МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южный федеральный университет»

На правах рукописи

Cufut

Садыков Хизир Амирович

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И СВЯЗИ СОСТАВ – СТРУКТУРА – СВОЙСТВА В СЕГНЕТОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ НИОБАТОВ НАТРИЯ И ФЕРРИТА ВИСМУТА

01.04.07 - физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор Резниченко Л.А.

Ростов-на-Дону - 2014

оглавление

	Α ΟCHORE ΗΝΟΓΑΤΟΡ ΠΙΕΠΟυμιν Μεταππορ
	Х ОСНОВЕ НИОВАТОВ ЩЕЛО ШВІА МЕТАЛЛОВ Лиги. История технология перспертиры
	лики: история, теапология, перспективы. 1й огрор)
1.1. Бессвинцова	ия сегнетоэлектрическая керамика на основе ниооатов ще
	ув
1.2. Мультифер	роики
Выводы к главе	
IJIABA 2. OBBI	скты. Методы получения и исследования
ОБРАЗЦОВ	
2.1. Объекты ис	следования. Обоснование выбора
2.2. Методы пол	лучения образцов
2.3. Методы исс	следования образцов
D	•
Выводы к главе	2
Выводы к главе ГЛАВА 3. Б	92 ИНАРНАЯ СИСТЕМА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОІ
Выводы к главе ГЛАВА 3. Б NaNbO ₃ –CuNb ₂ O	92. ИНАРНАЯ СИСТЕМА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОІ 6
Выводы к главе ГЛАВА 3. Б NaNbO ₃ –CuNb ₂ O 3.1. Соединени	92. ИНАРНАЯ СИСТЕМА ТВЕРДЫХ РАСТВОРО 6 я типа ANb ₂ O ₆ и твердые растворы с их участием
Выводы к главе ГЛАВА 3. Б NaNbO ₃ –CuNb ₂ O 3.1. Соединени 3.2. Фазообр	 2 • ИНАРНАЯ СИСТЕМА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОІ • • • • • • • • • • • • • • • • • • •
Выводы к главе ГЛАВА 3. Б NaNbO ₃ –CuNb ₂ O 3.1. Соединени 3.2. Фазообр (1-х)NaNbO ₃ –х	92. ИНАРНАЯ СИСТЕМА ТВЕРДЫХ РАСТВОРО 6. ия типа ANb ₂ O ₆ и твердые растворы с их участием изование в бинарной системе твердых растворо /2CuNb ₂ O ₆
Выводы к главе ГЛАВА 3. Б NaNbO ₃ –CuNb ₂ O 3.1. Соединени 3.2. Фазообр (1-х)NaNbO ₃ –х 3.3. Зависимоо	92. ИНАРНАЯ СИСТЕМА ТВЕРДЫХ РАСТВОРО 6. 19 типа ANb ₂ O ₆ и твердые растворы с их участием 9 чазование в бинарной системе твердых растворо 7/2CuNb ₂ O ₆ 27 и структуры твердых растворов от термодинамической
Выводы к главе ГЛАВА 3. Б NaNbO ₃ –CuNb ₂ O 3.1. Соединени 3.2. Фазообр (1-х)NaNbO ₃ –х 3.3. Зависимос предыстории (1	22
Выводы к главе ГЛАВА 3. Б NaNbO ₃ -CuNb ₂ O 3.1. Соединени 3.2. Фазообр (1-х)NaNbO ₃ -х 3.3. Зависимос предыстории (1 3.4. Микростру	22. ИНАРНАЯ СИСТЕМА ТВЕРДЫХ РАСТВОРО 6 ия типа ANb ₂ O ₆ и твердые растворы с их участием изование в бинарной системе твердых растворо и/2CuNb ₂ O ₆ гли структуры твердых растворов от термодинамической квалификации Nb ₂ O ₅)
Выводы к главе ГЛАВА 3. Б NaNbO ₃ -CuNb ₂ O 3.1. Соединени 3.2. Фазообр (1-х)NaNbO ₃ -х 3.3. Зависимос предыстории (и 3.4. Микростру 3.5. Диэлектри	2
Выводы к главе ГЛАВА 3. Б NaNbO₃-CuNb₂O 3.1. Соединени 3.2. Фазообр (1-х)NaNbO ₃ -х 3.3. Зависимос предыстории (и 3.4. Микростру 3.5. Диэлектри 3.6. Пьезоэлект	22
Выводы к главе ГЛАВА 3. Б NaNbO ₃ -CuNb ₂ O 3.1. Соединени 3.2. Фазообр (1-х)NaNbO ₃ -х 3.3. Зависимос предыстории (1 3.4. Микростру 3.5. Диэлектри 3.6. Пьезоэлект Выводы к главе	2
Выводы к главе ГЛАВА 3. Б NaNbO ₃ -CuNb ₂ O 3.1. Соединени 3.2. Фазообр (1-х)NaNbO ₃ -х 3.3. Зависимос предыстории (1 3.4. Микростру 3.5. Диэлектри 3.6. Пьезоэлект Выводы к главе ГЛАВА 4. Э	2 ИНАРНАЯ СИСТЕМА ТВЕРДЫХ РАСТВОРО 6 ия типа ANb ₂ O ₆ и твердые растворы с их участием изование в бинарной системе твердых растворо /2CuNb ₂ O ₆ сти структуры твердых растворов от термодинамической квалификации Nb ₂ O ₅) иктура керамик ческая спектроскопия твердых растворов системы грические характеристики твердых растворов системы 3
Выводы к главе ГЛАВА 3. Б NaNbO ₃ -CuNb ₂ O 3.1. Соединени 3.2. Фазообр (1-х)NaNbO ₃ -х 3.3. Зависимос предыстории (1 3.4. Микростру 3.5. Диэлектри 3.6. Пьезоэлект Выводы к главе ГЛАВА 4. Э ЩЕЛОЧНЫХ М	2. ИНАРНАЯ СИСТЕМА ТВЕРДЫХ РАСТВОРО 6. ия типа ANb ₂ O ₆ и твердые растворы с их участием азование в бинарной системе твердых растворо 7/2CuNb ₂ O ₆ сти структуры твердых растворов от термодинамической квалификации Nb ₂ O ₅). лктура керамик. ческая спектроскопия твердых растворов системы грические характеристики твердых растворов системы 3. ФФЕКТРЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НИОБАТОВ ЕТАЛЛОВ.
Выводы к главе ГЛАВА 3. Б NaNbO ₃ -CuNb ₂ O 3.1. Соединени 3.2. Фазообр (1-х)NaNbO ₃ -х 3.3. Зависимос предыстории (п 3.4. Микростру 3.5. Диэлектри 3.6. Пьезоэлект Выводы к главе ГЛАВА 4. Э ЩЕЛОЧНЫХ М 4.1. Модифи	 2
Выводы к главе ГЛАВА 3. Б NaNbO ₃ -CuNb ₂ O 3.1. Соединени 3.2. Фазообр (1-х)NaNbO ₃ -х 3.3. Зависимос	2

4.2. Особенности кристаллической структуры модифицированных керамик	88
4.3. Зеренное строение Li-содержащих ниобатных материалов	95
4.4. Электрофизические характеристики твердых растворов при комнатной	
температуре	100
4.5. Диэлектрическая спектроскопия модифицированных твердых раство-	
ров на основе системы NaNbO ₃ -LiNbO ₃ системы	113
4.6. Особенности термочастотного «поведения»	116
4.7. Влияние оксида меди на диэлектрическое «поведение» керамик на основе	
ниобатов натрия-лития в сильных смещающих электрических полях	120
Выводы к главе 4	124
ГЛАВА 5. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА (BiFeO ₃)	126
5.1.1. Возможности повышения термической устойчивости мультиферрои-	
ка BiFeO ₃ путём варьирования катионного состава	126
5.1.2. Модифицирование феррита висмута оксидными соединениями	
3d-металлов	128
5.1.3. Модифицирование феррита висмута оксидами высокозарядных эле-	
ментов и стеклообразующими добавками	132
5.2. Особенности микроструктуры и диэлектрических свойств модифици-	
рованного BiFeO ₃	135
5.3. Диэлектрические спектры модифицированного BiFeO ₃	138
Выводы к главе 5	143
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	145
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	148
ПРИЛОЖЕНИЕ А. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ	
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НИОБАТОВ	
ШЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ	176

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Наиболее практически востребованным направлением в физике конденсированного состояния является физика функциональных материалов. При этом в настоящее время наибольшее внимание исследователей и разработчиков радиоэлектронной аппаратуры привлекают материалы, не содержащие токсичные элементы, что продиктовано введением новой законодательной базы (DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electronic equipment // Official Journal of the European Union. – 2003. – № 37. – Р. 19-23), запрещающей традиционное применение свинца в пьезотехнических отраслях. Именно поэтому возобновился и усилился интерес к композициям на основе ниобатов щелочных металлов (НЩМ), феррита висмута (BiFeO₃) – перспективным базовым средам для создания устройстав микро-, наноэлектроники, спинтроники. Однако неучет особенностей их физико-химического состояния и его зависимости от условий фазообразования объектов привел во многих случаях к недостоверности и невоспроизводимости получаемых экспериментальных результатов, а также невозможности их использования на практике. В связи с этим представляется актуальным установление закономерностей фазообразования и формирования корреляционных связей между кристаллографическими характеристиками структуры, зеренным строением и макрооткликами твердых растворов (ТР) на основе НЩМ, BiFeO₃, что и стало целью настоящей работы.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Осуществить анализ библиографических сведений о НЩМ (с акцентом на ТР ниобатов натрия – лития), композициях на основе феррита висмута.

2. Изучить влияние условий фазообразования на процессы формирования кристаллической структуры, микроструктуры, диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих свойств выбранных объектов и на этой основе оптимизировать технологические регламенты их получения с надежными, воспроизводимыми характеристиками.

3. Определить пути направленного изменения физических свойств рассматриваемых ТР вариацией их условий фазообразования, являющихся как деталями технологий, так и проводимых экспериментов.

4. Установить возможности применения к исследуемым веществам некоторых общих представлений о взаимной связи состав – структура – свойства и природе аномальных явлений в областях концентрационных и полиморфных превращений и выявить специфику макрооткликов в исследуемых системах, связанную с особенностями их физикохимического состояния.

5. Выбрать на основе полученных экспериментальных данных перспективные основы функциональных материалов, пригодных для использования в электронике, осуществить комплекс мер по охране созданной интеллектуальной собственности.

Объекты исследования:

– ТР бинарной системы ниобатов натрия-меди (1-x)NaNbO₃–x/2CuNb₂O₆, 0 ≤ x ≤ 0.1625, исследовательский концентрационный шаг $\Delta x = 0.0125$;

– ТР на основе бинарной системы (Na,Li)NbO₃, модифицированные (1÷3) масс.% MnO₂, CuO, (MnO₂+CuO), $\Delta x=1$ масс %; (0.5÷3) масс.% NiO и (Bi₂O₃+Fe₂O₃), $\Delta x=0.5$ масс %; – феррит висмута BiFeO₃, модифицированный 0.5 масс. % Cr₂O₃, MnO₂, CoO, NiO, CuO, ZnO.

Твердотельные состояния объектов: дисперсно-кристаллические вещества (шихты, синтезированные порошки, измельченные поликристаллы), керамики.

Научная новизна. В ходе выполнения работы впервые:

– установлены закономерности фазообразования в бинарной системе (1-х) NaNbO₃– $x/2CuNb_2O_6$ ($0 \le x \le 0.1625$, $\Delta x=0.0125$) в процессе приготовления поликристаллических образцов; выявлены особенности их рекристаллизационного спекания, формирования микроструктуры; показана зависимость свойств от квалификации Nb₂O₅; построена фазовая диаграмма системы, содержащая сложную морфотропную область; обнаружены эффекты низкочастотной дисперсии диэлектрической проницаемости, связанные с влиянием электропроводности;

– выявлены корреляционные связи составов – структуры – свойства, разработана и экспериментально реализована схема модифицирования TP, включающих (Na, Li)NbO₃, монооксидами Mn, Cu, Ni и сложными добавками MnO₂ + CuO, Bi₂O₃ + Fe₂O₃; рентгенографически установлены последовательности возникающих фазовых состояний, качественно-количественный состав которых зависит от характеристик вводимых модификаторов; комплексом методов установлена локализация ионов-модификаторов в структуре базовых TP; – показаны пути повышения термической устойчивости $BiFeO_3$ путем легирования *d*-элементами (Mn, Co, Ni), а также оксидами высокоразрядных ионов (Nb, Ti); установлено влияние специфики вводимых ионов на характер связности и морфологию зерен керамик на основе феррита висмута; выявлены механизмы увеличения сегнетожесткости $BiFeO_3$ при модифицировании высокозарядными и низкозарядными ионами; определена роль дефектной подсистемы в формировании диэлектрических свойств модифицированного $BiFeO_3$ в окрестности 100 °C.

Практическая значимость основных результатов

При выполнении исследований автором (совместно с сотрудниками отдела активных материалов НИИ физики ЮФУ) разработаны и созданы:

– пьезоэлектрический керамический материал, характеризующийся средним значением относительной диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{33}^{T}/\epsilon_{0} \sim 121$), достаточно высокими пьезомодулем ($d_{33} \sim 45$ пКл/Н), пьезочувствительностью ($g_{33} \sim 42$ мВ·м/Н), коэффициентом электромеханической связи ($K_{p} \sim 0.19$), высокой механической добротностью ($Q_{m} \sim 516$), и скоростью звука ($V_{1}^{E} \sim 5.8$ Км/с), который может быть использован в среднечастотных радиоэлектронных устройствах, работающих в режиме приема (Патент на изобретение № 2498959 от 20.11.2013. по заявке № 2011145119/03(067608.) от 09.11.2011 (приоритет). МПК С04В 35/495 (2006.01). Опубликован 20.11.2013. Бюл. № 32.;

 методики, аттестованные Государственной службой стандартных справочных данных (ГСССД) Рос. н-т. центра информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия (ФГУП «Стандартинформ», г. Москва); в том числе,

• экспериментального определения реверсивной нелинейности относительной диэлектрической проницаемости различных многофункциональных материалов в широком интервале температур (300 ÷ 450) К, частот переменного электрического поля (10² ÷ 10⁵) Гц и напряженностей постоянного смещающего электрического поля (0 ÷ 30) кВ/см // Аттестат № 199 от 16.05.2012 г. № ГСССД МЭ 199 – 2012 ФГУП «Стандартинформ»;

 экспериментального определения магнитодиэлектрического эффекта различных многофункциональных мультиферроидных материалов в широком интервале температур (300 ÷ 750) К и частот (1 ÷ 2·10⁶) Гц // Аттестат № 200 от 16.05.2012. № ГСССД МЭ 200 – 2012 ФГУП «Стандартинформ».

Соответствие диссертации Паспорту научной специальности

Отраженные в диссертации научные положения соответствуют области исследования специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния, определяющей, в том числе, разработку теоретических и экспериментальных исследований природы неорганических веществ в твердом состоянии и изменение их физических свойств при различных внешних воздействиях. Полученные научные результаты соответствуют пунктам 1, 2 и 6 Паспорта специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Положения, выносимые на защиту

1. В формировании фазовых состояний, диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих свойств TP системы (1-х) NaNbO₃ – x/2CuNb₂O₆ (0 ≤ x ≤ 0.1625, $\Delta x = 0.0125$) критическую роль играет термодинамическая предыстория, с которой связано образование сложных пространственно-неоднородных сред.

2. Рост механической добротности и пьезочувствительности на фоне снижения диэлектрических проницаемостей, потерь и электропроводности в модифицированных оксидами Cu, Ni, Mn керамиках на основе ниобатов натрия-лития обусловлен образованием анионнодефицитных и анионноизбыточных ТР повышенной сегнетожесткости.

3. Аномалии диэлектрических спектров керамик на основе BiFeO₃ вблизи 100 °C являются следствием изменений его реальной структуры при модифицировании Co, Ni, Zn; в случае с Ti, его практически полное вхождение в базовую решетку обеспечивает снижение дефектности и повышение диэлектрической стабильности объектов.

Степень достоверности результатов

Надежность и достоверность полученных в работе результатов обусловлены одновременным использованием комплекса взаимодополняющих экспериментальных методов и теоретических расчетов; согласием результатов, полученных различными методами; применением апробированных методик экспериментальных исследований, аттестованных ГСССД, и метрологически аттестованной прецизионной технологической и измерительной аппаратуры, в том числе, выпуска 2004-2012 гг.; проведением измерений большого числа образцов каждого состава, показавших хорошую воспроизводимость свойств.

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертации представлены на симпозиумах, конференциях, совещаниях и семинарах различного уровня: IV Международный конгресс (V Междуна-

родная научно-техническая конференция) «Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов» («ELPIT – 2011, 2013»), г. Тольятти - г. Самара, 2011, 2013; II Международный молодежный симпозиум «Физика бессвинцовых пьезоактивных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFPM – 2013»), г. Ростов-на-Дону – г. Туапсе, 2013.

Работа выполнена в отделе интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики ЮФУ по:

- бюджетным темам НИИ физики и аналитической ведомственной целевой программе, в том числе, № 2.01.09 (2009) «Исследование магнитоэлектрических фазовых состояний сложных оксидов в различных твердотельных состояниях ...», № 2.2.09 (2010) «Создание, исследование структуры и физических свойств бессвинцовых электрически активных материалов...», №2.2.11 (2011) «Фазообразование и сегнето-, пьезодиэлектрические свойства многокомпонентных систем ...», № 2.5930.2011 (2011) «Фазообразование и сегнето-, пьезодиэлектрические свойства многокомпонентных систем …», № 2.9.11 (2011) «Выявление закономерностей формирования нано-, микро- макроскопических (в т.ч. гигантских) свойств в гетерогенных средах …», № 2.5940 (2012) «Синтез и исследование термически устойчивых ниобиевых и феррит-манганитных структур в перовскитовых- и шпинелеподобных состояниях...», АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)» №2.1.1./6931 (2009-2010) «Неупорядоченные гетерогенные среды: новые фазы, гигантские пьезо-, пиро- и диэлектрические отклики»; тема № 213.01-11/2014-21 (2014) «Структура, фазообразование и макроотклики в функциональных нецентросимметричных материалах на основе многокомпонентных нетоксичных сред с высокой степенью поглощения электромагнитных волн СВЧ диапазона...», тема № 213.01-2014/012-ВГ (2014) «Неупорядоченные системы с ионами 3d-металлов: фазовые состояния твердых растворов, структура кластерных, доменных комплексов и наноразмерных областей...»;

– гос. контрактам по Федеральным целевым программам, в том числе, «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» ГК 16.513.11.3032, «Разработка методов создания керамических и композиционных метаматериалов на основе многокомпонентных сред с периодической структурой акустических неоднородностей,... » и «...2014-2020 годы» ГК 14.575.21.0007 «Разработка экологически безопасных методов создания интеллекту-

альных материалов, не содержащих свинец, на основе наноструктурированных сред с высоким уровнем диссипативных характеристик,... », а также «Научные и научнопедагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы ГК 16.740.11.0142 «Комбинационный параметрический и модулярный дизайн полифункциональных сред и экологически безопасных технологий создания...», ГК 16.740.11.0587 «Пространственно-неоднородные среды с сосуществующими пьезо(сегнето)магнитными состояниями: упорядоченные фазы, критические и субкритические явления, экологически чистые материалы ...»);

 – грантам, в том числе Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) № 11-02-00484-а «Модулированные, магнитоэлектрические и сегнетомагнитные состояния в высокотемпературных мультиферроиках»;

– гос. заданию в рамках проектной части на 2014-2016 годы Задание №3.1246.2014/К «Сложнооксидные пространственно-неоднородные структуры с наномасштабными дисторсиями: от плазменной «пыли» – к интеллектуальным материалам»;

– внутренним грантам ЮФУ по программе развития ЮФУ (Темы: № К-08-Т-11,
 № 2-К-11-1, N213.01-24/2013-21).

Публикации

Основные результаты диссертации отражены в 9-ти статьях, из которых 6 опубликованы в центральных отечественных журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК РФ, и одном патенте РФ.

Личный вклад автора в разработку проблемы

Автором **лично** определены задачи, решаемые в работе; собраны и обобщены в виде аналитического обзора библиографические сведения по теме диссертации; выбраны оптимальные технологические регламенты, разработаны и созданы методики; проведены измерения диэлектрических, пьезоэлектрических, упругих, магнитодиэлектрических и других свойств всех объектов в широком интервале внешних воздействий, произведена обработка экспериментальных данных; произведено компьютерное оформление всего графического и текстового материала диссертации.

Совместно с научным руководителем работы д.ф.-м.н., проф. Резниченко Л.А. осуществлен выбор направлений исследований, сформулированы тема и цель работы, проведено обсуждение и обобщение полученных в диссертации данных, осуществлена

интерпретация некоторых полученных экспериментальных результатов, а также сформулированы выводы по работе и основные научные положения, выносимые на защиту.

Совместно с сотрудниками НИИ физики, физического факультета ЮФУ и других научных центров осуществлены следующие работы: изготовлен основной массив керамических образцов исследуемых материалов (к. х. н. Разумовская О.Н., к. ф.-м. н. Вербенко И.А., вед. технологи Тельнова Л.С., Сорокун Т.Н., Попов Ю.М.); проведены рентгеноструктурные исследования (ст. науч. сотр. Шилкина Л.А.); выполнены исследования микроструктуры (к. ф.-м. н. Шевцова С.И., сотрудники Регионального филиала Центрального экспертного криминалистического таможенного управления – к. ф.-м. н. Константинов Г.М, к. ф.-м. н. Симоненко С.А.); элементного состава керамик (к.ф.-м.н. Шевцова С.И., валентного состояния различных ионов (д. ф.- м. н., проф. Козаков А.Т., к. ф.-м. н. Никольский А.В, к. ф.-м. н. Гуглев К.А.); диэлектрических параметров (д. ф.м. н. Панченко Е.М., к. ф.-м. н. Павелко А.А.), пьезоэлектрических и поляризационных характеристик (ст. науч. сотр. Дудкина С.И., к. ф.-м. н. Андрюшин К.П.) составов объектов.

Объем и структура работы. Основное содержание работы отражено во введении, 5 главах, заключении и приложении, изложенных на 181 странице. В диссертации 87 рисунков, 47 таблиц, список цитируемой литературы, состоящий из 324 наименования.

ГЛАВА 1. БЕССВИНЦОВАЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ НИОБАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, МУЛЬТИФЕРРОИКИ: ИСТОРИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ, ПЕРСПЕКТИВЫ

1.1. Бессвинцовая сегнетоэлектрическая керамика на основе ниобатов щелочных металлов

Вот уже более полувека пьезоэлектрики находятся под пристальным вниманием исследователей. Первоначально, с открытием сегнетоэлектричества в поликристаллических керамиках они, благодаря высокой диэлектрической проницаемости, использовались в качестве материалов для конденсаторов. Однако, с расширением ассортимента пьезоэлектрических керамик, в частности, открытием системы ЦТС, рос и спектр их применений (сонары, трансдукторы, устройства микропозиционирования, актюаторы и многие другие [1]). Сейчас практически ни один достаточно сложный продукт современной техники - от самолёта до сотового телефона - не может обойтись без электронных устройств, состоящих из пьезоэлектрической керамики. Тем не менее, мир не стоит на месте, и смена вектора технологического развития способствует возникновению новых требований к применяемым технологиям и материалам. Сегодня среди наиболее жёстких требований особую роль приобретают требования экологической безопасности.

Так, за последнее время возросли усилия международных организаций, направленные на вытеснение токсичных веществ из областей народного хозяйства. В частности, Евросоюзом в 2003 году приняты директивы «Об отходах электрического и электронного оборудования» (WEEE) и «Об ограничении использования ряда опасных веществ в электрическом и электронном оборудовании» (RoHS) [2]. В то время как WEEE регулирует утилизацию, повторное использование и переработку указанного оборудования, RoHS определяет необходимые условия, обеспечивающие безопасность окружающей среды и здоровья человека при эксплуатации электронных компонентов, содержащих токсичные вещества. Ртуть, кадмий, шестивалентный хром, ряд органических соединений и, особенно, свинец определены как основные носители угрозы экологической безопасности при переработке, утилизации и просто неправильном использовании электронного оборудования. Таким образом, в странах ЕС с июня 2006 года в открытую продажу не может поступать любая продукция, содержащая более 0.1 масс. % перечисленных веществ, за исключением кадмия, предельно допустимая концентрация которого ещё ниже – 0.01 масс. %.

В настоящее время исключение сделано для пьезоэлектриков. Это связано с отсутствием бессвинцовых керамик, способных заменить свинецсодержащие на важнейших направлениях их применения. Несмотря на то, что в продлении действия исключения пьезоэлектриков из объектов, подпадающих под юрисдикцию RoHS, заинтересованы практически все производители сложной электронной техники, этот вопрос ежегодно пересматривается комиссией Евросоюза с целью анализа возможности перехода на использование бессвинцовых пьезоэлементов. Внедрения же свинецсодержащих материалов могут иметь место только, если научно доказано и подтверждено технически, что замена или устранение свинецсодержащих компонентов невозможны. Но уже сейчас исключается использование свинца практически во всех новинках бытовой электроники. Таким образом, очевидно, что доминирующей на европейском рынке в будущем станет продукция, основанная на использовании альтернативных свинецсодержащих материалов.

Несмотря на значительные усилия в деле разработки таких материалов, предпринятые за последние 10 лет, окончательно эта проблема остаётся нерешённой.

Настоящий обзор посвящён одному из главных направлений поиска высокоэффективных бессвинцовых материалов, объектами которого выступают твёрдые растворы на основе ниобатов натрия-калия.

Ниобаты натрия-калия

Ниобаты натрия-калия (KNN) – одна из наиболее изученных бессвинцовых сегнетоэлектрических (СЭ) систем, уступающая по известности, пожалуй, лишь системе титанатов натрия-висмута – титаната бария.

Ниобаты натрия-калия – единственная бессвинцовая система со структурой перовскита, обладающая высокой температурой Кюри, большей, чем в ЦТС, и сопоставимыми с ней по величине пьезоэлектрическими свойствами. Высокая химическая инертность и совместимость с тканями организма человека делают ТР КNN перспективными для медицинских применений. Их высокие коэффициенты электромеханической связи и низкая диэлектрическая проницаемость открывают возможность применения в ультразвуковой технике. Начиная с 2005 года, после работ [3-5] число публикаций, посвящённых KNN, фактически превысило количество работ по всем остальным бессвинцовым пьезоактивным соединениям.

Однако широкому промышленному применению до сих пор препятствует не-

сколько недостатков. KNN образуются из летучих соединений щелочных металлов (ЩМ), что приводит к возникновению ряда трудностей технологического характера при синтезе и спекании керамик [6].



Рисунок 1.1 – Фазовая диаграмма KNN. Области, обозначенные Q, K и L, – моноклинные (или, как часто указывается в литературе, орторомбические) СЭ фазы, M, G – орторомбические СЭ фазы, F, H, J – тетрагональные СЭ фазы. Область P – орторомбическая АСЭ [9]

Кроме того, наиболее эффективные керамики на основе KNN получены в области полиморфного перехода между тетрагональной и орторомбической фазами, что приводит к возникновению эффекта фазопереходной усталости даже при незначительном нагревании керамик и существенно ограничивает спектр возможных практических применений [7, 8].

Ниобаты натрия-калия является системой ТР, образованной, с одной стороны, орторомбическим ниобатом калия, претерпевающим ту же последовательность фазовых переходов, что и титанат бария, но при более высоких температурах, а, с другой стороны, антисегнетоэлектрическим ниобатом натрия с многочисленными фазовыми переходами различной природы [9]. Фазовая диаграмма KNN представляет собой сложную систему с несколькими термически индуцированными фазовыми переходами и морфотропными фазовыми границами (рисунок 1.1).

При комнатной температуре морфотропные области соответствуют 17.5, 32.5 и 47.5 % ниобата натрия. Примечательным является то, что в широких пределах температуры переходов между СЭ фазами и сегнетоэлектрики–пьезоэлектрики (СЭ-ПЭ) не зависят от соотношения компонентов. В то же время, даже небольшая добавка ниобата калия к ниобату натрия может вызвать переход из АСЭ в СЭ состояние.

Синтез ниобатов натрия-калия

Как уже отмечалось, основная трудность в получении НЩМ заключается в достижении высокой плотности керамик. Гидролиз соединений ЩМ в процессе синтеза ТР приводит к образованию легкоплавких, легколетучих, очень агрессивных сред, в частности, гидроксидов ЩМ с температурами плавления, "лежащими" существенно ниже температур спекания керамик ($T_{nn.}$ (KOH) = 400 °C, $T_{nn.}$ (NaOH) = 320 °C) и образующими при спекании жидкую фазу ($\mathcal{K}\Phi$). Вредные последствия этого – пористость керамик из-за летучести плавней, низкая плотность, взаимодействие с керамическими подложками (алундовыми, цирконатными и другими), неоднородность (расслоение) керамик по высоте образца, высокая проводимость, нарушения стехиометрии – обусловливают низкую экспериментальную плотность объектов и невоспроизводимость свойств. Кроме того, разрушительными последствиями повышенной летучести соединений является быстрая деградация технологической оснастки – подложек, тиглей, лодочек [6, 10-14].

Для решения проблемы летучести обычно используют введение избыточного количества оксидов ЩМ [15], а также обжиг и спекание порошков в контролируемой атмосфере [16] в закрытых тиглях, когда потеря массы становится пренебрежительно малой [14], с применением подсыпок [6].

Традиционным сырьём для синтеза НЩМ являются карбонаты ЩМ. Они дёшевы, доступны, отличаются более высокой степенью чистоты, чем соответствующие оксиды, а при прокаливании полностью разлагаются на соответствующие оксиды и газообразный диоксид углерода. Тем не менее, одним из основных недостатков этих соединений является их гидроскопичная природа [17], что определяет сложности при их хранении и затрудняет определение точных соотношений в ходе смешивания сырьевых компонентов [18].

За последние годы в ряде работ описано достижение лучших результатов с использованием в качестве исходных соединений нитратов [19] или гидрокарбонатов [6], отличающихся более высокой стойкостью к процессам гидролиза, что способствует сохранению стехиометрии заданного состава.

Перемешивание исходных смесей для синтеза KNN обычно осуществляют в этаноле или в ацетоне. Этанол является наиболее часто используемым, так как он сочетает в себе разумную цену и низкую растворимость ионных (полярных) материалов, таких как оксиды, карбонаты, нитраты. Высшие спирты могут также использоваться с целью увеличения вязкости среды, а, следовательно, снижения износа контейнеров и помольных шаров, что также приведёт к снижению загрязнения продукта примесями.

Ниобаты натрия-калия очень чувствительны к отклонениям от стехиометрии, и даже небольшие нарушения заданного состава могут приводить к образованию примесных фаз. Они гигроскопичны, что может приводить к разрушению образцов при обжиге в результате интенсивного испарения абсорбированной влаги [17].

Некоторого снижения количества примесей в уже синтезированных продуктах

можно добиться методами «мокрой» химии. Так, ещё в работе [20] описано успешное применение промывки 2%-ным раствором карбоната калия после обжига, приводившей к растворению неперовскитных примесных фаз.

