

06,04

Структура, микроструктура, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамик твердых растворов шестикомпонентной системы $(1-y-a-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3) - y\text{LiNbO}_3 - a/2\text{CdNb}_2\text{O}_6 - z\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$

© К.П. Андрияшин^{1,2}, Е.В. Глазунова¹, Л.А. Шилкина¹, А.В. Нагаенко³, С.И. Дудкина¹, И.Н. Андрияшина¹, С.В. Хасбулатов^{2,4}, Л.А. Резниченко¹

¹ НИИ физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

² Комплексный НИИ им. Х.И. Ибрагимова РАН, Грозный, Россия

³ Южный федеральный университет, Институт высоких технологий и пьезотехники, Ростов-на-Дону, Россия

⁴ Институт математики, физики и информационных технологий, Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова, Грозный, Россия

E-mail: krandryushin@gmail.com

Поступила в Редакцию 19 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 19 апреля 2024 г.

Принята к публикации 24 апреля 2024 г.

Впервые двустадийным твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии изготовлены твердые растворы двух разрезов шестикомпонентной системы вида $(1-y-a-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3) - y\text{LiNbO}_3 - a/2\text{CdNb}_2\text{O}_6 - z\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$: разрез I с $y = 0.05$, $a = 0.025$, $0.15 \leq z < 0.50$; разрез II с $y = 0.10$, $a = 0.050$, $0.15 \leq z < 0.50$. Рентгенографически установлено, что все исследованные экспериментальные образцы имеют псевдокубическую симметрию. Показано, что микроструктура керамических твердых растворов характеризуется чрезвычайной неоднородностью. Анализ диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих свойств (макрооткликов) экспериментальных образцов позволил выделить группу композиций с высокими значениями относительной диэлектрической проницаемости, перспективных для низкочастотных применений. Сделано заключение о целесообразности использования предложенных композиций при конструировании устройств электронной техники.

Ключевые слова: бессвинцовые керамики, $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$, цирконат-титанат свинца (ЦТС), CdNb_2O_6 , LiNbO_3 .

DOI: 10.61011/FTT.2024.05.58079.95

1. Введение

Основным трендом современной науки об интеллектуальных, прежде всего, электрически активных пьезоматериалах является переход к сложным многокомпонентным системам (МС) [1–5]. Это обусловлено как достижением в более простых композициях некоторой области насыщения параметров, не вносящих существенный вклад в уже имеющийся их спектр, так и практически полной исчерпанностью существующих химических основ и способов их конструирования. Кроме того, невозможность реализации в монообъектах, бинарных и тройных системах широкого ассортимента опций заставляет переходить к МС, в которых не только (и не столько) суммируются достоинства каждого из компонент, но и проявляется синергетический эффект в процессе их атомно-молекулярного дизайна. С ростом числа компонентов расширяются области составов с оптимальными для различных применений сочетаниями характеристик, возрастает разнообразие свойств, что

свидетельствует о значительных преимуществах МС перед составляющими их более простыми системами [6,7].

Однако при очевидном громадном потенциале этого научно-технического направления его развитие сдерживается малоизученностью представлений о протекающих в таких сложных объектах процессах, приводящих к формированию целевой совокупности макрооткликов. В определенной мере в настоящем сообщении мы попытаемся восполнить этот пробел на примере шестикомпонентной системы, включающей в качестве базовых соединения ниобаты натрия, калия, лития, кадмия и цирконат-титанат свинца (ЦТС, PZT), в том числе, с неизоструктурными компонентами (NaNbO_3 , KNbO_3 , $\text{PbTiO}_3 - \text{ZrTiO}_3$ — представители семейства типа перовскита, LiNbO_3 — псевдоильменит, CdNb_2O_6 — колумбит [8–11]), обеспечивающими новизну физических свойств твердых растворов (ТР) с их участием [12,13]. И если относительно бинарных систем $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ и $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$ с момента их открытия и до сегодняшних дней библиографические сведения многочисленны (см. например, обзоры [1,14–18]),

то публикации, касающиеся систем $(\text{Na}, \text{K}, \text{Li})\text{NbO}_3$, $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3\text{--Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$, $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3\text{--CdNb}_2\text{O}_6$, единичны [19–21].

2. Объекты исследования, методы их получения и диагностики

Объектами исследования явились ТР $\text{KNN--LN--PZT--CdNbO}_6$ вида $(1-y-a-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3)_y\text{LiNbO}_3 - a/2\text{CdNb}_2\text{O}_6 - z\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$: разрез I с $y = 0.05$, $a = 0.025$, $0.15 \leq z < 0.50$; разрез II с $y = 0.10$, $a = 0.050$, $0.15 \leq z < 0.50$.

На рис. 1 показан тетраэдр составов с выделенными разрезами шестикомпонентной системы (пунктирные линии) и экспериментальными точками. Образцы изготовлены двустадийным твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии. Путем вариации технологических параметров на серии проб были определены оптимальные режимы получения образцов: $T_{\text{synt.1}} = 1220 \text{ K}$, $\tau_{\text{synt.1}} = 4 \text{ h}$, $T_{\text{synt.2}} = 1240 \text{ K}$, $\tau_{\text{synt.2}} = 4 \text{ h}$, $T_{\text{синт.}} = 1410\text{--}1470 \text{ K}$, $\tau_{\text{синт.}} = 2 \text{ h}$, в зависимости от состава. Образцы разреза I с $z = 0.50$ и 0.15 спекали без механоактивации, образцы с $z = 0.45, 0.35, 0.25$ подвергались двойной механоактивации: шихты и синтезированных продуктов перед спеканием. В разрезе II все образцы подвергались двойной механоактивации. Механоактивация (высокоэнергетический помол в барабанах АГО-2, частота — 1800 rpm) проводилась в шаровой планетарной мельнице в течение 15 min. Образцы с $z = 0.50$ и 0.15 спекали без механоактивации, образцы с $z = 0.45, 0.35, 0.25$ подвергались двойной механоактивации в шаровой планетарной мельнице в течение 15 min (высокоэнергетический помол в барабанах АГО-2, частота — 1800 rpm). Спеченные керамические заготовки подвергались механической обработке (резке по плоскости, шлифовке и полировке по плоским поверхностям и торцам) для получения измерительных образцов размерами $\varnothing 10 \times 1 \text{ mm}$. В каждом составе таких образцов было 8–10 штук. Перед металлизацией образцы прокаливались при $T_{\text{anneal}} = 770 \text{ K}$ в течение 0.5 h для удаления остатков органических веществ и обезжиривания поверхностей с целью повышения адгезии металлического покрытия с керамикой. Электроды нанесли двукратным вжиганием серебряносодержащей пасты на плоские поверхности образца при 1070 K в течение 0.5 h.

