

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. Флёрнов¹

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/nanoэлектроники, 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 0.8NBT–0.2BT 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 (NBT–BT–СТ), 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 NBT–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 K.

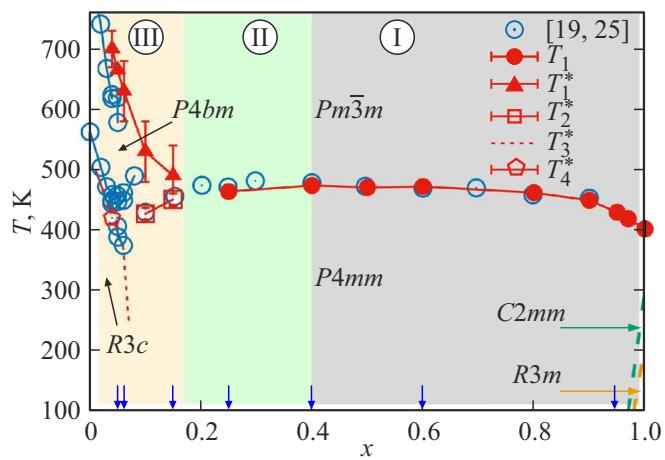


Рис. 1. Концентрационная фазовая диаграмма твердых растворов $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$. I, II, III — области концентраций BT с разным характером поведения свойств соединений [19,24,25]. Стрелки на оси x соответствуют концентрациям BT в исследованных твердых растворах.

В третьей группе соединений дальнейшее уменьшение x (область III на рис. 1) характеризуется значительным ростом температуры стабильности кубической фазы (T_1^*), появлением последовательных структурных искаений 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 NBT–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 °C для NBT до 1000 °C для BT и от 1000 °C (NBT) до 1150 °C (BT). Скорость нагрева и охлаждения во время прокаливания составляла 3 °C/min. Затем измельченные в агатовой ступке порошки были спрессованы ($p = 250 \text{ MPa}$) в диски: $d = 13-15 \text{ mm}$ и $h = 1.0-2.0 \text{ mm}$. Спрессованные диски спекались при температурах от 1210 °C (NBT) до 1410 °C (BT). Скорость нагрева и охлаждения во время спекания составляла 2 °C/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 mm.

Исследования влияния электрического поля на деформацию керамик проводились в диапазоне температур 320–490 K с помощью индукционного дилатометра NETZSCH DIL-402C с весьма высокой чувствительностью к удлинению $1.25 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, 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 kV с помощью стабильного высоковольтного источника. В зависимости от толщины образцов максимальная напряженность электрического поля не превышала $E_{\max} = 5-10 \text{ kV/cm}$, 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 $T_1 - T = 16 \text{ K}$, 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 min (рис. 2, a). 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 $\pm(0.02-0.04) \text{ K}$ (рис. 2). Вследствие относительно небольшой величины коэффициента линейного теплового расширения керамических образцов NBT–BT ($\alpha \approx 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [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, c). Последняя процедура позволила 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, a и 3, b 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 $dT_u^{\max}/dE \approx 1 \text{ K} \cdot (\text{kV/cm})^{-1}$. В твердых

