

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. Лымарь¹, Е.В. Глазунова^{1,2}, Л.А. Шилкина¹, А.В. Павленко^{1,3}, И.А. Вербенко¹, Л.А. Резниченко¹

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 $0.00 \leq x \leq 0.10$, $\Delta x = 0.02$. 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 двухстадийного твердофазного синтеза при температурах $T_{\text{synt1}} = 1120 \text{ K}$ в течение 4 h, и $1120 \text{ K} \leq T_{\text{synt2}} \leq 1140 \text{ K}$

в зависимости от состава в течение 4 h. Спекание проводили по обычной керамической технологии при $1400 \text{ K} \leq T_{\text{сint.}} \leq 1420 \text{ K}$ 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 низкотемпературными эвтектиками (оксидов меди и висмута).

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

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре DRONE 3.0 с использованием $CoK\alpha$ -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 $\Delta a = \Delta b = \Delta c = \pm(0.002-0.004) \text{ \AA}$; угловая $\Delta \alpha = \Delta \beta = \pm 0.05^\circ$; объемная $\Delta V = \pm 0.05 \text{ \AA}^3$.

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

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

где $\rho_{\text{окт}}$ — 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 ($\rho_{\text{X-ray}}$) производился по формуле

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

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

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

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.

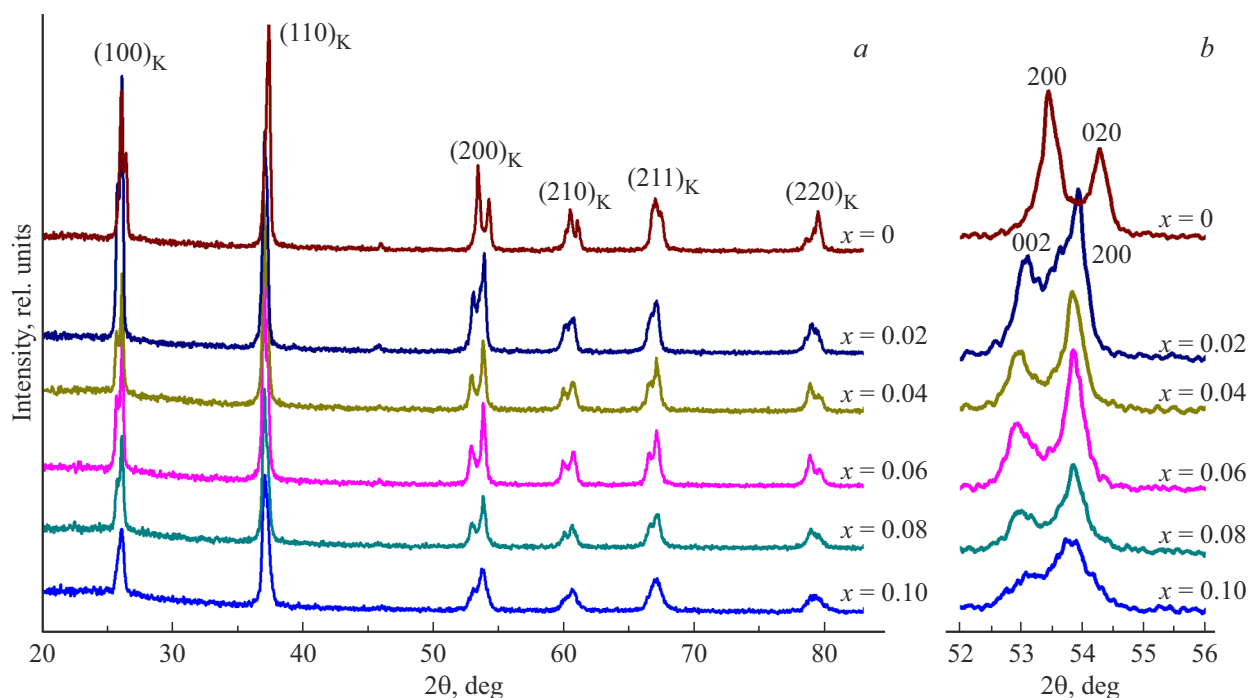


Рис. 1. а) Дифрактограммы в диапазоне $2\theta = 20\text{--}85^\circ$ ТР системы $(1-x)\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54}\text{NbO}_3 - x\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ и б) увеличенное дифракционное отражение $(200)_\text{K}$.

