

06,07

Дилатометрические исследования обратного пьезоэлектрического эффекта в твердых растворах $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$

© М.В. Горев^{1,2}, С.В. Сапожников², И.Н. Флёров¹

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

² Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: gorev@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 25 декабря 2025 г.

В окончательной редакции 25 декабря 2025 г.

Принята к публикации 26 декабря 2025 г.

Выполнены исследования влияния электрического поля небольшой напряженности ($E < 10 \text{ kV/cm}$) на формирование обратного пьезоэлектрического эффекта в керамических твердых растворах $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ($x = 0.05-0.97$). В области фазового перехода $Pm\bar{3}m \leftrightarrow P4mm$ для керамик с высокой концентрацией титаната бария характерна большая, близкая к насыщению величина нормализованного пьезоэлектрического коэффициента d_{33}^* ($x = 0.95$, $d_{33}^* \approx 750 \text{ pm/V}$, $E = 3.3 \text{ kV/cm}$). В твердых растворах, близких по составу к морфотропной фазовой границе, производная $d(d_{33}^*)/dE$ растет с ростом напряженности поля. Установлена корреляция между степенью тетрагональности кристаллической решетки и поведением/величинами индуцированной полем деформации, деформационным гистерезисом, пьезоэлектрическим коэффициентом, тепловым расширением и поляризацией.

Ключевые слова: фазовые переходы, бессвинцовые сегнетоэлектрики, пьезоэлектрический эффект.

DOI: 10.61011/FTT.2026.01.62586.8939-25

1. Введение

На протяжении ряда десятилетий сегнетоэлектрические материалы на основе цирконата-титаната свинца (PZT) зарекомендовали себя в качестве наиболее предпочтительных материалов для практических применений, в частности, вследствие их высокой пьезоэлектрической эффективности. Однако новые законодательно оформленные экологические требования обусловили необходимость замены свинецсодержащих материалов в элементах функциональных устройств микро/нанoeлектроники, основанных на прямом или обратном пьезоэлектрическом эффекте, и побудили международное научно-техническое сообщество к поиску конкурентоспособных бессвинцовых материалов [1].

Значительные успехи были достигнуты, в частности, в изучении соединений, родственных BaTiO_3 (BT) и образующихся при замещении Ba^{2+} комбинацией катионов различной валентности, например $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT), и твердых растворов $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$, ряд свойств которых позволяет рассматривать их в качестве перспективных кандидатов на замещение свинецсодержащих материалов [2–5]. Некоторые соединения на основе NBT уже продемонстрировали такие важные свойства, как большая индуцированная полем деформация [6], высокая плотность запасенной электрической энергии [7–10].

В свинецсодержащих сегнетоэлектрических твердых растворах наиболее ярко выраженные пьезоэлектрические свойства оказались характерными для соединений,

относящихся на фазовой $T-x$ диаграмме к области морфотропной фазовой границы (МФГ) между сегнетоэлектрическими фазами различной симметрии [11]. Ориентируясь на это обстоятельство, исследователи бессвинцовых твердых растворов, в том числе NBT–BT, также акцентировали внимание на составах, близких к МФГ между ромбоэдрической $R3c$ и тетрагональной $P4mm$ фазами [12].

И все же наблюдавшиеся пьезоэлектрические свойства соединений системы NBT–BT нельзя рассматривать в качестве оптимально конкурентоспособных [3,13,14], так как даже вблизи МФГ ($x = 6-7\%$) коэффициент $d_{33} \sim 120-500 \text{ pC/N}$ все еще значительно меньше, чем, например, для свинцовых соединений ($d_{33} = 500-2500 \text{ pC/N}$) [3].

Для улучшения пьезоэлектрических свойств осуществлялись также различные модификации состава твердых растворов NBT–BT путем добавления третьего компонента, например $\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{NbO}_3$ (KNN) [15], и другие модификаторы. Достойные внимания результаты были получены для сложных твердых растворов $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ с $x = 0.05$ ($d_{33}^* = 630 \text{ pm/V}$) [16].

Выбор в качестве объекта исследований ряда трехкомпонентных керамик $(1-x)(0.8\text{NBT}-0.2\text{BT})-x\text{CaTiO}_3$ (NBT–BT–CT) [17], рассматриваемых в качестве перспективных для использования в актуаторах при комнатной температуре, был основан на предположении, что, так как основной причиной больших деформаций

является фазовый переход между неполярным и полярным состояниями, ограничение диапазона концентраций твердых растворов областью МФГ не выглядит убедительным, и поиск соединений со значительным деформационным откликом, индуцированным электрическим полем, может быть расширен за пределы МФГ. Соотношение компонентов в исходном составе $0.8\text{NBT}-0.2\text{BT}$ было обусловлено большой степенью тетрагональности структуры $P4mm$ в области концентраций вблизи $x = 0.2$, несмотря на то что на фазовой диаграмме $T-x$ этот состав расположен довольно далеко от МФГ: $\sim (0.94\text{NBT}-0.06\text{BT})$. CaTiO_3 был выбран в качестве третьего компонента для снижения температуры деполяризации и достижения высокой индуцированной полем деформации при комнатной температуре. И хотя были получены умеренные значения макроскопической деформации, большой скачок параметров элементарной ячейки при индуцированном полем фазовом переходе указывал на то, что составы $(\text{NBT}-\text{BT}-\text{CT})$, перспективные для реализации оптимальных электромеханических свойств вполне можно искать вдали от МФГ.

Несмотря на весьма активные исследования в течение ряда лет физических свойств твердых растворов $\text{NBT}-\text{BT}$ в широком диапазоне концентраций компонентов, многие аспекты фазовых переходов и фазовой диаграммы $T-x$ как в области составов вблизи NBT и МФГ, так и в составах с большим содержанием BT , остаются не выясненными до сих пор [18–23].

Недавно нами были проведены подробные исследования теплового расширения $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ в широком диапазоне концентраций и температур, позволившие уточнить частные особенности диаграммы $T-x$ и установить концентрационные области, соответствующие трем группам соединений, характеризующихся разным поведением теплового расширения, поляризации [24], диэлектрической проницаемости и других свойств [19,20].