Рентгенографические исследования выполняли методом порошковой дифракции на дифрактометре ДРОН-3 (CoK α -излучение) с установленным рентгеновским интенсивностным ИР-2. Исследовались измельченные керамические объекты, что позволяло исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе получения керамик. Расчет структурных параметров производили по стандартным методикам [22]. Погрешности измерений структурных

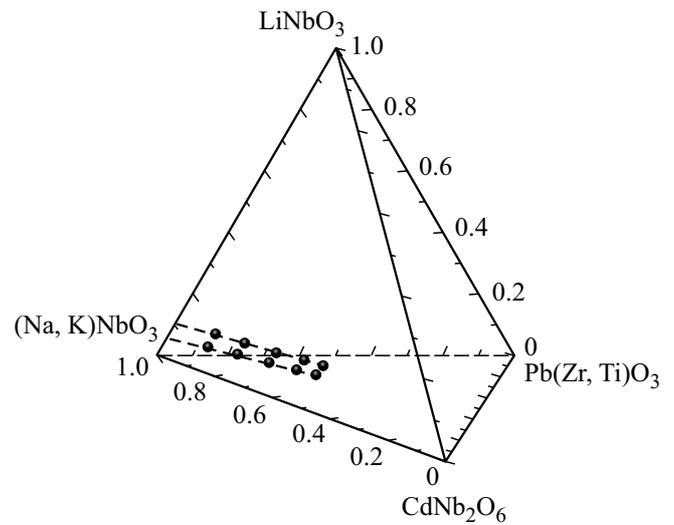


Рис. 1. Тетраэдр составов системы $(1-y-a-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3)_y\text{LiNbO}_3 - a/2\text{CdNb}_2\text{O}_6 - z\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ с выделенными разрезами (пунктирные линии) и нанесенными на них экспериментальными точками.

параметров имели следующие величины: линейных $\Delta a = \Delta b = \Delta c = \pm(0.002\text{--}0.004) \text{ \AA}$; угловых $\Delta\beta = 3'$; объема $\Delta V = \pm 0.05 \text{ \AA}^3$ ($\Delta V/V \cdot 100\% = 0.07\%$). Параметры модуляции, волновое число k и длину волн модуляции Λ рассчитывали по формулам $k = |1/d_{hkl} - 1/d_s|$, $\Lambda = k^{-1}$, где d_{hkl} и d_s — межплоскостные расстояния дифракционного пика и сателлита соответственно [22].

Исследования зеренного строения объектов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390L (Япония) с системой микроанализаторов фирмы Oxford Instruments (Великобритания). Разрешение микроскопа — до 1.2 nm при ускоряющем напряжении 30 kV (изображение во вторичных электронах), пределы ускоряющего напряжения — от 0.5 до 30 kV, увеличение от $\times 10$ до $\times 1000000$, ток пучка до 200 nA.

Измерение электрофизических параметров ТР при комнатной температуре ($T = 300 \text{ K}$) проводили с использованием прецизионного LCR-метра Agilent 4980A методом резонанса-антирезонанса [23], при этом определяли относительные диэлектрические проницаемости неполяризованных (ϵ'/ϵ_0) и поляризованных ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) образцов, диэлектрические потери в слабом поле (тангенс угла диэлектрических потерь, $\text{tg } \delta$), пьезомодули (d_{ij} : $|d_{31}|$, d_{33}), пьезоэлектрические коэффициенты (пьезочувствительности) (g_{ij} : $|g_{31}|$, g_{33}), коэффициенты электромеханической связи планарной моды колебаний (K_p), механическую добротность (Q_m), модуль Юнга (Y_{11}^E), скорость звука (V_1^E). Погрешности измерений электрофизических параметров имеют следующие величины: ϵ'/ϵ_0 , $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 \leq \pm 1.5\%$, $K_p \leq \pm 2.0\%$, $|d_{31}| \leq \pm 4.0\%$, $d_{33} \leq \pm 10\%$, $Q_m \leq \pm 12\%$; $Y_{11}^E \leq \pm 0.7\%$. Пьезомодуль d_{33} и, соответственно, пьезоэлектрический коэффициент g_{33} исследовались при комнатной температуре ква-

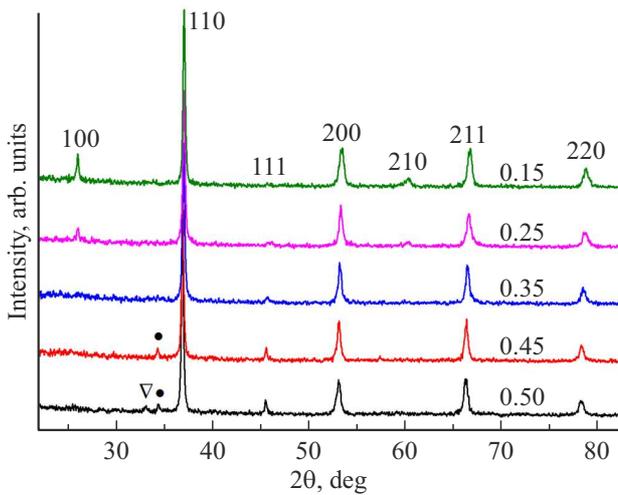


Рис. 2. Рентгенограммы ТР состава $(1-y-a-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3) - y\text{LiNbO}_3 - a/2\text{CdNb}_2\text{O}_6 - z\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ с $y = 0.05$, $a = 0.025$ (черным кружком отмечены линии пироклора, треугольником — линия ZrO_2 , числа справа показывают концентрацию ЦТС).

зистатическим методом при помощи прибора Piezo d_{33} Test System (YE2730A d_{33} METER).

Зависимости действительной (ϵ'/ϵ_0) и мнимой (ϵ''/ϵ_0) частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^*/\epsilon_0 = \epsilon'/\epsilon_0 - i\epsilon''/\epsilon_0$ ($\epsilon_0 = 8.75 \cdot 10^{-12}$ F/m — диэлектрическая постоянная) от температуры неполяризованных образцов при $T = (300 - 900)$ K в диапазоне частот $f = (25 - 10^6)$ Hz получали с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4980A.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены рентгенограммы твердых растворов разреза I, на которых видно, что все образцы

кристаллизовались в структуре типа перовскита без посторонних фаз, лишь два образца с большим содержанием ЦТС содержат малое количество фазы пироклора и ZrO_2 .