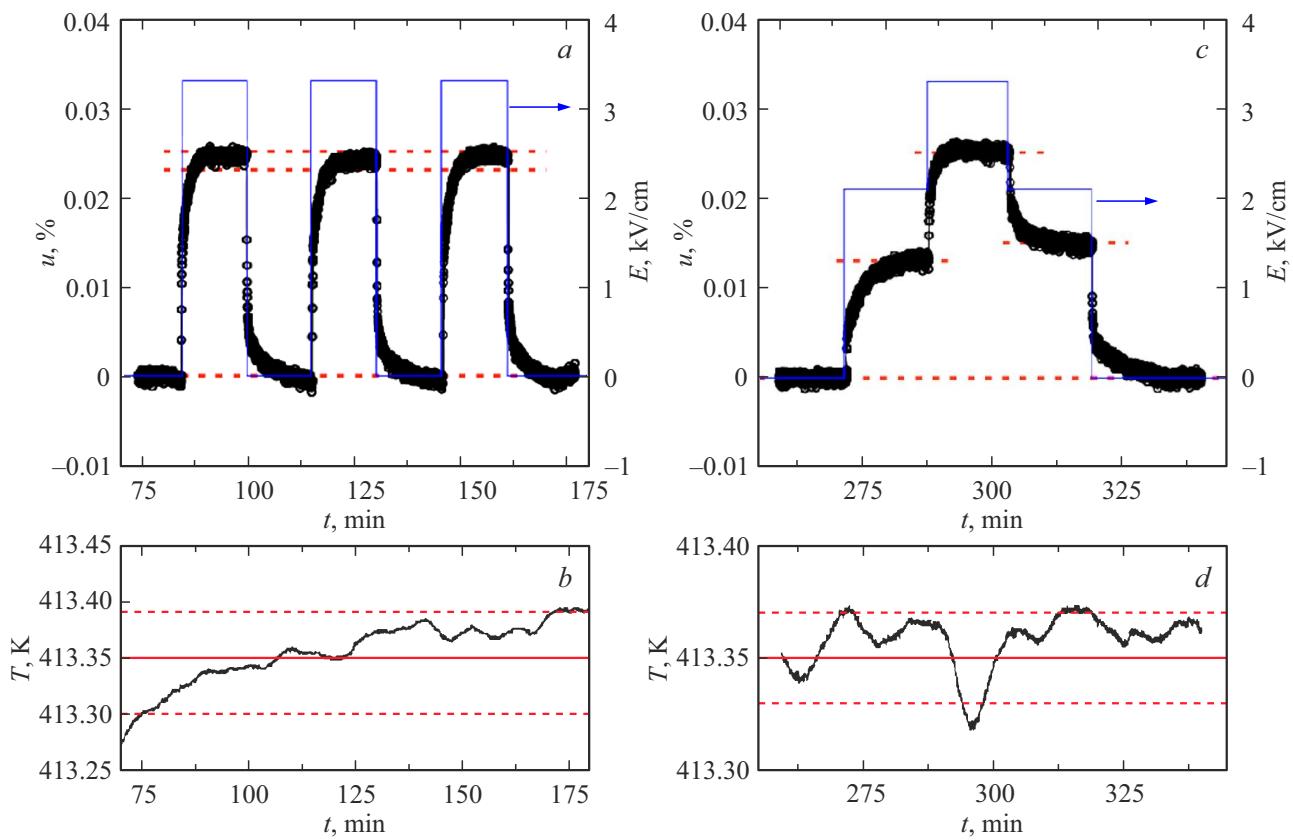


Рис. 2. Поведение деформации u образца с $x = 0.95$ и температуры в измерительной камере: (а, б) при чередующихся импульсах поля одной напряженности $E = 3.3 \text{ kV/cm}$, (с, д) при увеличении/уменьшении напряженности поля (kV/cm) в цикле $0 \rightarrow 2.1 \rightarrow 3.3 \rightarrow 2.1 \rightarrow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

растворах с $x < 0.4$, характеризующихся или смесью фаз, или релаксорным поведением (области II и III на рис. 1) [21], разность этих температур в значительной мере увеличивается (рис. 3, с–ф), а максимальные значения d_{33}^* , слабо зависящие от температуры, наблюдаются в образцах с $x = 0.06$ и 0.05 (рис. 3, е и 3, ф), 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 $H = (u_+ - u_-)E_{\max}/u_{\max}$, 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 релаксорное 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