К первой группе были отнесены твердые растворы с $x > 0.40$ (область I на рис. 1). Изменение концентрации BT в интервале $x = 1.0-0.4$ сопровождается, во-первых, относительно большим нелинейным ростом температуры сегнетоэлектрического фазового перехода первого рода $Pm\bar{3}m \leftrightarrow P4mm$, $T_1 = 400 \text{ K}$ ($x = 1.0$) $\rightarrow 474 \text{ K}$ ($x = 0.4$), во-вторых, увеличением степени тетрагональности c/a от 1.01 до 1.02 и, в третьих, уменьшением на $\sim 20\%$ коэффициента теплового расширения кристаллической решетки β в кубической фазе.

Уменьшение концентрации титаната бария во второй группе твердых растворов ($x \approx 0.40-0.15$) (область II на рис. 1) приводит к снижению температуры T_1 и дальнейшему уменьшению коэффициента β , но величина $c/a = 1.02$ остается практически постоянной. Одновременно происходит постепенная трансформация сегнетоэлектрического фазового превращения $Pm\bar{3}m \leftrightarrow P4mm$ от классического типа к релаксорному, сопровождающаяся аномальным увеличением гистерезиса температуры перехода δT_1 : от ~ 1 до $50-60 \text{ K}$.

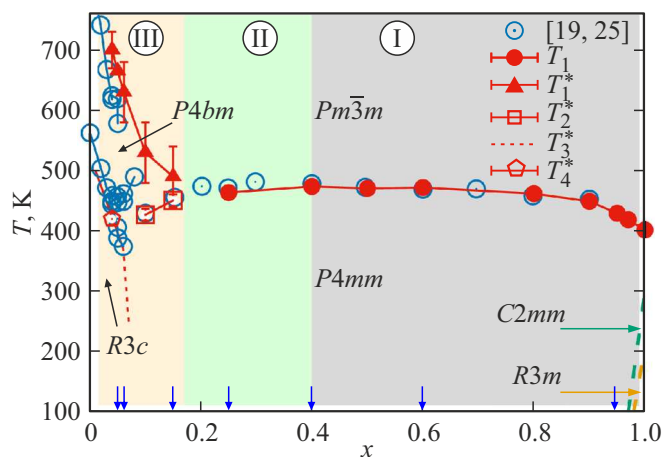


Рис. 1. Концентрационная фазовая диаграмма твердых растворов $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$. I, II, III — области концентраций BT с разным характером поведения свойств соединений [19,24,25]. Стрелки на оси x соответствуют концентрациям BT в исследованных твердых растворах.

В третьей группе соединений дальнейшее уменьшение x (область III на рис. 1) характеризуется значительным ростом температуры стабильности кубической фазы (T_1^*), появлением последовательных структурных искажений двух типов $Pm\bar{3}m-P4bm-P4mm$ ($x = 0.06-0.15$) и $Pm\bar{3}m-P4bm-R3c$ ($x < 0.06$), а также уменьшением степени тетрагональности решетки в фазе $P4mm$ и релаксорным характером структурных превращений [19].

Целью настоящей работы является изучение обратного пьезоэлектрического эффекта в твердых растворах $\text{NBT}-\text{BT}$, относящихся к разным областям фазовой $T-x$ диаграммы. Характер изменения величины и температурного поведения деформационного отклика образцов в зависимости от напряженности электрического поля исследован с помощью модифицированного индукционного дилатометра. Исследования обратного пьезоэлектрического эффекта были выполнены на тех же образцах, для которых нами ранее были определены параметры теплового расширения [24]. В случае необходимости это позволяло провести корректно совместный анализ результатов двух независимых экспериментов. Единственный недостаток использованного подхода был связан с разной толщиной керамических таблеток ($h = 1.0-2.0 \text{ mm}$), что, в силу ограниченной величины напряжения, допустимой конструкцией дилатометра, не позволило осуществить измерения в одном интервале электрических полей для всех образцов.

2. Образцы и экспериментальные методы

Для исследований были выбраны образцы твердых растворов $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ ($x = 0.95, 0.60, 0.40, 0.25, 0.15, 0.06, 0.05$), относящихся к трем областям фазовой

диаграммы $T-x$, в том числе далеко отстоящих от МФГ (рис. 1).

Соединения $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ были получены методом твердофазной реакции из оксидов и карбонатов высокой степени чистоты: TiO_2 (99.8 %), Na_2CO_3 (99.5 %), BaCO_3 (99.0 %) и Bi_2O_3 (99.9 %) по ранее использованной методике [19,20]. Смешанные в соответствии со стехиометрическим соотношением порошки исходных материалов растирали в агатовой ступке. В зависимости от состава двухстадийное прокаливание с промежуточным измельчением смесей в шаровой мельнице проводилось при различных температурах: от 850 °С для NBT до 1000 °С для BT и от 1000 °С (NBT) до 1150 °С (BT). Скорость нагрева и охлаждения во время прокаливания составляла 3 °С/min. Затем измельченные в агатовой ступке порошки были спрессованы ($p = 250$ МПа) в диски: $d = 13-15$ мм и $h = 1.0-2.0$ мм. Спрессованные диски спекались при температурах от 1210 °С (NBT) до 1410 °С (BT). Скорость нагрева и охлаждения во время спекания составляла 2 °С/min. Кальцинирование и спекание проводились в атмосфере окружающей среды, при этом не производилась засыпка порошка, содержащего Bi. Относительная плотность исследуемых образцов, измеренная методом Архимеда, составляла 94–96 %. Средний размер зерен практически не зависел от состава керамики и варьировался в диапазоне 1.5–1.6 мкм.

Исследования влияния электрического поля на деформацию керамик проводились в диапазоне температур 320–490 К с помощью индукционного дилатометра NETZSCH DIL-402C с весьма высокой чувствительностью к удлинению $1.25 \cdot 10^{-10}$ м, использованного нами ранее для исследований теплового расширения твердых растворов NBT–BT [24]. В конструкцию дилатометра были внесены изменения, позволившие одновременно выполнять измерения как температурных зависимостей теплового расширения, так и деформационного отклика образца на изменения внешнего электрического поля, то есть обратного пьезоэлектрического эффекта. Для исследования деформации в электрическом поле на поверхности образцов вакуумным напылением наносились серебряные электроды. Медные провода соединялись с электродами токопроводящей серебряной пастой.