Рентгенограммы твердых растворов характеризуются тем, что основания дифракционных пиков уширены, сверхструктурные отражения, указывающие на мультипликацию перовскитовой ячейки, отсутствуют, расщепление пиков в одном образце не соответствует какой-либо определенной симметрии кристаллической решетки. В то же время при всех значениях z видно раздвоение максимумов дифракционных пиков, особенно заметное на пиках 200 и 211 (см. рис. 3), поэтому симметрия твердых растворов обозначена как псевдокубическая (Psc). Вблизи некоторых дифракционных пиков диффузное рассеяние трансформируется в максимумы-сателлиты. На рис. 3 для иллюстрации приведены дифракционные пики 200, 220 и 211 твердых растворов с $z = 0.15, 0.35, 0.50$. Появление сателлитов указывает на модулированное состояние структуры. Для приведённых на рис. 3 дифракционных пиков по положению их сателлитов были рассчитаны длины волн модуляции, λ .

В ТР с $z = 0.15$ в направлении $\langle 100 \rangle$, рассчитанные по сателлитам S_1^- и S_2^- , $\lambda_1 \approx 340$ Å, $\lambda_2 \approx 170$ Å, в ТР с $z = 0.35$ в направлении $\langle 110 \rangle$ $\lambda_1 \approx 644$ Å, $\lambda_2 \approx 322$ Å, в ТР с $z = 0.50$ в направлении $\langle 211 \rangle$ $\lambda_1 \approx 428$ Å, $\lambda_2 \approx 216$ Å. Во всех случаях $\lambda_2 = 1/2\lambda_1$, присутствие чётных сателлитов является признаком синусоидальной модуляции, характерной для концентрационной волны. На основании этого можно сделать вывод о том, что образцы химически неоднородны и состоят по меньшей мере из двух твердых растворов с близкими параметрами ячейки. Периодичность в чередовании областей, отличающихся химическим составом, приводит к модуляции структуры.

Для расчета параметров перовскитной ячейки дифракционные пики аппроксимировали функцией Лоренца как одиночные. На рис. 4 приведены концентрационные зависимости объема ячейки V , полуширины B , дифракционного пика 200 и плотности керамических образцов.

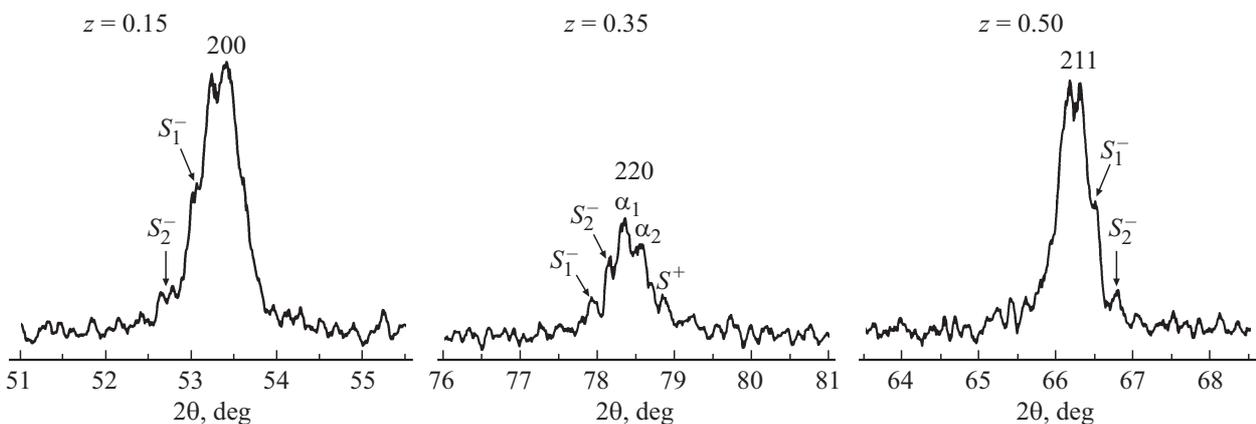


Рис. 3. Дифракционные пики с сателлитами твердых растворов с $y = 0.05$, $a = 0.025$ при $z = 0.15, 0.35, 0.50$.

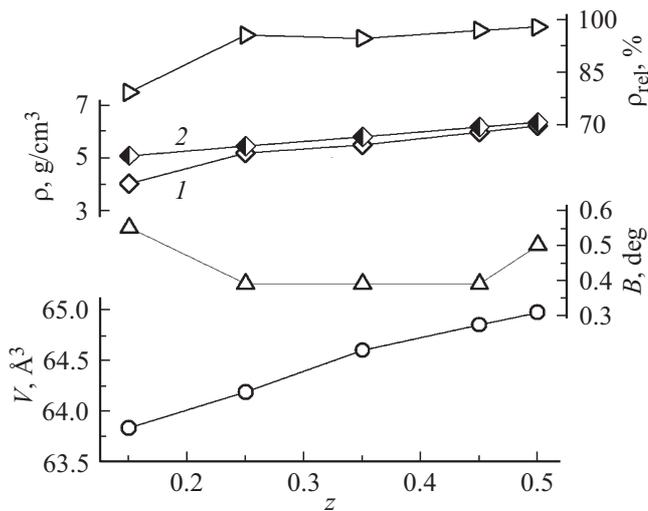


Рис. 4. Зависимости объема ячейки V , полуширины рентгеновского пика 200, B , экспериментальной (кривая 1), рентгеновской (2) и относительной плотностей керамики ТР $(1-y-a-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3)-y\text{LiNbO}_3-a/2\text{CdNb}_2\text{O}_6-z\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ с $y = 0.05$, $a = 0.025$ от концентрации ЦТС (z).

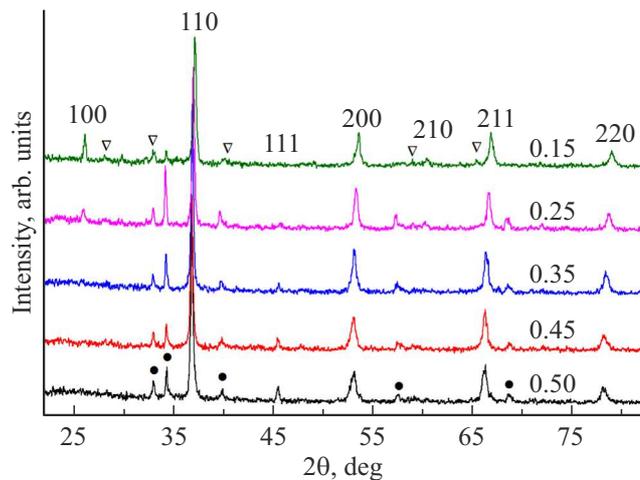


Рис. 5. Рентгенограммы ТР $(1-y-a-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3)-y\text{LiNbO}_3-a/2\text{CdNb}_2\text{O}_6-z\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ с $y = 0.10$, $a = 0.050$ (черным кружком отмечены линии пироклора, треугольником — линии ZrO_2 , числа справа показывают концентрацию ЦТС).