Измерения петель динамического диэлектрического гистерезиса $P(E)$ проводились при комнатной температуре на частоте $f = 200\text{ Hz}$ и амплитуде внешнего поля $U = 1000\text{--}3900\text{ V}$ (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

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

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

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

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

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

3. Экспериментальные результаты

Анализ дифрактограмм показал, что ТР $\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54}\text{NbO}_3$ имеет структуру типа перовскита, симметрия кристаллической решетки ромбическая с моноклинной R(M) перовскитной подъячейкой с параметрами $a = c = 4.000\text{ \AA}$, $b = 3.943\text{ \AA}$, $\beta = 90.26^\circ$.

На рис. 1 приведены дифрактограммы ТР системы $(1-x)\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54}\text{NbO}_3 - x\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$. Видно, что все ТР кристаллизовались в структуре типа перовскита, дифракционные пики посторонних фаз отсутствуют. На рис. 1, б 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 удастся

Таблица 1. Экспериментальная ρ_{exp} , рентгеновская $\rho_{\text{X-ray}}$ и относительная ρ_{rel} плотности ТР системы $(1-x)\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54}\text{NbO}_3 - x\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$, изготовленных разными методами

x	Без механоактивации			Механоактивация			С оксидными добавками и механоактивацией		
	$\rho_{\text{exp}}, \text{g/cm}^3$	$\rho_{\text{X-ray}}, \text{g/cm}^3$	$\rho_{\text{rel}}, \%$	$\rho_{\text{exp}}, \text{g/cm}^3$	$\rho_{\text{X-ray}}, \text{g/cm}^3$	$\rho_{\text{rel}}, \%$	$\rho_{\text{exp}}, \text{g/cm}^3$	$\rho_{\text{X-ray}}, \text{g/cm}^3$	$\rho_{\text{rel}}, \%$
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 $(1-x)\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54}\text{NbO}_3 - x\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ от x и фазовая диаграмма системы в интервале $0.00 \leq x \leq 0.10$. Увеличение V ячейки в интервале $0.00 < x \leq 0.10$ свидетельствует об образовании в этом интервале ТР внедрения. Действительно, в ТР $(1-x)\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54}\text{NbO}_3 - x\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ замещение $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Na}^+(\text{K}^+)$ маловероятно из-за разности электроотрицательностей $\Delta\text{ЭО} > 1$. Известен ТР замещения в ограниченном интервале $(\text{Na},\text{Li})\text{NbO}_3$, 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 ϵ'/ϵ_0 и мнимой ϵ''/ϵ_0 частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости ϵ , где ϵ_0 — электрическая постоянная, от температуры ТР системы $(1-x)\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54}\text{NbO}_3 - x\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ представлены на рис. 4 и 5. Чистый $\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54}\text{NbO}_3$ имеет два размытых по температуре максимума ϵ'/ϵ_0 (рис. 4), соответствующих фазовым переходам — один при температуре около 645 К из кубической в тетрагональную фазу и второй при температуре примерно 450 К из тетрагональной в моноклинную фазу. На частоте 1 МГц максимальное значение ϵ'/ϵ_0 составляет примерно 4500.

