04,06

Кристаллическая структура, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства твердых растворов системы $(1-x)K_{0.46}Na_{0.54}NbO_3 - xBi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$

© Д.В. Лымарь[1], Е.В. Глазунова[1,2], Л.А. Шилкина[1], А.В. Павленко[1,3], И.А. Вербенко[1], Л.А. Резниченко[1]

[1] Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия
[2] Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, Грозный, Россия
[3] Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: dlymar@sfedu.ru

Поступила в Редакцию 8 июля 2026 г.
В окончательной редакции 9 июля 2026 г.
Принята к публикации 13 июля 2026 г.

Представлены результаты рентгеноструктурного анализа, исследования диэлектрических и сегнетоэлектрических характеристик твердых растворов системы $(1-x)K_{0.46}Na_{0.54}NbO_3 - xBi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$. Исследовано влияние концентрации $Bi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ и технологических факторов (механоактивация, добавки CuO и Bi_2O_3) на фазовый состав, кристаллическую структуру, плотность, диэлектрические и электронакопительные свойства материалов. Методами рентгеноструктурного анализа установлено, что при $x = 0.00$ структура соответствует ромбической симметрии с моноклинной перовскитной подъячейкой, а при $x \geq 0.02$ происходит переход в тетрагональную фазу. В интервале $0.02 \leq x \leq 0.10$ формируется твердый раствор внедрения. Анализ данных диэлектрической спектроскопии показал размытие максимумов диэлектрической проницаемости и снижение их величины с ростом концентрации $Bi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$. Измерения петель диэлектрического гистерезиса показали, что при $x = 0.02$ увеличиваются максимальная и остаточная поляризации.

Ключевые слова: твердофазный синтез, структура типа перовскита, ниобаты калия и натрия, модифицирование, диэлектрическая спектроскопия.

DOI: 10.61011/FTT.2026.07.63638.10332

1. Введение

Современное материаловедение развивается под влиянием двух глобальных тенденций: миниатюризации электронных компонентов и ужесточения экологических требований к производственным процессам и конечным изделиям. Традиционные материалы на основе свинец-содержащих пьезокерамик (цирконат-титанат свинца, $Pb(Zr,Ti)O_3$, PZT) обладают хорошими функциональными характеристиками, однако их производство, эксплуатация и утилизация наносят серьезный ущерб окружающей среде и здоровью человека из-за высокой токсичности соединений свинца [1]. В этом контексте поиск и разработка высокоэффективных бессвинцовых сегнетоэлектрических материалов, сопоставимых по своим функциональным параметрам с промышленными свинец-содержащими аналогами, приобретает статус приоритетной научно-технической задачи [2,3]. Особый интерес представляет разработка керамических конденсаторов для высокоэффективных устройств хранения электрической энергии. В наши дни плотность энергии в классических диэлектрических конденсаторах недостаточна для удовлетворения постоянно растущего энергопотребления.

Среди бессвинцовых сегнетоэлектриков внимание привлекают перовскитные системы на основе ниобатов калия и натрия $(K,Na)NbO_3$ (KNN) и других компонентов кислородно-октаэдрического типа [4–6].

KNN рассматривается как одна из наиболее вероятных бессвинцовых замен PZT благодаря высокой температуре Кюри (~ 693 K для состава $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$), значительным пьезомодулям (d_{33} до 525 pC/N в легированных составах) и возможности управления типом фазовой границы посредством варьирования соотношения K:Na и введения модифицирующих добавок [7–9]. Фундаментальной особенностью системы $KNbO_3$-$NaNbO_3$ является существование последовательности морфотропных фазовых переходов, природа которых до настоящего времени остается предметом научных дискуссий. Практическое использование керамик KNN сдерживается нестабильностью пьезоэлектрических свойств при повышенных температурах, ограниченным диапазоном рабочих температур и трудностями получения высокоплотных образцов традиционным спеканием на воздухе вследствие высокой летучести оксидов щелочных металлов, что приводит к отклонениям от стехиометрии и неконтролируемому росту зерен [10,11].

Известно, что с помощью химического модифицирования можно влиять на температуры фазовых переходов и улучшать пьезоэлектрические и электронакопительные свойства керамик. Создание твердых растворов (ТР) на основе KNN открывает широкие возможности для направленного конструирования материалов с заданным комплексом свойств и позволяет нивелировать недостатки исходных компонентов.

Состав $K_{0.46}Na_{0.54}NbO_3$ выбран не случайно: он демонстрирует максимум пьезоэлектрических свойств в бинарной системе KNN и часто используется как основа для создания многокомпонентных бессвинцовых ТР [6].

Вторым компонентом исследуемой системы является титанат висмута-лития $Bi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$, который, согласно литературе, может улучшать сегнето- и пьезоэлектрические свойства керамик [12–14]. В литературе мнения по поводу структуры и свойств данного материала разнятся. Авторы [15] утверждают, что согласно данным рентгеновской дифракции, $Bi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ имеет структуру типа перовскита с моноклинной симметрией элементарной ячейки. В работе [16] авторы, опираясь на данные рентгеноструктурного анализа заявляют, что полученная керамика $Bi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ имеет тетрагональную симметрию с пространственной группой I41/acd. Авторы [12] пишут, что синтезировать чистый $Bi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ не получается, но делают акцент на том, что введение $Bi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ в системы на основе $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ позволяет значительно улучшить пьезоэлектрические свойства за счет снижения температуры деполяризации и облегчения переключения доменов. Кроме того, $Bi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ проявляет сильное локальное искажение решетки вследствие малого радиуса иона Li^+ в А-позиции, что способствует росту поляризуемости элементарной ячейки [13,14].

Также влияние введения $Bi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ на структуру и свойства системы KNN, в т.ч. состава $K_{0.46}Na_{0.54}NbO_3$, расположенного вблизи морфотропной фазовой границы, остается неизученным.