Ряд работ последних лет посвящено использованию для синтеза KNN метода механоактивации. Однако при этом могут формироваться агрессивные щелочные среды, взаимодействующие с элементами оснастки и, как следствие, загрязняющие продукты синтеза [21]. Так, в [22] сообщается о синтезе ниобата натрия с помощью механоактивации в планетарной шаровой мельнице Retch PM 400 при использовании стабилизированных иттрием шаров из оксида циркония при соотношении масс порошка и измельчителей 25/1. После 5 часов перемешивания появились признаки протекания реакции между исходными компонентами. После помола в течение 20 часов реакция была завершена, но на рентгенограммах появились рефлексы, свидетельствующие о загрязнении продукта материалом шаров и контейнера. Формирование ниобата калия и TP KNN при использовании той же методики вообще оказалось невозможным.

По сообщениям ряда авторов, истирающий помол более эффективен для повышения плотности KNN, чем помол в планетарной мельнице. При помощи истирающего помола удаётся достичь плотности 98.5 % от теоретической, в то же время при использовании планетарной мельницы удаётся достичь плотности не более чем 94% от теоретической [23].

Огромное значение для технологии ниобатных керамик также имеет физикохимическое состояние оксида ниобия [24].

Спекание ниобатов натрия-калия

Благодаря простоте и готовности промышленности к её массовому использованию, обычная керамическая технология (ОКТ) является наиболее распространённым методом изготовления керамик системы KNN [25]. Особенно это заметно, когда дело доходит до изготовления элементов, специализированных под конкретные устройства (например, многослойные актюаторы). В этом случае ОКТ вообще не имеет альтернатив, так как применение горячего прессования [11, 12, 18, 26] или спекания в искровом плазменном разряде [27, 28] неизбежно приведут к повреждению электродов, расположенных между слоёв сегнетоэлектриков в этих изделиях.

Твердые растворы KNN имеют температуру плавления (T_{пл.}) около 1120^оС, что ограничивает максимальную температуру спекания керамик. В области предплавления наблюдаются аномальный рост зёрен и неоднородное плавление за счёт появления областей, обогащённых калием, которые плавятся ещё при меньшей температуре [16]. Установлено, что скорость нагрева при спекании оказывает большое влияние на плотность и электрофизические (коэффициент электромеханической связи планарной моды

колебаний K_p) характеристики керамик (рисунок 1.2). В этих условиях, оптимальные свойства, в частности, максимальная плотность условно чистой керамики KNN (97,6%) достигается при скорости нагрева 5 градусов в минуту. Однако, такие технологические параметры, как скорость нагрева, зависят от размера частиц и состояния исходных реагентов и поэтому индивидуальны в каждом конкретном случае. Обычно максимально достижимая для KNN плотность составляет от 94% до 96% от теоретической [23].



Рисунок 1.2 – Плотности и Кр керамики KNN как функции от скорости нагрева и T_{СИНТ} [16]

Горячее прессование (спекание под давлением) (ГП) обычно используется для дополнительного уплотнения керамик KNN в тех случаях, когда плотность составляет менее 96% от теоретической. В работах [11] и [12] сообщается о том, что путём горячего изостатического прессования KNN удалось достичь плотности выше 99% от теоретической. Было показано также, что ГП керамика обладает более тонкой микроструктурой по сравнению со спечённой по ОКТ. При этом существенно улучшаются электрофизические характеристики [26, 28].

Спекание в холодном искровом плазменном разряде является весьма эффективным методом повышения спекаемости материалов, то есть лучшего уплотнения керамики при минимальном росте зёрен. Было показано, что это утверждение справедливо и для керамик на основе KNN. По результатам, описанным в [27], спечённые при помощи этого метода образцы обладали плотностью 99% от теоретической и размерами зёрен между 200 нм и 500 нм. Более того, полученные пьезомодули (148 пКл/Н) оказались сопоставимы с достигнутыми в ГП керамиках. Тем не менее, существенным недостатком является то, что обжиг при 900 °C в течение нескольких часов требует снижения сквозной проводимости до приемлемого уровня для обеспечения полной поляризации образца.

Жидкофазным спеканием можно получить монокристаллы [29], если использовать в качестве ЖФ ниобаты калия-меди. В качестве источника ЖФ также может выступать оксид кадмия, но этот способ противоречит уже вступившими в силу положениями RoHS и аналогичным правилам, принятым за пределами Европейского союза [23].

<u>Метод модифицирования. Влияние модификаторов на свойства ниобатов натрия-</u> калия

Одним из наиболее эффективных методов изменения физических свойств сегнетоэлектриков является метод введения небольших (не более 10 ат.%) добавок монооксидов различных элементов (модифицирование) [30]. Большие возможности этого метода обусловлены существованием значительного количества монооксидов металлов и их комбинаций, способных растворяться в сложных оксидах, в частности, в СЭ оксидах со структурой типа перовскита (ОСП), в широких пределах концентраций, а также оксидов элементов, образующих при введении в исходные объекты "плавни" (B_2O_3 , SiO₂, V_2O_5), и, наконец, добавок комбинированного действия, оказывающих влияние на свойства исходных систем за счет ЖФ и катион-обменного взаимодействия с основой (модифицирующие стекла). Несомненным достоинством метода является возможность: сохранив комплекс специфических свойств модифицируемых объектов, незначительным варьированием их состава избирательно изменять значения некоторых параметров в нужном направлении.

В случае существенного изменения (улучшения) керамических и технологических характеристик модифицируемых материалов, а также таких изменений диэлектрических и пьезоэлектрических параметров, которые могут рассматриваться как "доводка" их до целевых значений, модифицирование представляется методом оптимизации параметров. Изменения же указанных характеристик в такой степени, которая приводит к формированию новой совокупности свойств, позволяет считать модифицирование методом создания качественно новых материалов с регулируемыми параметрами.

С теоретической точки зрения установление общих закономерностей изменения физических свойств при модифицировании ОСП дает информацию о взаимосвязях состав-структура-свойства, что позволяет рассматривать его как метод исследования СЭ состояния. Таким образом, результаты модифицирования имеют широкий диапазон применений – от фундаментальных исследований до процессов технологии на атомномолекулярном уровне. В связи с этим становится понятной актуальность проблемы модифицирования СЭ ОСП.

Как свидетельствуют библиографические данные, наиболее полно изучено модифицирование ТР на основе системы ЦТС. При этом возможности модифицирования самой системы в настоящее время практически исчерпаны. Достаточно глубоко обследованы и многокомпонентные свинецсодержащие ТР. Анализ и обобщение огромного экспериментального материала (только для ЦТС-системы известно более 300 вариантов сочетаний модифицирующих оксидов) позволили классифицировать все известные модификаторы указанных систем и на этой основе установить общие закономерности изменения их физических свойств [31]. Эта информация была успешно использована при прогнозировании свойств сегнетопьезоэлектрических керамических материалов (СПКМ) и поиске оптимальных путей их создания [32].

Возможности модифицирования ТР на основе НЩМ наиболее детально изучены в работах [33-36]. В ряде работ описано влияние различных модификаторов, включающих ионы Pb²⁺ [37-40], Cd²⁺ [38-40], Mg²⁺ [41-44], Ca²⁺ [41-44], Sr²⁺ [41-44], Ba²⁺ [41-43], Bi³⁺ [37], La³⁺ [37], Ti⁴⁺ [38-40], Ge⁴⁺ [38-40] на свойства бинарной системы (Na_{1-x}K_x)NbO₃. Воздействие некоторых из них (Mg²⁺, Sr²⁺, La³⁺, Sb³⁺) и модифицирующих стёкол на керамические и электрофизические свойства ТР бинарной системы (Na_{1-x}Li_x)NbO₃ рассмотрено в работах [33, 45, 46].

Модификаторы KNN можно разделить на две группы. К первой группе относятся модификаторы, влияющие на поведение материала при спекании и не меняющие фазовую диаграмму системы. Их используют для улучшения конкретных свойств, таких как пьезомодули и коэффициенты связи. Ко второй группе относятся модификаторы, введение которых приводит к смещению температуры перехода между тетрагональной и орторомбической фазами (200°C в чистом KNN [9, 47]) ближе или дальше от комнатной. В [48] по результатам воздействия различных примесей на KNN делается вывод о том, что изменение условий обработки имеет сопоставимое с введением модификаторов влияние на пьезоэлектрические и механические свойства KNN. Этот вывод подтверждается в [13, 49].

Модифицирование литием

Модифицирование Li KNN, как правило, направлено на смещение с орторомбического в тетрагональную (О-Т) фазового перехода. Так, в [4] авторы, используя Li, Ta и Sb в качестве добавок получили керамики с пьезомодулем $d_{33} \ge 200$ пКл/Н (без текстурирования) и $d_{33} > 300$ пКл/Н (при текстурировании) с температурой Кюри 253°С. Впоследствии эти данные были дополнены в [50-53]. До работы [4] в печати было всего два сообщения, посвящённых модифицированию KNN литий-содержащими модификаторами [14, 54].

Более поздние работы были направлены на изучение зависимости фазового наполнения конечного продукта от химического состава и оптимизацию условий обработки керамик [55]. Обычно при этом достигаются величины d₃₃ около (200 ÷ 300) пКл/Н при температуре Кюри 350°С. Прибавка в 100 пКл/Н в пьезомодуле обычно соответствует снижению температуры Кюри на 100 К.

Подобные системы с различным составом Li-содержащих компонентов (LiTaO₃, LiSbO₃, LiSbO₃ или только Ta) детально исследовались с целью оптимизации микро-

структуры вариацией условий спекания. Влияние чистого Sb₂O₃ на свойства KNN до сих пор не описано. Эффекты, впервые используемые в [4], в целом, сводятся к следующему: введение тантала препятствует аномальному росту зёрен и снижает температуры Кюри и Т-О переходов. Литий, как уже отмечалось, снижает температуру T-О перехода до комнатной при введении 6 ат. % в А-подрешётку и увеличивает температуру Кюри за счёт уплотнения. При этом добиться увеличения пьезомодуля до 300 пКл/Н при температуре Кюри 350°С возможно только за счёт введения лития [56]. Воздействие LiSbO₃ схоже с LiNbO₃ и позволяет при введении 1 мол. % сместить температуру T-O перехода до комнатной [57, 58]. Несмотря на то, что результаты [4] обнадёживают, существует ряд спорных вопросов, в частности, расхождение между положением морфотропной области: по данным [4] морфотропная граница расположена вблизи 5 мол % танталата лития, по более поздним данным – при 6-7 мол % [14, 59].

Впоследствии стало очевидным, что другие аспекты, такие как низкая температурная стабильность поляризации и недостаточно высокие пьезоэлектрические характеристики [7, 8], сложность процесса производства и высокая стоимость оксида тантала будут препятствовать развитию крупномасштабного промышленного производства. В [7] показано, что термоциклирование вдоль О-Т фазового перехода приводит к снижению пьезоэлектрических свойств примерно на 30 %. В то же время для многих применений необходим частый прогрев (стерилизация медицинских инструментов при 140°С). Введение же 6% лития снижает температуру фазового перехода [60]. Введение ещё большего количества лития, например, 7% приводит к дальнейшему снижению температуры О-Т перехода в область, лежащую ниже комнатной температуры, что устраняет негативное влияние О-Т перехода при термоциклировании. Однако, при этом введение дополнительного лития приводит к снижению пьезосвойств до уровня, близкого к предельно достижимому при термоциклировании материалов оптимального состава. Учитывая, что температура Кюри такого материала увеличивается до 480°С, можно сделать вывод о том, что в нём отсутствуют нежелательные фазовые переходы в более широкой области, чем, например, в ТР системы ЦТС [61]. Авторы [55] исследовали при помощи высокотемпературной импеданс-спектроскопии и силовой электронной пьезомикроскопии поведение KNN, модифицированного литием, и обнаружили усиление пьезоконтраста в области модифицирования 6,5 % лития, что, видимо, соответствует максимуму пьезосвойств. В работе [59] описаны однополюсные деформации в TP KNN, величины которых близки к известным для ЦТС. Авторы также пытались воспроизвести экстремальные значения d₃₃, описанные в [4], однако, это им не удалось.

В работе [62] прозрачная электрооптическая бессвинцовая керамика (K_{0,5}Na_{0,5})_{1-x}Li_xNb_{1-x}Bi_xO₃ получена спеканием методом ГП. Вследствие эффекта подав-

ления роста зёрен при совместном модифицировании литием и висмутом, обычно формируется плотная, мелкозернистая микроструктура. Одновременное модифицирование также способствует реализации близкой к кубической структуры с минимальной оптической анизотропией. Это может способствовать снижению рассеяния света на зёрнах, их границах, доменных стенках и, следовательно, увеличивать оптическую прозрачность керамик. Для керамики, модифицированной 5 мол. % указанных ионов, оптическая прозрачность составила 60 % в области, близкой к инфракрасной. Керамика обладала также высоким линейным электрооптическим коэффициентом.

Одновременное влияние Li и La на структуру и электрофизические свойства керамики изучено в [63]. Рентгеновский дифракционный анализ показал, что образцы обладают структурой типа перовскита с орторомбическим искажением. Было обнаружено существование лишь небольшой примеси посторонней фазы ($K_6Li_4Nb_{10}O_{30} - 3$ %). Температура СЭ-ПЭ перехода снижается с увеличением содержания модификаторов. Допированная лантаном керамика обладала относительно низким тангенсом угла диэлектрических потерь в интервале от комнатной температуры до 350 °C. Детальные исследования электрофизических и диэлектрических характеристик показали, что температура Кюри смещается в область более низких температур при увеличении концентрации лития и лантана. Более того, наблюдается ещё более резкое снижение максимума диэлектрической проницаемости, размытие фазового перехода, ослабление диэлектрических свойств.

В работе [64] изучено временное старение керамик, в [65] показано, что в качестве перспективного материала можно также рассматривать ($K_{0,5}Na_{0,5})_{0,97}Bi_{0,01}(Nb_{1.} _xZr_x)O_3$. Эта керамика получена по обычной твердофазной технологии. Структура керамики была изучена в контексте влияния на неё содержания циркония: было обнаружено, что при увеличении его концентрации керамика претерпевает фазовый переход из псевдокубической в орторомбическую фазу. Лучшие пьезосвойства наблюдались у керамики, поляризованной при 100°С, так как в этой области сосуществуют орторомбическая и тетрагональная фазы. Показано, что при допировании цирконием пьезосвойства улучшаются и достигают оптимального значения при содержании Zr 0.02 мол. % (d_{33} =161 пКл/H, $K_p = 0.41$, Q_m =81, $T_c = 370$ °C, T_{T-0} =130°C).

Соединения меди

Соединения меди показали себя эффективными добавками при введении их в форме, например, $K_4Cu(Nb/Ta)_8O_{23}$ [66, 67]. При этом показано, что количество добавки должно оставаться в пределах 0,5%, в противном случае происходит деградация пьезо-электрических свойств [67]. Введение CuO также позволяет снизить температуру спекания до менее 950^oC [68, 69]. Медь также использовали для модифицирования более

сложных систем на основе KNN и получали схожий эффект [69-71]. Влияние CuO на микроструктуру и электрофизические свойства керамик изучено и в работах [6, 71]. В пределах изученных концентрационных интервалов введение меди приводит к одновременному снижению температур СЭ и T-O переходов.

Двойной ниобат меди CuNb2O6

Одной из наиболее перспектвных групп материалов, активно изучаемых в последние годы, являются многокомпонентные ТР на основе НЩМ с участием двойного ниобата меди [72-74]. При этом получены довольно многообещающие результаты: механическая добротность $Q_m > 1000$ и коэффициент электромеханической связи $K_p > 0.42$, позволяющие использовать эти материалы в генераторах ультразвука, обычно применяемых в медицине (ультразвуковые терапевтические системы, пластическая хирургия, протезирование [72]) и бытовой технике [73-76]. Авторы работ связывают наблюдаемые эффекты с образованием ЖФ на основе оксидных соединений меди. Однако, столь высокие значения Q_m наблюдались лишь при использовании CuNb₂O₆, что, вероятно, свидетельствует о значимости при формировании механических свойств строения именно этого соединения. При изготовлении ТР системы (1-х)NaNbO₃ – xCu_{0,5}NbO₃ уже при относительно малом x, полного растворения не наблюдается: образуются примесные фазы [77], что свидетельствует о крайне узком интервале существования ТР.

Титанаты и цирконаты щелочноземельных металлов

В [78-80] показано, что введение титаната кальция практически полностью устраняет электрическую усталость в ТР на основе системы KNN и приводит к снижению температурной зависимости пьезоэлектрических характеристик.

Введение титаната стронция в KNN инициирует релаксорное поведение TP [14, 78, 79, 81] с высокими диэлектрическими проницаемостями (свыше 3000 для титаната и свыше 5000 для цирконата стронция). В то же время такая керамика обладает большей стабильностью свойств при термоциклировании, чем модифицированная лантаном керамика системы ЦТС. Похожие результаты получены при модифицировании KNN BiScO₃ [79, 80]. Этот релаксорный эффект наблюдается и в TP, модифицированных CaTiO₃ [80, 81], но выражен он значительно слабее, и диэлектрическая проницаемость в таких керамиках не достигает значений более 1000.

В [82] морфотропная фазовая граница между орторомбической и тетрагональной фазами в TP, модифицированных SrTiO₃, расположена в области с 4% содержания модификатора. Авторы также установили, что модифицированные TP обладают пьезомодулем d₃₃ около 100 и коэффициентом связи K_p от 0.266 до 0.325 в зависимости от резко снижающейся при увеличении содержания титаната стронция температуры Кюри. Эти наблюдения в дальнейшем подтверждены в [83], где KNN с 6% лития модифицировали титанатом стронция. О значительном снижении пьезомодуля и температуры Кюри при добавлении 0,5% титаната стронция в KNN сообщают в [81]. Несмотря на высокую относительную плотность (98.4%), величины остаточной поляризации K_{p} , T_c и d_{33} снижаются на (5 ÷ 15) %.

В [84] бессвинцовая керамика с различными добавками титаната кальция была изготовлена традиционным твердофазным методом. Экспериментальные результаты свидетельствуют об образовании ТР при содержании добавок до 7 мол %. Анализ зависимостей диэлектрической проницаемости от температуры показал, что с увеличением содержания титаната кальция температуры Кюри и Т-О перехода монотонно снижаются. Показано, что морфотропная фазовая граница в изученной системе (KNN-CT) расположена при x = 0.03 и соответствующие составы обладают оптимальными свойствами: высокой относительной плотностью (98% от теоретической) с размером зёрен (1-2) мкм, прекрасными пьезосвойствами – $d_{33} = 117$ пКл/H, $K_p = 0.39$, $P_r = 21$ мкКл/см², $T_c = 333$ °C.

В [85] бессвинцовая керамика $Na_{1/2}K_{1/2}NbO_3$, модифицированная щелочноземельными металлами Ca^{2+} и Ba^{2+} , была получена традиционным методом твердофазных реакций. Диски, допированные (0÷2) мол.% бария и кальция, спекались при 1125°C в течение 2 час. Авторами установлено, что введение в качестве добавок более 0.5 мол% щелочноземельных элементов приводило к резкому изменению размеров зёрен и микроструктуры в целом. Введение щелочноземельных добавок в пределах до 0.5 мол.% приводило к увеличению сегнетомягкости керамик (росту пьезомодуля и снижению коэрцитивного поля), но при более глубоком модифицировании происходило ухудшение характеристик.

Чисто электрострикционное поведение описано в ТР, модифицированных 15% и более титаната стронция [86]. Электрооптические свойства KNN с 20% титаната стронция изучены в [87]. В этих ТР установлена псевдокубическая структура и релаксорное поведение [78, 79]. Смешивание с 33% цирконата стронция приводит к формированию однофазного СЭ-релаксора [88].

В [89] показано, что конструирование керамик на основе составов из области сосуществования ромбоэдрической и орторомбической фаз является эффективным способом повышения пьезоэлектрической активности керамик на основе KNN. Добавки цирконата бария и тантала использовались для улучшения пьезоэлектрических свойств бессвинцовой керамики с образование состава $(1-x)K_{0.48}Na_{0.52}(Nb_{0.95}Ta_{0.05})O_3$ -хBaZrO₃ [(1-x)KNNT-хBZ] за счёт изменения положения фазовой границы. Установлено, что ромбоэдрическая и орторомбическая фазы сосуществуют в интервале х от 0.05 до 0.07. С увеличением содержания цирконата стронция температура Кюри и температура O-T полиморфного перехода резко снижаются, а диэлектрическая проницаемость практически линейно возрастает. Керамика с x=0.06 обладает максимальными электрофизическими характеристиками (d₃₃ = 193 пКл/Н и K_p = 32.6 %), так как расположена в двухфазной области и обладает плотной микроструктурой.

В [90] установлено, что введение $Ba_{0,8}Ca_{0,2}ZrO_3$ может способствовать улучшению свойств керамик KNN. Бессвинцовая керамика (1-х) $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ -х $Ba_{0,8}Ca_{0,2}ZrO_3$ получена обычным твердофазным методом и изучено влияние $Ba_{0,8}Ca_{0,2}ZrO_3$ на её структуру и пьезоэлектрические свойства. Сосуществование ромбоэдрической и орторомбической фаз установлено в интервале х от 0.04 до 0.08. С увеличением содержания $Ba_{0,8}Ca_{0,2}ZrO_3$ размер зёрен керамики уменьшается и резко снижается температура Кюри. Оптимальные пьезосвойства ($d_{33} = 197\pi Kn/H$, $K_p = 40.6\%$) получены в составах, лежащих в двухфазной области.

Твёрдые растворы с BST и другими титанатами

Ниобат натрия-калия обладает морфотропной фазовой границей между орторомбической и тетерагональной фазами в тройных системах с титанатами свинца, стронция и бария при их содержании примерно 5%. В системе с титанатом бария морфотропная область расположена в окрестности 6% титаната бария. Предел растворимости титаната бария обнаружен в области 20%. Пьезоэлектрические свойства снижаются при введении титаната бария. Увеличение плотности и снижение размера зёрен в этих составах описано в [91] и подтверждено в [92], но в то же время противоречит результатам [93]. ТР тройной системы KNN с титанатом натрия-висмута (TNB) являются орторомбическими до 2% TNB, затем тетрагональными до 9% TNB и кубическими при более высоких концентрациях. В морфотропных составах с 2% TNB d₃₃ составляет 195 пКл/H, при температуре Кюри 395°C [94-95]. TNB способствует проявлению релаксорных свойств с низкой температурной стабильностью диэлектрической проницаемости.

Для ТР КNN с титанатом бария, а также двойными титанатами натрия-висмута и калия-висмута характерны коэффициенты электромеханической связи, не превышающие 0.15, и температуры деполяризации не выше 100° C [96-98]. Дополнительное введение оксидов висмута и скандия приводит к формированию псевдо- тройной системы, но при этом, с увеличением коэрцитивного поля, температуры деполяризации остаются ниже 200 °C [98]. Для системы ниобат калия – титанат бария характерно релаксорное поведение [99]. Сообщается [100], что 5 мол .% титаната бария при введении в KNN вызывают возникновение морфотропной фазовой границы. Спекание указанных материалов улучшается за счёт формирования при температурах выше 1060 °C ЖФ но это, к сожалению, сопровождается аномальным ростом зёрен [92]. Смешивание с другими сегнетоэлектриками при относительно низком их содержании, например, BiFeO₃, Bi_{1/2}K_{1/2}TiO₃, BNT, или BT также приводит к проявлению свойств, характерных для со-

ставов на границе О-Т перехода, но не приводит к образованию новых фазовых границ.

<u>Другие модификаторы НЩМ</u>

Оксид серебра так же, как и серебро в форме ТР $Ag(Nb/Ta)O_3$, приводит к увеличению температуры Кюри KNN, модифицированных Li, Ta и Sb, причём более сильному, чем при введении LiNbO₃, что связано с резким снижением температуры O-T перехода [101-103]. Замещение 30 ат.% ниобия танталом усиливает электрострикцию и обеспечивает 0,11 % однополярной деформации при 4 кВ/мм. Марганец способствует снижению потерь на электропроводность, уменьшает диэлектрическую проницаемость, но способствует повышению Q_m и K_p [104].

Допирование 0.5 мол. % щелочноземельных металлов показывает, что стронций и кальций улучшают спекаемость керамик, а оксид магния, напротив, препятствует ей. Все они при этом способствуют снижению температуры О-Т перехода. Отмечается, что оксид бария приводит к формированию примесных фаз, а магний снижает относительную плотность сильнее всех остальных модификаторов.

Оксид цинка и диоксид олова способствуют спеканию, а оксиды вольфрама, олова, скандия и церия подавляют рост зёрен. Все перечисленные соединения, кроме диоксида олова, препятствуют уплотнению керамик [23]. Однако, в другой работе [105], утверждается, что оксид цинка способствует уплотнению и препятствует часто встречающемуся растрескиванию керамик KNN. Как указано в [106], цирконий препятствует росту зёрен. Оксид бора способствует повышению фазовой стабильности KNN при высоких температурах [107], хотя и приводит к увеличению температуры спекания. Оксид железа и феррит лантана использовали для снижения температуры спекания чистого ниобата калия [108-110].

В работе [111] керамика ($K_{0,5}Na_{0,5}$)_{0,95}Li_{0,05}Sb_{0,05}Nb_{0,95}O₃ получена по ОКТ. ТР указанных составов обладали структурой типа перовскита с тетрагональным искажением при x<0.0075 и с псевдокубическим при x=0.010. Температура Кюри уменьшалась с увеличением содержания SmAlO₃. Более того, введение алюмината самария привело к значительному расширению интервала температур спекания. Керамика с x=0.005 обладала оптимальными электрофизическими свойствами ($d_{33} = 226$ пКл/H, $K_p = 38\%$, тангенс диэлектрических потерь 3 %, $Q_m = 60$, температура Кюри 327°C) и представляла собой перспективную кандидатуру для пьезоэлектрических применений.

В работе [112] изучено влияние температуры обжига на пьезоэлектрические свойства керамики (Na,K)NbO₃-LiTaO₃, модифицированной Ag. Образцы получены при помощи твердофазного синтеза и ОКТ спекания. Кристаллическая структура и микроструктура указанных бессвинцовых пьезоэлектрических керамик, обожжённых в интервале от 750°С до 950°С, исследованы при помощи рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Электрофизические и диэлектрические свойства изучались в интервале 1 кГц ÷ 1МГц.

В работе [113] керамика 0,992(0,95 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ -0,05LiSbO_3)-0,008BiScO_3 (KNN-LS-BS) была успешно получена методом термического разложения металлорганических соединений. Наибольшее содержание фазы со структурой перовскита наблюдалось в образцах, обожжённых при 700°C в течение 1 час. Образцы обладали орторомбической структурой. Однако образцы, спечённые при температурах от 1025°C до 1100°C, обладали тетрагональным искажением элементарной ячейки. Микроструктура спечённых керамик была представлена зёрнами квадратной или прямоугольной формы, а размер зёрен увеличивался с ростом температуры спекания. Плотность керамик увеличивалась с ростом температуры спекания до 1075°C и составила в этой точке 97.5% от теоретической, а затем резко снижалась при дальнейшем увеличении температуры. В наиболее плотной керамике были получены прекрасные электрофизические характеристики: диэлектрическая проницаемость после поляризации равна 6600 (при температуре Кюри), tg $\delta = 0,04$ (при температуре Кюри), остаточная поляризация равна 19.4 мкКл/см² и коэрцитивное поле равно 24.1 кВ/см (при приложении напряжения 40 кВ/см).

В работах [114-115], на примере керамик Li_{0,08}(Na_{0.52+x}K_{0,48})_{0,92}NbO₃, изучена возможность управления полиморфным фазовым переходом между тетрагональной и орторомбической фазой за счёт изменения содержания натрия. Рост зёрен ускорялся при введении добавок натрия, приводя к увеличению размера зёрен с (2-3) мкм до (7-8) мкм и возникновению бимодальной структуры для образцов с x = 0,015-0,04. Оптимальные пьезоэлектрические свойства составили d₃₃ = 226 пКл/Н и K_p = 36.8% в образцах с x = 0.04. При этом температура Кюри, остаточная поляризация и коэрцитивное поле составили 468°C, 25.5 мкКл/см² и 1.2 кВ/мм, соответственно.

Отметим, что до сих пор не существует методов повышения температуры О-Т перехода: введение всех известных модификаторов приводит к противоположному эффекту. Немногие соединения, например, LiNbO₃ и AgNbO₃, способствуют лишь увеличению температуры Кюри KNN, образуя чисто тетрагональный материал, обладающий заведомо более низкими пьезоэлектрическими характеристиками. На рисунке 1.3 проиллюстрировано влияние положения T-O перехода на величину d₃₃. Максимальные пьезоэлектрические свойства проявляются, когда температура T-O перехода оптимальным образом синтезированного материала на (30 ÷ 50) градусов превосходит его рабочую температуру. Смеси с другими сегнетоэлектриками и TP на их основе также не приводят к изменению характера зависимости пьезосвойств от положения T-O перехода.



Рисунок 1.3 – Зависимость пьезомодуля d₃₃ от температуры Т-О перехода в KNN, модифицированном литием [115, 117]

Текстурирование, в настоящее время, является единственным способом увеличения пьезосвойств, без усложнения состава и состояния объектов в низкотемпературной области.

Наибольшие значения пьезомодуля при комнатной температуре наблюдаются в материалах с температурой T-O перехода между 55° C и 70° C. Хорошо видно, что с тетрагональной стороны пьезомодуль снижается быстрее, чем с орторомбической. Большой разброс значений, по-видимому, связан с вольной трактовкой термина «комнатная температура» в различных лабораториях мира, под которым обычно понимаются значения температур от 17° C до 30° C [118].

Разработка бессвинцовых материалов в России (НИИ физики ЮФУ)

В НИИ физики ЮФУ уже более 40 лет ведётся работа по поиску, изучению и созданию таких материалов на основе не содержащих свинец ТР, в том числе, с участием НЩМ [33]. Основные направления и результаты указанной деятельности приведены в таблице 1.1.

Проведены комплексные исследования более 100 п-компонентных систем (более 4 тысяч составов). Установлена специфическая морфология фазовых диаграмм названных систем, включающая огромное многообразие полиморфных и морфотропных фазовых превращений различной природы; выявлены некоторые особенности составструктура-свойства-применение; установлены закономерности изменения физических свойств при изо- и гетеровалентных замещениях ионов; показана возможность управления электрофизическими параметрами ТР вариацией условий их структурообразования.

Все это позволило разработать ряд новых бессвинцовых СПКМ и технологий их получения, защищённых более 80-ю охранными документами на способы синтеза, горячего прессования, оптимизации составов засыпок, выявления микроструктуры ниобатных сегнетокерамик; на пьезоэлектрические керамические материалы для высокочастотных преобразователей различного назначения; на высокочувствительные материалы; на стеклокерамические материалы; на позисторные материалы; на высокотемпературные сегнетопьезоэлектрические материалы; на полупроводниковый материал; на конденсаторные материалы; на материал для сегнетоэлектрических подложек; на материал для источников высокого напряжения; на электретные материалы; на пироэлектрические материалы; на материалы для низко- и среднечастотных применений.