При введении в систему $\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ на зависимостях ϵ'/ϵ_0 наблюдается один максимум, который сначала ($x = 0.02$) становится более узким относительно чистого $\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54}\text{NbO}_3$, но по мере увеличения концентрации $\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ размывается, и значения ϵ'/ϵ_0 в максимуме уменьшаются (рис. 4). При $x = 0.02$ на частоте 1 МГц максимальное значение ϵ'/ϵ_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 ϵ'/ϵ_0 наблюдаются широко размытые по температуре максимумы (рис. 5). Значение ϵ'/ϵ_0 в максимуме на частоте 1 МГц меняется от 920 до 1550 в зависимости от концентрации $\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$. Более низкие значения в максимумах ϵ'/ϵ_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 ϵ''/ϵ_0 на всех зависимостях начинают резко возрастать выше 500–550 К (температура начала резкого возрастания увеличивается с ростом частоты),

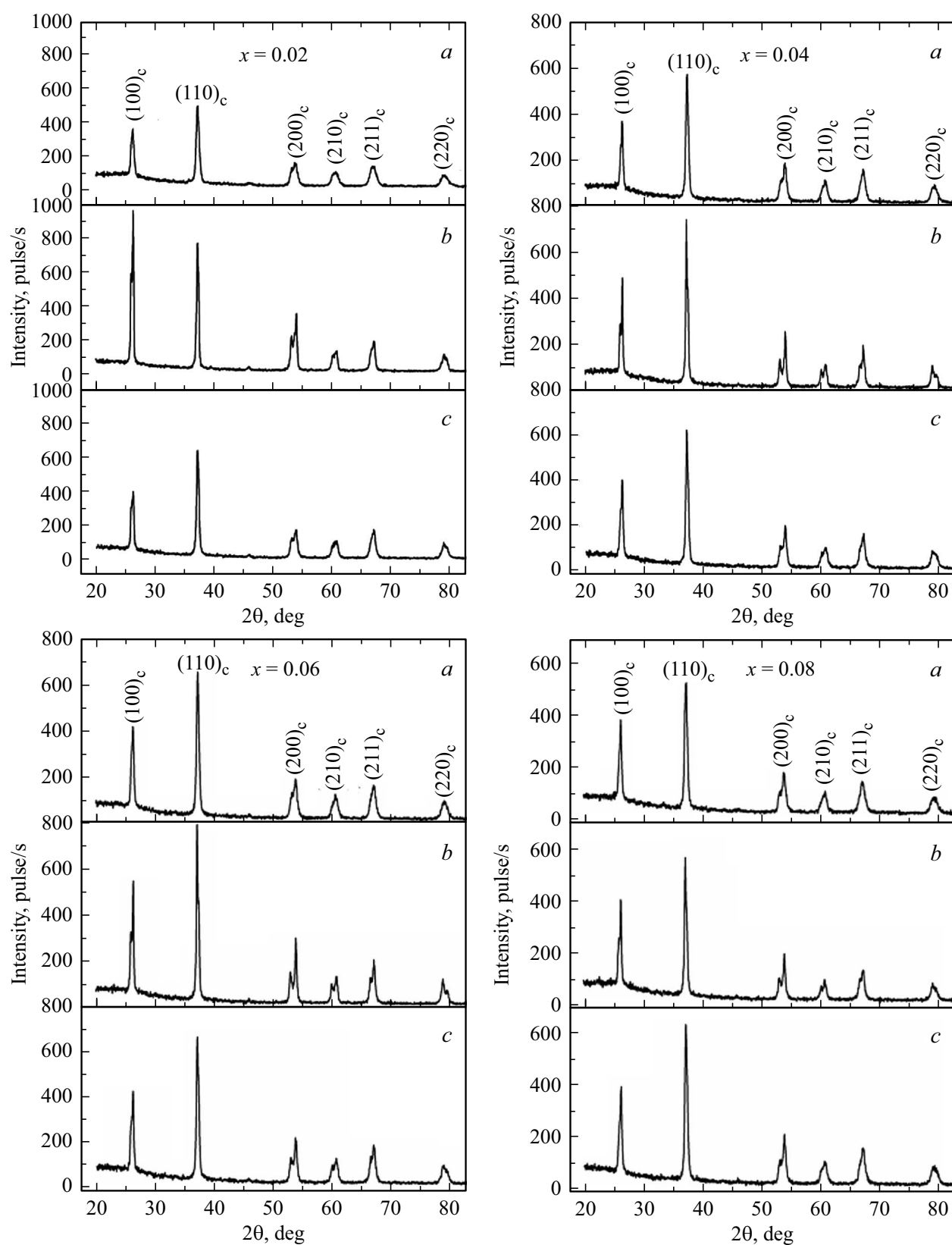