В связи с вышесказанным целью настоящей работы является установление закономерностей формирования фазового состава, кристаллической структуры и электрофизических свойств ТР системы $(1-x)K_{0.46}Na_{0.54}NbO_3 - xBi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$.

2. Объекты и методы исследований

Объектами исследования стали ТР системы $(1-x)K_{0.46}Na_{0.54}NbO_3 - xBi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$, с $0.00 \le x \le 0.10$, $\Delta x = 0.02$. В качестве исходных компонентов для синтеза ТР использовались следующие прекурсоры, предварительно проверенные методом рентгенофазового анализа: $NaHCO_3$ (химически чистый, ХЧ), $KHCO_3$ (чистый для анализа), Nb_2O_5 (квалификации „чистый“, Ч), Bi_2O_3 (ХЧ), TiO_2 (Ч) и Li_2CO_3 (ХЧ). Образцы были изготовлены путем двустадийного твердофазного синтеза при температурах $T_{synt1} = 1120$ K в течение 4 h, и $1120\,\text{K} \le T_{synt2} \le 1140$ K в зависимости от состава в течение 4 h. Спекание проводили по обычной керамической технологии при $1400\,\text{K} \le T_{sint.} \le 1420\,\text{K}$ в зависимости от состава в течение 2 h. Перед спеканием синтезированный пресс-порошок подвергали механоактивации в шаровой планетарной мельнице АГО-2, помол осуществляли в специальных барабанах (внутренний диаметр 63 mm, помольные шары из ZrO_2 диаметром 8 mm, общей массой 200 g) в спиртовой среде в течение 15 min, частота вращения барабана составляла 1800 rpm. Также с целью повышения относительной плотности материала были изготовлены образцы с добавлением 0.5 mass.% оксидов с низкоплавкими эвтектиками (оксидов меди и висмута).

Для измерения электрофизических параметров образцы изготавливали в виде дисков (диаметр 12 mm). Металлизацию производили двукратным вжиганием серебросодержащей пасты при температуре $T = 1023$ K в течение 0.5 h.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре DRONE 3.0 с использованием CoKα-излучения (фокусировка по Брэггу–Брентано). Содержание примесных фаз оценивалось по относительной интенсивности их сильной линии $I/I_1 \cdot 100$, где I — интенсивность линии примесной фазы, I_1 — интенсивность сильной линии основной (перовскитной) фазы. Расчет параметров a, b, c и объема V перовскитной элементарной ячейки проводился стандартными методами. Точность определения параметров ячейки: линейная $\Delta a = \Delta b = \Delta c = \pm(0.002-0.004)$Å; угловая $\Delta\alpha = \Delta\beta = \pm 0.05°$; объемная $\Delta V = \pm 0.05$ Å^3.

Определение экспериментальной (ρ_{exp}) плотности образцов осуществлялось методом гидростатического взвешивания в n-октане. Плотность рассчитывалась по формуле

$$\rho_{exp} = \frac{\rho_{oct} \cdot m_1}{m_2 - m_3 + m_4},$$

где ρ_{oct} — плотность октана, m_1 — масса сухой заготовки, m_2 — масса заготовки, насыщенной октаном, m_3 — масса насыщенной заготовки, взвешенной в октане с подвесом, m_4 — масса подвеса для заготовки.

Расчет рентгеновской плотности ($\rho_{X\text{-ray}}$) производился по формуле

$$\rho_{X\text{-ray}} = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V},$$

где Z — число формульных единиц, M — молекулярная масса, приходящаяся на одну формульную единицу, N_A — число Авогадро, V — объем элементарной ячейки.

Относительную плотность ρ_{rel} рассчитывали по формуле

$$\rho_{rel} = \rho_{exp}/\rho_{X\text{-ray}} \cdot 100\,\%.$$

Зависимость диэлектрических характеристик от температуры была получена с помощью LCR-метра Agilent E4980A на специально сконструированном в НИИ физики ЮФУ автоматическом стенде с программным комплексом Kalipso в интервале температур 300–823 K и частот 1 kHz–1 MHz.