Таблица 1.1 – Перспективные направления работ по созданию бессвинцовых экологически чистых сегнетопьезоэлектрических керамических материалов [33]

Фу мын (1	инкциональные группы про- иленно выпускаемых СПКМ ю ОСТ 110444-87, Россия)	Промышлен- ные материа- лы	Базовые характеристики основ разрабатываемых СПКМ	Направ- ления работ	Ожидаемые результаты
Ι	Высокочувствительные ма- териалы, работающие в ре- жиме приема и/или излуче- ния	ТБ-1 ЦТСНВ-1 ЦТС-19	$\epsilon_{33}^{T}/\epsilon_{0}=1040$ ÷3550; tg $\delta \cdot 10^{2} = 1.6;$ $K_{p} > 0.3;$ $d_{31} > 50$ пКл/Н; $g_{31} > 5$ мВм/Н	Повышение пьезопарамет- ров, снижение Q _M	Приближение по параметрам к промышленным материалам при более высоких V _R , Т _к , меньшей р
II	Материалы, работающие в режиме приема и/или излу- чения в условиях сильных электрических полей и/или механических напряжений	ТБК-3 ЦТС-23 ЦТС-24 ЦБТС-3	$\begin{split} \epsilon^{\rm T}_{33} & \epsilon_0 = 380 \div 1240; \\ K_p > 0.2; \\ d_{31} &= 30 \div 60 \ {\rm \Pi} {\rm K} {\rm \Pi} / {\rm H}; \\ V_R > 5 \ {\rm KM} / c; \\ Q_M &= 250 \div 3000; \\ \rho < 4.5 \ {\rm \Gamma} / {\rm cm}^3 \end{split}$	Уменьшение $tg\delta$, повышение Q_M, d_{g}, K_{jg}	Приближение к промышленным материалам при меньшей р
III-1 III-2	Материалы, обладающие по- вышенной стабильностью частотных характеристик для ЧСУ на объемных (планар- ной моде (3-1), растяжения- сжатия по толщине (3-2)) и	ЦТС-22 ЦТС-35 ЦТС-35	$\begin{split} \epsilon^{^{T}}{}_{33}/\epsilon_0 &= 120 \div 490; \\ tg\delta \cdot 10^2 &= 1.6; \\ K_p \sim 0.3; \\ d_{31} &= 12 \div 30 \text{ пКл/H}; \\ V_R &= 4.8 \div 5.9 \text{ км/c}; \\ Q_M &= 1000 \div 4000; \end{split}$	рение диапазо- іачений є _{јg} , К _{јg}	Получение мате- риалов с лучшей температурной стабильностью резонансной ча- стоты по сравне-
III-3	поверхностных акустических волнах (3-3) в интервале температур от -60 до +85 °C	ЦТС-35У ЦТС-33	$ \begin{array}{c} \rho < 4.5 \ r/cm^{3} \\ TK3 \cdot 10^{6} \cdot K^{-1} = 130; \\ \delta f_{0}/f_{r} < 1 \ \% \end{array} $	Расши нов зн	нию с промыш- ленными матери- алами
IV	Материалы, работающие при температуре 250 °С и выше, с повышенной стабильностью пьезоэлектрических характе- ристик в заданном интервале температур и/или механиче- ских напряжений	ЦТС-21 ЦТС-26 ТнаВ-1	$\begin{split} \epsilon^{\rm T}{}_{33}\!$	Повышение d _{jg} , K _{jg}	Получение материалов с более широким диапа- зоном рабочих температур при большей V _R и меньшей р
V	Добавление к ОСТ 110444- 87. Материалы с низкой диэлектрической проница- емостью и высоким пиро- коэффициентом для высо- кочастотных преобразова- телей и пироприемников	ПКР-3 ПКР-10 ПКР-11 ПКР-20	$\begin{split} \epsilon^{^{\mathrm{T}}}_{33} & \kappa_0 < 100 \div 300; \\ \mathrm{K}_{\mathrm{p}} = 0.15 \div 0.30; \\ \mathrm{d}_{31} = 6 \div 15 \ \mathrm{\pi K \pi / H}; \\ \mathrm{V}_{\mathrm{R}} > 5.5 \ \mathrm{\kappa m / c}; \\ \mathrm{Q}_{\mathrm{M}} = 30 \div 1000; \\ \gamma \cdot 10^4 \ \mathrm{K \pi / m^2 K} \end{split}$	Повышение К _{јз} , пирокоэффици- ента ү	Приближение к промышленным материалам, но при более высокой V _R и меньшей р

Подавляющая часть разработанных материалов относится к ТР систем на основе ниобатов натрия, лития и калия, что объясняется уникальностью их свойств, принципиально отличных от свинецсодержащих материалов. Основной «достопримечательностью» таких объектов является наличие у многих из них уникального набора параметров: экстремально низкой диэлектрической проницаемости, высокой скорости звука при широком спектре механической добротности (от единиц до тысяч) и низкого удельного веса (меньше 4.5 г/см³). Это позволило развить на основе таких материалов новое направление физического приборостроения: акустоэлектронику, использующую как ультразвуковые волны высокочастотного диапазона, так и гиперзвуковые (от 10 МГц до 1,5 ГГц) объемные и поверхностные волны. Тот факт, что упомянутые материалы имеют в 1.5 раза удельный вес меньше, чем все известные Pb-содержащие СПКМ, позволило использовать их в устройствах, где весовые характеристики являются решающими, в том числе, стало возможным производить из них легкие миниатюрные датчики, применяемые в различного рода устройствах контроля динамических конструкций (летательных аппаратов). С ультравысокими температурами точки Кюри и бесконечной анизотропией пьезосвойств некоторых из них связана разработка дефектоскопов и толщиномеров для неразрушающего контроля качества горячего проката, а также экспертно-диагностических систем оценки состояния оборудования различных энергетических комплексов (в том числе, атомных реакторов) [119]. Несмотря на очевидные достоинства, эта группа бессвинцовых СПКМ (таблица 1.2) заняла лишь очень узкий сегмент пьезотехнических приложений [120] и не смогла заменить известные промышленные Pb-содержащие аналоги, так как их пьезоэлектрические параметры не достигли уровня соответствующих свойств ЦТС-материалов.

Кроме того, для реализации достаточно высоких параметров таких бессвинцовых материалов чаще всего требуется использование метода горячего прессования (ГП) (спекания в условиях извне приложенного давления [121]). Несмотря на преимущества этого метода (экспрессность, универсальность, управление микроструктурой), использование ГП сопряжено с применением дорогостоящей алундовой оснастки, которая обеспечивает небольшое время эксплуатации.

Таким образом, использование технологии ГП целесообразно лишь в условиях штучного и мелкосерийного производства. В прошедшие годы спрос на подобные материалы определялся развитием высокотехнологичных отраслей производства и, прежде всего, оборонной промышленности, что позволяло пользоваться практически любыми дорогостоящими методами для достижения нужных параметров. На современном же этапе развития сфера внедрения электротехнических новинок всё более смещается в область разработки бытовой техники. Этот процесс требует новых подходов и в материаловедческом направлении.

Мате-	Параметры		Области применения						
риалы		Традиционные Специфические		Специфические	Области применения				
	Т _к , ⁰ С	$\epsilon_{33}^{T}/\epsilon_{0}$	K _p	d ₃₁ , пКл/Н	g ₃₁ , мВм/Н	Q _M	V _R , км/с		
ПКР – 34	420	460	0.42	45	10.0	150	5.4	$K_{15}\sim0.6;$ tg δ ·10 ² (E=50B/cm) = 2.5	Высокочастотные акусто-электрические преобразователи
ПКР – 35	370	120	0.22	12	10.5	1000	5.9	$\begin{split} V_{s} &= 3.45 \text{ km/c}; \\ K_{s} &= 0.16; \\ \alpha_{p} &= 1.3 \text{ gB/cm} \\ (17 \text{ MGm}); \\ TK3 &= 130 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \\ (-10 \div 70 \text{ °C}) \end{split}$	Устройства на поверхностных акустических волнах
ПКР – 90	335	100	0.30	15	16.9	245	6.0	$ d_{31} /\sqrt{\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_{0}}$ =1,5 пКл/Н	Высокочувствитель- ные акселерометры, дефектоскопы, при- боры медицинской диагностики
ПКР – 61	Более 1200	48	0	0	0	400	5.2	$T_{pa\delta. nped.} > 950 \ {}^{0}C;$ $K_{t} = 0.29;$ $d_{33} = 14;$ $K_{t}/K_{p} \rightarrow \infty;$ $d_{33}/d_{31} \rightarrow \infty$	Высокотемпературные датчики давления
ПКР – 92	320	2700	0.2	189	7.3	360	5.5		Низко- и среднеча- стотные преобразо- ватели
ПКР-100	-	2020	-	-	-	1060	4.7		Низкочастотные преобразователи
ПКР-101	-	1090	0.43	84	8.7	50	4.3	$ d_{33} /\sqrt{\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_{0}} = 6.1$ пКл/Н; $g_{33} = 20.9$ мВ·м/Н; z = 19.4 mrayl	Среднечастотные радиоэлектронные устройства, работа- ющие в режиме при- ёма
ПКР-102	-	120	0.2	10	9.4	550	5.8	$g_{33} = 42.6 \text{ мB·м/H};$ z = 25.7 mrayl	Высокочастотные преобразователи
ПКР-103	-	150	0.2	10	7.5	750	5.6	$ d_{33} /\sqrt{\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_{0}}$ =3.8пКл/Н; g ₃₃ = 35.4 мВ·м/Н; z = 19.4 mrayl	Высокочастотные преобразователи, работающие в сило- вых режимах

Таблица 1.2 – Основные свойства некоторых бессвинцовых СПКМ, разработанных в НИИ физики ЮФУ [120]

Вместо требований, определяющих оптимум свойств только в высокочастотном диапазоне, на первый план выходит необходимость увеличения пьезосвойств вообще и, в том числе, в средней и низкочастотной областях.



Рисунок 1.4 – Распределение химических элементов по степени токсичности и стоимости [122]

При этом резко ужестчаются требования к экологической безопасности производства и себестоимости продукции. Заметим, что, хотя в процессе эксплуатации, керамики ЦТС практически безвредны, их производство и утилизация требуют больших денежных вложений на соблюдение техники безопасности работ и тщательного контроля. Опираясь на необходимость переориентации индустрии СПКМ в сложившейся экономической ситуации, нами ранее была сформулирована задача по разработке бессвинцовых материалов, отвечающих потребностям основных направлений современной промышленности [123]. Важнейшим этапом работы в указанном направлении является разработка относительно недорогих (рисунок 1.4) бессинцовых СПКМ, способных составить конкуренцию ТР системы ЦТС в классических областях применения сегнетоэлектриков.

Для реализации этих планов наиболее подходящей является система NaNbO₃ – KNbO₃, в которой потенциально возможна реализация наиболее высоких пьезоэлектрических параметров [124-126]. ТР этой системы используются преимущественно в CBЧтехнике, для применения в которой требуется максимально возможная плотность, мелкая зёренная структура, низкая пористость керамик. По этой причине именно к TP NaNbO₃ – KNbO₃ впервые в пьезотехнической промышленности был применен метод ГП.

Однако для широкого использования материалов системы необходим переход к ОКТ. Но, в случае с НЩМ, этому препятствует ряд технологических трудностей, связанных с их спецификой: гидролиз исходных веществ в процессе синтеза, узкий интервал оптимальных температур синтеза и спекания, повышенная реакционная способность реагентов, высокая летучесть ЩМ при относительно невысоких температурах и, как результат перечисленных явлений, низкая экспериментальная плотность и высокая электропроводность керамик при повышенных температурах.

За последние годы в ряде зарубежных журналов появились работы, направленные на решение поставленной задачи. Анализ статистических данных, полученных при обработке иностранных научных, технических и прочих литературных источников при использовании специализированных (<u>www.scirus.com</u>, <u>www.scopus.com</u>, <u>http://ru.espacenet.com</u>) и неспециализированных (<u>www.google.ru</u>) электронных поисковых систем, позволил выявить ряд закономерностей, проиллюстрированных на рисунках 1.5, 1.6.

На рисунках 1.5, 1.6. представлена диаграмма, иллюстрирующая рост интереса к бессвинцовым СПКМ. Видно, что общее количество публикаций наиболее резко возросло в период с 2007 по 2009 годы, а в настоящий момент наблюдается резкое насыщение. При этом следует отметить, что количество упоминаний в центральной печати и патентной литературе на нынешнем этапе продолжает устойчиво рости. Такая динамика характерна для новых технологий на стадии внедрения в промышленное производство, что позволяет говорить о перспективности работ, направленных на расширение ассортимента бессвинцовых СПКМ.



Рисунок 1.5 – Динамика роста упоминаний бессвинцовой керамики в печатных источниках: - статьи ведущих мировых журналах; - техническая и патентная документация; - общее количество упоминаний в печатных источниках (по нашим данным) [122]



Рисунок 1.6 – Динамика роста упоминаний бессвинцовой керамики в центральной печати по данным [122]

На рисунке 1.7 показаны диаграммы, иллюстрирующие долевое участие стран мира

в работах по созданию и исследованию бессвинцовых СПКМ. Видно, что, если в 1999-2003 гг. лидерами этом направлении являлись страны Евросоюза, традиционно вкладывающие большие средства на развитие фундаментальной науки, то с 2004 года наибольшую активность проявляли технологически развитые азиатские страны (Япония, а затем Китай), уделяющие внимание, в первую очередь, практическому приложению научных разработок.



Рисунок 1.7 – Динамика долевого участия различных стран мира в работах по созданию и исследованию бессвинцовых СПКМ [122]

Подобный характер изменения диаграмм свидетельствует о росте интереса к бессвинцовым СПКМ, прежде всего, с точки зрения их промышленного использования. Российский сегмент на диаграммах, относительно большой в 1999-2002 гг., существенно сократился на фоне стремительного роста количества публикаций в 2004-2009 гг., что, с одной стороны, свидетельствует о существовании значительного научного задела, а с другой, об общеизвестных Российских проблемах, в том числе, на стадии внедрения разработок. Общей бедой «бессвинцового направления» является стремление к сильному усложнению химического состава, что и понятно, так как, по существу, необходимо сблизить параметры принципиально разных групп материалов (ситуация напоминает рецепт «супа из топора»). В [142-144], например, описаны попытки получить необходимые свойства за счёт построения многокомпонентных систем. В [145, 146] рассмотрено использование довольно экзотических методов получения НЩМ: топохимическое текстурирование и синтез в плазменном разряде.

Данные приведенных выше работ довольно противоречивы и, кроме того, лучшие из приведенных результатов получены с использованием трудоёмких сложных методик, которые могут рассматриваться лишь как лабораторные, что также вполне естественно и свидетельствует о поиске путей решения проблемы бессвинцовых СПКМ в рамках более современных стратегий синтеза СПКМ материалов (таблица 1.3).

Таблина 1.3 – Стратегии	интеза сегнето	опьезокерамических	материалов
		·	

Vonouronu	Стратегия синтеза								
стики	Физико- химическая	Технологическая	Композицион- ная	Наноразмер-	Мета-стратегия	Самооргани- зационная			
Период главество- вания	1950-1970	1970-1990	1990-2010	2004-по настоящее время	2010 – по насто- ящее время	Будущее			
Основная решаемая задача	Достиже- ние макси- мальной пьезоак- тивности	Разнообразие свойств в преде- лах одной хими- ческой компози- ции, управление свойствами за счёт технологии изготовления, форсирование методов про- мышленного производства [32]	Создание мультифунк- циональных материалов с сочетанием свойств, не реализуемым в мономате- риалах) [127]	Снижение минимально- го эффетив- ного объёма материала (миниатюри- зация пьезо- техники) [128]	Создание сред, обладающих электромагнит- ными свой- ствами, не встречающи- мися в природе [129]	Создание адаптивных материалов с саморегулиру- емыми свой- ствами			
Объекты	Сегнето- электриче- ские соеди- нения (Ва- ТіО ₃ и др.) Бинарные и трёхкомпо- нентные ТР на основе ЦТС	Многокомпо- нентные си- стемы ТР с многомерными морфотроп- ными областя- ми [130]	Композици- онные мате- риалы, пори- стые керами- ки, много- слойные структуры, статистиче- ские смеси	Низкораз- мерные структуры, нанокри- сталлы, тон- кие плёнки [131]	Метаматериалы	Сложно упо- рядоченные на наноразмер- ном уровне материалы			
Прорыв- ные тех- нологии	ОКТ	Горячее прес- сование [132], мокрые мето- ды синтеза	Послойное спекание, шликерное литьё, «ко- ралловая» технология [133]	Топохими- ческое тек- стурирова- ние, хими- ческие ме- тоды синте- за [134], ва- куумное термиче- ское распы- ление, CVD – про- цесс, PVD – процесс [135]	Создание искус- ственных компо- зиционных структур со сложным, кон- тролируемым, регулярным строением [136], а также структур с дальним по- рядком, но без периодичности свойств (икоса- эдрические фа- зы, квазикри- сталлы) [137]	Атомарное конструи- рование, кон- цепция самоор- ганизации хи- мических си- стем [138;139]			
Способ оптимиза- ции свойств	Физико- химиче- ский ана- лиз	Применение методов управления ре- акционной способностью твёрдых ве- ществ [137]	Использова- ние структур с различным типом связ- ности, кон- троль явле- ний на гра- ницах разде- ла фаз [140]	Контроль структуры ма- териала на наноразмер- ном уровне	Поиск точного соотношения ре- зонансных свойств и строе- ния пьезокомпо- зита [141, 142]	_			

Возвращаясь к разработкам бессвинцовых материалов в НИИ физики ЮФУ, приведем ряд охранных документов, полученных коллективом исследователей физиковматериаловедов на рецептуры и способы получения нетоксичных функциональных сред с особыми электрическими свойствами (Основной автор – д. ф.-м. н., проф. Резниченко Л.А.):

А.С. №№ 646736, 693917, 769959, 814971, 857075, 958394, 1083527, 1087489, 1123489, 1167863, 1187408, 1192299, 1290856 на способы синтеза, горячего прессования, оптимизации составов засыпок, выявления микроструктуры ниобатных сегнетокерамик;
 А.С. №№ 587129, 591435, 619468, 642272, 642274, 687042, 694478, 697463, 968011, 1008198, 1073220, 1073221, 1130555, 1296549, 1444321 на пьезоэлектрические керамические материалы для высокочастотных преобразователей различного назначения;

- А.С. №№ 1089075, 1096251, 1294790 на высокочувствительные материалы;

А.С. №№ 854914, 863560 на стеклокерамические материалы;

А.С. №№ 1688723, 1766054 на позисторные материалы;

 А.С. №№ 1258035, 1264538, 1274248, 1436440, 1439946 на высокотемпературные сегнетопьезоэлектрические материалы;

– А.С. № 822494 на полупроводниковый материал;

А.С. №№ 667526, 1138397 на конденсаторные материалы;

А.С. № 962261 на материал для сегнетоэлектрических подложек;

А.С. № 642273 на материал для источников высокого напряжения;

А.С. №№ 975673, 1061636, 1212217 на электретные материалы;

А.С. №№ 974771, 1526131 на пироэлектрические материалы;

– А.С. №№ 601260, 619470, 1294791, 1425181 на материалы для низко- и среднечастотных применений.

– А.С. № 1000439 на материал для частотно-селективных устройств (А.С.–авторские свидетельства).

Очевидно, что, несмотря на достаточно стремительное развитие современной технологии изготовления бессвинцовых керамик, совершенствование электротехнических устройств требует поиска принципиально новых подходов к их созданию. При этом наиболее перспективными могут стать:

 наносегнетоэлектрики, полученные за счёт искусственного формирования структуры путём послойной сборки;

- метаматериалы, построенные на упорядоченных структурах квантовых нитей и

- композиционные структуры, построенные на основе концепции самоорганизации химических систем [137;138].

1.2. Мультиферроики

Три класса кристаллических твердых тел: ферромагнетики, сегнетоэлектрики и сегнетоэластики; - несмотря на разную природу происходящих в них фазовых переходов (ФП) демонстрируют целый ряд сходных свойств (формирование доменов, аномалии физических свойств в окрестности перехода, наличие гистерезиса и других). В 1969 году японский ученый Кетзаро Аизу объединил эти три класса веществ в один с общим названием ферроики, что связано с наличием в их английском названии общей приставки «ферро» [147]. Мультиферроики – класс кристаллических твердых тел, в которых сосуществуют хотя бы два из трех параметров порядка: магнитного, электрического или механического. Материалы, обладающие одновременно магнитным и электрической и магнитной подсистем может проявляться в них в виде ряда эффектов, например, магнитоэлектрического (МЭ) эффекта [148].

Исследования сегнетомагнетиков начались в 1961 году с открытия линейного МЭ эффекта у монокристаллов оксида хрома (III) [149]. В настоящее время получено более 80 однофазных сегнетомагнетиков либо в виде индивидуальных соединений, либо их ТР. Только два из них, а именно, Fe₃B₇O₁₃Cl и Mn₃B₇O₁₃Cl - естественного происхождения.

Длительное время мультиферроики представляли чисто академический интерес, поскольку они обладали либо недостаточно высокими значениями МЭ эффекта при температурах, близких к комнатным, либо достаточно заметным МЭ эффектом, но при температурах, значительно ниже комнатной. Так, очень большой, в общепринятой терминологии «гигантский» МЭ наблюдался у оксида хрома (Cr_2O_3) (3.7·10⁻¹² Kл(м² Э)⁻¹), а в материале TbPO₄ он составил (3·10⁻¹⁰ Kл(м² Э)⁻¹) [150], но при температурах менее 2К.

В последнее время, после открытия гигантского МЭ при комнатных температурах [151], значительно возрос интерес к исследованиям в данном направлении, что также связано с совершенствованием технологии исследований и возможностью, как следствие этого, наблюдать новые явления, зачастую перспективные для практического применения [152]. Интерес представляют такие эффекты, как линейный МЭ эффект или индуцированная магнитным полем электрическая поляризация и индуцированная электрическим полем намагниченность; эффект взаимного МЭ контроля, или переключения спонтанной поляризации магнитным полем и спонтанной намагниченности электрическим полем; эффект магнитоемкости, или изменение магнитной постоянной под действием магнитного поля (рисунок 1.8).

В настоящее время по способу возникновения мультиферроидного состояния можно выделить три основные группы мультиферроиков: однофазные мультиферроики, представленные, главным образом, сложными оксидами, например, гексагональными манганитами и висмут-содержащими перовскитами [153, 154]; композиты различной связности, например, классические сегнетоэлектрики со шпинелями [155]; наносегнетоэлектрические материалы, в которых возникновение магнетизма связано с поверхностными эффектами [156].



Рисунок 1.8 – Схема взаимодействия упорядоченных подсистем в мультиферроиках [153]

Среди перечисленных групп наиболее простыми и технологичными, безусловно, являются однофазные мультиферроики. Тем более, что оксиды со структурой типа перовскита наряду с кремнием и оксидом кремния, признаны основными материалами сферы информационных технологий, что существенно облегчает их производство и внедрение в новые промышленные циклы.

Классификация мультиферроиков

Однако, соединений, потенциально пригодных для создания мультиферроиков, не так много. Так, для возникновения магнитного упорядочения при достаточно высоких темпера-
турах необходимо присутствие в составе сложного оксида большого количества магнитных ионов, таких как Cr^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} (таблица 1.4). Условия существования структуры типа перовскита [32, 121] определяют возможность встраивания указанных ионов лишь в В-подрешётку структуры ABO₃. Кроме того, необходимость усиления пьезоэлектрической активности делает предпочтительным использование в качестве А-катионов сегнетоактивных ионов – Pb^{2+} либо Bi^{3+} . При этом с учётом экологических факторов [2] и сочетаемости с магнитными ионами в наиболее устойчивых степенях окисления (Cr^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{3+}) наиболее перспективными следует считать именно висмут-содержащие TP.

М	Spacegroup ^a	Ferroelectricity	Magnetism	Synthesis conditions ^c	Comments ^d
Al	R3c	T _c >520 P _S =9	d°	1000 6 GPa	
Ga	Росса	Centrosym	d°	1200 6 GPa	Ps from PCM.
In	Pna2 ₁	$T_{c}>600$ $P_{S}=18$	d°	1200 6 GPa	Ps from PCM.
Sc	C2/1	Centrosym	d°	1140 6 GPa	
Cr	C2/c	Centrosym	T _N =109 K AFM G-type T _c =100 K FM	1380 6 GPa 500-1110 4-6 GPa	Debateb
Со	P4mm	$T_c>247$ $P_S=175$	T _N =197 AFM C-type	970 6 GPa	P _s from BPC
Ni	ΡĪ	Centrosym	T _N =27 AFM	1000 6 GPa	
Cr _{0.5} Fe _{0.5}	R3c	T _c unkown P _S =63	T _N =130 K AFM	1000 6 GPa	P _s from PCM
Ni _{0.5} Mn _{0.5}	C2	T _c unkown P _S =20	Tc =140 K FM	8 00 6 GPa	P _s from PCM
Mn _{2/3} Ni 1/8	Pn2 ₁ m	T _c unkown P _S =60	Short range order	800 Ambient P	P _s from PCM
Ti _{3/8} Fe _{2/8} Ni _{3/8}	R3c		—	Multiple firing	Unsaturated Hysteresis
				Ambient P	Ioop
Ti _{3/8} Fe _{2/8} Mg _{3/8}	R3c	T _c =730 P _S =0.5	-	Multiple firing Ambi- ent P	Unsaturated Hysteresis Ioop

Таблица 1.4 – Некоторые свойства соединений типа ВіМО₃ [148]

Таким образом, одним из наиболее перспективных мультиферроиков является феррит висмута BiFeO₃, обладающий, к тому же, рекордно высокими значениями температур сегнетоэлектрического (температура Кюри $T_c \sim 810^{\circ}$ С) и магнитного (температура Нееля $T_N \sim 370^{\circ}$ С) фазовых переходов [148, 157]. Именно обнаружение в пленках BiFeO₃ гигантского линейного МЭ и гигантской поляризации [151], а также признание феррита висмута перспективной основой для использования в спиновой электронике [158] послужили толчком для интенсификации исследований в данном направлении. За последние несколько лет научные изыскания, связанные с разработкой и совершенствованием мультиферроиков, стали одной из наиболее «горячих» областей материаловедения, инициировав написание значительного количества обзоров по данной тематике, например [153, 154, 159, 170, 160].

Основные трудности создания мультиферроиков

Рассмотрим основные трудности, препятствующие широкому применению мультиферроиков на основе феррита висмута.

Прежде всего, это структурная неустойчивость, обусловленная пограничным положением этого соединения в структурном типе перовскита [32, 121]; высокая проводимость и термическая нестабильность, связанные, с одной стороны, с близостью температур спекания (T_{сп.}) и инконгруэнтного плавления, а с другой, с переменной степенью окисления железа. Кроме того, феррит висмута обладает спин-модулированной структурой, препятствующей, по мнению некоторых авторов [161, 162], магнитоэлектрическому взаимодействию. Критична зависимость структуры BiFeO₃ и от термодинамической предыстории (условий получения) [163, 164].

Это обусловлено узким концентрационным интервалом существования фазы BiFeO₃ и весьма широкими областями кристаллизации промежуточных соединений Bi₂Fe₄O₉ и Bi₂₅FeO₃₉ [165-171], а также летучестью Bi₂O₃ [171, 172] и сложностью реакции в эквимолярной смеси Bi₂O₃ и Fe₂O₃[173, 174], зависимостью свойств от физикохимического состояния исходных реагентов, с чем связано образование в процессе синтеза и спекания этого объекта довольно заметного (~10%) количества трудноустранимых «балластных» фаз [175, 176], в том числе, и непрореагировавших исходных компонентов [177]. Кроме того, одним из недостатков этого соединения является и температурная нестабильность его диэлектрических свойств, выражающаяся в экстремальном поведении диэлектрической проницаемости в диапазонах температур, близких к комнатным [178-182].

Таким образом, для создания подобных материалов требуется тщательная оптимизация технологических режимов на всех стадиях изготовления керамики.

Поиск возможных путей оптимизации указанной группы материалов в рамках использования твердофазного синтеза и обычной керамической технологии спекания и

38

стал целью настоящей работы.

Физико-химическое состояние исходных компонентов

В таблице 1.5 представлены результаты синтеза феррита висмута с использованием Fe₂O₃ квалификаций «ч.д.а.» и марки «р» производства США.

Видно, что при одних и тех же условиях синтеза BiFeO₃, полученный из Fe₂O₃ квалификации «ч.д.а.», характеризуется небольшим содержанием примесных фаз, а при синтезе с использованием реактива марки «р» образуется лишь незначительное количество целевого продукта. При дальнейшем подборе температур из интервала $T = (700 \div 850)^{\circ}$ C в первом случае добиться существенного снижения количества примесей в материале не удалось, во втором – содержание BiFeO₃ существенно не увеличилось. Можно предположить, что Fe₂O₃ марки «р» является более активной формой реагента, вследствие чего формирование смеси балластных фаз Bi₂₅FeO₄₀ и Bi₂Fe₄O₉ начинается при более низкой температуре, чем образование феррита висмута. Экспериментально установлено, что проведение синтеза при более низких температурах из интервала (500÷700)°C также не приводит к увеличению содержания BiFeO₃ в продуктах, полученных с использованием Fe₂O₃ марки «р» [183].

Таблица 1.5 – Результаты синтеза BiFeO₃ из Fe₂O₃ квалификаций «ч.д.а.» и марки «р» производства США

Марка	Технологические	Фазовый состав образцов, І/І ₁ , отн. ед.				
Fe ₂ O ₃	режимы	BiFeO ₃	Bi ₂₅ FeO ₄₀	Bi ₂ Fe ₄ O ₉		
«ч.д.а.»	Т₁=780°С, τ₁= 5ч.	100	9	5		
«p»	Т₁=780°С, τ₁= 5ч.	5	100	60		

Таким образом, технология создания керамических материалов на основе феррита висмута требует тщательной регламентации физико-химического состояния исходных веществ.

Вариации химического состава путём модифицирования

Одним из путей, позволяющих стабилизировать BiFeO₃ и оптимизировать его свойства, является введение в состав различных элементов, прежде всего редкоземельных (РЗЭ) [184-192]. При этом отмечается рост магнитоэлектрических коэффициентов, связанный с особыми магнитными свойствами РЗЭ: несмотря на то, что их собственное ферромагнитное упорядочение происходит лишь при очень низких температурах, магнитная природа (*f*-ферромагнетизм) РЗЭ проявляется в усилении обменного взаимодействия между другими ферромагнитными ионами, например, Fe³⁺, что и приводит к росту

 T_N . Введение достаточно жёстких высокоионизированных ионов РЗЭ вместо легкодеформируемых ионов, например, Ві, неизбежно приводит к снижению устойчивости СЭ состояния и, следовательно, к снижению T_c и сближению температур СЭ и антиферромагнитного переходов, что весьма желательно для практических применений. Кроме того, замещение части ионов Ві приведёт к усилению композиционного беспорядка в системе. А это, в свою очередь, будет способствовать лучшей спекаемости ТР и, кроме того, может привести к появлению новых слабоферромагнитных фаз [193-195].