Увеличение V может быть обусловлено гетероэлектронным замещением $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{A}^{1+}$, при котором либо образуются вакансии катиона A^{1+} , либо появляются внедренные анионы. В обоих случаях происходит разбухание кристаллической решетки твердого раствора. Возможно также замещение $\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+}$, однако оно может иметь ограниченный характер из-за большой разницы ионных радиусов (27% при допустимых для образования ТР замещения 15% [24]): $R(\text{Pb}^{2+}) = 1.26$, $R(\text{Cd}^{2+}) = 0.99$ при координационном числе 6 соглас-

но Белову–Бокию [25]. Широкий минимум зависимости $B(z)$ и большая плотность керамики в интервале $0.25 \leq z \leq 0.45$ объясняются механоактивацией этих твердых растворов, в результате которой значительно увеличились их однородность и плотность.

На рис. 5 представлены рентгенограммы ТР, из которых видно, что ни один из ТР не образовался без примесных фаз: оксида циркония ZrO_2 [26] и пироклора $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ [27]. Как и в разрезе I, все образцы неоднородны по химическому составу, с ростом z неоднородность увеличивается, дифракционные пики широкие, основания пиков сильно искажены диффузным рассеянием.

Фаза пироклора при $z = 0.25$ имеет кубическую симметрию с параметром ячейки $a = 10.58 \text{ \AA}$, при $z = 0.5$ — $a = 10.537 \text{ \AA}$. В базе данных JCPDS приведены параметры ячейки ТР $(\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ для $x = 0.25$ [28], $x = 0.5$ [29] и $x = 0.9$ [30]. Построенная по этим данным зависимость $a(x)$ с нанесенными на нее точками, соответствующими параметрам ячейки пироклора, рассчитанным в данной работе, показана на рис. 6. Видно, что все точки идеально ложатся на прямую, и это позволяет предположить, что фаза пироклора в исследуемых образцах представляет собой ТР $(\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, состав которого изменяется с ростом z . Химические формулы ТР со структурой пироклора, соответствующие рассчитанным параметрам ячейки, приведены в подписи к рис. 6. Следует отметить, что по мере увеличения концентрации свинца z в образцах его содержание в фазе пироклора уменьшается, а Cd увеличивается, что свидетельствует об ограниченной растворимости последнего в исследуемых ТР.

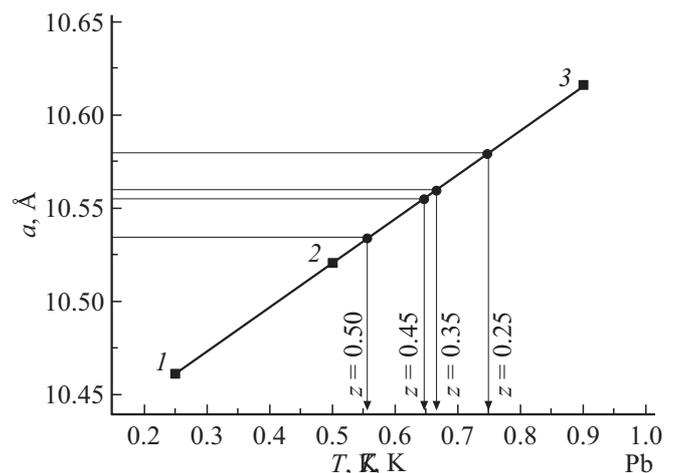


Рис. 6. Зависимость параметра кубической ячейки твердого раствора $(\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ по данным JCPDS: точка 1, точка 2, точка 3. Кружками обозначены параметры, рассчитанные в данной работе. Химические формулы, соответствующие рассчитанным параметрам ячейки: $z = 0.25$ — $(\text{Pb}_{0.75}\text{Cd}_{0.25})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$; $z = 0.35$ — $(\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$; $z = 0.45$ — $(\text{Pb}_{0.64}\text{Cd}_{0.36})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$; $z = 0.50$ — $(\text{Pb}_{0.56}\text{Cd}_{0.44})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.

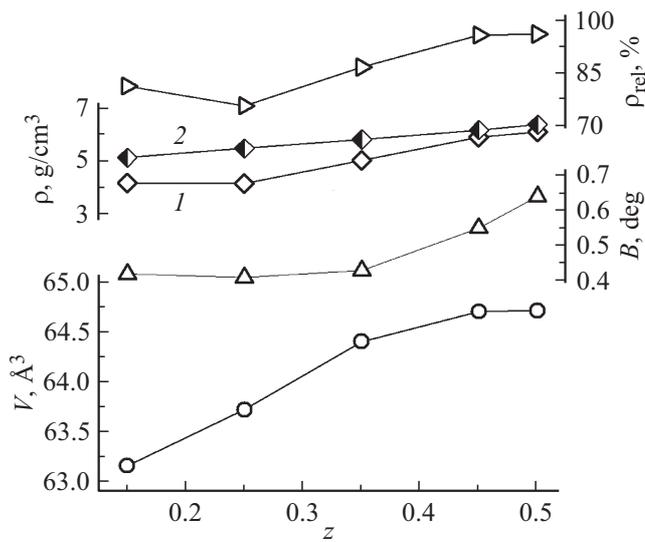


Рис. 7. Зависимости объема ячейки V , полуширины рентгеновского пика 200, B , экспериментальной (кривая 1), рентгеновской (2) и относительной плотностей керамики ТР $\text{KNN-LN-PZT-CdNbO}_6$ с $y = 0.10$, $a = 0.050$ от концентрации ЦТС (z).

Для расчета параметров перовскитной ячейки так же, как в разрезе I, дифракционные пики аппроксимировали функцией Лоренца как одиночные. Зависимости объема ячейки, полуширины рентгеновского пика 200 и плотностей керамики ТР разреза II от концентрации ЦТС z приведены на рис. 7. Из-за большого количества пирохлора в составе образцов реальная концентрация свинца в ТР со структурой перовскита может не соответствовать значению z .