Подаваемое на электроды напряжение варьировалось в диапазоне 0–1 кВ с помощью стабильного высоковольтного источника. В зависимости от толщины образцов максимальная напряженность электрического поля не превышала $E_{\max} = 5-10$ кВ/см, что было обусловлено двумя причинами. С одной стороны, конструктивные особенности дилатометра не позволяли использовать более высокие напряжения, а с другой стороны, уменьшение толщины образца неизбежно привело бы к увеличению погрешности определения деформации, обусловленной, в том числе, нарушением плоскостности тонкого образца при включении/выключении поля (bending) [26].

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведены зависимости от времени напряженности электрического поля, отклика линейной деформации $u = \Delta L/L$, связанного с обратным пьезоэлектрическим эффектом, и изменения температуры в измерительной камере в процессе исследований твердого раствора с $x = 0.95$ в тетрагональной фазе $P4mm$ при $T_1 - T = 16$ К, которые качественно согласуются с результатами, полученными для других изученных в работе образцов NBT–BT.

Наблюдалась высокая воспроизводимость поведения деформации u при повторных импульсах поля продолжительностью 15 мин (рис. 2, а). В зависимости от величины E и близости/удаленности температурной области индивидуального эксперимента от температуры фазового перехода ошибка в определении u составляла около $\pm(2-5)$ %. Вполне можно говорить о довольно высокой степени изотермичности процессов измерений, так как при любых вариантах изменения напряженности поля колебания температуры не превышали $\pm(0.02-0.04)$ К (рис. 2). Вследствие относительно небольшой величины коэффициента линейного теплового расширения керамических образцов NBT–BT ($\alpha \approx 10^{-5}$ К⁻¹ [24]) вклад в неопределенность измеряемой деформации за счет указанного дрейфа температуры был крайне незначительным $\sim (\pm 10^{-4} \%)$. Корреляции во времени между колебаниями температуры и включением/выключением поля не наблюдалось (рис. 2), что свидетельствовало об отсутствии сколь-нибудь значительного выделения тепла в образце за счет эффекта Джоуля и/или электрокалорического эффекта.

Зависимости $[u(E)]_T$ исследовались и при двухэтапном увеличении поля до максимального ($0 \rightarrow E_1 \rightarrow E_2$) с последующим уменьшением до первоначального значения ($E_2 \rightarrow E_1 \rightarrow 0$) (рис. 2, в). Последняя процедура позволяла наблюдать гистерезисные явления, выразившиеся в несовпадении величин u при одном и том же поле E_1 , реализованном в процессах увеличения ($0 \rightarrow E_1$) и уменьшения ($E_2 \rightarrow E_1$) напряженности поля.

На рис. 3, а и 3, б представлены температурные зависимости индуцированной полем деформации u при $E = \text{const}$ в твердых растворах с $x = 0.95$ и 0.40 (область I фазовой диаграммы $T-x$), испытывающих переход из кубической $Pm\bar{3}m$ фазы в сегнетоэлектрическую тетрагональную фазу $P4mm$. На этих же графиках приведены температурные зависимости нормализованных коэффициентов деформации $d_{33}^* = u/E$.

Кроме отмеченных ранее особенностей в физических свойствах NBT–BT в зависимости от концентрации BT [24] изменение x от 0.97 до 0.40 сопровождается еще двумя обстоятельствами. Во-первых, имеет место уменьшение величин максимума функций $[u(T)]_E$ и $d_{33}^*(T)$ и, во-вторых, соответствующие им температуры $T_u^{\max}$ повышаются относительно температуры перехода в отсутствие электрического поля, $T_1^{E=0}$, с небольшой скоростью $dT_u^{\max}/dE \approx 1$ К · (кВ/см)⁻¹. В твердых