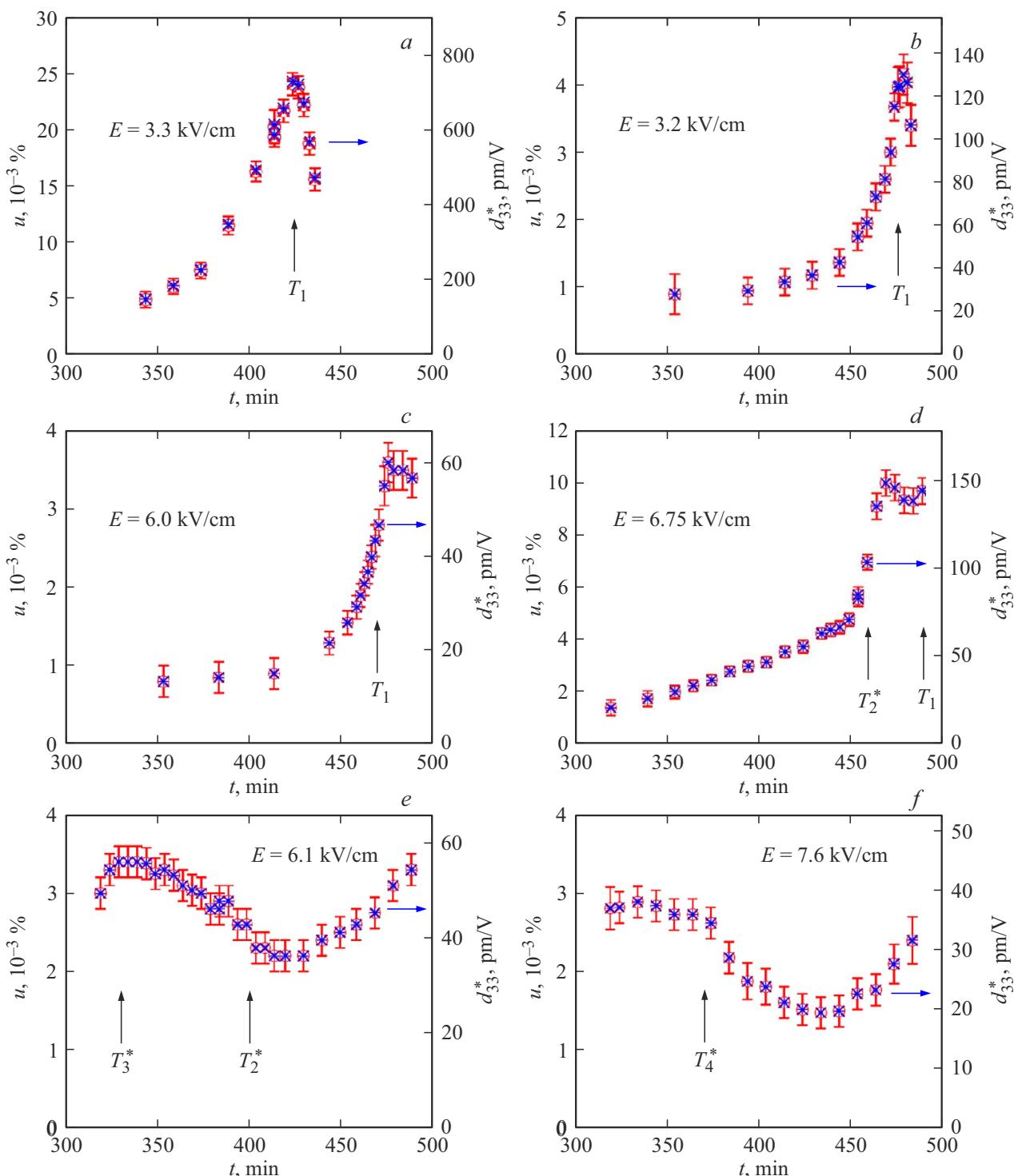


Рис. 3. Температурные зависимости деформации u и пьезоэлектрического коэффициента d_{33}^* твердых растворов $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ с $x = 0.95$ (a), 0.40 (b), 0.25 (c), 0.15 (d), 0.06 (e) и 0.05 (f). Температуры T_1 , T_1^* , T_2^* , T_3^* , T_4^* соответствуют фазовым границам на диаграмме $T-x$ (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 уменьшении концентрации ВТ сопровождается более быстрым ростом/уменьшением коэрцитивного поля по сравнению с обратной пьезоэлектрической деформацией. При полях больше коэрцитивного эта зависимость может измениться.