Твердые растворы (Bi_{1-x}M_x)FeO₃, где M – La, Pr, Nd, Sm, Eu, Yd, Tb, Dy, Ho, Ta, Lu, для x = 0; 0.05; 0.10; 0.15; 0.20, синтезированы из оксидов Bi₂O₃, Fe₂O₃, M₂O₃ высокой степени чистоты (чда, осч) при температурах T₁ = 800 °C, 10 ч.; T₂ = (800÷850)°C, 5 ч. в зависимости от состава: с повышением содержания P3Э температура второго обжига повышается ~ на 10 градусов на каждые 5 мол. % P3Э. Температура обжига (T₂) ограничивается появлением следов жидкой фазы (ЖФ). Синтез в две стадии обеспечивает более полное прохождение реакции и получение веществ без примеси посторонних фаз. Основной особенностью синтеза соединений исследованных TP является повышенияя прочность спёков. Этот эффект является следствием близости температуры синтеза к температуре инконгруэнтного плавления и, как следствие, повышенной взаимной диффузии компонентов. При этом для повторного синтеза и, тем более, для последующего спекания необходимо использовать достаточно тонкодисперсные порошки, получение которых в данном случае представляет достаточно сложную технологическую задачу вследствие затруднённости дробления и размола образующихся после обжига спёков.

Результаты работы по выбору оптимальной Т_{сп.} представлены в таблице 1.6.

Особенность спекания феррита висмута определяется низкой температурой его инконгруэнтного (с разложением) плавления при 920°С. Как оказалось, достаточно плотная керамика его может быть получена при температурах, близких к температуре плавления. Это требует внимания при подборе температуры из-за появления следов ЖФ, что не желательно, так как ведет к нарушению стехиометрии вещества (плавление с разложением).

Поэтому диапазон температур спекания узок ~ от 850 до 890 °C. Пробные спекания делали с шагом (10-20) град. Анализ результатов работы по выбору оптимальных $T_{cn.}$ показал, что у него следы ЖФ появляются уже при 890°C и поэтому, а также вследствие снижения плотности при подъёме $T_{cn.}$ до указанного значения, оптимальной является $T_{cn.} = 870^{\circ}$ C.

При частичной замене висмута РЗЭ (5÷20 %) термическая устойчивость феррита висмута повышается и появление ЖФ наблюдается уже при температурах выше 890 °C.

Таблица 1.6 – Экспериментальные плотности заготовок, спечённых при различных температурах $BiFeO_3$ и твёрдых растворов ($Bi_{1-x}M_x$)FeO₃, где M – La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tu, Lu [60]

~	Значение	Эксперим	ентальные п	лотности рэк	сп. Заготовок	, спечён-
Состав керамики	x	HE	ых при разли	чных темпер	атурах, г/см	[]
	7	870 °C	890 °C	910 °C	930 °C	950 °C
BiFeO ₃	0	7.66	7.32			
$(Bi_{1-x}La_x)FeO_3$	0.05	7.30	7.40	7.57	7.58	
"	0.10		7.15	7.24	7.40	
"	0.15		6.84	6.84	7.30	7.00
	0.20		6.81	7.11	7.46	
(Bi1-xPrx)FeO ₃	0.05		6.84	7.14	7.42	7.17
''	0.10		6.88	7.05	7.28	7.27
"	0.15		6.55	6.78	6.90	7.25
_''-	0.20		6.40	6.56	6.94	7.62
(Bi1-xNdx)FeO ₃	0.05	7.26	7.67	7.66	7.53	
_''-	0.10		7.08	7.18	7.32	
''	0.15		7.15	7.21	7.26	7.06
_''-	0.20		6.99	6.65	7.24	7.14
(Bi1-xSmx)FeO ₃	0.05		7.56	7.57	7.60	
-''-	0.10		7.46	7.50	7.52	
''	0.15		6.79	7.09	7.40	
''	0.20		7.12	7.30	7.51	
(Bi1-xEux)FeO ₃	0.05		7.38	7.34	7.38	
"	0.10		7.48	7.55	7.60	
''	0.15			7.35	7.56	7.61
''	0.20			7.36	7.60	7.76
(Bi1-xGdx)FeO ₃	0.05		7.33	7.37	7.38	
"	0.10		7.47	7.56	7.56	
''	0.15			7.01	7.25	7.38
''	0.20			6.85	7.08	7.41
(Bi1-xTbx)FeO ₃	0.05		7.67	7.55	7.51	
"	0.10		7.61	7.61	7.65	
''	0.15			7.06	7.19	7.40
''	0.20			6.91	7.07	7.31
(Bi1-xDvx)FeO ₃	0.05		7.62	7.43	7.45	
"	0.10		7.64	7.50	7.61	
''	0.15			7.20	7.41	
''	0.20			7.10	7.20	
(Bi1-xHox)FeO ₃	0.05		7.46	7.50	7.35	
"	0.10		7.34	7.32	7.27	
''	0.15			7.10	7.38	
''	0.20			6.86	7.06	6.94
(Bi1-xTmx)FeO ₃	0.05	7.36	7.30	7.13		
"	0.10	7.40	7.28	6.99		
''	0.15		7.29	7.24		
''	0.20		7.01	7.11		
(Bi1-xYbx)FeO ₃	0.05	7.38	7.29	6.94		
"	0.10	7,740	7.34	6.98		
''	0.15		7.07	6.93		
''	0.20		7.08	7.01		
(Bi1-xLux)FeO ₂	0.05	7.30	6.92			
	0.10	7.37	7.17			
''	0.15		7.34	7.25		
"	0.20		7.32	7.27		
	·· ·			= .	1	1

При этом интервал температур спекания расширяется от 870 до 950 °C в зависимости от содержания РЗЭ. Повышение температуры спекания выше указанного верхнего предела приводит к появлению примесных фаз. Таким образом, керамику феррита висмута и его ТР необходимо спекать при максимальной температуре, предшествующей появлению жидкой или примесных фаз. Следует обратить внимание на тот факт, что при этом не всегда удается достичь максимальной плотности.

В таблице 1.7 приведены значения оптимальных T_{сп}, $\rho_{изм.}$, $\rho_{рентт.}$ и $\rho_{отн.}$ спечённых керамических образцов всех исследованных составов, а также концентрации основной примесной фазы (Bi₂O₃), установленной на основе рентгеновских данных.

Таблица 1.7 – Аттестация образцов керамики BiFeO₃ и (Bi_{1-x}M_x)FeO₃, где M – La, Pr, Nd, Sm, по плотности и фазовому составу [32]

Состав керами- ческих образцов	Значение х	Т _{сп.} , °С	р _{изм.} , г/см ³	р _{рентг.} , г/см ³	р _{отн.} , %	Содержание примесной фазы, по относительной интенсив- ности, %
1	2	3	4	5	6	7
BiFeO ₃	0	870	7.66	8.38	91.0	8
(Bi _{1-x} La _x)FeO ₃	0.05	910	7.57	8.28	92.0	6
''	0.10	930	7.40	8.26	89.1	нет
_''-	0.15	930	7.30	8.17	89.4	-''-
''	0.20	930	7.46	8.06	92.6	_''_
(Bi _{1-x} Pr _x)FeO ₃	0.05	930	7.42	8.32	89.2	_''_
''	0.10	930	7.28	8.24	88.4	_''_
''	0.15	950	7.25	8.19	88.5	_''_
_''-	0.20	950	7.62	8.10	94.1	-''-
(Bi _{1-x} Nd _x)FeO ₃	0.05	890	7.67	8.33	92.1	4
_''-	0.10	930	7.32	8.28	88.4	нет
_''-	0.15	930	7.26	8.19	88.6	7
''	0.20	930	7.24	8.19	88.4	5
(Bi _{1-x} Smx)FeO ₃	0.05	890	7.56	8.38	90.2	3
''	0.15	930	7.40	8.34	88.7	-''-
''	0.20	930	7.51	8.20	91.6	-''-
(Bi _{1-x} Eux)FeO ₃	0.05	890	7.38	8.367	88.2	12
_''-	0.10	910	7.55	8.309	90.86	6
''	0.15	930	7.56	8.335	88.18	нет
''	0.20	930	7.60	8.421	90.25	-"-
(Bi _{1-x} Gdx)FeO ₃	0.05	890	7.38	8.367	88.2	13
''	0.10	910	7.56	8.319	90.87	4
''	0.15	950	7.38	8.365	88.22	нет
''	0.20	950	7.41	8.472	87.46	-"-
(Bi _{1-x} Tbx)FeO ₃	0.05	890	7.67	8.35	91.85	7
-''-	0.10	890	7.61	8.32	91.50	8
-"-	0.15	950	7.40	8.29	85.18	5
-''-	0.20	950	7.31	8.46	82.39	6

1	2	3	4	5	6	7
(Bi _{1-x} Dyx)FeO ₃	0.05	890	7.62	8.37	89.34	10
''	0.10	890	7.64	8.30	91.99	8
''	0.15	930	7.41	8.26	89.69	21
-"-	0.20	930	7.20	8.19	87.91	25
(Bi _{1-x} Hox)FeO ₃	0.05	890	7.46	8.37	87.96	12
-"-	0.10	890	7.34	8.31	88.28	9
-"-	0.15	930	7.38	8.24	86.17	17
"	0.20	930	7.06	8.19	83.70	24
(Bi _{1-x} Tux)FeO ₃	0.05	870	7.36	8.35	86.98	6
-"-	0.10	870	7.40	8.30	89.16	11
-"-	0.15	890	7.30	8.25	87.76	15
-"-	0.20	890	7.28	8.19	86.81	24
(Bi _{1-x} Ybx)FeO ₃	0.05	870	7.38	8.34	87.37	16
-"-	0.10	870	7.40	8.30	88.81	17
					84.06	54
-"-	0.20	890	7.08	8.20	86.35	37
(Bi _{1-x} Lux)FeO ₃	0.05	870	7.30	8.35	85.07	50
''	0.10	870	7.37	8.31	88.72	24
''	0.15	890	7.34	8.25	87.92	22
''	0.20	890	7.32	8.21	88.55	57

Продолжение таблицы 1.7

По результатам, представленным в таблице 1.5, можно сказать следующее. Наиболее существенно температурная устойчивость BiFeO₃ возрастает в TP с P3Э, обладающими достаточно большими радиусами (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) (таблица 1.8), первой половины ряда (в этих случаях оптимальная T_{cn} достигает (930 ÷ 950) ⁰C.

Таблица 1	.8 – И	Іонные	радиусы	висмут	а и РЗЭ	по Белов	у и Бокию	[8]
1								

	r, Å	РЗЭ	r, Å	РЗЭ	r, Å	РЗЭ	r, Å	РЗЭ	r, Å
Bi ³⁺	1.20	La ³⁺	1.04	Sm ³⁺	0.97	Dy ³⁺	0.88	Tu ³⁺	0.85
		Pr ³⁺	1.00	Gd^{3+}	0.94	Ho ³⁺	0.86	Yb ³⁺	0.81
		Nd ³⁺	0.99	Tb ³⁺	0.89	Er ³⁺	0.85	Lu ³⁺	0.80

Для РЗЭ с малым радиусом (Tu, Yb, Lu) оптимальные $T_{cn.}$ даже при максимальной степени введения составили всего 890⁰С. При уменьшении радиуса РЗЭ растёт (во всём ряду) содержание примесных фаз, что также свидетельствует о снижении устойчивости (Bi_{1-x}M_x)FeO₃. Так, для TP с относительно небольшими ионами (Yb; Lu) содержание примесей достигает 50 %.

В работе [187] для указанных выше целей (повышения термической устойчивости феррита висмута и увеличении электрического сопротивления) использованы оксидные соединения переходных 3*d*-металлов (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, и Zn), которые, как и 4*f*-элементы, обладают собственными магнитными моментами и могут оказать

существенное влияние как на процесс изготовления керамик, так и непосредственно на магнитное упорядочение в ТР.

Ионы переходных 3*d*-металлов, благодаря промежуточной степени окисления, реализуемой в оксидных соединениях при твердофазном синтезе, обладают собственным магнитным моментом, способствующим нарушению антиферромагнитного упорядочения и формированию ферримагнитных фаз, что также может спровоцировать разрушение пространственно-спиновой модуляции. Кроме того, близость ионных радиусов и электронного строения железа в составе BiFeO₃ и вводимых модификаторов, вероятно, должны способствовать расширению интервала образования непрерывных TP. Высокая стереохимическая активность некоторых из перечисленных ионов (Ni, Co, Cu) и богатые валентные возможности могут благоприятствовать формированию смешанных оксидных соединений, образующих изоляционные слои в межкристаллитных прослойках и, за счёт этого, приводить к снижению электропроводности керамик.

Кроме того, в [183] для модифицирования BiFeO₃ были использованы оксидные соединения, образующие при введении в исходные объекты "плавни" (B_2O_3 , Li_2CO_3), способные кардинальным образом повлиять на кинетику процессов синтеза и спекания керамик. Использовали и оксиды высокозарядных ионов (Nb_2O_5 и TiO₂), способные выступить в качестве дополнительных связующих агентов по отношению к примесным фазам на основе Bi_2O_3 . Модификаторы вводились сверхстехиометрически в количестве 0.5 масс. %.

На основе полученных результатов установлено что:

1. Модифицирование феррита висмута соседними с железом по таблице Менделеева dэлементами (Mn, Co, Ni) приводит к повышению его термической устойчивости, что позволяет снизить содержание примесей в продуктах синтеза и вести спекание при более высокой температуре, что обеспечивает достижение более высокой плотности керамик.

2. Использование в качестве модификаторов стеклообразующих добавок (Li_2CO_3 , B_2O_3) приводит к активизации процесса разложения феррита висмута и не позволяет снизить количество примесей при синтезе и, тем более, спечь беспримесную керамику.

3. При модифицировании $BiFeO_3$ оксидами высокозарядных ионов (Nb_2O_5 , TiO_2) наблюдается снижение количества примесей при синтезе и увеличение оптимальных температур синтеза и спекания.

Подбор режимов синтеза

Как уже было отмечено, твердофазный синтез феррита висмута осложнён его фа-

зовой нестабильностью и термической неустойчивостью, обусловливающими высокую электропроводность объектов. Для преодоления указанных негативных явлений необходимо определить механизмы, влияющие на формирование BiFeO₃ и TP на его основе.

Реакция образования BiFeO₃ изучена ранее с использованием дифференциального термического анализа (ДТА): определено, что смесь $Bi_2O_3+Fe_2O_3$ характеризуется 5 эндоэффектами: при 740°C происходит полиморфное превращение Bi_2O_3 , при 790 °C – плавление эвтектики в системе $Bi_2O_3 - Fe_2O_3$ при 850 °C – фазовый переход BiFeO₃, при 920 и 950 °C – инконгруэнтное плавление BiFeO₃, что косвенно указывает на то, что образование соединения произошло при температурах ниже 850 °C (рисунок 1.9). Это подтверждается структурными исследованиями, результаты которых показали, что реакция образования соединения начинается при 600 °C [196].



Рисунок 1.9 – Кривые ДТА (а – шихты состава Bi₂O₃ +Fe₂O₃, б – соединения BiFeO₃) [32]

Из диаграммы устойчивости соединений со структурой типа перовскита (рисунки 1.10, 1.11 [121]), видно, что BiFeO₃ находится на границе устойчивости структурного типа перовскита как по параметру направленности (v), так и по параметру напряжённости (µ) химических связей. В ряде других работ показано, что уже при температурах твердофазного синтеза BiFeO₃ термодинамически неустойчив [165-174].

Таким образом, как отмечалось выше, верхний предел температуры синтеза феррита висмута определяется его инконгруэнтным плавлением и не превышает 920⁰C, а вследствие термодинамической неустойчивости BiFeO₃ почти всегда содержит примесные фазы.

В ряде работ [178, 198-204] предложены альтернативные методы синтеза феррита висмута основанные на гель технологиях, разложении металлорганических соединений

либо применении холодного плазменного разряда. Однако большинство из этих методик

не применимы для массового производства.



Рисунок 1.10 – Диаграмма параметров направленности υ и напряженности μ связей и область существования ОСП [121]



Рисунок 1.11 – Диаграмма параметров неравноценности Ω и напряженности μ связей и область существования сегнето- и антисегнетоэлектрических ОСП [121]

Механоактивация и закалка

В работе [182] поликристаллический BiFeO₃ синтезировали в две стадии методом твердофазных реакций при температурах $T_1 = T_2 = 800$ °C, длительностях изотермических выдержек τ_1 =10 час., τ_2 =5 час; спекание проводили по обычной керамической технологии при $T_{cn} = 850$ °C в течение 2 час.

Механоактивацию шихты, в состав которой входят Bi_2O_3 и Fe_2O_3 , осуществляли в шаровой планетарной мельнице АГО-2, сконструированной в институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск) [182, 204], с частотой вращения бараба-

нов 400 об/мин в течение 10 мин. Режимы синтеза и спекания BiFeO₃, приготовленного из механоактивированной шихты: $T = 800^{\circ}$ C, 2 час., $T_{cn.} = 825^{\circ}$ C, 10 мин. Закалку (быстрое, со скоростью ~ 270град./мин., охлаждение BiFeO₃ от $T_{cn.}$ до комнатной температуры) проводили только в последнем случае.

При этом установлено, что на нестабильное поведение диэлектрической проницаемости BiFeO₃ оказывают влияние межслоевые, межфазные и внутрифазовые перестройки, которые не сопровождаются сменой симметрии ячейки. Накопление свободных зарядов на поверхностях раздела приводит к диэлектрической дисперсии и потерям в переменных электрических полях, известных под названием Максвелл-вагнеровская релаксация.

Определены режимы получения, включающие механоактивацию и закалку и позволяющие получить феррит висмута со стабильными диэлектрическими свойствами в высокотемпературной области. Показано, что с применением механоактивации, призванной уменьшить размеры и увеличить объемную площадь реагирующих веществ, и «закалки», способной «заморозить» дефекты и устранить эффект инконгруэнтного плавления, удаётся значительно ослабить диэлектрическую нестабильность этого соединения эксплуатационных температур.

Выводы к главе 1

1. Анализ представленных сведений показывает, что, несмотря на имеющийся обширный билиографический материал, природа структурных неустойчивостей, многие детали превращений и характер формирующихся фазовых состояний в выбранных для исследования объектах и модифицированных составах полностью не выявлены.

2. В связи с этим выдвигается цель работы – установление закономерностей фазообразования и формирования корреляционных связей между кристаллографическими характеристиками структуры, зеренным строением и макрооткликами TP на основе НЩМ, BiFeO₃.

3. Для достижения поставленной цели в работе необходимо будет решить следующие задачи:

 – осуществить анализ библиографических сведений о НЩМ (с акцентом на ТР ниобатов натрия – лития), композициях на основе феррита висмута.

47

– изучить влияние условий фазообразования на процессы формирования кристаллической структуры, микроструктуры, диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих свойств выбранных объектов и на этой основе оптимизировать технологические регламенты их получения с надежными, воспроизводимыми характеристиками.

 ипределить пути направленного изменения физических свойств рассматриваемых ТР вариацией их условий фазообразования, являющихся как деталями технологий, так и проводимых экспериментов.

– установить возможности применения к исследуемым веществам некоторых общих представлений о корреляционной связи состав – структура – свойства и природе аномальных явлений в областях концентрационных и полиморфных превращений и выявить специфику макрооткликов в исследуемых системах, связанную с особенностями их физико-химического состояния.

 выбрать на базе полученных экспериментальных данных перспективные основы функциональных материалов, пригодных для использования в электронике, осуществить комплекс мер по охране созданной интеллектуальной собственности.

4. В качестве объектов исследования целесообразно выбрать следующие группы ТР:

– ТР бинарной системы ниобатов натрия-меди (1-x)NaNbO₃–x/2CuNb₂O₆, $0 \le x \le 0.1625$, исследовательский концентрационный шаг $\Delta x = 0.0125$,

– TP на основе бинарной системы (Na,Li)NbO₃, модифицированные (1÷3) масс.% CuO, SnO₂, MnO₂, (MnO₂+CuO), $\Delta x = 1$ масс %; (0.5÷3) масс.% NiO и (Bi₂O₃+Fe₂O₃), $\Delta x = 0.5$ масс %;

– феррит висмута BiFeO₃, модифицированный 0.5 масс.% CoO, NiO, CuO, ZnO, Cr₂O₃,
MnO₂, Li₂CO₃, B₂O₃, TiO₂, Nb₂O₅.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

2.1. Объекты исследования. Обоснование выбора

В качестве объектов исследования были выбраны ТР на основе системы (Na_{1-x}Li_x)NbO₃ [205] (мною описаны основные методы и технологические приемы, позволяющие оптимизировать свойства указанных объектов, Садыков, Х.А. – 10%).

Модифицирование проводили в соответствии со схемами, представленными на рисунке 2.1. При этом в качестве добавок использовали простые оксиды (NiO, MnO_2 , CuO, SnO_2) и комбинации их (CuO+MnO₂), либо других оксидов (Bi₂O₃+Fe₂O₃), вводимые в количестве (1÷3) масс. %.



Рисунок 2.1 – Схема сверхстехиометрического модифицирования материала (Na_{1-x}Li_x)NbO₃

Твёрдые растворы на основе феррита висмута

Для стабилизации структуры феррита висмута, снижения его электропроводности и усиления магнитных откликов использовали оксидные соединения переходных 3*d*-металлов (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, и Zn), которые, как и 4*f*-элементы, обладают собственными магнитными моментами и могут оказать существенное влияние как на процесс изготовления керамик, так и непосредственно на магнитное упорядочение в ТР.

Ионы переходных 3*d*-металлов благодаря промежуточной степени окисления, реализуемой в оксидных соединениях при твердофазном синтезе, обладают собственным магнитным моментом, за счет большого количество неспаренных электронов способствующим нарушению 3*d*-орбитали антиферромагнитного упорядочения и формированию ферримагнитных фаз, что также может спровоцировать разрушение пространственно-спиновой модуляции. Кроме того, близость ионных радиусов и электронного строения железа в составе BiFeO₃ и вводимых модификаторов, вероятно, должно способствовать расширению интервала образования непрерывных ТР. Высокая стереохимическая активность некоторых из перечисленных ионов (Ni, Co, Cu) и богатые благоприятствовать валентные возможности могут формированию смешанных образующих оксидных соединений, изоляционные слои В межкристаллитных прослойках и, за счёт этого, приводить к снижению электропроводности керамик. Для модифицирования BiFeO₃ также использовали оксидные соединения, образующие при введении в исходные объекты "плавни" (B₂O₃, Li₂CO₃), способные кардинальным образом повлиять на кинетику процессов синтеза и спекания керамик. Кроме того, использовали оксиды высокозарядных ионов (Nb₂O₅ и TiO₂), способные выступить в качестве дополнительных связующих агентов по отношению к примесным фазам на основе Ві2О3. Модификаторы вводились сверхстехиометрически в количестве 0,5 масс. % в соответствии со схемой на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Схема сверхстехиометрического модифицирования феррита висмута, BiFeO₃, различными оксидами и карбонатом: 1 – оксиды переходных 3d-металлов; 2 – оксиды высокозарядных ионов; 3 – стеклообразующие добавки.

Все модификаторы вводились в количестве 0.5 масс. %

<u>Твёрдые растворы бинарной системы NaNbO₃ – CuNb₂O₆</u>

В качестве объектов исследования выбраны и ТР бинарной системы (1-х) NaNbO₃–хCu_{0.5}NbO₃ (формула медьсодержащего компонента приведена к перовскитовому виду), где $0 \le x \le 0.1625$. Выбор объектов осуществляли таким образом, чтобы изученные составы пересекали предполагаемую морфотропную область, МО, вблизи которой электрофизические параметры экстремальны [205]. Положение МО спрогнозировано из данных по исследованию родственных трёхкомпонентных систем TP (1-x-y)NaNbO₃ – yKNbO₃ – x/2MNb₂O₆ (где M – Cd, Pb, Sr, Ca) [206, 207].

2.2 Методы получения образцов

Основная трудность в получении подобных материалов, как уже отмечалось ранее, заключается в достижении высокой плотности керамик. Гидролиз соединений ЩМ в процессе синтеза ТР приводит к образованию легкоплавких, легколетучих, очень агрессивных сред, в частности, гидроксидов ЩМ с температурами плавления, «лежащими» существенно ниже температур спекания керамик (T_{nn} (NaOH) = 320 ⁰C) и образующими при спекании жидкую фазу. Вредные последствия этого: пористость керамик из-за летучести плавней, взаимодействие с керамическими подложками (алундовыми, цирконатными и другими), неоднородность (расслоение) керамик по высоте образца, высокая проводимость, нарушения стехиометрии - могут обусловливать низкую экспериментальную плотность объектов. Кроме того, разрушительным последствием повышенной летучести соединений является быстрая деградация технологической оснастки – подложек, тиглей, лодочек. Настоящая работа направлена на исключение перечисленных негативных явлений.

При получении образцов керамики учитывались особенности свойств соединений ЩМ с целью оптимизации технологии. Это достигалось как путём уменьшения количества продуктов гидролиза за счёт использования органических жидкостей на всех стадиях технологического процесса – в качестве диспергирующих сред при перемешивании и помоле, связок при подготовке заготовок к спеканию, так и подбором температурновременных режимов синтеза и спекания.

Негативные явления, связанные с особенностями физико-химических свойств соединений ЩМ и приводящие к наличию в синтезированных порошках легколетучих, легкоплавких, агрессивных соединений, особенно проявляются на стадии спекания. В соответствии с чем, оптимизация операций, связанных с подготовкой заготовок к спеканию, прежде всего, гранулированием синтезированных порошков, выбором материала подложек, вида формованных заготовок, способа загрузки, режима подъёма температуры, обеспечивает возможность получения целых, однородных керамических образцов с плотностью $\rho_{orth} \ge 90$ %, что делает возможной дальнейшую работу с керамикой. При гранулировании порошков для получения плотных заготовок, подготовленных к спеканию, в качестве связки использовался спиртовый раствор поливенилбутираля (ПВБ) и для сравнения - водный раствор поливенилового спирта (ПВС), широко использующиеся при работе с материалами системы ЦТС. Для гранулирования использовали сита размером 0.5 ÷ 0.7 мм. Установлено, что более высокой плотностью обладают ТР, полученные при использовании ПВБ.

В качестве подложек опробованы алунд и алунд с циркониевой подсыпкой, но при использовании этой оснастки образцы, в результате активного взаимодействия с жидкой фазой спекаемых керамик, приплавлялись к подложке и взаимно разрушались. Удовлетворительные результаты получены при использовании корундовых подложек и подсыпки из смеси цирконатов ЩМ и кальция. Подсыпка играет роль изоляционного слоя между подложкой и способными к взаимодействию с ней активными реагентами керамики и создаёт необходимое давление паров соединений ЩМ, препятствующих нарушению стехиометрии за счёт удаления летучих компонентов из спекаемых материалов.

Вид формованных заготовок регламентировался следующими обстоятельствами. Попытка спекать керамику в виде столбиков диаметром 12 мм и высотой 15 мм, удобных для изготовления образцов резкой, не дала положительных результатов из-за возникновения неоднородности по составу и плотности (по высоте образца) вследствие расслоения. Оптимальным оказалось спекание заготовок диаметром 12 мм и толщиной 3 мм при загрузке в один слой. Это благоприятствует процессу удаления легколетучей фазы, для завершения которого при подъёме температуры делалась задержка при 400-420 0 С, в течение двух часов.

Твердофазный синтез осуществлялся в две стадии: $T_{синт.1,2} = (850-870)$ °C (в зависимости от состава), в течение $\tau_1 = \tau_2 = 6$ час, спекание - по обычной керамической технологии при температурах $T_{cn.} = (1160-1200)$ °C (в зависимости от состава) в течение 1 час.

Следует отметить, что положительные результаты достигаются при работе со свежесинтезированными порошками и заготовками для спекания, поскольку и те, и другие довольно быстро деградируют и ухудшают свои реологические характеристики (в частности, становятся менее сыпучими за счёт слёживаемости порошков, характерной для НЩМ [208]), что усугубляет все негативные явления при спекании.

Получение керамик твёрдых растворов на основе феррита висмута

В таблице 2.1 представлены результаты синтеза феррита висмута с использованием

Fe₂O₃ квалификаций «ч.д.а.» и марки «р» производства США.

Видно, что при одних и тех же условиях синтеза BiFeO₃, полученный из Fe₂O₃ квалификации «ч.д.а», характеризуется небольшим содержанием примесных фаз, а при синтезе с использованием реактива марки «р» образуется лишь незначительное количество целевого продукта.

Таблица 2.1 – Результаты синтеза BiFeO₃ из Fe₂O₃ квалификаций «ч.д.а.» и марки «р» производства США [30]

Manua Ea O	Tayna Habingaria paring t	Фазовый состав образцов, І/І ₁ , отн. ед.			
Марка Fe_2O_3	Технологические режимы	BiFeO ₃	Bi ₂₅ FeO ₄₀	Bi ₂ Fe ₄ O ₉	
«ч.д.а.»	$T_1 = 780^{0}$ С, $\tau_1 = 5$ ч.	100	9	5	
«p»	$T_1 = 780^{0}$ С, $\tau_1 = 5$ ч.	5	100	60	

При дальнейшем подборе температур в области $T = (700 \div 850)^{0}$ С в первом случае добиться существенного снижения количества примесей в материале не удалось так же, как во втором - не удалось добиться увеличения содержания BiFeO₃. Можно предположить, что Fe₂O₃ марки «р» является более активной формой реагента, вследствие чего формирование смеси фаз Bi₂₅FeO₄₀ и Bi₂Fe₄O₉ начинается при более низкой температуре, чем образование феррита висмута. Экспериментально установлено, что проведение синтеза при более низких температурах в интервале (500÷700) ⁰С также не приводит к увеличению содержания BiFeO₃ в продуктах, полученных с использованием Fe₂O₃ марки «р».

<u>Фазообразование в модифицированных составах феррита висмута с оксидными</u> соединениями 3d-металлов

На рисунке 2.3 представлены зависимости относительных интенсивностей рентгеновских максимумов, соответствующих содержанию примесных фаз в BiFeO₃ с модификаторами.

Видно, что содержание примесей резко снижается в интервале температур $(780 \div 800)$ ⁰C и вновь возрастает при увеличении T ≥ 800 ⁰C. При дальнейшем увеличении T (T = 830 ⁰C) введение ряда модификаторов (Mn, Co и Ni) вновь приводит к уменьшению содержания примесей, особенно стремительно при этом уменьшается содержание примеси, обогащённой висмутом. Наблюдаемое, вероятно, может свидетельствовать о внедрении при T ≥ 800 ⁰C этих элементов в В-подрешётку структуры BiFeO₃. Обращает на себя внимание тот факт, что при модифицировании медью и цинком общее содержание примесей существенно выше и при увеличении температуры до T ≥ 830 ⁰C количество примесных фаз возрастает, что, очевидно, говорит о невхождении этих катионов в структуру BiFeO₃.



Рисунок 2.3 – Относительные интенсивности рентгеновских максимумов I/I₁, соответствующих содержанию примесных фаз в модифицированных материалах на основе BiFeO₃, синтезированных при разных температурах [316]

Существенно количество примесей возрастает и при введении Cr₂O₃, что, вероятно, является следствием его отрицательного влияния как на кинетику, так и на термодинамику процесса.