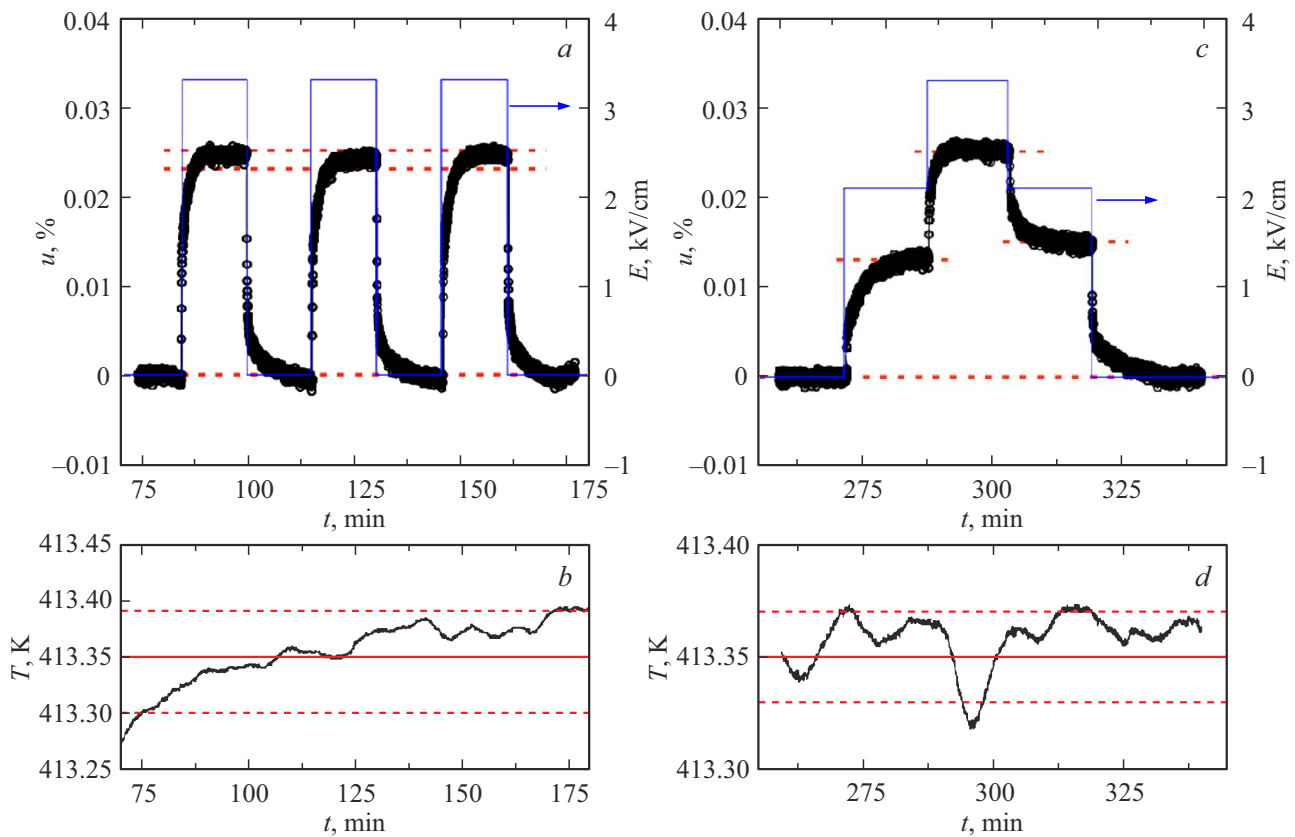


Рис. 2. Поведение деформации u образца с $x = 0.95$ и температуры в измерительной камере: (а, б) при чередующихся импульсах поля одной напряженности $E = 3.3 \text{ kV/cm}$, (с, д) при увеличении/уменьшении напряженности поля (кВ/см) в цикле $0 \rightarrow 2.1 \rightarrow 3.3 \rightarrow 2.1 \rightarrow 0$.

растворах с $x < 0.4$, характеризующихся или смесью фаз, или релаксационным поведением (области II и III на рис. 1) [21], разность этих температур в значительной мере увеличивается (рис. 3, с–f), а максимальные значения d_{33}^* , слабо зависящие от температуры, наблюдаются в образцах с $x = 0.06$ и 0.05 (рис. 3, е и 3, f), близких к МФГ.

Для всех исследованных в работе твердых растворов было определено поведение деформации в изотермических режимах увеличения/уменьшения напряженности электрического поля и, таким образом, были получены униполярные петли гистерезиса $u-E$ (рис. 4). Так как изменения деформации достигают больших значений вблизи фазовых переходов, измерения проводились именно в этих областях искаженных фаз ($P4mm$ — $x = 0.95$; 0.60 ; 0.25 ; 0.15 ; $R3c$ — $x = 0.06$; 0.05), удаленных от температур соответствующих структурных превращений на $T_i - T \approx 6-15 \text{ K}$.

Необходимо отметить, что максимальные электрические поля, использованные в рассматриваемых экспериментах, $E_{\max} < 10 \text{ kV/cm}$, ниже коэрцитивных полей, $E_C = 20-40 \text{ kV/cm}$ [19], что не позволяет полностью развернуть петли гистерезиса и $P-E$, и $u-E$. Кроме того, зависимости $P(E)$ и $u(E)$ измеряются, как правило, при больших частотах переменного поля $f > 0.1 \text{ Hz}$.

В нашем случае использованы импульсы продолжительностью $\sim 10-15 \text{ min}$. За это время доменная структура успевает вернуться почти к равновесному состоянию и гистерезис, измеренный нами, оказывается меньше, чем при измерениях в переменном поле.

Относительный деформационный гистерезис определяется как $H = (u_- - u_+)E_{\max}/2u_{\max}$, где u_+ и u_- — деформации на восходящей и нисходящей ветвях петли гистерезиса, соответствующие половине максимального поля $E_{\max}$ [27]. Величина H существенно изменяется в зависимости от концентрации ВТ (рис. 5, а), достигая максимума $\sim 20\%$ на границе I и II групп твердых растворов и уменьшаясь до $\sim 5\%$ в соединениях группы III ($x = 0.06, 0.05$), в которых наблюдалось релаксационное поведение [28].

На рис. 5 представлены концентрационные зависимости других, не менее важных, характеристик твердых растворов: пьезоэлектрического коэффициента d_{33}^* (экстраполированного к 350 K), коэрцитивного поля E_C [19], а также определенных нами ранее аномальной деформации в насыщении при 100 K и среднеквадратичной поляризации [24]. Видно, что характер поведения всех представленных физических свойств, за исключением коэффициента d_{33}^* , практически идентичен и вполне удовлетворительно соответствует поведению