Увеличение V в интервале $0.15 \leq z \leq 0.35$ может быть обусловлено так же, как в ТР разреза I, гетеровалентным замещением $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{A}^{1+}$, при котором либо образуются вакансии катиона A^{1+} , либо появляются внедренные анионы. В обоих случаях происходит разбухание кристаллической решетки ТР. На графике видно, что весь интервал концентраций разбит на две области с границей между ними при $z = 0.35$. В области концентраций $z < 0.35$ Pb^{2+} встраивается в кристаллическую решетку ТР. При $z > 0.35$ неоднородность ТР увеличивается (B растет), вхождение Pb^{2+} в кристаллическую решетку ТР уменьшается, и при $z \geq 0.45$ оно прекращается, $V = \text{const}$. В условиях усиления неоднородности

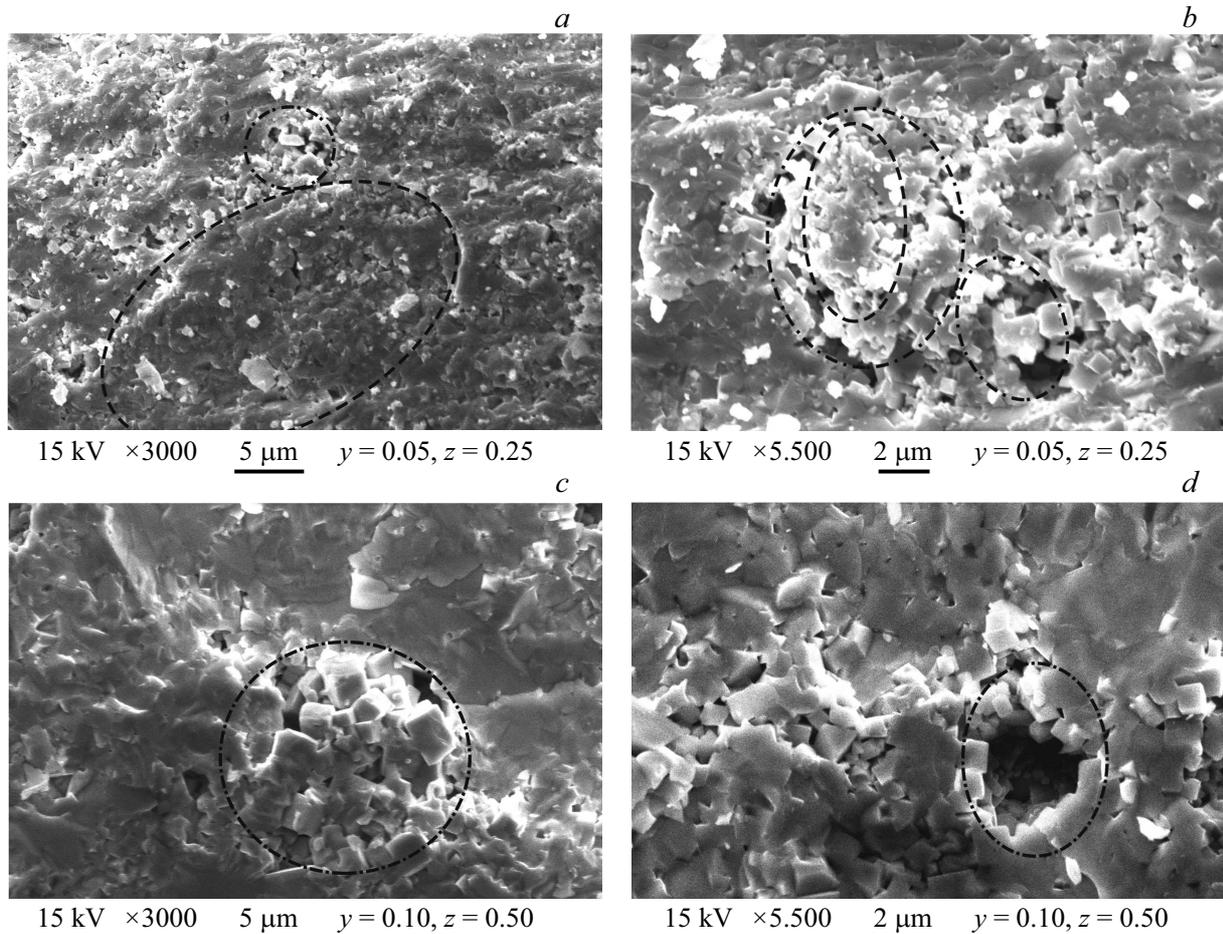


Рис. 8. Фрагменты микроструктуры ТР керамик состава $(1-y-a-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3) - y\text{LiNbO}_3 - a/2\text{CdNb}_2\text{O}_6 - z\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ а) $y = 0.05$, $a = 0.05$, $z = 0.25$; б) $y = 0.10$, $a = 0.10$, $z = 0.15$.