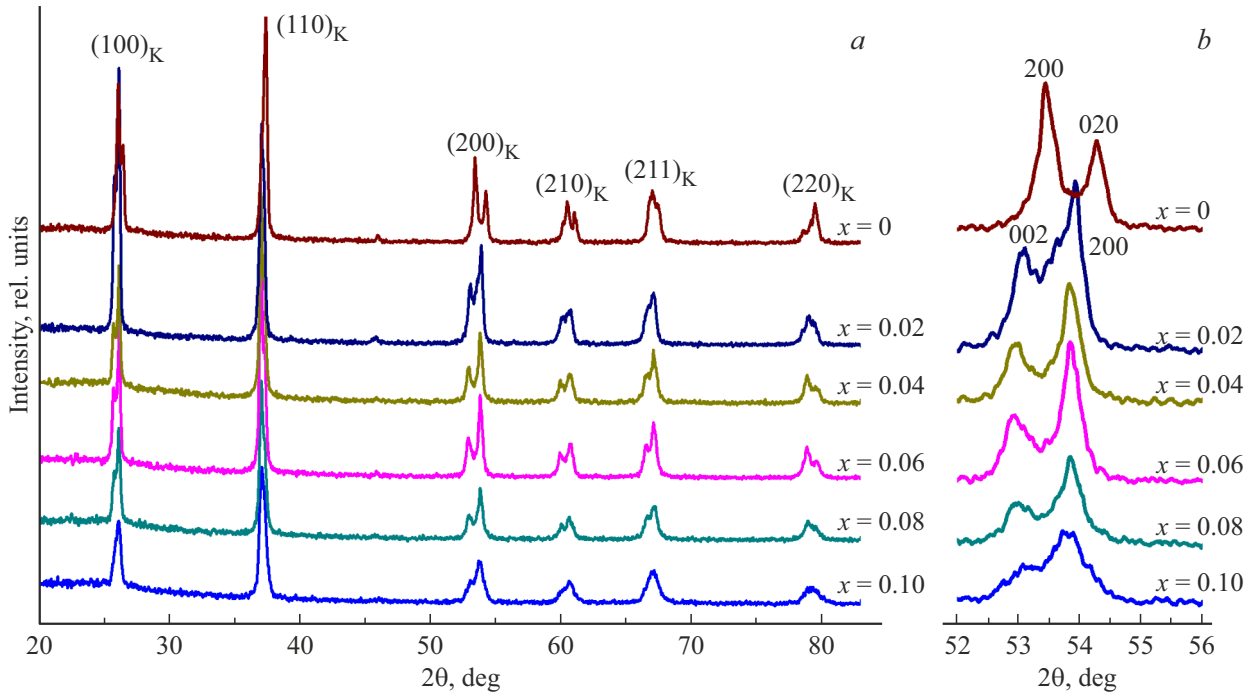


Рис. 1. *a*) Дифрактограммы в диапазоне $2\theta = 20{-}85^\circ$ ТР системы $(1-x)K_{0.46}Na_{0.54}NbO_3 - xBi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ и *b*) увеличенное дифракционное отражение $(200)_K$.

Измерения петель динамического диэлектрического гистерезиса $P(E)$ проводились при комнатной температуре на частоте $f = 200$ Hz и амплитуде внешнего поля $U = 1000{-}3900$ V (в зависимости от состава) с помощью специального измерительного комплекса. Комплекс состоит из сегнетоэлектрического анализатора DX-FE2000, высоковольтного усилителя напряжения DXAM-2KV и измерительной ячейки DXSC-2 (Xiamen Dexing Magnet Tech. Co., Ltd., Китай). Чтобы предотвратить пробой диэлектрика на концах керамических образцов, измерения в ячейке проводились с использованием силиконового масла. Плотность энергии определялась по кривым $P(E)$ путем интегрирования площади между осью поляризации и кривой $P(E)$. С помощью интегрирования были рассчитаны значения полной энергии W_{max}, запасенной энергии W_{eff} и потерь энергии W_{loss} по формулам

$$W_{max} = \int_0^{P_{max}} E\,dP,$$

$$W_{eff} = \int_{P_r}^{P_{max}} E\,dP,$$

$$W_{loss} = W_{max} - W_{eff},$$

где P_{max} — значение поляризации при максимальном значении E, P_r — остаточная поляризация. Значения КПД η были рассчитаны по формуле

$$\eta = \frac{W_{eff}}{W_{max}} \cdot 100\,\%.$$

3. Экспериментальные результаты

Анализ дифрактограмм показал, что ТР $K_{0.46}Na_{0.54}NbO_3$ имеет структуру типа перовскита, симметрия кристаллической решетки ромбическая с моноклинной R(M) перовскитной подъячейкой с параметрами $a = c = 4.000$ Å, $b = 3.943$ Å, $\beta = 90.26^\circ$.

На рис. 1 приведены дифрактограммы ТР системы $(1-x)K_{0.46}Na_{0.54}NbO_3 - xBi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$. Видно, что все ТР кристаллизовались в структуре типа перовскита, дифракционные пики посторонних фаз отсутствуют. На рис. 1, *b* в увеличенном масштабе показано дифракционное отражение (200), по профилю которого можно установить изменение симметрии кристаллической решетки и концентрационный интервал фазового перехода. При $x = 0.00$ мультиплет 200, 020 соответствует моноклинному искажению перовскитной ячейки, но уже при $x = 0.02$ форма мультиплета изменяется и соответствует тетрагональному искажению перовскитной ячейки.

Повышенный фон между пиками 002 и 200 и асимметрия дифракционного отражения 200 указывает на то, что в образце еще присутствует некоторое количество перовскитных ячеек с моноклинным искажением. В интервале $0.02 < x \leq 0.10$ сохраняется тетрагональная симметрия кристаллической решетки ТР, но сами дифракционные пики с увеличением x размываются.

Причиной размытия (уширения) дифракционных пиков может быть неоднородность по химическому составу ТР, что приводит к разбросу параметров ячейки и уширению дифракционных пиков. В этом случае не удается

Таблица 1. Экспериментальная ρ_{exp}, рентгеновская $\rho_{X\text{-}ray}$ и относительная ρ_{rel} плотности ТР системы $(1-x)K_{0.46}Na_{0.54}NbO_3 - xBi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$, изготовленных разными методами

x	Без механоактивации			Механоактивация			С оксидными добавками и механоактивацией		
	ρ_{exp}, g/cm^3	$\rho_{X\text{-}ray}$, g/cm^3	ρ_{rel}, %	ρ_{exp}, g/cm^3	$\rho_{X\text{-}ray}$, g/cm^3	ρ_{rel}, %	ρ_{exp}, g/cm^3	$\rho_{X\text{-}ray}$, g/cm^3	ρ_{rel}, %
0.00	3.32	4.51	73.64	3.93	4.53	86.80	–	–	–
0.02	3.30	4.56	73.66	3.58	4.57	78.33	3.45	4.56	75.63
0.04	3.64	4.57	79.65	3.81	4.56	83.53	3.76	4.56	82.38
0.06	3.49	4.59	76.01	3.73	4.58	81.48	3.54	4.60	76.98
0.08	3.72	4.62	80.55	3.76	4.60	81.72	3.72	4.60	80.91
0.10	3.37	4.63	72.74	3.67	4.63	79.30	–	–	–

получить керамику с высокой плотностью: действительно, относительная плотность изготовленной керамики не превышает 80 %. С целью повышения однородности и плотности керамики в технологический процесс была введена процедура механической активации на стадии подготовки пресс-порошка перед спеканием.