Рис. 2. Дифрактограммы ТР системы $(1-x)\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54}\text{NbO}_3 - x\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ с $x = 0.02-0.08$: *a*) изготовленные без механоактивации, *b*) изготовленные с применением механоактивации перед спеканием, *c*) — изготовленные со сверх стехиометрической добавкой (0.5 mass.% Bi_2O_3 и 0.5 mass.% CuO) и применением механоактивации перед спеканием.

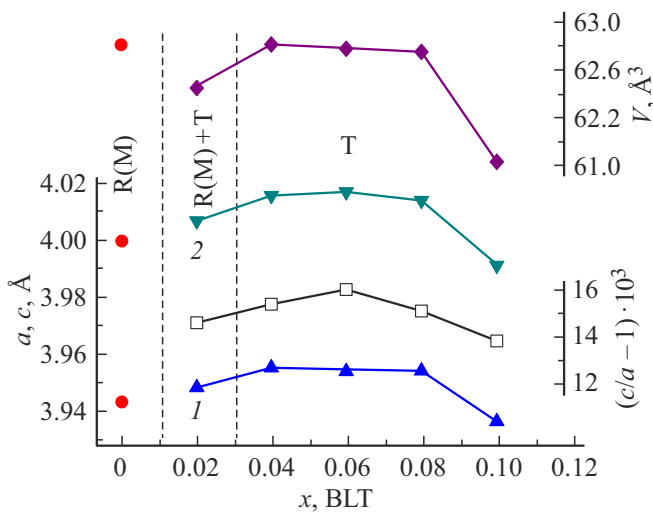


Рис. 3. Зависимости параметров перовскитной ячейки ТР $(1-x)\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54}\text{NbO}_3 - x\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ от x : кривая 1 — параметр a , 2 — параметр c тетрагональной ячейки; сплошными кружками показаны сверху вниз объем V и параметры a , b моноклинной перовскитной подъячейки ТР состава $\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54}\text{NbO}_3$ (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 $(1-x)\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54}\text{NbO}_3 - x\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$. 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 кВ, для ТР с $x = 0.02-3.5$ кВ, а для ТР с $x = 0.04, 0.08, 0.10$ — 2.5 кВ.

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 кВ. Значения запасенной энергии