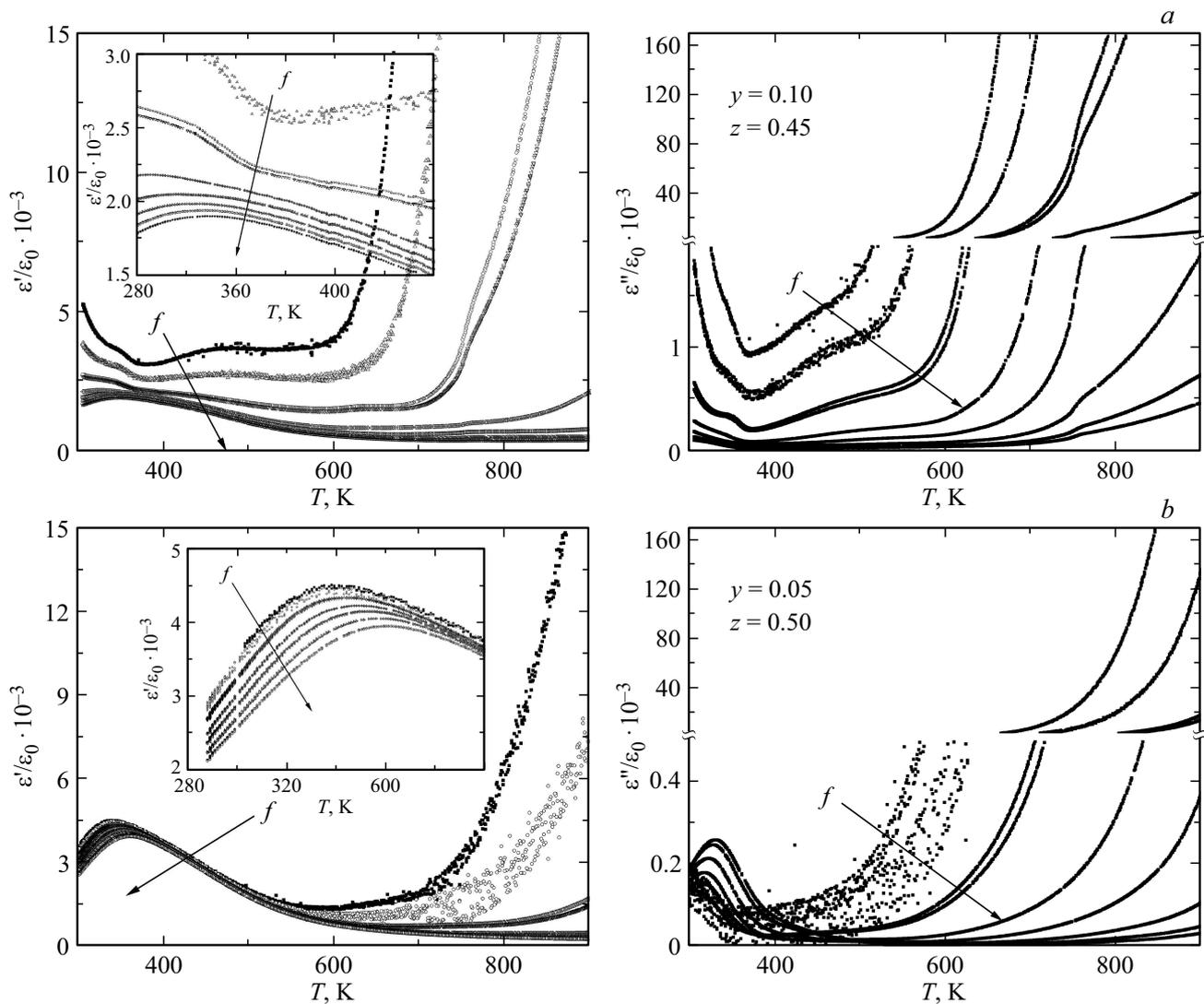


Рис. 9. Зависимости от температуры действительной и мнимой частей относительных диэлектрических проницаемостей ТР системы $(1-y-a-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3)-y\text{LiNbO}_3-a/2\text{CdNb}_2\text{O}_6-z\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ с $y = 0.05$, $a = 0.025$, $x = 0.475$, $0.15 \leq z \leq 0.5$, измеренных при $f = (20-2 \cdot 10^6)$ Hz.

ТР плотность, как ни странно, растет. Это связано с тем, что при наличии примесной фазы невозможно оценить вклад каждой из фаз в плотность образца.

Микроструктура выбранных образцов ($y = 0.05$, $a = 0.05$, $z = 0.25$; $y = 0.10$, $a = 0.10$, $z = 0.15$) (рис. 8) 6-компонентной системы состава $((1-y-a-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3)-y\text{LiNbO}_3-a/2\text{CdNb}_2\text{O}_6-z\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3)$, как, впрочем, и всех остальных изученных из разрезов I ($y = 0.05$, $a = 0.05$, $0.15 \leq z \leq 0.50$) и II ($y = 0.10$, $a = 0.10$, $0.15 \leq z \leq 0.50$) характеризуется чрезвычайной неоднородностью. При этом в ТР разреза I, где локализуется образец с $y = 0.05$, $a = 0.05$, $z = 0.25$, это неоднородность упаковки зерен: имеются области с плотноупакованными кристаллитами (на рисунке выделены штриховыми линиями), рыхлыми структурами (выделены штрих-пунктирными линиями)

и сочетающими оба типа зеренных контактов. В ТР разреза II с $y = 0.10$, $a = 0.10$, $z = 0.15$ системе свойственна размерная неоднородность — кристаллизуются зерна двух типов: более крупные, в виде параллелепипедов, и мелкие в форме, близкой к кубической. Такие бимодальные структуры в некоторых случаях формируются на фоне участков с рыхлой упаковкой зерен.

Как уже мы неоднократно отмечали ранее, описанная морфология зерен характерна для рекристаллизационных процессов, протекающих с участием жидких фаз. Источником их могут выступать не прореагировавшие исходные реагенты либо низкоплавкие эвтектики в шихтах ниобатов щелочных и щелочноземельных металлов, ЦТС, например, Na_2O с $T_{\text{melt.}} = 1405$ K; K_2O с $T_{\text{melt.}} = 1013$ K; PbO с $T_{\text{melt.}} = 1160$ K; CdO с $T_{\text{melt.}} = 1173$ K; Na_2CO_3 с $T_{\text{melt.}} = 1127$ K; K_2CO