Кроме применения механоактивации, была предпринята попытка снижения температуры спекания и повышения относительной плотности керамики путем добавления в синтезированный порошок 0.5 mass.% Bi_2O_3 и 0.5 mass.% CuO, дающих легкоплавкие эвтектики при спекании.

Влияние механоактивации на плотность керамики показано в таблице 1, в которой приведены плотности керамических образцов, изготовленных без механоактивации, механоактивированных и с оксидными добавками и механоактивацией.

Видно, что лучшие результаты получены при спекании механоактивированных образцов без добавок, но достигнуть плотностей, превышающих 90 %, не удалось.

На рис. 2 показаны дифрактограммы этих четырех ТР, изготовленных тремя методами. Видно, что в механоактивированных образцах без добавок (все рис. 2, *b*) ширина дифракционных отражений значительно меньше, чем на рис. 2, *a* и *c*, наблюдается четкое расщепление дублета (200), увеличивается интенсивность в максимуме отражения (110). Это указывает на то, что механоактивация без добавок существенно повышает химическую однородность ТР.

На рис. 3 показаны зависимости параметров ячейки ТР $(1-x)K_{0.46}Na_{0.54}NbO_3 - xBi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ от x и фазовая диаграмма системы в интервале $0.00 \le x \le 0.10$. Увеличение V ячейки в интервале $0.00 < x \le 0.10$ свидетельствует об образовании в этом интервале ТР внедрения. Действительно, в ТР $(1-x)K_{0.46}Na_{0.54}NbO_3 - xBi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ замещение $Bi^{3+} \to Na^+(K^+)$ маловероятно из-за разности электроотрицательностей ΔЭО > 1. Известен ТР замещения в ограниченном интервале $(Na,Li)NbO_3$, но в этом случае V ячейки должен уменьшаться, т.к. ионный радиус Li^+ меньше ионного радиуса Na^+. При таком соотношении ионных радиусов, как в данном ТР, объем ячейки может увеличиваться только при образовании ТР внедрения.

Зависимости реальной $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и мнимой $\varepsilon''/\varepsilon_0$ частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости ε, где ε_0 — электрическая постоянная, от температуры ТР системы $(1-x)K_{0.46}Na_{0.54}NbO_3 - xBi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ представлены на рис. 4 и 5. Чистый $K_{0.46}Na_{0.54}NbO_3$ имеет два размытых по температуре максимума $\varepsilon'/\varepsilon_0$ (рис. 4), соответствующих фазовым переходам — один при температуре около 645 K из кубической в тетрагональную фазу и второй при температуре примерно 450 K из тетрагональной в моноклинную фазу. На частоте 1 MHz максимальное значение $\varepsilon'/\varepsilon_0$ составляет примерно 4500.

При введении в систему $Bi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ на зависимостях $\varepsilon'/\varepsilon_0$ наблюдается один максимум, который сначала ($x = 0.02$) становится более узким относительно чистого $K_{0.46}Na_{0.54}NbO_3$, но по мере увеличения концентрации $Bi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ размывается, и значения $\varepsilon'/\varepsilon_0$ в максимуме уменьшаются (рис. 4). При $x = 0.02$ на частоте 1 MHz максимальное значение $\varepsilon'/\varepsilon_0$ составляет примерно 3500, при $x = 0.04$ — примерно 2900, при $x = 0.08$ падает до 1750 и при $x = 0.10$ уменьшается до 1220.

При введении в систему оксидов меди и висмута на зависимостях $\varepsilon'/\varepsilon_0$ наблюдаются широко размытые по температуре максимумы (рис. 5). Значение $\varepsilon'/\varepsilon_0$ в максимуме на частоте 1 MHz меняется от 920 до 1550 в зависимости от концентрации $Bi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$. Более низкие значения в максимумах $\varepsilon'/\varepsilon_0$ при $x = 0.02$ и 0.06 по сравнению с $x = 0.04$ и 0.08, вероятно, связаны с меньшими относительными плотностями этих образцов (75 и 76 % против 82 и 80 %).

Значения $\varepsilon''/\varepsilon_0$ на всех зависимостях начинают резко возрастать выше 500–550 K (температура начала резкого возрастания увеличивается с ростом частоты),