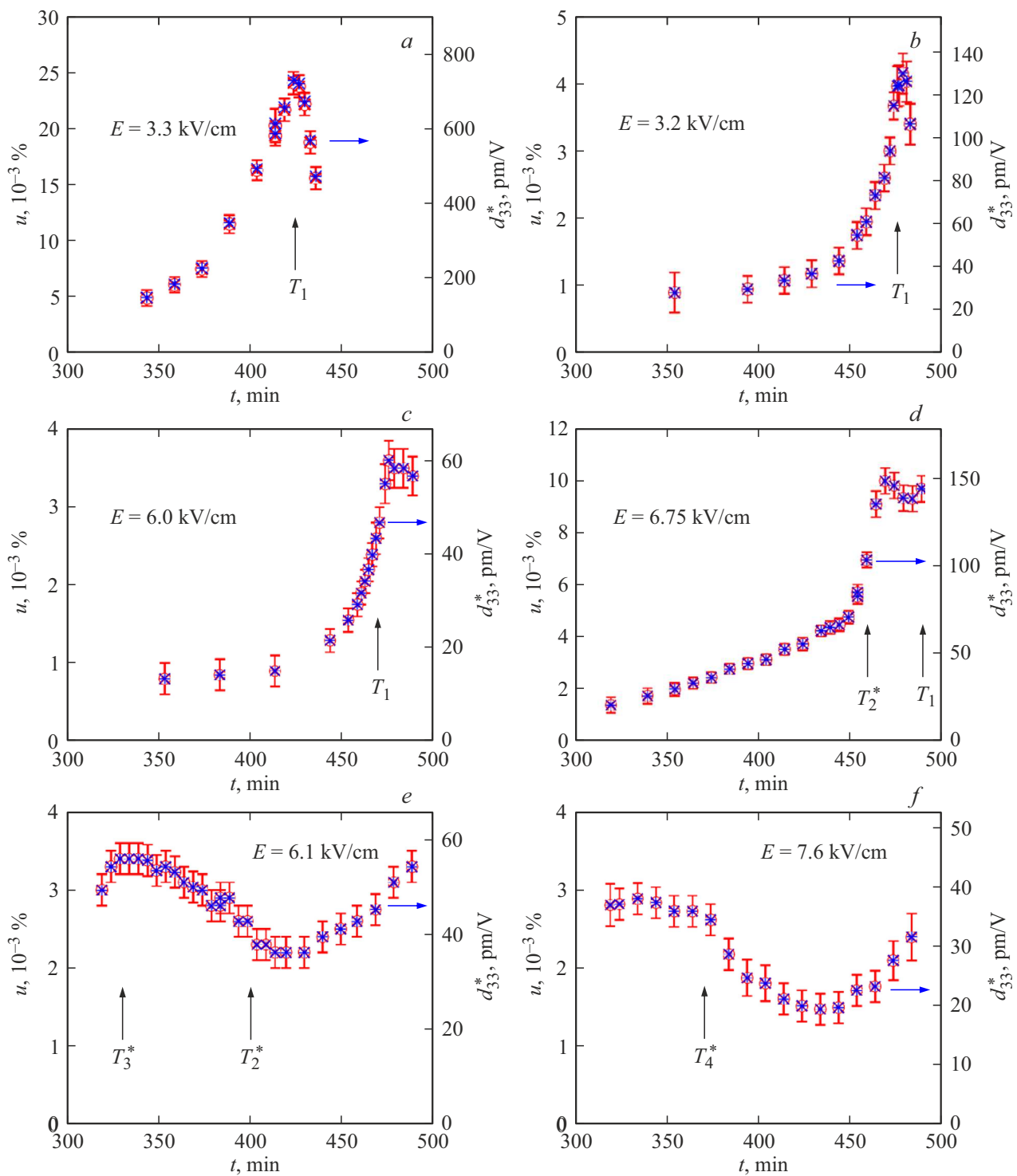


Рис. 3. Температурные зависимости деформации u и пьезоэлектрического коэффициента d_{33}^* твердых растворов $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ с $x = 0.95$ (a), 0.40 (b), 0.25 (c), 0.15 (d), 0.06 (e) и 0.05 (f). Температуры T_1 , T_1^* , T_2^* , T_3^* , T_4^* соответствуют фазовым границам на диаграмме $T-x$ (рис. 1).

величины степени тетрагональности c/a кристаллографической ячейки в фазе $P4mm$ (рис. 5, f) [19]. Поведение d_{33}^* , наблюдаемое при полях невысокой напряженности, $E \ll E_C$, обусловлено тем, что рост и последующее уменьшение величины c/a при уменьше-

нии концентрации ВТ сопровождается более быстрым ростом/уменьшением коэрцитивного поля по сравнению с обратной пьезоэлектрической деформацией. При полях больше коэрцитивного эта зависимость может измениться.

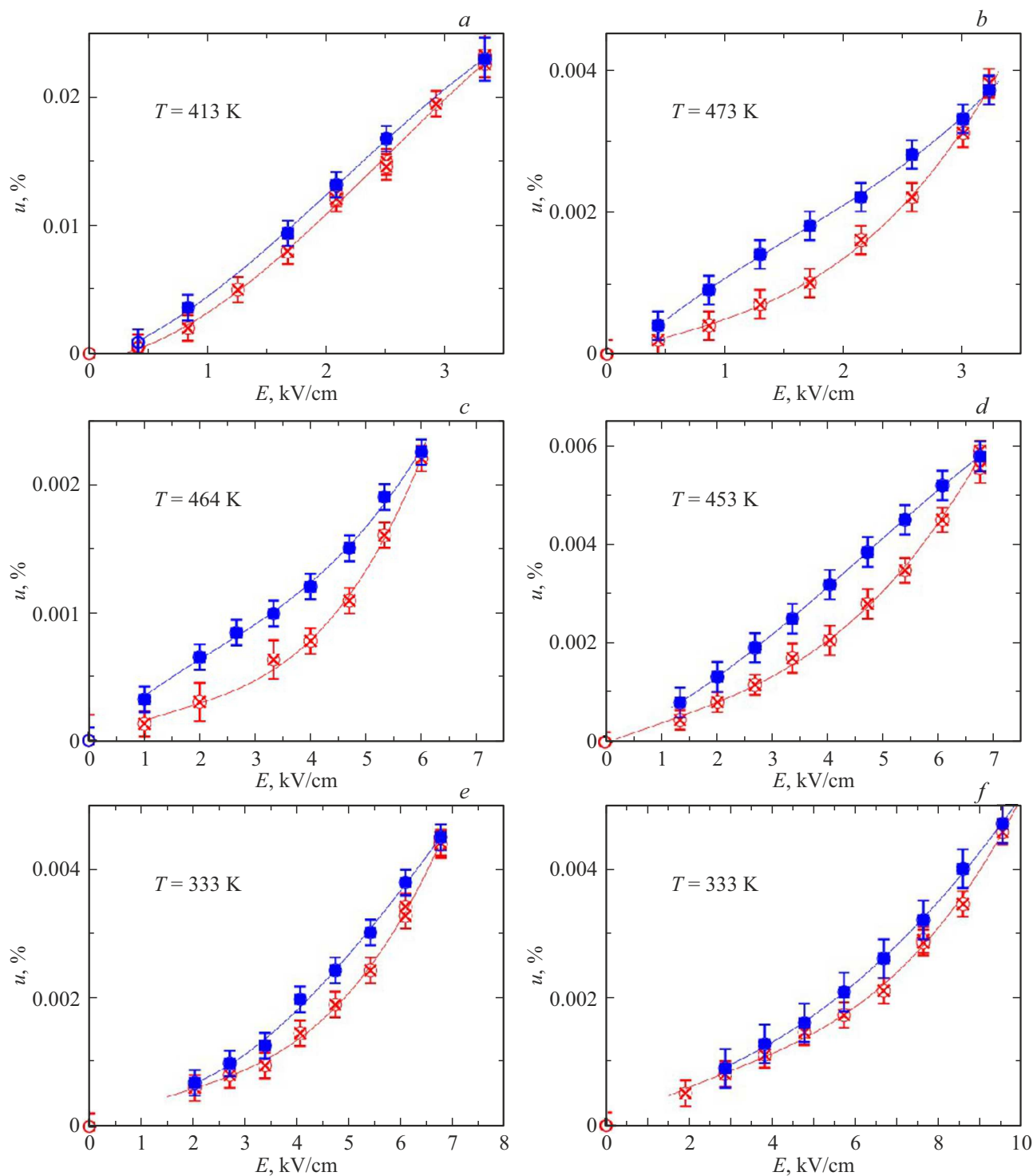


Рис. 4. Униполярные петли гистерезиса u – E твердых растворов $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ с $x = 0.95$ (a), 0.40 (b), 0.25 (c), 0.15 (d), 0.06 (e), 0.05 (f).