Оптимизированные температуры синтеза и относительные интенсивности рентгеновских максимумов I/I₁, соответствующих содержанию примесных фаз, представлены в таблицах 2.2, 2.3.

|--|

Кол-во и состав мо- дификатора	Оптимальные температуры син- теза T_1 , ⁰ С и τ_1 , ч	Фазовый состав образцов, І/І ₁ , отн. е	
0,5 масс. % Cr ₂ O ₃	810 - 10	67 BiFeO ₃	100 Bi ₂₅ FeO ₄₀ , 60 Bi ₂ Fe ₄ O ₉
0,5 масс. % MnO ₂	830 - 10	100 BiFeO ₃	3 Bi ₂ Fe ₄ O ₉ , 6 (Bi ₂ O ₃)
0,5 масс. % СоО	790 – 10	100 BiFeO ₃	6 Bi ₂₅ FeO ₄₀
0,5 масс. % NiO	810 - 10	100 BiFeO ₃	$7 \operatorname{Bi}_{25}\operatorname{FeO}_{40}$
0,5 масс. % СиО	790 – 10	100 BiFeO ₃	10 Bi ₂₅ FeO ₄₀ ,15 Bi ₂ Fe ₄ O ₉ ,
0,5 масс. % ZnO	790 – 10	100 BiFeO ₃	6 (Bi ₂ O ₃)

Таким образом, установлено, что достаточно малое количество примесей (< 10%) образуется при модифицировании керамик Mn, Co, Ni и Zn, что делает возможной дальнейшую работу по спеканию именно этих синтезированных продуктов.

54

В таблице 2.4 представлены составы модификаторов, оптимизированные $T_{cn.}$, измеренные плотности и I/I_1 .

Анализ результатов спекания керамик на основе $BiFeO_3$, модифицированных 3d-элементами, показывает, что с увеличением атомного номера в ряду 3d-металлов оптимальные T_{cn} снижаются, что связано с термодинамической нестабильностью образующихся систем. В то же время, использование модификаторов позволяет существенно повысить по сравнению с немодифицированным $BiFeO_3$ измеренные плотности при сохранении того же примесного состава [205].

Таблица 2.3 – Результаты	сорого синтеза керамик BiFeC	$D_3 + 0.5 \text{ macc.} MO_x [31]$	1
1 would all a 1 00 / 110 1 will be			· •

Кол-во и состав модификатора	Оптимальные температуры синтеза T_2 , ⁰ C и τ_2 , ч	Фазовый состав образцов, І/І ₁ , отн. ед				
0.5 масс. % Cr ₂ O ₃	I	Не проводили				
0.5 масс. % MnO ₂	850 - 5	100 BiFeO ₃	4 Bi ₂ Fe ₄ O ₉ , 5 Bi ₂₅ FeO ₄₀			
0.5 масс. % СоО	830 - 5	100 BiFeO ₃	8 Bi ₂₅ FeO ₄₀ , 3 Bi ₂ Fe ₄ O ₉			
0.5 масс. % NiO	810 - 5	100 BiFeO ₃	7 Bi ₂₅ FeO ₄₀ , 3 Bi ₂ Fe ₄ O ₉			
0.5 масс. % СиО	800 - 5	100 BiFeO ₃	21 Bi ₂ Fe ₄ O ₉ , 11 Bi ₂₅ FeO ₄₀			
0.5 масс. % ZnO	790 - 2	100 BiFeO ₃	9 Bi ₂₅ FeO ₄₀ , 4 Bi ₂ Fe ₄ O ₉			

Таблица 2.4. – Результаты спекания керамик BiFeO₃ + 0.5 масс. %MO_x [311]

Кол-во и состав модификатора	Оптимальная Т _{сп.} , ⁰ С	Измеренная плотность, г/см ³	Фазовый состав образцов, І/І ₁ , отн. ед.		
	910	7.67	100 BiFeO ₃	11 Bi ₂ Fe ₄ O ₉ , 6Bi ₂₅ FeO ₄₀	
0.5 масс.%MnO ₂	920	7.80	100 BiFeO ₃	13 Bi ₂ Fe ₄ O ₉ , следы Bi ₂₅ FeO ₄₀	
0.5 масс. % СоО	850	7.76	100 BiFeO ₃	12 (Bi ₂ O ₃), 9 Bi ₂ Fe ₄ O ₉	
0.5 масс. % NiO	850	7.92	100 BiFeO ₃	9 Bi ₂₅ FeO ₄₀ , 7 Bi ₂ Fe ₄ O ₉	
0.5 масс. % ZnO	830	7.56	100 BiFeO ₃	13 Bi ₂₅ FeO ₄₀ , 9 Bi ₂ Fe ₄ O ₉	

Отметим также, что в случае использования NiO удаётся достичь существенно более высокой плотности при температуре меньшей, чем необходимо для спекания немодифицированного BiFeO₃. Это может быть связано с активизацией массопереноса из-за высокой стереохимической активности Ni²⁺ [207].

Таким образом, при оптимизации свойств материалов на основе BiFeO₃ требуется подбор модификаторов, учитывающий необходимость минимизации температур и кратностей обжигов, что обусловлено низкой термической устойчивостью образующихся продуктов. Анализ результатов исследования показывает, что наиболее эффективными модификаторами являются MnO₂ и NiO.

<u>Фазообразование в модифицированных составах феррита висмута с оксидами вы-</u> сокозарядных элементов и стеклообразующими добавками

Были также использованы оксидные соединения, образующие при введении в ис-

ходные объекты "плавни" (B_2O_3 , Li_2CO_3), способные кардинальным образом повлиять на кинетику процессов синтеза и спекания керамик. Кроме того, использовались оксиды высокозарядных ионов (Nb_2O_5 и TiO₂), способные выступить в качестве дополнительных связующих агентов по отношению к примесным фазам на основе Bi_2O_3 . Модификаторы вводились сверхстехиометрически в количестве 0.5 масс. %.

На рисунке 2.4 приведены относительные интенсивности рентгеновских максимумов I/I₁, соответствующих содержанию примесных фаз, в модифицированных материалах на основе BiFeO₃, синтезированных при разных температурах.



Рисунок 2.4 – Относительные интенсивности рентгеновских максимумов I/I₁, соответствующих содержанию примесных фаз в модифицированных материалах на основе BiFeO₃, синтезированных при разных температурах [316]

Видно, что во всех случаях вплоть до 780 [°]C происходит стремительное снижение содержания примесей. Затем, в области температур $(780 \div \sim 800)^{\circ}$ C, в случаях введения (Nb₂O₅, TiO₂, Li₂CO₃), количество примесей несколько возрастает и вновь снижается, достигая минимума при некоторой температуре, индивидуальной для каждого из модификаторов: ~ 800[°]C для Li₂CO₃, 810[°]C для TiO₂, 830[°]C для Nb₂O₅.

При модифицировании оксидом бора общее содержание примесей значительно выше, чем при использовании других добавок. В этом случае построенная зависимость $I/I_1 = f(T_{cunt.})$ имеет лишь один размытый минимум, что, вероятно, связано с большим исследовательским температурным шагом и узким интервалом проявления выявленных в других случаях эффектов. Оптимизированные температуры синтеза и относительные интенсивности рентгеновских максимумов I/I₁, соответствующих содержанию примесных фаз, представлены в таблицах 2.5, 2.6. Анализ таблиц свидетельствует о том, что минимального содержания примесей при синтезе удаётся добиться при использовании оксидов высокозарядных ионов (TiO_2 и Nb₂O₅), которые, вероятно, внедряются в В-подрешётку на место железа и, за счёт образования более прочных электрон-насыщенных связей, упрочняют основной кислород-октаэдрический каркас и, как следствие, стабилизируют структуру.

Таблица 2.5 – Результаты первого синтеза керамик BiFeO₃+0.5 масс. % модификаторов [316]

Кол-во и состав модификатора	Оптимальная Т синтеза, ⁰ С и время, ч	Фазовый с	остав образцов, І/І ₁ , отн. ед.
0.5 масс. % TiO ₂	810 - 10	100 BiFeO ₃	7 Bi ₂₅ FeO ₄₀ , 3 Bi ₂ Fe ₄ O ₉
0.5 масс. % Nb ₂ O ₅	830 - 10	100 BiFeO ₃	6 Bi ₂₅ FeO ₄₀ , 6 Bi ₂ Fe ₄ O ₉
0.5 масс. % Li ₂ CO ₃	800 - 10	100 BiFeO ₃	13 Bi ₂₅ FeO ₄₀ , следы Bi ₂ Fe ₄ O ₉
0.5 масс. % B ₂ O ₃	800 - 10	100 BiFeO ₃	13 Bi ₂₅ FeO ₄₀ , 5Bi ₂ Fe ₄ O ₉

Таблица 2.6 – Результаты второго синтеза керамик BiFeO₃+0.5 масс. % модификаторов [316]

Кол-во и состав	Оптимальная Т синтеза, ⁰ С	Фазовый соста	в образцов І/І ₁ , отн. ед.
модификатора	и время, ч		
0.5 масс. % TiO ₂	830 - 5	100 BiFeO ₃	8 Bi ₂₅ FeO ₄₀ , 4Bi ₂ Fe ₄ O ₉
0.5 масс. % Nb ₂ O ₅	840 - 5	100 BiFeO ₃	10 Bi ₂ Fe ₄ O ₉ , 7Bi ₂₅ FeO ₄₀
0.5 масс. % Li ₂ CO ₃	800 - 5	100 BiFeO ₃	20 Bi ₂₅ FeO ₄₀ , 8Bi ₂ Fe ₄ O ₉
0.5 масс. % B ₂ O ₃	810 - 5	100 BiFeO ₃	30 Bi ₂₅ FeO ₄₀ , 10Bi ₂ Fe ₄ O ₉

При этом заметно, что меньшее количество примесей наблюдается при модифицировании оксидом титана, что, очевидно связано с более полным встраиванием близкого по заряду иона в кристаллическую решётку, образованную FeO₆ – октаэдрами. Это подтверждается меньшей оптимальной T_{синт.} Ti – содержащего материала.

Использование добавок, образующих при синтезе жидкие фазы приводит, с одной стороны, к увеличению скорости синтеза BiFeO₃, а, с другой, - к его разложению, что проявляется в сужении интервала оптимальных условий обжига, и, следовательно, увеличении содержания примесей в продуктах синтеза, а также невозможности спекания материала. Результаты спекания керамик представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Результаты спекания керамик BiFeO₃ + 0,5 масс. % модификаторов [316]

Кол-во и состав	Оптимальная Т	Измеренная	Фазовый состав образцов, І/І ₁ ,			
модификатора	спекания, ⁰ С	плотность, г/см ³	отн. ед.			
0.5 масс.%TiO ₂	930	7.61	100 BiFeO ₃	10 Bi ₂₅ FeO ₄₀ , 9Bi ₂ Fe ₄ O ₉		
	900	6.42	100 BiFeO ₃	11 Bi ₂₅ FeO ₄₀ , 11Bi ₂ Fe ₄ O ₉		
$0.5 \text{ Macc}. 70 \text{ N}0_2 \text{O}_5$	920	7.28	100 BiFeO ₃	18 Bi ₂ Fe ₄ O ₉ , 6Bi ₂₅ FeO ₄₀		

Из данных, представленных в таблице 2.7, видно, что дополнительная термическая обработка, неизбежная при спекании керамик, приводит к увеличению содержания при-

месей в результате частичного разложения BiFeO₃. Кроме того, следует отметить, что минимального содержания примесей и существенно более высокой плотности при спекании удаётся добиться при введении 0.5 масс. % оксида титана.

Оптимизация методов получения керамик бинарной системы NaNbO₃-CuNb₂O₆

Для синтеза использовались гидрокарбонат натрия и оксид меди марок не ниже «ч.д.а.», а также Nb₂O₅ марок «Нбо-Пт» и «Осч».

Таблица 2.8 – Результаты синтеза CuNb₂O₆ из Nb₂O₅ различных квалификаций [81]

Квалификация	Температура пер-	Содержание при-	Температура вто-	Содержание при-
оксида ниобия	вого синтеза, ⁰ С	месей (І/І ₁ , отн. ед.)	рого синтеза, ⁰ С	месей (І/І ₁ , отн. ед.)
«Осч»	900	10	900	4
«Нбо-Пт»	900	4	900	< 1

Все керамики получены методом твердофазных реакций из предварительно синтезированных NaNbO₃ и CuNb₂O₆. Синтез ниобата натрия осуществляли при T₁ = 850 °C, T₂ = 870 °C, $\tau_1 = \tau_2 = 6$ час.; CuNb₂O₆ – T₁ = T₂ = 900 °C, $\tau_1 = \tau_2 = 5$ час. ТР конечного состава синтезировали в одну стадию. Температуру синтеза при этом подбирали в интервале T_{синт.} = (750 ÷ 1050) °C. Время синтеза 5 час. Спекание керамик проводили при T_{сп} = (1050 ÷ 1100) °C, в течение 2 час., в зависимости от состава.

Результаты синтеза CuNb₂O₆ представлены в таблице 2.8. Видно, что при синтезе CuNb₂O₆ при одних и тех же условиях в соединении, полученном из Nb₂O₅ квалификации «Нбо-Пт» уже после первого синтеза содержится менее 5 % примесей. При синтезе CuNb₂O₆ из более чистого Nb₂O₅ квалификации «Осч» указанной степени чистоты удаётся достичь лишь при двукратном синтезе. Это, очевидно, связано с большим содержанием специфических примесей в техническом сырье, по-видимому, увеличивающих концентрацию дефектов, выполняющих транспортную функцию при синтезе, что приводит к существенному увеличению скорости гетерогенной реакции, её полноте и практической завершённости уже при однократном обжиге. Таким образом, Nb₂O₅ квалификации «Нбо-Пт» является более эффективным реагентом для синтеза двойного ниобата меди.

На рисунке 2.5 проиллюстрирована динамика изменения содержания рентгенографически регистрируемых примесных фаз (двойного ниобата меди CuNb₂O₆ и тетраниобата натрия, Na₂Nb₄O₉) при синтезе TP 0.825 NaNbO₃ – 0.175 CuNb₂O₆, полученного с использованием Nb₂O₅ этой квалификации. Хорошо видно, что максимумы, соответствующие содержанию примесей, не совпадают друг с другом, что свидетельствует о сложности и многостадийности протекающего процесса. Кроме того, заметим, что максимальное содержание примеси CuNb_2O_6 соответствует минимуму $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_9$ и наоборот, что позволяет сделать предположение о конкурентном характере встраивания Cu^{2+} в А-подрешётку исходного ниобата со структурой типа перовскита. На рисунке 2.6. представлены относительные интенсивности рентгеновских максимумов I/I₁, соответствующих содержанию CuNb_2O_6 в TP на основе НЩМ и CuNb_2O_6 , синтезированных при разных температурах. Из него видно, что вплоть до 900 °C зависимости располагаются на графике практически параллельно друг другу и снизу вверх в соответствие с заданным количеством CuNb_2O_6 . Это свидетельствует о невстраивании последнего в перовскитовую решётку в указанном температурном диапазоне.





Рисунок 2.5 — Относительные интенсивности рентгеновских максимумов I/I_1 , соответствующих содержанию примесных фаз в TP состава 0.825 NaNbO₃ — 0.175 CuNb₂O₆, синтезированной при разных температурах из Nb₂O₅ квалификации «Нбо-Пт» [81]

Рисунок 2.6 – Относительные интенсивности рентгеновских максимумов I/I_1 , соответствующих содержанию CuNb₂O₆ в TP состава (1-x)NaNbO₃ – xCuNb₂O₆, где x = 0.025(1); 0.05(2); 0.075(3); 0.1(4), синтезированных при разных температурах [81]

Более того, рентгенографически регистрируется даже некоторое возрастание содержания CuNb₂O₆, что может быть вызвано захватом элементов TP со структурой перовскита. При T = 900 °C параллельность нарушается, а содержание CuNb₂O₆ резко снижается, но образуется примесь Na₂Nb₄O₉ (рисунок 2.5), которая может быть результатом высвобождения захваченных элементов TP-прекурсора. При 1020 °C кривые сходятся практически в одну точку, и примесь Na₂Nb₄O₉ полностью исчезает. Анализ полученных результатов показывает, что в независимости от соотношения компонентов для TP бинарной системы (1-х)NaNbO₃ – x/2CuNb₂O₆ оптимальными являются $T_{синт.}$ из интервала (1020 ÷ 1050) °C, в зависимости от состава.

С целью определения влияния квалификации Nb₂O₅ на особенности спекания кера-

мик использовали ТР, синтезированные как из «Нбо-Пт», так и из «Осч». На рисунке 2.7 показаны фотографии отшлифованных поверхностей поликристаллических спёков твердых растворов различного состава, изготовленных при оптимальной температуре спекания, подобранной в интервале T_{сп} = (1050-1100) °C.



Рисунок 2.7 – Отшлифованные поверхности спечённых керамик в зависимости от состава и квалификации, используемого сырья (слева), срезы керамического образца квалификации «Осч» на различной глубине [257]

Хорошо заметно, что полученные керамики резко различаются по характеру образующихся макродефектов (трещин и сколов): в ТР с низким содержанием меди наблюдается скалывание краёв поликристаллических спёков, что может быть вызвано накоплением механических напряжений в результате многочисленных фазовых переходов при остывании спечённых заготовок, характерных для ниобата натрия [207]. Аналогичная картина наблюдается для керамик с x = 0.275, что может свидетельствовать об их близости к МО. При x = 0.150 в керамиках, изготовленных из «Нбо-Пт», проявляется насыщенная порами прослойка, свидетельствующая о присутствии значительного количества жидкой фазы. При дальнейшем увеличении концентрации Сu-содержащего соединения ($x \ge 0,200$) происходит формирование трещин. При этом, в случае использования оксида ниобия марки «Нбо-Пт», растрескивается лишь небольшой предповерхностный слой, использование же реагента марки «Осч» приводит к образованию более глубоких трещин, сопровождающимся в ряде случаев полным механическим разрушением образцов. Анализ различных срезов спечённых керамических заготовок показывает, что образцы визуально представляют собой слоистые образования, состоящие из внутренней, заметно более тёмной, и, судя по наличию металлического блеска, более плотной части, вероятно, образующихся в результате рекристаллизации из расплава, и внешней, покрывающей её по всей поверхности, заметно более светлой, подобно описанному в [208] для поликристаллических образцов BaTiO₃. Видно, что формирование трещин в керамике, полученной из оксида ниобия марки «Нбо-Пт» происходит лишь в верхней более светлой оболочке, в то время как образцы, изготовленные из реактива марки «Осч» растрескивается изнутри.

Основной причиной растрескивания керамик, содержащих значительное количество двойного ниобата меди, очевидно, является присутствие ЖФ [209]. Проведенные ранее исследования кинетики спекания и синтеза оксидных керамик на основе ТР свинецсодержащих соединений и НЩМ показали, что почти всегда они проходят с участием ЖФ [210-214], при этом последние могут быть либо практически инертными по отношению к реакционной смеси (то есть в условиях ведения процесса практически не вступает в химическое взаимодействие с её исходными компонентами [215], промежуточными и конечными продуктами), либо активно реагирующими с ними.

Часто каждый из типов ЖФ имеющий различную природу, при обжиге порошковых систем реализуется в своём температурном интервале. При этом в процессе охлаждения образцов и, соответственно, кристаллизации ЖФ, последние переходят в сосуществующие, отличные друг от друга по характеру выявления и локализации, стеклоподобные состояния. В каждом из указанных случаев ЖФ оказывают существенное влияние на «элементарные» стадии диффузии, полиморфные превращения, спекание, рекристаллизацию, диссоциацию и т.д. Но если в первом случае ЖФ принципиально не изменяют физико-химических свойств систем, то во втором они радикально «вмешиваются» в их исходное состояние и приводят к развитию процессов, ранее в них не наблюдавшихся.

Выше показано, что в процессе синтеза TP бинарной системы $(1-x)NaNbO_3-xCuNb_2O_6$ содержание ниобата меди меняется нелинейно по отношению к изменению температуры синтеза, что свидетельствует о существовании достаточно подвижного равновесия между образующимися TP и составляющими основу ЖФ Сисодержащими соединениями. В этом случае ЖФ характеризуются небольшой вязкостью и, растворяя в себе твёрдую фазу, осуществляют функцию транспортной среды [216].

При этом процесс растворения при температуре обжига в известной степени

ограничен [217]. Оксид ниобия марки «Нбо-Пт», содержащий большее количество примесей, выступающих в качестве активных центров, более активно взаимодействует с ЖФ, образуя, в конечном счёте, прочную композитоподобную систему, в которой эти фазы, равномерно распределенные между кристаллитами ТР со структурой перовскита, осуществляют роль связки. При использовании оксида ниобия марки «Осч» взаимодействие с ЖФ происходит не столь активно (что видно из результатов синтеза) и при спекании последние распределяются неравномерно, что и приводит к глубокому, вплоть до полного разрушения, растрескиванию керамических спёков.

Таким образом, установлено, что:

1. Модифицирование феррита висмута соседними с железом по таблице Менделеева d-элементами (Mn, Co, Ni) приводит к повышению его термической устойчивости, что позволяет снизить содержание примесей в продуктах синтеза и вести спекание при более высокой температуре, что обеспечивает достижение более высокой плотности керамик;

2. Использование в качестве модификаторов стеклообразующих добавок (Li_2CO_3 , B_2O_3) приводит к активизации процесса разложения феррита висмута и не позволяет снизить количество примесей при синтезе и, тем более, спечь беспримесную керамику;

3. При модифицировании $BiFeO_3$ оксидами высокозарядных ионов (Nb_2O_5 , TiO_2) наблюдается снижение количества примесей при синтезе и увеличение оптимальных температур синтеза и спекания;

4. Установлено, что Nb_2O_5 квалификации «Нбо-Пт» является более эффективным реагентом для синтеза двойного ниобата меди, чем Nb_2O_5 квалификации «Осч». Это связано с большим содержанием специфических примесей в техническом сырье, повидимому, увеличивающих концентрацию дефектов, выполняющих транспортную функцию при синтезе, что приводит к существенному возрастанию скорости гетерогенной реакции, её полноте и практической завершённости уже при однократном обжиге;

5. Установлено, что синтез TP системы $(1-x)NaNbO_3 - x/2CuNb_2O_6$ представляет собой сложный многостадийный процесс, характеризующийся конкурентным встраиванием Cu²⁺ в А-подрешётку исходного ниобата со структурой типа перовскита;

6. Определены оптимальные температуры синтеза TP бинарной системы $(1-x)NaNbO_3 - x/2CuNb_2O_6$, лежащие в интервале $T_{cunt.} = (750 \div 1050)$ °C;

7. Показано, что спекание керамик проходит при непосредственном влиянии Си-содержащих жидких фаз, а характер их воздействия зависит от квалификации использу-

62

емого Nb₂O₅ и приводит в случае технического реактива (марки «Нбо-Пт») к реализации плотных и механически прочных керамических спёков, а в случае особочистого («Осч») - к частому растрескиванию и механическому разрушению поликристаллических материалов.

Механическая обработка

Поисковые измерительные образцы изготавливали в виде дисков (10х1 мм или 10х0,5 мм). Обработку поверхностей производили алмазным инструментом по 6 классу точности. Для микроструктурных и рентгенографических исследований специально готовили один образец из серии образцов каждого состава, плоская поверхность которого полировалась до 13 класса.

<u>Металлизация</u>

Электроды наносили двукратным вжиганием серебросодержащей пасты при температуре 800 °C в течение 0.5 час.

<u>Поляризация</u>

Поляризацию керамик проводили в полиэтиленсилоксановой жидкости ПЭС-5 с постепенным приложением поля 0,5-8 киловольт деленный на миллиметр (0.5-8 кВ/мм) и нагревом до 180 ⁰С с последующим охлаждением под полем.

Режимы поляризации в данном виде не опубликованы, а приводили электрическое поле прикладываемое лишь только для отдельных растворов.

Величины прикладываемого электрического поля подбирали в зависимости от электропроводимости материалов. В таблице 2.9-2.10 приведены режимы поляризация TP систем (Na_{1-x}Li_x)NbO₃, (1-x)NaNbO₃-xCu_{0.5}NbO₃ (толщина образцов 1 мм).

Таблица 2.9 – Режимы поляризации ТР на основе системы (Na_{1-x}Li_x)NbO_{3,} модифицированных сверхстехиометрическим методом, различными модификаторами

Модификатор,		Время, мин				
способ ввдения	нагрев	выдержка	охлаждение			
МпО ₂ (сверхстехиометрически)	15	20	30	6.5		
CuO (сверхстехиометрически)	15	20	30	4.7		
NiO (сверхстехиометрически)	15	20	30	6		
$(CuO+MnO_2)$	15	20	30	5 5		
(сверхстехиометрически)	15	20	50	5.5		
$(Bi_2O_3+Fe_2O_3)$	15	20	30	45		
(сверхстехиометрически)	15	20	50	т.5		
МпО ₂ (стехиометрически)	15	20	30	3.5		

63

v		Время, мин					
Λ	нагрев	выдержка	охлаждение	J. HOME, KD			
0.0000	15	20	30	6			
0.0500	15	20	30	5			
0.0625	15	20	30	6			
0.0750	15	20	30	6			
0.0875	15	20	30	2			

Таблица 2.10 – Режимы поляризации ТР на основе системы (1-х) NaNbO₃-хCu_{0.5}Nb₂O₃

2.3. Методы исследования образцов

<u>Рентгенография</u>

Рентгенографические исследования проводились в отделе активных материалов НИИ физики ЮФУ старшим научным сотрудникам Шилкиной Л.А. Исследовались измельченные керамические объекты, что позволило исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе получения керамик.

Фазовый состав и полноту синтеза проверяли при помощи РФА. Прецизионные рентгеноструктурные исследования выполняли методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометрах ДРОН-3 и АДП с использованием отфильтрованного Со_{Ка}излучения (фокусировка по Брэггу-Брентано). Расчёт параметров (линейных – *a*, *b*, *c*, угловых – α , β , объёма – V ячейки перовскита) производили по известным методикам. Погрешности измерений структурных параметров имеют следующие величины: линейных – $\Delta a = \Delta b = \Delta c = \pm (0.002 \div 0.004)$ Å; угловых – $\Delta \alpha = \pm 0.05^{\circ}$; объёмных – $\Delta V = \pm 0.05$ Å³.

Определение плотностей (измеренной, рентгеновской, относительной)

Определение измеренной плотности образцов $\rho_{изм.}$ осуществляли методом гидростатического взвешивания, где в качестве жидкой среды использовали октан [218].

Плотность рассчитывали по формуле $\rho_{\rm изм.} = (\rho_{\rm окт} * m_1)/(m_2 - m_3 + m_4)$, где $\rho_{\rm окт} - плот-$ ность октана, $m_1 - масса сухой заготовки, <math>m_2 - масса заготовки,$ насыщенной октаном, $m_3 - масса$ насыщенной заготовки, взвешенной в октане с подвесом, $m_4 - масса$ подвеса для заготовки.

Расчет рентгеновской плотности $\rho_{\text{рентг.}}$ производили по формуле: $\rho_{\text{рентг.}}=1,66\cdot\frac{M}{V}$, где М - вес формульной единицы в граммах, V – объем перовскитной ячейки в Å. Относительную плотность $\rho_{\text{отн.}}$ рассчитывали по формуле $\rho_{\text{отн}} = \frac{\rho_{\text{изм}}}{\rho_{\text{рентг.}}} \times 100\%$.

Исследования микроструктуры

Исследование микроструктуры обработанных поверхностей и сколов образцов спеченной керамики осуществлялось на растровом электронном микроскопемикроанализаторе (РЭМ) Камебакс-микро в лаборатории физики поверхности и гетероструктур НИИ физики ЮФУ; электронном сканирующем микроскопе «Hitachi TM -1000» в Региональном филиале Центрального экспертного криминалистического таможенного управления.

Измерения диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих характеристик при комнатной температуре

Измерения диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих параметров ТР при комнатной температуре проводили стандартными методами [207, 219-221].

При этом, соответствии с [222], определяли: относительные диэлектрические проницаемости поляризованных ($\epsilon_{33}^{T}/\epsilon_{0}$) и неполяризованных (ϵ/ϵ_{0}) образцов, диэлектрические потери в слабом поле (тангенс угла диэлектрических потерь (tgd)), пьезомодуль (d₃₁), коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний (K_p), механическую добротность (Q_M), модуль Юнга (Y^E₁₁), скорость звука (V^E₁). Относительные погрешности определения указанных параметров составляли для $\epsilon_{33}^{T}/\epsilon_{0} \leq \pm 1.5\%$, K_p $\leq \pm 2.0\%$, |d₃₁| $\leq \pm 4.0\%$, Q_M $\leq \pm 12\%$, Y₁₁^E $\leq \pm 1.0\%$ [223, 224].

Исследование относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в широком интервале температур и частот

Диэлектрические спектры при высоких температурах исследовались на Лабораторном стенде "ЮКОМП 2.0" с использованием Измерителя иммитанса Е7-20 [225]. Измерения проводились в интервале температур (10 ÷ 1000) К и в частотном интервале 25Гц ÷ 1МГц (на частотах: 0.025; 0.06; 0.1; 0.5; 1; 10; 50; 100; 500 и 1000 кГц).

<u>Исследование зависимостей электрофизических свойств объектов от напряжённо-</u> <u>сти электрического поля (реверсивные, поляризационные и деформационные характери-</u> <u>стики)</u>

Измерение реверсивной диэлектрической проницаемости неполяризованных (ϵ/ϵ_0) и поляризованных ($\epsilon_{33}^{T}/\epsilon_0$) образцов осуществлялось на сконструированной в НИИ физики ЮФУ установке, включающей высоковольтный выпрямитель (источник постоянного напряжения) для плавной подачи на исследуемый образец постоянного напряжения (от 0 до 4 кВ), измеритель емкости и проводимости (LCR METER Agilent 4263B), рабочую камеру, где располагается измеряемый образец, внутреннее пространство которой

заполнено полиэтиленсилоксановой жидкостью ПЭС-5. Для предотвращения взаимовлияния выпрямителя и измерителя емкости применена симметричная схема развязки, состоящая из предохраняющих выпрямитель от короткого замыкания при пробое образца двух резисторов и двух конденсаторов, защищающих измеритель емкости от воздействия высокого напряжения. Через резисторы, включенные последовательно с измеряемым образцом, подается постоянное напряжение. Резисторы имеют сопротивление на несколько порядков меньше сопротивления образца, а конденсаторы имеют такую емкость, что последовательная цепочка конденсаторов и образца равна по значению емкости одного лишь образца. Образец с одной стороны подключен к источнику постоянного напряжения, а с другой – к измерителю емкости последовательно через конденсаторы. Измерения емкости проводились через 5÷10 мин. после каждого изменения напряжения на образце [225].