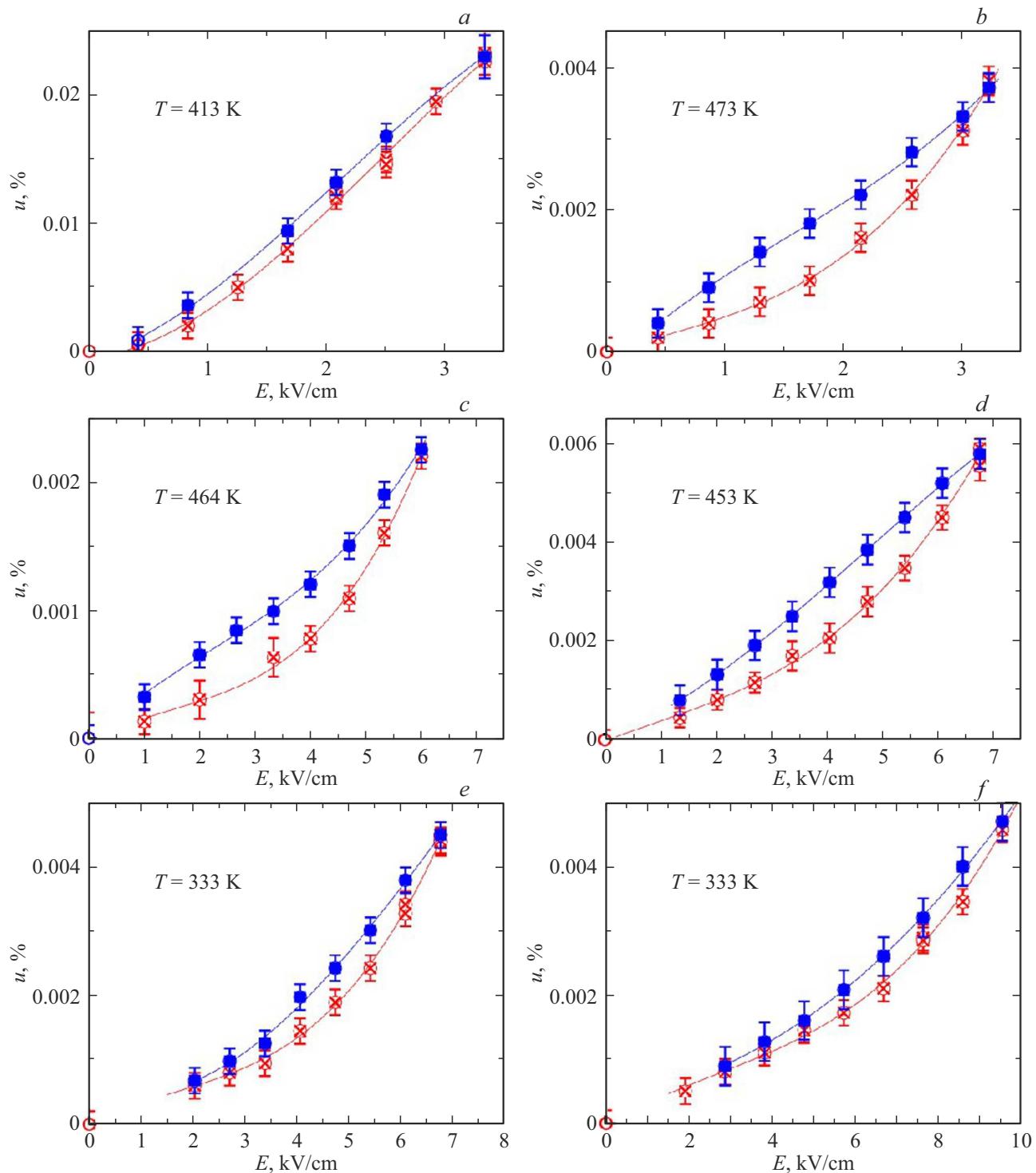


Рис. 4. Униполярные петли гистерезиса $u-E$ твердых растворов $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ с $x = 0.95$ (a), 0.40 (b), 0.25 (c), 0.15 (d), 0.06 (e), 0.05 (f).

В твердых растворах, относящихся к области концентраций $0.2 < x < 0.4$, наблюдался широкий температурный интервал существования фаз $P4mm$, $P4bm$, $Pm\bar{3}m$ [28], что по мере приближения к $x = 0.2$ приводило к постепенному уменьшению наблюдаемых в эксперименте деформации и поляризации [24]. Более

того, в фазе $P4bm$ кроме смешения 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 ($\sim 20 \text{ kV/cm}$ в составе с $x = 0.07$)