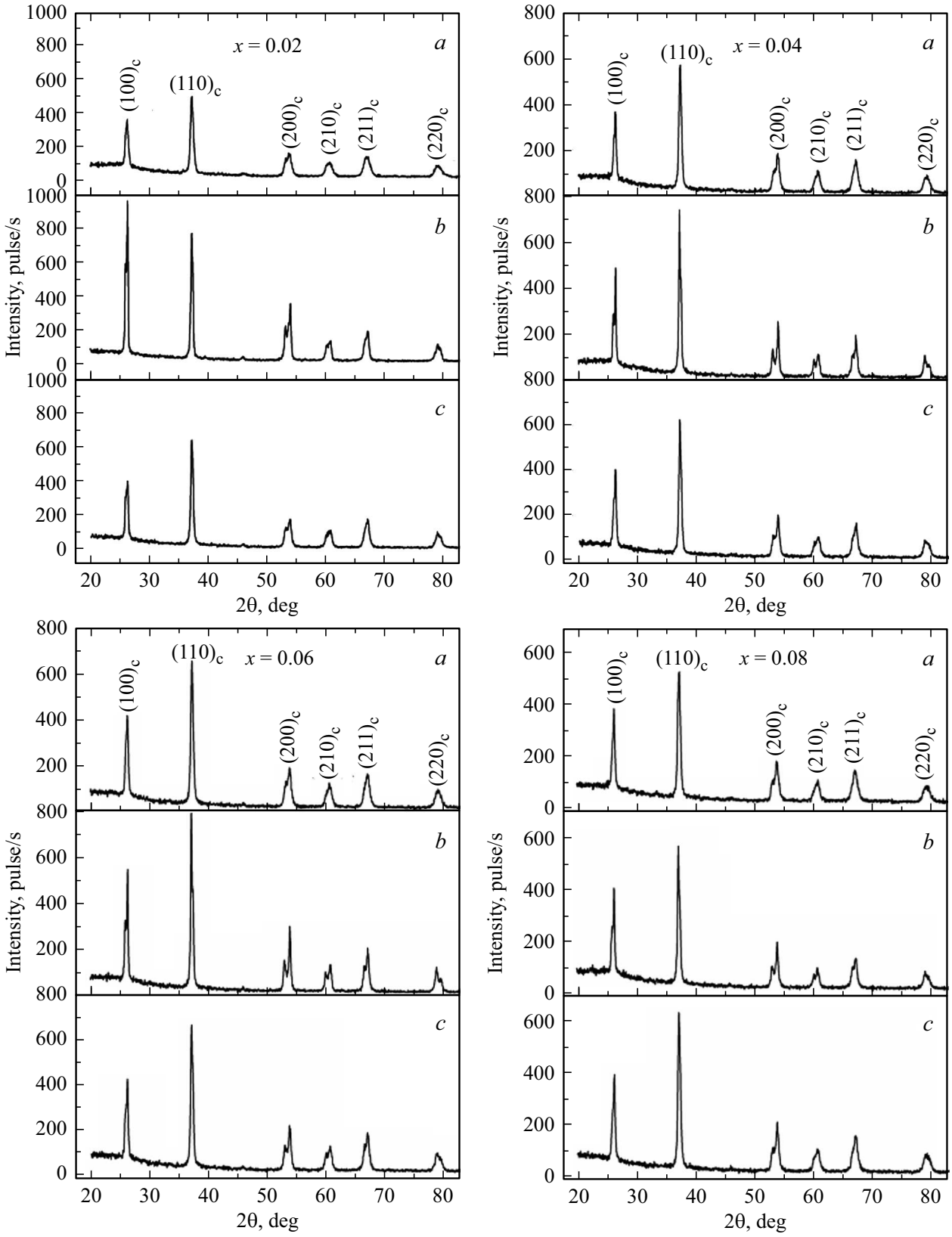


Рис. 2. Дифрактограммы ТР системы $(1-x)K_{0.46}Na_{0.54}NbO_3 - xBi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ с $x = 0.02-0.08$: *a*) изготовленные без механоактивации, *b*) изготовленные с применением механоактивации перед спеканием, *c*) — изготовленные со сверх стехиометрической добавкой (0.5 mass.% Bi_2O_3 и 0.5 mass.% CuO) и применением механоактивации перед спеканием.

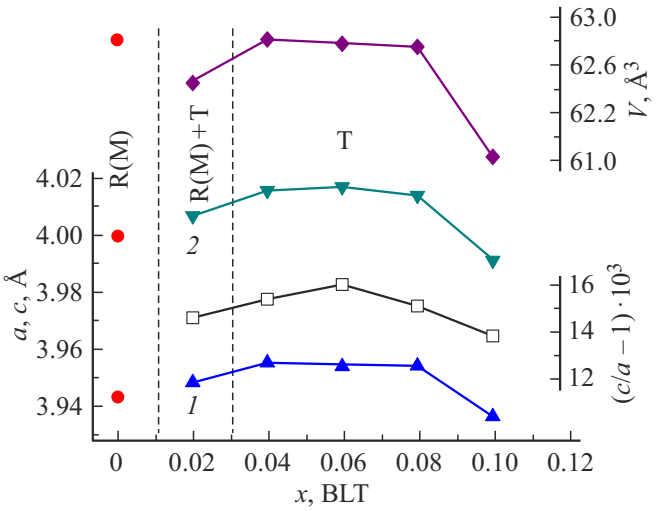


Рис. 3. Зависимости параметров перовскитной ячейки ТР $(1-x)K_{0.46}Na_{0.54}NbO_3 - xBi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ от x: кривая *1* — параметр a, *2* — параметр с тетрагональной ячейки; сплошными кружками показаны сверху вниз объем V и параметры a, b моноклинной перовскитной подъячейки ТР состава $K_{0.46}Na_{0.54}NbO_3$ (с $x = 0.0$). Пунктиром выделена область морфотропного фазового перехода $R(M) \rightarrow T$.

что свидетельствует о росте электропроводности ТР. Это связано с тем, что при увеличении температуры в любых оксидных соединениях происходит частичная потеря кислорода с образованием вакансий. В ниобий-содержащих сложных оксидах это связано с переменной валентностью Nb и коррелирует с частотно-зависимым ростом электропроводности [17].

На рис. 6 представлены петли диэлектрического гистерезиса $P(E)$ ТР системы $(1-x)K_{0.46}Na_{0.54}NbO_3 - xBi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$. Максимальное приложенное напряжение было недостаточным для полного насыщения петель гистерезиса. Проводимость полученных ТР при комнатной температуре достаточно велика (вследствие чего петли получаются скругленными), что усложняет оценку их сегнетоэлектрических и электронакопительных свойств, показывая большие потери и малый КПД. Для ТР с $x = 0.00$ и 0.06 максимальное приложенное напряжение составляло 4 kV, для ТР с $x = 0.02-3.5$ kV, а для ТР с $x = 0.04$, 0.08, 0.10 — 2.5 kV.

