) и двустадийной (штриховая кривая) технологиям.

ным сравнение полученных нами данных с некоторыми опубликованными результатами по влиянию гидростатического давления на диэлектрические свойства. Так, Samara [13,14] сообщил об уменьшении значения диэлектрической проницаемости в максимуме и увеличении разницы в температурах максимумов диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь с увеличением внешнего гидростатического давления для керамических образцов  $\text{BaTiO}_3$ .

С помощью метода пьезоэлектрического резонанса-антирезонанса были получены также основные электро-механические параметры при комнатной температуре  $T = 23^\circ\text{C}$  для двух групп образцов, а именно планарный коэффициент электромеханической связи  $k_p$ , пьезомодуль  $d_{31}$ , механическая добротность  $Q_m$  на основной радиальной моде колебаний, упругие податливости  $s_{11}$  и  $s_{33}$ , а также диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{33}$  и тангенс диэлектрических потерь  $\text{tg}(\delta)$  (см. таблицу).

На рис. 4 приведены нормированные зависимости действительной части полной проводимости (Admittance)  $Y'$  образцов вблизи частоты основной радиальной моды. При переходе от одностадийного синтеза к двустадийному видно значительное увеличение полуширины пика вблизи резонансной частоты, что свидетельствует об

уменьшении механической добротности  $Q_m$ , определяемой как отношение резонансной частоты к полуширине действительной составляющей полной проводимости около резонансной частоты [15].

Влиянию размера зерна керамики на ее характеристики, такие как температура сегнетоэлектрического фазового перехода, кристаллическая структура, размер доменов и, в некоторых случаях, на плотность посвящен ряд статей [16–19]. Заметим, что полученные в настоящей работе результаты демонстрируют увеличение диэлектрической проницаемости и пьезомодулей в глубокой сегнетоэлектрической фазе, при комнатной температуре, вдали от сегнетоэлектрического перехода (см. таблицу), что находит объяснение в рамках рассматриваемых представлений о проблеме. Так, значительное увеличение диэлектрической проницаемости в мелкозернистой керамике наблюдалось в титанате бария и объяснялось увеличением внутренних напряжений ниже точки Кюри, в т.ч. из-за уменьшения [20] и исчезновения [10,20] двойникового доменов. Также было показано, что уменьшение размера зерна приводит к уменьшению ширины  $90^\circ$  доменов для уравнивания энергии упругого поля и энергии доменной стенки [21]. Это обстоятельство, в свою очередь, приводит к уменьшению размеров доменных стенок. Доменные стенки с небольшой площадью более активны, они легко вращаются и активнее реагируют на внешнее электрическое поле или внешнее механическое воздействие, что способствует улучшению диэлектрических и пьезоэлектрических свойств [17,21,22]. Также известно, что механическая добротность сильно зависит от наличия подвижных доменных стенок, поэтому наблюдаемое снижение  $Q_m$  при уменьшении среднего размера зерна может свидетельствовать об увеличении подвижности стенок доменов [23]. Для керамики PZT было показано, что доменные стенки в значительных количествах появляются при размерах зерен керамики, начиная примерно с  $1 \mu\text{m}$  (нижняя граница) [24]. Поскольку средние размеры зерен в обеих группах исследуемой керамики  $\geq 0.8 \mu\text{m}$ , можно предположить значительное влияние  $90^\circ$  доменных стенок на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства у исследованных образцов BSPT.

Проведенные измерения показали значительную анизотропию пьезоэффекта в керамике BSPT. Так, отношение пьезомодулей  $d_{33}/|d_{31}|$  близко к 5 для обеих групп образцов. Высокая анизотропия керамики делает ее привлекательной для ультразвуковых преобразователей, поскольку в них, как правило, используется только одна