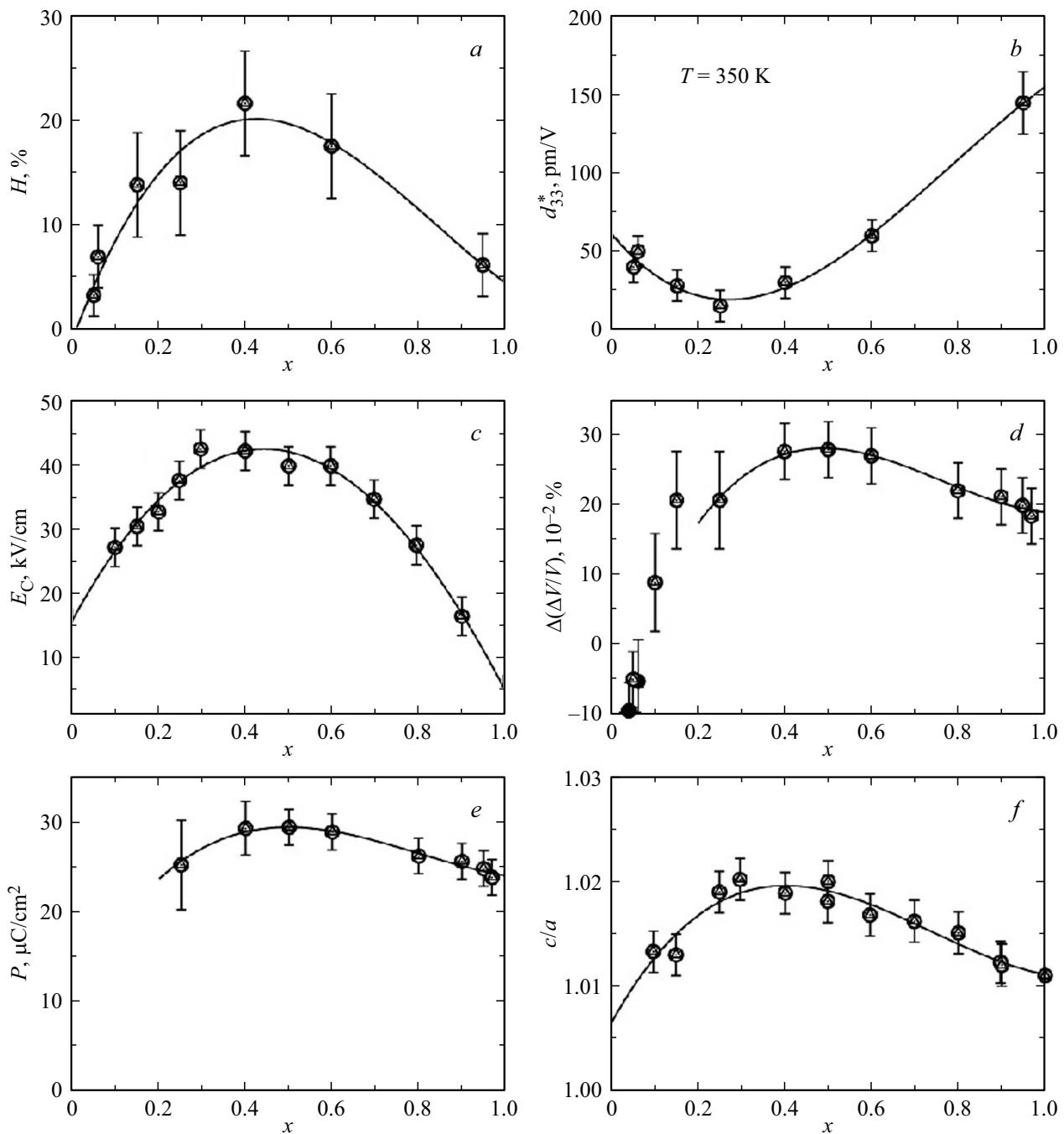


Рис. 5. Влияние концентрации ВТ на свойства твердых растворов NBT–ВТ при 350 К: *a* — относительный гистерезис H униполярных петель $u-E$; *b* — пьезоэлектрический коэффициент d_{33}^* ; *c* — коэрцитивное поле E_C [19,24]; *d* — аномальная объемная деформация в насыщении (при 100 К); *e* — среднеквадратичная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