Измерения электроупругих характеристик (обратных пьезомодулей d_{33}) проводились на предварительно поляризованных пьезоэлементах в форме дисков диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. Для измерения деформации ξ_3 , индуцированной приложенным к пьезоэлементу электрическим полем E_3 , использовался специально сконструированный стенд. Стенд включал в себя прецизионную микрометрическую стойку для закрепления пьезоэлемента и измерительного датчика, стабилизированный источник электрического напряжения с плавной и дискретной регулировкой и цифровой индикацией выходного напряжения (диапазон напряжений 0 ÷ 1500 В); гальваномагнитный дилатометр с цифровой индикацией показаний и возможностью их вывода на самописец и компьютер. Для компенсации температурных изменений в процессе измерения использовалась дифференциальная схема подключения индуктивных датчиков. Стенд обеспечивал измерение относительной деформации с точностью 10⁻⁵.

Выводы к главе 2

Анализ описанных в главе методов и подходов к выполнению данной диссертационной показал, что одновременное использование комплекса взаимодополняющих экспериментальных методов и применение апробированных методик экспериментальных исследований, аттестованных ГСССД, и метрологически аттестованной прецизионной технологической и измерительной аппаратуры, в том числе, выпуска (2004-2012) гг.; проведение измерений большого числа образцов каждого состава, являются залогом высокой надежности и достоверности прогнозируемых результатов представляемой диссертационной работы.

66

ГЛАВА 3. БИНАРНАЯ СИСТЕМА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ NaNbO₃ – CuNb₂O₆

3.1. Соединения типа ANb₂O₆ и твердые растворы с их участием

До сих пор остаются привлекательными бессвинцовые материалы на основе известного перовскитового антисегнетоэлектрика (ACЭ – ниобата натрия (NaNbO₃) с не изоструктурными ему соединениями вида ANb_2O_6 (A = Cu, Cd, Ca, Sr, Pb, Ba) [226-237] (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Характеристика соединений ANb₂O₆, участвующих в образовании твердых растворов на основе NaNbO₃ [272]

Формуль- ный состав (радиус А - иона, Å [226])	Струк- турный тип	Характе- ристики симмет- рии и фа- зовых пе- реходов	Молеку- лярный вес	Пара- метры элемен- тарной ячейки Å, град.	Объем, при– ходящийся на одну формульную единицу, Å ³	Рентге- новская плот- ность, г/см ³	Лите- рату- ра
CuNb ₂ O ₆ (0.80)	колум- бита	Ромбиче- ская Рсап	345.36	<i>a</i> =5.612 <i>b</i> =14.111 c=5.125	101.472	5.67	[227]
CuNb ₂ O ₆ (0.80)	CaTa ₂ O ₆	Моно- клинная Р2 ₁ /с	345.36	a=5.005 b=14.169 c=5.758 $\beta=91.78$	102.035	5.64	[228, 229]
CdNb ₂ O ₆ (0.99)	колум- бита	Ромбиче- скаяРсап	394.22	<i>a</i> =5.848 <i>b</i> =14.782 c=5.142	111.120	5.91	[230]
CaNb ₂ O ₆ (1.04)	колум- бита	Ромбиче- ская Рсап	321.89	<i>a</i> =5.748 <i>b</i> =14.987 c=5.226	112.55	4.75	[231]
SrNb ₂ O ₆ (1.20)	CaTa ₂ O ₆	Моно- клинная P2 ₁ /c	369.43	a=7.722 b=5.594 c=10.986 $\beta=90.37$	118.652	5.19	[232]
PbNb ₂ O ₆ (1.26)	Калий- вольфра- мовых бронз	Стт2 570 °С, СЭ	489.01	<i>a</i> =17.03 <i>b</i> =17.93 c=3.868	118.108	6.87	[233- 236]
BaNb ₂ O ₆ (1.38)	Калий- вольфра- мовых бронз		419.14	<i>a</i> =12.19 <i>b</i> =10.27 c=7.86	123.0	5.68	[237]

Востребованность их определяется возможностью образования ТР в достаточно широкой области концентраций компонентов, существованием морфотропных областей, МО, с реализацией в их окрестности практически важных сегнетоэлектрических свойств,

Таблица 3.2 – Результаты исследования бинарных систем твердых растворов типа NaNbO₃ – ANb₂O₆ [238]

		Фазовые п	ереходы и	изменения		
Вторые	Область		структуры			
компо-	суще-	Положен	ие МО	Переход от		Лите-
ненты	ствова-	Между	Между	«смятых» к	упрические и упругие	ратура
систем	ния ТР	АСЭ-СЭ-	СЭ-СЭ-	«несмятым»	характеристики тт	
		фазами	фазами	структурам		
CdNb ₂ O ₆	0≤x ≤0.5	$0 < x < 0.1$ $P \rightarrow P$	$x \approx 0.25$ $P \rightarrow T$	$\begin{array}{c} x \approx 0.15 \\ P \rightarrow P \end{array}$	$\epsilon_{33}^{T}/\epsilon_{0} = 2000, T_{\kappa} = 240 \text{ °C}, K_{p} = 0.30, K_{31} = 0.17, K_{33} = 0.42, d_{31} = -80 \text{ пКл/H}, d_{33} = 200 \text{ пКл/H}, g_{31} = -4.5 \text{ мВ·м/H}, g_{33} = 11.3 \text{ мВ·м/H}, Y_{11}^{E} = 9.5 10^{10} \text{ H/m}^{2}$	[236, 238-241]
CaNb ₂ O ₆	0≤x≤0.6			$x \approx 0.40$	$T_{\kappa} = \sim -70 \text{ °C}; T_{\kappa} = \sim 175 \text{ °C}$	[240, 242]
SrNb ₂ O ₆	0≤x≤ 0.5	$\begin{array}{c} 0.08 < x < 0.10 \\ P \rightarrow P \end{array}$	х ≈ 0.30 псм → пст	х ≈ 0.30 псм → пст	$d_{31} = -10$ пКл/Н, $g_{31} = -8$ мВ·м/Н, $K_p = 0.16$	[240, 243- 245]
PbNb ₂ O ₆	0≤x≤0.5	$0 \le x \le 0.1$ $P \to P$	$ \begin{array}{c} x \approx 0.25 \\ P \rightarrow T \end{array} $	$x \approx 0.35$ T \rightarrow T	$ε_{33}^{T}/ε_{0} = 320, T_{\kappa} = 235 \text{ °C},$ $K_{p} = 0.19, d_{31} = -18 \text{ πKл/H},$ $d_{33} = 82 \text{ πKл/H},$ $P_{\text{макс}} = 13.5 \cdot 10^{-6} \text{ Kл/cm}^{2}$	[236, 238- 240]

В таблицах 3.3.-3.6 представлены результаты исследований некоторых тройных систем и более сложных композиций на основе ниобата натрия с участием соединений ANb_2O_6 [246-254]. Среди названных объектов в наименьшей степени изучены медьсодержащие TP, хотя в последнее время именно они стали предметом пристального внимания исследователей [255-259], синтезировавших, в том числе, и тройные системы с участием NaNbO₃, KNbO₃, CuNb₂O₆ которые демонстрируют весьма высокие механические и пьезодиэлектрические характеристики [256] (таблица 3.7). В нашей работе мы также наблюдаем высокие значении некоторых электрофизических параметров [257] (в данной работе мною были изготовлены и исследованы TP влияния сырья различной квалификации; Садыков X.A. – 70%). Учитывая это, а также известный факт критической зависимости ниобатных материалов от физико-химического состояния основного сырьевого компонента, участвующего в синтеза TP – пентаоксида ниобия Nb₂O₆ и одного из TP системы (1-*x*)NaNbO₃ – *x*Cu_{0.5}NbO₃ (формула медьсодержащего компонента приведена к перовскитовому виду).

Таблица 3.3 – Результаты исследования тройных систем твердых растворов на основе (Na, Li)NbO₃ с участием соединений A_{0.5}NbO₃ [246]

_

			Фазовые г	ереходы и		
Co	эстав	Область существова- ния ТР	изменения Положение МО Между СЭ – СЭ-	структуры Параметры элементар- ной ячейки,	Диэлектрические, пьезоэлектриче- ские и упругие ха- рактеристики ТР	Литература
у	Z		фазами	А, град.		· •
1	2	3	4	5	6	7
LiNbO ₃	Cd _{0.5} NbO ₃	0.02≤y≤0.15 z=0.05	0.08≤у≤0.12 Р→Рэ→Т	y = 0.10 a=c=3.904, b=3.884, $\beta=90.67;$ $a_{PA}=3.89,$ $\alpha=89.83;$ $a_{T}=3.883,$ $c_{T}=3.909$	$\begin{split} \epsilon_{33}{}^{T}\!/\epsilon_{0} &= 522, \\ tg\delta &= 0.0324, \\ T_{\kappa} &= 422 \ ^{\circ}C, \\ K_{p} &= 0.216, \\ d_{31} &= -25 \ \pi K \pi / H, \\ Q_{M} &= 338, \\ Y_{11}{}^{E} &= 1.12 \cdot 10^{11} H / \text{m}^{2} \end{split}$	[246- 249]
LiNbO ₃	Cd _{0.5} NbO ₃	0.02≤y≤0.12 z=0.10	$\begin{array}{c} 0.06 \leq y \leq 0.12 \\ P \rightarrow P \ni \rightarrow T \end{array}$	y = 0.08 a=c=3.902, b=3.88, $\beta=90.72;$ $a_{P,T}=3.896,$ $\alpha=89.87;$ $a_{T}=3.876,$ $c_{T}=3.911$	$\begin{split} \epsilon_{33}{}^{T}\!/\epsilon_{0} &= 756, \\ tg\delta &= 0.0413, \\ T_{\kappa} &= 392 \ ^{\circ}C, \\ K_{p} &= 0.186, \\ d_{31} &= -25 \ \pi K \pi / H, \\ Q_{M} &= 134, \\ Y_{11}{}^{E} &= 1.07 \cdot 10^{11} H / m^{2} \end{split}$	[246- 249]
LiNbO ₃	Cd _{0.5} NbO ₃	0.02≤y≤0.12 z=0.125	$0.04 \le y \le 0.06$ $0.10 \le y \le 0.12$ $P \to T$	y = 0.06 a=c=3.916, b=3.867, $\beta=90.65$; $a_{T}=3.882$, $c_{T}=3.920$	$\begin{split} \epsilon_{33}{}^{T}\!/\epsilon_{0} &= 1070, \\ tg\delta &= 0.0191, \\ T_{\kappa} &= 394 \ ^{\circ}C, \\ K_{p} &= 0.28, \\ d_{31} &= -58.7 \ \pi K \pi / H, \\ Q_{M} &= 225, \\ Y_{11}{}^{E} &= 1.42 \cdot 10^{11} H / m^{2} \end{split}$	[246- 249]
LiNbO ₃	Cd _{0.5} NbO ₃	0.005≤y≤0.09 z=0.15	$0.01 \le y \le 0.03$ $P \to T$	y = 0.01 a=c=3.916, b=3.876, $\beta=90.57;$ $a_{T}=3.884,$ $c_{T}=3.910$	$ \begin{split} \epsilon_{33}{}^{T}\!/\!\overline{\epsilon_{0}} &= 1234, \\ tg\delta &= 0.0194, \\ T_{\kappa} &= 283 \ ^{\circ}\text{C}, \\ K_{p} &= 0.269, \\ d_{31} &= -56 \ \text{nK}\text{n}/\text{H}, \\ Q_{M} &= 245, \\ Y_{11}{}^{E}\!\!=\!\!0.77\!\cdot\!10^{11}\text{H}/\text{m}^{2} \end{split} $	[246- 249]
LiNbO ₃	Sr _{0.5} NbO ₃	0.02≤y≤0.15 z=0.025	0.08≤у≤0.135 Р → Рэ	y = 0.08 a=c=3.910, b=3.866, $\beta=90.68;$ $a_{P,T}=3.904,$ $\alpha=89.45$	$ \begin{array}{c} \epsilon_{33}{}^{1}\!/\epsilon_{0} = 107, \\ tg\delta = 0.0362, \\ T_{\kappa} = 338 \ ^{\circ}C, \\ K_{p} = 0.215, \\ d_{31} = -13 \ \pi K \pi / H, \\ Q_{M} = 39, \\ Y_{11}{}^{E} = 1.02 \cdot 10^{11} H / m^{2} \end{array} $	[246, 248, 250]

Продолжение таблицы 3.3

1	2	3	4	5	6	7
LiNbO ₃	Sr _{0.5} NbO ₃	0.02≤y≤0.15 z=0.05	0.10≤у≤0.135 Р → Рэ	y = 0.08 a=c=3.916, b=3.880, $\beta=90.67$	$\begin{split} \epsilon_{33}{}^{T}\!/\epsilon_{0} &= 195, \\ tg\delta &= 0.0376, \\ T_{\kappa} &= 275 \ ^{\circ}\text{C}, \\ K_{p} &= 0.227, \\ d_{31} &= -15.1 \ \text{nKn/H}, \\ Q_{M} &= 112, \\ Y_{11}{}^{E} &= 1.47 \cdot 10^{11} \text{H/m}^{2} \end{split}$	[246, 248, 250]
LiNbO ₃	Sr _{0.5} NbO ₃	0.02≤y≤0.15 z=0.10	0.11≤у≤0.135 Р → Рэ	y = 0.11 a=c=3.915, b=3.870, $\beta=90.67;$	$\begin{split} \epsilon_{33}{}^{T}\!/\epsilon_{0} &= 202, \\ tg\delta &= 0.075, \\ T_{\kappa} &= 243 \ ^{\circ}\text{C}, \\ K_{p} &= 0.187, \\ d_{31} &= -12.7 \ \text{пK}\text{л/H}, \\ Q_{M} &= 268, \\ Y_{11}{}^{E} &= 1.37 \cdot 10^{11} \text{H/m}^{2} \end{split}$	[246, 248, 250]
LiNbO ₃	Sr _{0.5} NbO ₃	0.02≤y≤0.15 z=0.15	0.08≤y≤0.125 Р → Рэ	y = 0.08 a=c=3.927, b=3.896, $\beta=90.42;$ $a_{P_{A}}=3.922,$ $\alpha=89.72$	$\begin{split} \epsilon_{33}{}^{1}\!/\epsilon_{0} &= 350, \\ tg\delta &= 0.040, \\ T_{\kappa} &= 178 \ ^{\circ}\text{C}, \\ K_{p} &= 0.208, \\ d_{31} &= -16.5 \ \text{nKn/H}, \\ Q_{M} &= 400, \\ Y_{11}{}^{E} &= 1.60 \cdot 10^{11} \text{H/m}^{2} \end{split}$	[246, 248, 250]
LiNbO ₃	Sr _{0.5} NbO ₃	0.02≤y≤0.15 z=0.20	$\begin{array}{c} 0.03 \leq y \leq 0.10 \\ P \rightarrow P 9 \end{array}$	y = 0.06 a=c=3.925, b=3.890, $\beta=90.47;$ $a_{P_{A}}=3.900,$ $\alpha=89.58$	$\begin{split} \epsilon_{33}{}^{1}\!/\epsilon_{0} &= 317, \\ tg\delta &= 0.0371, \\ T_{\kappa} &= 190 \ ^{\circ}\text{C}, \\ K_{p} &= 0.197, \\ d_{31} &= -16.8 \ \text{пK}\text{л/H}, \\ Q_{M} &= 255, \\ Y_{11}{}^{E} &= 1.42 \cdot 10^{11} \text{H/m}^{2} \end{split}$	[246, 248, 250]
LiNbO ₃	Sr _{0.5} NbO ₃	0.02≤y≤0.15 z=0.25	$\begin{array}{c} 0.03 \leq y \leq 0.06 \\ P \rightarrow P 9 \end{array}$	y = 0.02 a=c=3.928, b=3.902, $\beta=90.30;$	$\begin{split} \epsilon_{33}^{T/\epsilon_{0}} &= 110, \\ tg\delta &= 0.0287, \\ T_{\kappa} &= 287 \ ^{\circ}\text{C}, \\ K_{p} &= 0.296, \\ d_{31} &= -15.4 \ \text{пK}\text{л/H}, \\ Q_{M} &= 295, \\ Y_{11}^{E} &= 1.21 \cdot 10^{11} \text{H/m}^{2} \end{split}$	[246, 248, 250]
LiNbO ₃	Pb _{0.5} NbO₃	0.025≤y≤0.25 0.05≤z≤0.45	$\begin{array}{c} y = 0.10 \\ 0.125 \leq z < 0.25 \\ 0.25 < z \leq 0.375 \\ P(M_{1,2}) \rightarrow P_{\mathfrak{P}} \\ \rightarrow LiNbO_{3} \\ (Pb_{0.5}NbO_{3}) \end{array}$		$\begin{split} \epsilon_{33}^{T/\epsilon_{0}} &= 160\text{-}200, \\ T_{\kappa} &= 280\text{-}285 \ ^{\circ}\text{C}, \\ K_{p} &= 0.23\text{-}0.26, \\ d_{31} &= -(15\text{-}18) \ \text{пКл/H}, \\ Q_{M} &= 100\text{-}170, \\ g_{31} &= -10.5 \ \text{мB·m/H} \end{split}$	[251, 252]

криста	$p_1 = 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + $											
	Состав		ρ,	a Á	c Á	T °C	$\varepsilon_{33}^{T}/$	$\varepsilon_{11}^{T}/$	K	K	К	K.,
Х	У	Z	Γ/cm^3	и, А	с, А	Γ_{K}, C	ε ₀	ε ₀	K 31	IX 33	K t	K ₁₅
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
30.8	11.0	8.2	4.99	12.454	3.972	380	41	213	0.16	0.48	0.59	0.28
30.6	12.6	6.8	5.18	12.459	3.970	344	65	343	0.17	0.83	0.63	0.32
32.0	13.9	4.1	5.26	12.469	3.972	302	116	255	0.13	0.34	0.54	0.23
21.2	22.2	6.6	5.04	12.443	3.948	239	127	337	0.18	0.71	0.59	0.28
22.4	23.5	4.1	4.99	12.456	3.948	179	167	412	0.14	0.63	0.50	0.29
10.8	35.7	3.5	5.14	12.416	3.914	110	857	214	0.14	0.47	0.41	0.27

Таблица 3.4 – Структурные, диэлектрические и электромеханические параметры монокристаллов системы xBaO-vSrO-zNa₂O-(1-x-v)Nb₂O₅ [253]

Таблица 3.5 – Пьезоэлектрические и упругие константы монокристаллов системы xBaO-ySrO-zNa₂O-(1-x-y)Nb₂O₅ [253]

Состав			dai				E	E	Б	F	
x	У	Z	пКл/ Н	d ₃₃ , пКл/Н	е ₃₃ , Кл/м ²	е ₁₅ , Кл/м ²	^{s₁₁^ь, 10⁻¹¹ м²/Н}	^{s₃₃^ь, 10⁻¹¹ м²/Н}	$c_{33}^{\text{c}},$ 10^{11} H/m^2	$c_{55}^{c_{55}}$, $10^{11} \mathrm{H}/\mathrm{M}^2$	
30.8	11.0	8.2	7.0	26	3.9	2.9	0.53	0.80	1.18	0.62	
30.6	12.6	6.8	9.2	60	5.3	4.5	0.51	0.90	1.24	0.65	
32.0	13.9	4.1	9.3	30	6.3	2.8	0.53	0.78	1.29	0.73	
21.2	22.2	6.6	15	63	6.7	3.8	0.53	0.70	1.15	0.66	
22.4	23.5	4.1	12	66	6.9	4.2	0.55	0.74	1.21	0.62	
10.8	35.7	3.5	29	125	12.9	2.8	0.54	0.92	1.28	0.63	

Таблица 3.6 – Параметры тетрагональной ячейки, температура сегнетоэлектрического перехода, диэлектрическая постоянная и потери соединений вида

Состав	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	Тк, °С	$\epsilon_{33}^{T}/\epsilon_{0}$	tg δ
$(Sr_{0.61}Ba_{0.39})_{0.8}Li_{0.28}K_{0.12}Nb_2O_6$	12.5029	3.9455	144	342	0.01
$(Sr_{0.61}Ba_{0.39})_{0.8}Na_{0.4}Nb_2O_6$	12.4408	3.9335	217	193	0.02
$(Sr_{0.61}Ba_{0.39})_{0.8}K_{0.4}Nb_2O_6$	12.4974	3.9418	190	95	0.02
$(Sr_{0.5}Ba_{0.5})_{0.8}Cs_{0.03}Na_{0.37}Nb_2O_6$	12.4408	3.9339	216	99	0.02
$(Sr_{0.5}Ba_{0.5})_{0.8}Cs_{0.03}K_{0.37}Nb_2O_6$	12.5203	3.9578	207	96	0.02
$(Sr_{0.5}Ba_{0.5})_{0.74}Mg_{0.06}K_{0.16}Na_{0.24}Nb_2O_6$	12.4753	3.9346	227	195	0.02
$(Sr_{0.684}Ba_{0.316})_{0.76}Ni_{0.04}K_{0.16}Na_{0.24}Nb_2O_6$	12.4533	3.9374	186	315	0.01
$(Sr_{0.5}Ba_{0.5})_{0.78}Cd_{0.02}K_{0.16}Na_{0.24}Nb_2O_6$	12.4643	3.9361	245	94	0.02
$(Sr_{0.61}Ba_{0.39})_{0.75}Fe_{0.01}Nd_{0.015}Na_{0.425}Nb_2O_6$	12.4676	3.9313	191	310	0.02
$(Sr_{0.61}Ba_{0.39})_{0.66}Ce_{0.02}Nd_{0.05}Na_{0.47}Nb_2O_6$	12.4283	3.9369	93	2200	0.02
$(Sr_{0.6}Ba_{0.4})_{0.69}Co_{0.03}Nd_{0.025}Na_{0.455}Nb_2O_6$	12.4392	3.9318	160	418	0.01
$(Sr_{0.6}Ba_{0.4})_{0.72}Zn_{0.03}Nd_{0.025}Na_{0.425}Nb_2O_6$	12.3987	3.9275	171	337	0.01

 $[(Sr-Ba), A^{III}, A^{II}, A^{II}]_{1.2}Nb_2O_6 (A^{II}=Mg, Co, Ni, Zn, Cd; A^{III}=Fe, Nd, Ce; A^{I}=Li, Na, K, Cs) [254]$

Таблица 3.7 – Диэлектрические, пьезоэлектрические и электромеханические характеристики твердых растворов с участием CuNb₂O₆ [256, 257]

Состав	р, г/см ³	$T_c, 0^{0}C$	ε _r	K _p	K _t	K ₃₃	d ₃₃ , пКл/Н	Qm	Р _{г,} мкКл/ см ²	Е _с , кВ/мм
(1-x)Na _{0.5} K _{0.5} NbO ₃ - - xCuNb ₂ O ₆ (x = 0; 1 мол %) [257]	4.08÷4.47	410÷421	~(432÷457)	0.36÷0.40	0.37÷0.45	0.50÷0.57	80÷93	80÷1642		
(1-x)K _{0.5} Na _{0.5} NbO ₃ - -xCuNb ₂ O ₆ (x=0; 0.5; 1; 2 [·] 4 мол%) [256]	4.25÷4.47	410		0.40	0.45	0.57	93	1933	22.63	2.55

Было показано, что Nb₂O₅ квалификации «Нбо-Пт» является более эффективным реагентом для синтеза двойного ниобата меди, чем Nb₂O₅ квалификации «Осч». Это связано с большим содержанием специфических примесей в техническом сырье, повидимому, увеличивающих концентрацию дефектов, выполняющих транспортную функцию при синтезе, что приводит к существенному возрастанию скорости гетерогенной реакции, её полноте и практической завершённости уже при однократном обжиге. Было установлено, что синтез TP системы представляет собой сложный многостадийный процесс, характеризующийся конкурентным встраиванием Cu²⁺ в A-подрешётку исходного ниобата со структурой типа перовскита; определены оптимальные температуры обжигов ($T_{синт.} = (750 \div 1050)$ °C) и показано, что спекание керамик проходит при непосредственном влиянии Cu-содержащих ЖФ, а характер их воздействия зависит от квалификации используемого Nb₂O₅ и приводит в случае технического реактива (марки «Нбо-Пт») к реализации плотных и механически прочных керамических спёков, а в случае особочистого («Осч») – к частому растрескиванию и механическому разрушению поликристаллических материалов.

Предварительные исследования других десяти ТР с $x \le 0.1625$ показали, что, действительно, большие относительные плотности $\rho_{\text{отн}}$ характерны для образцов, приготовленных из Nb₂O₅ технической квалификации «Нбо-Пт» (таблица 3.8), хотя, как видно из таблицы, в обоих случаях формируются достаточно плотные спеки. Во многом это связано со спецификой оксида меди, способного резко снижать температуру плавления T_{пл} при потере кислорода [272].

На рисунке 3.1 показана фазовая диаграмма системы Cu-O [272]. Анализ ее показывает, что в случае частичной потери кислорода, которая неизбежна при температуре спекания, температура плавления оксида CuO_{1-δ} может снижаться до 1090 °C. Учитывая
в нашем эксперименте высокую степень разнородности реакционной смеси, нельзя исключить возможность еще большего снижения температуры образования ЖФ с участием ионов меди в результате образования эвтектических смесей [272].

Таблица 3.8 –Плотности керамик твердых растворов (1-*x*) NaNbO₃ –*x* Cu_{0.5}NbO₃, полученных из Nb₂O₅ квалификаций «Осч» и «Нбо-Пт».

r	$\rho_{\mathfrak{IF}}$	_{ссп} , г/см ³	$ ho_{pentre}$	_Γ , Γ/CM ³	ροτ	гн, %
л	«Осч»	«Нбо-Пт»	«Осч»	«Нбо-Пт»	«Осч»	«Нбо-Пт»
0.05	4.44	4.49	4.59	4.62	96.7	97.17
0.0625	4.42	4.41	4.63	4.63	95.47	95.34
0.075	4.38	4.38	4.64	4.64	94.30	94.35
0.0875	4.37	4.42	4.63	4.63	94.29	95.38
0.1	4.33	4.59	4.65	4.65	93.16	98.76
0.1125	4.30	4.59	4.64	4.64	92.67	98.8
0.125	4.27	4.40	4.67	4.67	91.48	94.30
0.1375	4.33	4.40	4.67	4.67	92.66	94.11
0.15	4.30	4.37	4.65	4.68	92.40	93.36
0.1625	4.11	4.27	4.67	4.68	87.94	91.17



Рисунок 3.1 – Фазовая диаграмма системы Си – О [272]

Принимая во внимание известную незавершенность твердофазных реакций [273], когда не весь объем исходных реагентов участвует в синтезе и, как следствие, остаются

непрореагировавшие сырьевые компоненты, очевидно присутствие в шихтах определенного количества, не вошедшего в структуру CuO, с которым, как отмечено выше, связано образование ЖФ.

Именно они, оказывая цементирующее действие, приводят к уплотнению керамических заготовок. Тот факт, что в большей степени этот эффект проявляется в композициях, использующих Nb₂O₅ «Нбо-Пт», объясняется большим содержанием и разнообразием примесей в техническом сырье, выполняющих как транспортную функцию при массопереносе в процессе синтеза, то есть являющихся, по существу, активаторами диффузионных процессов, так и роль стеклообразующих фаз, возникающих как результат их взаимодействий между собой и с базовой основой [274].

Более детальные исследования фазового и зеренного состояния ТР с аттестацией их диэлектрическими методами позволили бы дополнить ранее проведенные исследования и установить роль термодинамической предыстории (условий получения) в формировании свойств объектов.

3.2. Фазообразование в бинарной системе ТР (1-х)NaNbO₃-х/2CuNb₂O₆

Одной из наиболее перспектвных групп материалов, активно изучаемых в последние годы, как отмечалось ранее являются многокомпонентные TP, на основе НЩМ, с участием оксидных соединений меди [123]. При этом наиболее многообещающие результаты: механическая добротность $Q_m > 1000$ и коэффициент электромеханической связи $K_p > 0,42$, позволяющие использовать эти материалы в генераторах ультразвука, обычно применяемых в медицине (ультразвуковые терапевтические системы, пластическая хирургия, протезирование [72]) и бытовой технике; - получены при использовании двойного ниобата меди, CuNb₂O₆ [123]. CuNb₂O₆ в чистом виде обладает колумбитоподобной структурой (Сингония – орторомбическая, пространственная группа – Рсап (a = 5.6117, b = 14.115, c = 5.1255)).

Идея использования для создания высокоэффектиных СПКМ подобных TP не нова. Так, в работах [210, 247, 250] представлены результаты детального изучения поликристаллических материалов на основе многокомпонентных систем $(1-x-y)NaNbO_3 - x/2SrNb_2O_6 - yLiNbO_3$, $(1-x-y)NaNbO_3 - x/2PbNb_2O_6 - yLiNbO_3$, $(1-x-y)NaNbO_3 - x/2CdNb_2O_6 - yLiNbO_3$, $(1-x-y)NaNbO_3 - x/2CdNb_2O_6 - yLiNbO_3$. Но по-

лученные при этом керамики обладали низкой воспроизводимостью электрофизических параметров и недостаточно высокой механической добротностью.

Указанные недостатки связаны с рядом негативных технологических факторов, присущих НЩМ: гидролизом исходных веществ в процессе синтеза; критической зависимостью свойств объектов от физико-химического состояния основного реагента – Nb₂O₅ и условий их получения; узким интервалом оптимальных температур синтеза и спекания; повышенной реакционной способностью сырьевых компонентов; высокой летучестью ЩМ при относительно невысоких температурах; чрезмерно анизотропным ростом гигантских зёрен при рекристаллизации; саморазрушением керамик; повышенной проводимостью, приводящей к электрическому пробою при поляризации [123].

Для преодоления указанных трудностей ранее использовали следующее: выбор оптимальной формы исходных веществ на основе анализа зависимостей свойств объектов от примесного, гранулометрического, полиморфного и реологического состояния Nb₂O₅ [237-260]; установление на основе серии проб рациональных регламентов синтеза и спекания, используя при этом предварительно синтезированные TP основы, спекание небольших заготовок, размещённых в один слой, специальные подложки (корундовые) и подсыпки (цирконаты ЩМ и Са) [6], термовременные вариации технологических режимов, подбор пластификаторов; дизайн модификаторов [6, 30] и оптимизацию условий поляризации.

Однако всё это позволило изготовить СПКМ с целевыми параметрами лишь при использовании крайне дорогостоящего метода горячего прессования [210]. Кроме того, достигнутые значения Q_m и K_p оказались недостаточными для потребностей современной техники. Таким образом, актуальной явилась разработка новых материалов с участием Сu-содержащих композиций с указанными выше значениями Q_m и K_p, а также методов их производства, основанных на обычной керамической технологии.

Несмотря на большую практическую значимость керамик на основе ТР НЩМ и двойного ниобата меди [259], процессы их образования, во многом обусловливающие электрофизические свойства, изучены недостаточно полно. Настоящее исследование восполняет этот пробел на примере ТР бинарной системы (1-х)NaNbO₃ – х/2CuNb₂O₆ [259] (в данной работе мною установлено влияние физико-химического состояния пентаоксида ниобия различных квалификаций на свойства твердых, Садыков Х.А. – 70 %).