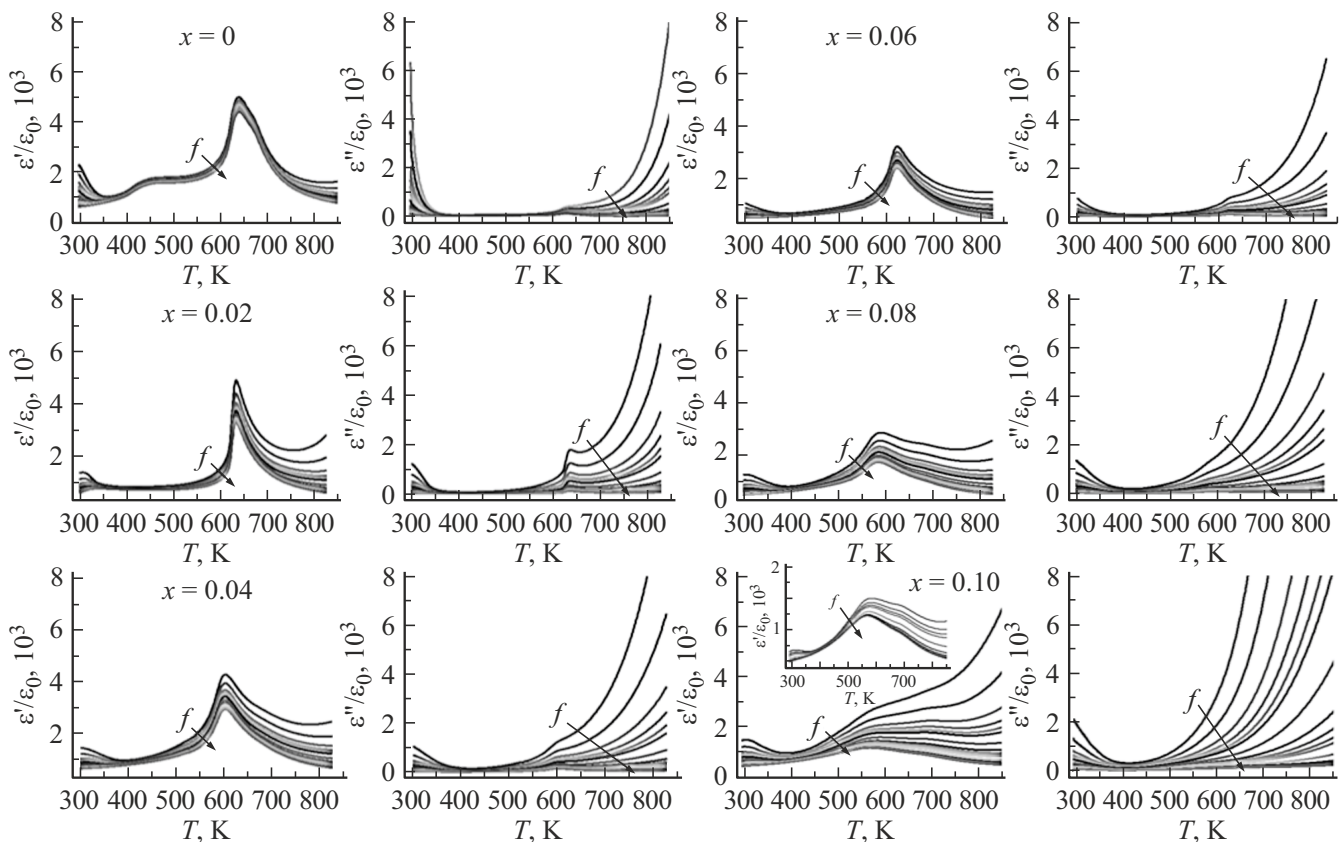


Рис. 4. Зависимости реальной ϵ'/ϵ_0 и мнимой ϵ''/ϵ_0 частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости от температуры ТР системы $(1-x)\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54}\text{NbO}_3 - x\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$, изготовленных с применением механоактивации, в интервале частот 1 кГц–1 МГц (стрелочка указывает направление увеличения частоты).