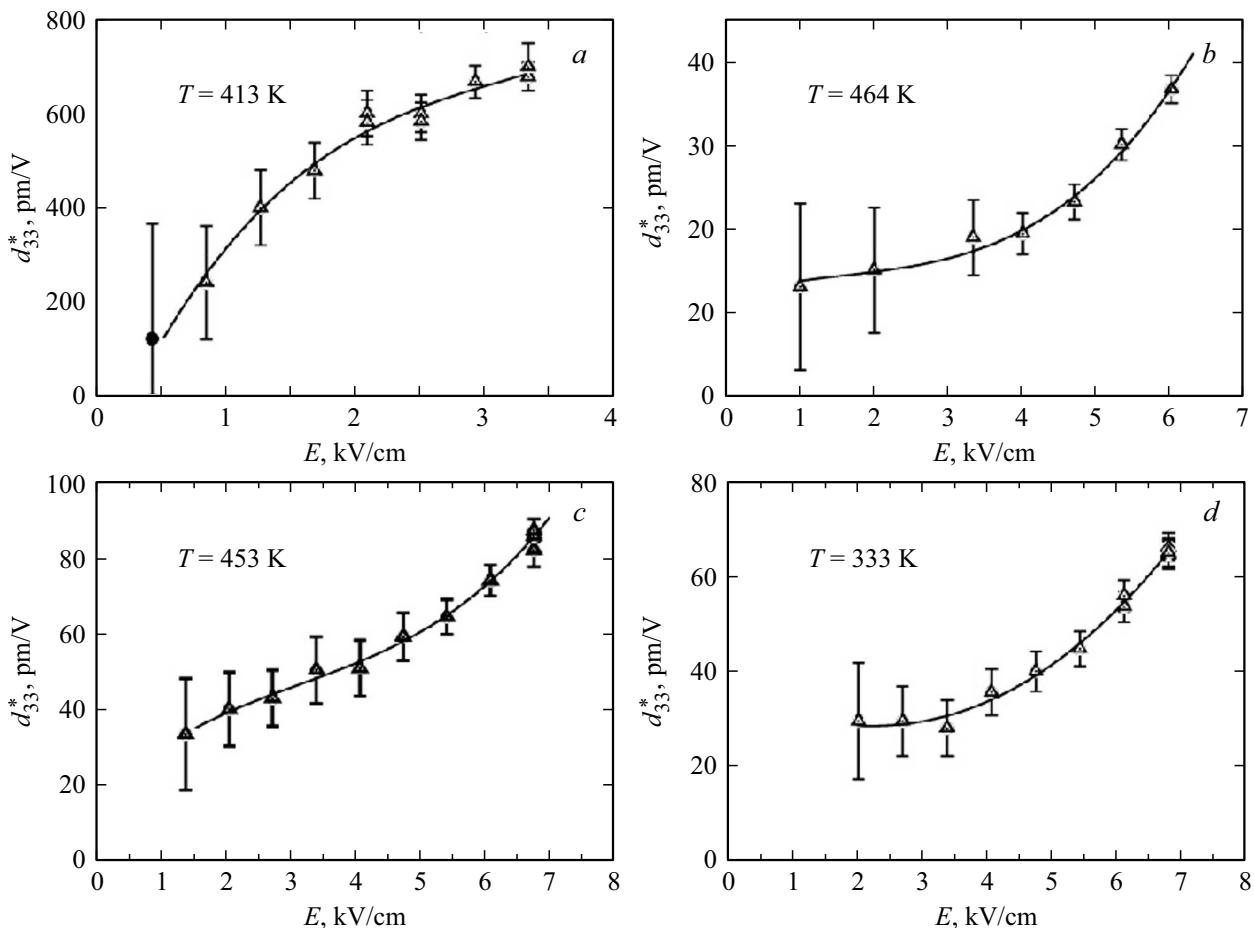


Рис. 6. Зависимость пьезоэлектрического коэффициента d_{33}^* от электрического поля для твердых растворов $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ с $x = 0.95$ (а), 0.25 (б), 0.15 (в), 0.06 (г).

значительно меньше, однако его изменение при увеличении поля характеризуется нарастающей производной $d(d_{33}^*)/dE$ (рис. 6, б–д). Последний результат согласуется с данными исследования обратного пьезоэлектрического эффекта в твердом растворе 0.8NBT–0.2BT: при одном и том же удалении от температуры фазового перехода $Pm\bar{3}m \leftrightarrow P4mm$, $T_1 = 50$ К, величина d_{33}^* — 200 pm/V при $E = 65$ кВ/см [17] оказывается на порядок больше, чем $d_{33}^* \approx 17$ pm/V для исследованного нами и близкого по составу 0.75NBT–0.25BT ($E = 6$ кВ/см) (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 дилатометра на тех же образцах, которые ранее были использованы нами при исследовании теплового расширения [24]. Конструкцией дилатометра предусматривалось ограничение электрического

напряжения, подаваемого на образцы в измерительной камере, $U < 1$ кВ, вследствие чего измерения деформационного отклика проводились в электрических полях $E < 10$ кВ/см. 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 температуры 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 $\sim 750 \text{ pm/V}$ 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 BT 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 $d_{33}^* \approx 750 \text{ pm/V}$ близка к насыщению уже при $E = 3.3 \text{ kV/cm}$, в то время как в твердых растворах с $x < 0.8$ производная $d(d_{33}^*)/dE$ растет 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 BT 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 Госзаказа 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. Kounga, 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. Checchia, 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