мода колебаний, определяемая, в зависимости от типа преобразователя, одним из коэффициентов  $d_{33}$  или  $d_{31}$ , тогда как остальные моды вызывают паразитные колебания и снижают качество прибора. Причины возникновения анизотропии обсуждаются как в теоретических работах, так и на основании экспериментальных результатов. Так, расчеты показали, что анизотропия пьезомодулей в пьезокерамике на основе  $\text{PbTiO}_3$  может зависеть от других свойств, включая анизотропию диэлектрических проницаемостей, а также от подвижной  $90^\circ$  доменной структуры [25]. Обсуждается также влияние высокой тетрагональности [26] и особенностей микроструктуры, таких как микротрещины и размеры зерен [26–28], а также значений поляризующего поля и степени поляризации [29]. Из теоретического рассмотрения следует, что для пьезокерамики, в принципе, может быть достигнута очень высокая, в т.ч. и бесконечная анизотропия пьезоэффекта, поскольку  $d_{31}$  может приближаться к нулю [30]. Известно, что образцы, изготовленные из модифицированной керамики  $\text{PbTiO}_3$ , демонстрируют максимальную величину анизотропии  $d_{33}/d_{31}$ , равную 10 [31,32]. В работе [28] обсуждается рост анизотропии пьезомодулей пьезокерамики ЦТС при удалении от морфотропной фазовой границы в сторону увеличения содержания  $\text{PbTiO}_3$  в твердом растворе, что также может свидетельствовать о сильном влиянии именно титаната свинца на анизотропию пьезоэлектрических свойств. Таким образом, обнаруженная в исследованных образцах BSPT сильная анизотропия пьезоэлектрических модулей может быть следствием высокого содержания  $\text{PbTiO}_3$  и локализации состава вблизи МФГ со стороны тетрагональной фазы, что подтверждается рентгеноструктурным анализом [33].

#### 4. Заключение

Применение двустадийного обжига для изготовления керамики твердого раствора  $0.36\text{BiScO}_3-0.64\text{PbTiO}_3$  позволило получить образцы со средним размером зерна 800 nm, что на порядок меньше среднего размера зерна ( $10\ \mu\text{m}$ ) керамики того же состава, синтезированной с помощью традиционного одностадийного метода. Полученная керамика отличается большой величиной пьезомодуля  $d_{33} = 525\ \text{pC/N}$  не только по сравнению с образцами, изготовленными по стандартной технологии, но и по сравнению с пьезомодулями для известных вариантов составов скандата висмута — титаната свинца. Результат может быть объяснен совокупностью факторов, связанных с влиянием внутренних напряжений, включающих уменьшение размеров доменов при уменьшении размеров зерен и при соответствующем увеличении количества подвижных доменных стенок.

Совокупность параметров керамики, синтезированной по двустадийной технологии, а именно высокая анизотропия пьезоэффекта  $d_{33}/|d_{31}| \approx 5$ , большие значения пьезомодуля  $d_{33} = 525\ \text{pC/N}$  и высокая температура Кюри ( $T_C = 433^\circ\text{C}$ ), делает ее перспективной для при-

менения в высокотемпературных пьезоэлектрических преобразователях и электромеханических приводах (актуаторах).

#### Финансирование работы

Работа является вкладом Российской Федерации в проект ИТЭР (контракт Росатома № Н.4а.241.19.25) и выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания 124031800036-2 (FFUG–2024–0034).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] C. Vorpahl, A. Alekseev, S. Arshad, T. Hatae, A. Khodak, J. Klabacha, F. Le Guern, E. Mukhin, S. Pak, C. Seon, M. Smith, E. Yatsuka, A. Zvonkov. *Fusion Eng. Des.* **123**, 11, 712 (2017).
- [2] S. Chen, X. Dong, C. Mao, F. Cao. *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 10, 3270 (2006).
- [3] R.E. Eitel, C.A. Randall, T.R. Shrout, S.-E. Park. *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 4R, 2099 (2002).
- [4] E.E. Mukhin, V.M. Nelyubov, V.A. Yukish, E.P. Smirnova, V.A. Solovei, N.K. Kalinina, V.G. Nagaitsev, M.F. Valishin, A.R. Belozerova, S.A. Enin, A.A. Borisov, N.A. Deryabina, V.I. Khripunov, D.V. Portnov, N.A. Babinov, D.V. Dokhtarenko, I.A. Khodunov, V.N. Klimov, A.G. Razdobarin, S.E. Alexandrov, D.I. Elets, A.N. Bazhenov, I.M. Bukreev, An.P. Chernakov, A.M. Dmitriev, Y.G. Ibragimova, A.N. Koval, G.S. Kurskiev, A.E. Litvinov, K.O. Nikolaenko, D.S. Samsonov, V.A. Senichenkov, R.S. Smirnov, S.Yu. Tolstyakov, I.B. Tereschenko, L.A. Varshavchik, N.S. Zhiltsov, A.N. Mokeev, P.V. Chernakov, P. Andrew, M. Kempenaars. *Fusion Eng. Des.* **176**, 9, 113017 (2022).
- [5] В.В. Ганопольский, Б.А. Касаткин, Ф.Ф. Леруша, Н.И. Прудько, С.И. Пугачев. Пьезокерамические преобразователи. Справочник. Судостроение, Л. (1984). 256 с.
- [6] T. Zou, X. Wang, W. Zhao, L. Li. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 1, 121 (2008).
- [7] IEEE Standard on piezoelectricity. ANSI/IEEE Std 176-1987. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., New York (1987).
- [8] J.L. Jones, E. Aksel, G. Tutuncu, T.-M. Usher, J. Chen, X. Xing, A.J. Studer. *Phys. Rev. B* **86**, 2, 024104 (2012).
- [9] W.W. Krieger, H. Palmour III. *Mechanical Properties of Engineering Ceramics*. Interscience, New York (1961). 646 p.
- [10] W.R. Buessem, L.E. Cross, A.K. Goswami. *J. Am. Ceram. Soc.* **49**, 1, 33 (1966).
- [11] G.H. Jonker, W. Noorlander. In: *Science of ceramics*, v. I / Ed. G.H. Stewart. Academic Press, London (1962). P. 255.
- [12] K. Keizer, A.J. Burggraaf. *Physi Status Solidi A* **26**, 2, 561 (1974).
- [13] G.A. Samara. *Phys. Rev.* **151**, 2, 378 (1966).
- [14] G.A. Samara. *Ferroelectrics* **2**, 1, 277 (1971).
- [15] В.Л. Земляков. Методы и средства измерений в пьезоэлектрическом приборостроении. Изд-во ЮФУ, Ростов-на-Дону (2009). 179 с.