Для сравнения максимальной поляризации P_{max}, остаточной поляризации P_r и коэрцитивного поля E_c всех ТР были проанализированы значения, измеренные при напряжении 2.5 kV. Значения запасенной энергии

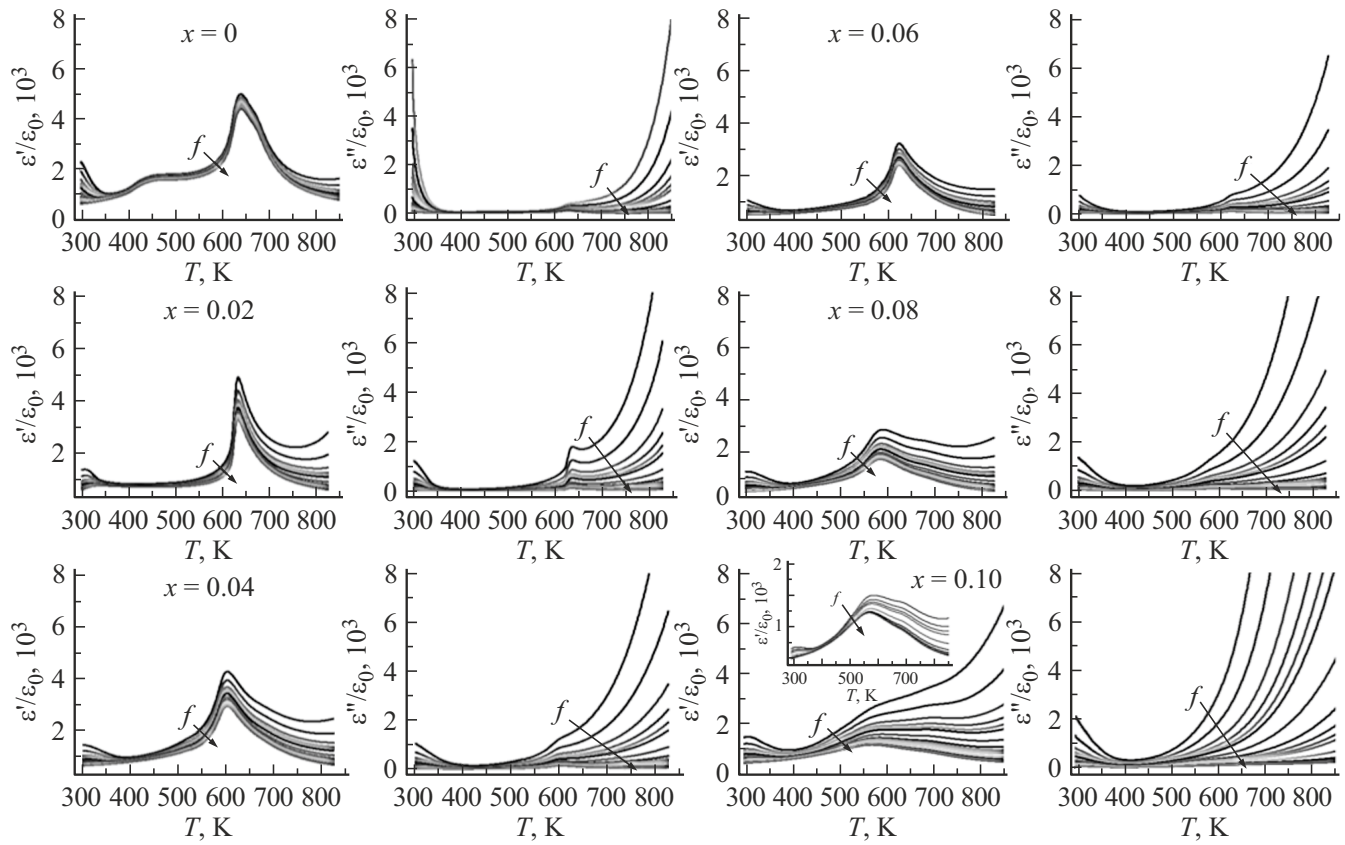


Рис. 4. Зависимости реальной $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и мнимой $\varepsilon''/\varepsilon_0$ частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости от температуры ТР системы $(1-x)K_{0.46}Na_{0.54}NbO_3 - xBi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$, изготовленных с применением механоактивации, в интервале частот 1 kHz–1 MHz (стрелочка указывает направление увеличения частоты).

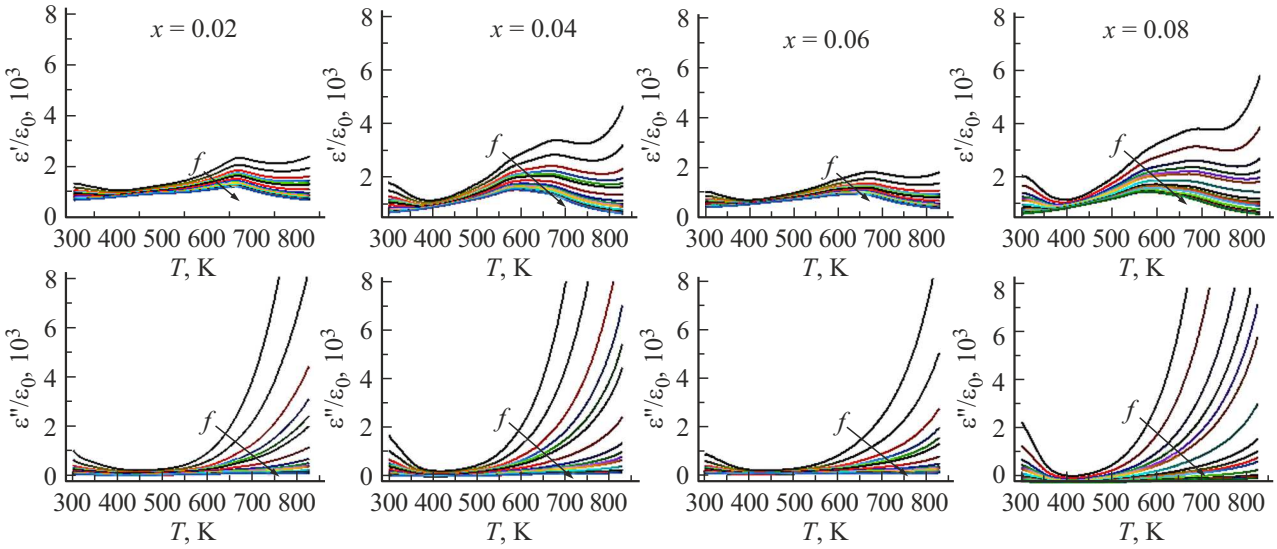


Рис. 5. Зависимости реальной $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и мнимой $\varepsilon''/\varepsilon_0$ частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости от температуры ТР системы $(1-x)K_{0.46}Na_{0.54}NbO_3 - xBi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ $(0.02 \le x \le 0.08)$, изготовленных с введением 0.5 mass.% оксидов меди и висмута, в интервале частот 1 kHz–1 MHz (стрелочка указывает направление увеличения частоты).