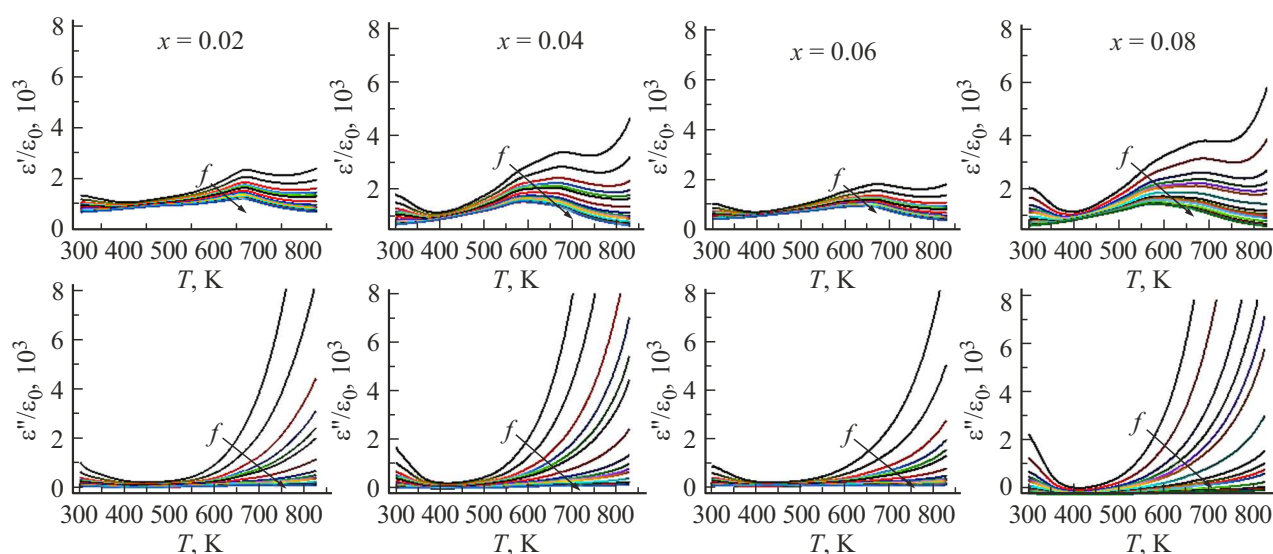


Рис. 5. Зависимости реальной $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и мнимой $\varepsilon''/\varepsilon_0$ частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости от температуры ТР системы $(1-x)\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54}\text{NbO}_3 - x\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($0.02 \leq x \leq 0.08$), изготовленных с введением 0.5 mass.% оксидов меди и висмута, в интервале частот 1 kHz–1 MHz (стрелочка указывает направление увеличения частоты).