- [16] Y. Dong, Z. Zhou, R. Liang, X. Dong. *J. Am. Ceram. Soc.* **103**, 9, 4785 (2020).
- [17] H. Ghayour, M. Abdellahi. *Powder Technol.* **292**, 84 (2016).
- [18] Y. Huan, X. Wang, J. Fang, L. Li. *J. Am. Ceram. Soc.* **96**, 11, 3369 (2013).
- [19] Y. Huan, X. Wang, J. Fang, L. Li. *J. Eur. Ceram. Soc.* **34**, 5, 1445 (2014).
- [20] G. Arlt. *J. Mater. Sci.* **25**, 6, 2655 (1990).
- [21] G. Arlt, D. Hennings, G. de With. *J. Appl. Phys.* **58**, 4, 1619 (1985).
- [22] N. Ma, B.-P. Zhang, W.-G. Yang, D. Guo. *J. Eur. Ceram. Soc.* **32**, 5, 1059 (2012).
- [23] B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe. *Piezoelectric ceramics*. Academic Press, London (1971). 302 p.
- [24] B.A. Tuttle, T.J. Garino, J.A. Voigt, T.J. Headly, D. Dimos, M.O. Eatough. In: *Science and Technology of Electroceramic Thin films* / Eds O. Auciello, R. Waser. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1995). P. 177.
- [25] A.V. Turik, V.Yu. Topolov. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30**, 11, 1541 (1997).
- [26] А.Н. Рыбьянец, М.А. Луговая, Г.М. Константинов, Н.А. Швецова, Д.И. Макарьев. *Изв. РАН. Сер. физ.* **82**, 3, 287 (2018). [A.N. Rybyanets, M.A. Lugovaya, G.M. Konstantinov, N.A. Shvetsova, D.I. Makarev. *Bull. RAS: Phys.* **82**, 3, 246 (2018).]
- [27] А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, В.П. Сахненко, А.Н. Клевцов, С.И. Дудкина, Л.А. Шилкина, Н.В. Дергунова, А.Н. Рыбьянец. *Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна пьезоэлектрических материалов*. Изд-во РГУ, Ростов-на-Дону (2001-2002). Т. 1, 408 с., т. 2, 365 с.
- [28] W. Wersing, K. Lubitz, J. Mohaupt. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **36**, 4, 424 (1989).
- [29] А.Г. Лучанинов, Л.А. Шувалов. *Кристаллография* **44**, 2, 297 (1999). [A.G. Luchaninov, L.A. Shuvalov. *Crystallogr. Reps* **44**, 2, 263 (1999).]
- [30] V.Yu. Topolov, E.I. Bondarenko, A.V. Turik, A.I. Chernobabov. *Ferroelectrics* **140**, 1, 175 (1993).
- [31] H. Watanabe, K. Nakamura, H. Shimizu. *IEEE Trans. Sonics & Ultrason.* **28**, 4, 265 (1981).
- [32] В.Ю. Тополов, А.Е. Панич. *Электронный журнал „Исследовано в России“* **11**, 8 (2008). <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2008/002.pdf>
- [33] Е.Г. Гук, Е.П. Смирнова, В.Н. Климов, П.А. Панкратьев, Н.В. Зайцева, А.В. Сотников, Е.Е. Мухин. *ФТТ* **66**, 8, 1397 (2024).

Редактор Е.В. Толстякова