В твердых растворах, относящихся к области концентраций $0.2 < x < 0.4$, наблюдался широкий температурный интервал сосуществования фаз $P4_{mm}$, $P4_{bm}$, $Pm3m$ [28], что по мере приближения к $x = 0.2$ приводило к постепенному уменьшению наблюдаемых в эксперименте деформации и поляризации [24]. Более

того, в фазе $P4_{bm}$ кроме смещения иона титана из центра октаэдра происходит поворот октаэдров, сопровождающийся появлением деформации и поляризации противоположного знака [29–31] и, как результат, уменьшением суммарных величин u и P . Электрическое поле больше критического (~ 20 kV/cm в составе с $x = 0.07$)

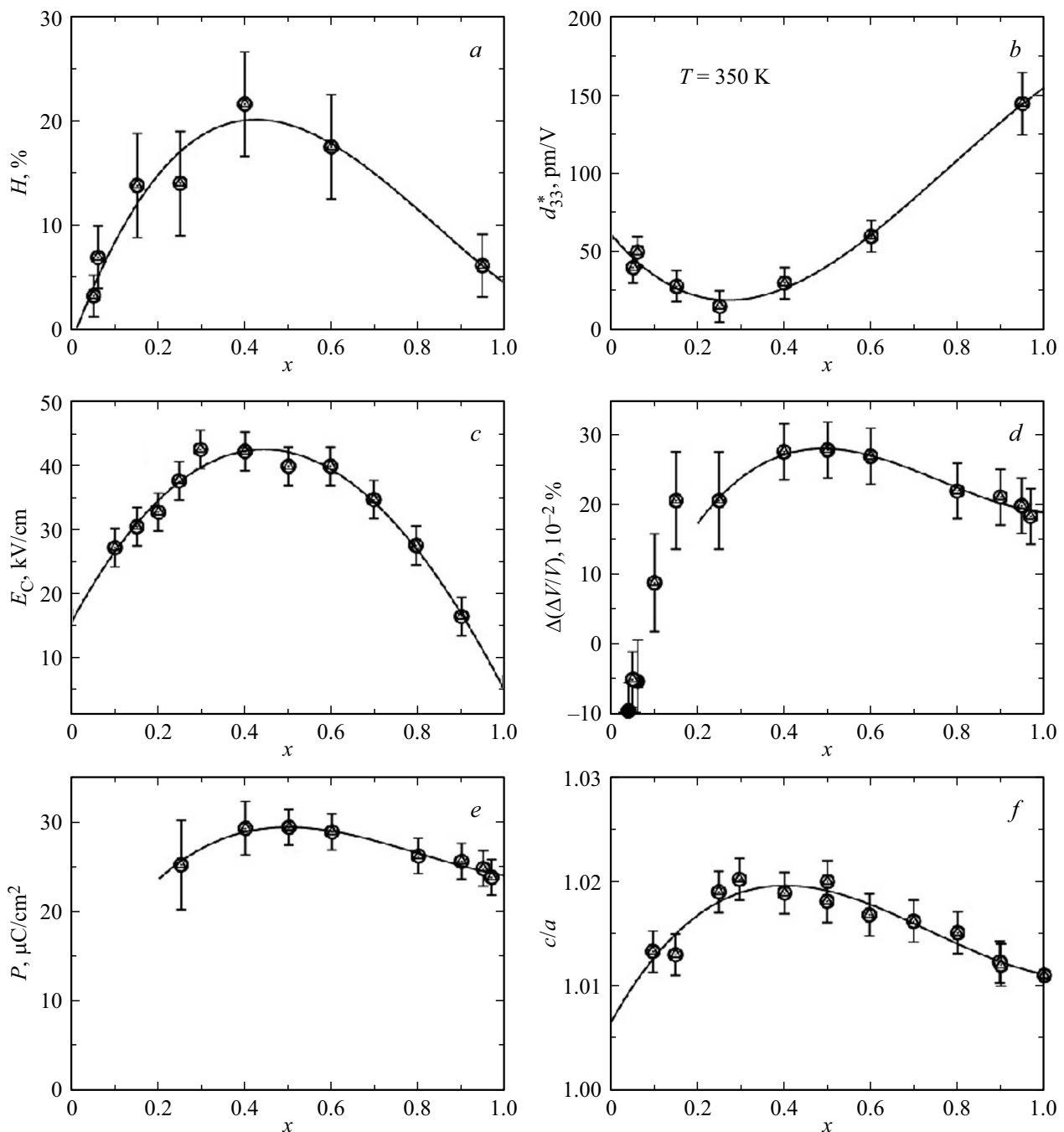


Рис. 5. Влияние концентрации ВТ на свойства твердых растворов NBT–ВТ при 350 К: *a* — относительный гистерезис H униполярных петель u – E ; *b* — пьезоэлектрический коэффициент d_{33}^* ; *c* — коэрцитивное поле E_C [19,24]; *d* — аномальная объемная деформация в насыщении (при 100 К); *e* — среднеквадратичная поляризация P [24]; *f* — степень тетрагональности c/a кристаллографической ячейки в фазе $P4mm$.

подавляет повороты октаэдров и индуцирует переход из $P4bm$ в $P4mm$ со значительным ростом деформации, поляризации и пьезоэлектрического коэффициента [29,30]. К сожалению, максимальное электрическое поле, используемое в работе (5–10 кВ/см), недостаточно для индуцирования перехода между фазами $P4mm$ и $P4bm$.

На рис. 6 показаны изотермические зависимости пьезоэлектрического коэффициента d_{33}^* от электрического

поля для ряда твердых растворов $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ из различных областей фазовой диаграммы $T-x$.