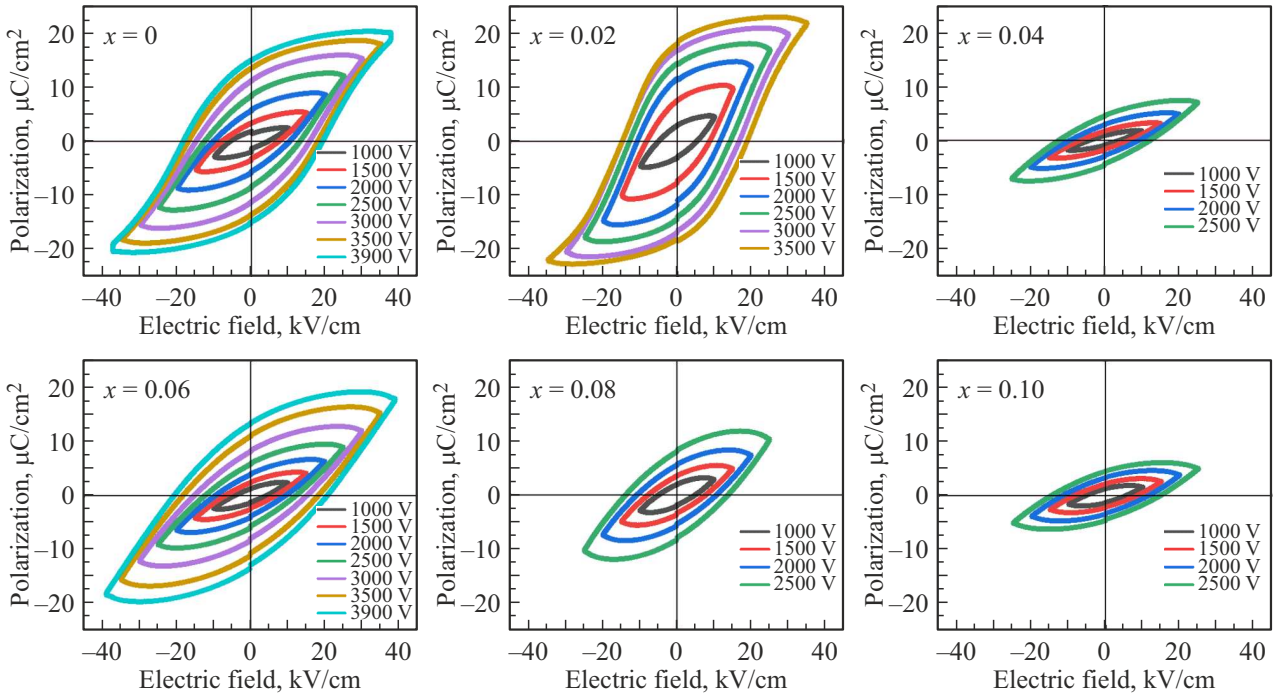


Рис. 6. Петли диэлектрического гистерезиса $P(E)$ ТР системы $(1-x)K_{0.46}Na_{0.54}NbO_3 - xBi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$, полученные при разных электрических полях при комнатной температуре и частоте 200 Hz.

W_{eff} и потерь энергии W_{loss} сравнивались у образцов с $x = 0.00$, 0.02, 0.06 при напряжении 3.5 kV (таблица 2).

В $K_{0.46}Na_{0.54}NbO_3$ $(x = 0.00)$ наблюдается широкая петля с $P_{\max} = 12.5\,\mu\text{C/cm}^2$ и $P_{\text{r}} = 8.5\,\mu\text{C/cm}^2$, запасенная энергия W_{eff} при этом равна $0.04\,\text{J/cm}^3$, но наблюдаются большие потери энергии $W_{\text{loss}} = 0.45\,\text{J/cm}^3$ и маленький $\eta = 7.4\,\%$. При введении небольшого количества $Bi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ $(x = 0.02)$ петля становится еще более широкой, и $P_{\max}$ с P_{r} увеличиваются до 18 и $14.5\,\mu\text{C/cm}^2$ соответственно; это может быть связано с формированием более однородных или крупных доменов, что приводит к увеличению $P_{\max}$. Кроме того, уменьшение ограничений, связанных с границами зерен, может облегчить переориентацию доменов, увеличивая P_{r}.