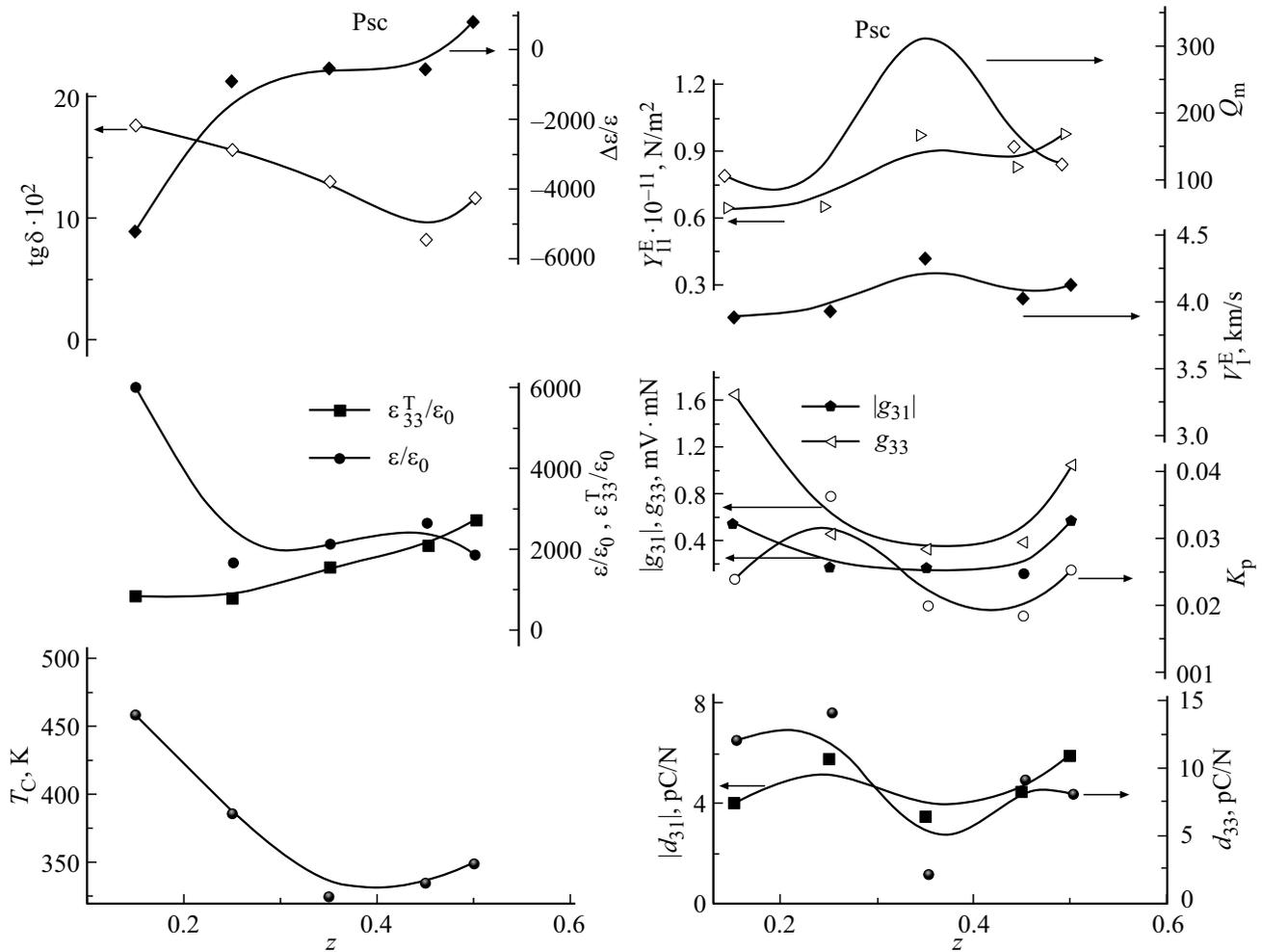


Рис. 10. Зависимости диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих характеристик ТР состава $(1-y-a-z)$ ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$) $-y\text{LiNbO}_3-a/2\text{CdNb}_2\text{O}_6-z\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ($y = 0.05$, $a = 0.025$) ($T = 300$ К).

с $T_{\text{melt.}} = 1164$ К; Li_2CO_3 с $T_{\text{melt.}} = 1005$ К; PbCO_3 с $T_{\text{melt.}} = 588$ К; NaOH с $T_{\text{melt.}} = 596$ К; KOH с $T_{\text{melt.}} = 678$ К; LiOH с $T_{\text{melt.}} = 735$ К; NaNbO_3 с $T_{\text{melt.}} = 1695$ К; KNbO_3 с $T_{\text{melt.}} = 1373$ К, и др.

Установлено, что во всех исследованных ТР, принадлежащих разрезу I, в области перехода в неполярную фазу наблюдаются размытые максимумы относительной диэлектрической проницаемости ϵ'/ϵ_0 , которые снижаются, размываются и сдвигаются в область более высоких температур по мере возрастания частоты, что свойственно сегнетоэлектрикам-релаксорам (рис. 9). Аналогичное поведение ϵ'/ϵ_0 наблюдается и в ТР разреза II с $z > 0.25$. В ТР, принадлежащих разрезу II с $z = 0.15$, выявлено формирование двух максимумов ϵ'/ϵ_0 при $T \approx 300$ и 525 К. Первый имеет вид, характерный для классических сегнетоэлектриков, второй сдвигается в область более низких температур по мере роста частоты, что, вероятно, обусловлено влиянием электропроводности. В ТР с $z = 0.25$ выявлено наличие сильно размытого в широком температурном диапазоне максимума ТС, не сдвигающегося

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

После достижения указанного значения $z = 0.35$ ТС возрастает на (5–15) К. В разрезе II имеют место аналогичные явления при z , равном (0.15–0.35). В ПЭ области при $T > 600$ К во всех исследованных ТР наблюдается стремительный рост ϵ'/ϵ_0 , что может быть следствием окислительно-восстановительных процессов, связанных с переменной валентностью $\text{Nb}^{(5+\leftrightarrow 4+)}$ и $\text{Ti}^{(4+\leftrightarrow 3+)}$ [31,32], способствующих возникновению кислородных вакансий и формирующих анион-дефицитную нестехиометричность. Слабо связанные со структурой материала, эти вакансии являются источниками электропроводности и вносят дополнительный вклад в формирование диэлектрических свойств ТР.

На рис. 10 (для примера приведен разрез I) представлены диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие

свойства (макроотклики) ТР в зависимости от концентрации z ($\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$). Установлено, что для исследованных разрезов системы характерно снижение ТС при увеличении концентрации вплоть до $z = 0.35$, сменяющееся незначительным возрастанием. Необходимо отметить различие диэлектрических параметров (ϵ/ϵ_0 , $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, $\text{tg } \delta$) для двух исследованных разрезов. Так, в ТР с $a = 0.05$ при $z = 0.15$ указанные характеристики значительно снижаются после формирования полярного состояния. Рост концентрации PZT $z > 0.15$ вызывает падение $\Delta\epsilon/\epsilon$ до значений $\sim 500\text{--}800$. Для ТР с $a = 0.10$ также характерно снижение $\Delta\epsilon/\epsilon$, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, $\text{tg } \delta$ в полярном состоянии, однако $\Delta\epsilon/\epsilon$ изменяется в меньших диапазонах. Так, при $z = 0.15$ и 0.25 $\Delta\epsilon/\epsilon$ составляет 1000 и 470 соответственно. При концентрации ЦТС 35 mol.% наблюдается экстремум $\Delta\epsilon/\epsilon \approx 2000$, после которого $\Delta\epsilon/\epsilon$ снижается до значений ~ 400 и практически не изменяется с ростом z . Пьезоэлектрические и упругие характеристики для исследованных разрезов ТР демонстрируют немонотонный характер поведения с формированием экстремума при $z \approx 0.35$. Однако необходимо отметить, что указанная аномалия менее выражена в ТР с $a = 0.10$. Формирование экстремумов различных характеристик в ТР с $z = 0.30\text{--}0.40$ (рис. 10) может быть обусловлено стабилизацией структуры перовскита, возрастанием здесь относительной плотности исследованных образцов, а также возможными локальными структурными неустойчивостями, возникающими при введении достаточно больших количеств ЦТС-компонента и связанными с этими неоднородностями элементного состава ТР.

Анализ полученных зависимостей позволил выделить группу композиций с высокими значениями относительной диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 \approx 5000\text{--}6000$), перспективных для низкочастотных применений, а также различных частотных фильтров.

4. Заключение

Впервые двустадийным твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии (без извне приложенного давления) изготовлены керамические твердые растворы двух разрезов шестикомпонентной системы вида $(1-y-a-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3) - y\text{LiNbO}_3 - a/2\text{CdNb}_2\text{O}_6 - z\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$: разрез I с $y = 0.05$, $a = 0.025$, $0.15 \leq z < 0.50$; разрез II с $y = 0.10$, $a = 0.050$, $0.15 \leq z < 0.50$. Исследование структуры показало, что все исследованные твердые растворы имеют псевдокубическую сингонию. Показано, что микроструктура керамических твердых растворов характеризуется чрезвычайной неоднородностью. Во всех исследованных ТР, принадлежащих разрезу I, в области перехода в неполярную фазу характер выявлено поведения ϵ'/ϵ_0 , свойственное сегнетоэлектрикам-релаксорам. Аналогичное поведение ϵ'/ϵ_0 наблюдается

и в ТР разреза II с $z > 0.25$. Анализ диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих свойств (макрооткликов) экспериментальных образцов позволил выделить группу композиций с высокими значениями относительной диэлектрической проницаемости, перспективных для низкочастотных применений.