Видно, что для состава близкого к BaTiO_3 , для которого коэрцитивное поле мало, $E_C < 10$ кВ/см [19] (рис. 5, *c*), величина d_{33}^* близка к насыщению при полях небольшой напряженности (рис. 6, *a*). В твердых растворах, близких по составу к NBT, коэрцитивное поле велико ~ 25 – 40 кВ/см [19] (рис. 5, *c*) и коэффициент d_{33}^*

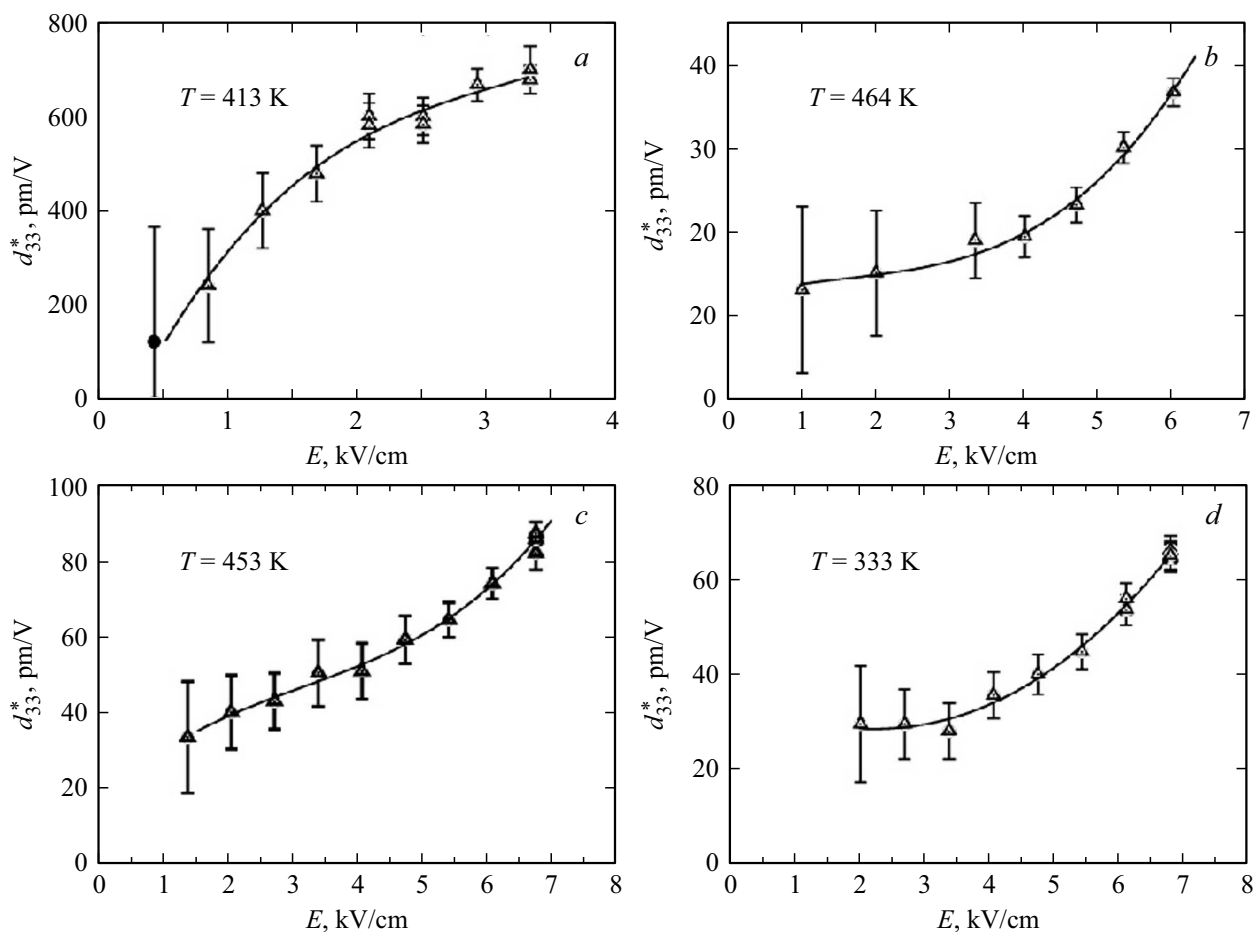


Рис. 6. Зависимость пьезоэлектрического коэффициента d_{33}^* от электрического поля для твердых растворов $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ с $x = 0.95$ (a), 0.25 (b), 0.15 (c), 0.06 (d).

значительно меньше, однако его изменение при увеличении поля характеризуется нарастающей производной $d(d_{33}^*)/dE$ (рис. 6, b–d). Последний результат согласуется с данными исследования обратного пьезоэлектрического эффекта в твердом растворе $0.8\text{NBT}-0.2\text{BT}$: при одном и том же удалении от температуры фазового перехода $Pm\bar{3}m \leftrightarrow P4mm$, $T_1 = 50$ K, величина d_{33}^* — 200 pm/V при $E = 65$ kV/cm [17] оказывается на порядок больше, чем $d_{33}^* \approx 17$ pm/V для исследованного нами и близкого по составу $0.75\text{NBT}-0.25\text{BT}$ ($E = 6$ kV/cm) (рис. 3).

4. Заключение

Выполнены исследования обратного пьезоэлектрического эффекта в керамиках $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ ($x = 0.05-0.97$) в широком интервале температур. Эксперименты проводились с помощью модернизированного индукционного dilatометра на тех же образцах, которые ранее были использованы нами при исследовании теплового расширения [24]. Конструкцией dilatометра предусматривалось ограничение электрического

напряжения, подаваемого на образцы в измерительной камере, $U < 1$ kV, вследствие чего измерения деформационного отклика проводились в электрических полях $E < 10$ kV/cm. Однако это обстоятельство, безусловно, может рассматриваться и как положительное по двум причинам. Во-первых, это ограничение стимулировало получение оригинальной экспериментальной информации о характере и особенностях формирования параметров обратного пьезоэлектрического эффекта (d_{33}^* , деформационного гистерезиса) в полях невысокой напряженности в образцах с составом близким и удаленным от МФГ. И, во-вторых, полученные результаты представляют несомненный интерес для специалистов в области функциональных пьезоэлектрических устройств, работающих в атмосфере окружающей среды и не допускающих возможности помещения пьезоэлемента в масляную ванну, используемую во избежание пробоя при высокой напряженности поля.

Установлено, что при варьировании температур и концентраций компонентов твердых растворов $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ величины пьезоэлектрического коэффициента в электрических полях с напряженностью меньше соответствующей коэрцитивным полям изменя-

ются в диапазоне от 30 до ~ 750 pm/V и сопоставимы с коэффициентами, характерными для других бессвинцовых пьезоэлектрических материалов при значительно большей напряженности поля [3,13,14].

Обнаружено, что в твердых растворах $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ с большой концентрацией ВТ величина нормализованного коэффициента деформации d_{33}^* в области фазового перехода вполне соответствует его значениям, наблюдаемым в керамиках, близких к МФГ, но в более сильных полях. Однако для образца с $x = 0.95$ большая величина $d_{33}^* \approx 750$ pm/V близка к насыщению уже при $E = 3.3$ kV/cm, в то время как в твердых растворах с $x < 0.8$ производная $d(d_{33}^*)/dE$ растёт с ростом напряженности поля (рис. 6).