Таблица 2. Электронакопительные характеристики ТР системы $(1-x)K_{0.46}Na_{0.54}NbO_3 - xBi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ ($x = 0.00$, 0.02, 0.06) при напряжении 3.5 kV

x	W_{eff}, J/cm^3	W_{loss}, J/cm^3	η, %
0.00	0.04	0.45	7.4
0.02	0.02	0.55	3.6
0.06	0.06	0.36	13.6

W_{eff} при $x = 0.02$ уменьшается до 0.02 J/cm^3, а W_{loss} увеличивается до 0.55 J/cm^3. При увеличении концентрации $Bi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ петли сначала заметно сужаются (при $x = 0.04$ $P_{\max} = 7.5\,\mu$C/cm^2 и $P_{\text{r}} = 4.5\,\mu$C/cm^2), но потом, при дальнейшем увеличении концентрации $Bi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$, начинают уширяться (при $x = 0.06$ $P_{\max} = 9.5\,\mu$C/cm^2 и $P_{\text{r}} = 6\,\mu$C/cm^2), пока при $x = 0.08$ не достигнут почти тех же значений $P_{\max}$ и P_{r}, что и в $K_{0.46}Na_{0.54}NbO_3$ — 12 и 8 μC/cm^2 соответственно. При $x = 0.06$ W_{eff} увеличивается до 0.06 J/cm^3, а W_{loss} уменьшается до 0.36 J/cm^3, что увеличивает КПД до $\eta = 13.6\,\%$. При $x = 0.10$ максимальная и остаточная поляризации опять резко уменьшаются, до 6 μC/cm^2 и 4.5 μC/cm^2 соответственно.

4. Заключение

Методом двустадийного твердофазного синтеза и последующего спекания по обычной керамической технологии получены ТР системы $(1-x)K_{0.46}Na_{0.54}NbO_3 - xBi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$, где $0.00 \le x \le 0.10$, $\Delta x = 0.02$. ТР при $x = 0.00$ имеют ромбическую симметрию с моноклинной перовскитной подъячейкой, при $x > 0.00$ симметрия изменяется на тетрагональную. Показано, что в интервале $0.00 < x \le 0.10$ образуются ТР внедрения. Применение механоактивации позволило увеличить относительную плотность керамик от 75–80 % в немеханоактивированных образцах до 80–86 %. Введение оксидов меди и висмута в систему не привело к ожидаемому увеличению относительной плотности керамик, а даже немного уменьшило ее.

При введении в систему $Bi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ во всех ТР наблюдается увеличение частотной дисперсии на зависимостях диэлектрической проницаемости от температуры. При $x = 0.02$ заметно сужение максимума $\varepsilon'/\varepsilon_0$ за счет увеличения однородности ТР. При увеличении $x \ge 0.04$ максимум $\varepsilon'/\varepsilon_0$ размывается по температуре, и значения в максимуме уменьшаются. При введении в систему 0.5 mass.% CuO и Bi_2O_3 максимумы на зависимостях $\varepsilon'/\varepsilon_0$ от температуры еще более размываются за счет увеличения неоднородности ТР. Анализ петель диэлектрического гистерезиса показал, что при $x = 0.02$ происходит увеличение максимальной (примерно на 4.3 μC/cm^2) и остаточной поляризации (примерно на 4.6 μC/cm^2). Полученные данные могут служить основой технологических рекомендаций при получении материалов, перспективных для разработки электронакопительных устройств.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности. Проект № FENW-2026-0022). Использовано оборудование Центра коллективного пользования НИИ физики Южного федерального университета „Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Y. Huan, X. Wang, T. Wei, J. Xie, Z. Ye, P. Zhao, L. Li. J. Am. Ceram. Soc. **100**, *5*, 2024 (2017).
[2] J. R.del, W. Jo, K.T.P. Seifert, E.M. Anton, T. Granzow, D. Damjanovic. J. Am. Ceram. Soc. **92**, *6*, 1153 (2009).
[3] T. Zheng, J. Wu, D. Xiao, J. Zhu. Progr. Mater. Sci. **98**, 552 (2018).
[4] B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe. Piezoelectric Ceramics. London–New York, Academic Press. (1971).
[5] D.W. Baker, P.A. Thomas, N. Zhang, A.M. Glazer. Appl. Phys. Lett. **95**, *9*, 091903 (2009).
[6] Z. Yi, Y. Liu, M.A. Carpenter, J. Schiemer, R.L. Withers. Dalton Trans. **40**, *18*, 5066 (2011).
[7] T. Zheng, H. Wu, Y. Yuan, X. Lv, Q. Li, T. Men, C. Zhao, D. Xiao, J. Wu, K. Wang, J.F. Li, Y. Gu, J. Zhu, S. Pennycook. Energy & Environ. Sci. **10**, *2*, 528 (2017).
[8] H. Li, N. Chen, J. Xing, W. Liu, Z. Tan, H. Chen, M. Tang, M. Mo, J. Zhu. J. Mater. Chem. C **13**, *10*, 5307 (2025).
[9] X. Huo, L. Zheng, R. Zhang, R. Wang, J. Wang, S. Sang, Y. Wang, B. Yang, W. Cao. CrystEngComm **16**, *42*, 9828 (2014).
[10] Г.М. Калева, Е.Д. Политова, А.В. Мосунов, С.Ю. Стефанович, Н.В. Садовская. Журнал физической химии **97**, *1*, 95 (2023). [G.M. Kaleva, E.D. Politova, A.V. Mosunov, S.Y. Stefanovich, N.V. Sadovskaya. Russ. J. Phys. Chem. **97**, *1*, 95 (2023).]
[11] S. Zhang, R. Xia, T.R. Shrout. Appl. Phys. Lett. **91**, *13*, 132913 (2007).
[12] D. Lin, K.W. Kwok, H.L.W. Chan. Solid State Ionics **178**, *37–38*, 1930 (2008).
[13] Y. Hiruma, H. Nagata, T. Takenaka. IEEE Trans. Ultrasonics, Ferroelectrics & Frequency Control **54**, *12*, 2493 (2007).
[14] Y. Hiruma, H. Nagata, T. Takenaka. Ceram. Int. **35**, *1*, 117 (2009).
[15] S.K. Barik. Indian J. Phys. **95**, *1*, 67 (2021).
[16] M. Nayak, M.R. Panigrahi. J. Mater. Sci.: Mater. Electronics **27**, *8*, 8312 (2016).
[17] G.G. Vezzoli. Phys. Rev. B **26**, *7*, 3954 (1982).

Редактор Е.В. Толстякова