Полученные результаты целесообразно использовать при разработке подобных материалов и устройств электронной техники на их основе.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности. Проект № FENW-2023-0010/ГЗ0110/23-11-ИФ). 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] B. Jaffe, W. Cook, H. Jaffe. Piezoelectric Ceramics. Academic Press, N. Y. (1971). 317 p.
- [2] D. Berlincourt. Piezoelectric crystals and ceramics. In: Ultrasonic Transducer Materials: Piezoelectric Crystals and Ceramics / Ed. O.E. Mattiat. Plenum Press, London (1971). P. 63.
- [3] L.A. Reznichenko, I.A. Verbenko, L.A. Shilkina, A.V. Pavlenko, S.I. Dudkina, I.N. Andryushina, K.P. Andryushin, A.G. Abubakarov, T.V. Krasnyakova. Springer Proceed. Phys. **207**, 3 (2018). https://doi.org/10.1007/978-3-319-78919-4_1
- [4] C.C. Tsai, S.Y. Chu, C.K. Liang. J. Alloys Compd. **478**, 1–2, 516 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.084>
- [5] A.V. Nagaenko, S.-H. Chang, K.P. Andryushin, L.A. Shilkina, M.I. Mazuritskiy, I.N. Andryushina, E.V. Glazunova, A.A. Pavelko, Y.A. Trusov, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko, I.A. Parinov. Heliyon **6**, e03497 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03497>
- [6] A.Y. Dantsiger, N.V. Dergunova, S.I. Dudkina, E.G. Fesenko. Ferroelectrics **132**, 1, 213 (1992). <https://doi.org/10.1080/00150199208009087>
- [7] L.A. Reznichenko, A.Y. Dantsiger, O.N. Razumovskaya, S.I. Dudkina, I.P. Raevskii, L.A. Shilkina, A.N. Klevtsov. Inorg. Mater. **37**, 12, 1289 (2001). <https://doi.org/10.1023/a:1012934327319>
- [8] A. Savage. J. Appl. Phys. **37**, 8, 3071 (1966). <https://doi.org/10.1063/1.1703164>
- [9] K. Chen, Y. Zhu, Z. Liu, D. Xue. Molecules **26**, 22, 1 (2021). <https://doi.org/10.3390/molecules26227044>
- [10] E. Aleshin, R. Roy. J. Am. Ceram. Soc. **45**, 1, 18 (1962). <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11022.x>
- [11] B. Lewis, E.A.D. White. J. Electron. Control **1**, 6, 646 (1956). <https://doi.org/10.1080/00207215608961468>

- [12] K.-I. Kakimoto, K. Akao, Y. Guo, H. Ohsato. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **44**, 9S, 7064 (2005). <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.7064>
- [13] Y. Guo, K.I. Kakimoto, H. Ohsato. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 18, 4121 (2004). <https://doi.org/10.1063/1.1813636>
- [14] P.K. Panda, B. Sahoo. *Ferroelectrics* **474**, 1, 128 (2015). <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.997146>
- [15] M.-G. Kang, W.-S. Jung, C.-Y. Kang, S.-J. Yoon. *Actuators* **5**, 1, 5 (2016). <https://doi.org/10.3390/act5010005>
- [16] G.L. Smith, J.S. Pulskamp, L.M. Sanchez, D.M. Potrepka, R.M. Proie, T.G. Ivanov, R.Q. Rudy, W.D. Nothwang, S.S. Bedair, C.D. Meyer, R.G. Polcawich. *J. Am. Ceram. Soc.* **95**, 6, 1777 (2012). <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05155.x>
- [17] O. Tokay, M. Yazıcı. *Mater. Today Commun.* **31**, 103358 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103358>
- [18] J. Wu, D. Xiao, J. Zhu. *Chem. Rev.* **115**, 7, 2559 (2015). <https://doi.org/10.1021/cr5006809>
- [19] Q. Yin, S. Yuan, Q. Dong, C. Tian. *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 1, 167 (2010). <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03367.x>
- [20] K. Andryushin, L. Shilkina, I. Andryushina, A. Nagaenko, M. Moysa, S. Dudkina, L. Reznichenko. *Mater.* **14**, 14, 4009 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14144009>
- [21] K.P. Andryushin, L.A. Shilkina, I.N. Andryushina, M.O. Moysa, D.I. Rudsky, L.A. Reznichenko. *Ceram. Int.* **47**, 1, 138 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.117>
- [22] A. Guinier. *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*, 2nd. ed. Dunod, Paris (1956) 736 p.
- [23] IEEE Standard on Piezoelectricity ANSI/IEEE Std 176–1987, N.Y. (1988). <https://doi.org/10.1109/IEEESTD.1988.79638>
- [24] В.С. Урусов. Теория изоморфной смесимости. Наука, М. (1977). 250 с. [V.S. Urusov. *Theory of Isomorphic Miscibility*. Nauka, M. (1977). 251 p.]
- [25] Г.Б. Бокий. Введение в кристаллохимию. Изд-во МГУ, М. (1954). 491 с.
- [26] Powder Diffraction File. Data Cards. Inorganic Section. Set 37, card 1484. JCPDS, Swarthmore, PA, USA (1948).
- [27] Powder Diffraction File. Data Cards. Inorganic Section. Set 25, card 443. JCPDS, Swarthmore, PA, USA (1948).
- [28] Powder Diffraction File. Data Cards. Inorganic Section. Set 33, card 241. JCPDS, Swarthmore, PA, USA (1948).
- [29] Powder Diffraction File. Data Cards. Inorganic Section. Set 33, card 240. JCPDS, Swarthmore, PA, USA (1948).
- [30] Powder Diffraction File. Data Cards. Inorganic Section. Set 33, card 744. JCPDS, Swarthmore, PA, USA (1948).
- [31] G.C. Vezzoli. *Phys. Rev. B* **26**, 7, 3954 (1982). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.3954>
- [32] L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, E.S. Gagarina, Y.I. Yuzyuk, O.N. Razumovskaya, A.V. Kozinkin. *Crystallogr. Rep.* **49**, 5, 820 (2004). <https://doi.org/10.1134/1.1803313>

Редактор Е.В. Толстякова