Анализ полученных данных совместно с результатами предыдущих исследований [19,20,24] показал, что обнаруженная при изучении теплового расширения в условиях $E = 0$ возможность разбиения на три группы системы твердых растворов с $x = 0.04-1.00$ (рис. 1, [24]) в полной мере относится и к температурным/концентрационным зависимостям индуцированной полем деформации, деформационного гистерезиса, коэффициента d_{33}^* , коэрцитивного поля и поляризации. Установленная корреляция в поведении разных физических свойств при варьировании содержания ВТ согласуется с характером изменения степени тетрагональности кристаллической ячейки в фазе P4 [19] (рис. 5).

Благодарности

Дилатометрические данные получены на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра — Красноярского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках научной тематики Госзадания ИФ СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H.C.H. Hofmann, G.C. Rowe, A. Türk. Administrative Law and Policy of the European Union. Oxford University Press (2011), 3–20.
- [2] J. Wu, H. Zhang, C.-H. Huang, C.-W. Tseng, N. Meng, V. Koval, Y.-C. Chou, Z. Zhang, H. Yan. Nano Energy **76**, 105037 (2020).
- [3] J. Hao, W. Li, J. Zhai, H. Chen. Mater. Sci. Eng. R Rep. **135**, 1 (2019).
- [4] M. Acosta, N. Novak, V. Rojas, S. Patel, R. Vaish, J. Koruza, G.A. Rossetti, J. Rödel. Appl. Phys. Rev. **4**, 041305 (2017).
- [5] F. Wang, C. Zhu, S. Zhao. J. Alloys Compd. **869**, 159366 (2021).
- [6] J. Chen, Y. Wang, L. Wu, Q. Hu, Y. Yang. J. Alloys Compd. **775**, 865 (2019).
- [7] F. Gao, X. Dong, C. Mao, W. Liu, H. Zhang, L. Yang, F. Cao, G. Wang. J. Am. Ceram. Soc. **94**, 4382 (2011).
- [8] W. Shi, L. Zhang, R. Jing, Y. Huang, F. Chen, V. Shur, X. Wei, G. Liu, H. Du, L. Jin. Nanomicro Lett. **16**, 91 (2024).
- [9] T. Li, X. Yang, Q. Cheng, A. Xie, X. Jiang, C. Zhou, Y. Zhang, R. Zuo. J. Alloys Compd. **970**, 172524 (2024).
- [10] R. Lang, Q. Chen, T. Gao, J. Zhu, J. Xing, Q. Chen. J. Eur. Ceram. Soc. **44**, 3916 (2024).
- [11] B. Noheda, D. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones, L. Cross. Phys. Rev. B **63**, 014103 (2001).
- [12] M. Chen, Q. Xu, B.H. Kim, B.K. Ahn, J.H. Ko, W.J. Kang, O.J. Nam. J. Am. Ceram. Soc. **28**, 843 (2008).
- [13] J. Rödel, W. Jo, K.T.P. Seifert, E.-M. Anton, T. Granzow, D. Damjanovic. J. Am. Ceram. Soc. **92**, 1153 (2009).
- [14] T. Takenaka, H. Nagata, Y. Hiruma. Japan. J. Appl. Phys. **47**, 37874 (2008).
- [15] S.-T. Zhang, A.B. Kouna, E. Aulbach, W. Jo, T. Granzow, H. Ehrenberg, J. Rödel. J. Appl. Phys. **103**, 034108 (2008).
- [16] P. Jaita, P. Jarupoom. J. Asian Ceram. Sci. **9**, 975 (2021).
- [17] M. Jurjans, L. Bikse, E. Birks, Š. Svirskas, M. Antonova, M. Kundzins, A. Sternberg. AIP Adv. **12**, 035124 (2022).
- [18] Y. Yao, Z. Sun, Y. Ji, Y. Yang, X. Tan, X. Ren. STAM **14**, 035008 (2013).
- [19] M. Dunce, E. Birks, M. Antonova, A. Plaude, R. Ignatans, A. Sternberg. Ferroelectrics **447**, 1 (2013).
- [20] A. Plaude, R. Ignatans, E. Birks, M. Dunce, M. Antonova, A. Sternberg. Ferroelectrics **500**, 47 (2016).
- [21] Л.С. Камзина, И.П. Пронин. ФТТ **65**, 9, 1566 (2023).
- [22] G. Picht, J. Toopfer, E. Henning. J. Eur. Ceram. Soc. **30**, 3445 (2010).
- [23] K. Datta, P.A. Thomas, K. Roleder. Phys. Rev. B. **82**, 224105 (2010).
- [24] M. Gorev, I. Flerov, M. Molokeev, K. Bormanis, E. Birks, S. Sapozhnikov, E. Mikhaleva. J. Eur. Ceram. Soc. **44**, 116769 (2024).
- [25] F. Cordero, F. Craciun, F. Trequattrini, E. Mercadelli, C. Gallassi. Phys. Rev. B. **81**, 144124 (2010).
- [26] G. Das Adhikary, A. Adukkadan, G.J. Muleta, Monika, R.P. Singh, D.N. Singh, H. Luo, G.A. Tina, L. Giles, S. Chenchia, J. Daniels, R. Ranjan. Nature **637**, 333 (2025).
- [27] M.D. Nguyen, E.P. Houwman, G. Rijnders. Sci. Rep. **7**, 12915 (2017).
- [28] G. Das Adhikary, B. Mahale, B.N. Rao, A. Senyshyn, R. Ranjan. Phys. Rev. B. **103**, 184106 (2021).
- [29] Y. Kitanaka, K. Hirano, M. Ogino, Y. Noguchi, M. Miyayama, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa. Sci. Rep. **6**, 32216 (2016).
- [30] Y. Kitanaka, M. Ogino, K. Hirano, Y. Noguchi, M. Miyayama, Y. Kagawa, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, S. Torii, T. Kamiyama. Jap. J. Appl. Phys. **52**, 09KD01 (2013).
- [31] Y. Kitanaka, M. Ogino, Y. Noguchi, M. Miyayama, A. Hoshikawa, T. Ishigaki. Jap. J. App. Phys. **57**, 11UD05 (2018).

Редактор А.Н. Смирнов