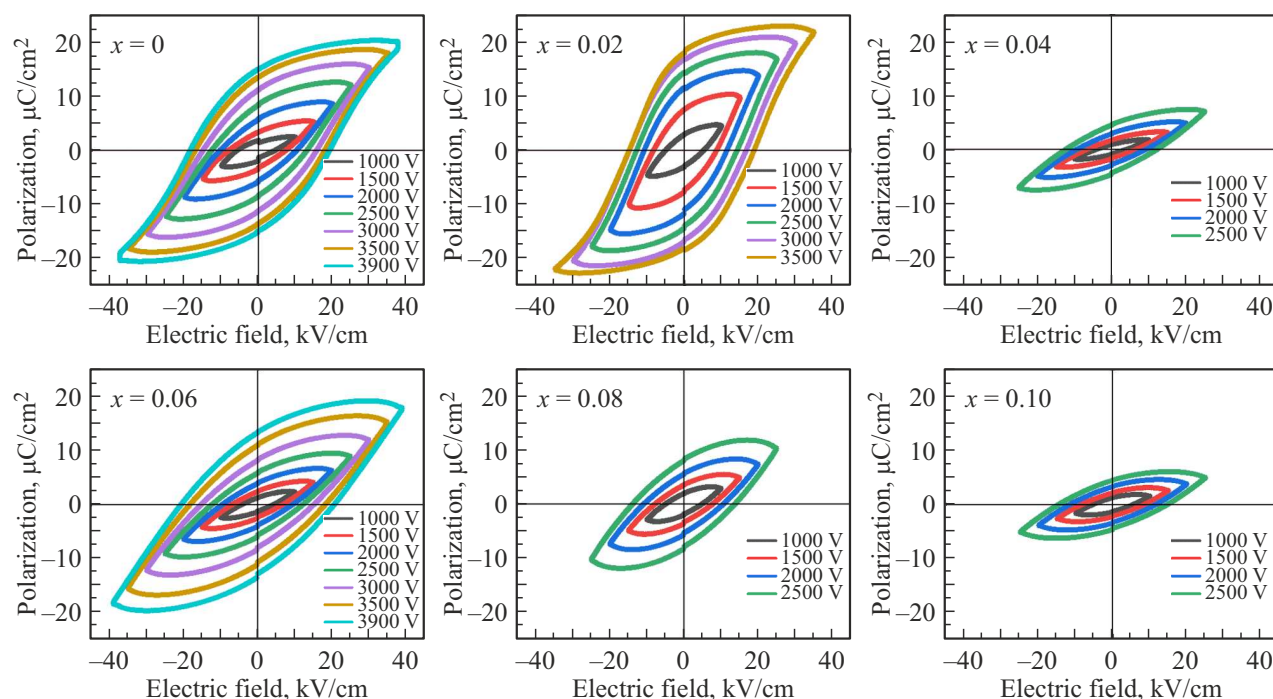


Рис. 6. Петли диэлектрического гистерезиса $P(E)$ ТР системы $(1-x)\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54}\text{NbO}_3 - x\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$, полученные при разных электрических полях при комнатной температуре и частоте 200 Hz.

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

В $\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54}\text{NbO}_3$ ($x = 0.00$) наблюдается широкая петля с $P_{\text{max}} = 12.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ и $P_r = 8.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, запасенная энергия W_{eff} при этом равна $0.04 \text{ J}/\text{cm}^3$, но наблюдаются большие потери энергии $W_{\text{loss}} = 0.45 \text{ J}/\text{cm}^3$ и маленький $\eta = 7.4\%$. При введении небольшого ко-

личества $\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x = 0.02$) петля становится еще более широкой, и P_{max} с P_r увеличиваются до 18 и $14.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 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 $(1-x)\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54}\text{NbO}_3 - x\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x = 0.00, 0.02, 0.06$) при напряжении 3.5 kV

x	$W_{\text{eff}}, \text{J/cm}^3$	$W_{\text{loss}}, \text{J/cm}^3$	$\eta, \%$
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 $\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ петли сначала заметно сужаются (при $x = 0.04$ $P_{\text{max}} = 7.5 \mu\text{C/cm}^2$ и $P_r = 4.5 \mu\text{C/cm}^2$), но потом, при дальнейшем увеличении концентрации $\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$, начинают уширяться (при $x = 0.06$ $P_{\text{max}} = 9.5 \mu\text{C/cm}^2$ и $P_r = 6 \mu\text{C/cm}^2$), пока при $x = 0.08$ не достигнут почти тех же значений P_{max} и P_r , что и в $\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54}\text{NbO}_3$ — 12 и $8 \mu\text{C/cm}^2$ 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 $6 \mu\text{C/cm}^2$ и $4.5 \mu\text{C/cm}^2$ соответственно.

4. Заключение

Методом двустадийного твердофазного синтеза и последующего спекания по обычной керамической технологии получены ТР системы $(1-x)\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.54}\text{NbO}_3 - x\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$, где $0.00 \leq x \leq 0.10$, $\Delta x = 0.02$. ТР при $x = 0.00$ имеют ромбическую симметрию с моноклинной перовскитной подъячейкой, при $x > 0.00$ симметрия изменяется на тетрагональную. Показано, что в интервале $0.00 < x \leq 0.10$ 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 $\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ во всех ТР наблюдается увеличение частотной дисперсии на зависимостях диэлектрической проницаемости от температуры. При $x = 0.02$ заметно сужение максимума ϵ'/ϵ_0 за счет увеличения однородности ТР. При увеличении $x \geq 0.04$ максимум ϵ'/ϵ_0 размывается по температуре, и значения в максимуме уменьшаются. При введении в систему 0.5 mass.% CuO и Bi_2O_3 максимумы на зависимостях ϵ'/ϵ_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 $4.3 \mu\text{C/cm}^2$) и остаточной поляризации

(примерно на $4.6 \mu\text{C/cm}^2$). 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. Sadvovskaya. 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