3.3. Зависимости структуры ТР от термодинамической предыстории (квалификации Nb₂O₅)

Рентгенофазовый анализ показал, что использование оксида ниобия квалификаций «Осч» и «Нбо-Пт» для получения керамик TP состава (1-*x*) NaNbO₃ – *x* CuNb₂O₆ приводит к различным результатам [210]. В таблицах 3.9, 3.10 представлены фазовый состав, симметрия и параметры ячейки TP, полученных из Nb₂O₅ «Осч» (таблица 3.9) и «Нбо-Пт» (таблица 3.10) [257]. На рисунке 3.2 для сравнения показаны рентгеновские линии (200)_к для обоих случаев.



Рисунок 3.2 – Рентгеновские линии (200)_к твердых растворов системы (1-*x*) NaNbO₃-*x* Cu_{0.5}NbO₃, полученных с использованием Nb₂O₅ квалификаций «Осч» и «Нбо-Пт». (Стрелкой отмечены линии посторонней фазы) [257]

По результатам исследования можно сделать следующие выводы:

- при использовании Nb₂O₅ – «Осч» в интервале 0<*x*≤0.075 образуется беспримесный твердый раствор, увеличение *x* приводит к появлению посторонних фаз; при использовании Nb₂O₅ – «Нбо-Пт» получить беспримесный TP не удалось. Кроме перовскитной фазы TP содержат следующие соединения: CuNb₂O₆ с моноклинной (M) ячейкой [228], CuNb₂O₆ с ромбической (P) ячейкой [227], Na₂Nb₈O₂₁ [275] и Na_{2.6}CuNb₁₁O₃₀ [276];

- при использовании Nb₂O₅ – «Осч» в системе ТР имеет место фазовый переход из Р фазы (перовскитная ячейка моноклинная с удвоенным параметром *b* - M₂) в тетрагональную фазу (Т) через сложную МО. Состав МО установить не возможно вследствие очень близких параметров ячейки входящих в нее фаз, что приводит к наложению рентгеновских линий. Это может быть смесь М- и ромбоэдрической (Рэ) фаз, поэтому фаза в МО названа нами псевдокубической Пск. Нижняя граница МО расположена в интервале 0.05 < *x* < 0.0625, верхняя не установлена из-за появления посторонних фаз, в результате чего истинная концентрация компонентов не соответствует заданной стехиометрии.

Таблица 3.9 – Фазовый состав, симметрия и параметры ячейки твердых растворов (1-*x*) NaNbO₃ – *x* Cu_{0.5}NbO₃, полученных из Nb₂O₅ квалификации «Осч» [257]

r	Фарарый аратар I/I	Сим-		Параме	тры ячейки	
X		метрия	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å/ <i>b</i> , Å	$(c/a-1)\cdot 10^{3}/\beta/\alpha$	$V, Å^3$
0.05	100 перовскит 3 прим. ?	M ₂	3.917	3.899	90.54	59.82
0.0625	100 перовскит	Пск (Рэ+М)	3.904			59.52
0.075	100 перовскит Следы прим.	Пск (Рэ+М)	3.902			59.40
0.0875	100 перовскит 3 CuNb ₂ O ₆ (M) ¹ 3?	Рэ+ Т?	3.904		89.77	59.51
0.1	100 перовскит 22 $Na_2Nb_8O_{21}^2$ 20CuNb ₂ O ₆ (P) ³	T + ?	3.893	3.920	6.6	59.41
0.1125	100 перовскит 13Na _{2.6} CuNb ₁₁ O ₃ ⁴ 28CuNb ₂ O ₆ (P)	T + ?	3.898	3.920	5.6	59.56
0.125	100 перовскит 13Na _{2.6} CuNb ₁₁ O ₃₀ 7 CuNb ₂ O ₆ (Р) 5 CuNb ₂ O ₆ (М)	Т+ Пск (М или Рэ)	3.897 <i>ā</i> ≈3.900	3.914	4.4	59.42 ~59.31
0.1375	100 перовскит $14Na_{2.6}CuNb_{11}O_{30}$ $10 CuNb_2O_6 (P)$ $4 CuNb_2O_6 (M)$	Тэ) Т+ Пск (М или Рэ)	3.894 <i>ā</i> ≈3.896	3.920	6.6	59.43 ~59.13
0.15	100 перовскит 6 CuNb ₂ O ₆ (P)	Т+ Пск	3.904	3.920	3.9	59.76
0.15	3 CuNb ₂ O ₆ (M) 6?	(М или Рэ)	<u>a</u> ≈3.909			~59.74
0.1625	100 перовскит 8 Na _{2.6} CuNb ₁₁ O ₃₀ 7CNh, О. (Р)	Т+ Пск	3.899	3.920	5.6	59.58
	$4 \operatorname{CuNb}_2O_6(P)$	(М или Рэ)	a ≈3.905			~59.55
^{1}Cu	Nb ₂ O ₆ (M) с М ячейкой	[228].		$^{2}\overline{\mathrm{Na}_{2}\mathrm{Nb}}$	₈ O ₂₁ [275].	

³CuNb₂O₆ (P) с Р ячейкой [227]

²Na₂Nb₈O₂₁ [275]. ⁴Na_{2.6}CuNb₁₁O₃₀ [276]

Предположительно, последовательность фаз при фазовом переходе в изученном интервале концентраций такова: $M_2 \rightarrow M_2 + P_3 \rightarrow P_3 \rightarrow P_3 + T$; в TP с участием Nb₂O₅ – «Нбо-Пт» концентрация посторонних фаз с ростом х меняется немонотонно, при этом так же немонотонно искажается концентрация компонентов ТР. Поэтому последовательность в смене фаз с различной симметрией с ростом *x* не наблюдается; на плотность керамики квалификация Nb₂O₅ не влияет (таблица 3.8), сказывается только величина *x*: чем больше $CuNb_2O_6$ в TP, тем ниже плотность.

Таблица	3.10	Фазовый	состав,	симметрия	И	параметры	ячейки	твердых	растворов
(1-x) NaN	IbO ₃ –	$-x \operatorname{Cu}_{0.5}\operatorname{Nb}$	О ₃ , полу	ченных из N	b ₂ (О ₅ квалифика	ации «Н6	50-Пт» [25	57]

V	Фазарий азатар I/I	Сим-		Параме	гры ячейки	
Х	$Фазовый состав, 1/1_1$	метрия	a, Å	c, Å/ b, Å	$(c/a-1)\cdot 10^3/\beta/\alpha$	V, Å ³
0.05	100 перовскит	M+	3.908	3.893	90.26	59.44
0.05	$9 \text{ Na}_2 \text{Nb}_8 \text{O}_{21}^{-1}$	(Т+Рэ)?				
0.0625	100 перовскит 9 Na ₂ Nb ₈ O ₂₁ 5 CuNb ₂ O ₆ (M) 2	М+ (T+Рэ)?	3.911	3.895	90.47	59.57
0.075	$\frac{17 N a_{2.6} C u N b_{11} O_{30}{}^3}{4 C u N b_2 O_6 (M)}$	Т+Пск	3.894	3.920	6.6	59.43
0.0875	15 Na _{2.6} CuNb ₁₁ O ₃₀ 5 CuNb ₂ O ₆ (M)	Т+Пск	3.897 3.904	3.922	6.5	59.55 59.51
0.1	100 перовскит 10 Na ₂ Nb ₈ O ₂₁ 9 CuNb ₂ O ₆ (M)	M + T?	3.916	3.896	90.53	59.76
0.1125	100 перовскит 25 $(Na_{2.6}CuNb_{11}O_{30}+$ $+Na_2Nb_8O_{21})$ 7CuNb ₂ O ₆ (M)	M+T?	3.910	3.893	90.39	59.52
0.125	100 перовскит 25 Na _{2.6} CuNb ₁₁ O ₃₀ 9 CuNb ₂ O ₆ (M)	Т+Пск (М или Рэ)	3.897 $\overline{a} \approx 3.9$ 01	3.915	4.7	59.44 ~59.37
0.1375	100 перовскит 56 Na _{2.6} CuNb ₁₁ O ₃₀ 7 CuNb ₂ O ₆ (M) След CuNb ₂ O ₆ (P) ⁴	Т+Пск (М или Рэ)	3.893	3.919	6.6	59.40 ~59.37
0.15	100 перовскит 40 Na _{2.6} CuNb ₁₁ O ₃₀ 13 CuNb ₂ O ₆	Т+Пск (М или Рэ)	3.894 <u>a</u> =?	3.918	6.3	59.40
0.1625	100 перовскит 55 Na _{2.6} CuNb ₁₁ O ₃₀	Т+Пск	3.895	3.918	5.9	59.45
1	$\frac{10 \operatorname{CuNb}_2 O_6(P)}{10 \operatorname{CuNb}_2 O_6(M)}$	(МилиРэ)	$a\approx 3.9$			~59.46

¹Na₂Nb₈O₂₁ [275], ²CuNb₂O₆ (М) с М ячейкой [228],

³ Na_{2.6}CuNb₁₁O₃₀ [276].

⁴CuNb₂O₆(P) с Р ячейкой [227].

3.4. Микроструктура керамик

На рисунках 3.3-3.7 показаны фрагменты микроструктур керамик NaNbO₃, (1-x)NaNbO₃ – xCu_{0.5}NbO₃ (x = 0.05; x = 0.1625), приготовленных из пентаоксида ниобия квалификаций «Нбо-Пт» и «Осч» [257]. Анализ микрофотографий показал, что во всех случаях переход от технического к особочистому сырью привел к резкому возрастанию среднего размера зерен (от ($1.5 \div 2.5$ мкм до $5.0 \div 7.5$ мкм в NaNbO₃, рисунок 3.3); насыщение системы ниобатом меди способствовало укреплению межзернных границ (скол керамики NaNbO₃ «проходит» по границам зерен (рисунок 3.3), а в Cu- содержащих образцах – преимущественно по зерну, рисунок 3.6, 3.7); TP с большим содержанием меди свойственна бимодальная зеренная структура с гигантскими зернами и их довольно плотными конгломератами, в межкристаллических пространствах которых формируется мелкозернистая рыхлая структура, часто с радиально-кольцевой сеткой границ (выделено на рисунок 3.7 штриховыми окружностями).









Рисунок 3.4 – Фрагменты микроструктуры керамики NaNbO₃, приготовленной из Nb₂O₅ квалификации «Нбо-Пт». (Разное увеличение на фотографиях)

Подобное мы наблюдали в керамиках (Na, Li)NbO3, приготовленных из бесфторидного Nb₂O₅ «Нбо-Пт» и «Осч» (стр.149 из [252]). Обогащение системы CuNb₂O₆ в соответствии с вышеизложенным способствует увеличению количества ЖФ в шихтах, что приводит к «цементированию» зеренной структуры и, как следствие, ее упрочнению.

Но при достаточно большом содержании CuNb₂O₆ «выпадение» примесей (см. результаты рентгенографических исследований) приводит к расслоению структуры не только на уровне фазового состава (таблица 3.10), но и зеренного строения керамик (рисунок 3.7).















Nb2O5 квалификации «Нбо-Пт»

(Разное увеличение на фотографиях)

керамики

структуры

 $(Na_{0.9}Cu_{0.05})NbO_3,$



50 мкм



Рисунок 3.6 (а,б) – Фрагменты микро-Рисунок состава приготовленной ИЗ



80

3.5. Диэлектрическая спектроскопия твердых растворов системы NaNbO₃ – CuNb₂O₆

На рисунке 3.8 представлены зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ и тангенса угла диэлектрических потерь tgð от температуры при разных частотах *f* переменного измерительного электрического поля TP с различным содержанием CuNb₂O₆. Характерная для сегнето(антисегнето)электриков зависимость $\varepsilon/\varepsilon_0$ от температуры с ярко выраженным максимумом при температуре Кюри T_к имеет ряд особенностей, связанных с эволюцией диэлектрических спектров при обогащении системы ниобатом меди. Так, практически λ -образный пик $\varepsilon/\varepsilon_0$ в NaNbO₃ постепенно размывается с формированием платообразных участков в максимуме $\varepsilon/\varepsilon_0$. Само пиковое значение $\varepsilon/\varepsilon_0$ резко увеличивается по мере насыщения системы Cu- содержащим компонентом. Дисперсия $\varepsilon/\varepsilon_0$ выше T_к, характерная и для чистого NaNbO₃, сохраняется и усиливается в TP. При этом в NaNbO₃ в интервале частот от 25 Гц до 10⁶ Гц после небольшого спада после T_к $\varepsilon/\varepsilon_0$ стремительно растет, начиная с температур T_i тем больших, чем выше частота *f* электрического измерительного поля, а в области более высоких частот эффект повышения $\varepsilon/\varepsilon_0$ вообще отсутствует.

В ТР возрастание $\varepsilon/\varepsilon_0$ в высокотемпературной области после T_{κ} (снижающейся при увеличении содержания CuNb₂O₆) начинается после платообразного участка, сужающегося при уменьшении *f*. Максимум $\varepsilon/\varepsilon_0$ в ТР с $x \le 0.05$ – частотно независим, а при x>0.05 (см., например рисунок 3.8 с x = 0.0625) – зависит от частоты, сдвигаясь в сторону более высоких температур по мере увеличения *f*. В низко- и высокотемпературных областях существенна дисперсия $\varepsilon/\varepsilon_0$.

Принципиально не отличаясь от диэлектрических спектров TP из технического сырья, зависимости $\epsilon/\epsilon_0(T)/f$ – более четкие с меньшей дисперсией слева и справа от T_{κ} .

Наблюдаемые эффекты низкочастотной дисперсии диэлектрической проницаемости исследуемых ТР характерны для веществ, в которых зависимость $\varepsilon/\varepsilon_0$ от частоты не связана (или почти не связана) с ориентационной поляризацией, а вызвана влиянием электропроводности на $\varepsilon/\varepsilon_0$ и tg δ [277], обусловленной наличием примесей или дефектов.

В [278] отмечается, что при ~ 450 °C в Nb₂O₅ резко уменьшается электрическое сопротивление, обусловленное восстановлением ниобия до 4-х валентного состояния, и этот процесс продолжается как минимум до 740 °C. В нашем случае именно при температуре, близкой к вышеуказанной, начинается стремительный рост $\varepsilon/\varepsilon_0$ и tgδ на низких частотах





Рисунок 3.8 – Зависимости от температуры относительной диэлектрической проницаемости твердых растворов системы (1-*x*)NaNbO₃ – *x*Cu_{0.5}Nb₂O₆ на разных частотах *f* переменного измерительного электрического поля [257]



Рисунок 3.9 – Зависимости относительной диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_0 и тангенса угла диэлектрических потерь tgδ (f = 500 кГц) твердых растворов системы (1-x) NaNbO₃ – x Cu_{0.5}NbO₃ [257]

На рисунке 3.9 показаны зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ и тангенса угла диэлектрических потерь tgδ от температуры (f = 500 кГц) неполяризованных образцов TP изучаемой системы, приготовленных из Nb₂O₅ различных квалификаций в режиме нагрева-охлаждения [257]. Хорошо видны различия представленных кривых: более низкие, размытые максимумы $\varepsilon/\varepsilon_0$ и бо́льший температурный гистерезис ниже T_к в TP из технического сырья, что, безусловно, связано с дефектной ситуацией в этих объектах. Обращает на себя внимание факт формирования сильного температурного гистерезиса в параэлектрической области TP с большим содержанием ниобата меди.

Причиной этого может быть крайняя неоднородность микроструктуры таких керамик (рисунок 3.7), приводящая к образованию механических напряжений и освобождению от них при последовательных циклах нагрева-охлаждения образцов; появлению внутренних электрических полей дефектов на границах неоднородностей; экранированию свободными носителями зарядов СЭ кластеров [282]. Кроме того, как отмечается в [282], несомненное влияние на температурный гистерезис оказывает повышенная электропроводность керамик: появляющиеся при этом свободные носители зарядов экранируют домены, препятствуя их переориентациям.

3.6. Пьезоэлектрические характеристики твердых растворов системы

Установлено влияние физико-химического состояния пентаоксида ниобия различных квалификаций на свойства твердых растворов бинарной системы NaNbO₃ – CuNb₂O₆ [257]. Показано, что для практических целей возможно использование технических марок Nb₂O₅. В таблицах 3.11-3.13 приведены диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие характеристики изученных TP.

Таблица 3.11 – Диэлектрические характеристики твердых растворов системы (1-*x*) NaNbO₃-*x* Cu_{0.5}NbO₃, приготовленных из Nb₂O₅ различных квалификаций (комнатная температура)

x	/ع	έ0	3	$_{33}^{T}/\varepsilon_{0}$	tg	бдп.	tş	дб пп
X	«Осч»	«Нбо-Пт»	«Осч»	«Нбо-Пт»	«Осч»	«Нбо-Пт»	«Осч»	«Нбо-Пт»
0	194	118	80	68	0.926	0.403	0.068	0.056
0.05	488	340	283	352	0.043	0.032	0.040	0.034
0.0625	222	237	418	275	0.054	0.067	0.052	0.099
0.075	407	346	342	410	0.107	0.086	0.137	0.101

Таблица 3.12 – Пьезоэлектрические характеристики твердых растворов системы (1-*x*) NaNbO₃ – *x* Cu_{0.5}NbO₃, приготовленных из Nb₂O₅ различных квалификаций (комнатная температура)

	d ₃₁], п	ıКл/Н	d ₃₃ , п	Кл/Н	g ₃₁ , м	В•м/Н	g _{33,} мI	З∙м/Н	К	р
x		«Нбо-		«Нбо-		«Нбо-		«Нбо-		«Нбо-
	«OC4»	Пт»	«OC4»	Пт»	«OC4»	Пт»	«OC4»	Пт»	«OC4»	Пт»
0	14	11	28	19	19	17	40	32	0.180	0.15
0.0500	6	6	30	12	2	2	12	4	0.075	0.07
0.0625	6	6	25	17	2	2	7	7	0.065	0.08
0.0750	6	6	14	14	2	2	5	4	0.070	0.06

Таблица 3.13 – Упругие характеристики твердых растворов системы (1-*x*) NaNbO₃– *x*Cu_{0.5}NbO₃, приготовленных из Nb₂O₅ различных квалификаций (комнатная температура)

x		Q _M	\mathbf{V}^{I}	^Е _{1,} км/с	Y^{E}_{11}	10 ⁻¹¹ , Н/м ²	Z, mraul		
\mathcal{A}	«Осч»	«Нбо-Пт»	«Осч»	«Нбо-Пт»	«Осч»	«Нбо-Пт»	«Осч»	«Нбо-Пт»	
0	391	842	3.63	3.69	0.42	0.42	11.73	11.43	
0.0500	539	1355	5.28	5.30	1.23	1.26	11.84	23.82	
0.0625	593	590	5.27	5.28	1.22	1.23	23.29	23.29	
0.0750	676	1085	5.23	5.30	1.19	1.23	22.91	23.21	

Выводы к главе 3

1. Экспериментально подтверждено, что синтез TP системы (1-x)NaNbO₃-x/2CuNb₂O₆ $(0.050 \le x \le 0.1625)$ ($\Delta x = 0.0125$) представляет собой сложный многостадийный процесс, характеризующийся конкурентным встраиванием Cu²⁺ в А-подрешетку исходного ниобата, а спекание осуществляется при непосредственном влиянии Cu-содержащих жидких фаз.

2. Установлена критическая зависимость процессов фазообразования, формирования плотных и прочных пространственно-однородных сред с оптимальной микроструктурой, характера проявления диэлектрических свойств от термодинамической предыстории ТР системы, прежде всего, физико-химического состояния основного реагента – пентаоксида ниобия, что связано с дефектной ситуацией в объектах.

3. Показано, что при использовании особочистого Nb₂O₅ в системе имеет место фазовый переход из P-фазы (перовскитная ячейка моноклинная с удвоенным параметром b) в T-фазу через сложную морфотропную область.

4. Выявлена бимодальная зеренная структура ТР с большим содержанием CuNb₂O₆, характеризующаяся кристаллизацией гигантских зерен и их конгломератов, в межкристаллитных прослойках которых формируется мелкозернистая рыхлая структура, часто с радиально-кольцевой сеткой границ.

5. На основании анализа диэлектрических спектров ТР сделано заключение о том, что наблюдаемые эффекты низкочастотной дисперсии диэлектрической проницаемости исследуемых ТР характерны для веществ, в которых зависимость $\varepsilon/\varepsilon_0$ от частоты не связана (или почти не связана) с ориентационной поляризацией, а вызвана влиянием электропроводности, обусловленной наличием примесей или дефектов.

6. Показана возможность достижения в некоторых ТР экстремально высоких значений механической добротности при сохранении достаточной пьезоактивности, что является следствием некоторого торможения доменных переориентаций за счет образования на зеренном ландшафте участков с двойными межкристаллитными прослойками.

7. Выбраны перспективные основы функциональных материалов с Q_m>1000, d₃₃~20 пКл/Н для использования в силовых ультразвуковых преобразователях.

ГЛАВА 4. ЭФФЕКТЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НИОБАТОВ ШЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

4.1. Модифицирование твердых растворов на основе (NaLi)NbO₃

Одним из наиболее эффективных методов формирования физических свойств СЭ является метод введения небольших (не более 1 ат. %) добавок монооксидов различных элементов (модифицирование). Большие возможности этого метода обусловлены высокой растворимостью значительного количества монооксидов металлов в сложных оксидах, таких как НЩМ. Ряд модификаторов (B_2O_3 , SiO₂, V_2O_5) образует при введении в исходные объекты легкоплавкие фазы, способствующие интенсификации процессов синтеза и спекания. Некоторые добавки оказывают комбинированное действие на свойства исходных систем как за счёт образования жидкой фазы, так и катион - обменного взаимодействия с основой (модифицирующие стёкла). Метод модифицирования позволяет при сохранении комплекса специфических свойств модифицируемых объектов, незначительным варьированием их состава изменять величины некоторых параметров в нужном направлении [32].

Как свидетельствуют библиографические данные, наиболее полно изучено модифицирование ТР на основе системы ЦТС. При этом возможности модифицирования самой системы в настоящее время практически исчерпаны. Достаточно глубоко обследованы и многокомпонентные свинецсодержащие ТР. Анализ и обобщение огромного экспериментального материала (только для ЦТС-системы известно более 300 вариантов сочетаний модифицирующих оксидов) позволили классифицировать все известные модификаторы указанных систем и на этой основе установить общие закономерности изменения их физических свойств [32]. Эта информация была успешно использована при прогнозировании свойств СПКМ и поиске оптимальных путей их создания [32].

Возможности модифицирования ТР на основе НЩМ наиболее детально изучены в работах [210, 34-36]. В ряде работ описано влияние различных модификаторов, включающих ионы Pb²⁺ [37-40], Cd²⁺ [38-40], Mg²⁺ [41-44], Ca²⁺ [41-44], Sr²⁺ [41-44], Ba²⁺ [41-43], Bi³⁺ [37], La³⁺ [37], Ti⁴⁺ [38-40], Ge⁴⁺ [38-40] на свойства бинарной системы (Na_{1-x}Li_x)NbO₃. Воздействие некоторых из них (Mg²⁺, Sr²⁺, La³⁺, Sb³⁺) и модифицирующих стёкол на керамические и электрофизические свойства ТР бинарной системы (Na_{1-x}Li_x)NbO₃ рассмотрено в работах [45, 210].

За прошедшее время также установлены основные закономерности изменения физических свойств ТР на основе НЩМ при изо- и гетеровалентных замещениях катионов.

Показано, что при модифицировании определяющими факторами в формировании физических свойств НЩМ так же, как и в ЦТС-материалах [32], являются подвижность ломенных стенок, определяемая спонтанной деформацией и взаимодействием с образующимися вакансиями, а также кристаллохимические особенности структуры (в случае НЩМ – несоответствие размерных характеристик щелочных катионов параметрам структурообразующих октаэдров, блочное строение). Показано, что неодинаковая степень сегнетожёсткости (СЖ) модифицированных TP на основе НЩМ обусловлена неравноценностью создаваемых вакансий: при малых концентрациях модификаторов решающим является их количество (ТР с большим числом вакансий являются более сегнетомягкими (CM)И обладают большими значениями пьезоэлектрических коэффициентов), при повышенных – положение в структуре (ТР с вакансиями в более ковалентной В-подрешетке становятся более СМ). Были определены основные принципы конструирования ТР с большей или меньшей степенью СЖ, определяющей уровень пьезоэлектрических и упругих характеристик в объектах. Однако разработать материалы, сочетающие высокие значения Q_M, характерные для СЖ керамик, и высокие пьезоэлектрические коэффициенты, в том числе, пьезочувствительности, свойственные СМ керамикам, что необходимо для применений в высокочастотных устройствах, работающих в силовых режимах (ультразвуковые излучатели), так и не удалось. Особой задачей, решение которой позволит за счёт усиления отношения сигнал/шум существенно увеличить эффективность неразрушающего контроля при дефектоскопии конструкционных материалов, является создание СПКМ с высоким отношением пьезоэлектрических коэффициентов (пьезоанизотропией). Необходимость снижения энергетических потерь при поляризации и эксплуатации бессвинцовых СПКМ, а также повышения удельной мощности пьезоэлектрических преобразователей за счёт создания более высоких электрических полей делают актуальным уменьшение электропроводности, высокие значения которой характерны для НЩМ в силу их кристаллохимических особенностей (низкозарядности и малости ионных радиусов щелочных катионов и их несоответствию занимаемым позицыям в структуре перовскита, обусловливающими гидролиз исходных веществ в процессе синтеза и, как следствие, повышенной летучести щелочных металлов, нарушениям стехиометрии, неоднородности композиций).

В связи с вышесказанным, целью настоящего фрагмента работы является установление закономерностей формирования высоких значений механической добротности, пьезочувствительности, анизотропии пьезоэлектрических коэффициентов и низкой электропроводности при сохранении достаточной пьезоэлектрической активности в модифицированных материалах на основе системы (Na, Li)NbO₃.

4.2. Особенности кристаллической структуры модифицированных керамик

Рентгенофазовым анализом установлена практическая беспримесность (< 5 %) всех полученных образцов, за исключением TP, модифицированных SnO₂, в которых суммарное содержание примесей превышало 20 % (в дальнейшем эти TP не аттестовались электрофизическими методами). Установлено, что все полученные керамики характеризуются достаточно высокими значениями плотности ($\rho_{\text{отн.}} > 90$ %) (таблицы 4.1-4.4), что способствует реализации в них максимально возможных для данной технологии электрофизических параметров [283] (мною установлено влияние простых и комбинированных модификаторов на электрофизические характеристики, Садыков Х.А. – 55%). Таблица 4.1 – Параметры ячейки и плотности TP на основе системы (Na, Li)NbO₃, модифицированных сверхстехиометрически различными оксидами [283]

	V		Параме	етры пер	овскитної	й ячейки		0	0
Шифр	л, масс. %	Симметрия	a=c, Å	b, Å	β, α,	V, $Å^3$	<i>ρ</i> _{изм} , г/см ³	Ррентг, г/см ³	р _{отн} , %
				·	угл.град				
MnO	0	$\mathbf{P}_{\mathbf{D}_{i}} + \mathbf{P}(\mathbf{M}_{i})$	3.9043		89.16	59.52	1 28	1 527	06 53
WIIIO ₂	0	$\mathbf{r}_{32}+\mathbf{r}(\mathbf{W}_2)$	3.9107	3.8762	90.81	59.277	4.30	4.337	90.55
MnO	1.0	$\mathbf{D}_{\mathbf{D}} \perp \mathbf{D}(\mathbf{M})$	3.9057		89.17	59.580	426 (magina)	1 5 1 5	05.02
MIIO ₂	1.0	$P_{2}+P(M_{2})$	3.9094	3.8770	90.71	59.250	4.50 (180Л.)	4.343	95.95
MnO	2.0	$\mathbf{D}_{\mathbf{D}} \perp \mathbf{D}(\mathbf{M})$	3.9063		89.16	59.607	4.46 (диск)	1 5 1 1	98.14
MIIO ₂	2.0	$P_{2}+P(M_{2})$	3.9102	3.8756	90.78	59.251	4.33 (табл.)	4.344	95.28
MnO	2.0	$\mathbf{D}_{\mathbf{D}} \perp \mathbf{D}(\mathbf{M})$	3.9126		89.28	59.897	4.09 (диск)	4 5 2 0	90.11
MIIO ₂	5.0	$P_{2}+P(M_{2})$	3.9167	3.879	90.64	59.501	4.33 (табл.)	4.339	95.39
CuO	1.0	$\mathbf{D}_{\mathbf{D}} \perp \mathbf{D}(\mathbf{M})$	3.9144	3.8805	90.74	59.456	4.50 (диск)	1 5 1 0	99.07
CuO	1.0	$P_{2}+P(M_{2})$	3.9091		89.14	59.737	4.33 (табл.)	4.342	95.33
CuO	2.0	$\mathbf{D}_{\mathbf{D}} \perp \mathbf{D}(\mathbf{M})$	3.9050		89.13	59.550	4.74 (диск)	1 525	104.52
CuO	2.0	$\mathbf{r}_{32}+\mathbf{r}(\mathbf{N}_2)$	3.9088	3.8770	90.71	59.230	4.36 (табл.)	4.333	96.14
CuO	2.0	$\mathbf{D}_{\mathbf{D}} \perp \mathbf{D}(\mathbf{M})$	3.9059		89.08	59.589	4.39 (диск)	1 526	96.78
CuO	5.0	$\mathbf{r}_{32}+\mathbf{r}(\mathbf{N}_2)$	3.9154	3.880	90.67	59.480	4.32 (табл.)	4.330	95.24
$(M_{2} O + C_{2} O)$	1.0	$\mathbf{D}_{\mathbf{D}} \perp \mathbf{D}(\mathbf{M})$	3.9125	3.8783	90.72	59.364	4.74 (диск)	1 526	104.50
$(WIIIO_2+CuO)$	1.0	$\mathbf{r}_{32}+\mathbf{r}(\mathbf{W}_2)$	3.9083		89.09	59.698	4.42 (табл.)	4.330	97.44
$(M_{n} O + C_{n} O)$	2.0	$\mathbf{D}_{\mathbf{D}} \perp \mathbf{D}(\mathbf{M})$	3.9128	3.8783	90.74	59.370	4.80 (диск)	4 5 4 0	105.52
$(WIIIO_2+CuO)$	2.0	$\mathbf{r}_{32}+\mathbf{r}(\mathbf{W}_2)$	3.9085		89.18	59.706	4.42 (табл.)	4.349	97.16
$(M_{\pi}O + C_{\pi}O)$	2.0	$\mathbf{D}_{\mathbf{r}} + \mathbf{D}(\mathbf{M})$	3.9107	3.8762	90.81	59.277	A 25 (mar)	1 5 1 1	05 72
$(WINO_2+CUO)$	5.0	$\mathbf{r} \cdot \mathbf{y}_2 + \mathbf{r} (\mathbf{M}_2)$	3.9055		89.25	59.569	4.33 (диск)	4.344	95.15

дифицированных стехиометрически оксидом MnO₂ [283] Параметры перовскитной ячейки х, *ρ*_{изм}, г/см³ Симметрия β, α, $\rho_{\text{oth}},\,\%$ ρ_{рентг}, г/см³ V, Å³ a=c, Å b, Å мол. доли угл. град 3.9043 89.16 59.52 0 $P_{\vartheta_2}+P(M_2)$ 4.38 4.537 96.53 3.9107 59.277 3.8762 90.81 3.9148 3.8809 90.73 59.472 104.02 4.71 (диск) 0.0125 $M_2 + P_{2}$ 4.528 3.9068 4.35 (табл.) 96.07 89.15 59.63 4.67 (диск) 103.39 0.025 3.9174 3.8789 90.69 59.521 4.517 M_2 4.38 (табл.) 96.97 4.91 (диск) 108.03

Таблица 4.2 – Параметры ячейки и плотности ТР на основе системы (Na, Li)NbO₃, модифицированных стехиометрически оксидом MnO₂ [283]

Таблица 4.3 – Параметры ячейки и плотности ТР на основе системы (Na, Li)NbO₃, модифицированных сверхстехиометрически оксидом NiO [283]

59.317

4.55 (табл.)

4.545

100.11

3.8999

Пск2

0.0375

х,	Currente	Ι	Тарам	етр	ы ромбоз	эдриче	ской яч	нейки		
масс. %	Симметрия	a, Å		α,	угл. град	. '	V, Å ³	δ	$\delta \cdot 10^3$	
0	$P_{\vartheta_2}+P(M_2)$	3.9043	3		89.16	5	9.516	1	4.7	
0.5	$P \mathfrak{I}_2 + P(M_2)$	3.9046	5		89.14		9.531		15	
1,0	$P_{\vartheta_2} + P(M_2)$	3.9043			89.17	5	9.518	1	4.5	
1.5	Рэ2	3.9029			89.11	5	9.450	1	5.5	
2.0	Рэ2+следы Р(М)	3.9033			89.11	5	9.468	1	5.5	
2.5	Рэ2+следы Р(М)	3.9040			89.11	5	9.500	1	5.4	
3.0	Рэ2+следы Р(М)	3.9035	5		89.12	5	9.477	1	15.4	
	-								-	
	Параметр	ы монокл	іинної	йя	чейки		р _{изм} , г/см ³	р _{рент} , г/см ³	р _{отн} , %	
	a, Å	b, Å	β, угл град	П.	V, Å ³	$\delta \cdot 10^3$				
0	3.9107	3.8762	90.8	1	59.277	10.1				
0.5	3.9085	3.8753	90.70	6	59.195	9.5	4.42	4.549	97.16	
1,0	3.9095	3.8757	90.70	6	59.230	9.6	4.43	4.547	97.42	
1.5							4.37	4.542	96.20	
2.0							4.36	4.541	96.01	
2.5							4.36	4.539	96.06	
3.0							4.36	4.540	96.02	

Таблица 4.4 – Параметры ячейки и плотности ТР на основе системы (Na, Li)NbO₃, модифицированных сверхстехиометрически оксидами (Bi₂O₃+Fe₂O₃) [283]

х, масс. %	Симметрия	Параметры ромбоэдрической ячейки a, Å α, угл. град. V, Å ³ δ·10 ³ 3.9043 89.16 59.516 14.7						
X, Mace. / 0	Chimiciphia	a, Å	α, угл. град.	V, Å ³	$\delta \cdot 10^3$			
0	$P \mathfrak{I}_2 + P(M_2)$	3.9043	89.16	59.516	14.7			
0.5	$P \mathfrak{I}_2 + P(M_2)$	3.9039	89.12	59.495	15.4			
1.0	$P \mathfrak{I}_2 + P(M_2)$	3.9068	89.19	59.630	14.0			

х, масс. %	Симметрия	Парамет клинной	ры моно- і́ ячейки	ρ _{из} Γ/c	^{зм} , М ³	ρ _{pe} Γ/C	ент, 2M ³	ρ _{отн} , %	
		a, Å	b, Å	β, угл. град.	V, Å ³	$\delta \cdot 10^3$			
0	$P \mathfrak{I}_2 + P(M_2)$	3.9107	3.8762	90.81	59.277	10.1			
0.5	$P \mathfrak{I}_2 + P(M_2)$	3.9088	3.8769	90.79	59.231	9.7	4.41	4.549	96.94
1	$P \mathfrak{I}_2 + P(M_2)$	3.9111	3.8789	90.75	59.330	9.4	4.45	4.544	97.94
1.5	Р(М2) +следы Рэ	3.9127	3.8790	90.70	59.382	9.1	4.46	4.548	98.07
2	$P(M_2)$	3.9092	3.8778	90.80	59.252	9.8	4.47	4.558	98.07
2.5	Р(М ₂) +следы Рэ	3.9092	3.8879	90.67	59.409	7.7	4.28	4.546	94.15
3	Р(М ₂) +следы Рэ	3.9085	3.8870	90.71	59.374	8.0	4.47	4.548	98.28

Продолжение таблицы 4.4.

На рисунке 4.1 показаны зависимости параметров перовскитной ячейки модифицированного TP на основе системы (Na, Li)NbO₃ от концентрации модификатора: сверхстехиометричное модифицирование – MnO₂ (a), CuO (б), MnO₂+ CuO (в) и стехиометричное модифицирование – MnO₂ (г). На рисунке 4.2 представлены фрагменты рентгенограмм, включающие дифракционные линии (111)_к, (200)_к, и (220)_к исследуемых TP. Исходный состав имеет структуру перовскита и представляет собой смесь моноклинной (M₂) и ромбоэдрической (Pэ₂) фаз, индексы у обозначения фаз показывают мультипликацию осей перовскитной ячейки (в M фазе мультипликацию оси b). На рисунках 4.1 а-в видно, что параметры ячейки изменяются с ростом х, при этом объем ячейки либо увеличивается (рисунки 4.1a, 4.1в), либо ведет себя немонотонно (рисунок 4.1б). Наиболее заметные изменения имеют место при х=0.03, а при модифицировании смесью оксидов MnO₂+ CuO (рисунок 4.1в) в TP с х=0.03 изменяется и фазовый состав, исчезает фаза Рэ₂ и TP становится однофазным – M₂.

В ТР, модифицированных MnO_2 , увеличение объема ячейки с ростом х может быть связано с внедрением ионов Mn^{+4} в кристаллическую решетку, так как в случае замещения ими В катионов, входящих в состав ТР и имеющих больший ионный радиус, чем у Mn^{+4} (R (Mn^{+4})=0.52, R (Nb^{+5})=0.66), объем ячейки должен был бы уменьшаться. В ТР, модифицированных CuO, (рисунок 4.16) немонотонное поведение объема ячейки свидетельствует о сложном механизме распределения ионов Cu⁺² в структуре. На рисунках 4.2 а-в видно, что профили линий также изменяются при введении модификатора, а именно, резко увеличивается ширина линий, усиливается диффузное рассеяние в области крыльев линий. Это также говорит о том, что ионы Mn^{+4} и Cu⁺², введенные сверхстехиометрично, входят в кристаллическую решетку ТР. Последняя содержит большое количество таких планарных дефектов, как плоскости кристаллографического сдвига, которые притягивают к себе растворенные разновалентные ионы, благодаря своему более высокоэнергетическому состоянию по сравнению с объемом твердого тела [284]. Сегрегация растворенных атомов приводит к появлению диффузного рассеяния, сконцентрированного около основных отражений [285], что мы и наблюдаем на рентгенограммах.

Иначе выглядит картина стехиометричного модифицирования TP оксидом MnO_2 (рисунок 4.1г). Здесь наблюдаются два морфотропных фазовых перехода: $M_2+P_{32}\rightarrow M_2\rightarrow \Pi c\kappa_2$. В составе с х=0.03 (рисунок 4.2г), небольшое уширение одиночных линий указывает на очень малое искажение кубической решетки, а сверхструктурные отражения соответствуют удвоению осей перовскитной ячейки, поэтому эта фаза нами идентифицируется как псевдокубическая – $\Pi c\kappa_2$.

Рисунки 4.1-4.6 ранее не публиковались виде иллюстраций, а указывались лишь параметры перовскитовой ячейки для отдельно взятых ТР.



Рисунок 4.1 – Зависимости параметров перовскитной ячейки модифицированного твердого раствора на основе системы (Na, Li)NbO₃ от x: 1, 2, 3, 4 – b_м, a_м=c_м, β, V_м, 5, 6, 7 - a_{P3}, α, V_{P3}, 8, 9 – a_{пск}, V_{пск}, соответственно. Сверхстехиометричное модифицирование: a – MnO₂, б – CuO, в – (MnO₂+CuO), г – стехиометричное модифицирование MnO₂. Индексы у обозначений симметрии показывают мультипликацию осей перовскитной ячейки, в M фазе мультипликацию оси b





Рисунок 4.2 – Фрагменты рентгенограмм, включающие дифракционные линии $(111)_{\kappa}$, $(200)_{\kappa}$, и $(220)_{\kappa}$ исследуемых ТР на основе (Na, Li)NbO₃, модифицированных сверхстехиометрически а) MnO₂, б) CuO, в) (MnO₂+CuO), стехиометрически, г) MnO₂ (x – масс. % M (a, б, в); x – моль. доли M (г))

При $M_2+P_{3_2} \rightarrow M_2$ переходе изменение объема моноклинной ячейки не превышает ошибки измерения (0.05 Å³), а переход в Пск₂ фазу сопровождается уменьшением объема перовскитной ячейки на 0.20 Å³.

На рисунке 4.3 показаны зависимости параметров перовскитной ячейки и однородного параметра деформации δ от концентрации NiO. На рисунке 4.5а представлены фрагменты рентгенограмм, включающие дифракционные линии (111)_к, (200)_к и (220)_к исследуемых ТР. В интервале $0 \le x \le 1.0$ в ТР сосуществуют две фазы – Рэ и Р(M₂), но соотношение их с ростом х изменяется, количество последней уменьшается и в интервале 1.0 < x < 2.0 ТР становится практически однофазным – Рэ.





Рисунок 4.3 – Зависимости параметров перовскитной ячейки твердого раствора ТР на основе (Na,Li)NbO₃, модифицированного NiO, от содержания модификатора: $1 - b_{M}$, $2 - a_{M}$, 3 -угол β , $4 - V_{M}$, $5 - \delta_{M}$, $6 - a_{P_{3}}$, 7 -угол α , $8 - V_{P_{3}}$, $9 - \delta_{P_{3}}$

Рисунок 4.4 – Зависимости параметров перовскитной ячейки твердого раствора ТР на основе (Na,Li)NbO₃, модифицированного Bi₂O₃+Fe₂O₃, от содержания модификатора: $1 - b_{\rm M}$, $2 - a_{\rm M}$, 3 -угол β , $4 - V_{\rm M}$, $5 - \delta_{\rm M}$, $6 - a_{\rm P3}$, 7 -угол α , $8 - V_{\rm P3}$, $9 - \delta_{\rm P3}$

Лишь слабый широкий максимум в районе $2\theta=81^{\circ}$ на месте отражения $220_{\rm M}$ и сильное размытие в области крыльев линии 200 (рисунок 4.5, x=1.5) говорит о том, что P(M) фаза еще присутствует в TP в очень малом количестве. На рисунке 4.3 видно, что в точке x = 1.5 объем ячейки и угол α резко уменьшаются: $\Delta V = -0.07 \text{ Å}^3$, $\Delta \alpha = -0.06^{\circ}$. При x > 1.5 параметры ячейки с ростом x практически не меняются, за исключением объема, который немного увеличивается, в то время как фазовый состав плавно изменяется. На рисунке 4.5 видно, как при увеличении концентрации NiO постепенно растет интенсивность линий P(M) фазы, то есть TP опять становится двухфазным, но количество P(M) фазы значительно меньше, чем Рэ.

Таким образом, при сверхстехиометричном модифицировании ТР на основе (Na, Li)NbO₃ оксидом никеля последний встраивается в кристаллическую решетку исходного ТР, существенно изменяя его фазовый состав.

Исходный состав имеет структуру перовскита и представляет собой смесь двух фаз: ромбической, с моноклинной подъячейкой $P(M_2)$ и ромбоэдрической (Рэ₂) приблизительно в равных количествах. Индексы у обозначения фаз показывают мультипликацию осей перовскитной ячейки (в M фазе мультипликацию оси b). Параметры M ячейки: a = 3.912 Å, b = 3.876 Å, β = 90.78°, V = 59.32 Å³, параметры Рэ ячейки: a= 3.907 Å, α =89.17°, V=59.58 Å³. На рисунке 4.4 показаны зависимости параметров перовскитной ячейки и однородного параметра деформации δ от концентрации (Bi₂O₃+Fe₂O₃). На рисунке 4.6 представлены фрагменты рентгенограмм, включающие дифракционные линии (111)_к, (200)_к, и (220)_к, исследуемых ТР. В интервале 0 < x ≤ 1.5 с ростом х увеличивается содержание и объем ячейки P(M₂) фазы, в интервале 1.5 < x ≤ 2.0 Рэ фаза исчезает и ТР становится однофазным – P(M₂), причем этот переход сопровождается резким уменьшением объема ячейки (Δ V = -0.13 Å³ в точке x = 2.0) и увеличением β и δ .



Рисунке 4.5 – Фрагменты рентгенограмм, включающие дифракционные линии (111)_к, (200)_к, и (220)_к исследуемых ТР на основе (Na, Li)NbO₃, модифицированных сверхстехиометрически NiO (х = масс. %)

В интервале 2.0 < x \leq 2.5 эти же характеристики испытывают еще один скачок, но противоположного направления: объем ячейки резко увеличивается ($\Delta V = 0.16 \text{ Å}^3$ в точке x = 2.5), а β и δ уменьшаются. При x \geq 2.5 параметры изменяются незначительно, но рентгеновские линии искажаются в области крыльев сильными диффузными максимумами, появление которых может быть связано либо с беспорядками в структуре TP, либо с появлением малого количества еще одной фазы с близкими параметрами ячейки. Поскольку на рисунке 4.6 при x = 3.0 виден четкий пик в области 20 = 46°, где находилось отражение 111 Рэ фазы, мы предполагаем, что в этом интервале концентраций BiFeO₃ вновь появляется Рэ фаза и TP становятся двухфазными – P(M₂) и Рэ с большим преобладанием первой.

Таким образом, можно сделать вывод, что при сверхстехиометричном модифицировании TP на основе (Na,Li)NbO₃ ферритом висмута, последний активно встраивается в кристаллическую решетку исходного TP, по крайней мере до 2.5 масс %.



Рисунок 4.6 – Фрагменты рентгенограмм, включающие дифракционные линии $(111)_{\kappa}$, $(200)_{\kappa}$, и $(220)_{\kappa}$ исследуемых ТР на основе (Na, Li)NbO₃, модифицированных сверхстехиометрически (Bi₂O₃ + Fe₂O₃) (x = масс. %)

4.3. Зеренное строение Li-содержащих ниобатных материалов

На рисунках 4.7.-4.8 представлены изображения поверхностей сколов и пор керамик модифицированных 1.0 масс. % и 2.0 масс. % CuO, соответственно, во вторичных электронах в растровом электронном микроскопе.





Рисунок 4.7 – Изображения поверхностей скола (*a*) и поры (б) ТР, модифицированного 1.0 масс. % CuO, полученные во вторичных электронах в растровом электронном микроскопе [283]

Анализ рисунка 4.7 показывает, что модифицированный поликристаллический материал с 1.0 масс. % обладает однородной микроструктурой. Скол (рисунок 4.7а) проходит внутри зерна, что свидетельствует о «цементирующем» характере межкристаллитных прослоек. Упаковка зёрен плотная с небольшим количеством пор. Границы зёрен чёткие, форма близка кубической (рисунок 4.7*б*). Размер кристаллитов составляет (2÷4) мкм. При увеличении количества CuO размеры межкристаллитных прослоек увеличиваются, снижается чёткость границ зёрен, форма зёрен приближается к округлой (рисунок 4.86), что свидетельствует о возможном подплавлении кристаллитов. Размер зёрен возрастает до 5-7 мкм.





Рисунок 4.8 – Изображения поверхностей скола (а) и поры (б) ТР, модифицированного 2.0 масс. % СиО, полученные во вторичных электронах в растровом электронном микроскопе [283]

Наблюдаемая правильная (кубическая) форма зёрен, а также характер изменения микроструктуры при увеличении содержания модификатора (следы подплавления, укрупнение зёрен, рост межкристаллитных прослоек) свидетельствуют о рекристаллизации изученного поликристаллического материала в присутствии жидкой фазы, что характерно для ТР на основе двойного ниобата меди и НЩМ. При увеличении содержания CuO (рисунок 4.8) степень однородности микроструктуры растёт, но характер скола практически не меняется (рисунок 4.8*а*).

На рисунке 4.9 изображены полированные и протравленные поверхности керамик, модифицированных 1.0 масс. % и 2.0 масс. % СиО в отражённых (BST) – электронах в растровом электронном микроскопе. Выявлен ряд особенностей внутренней структуры кристаллитов, природа которых требует проведения дополнительных исследований.



Рисунок 4.9 – Изображение полированной и протравленной поверхности керамики, модифицированной 1.0 масс. % CuO, полученное в отражённых (BSE) – электронах в растровом электронном микроскопе [283]

На рисунке 4.10 представлены результаты полуколичественного определения Си на сколе ТР, модифицированного СиО (для примера приведен участок скола ТР, содержащего 1.0 масс. % СиО). Показано, что на сколе присутствуют отдельные включения с

повышенным содержанием меди, локализованные преимущественно в порах. При анализе элементного состава зёрен медь в количестве более 0.05 масс. % не обнаружена.





Рисунок 4.10 – Изображение скола (*a*) и распределение Cu (б) на сколе TP, модифицированного 1.0 масс. % CuO [283]

Таким образом, по данным элементного анализа основная часть меди не встраивается в кристаллическую решётку, а образует неравномерно распределённую по составу материала фазу, находящуюся при спекании, судя по её расположению, в жидком состоянии в межкристаллитных прослойках. Ранее отмечалось, что при синтезе Сuсодержащих ниобатных керамик получить TP с минимальным содержанием примесных фаз удаётся только при использовании предварительно синтезированного ниобата меди. Это свидетельствует о существенных кинетических трудностях при встраивании меди в решётку структуры типа перовскита, вероятно, связанных с образованием жидких фаз.

На рисунках 4.11-4.12 показаны поверхности сколов и пор керамик, модифицированных 1 масс. % и 2 масс. % MnO₂, соответственно, во вторичных электронах в растровом электронном микроскопе.





Рисунок 4.11 – Изображения поверхностей скола (*a*) и поры (б) ТР, модифицированного 1.0 масс. % MnO₂, полученные во вторичных электронах в растровом электронном микроскопе [283]

Анализ рисунка 4.11 показывает, что зёренное строение ТР, модифицированных 1.0 масс. % MnO₂ характеризуется относительно однородной микроструктурой, но отмечаются области с существенной дисперсией размеров зёрен. Скол проходит по зерну (рисунок 4.11а).



Рисунок 4.12 – Изображения поверхностей скола (*a*) и поры (*б*) ТР, модифицированного 2.0 масс. % MnO₂, полученные во вторичных электронах в растровом электронном микроскопе [283]

Упаковка зёрен плотная, границы зёрен не чёткие, форма зёрен неидеоморфная, текстуры визуально отсутствуют (рисунок 4.116). Размеры зёрен сильно различаются (от < 1 мкм до 7 мкм). При увеличении содержания модификатора (рисунок 4.12) степень однородности микроструктуры снижается (появляется большее количество мелких пор, растёт степень дисперсии размеров зёрен). Характер скола сохраняется прежним (рисунок 4.12a). Форма зёрен также остаётся неидеоморфной, но при этом увеличивается ширина межкристаллитных прослоек. Размер зёрен варьируется от < 1 мкм до 15 мкм. Зёренное строение изученных ТР, модифицированных MnO_2 , не соответствует формирующемуся при спекании в присутствии жидкой фазы, но, при этом очевидна роль Мп в формировании широких и прочных прослоек между кристаллитами.





Рисунок 4.13 – Изображения скола (*a*) и распределение Mn (б) на сколе TP, модифицированного 1.0 масс. % MnO₂ [283]





Рисунок 4.14 – Изображения скола (*a*) и распределение Mn (б) на сколе TP, модифицированного 2.0 масс. % MnO₂ [283]

98

На рисунках 4.13-4.14 представлены результаты полуколичественного определения Мп на сколах ТР, модифицированных 1.0 масс % и 2.0 масс. % MnO₂. При анализе элементного состава зёрен после полировки и травления HCl установлено, что в ТР, модифицированных 1.0 масс. % MnO₂, на поверхности зёрен Mn отсутствует (рисунок 4.13), а в ТР, модифицированных 2.0 масс. % содержание Mn составляет 0.1 масс. % (рисунок 4.14). Видно, что, как и в случае меди, марганец преимущественно располагается в межкристаллитных прослойках, но в отличие от Cu Mn локализуется не в порах, а на плотных межкристаллитных границах. Обнаружение марганца на поверхности протравленных зёрен, повидимому, свидетельствует о частичном встраивании его в решётку перовскита.

Анализ рисунка 4.15 показывает, что керамика обладает крайне неоднородной микроструктурой с большим количеством мелких пор. Скол проходит по зерну.



Рисунок 4.15 – Изображение поверхности скола ТР, модифицированного (*a*-1,0масс.%), (*б*-1.5 масс. %), (*в*-2,0 масс. %) комбинированным модификатором (Bi₂O₃+Fe₂O₃), полученное во вторичных электронах в растровом электронном микроскопе [283]

Границы зёрен нечёткие. Размер кристаллитов < 1 мкм и не позволяет выявить зёренное строение даже при максимальном увеличении. При увеличении содержания модификатора до 1.5 масс. % микроструктура остаётся неоднородной, но при этом размер зёрен увеличивается до 2-15 мкм и границы между ними становятся чётче. Зёрна имеют неидеоморфную форму и сильно различаются по размерам. Более глубокое модифицирование (2.0 масс. % модификатора) приводит к увеличению неоднородности микроструктуры и размытию межзёренных границ.





Рисунок 4.16 – Изображение поверхности скола ТР, модифицированного 2.0 масс. % (Bi₂O₃+Fe₂O₃), полученное во вторичных электронах в растровом электронном микроскопе [283]

На рисунке 4.16 представлены фрагменты отшлифованных и протравленных поверхностей поликристаллических материалов, модифицированных 1.5 масс. % (рисунок 4.16*a*) и 2.0 масс % (рисунок 4.166) комбинированного модификатора, на которых отмечены компактные образования, по составу близкие к Fe₂O₃. Формирование отдельных включений на основе оксида железа в микроструктуре межзёренных границ) связаны с влиянием оксида висмута, относительно равномерно распределенного в объёме керамики и склонного к образованию жидких фаз.

4.4. Электрофизические характеристики твердых растворов при комнатной температуре

На рисунках 4.17-4.23 представлены зависимости основных электрофизических характеристик TP на основе (Na, Li)NbO₃, модифицированных MnO₂, CuO и NiO [283].

Анализ рисунков 4.17-4.25 показывает, что изученные ТР обладают относительно низкими $\varepsilon_{33}^{T/}\varepsilon_0$ и экспериментальной плотностью, что характерно для материалов на основе НЩМ. Относительно низкие значения $tg\delta_{nn}$ свидетельствуют о малом вкладе сквозной электропроводности в величины диэлектрических откликов всех модифицированных ТР. Использование в качестве модификаторов CuO, NiO и MnO₂ приводит, в случае керамик на основе (Na, Li)NbO₃, к увеличению Q_M (при 1.0 масс. % CuO на 24 %, при 1.0 масс. % NiO на 17 %, при 2.0 масс. % MnO₂ на 24 %) и d₃₃ при снижении $\varepsilon_{33}^{T/}\varepsilon_{0}$, что приводит к росту g₃₃ (при 1.0 масс. % CuO на 3 %, при 0.5 масс. % NiO на 45 %, при 2.0 масс. % MnO₂ на 25 %) и пьезоанизотропии d₃₃/|d₃₁| (при 1.0 масс. % CuO на – 18 %, при 1.0 масс. % NiO на 24 %, при 1.0 масс. % MnO₂ на 46 %) [283].

Наблюдаемое можно объяснить, учитывая следующее. При формировании электрофизических свойств керамических материалов на основе НЩМ существенную роль играют процессы, связанные с повышенной летучестью, гидроскопичностью и высокой реакционной активностью легковозгоняемых соединений ЩМ и оксида ниобия (V), которые приводят к росту электропроводности спечённых СПКМ и, как следствие, существенному вкладу последней в $\varepsilon_{33}^{T/}\varepsilon_{0}$.

Косвенным подтверждением вышесказанного можно считать несоответствие зависимостей электрофизических характеристик от состава, полученных для разных T_{cn} и топологии образцов, особенно сильно выраженных для $\epsilon_{33}^{T}/\epsilon_{0}$, tgδ и Q_m . Кроме того, электрофизические параметры СПКМ зависят от компактности микроструктуры поликристаллических тел (характеризуемой, прежде всего, экспериментальной плотностью), определяющей, в значительной степени, как диэлектрические, так и, за счёт снижения электромеханических потерь (роста Q_m), пьезоэлектрические (пьезомодуль d₃₃) свойства объектов.



Рисунок 4.17 – Зависимости диэлектрических характеристик твердых растворов на основе (Na, Li)NbO₃, модифицированных MnO₂. (Слева T_{сп} =1180⁰C, справа T_{сп} =1200⁰C, сплошные линии образцы Ø 10 мм, пунктирные Ø 20 мм)



Рисунок 4.18 – Зависимости упругих характеристик твердых растворов на основе (Na,Li)NbO₃, модифицированных MnO₂. (Слева – T_{сп} =1180⁰C, справа – T_{сп} =1200⁰C, сплошные линии – образцы Ø 10 мм, пунктирные – Ø 20 мм)

Таким образом, можно выделить два различных механизма увеличения g_{33} : за счёт снижения электропроводности, то есть, уменьшения $\epsilon_{33}^{T}/\epsilon_0$, а также за счёт увеличения экспериментальной плотности и, как следствие, повышения d_{ij} . Представляется, что от-

ветственными за оба эти механизма являются вводимые модификаторы. Геометрические условия существования структуры типа перовскита [121] и близость радиусов взаимозаменяемых ионов допускают встраивание катионов Cu^{2+} и Ni²⁺ в А-, а Mn⁴⁺ – в В-положения кристаллической решётки ABO₃ (таблица 4.5). При этом при гетеровалентном замещении в соответствие с правилом электронейтральности происходит образование либо анионно-избыточных, либо анионнодефицитных TP по следующим схемам: (Na_{1-x-y}Li_xM²⁺_y)NbO_{3+y/2} (анионноизбыточный TP, M – Cu, Ni) (Na_{1-x}Li_x)(Nb_{1-y}M⁴⁺_y)O_{3-y/2} (анионнодефицитный TP, M – Mn; \Box - вакансия).





Рисунок 4.19 – Зависимости пьезоэлектрических характеристик твердых растворов на основе (Na, Li)NbO₃, модифицированных MnO₂. (Слева – T_{сп} =1180⁰C, справа – T_{сп} =1200⁰C, сплошные линии – образцы Ø 10 мм, пунктирные – Ø 20 мм)

В случае замещения ионов ЩМ на более высокозарядные катионы Cu²⁺ и Ni²⁺ вероятно образование анионноизбыточних TP, в которых избыток кислорода может располагаться либо в междоузлиях, либо в позициях, смещённых от междоузлий.

В последнем случае такая ситуация формирует дефектную подсистему, включающую, в том числе, кластеры Уиллиса разных типов, отличающихся комбинациями вакансий и различного вида междоузлий [285] (мною исследовано и установлено влияние модификатора электрофизичекие характеристики, и что лучшим модификатором из исследуемых является оксид марганца. На ТР модифицированный оксидом марганца получен патент на пьезоэлектрический керамический материал с высокой пьезочувствительностью. Садыков Х.А. – 56%). Это обусловливает возникновение эффектов сильного локального упорядочения (ближний порядок). Отметим, что избыток анионов скапливается, в основном, на определённых кристаллографических плоскостях (в НЩМ эти скопления могут локализовываться на плоскостях кристаллографического сдвига).

Ионы O²⁻, располагающиеся в междоузлиях, могут инициировать дополнительное искажение атомных групп, создавая собственный дипольный момент. Учитывая же известную склонность ниобатных керамик к самоорганизации дефектных структур [283] путём их упорядочения и формирования микродоменов, можно предположить влияние последних на общий дипольный момент системы, степень СЖ, а, следовательно, величины коэрцитивной силы, диэлектрическую проницаемость, пьезочувствительность и механическую добротность. Как показано экспериментально, в изученных TP, модифицированных CuO и NiO, степень СЖ действительно возрастает.

Анализ рисунков 4.17-4.25 также показывает, что, если при введении NiO максимальные значения d_{33} и Q_M достигаются при содержании модификатора (0.5-1.0) мас. %, а затем при увеличении концентрации NiO непрерывно снижаются, то при модифицировании CuO соответствующие величины достигают максимумов (больших, чем при модифицировании NiO) при (2.0-3.0) масс. % модификатора. Такое поведение, очевидно, может являться следствием изменения кинетики спекания от твердофазного к спеканию в присутствии жидких фаз [209].



Рисунок 4.20 – Зависимости диэлектрических характеристик твердых растворов на основе (Na, Li)NbO₃, модифицированных CuO. (Слева T_{сп} =1180^oC, справа T_{сп} =1200^oC, сплошные линии образцы Ø 10 мм, пунктирные Ø 20 мм)



Рисунок 4.21 – Зависимости упругих характеристик твердых растворов на основе (Na, Li)NbO₃, модифицированных CuO. (Слева – T_{сп} =1180⁰C, справа – T_{сп} =1200⁰C, сплошные линии – образцы Ø 10 мм, пунктирные – Ø 20 мм



Рисунок 4.22 – Зависимости пьезоэлектрических характеристик твердых растворов на основе (Na,Li)NbO₃, модифицированных CuO. (Слева – T_{сп} =1180⁰C, справа – T_{сп} =1200⁰C, сплошные линии – образцы Ø 10 мм, пунктирные – Ø 20 мм)

104



Рисунок 4.23 – Зависимости диэлектрических характеристик твердых растворов на основе (Na,Li)NbO₃, модифицированных NiO. (Слева T_{сп} =1190⁰C, справа T_{сп} =1205⁰C, сплошные линии образцы Ø 10 мм, пунктирные Ø 20 мм)

При образовании жидких фаз может происходить их внедрение в межкристаллитные прослойки, что, за счёт формирования изоляционных слоёв, проявляется и в снижении электропроводности. Этот механизм подтверждается также увеличением отношения $d_{33}/|d_{31}|$, в котором существенную роль играет затухание пьезоэлектрических колебаний в перпендикулярной текстуре плоскости в результате формирования неупругих межкристаллитных прослоек.

Среди рассмотренных модификаторов марганец, являющийся наиболее высокозарядным и малоразмерным (таблица 4.5) может составить конкуренцию за расположение в В-позиции структуры перовскита ниобию.

Таблица 4.5 – Радиусы некоторых ионов, входящих в состав ТР-основ и модификаторов, по Белову-Бокию [283]

Катион	Mn ⁴⁺	Fe ³⁺	Nb ⁵⁺	Li^+	Ni ²⁺	Cu ²⁺	$(Na_{0,86725}Li_{0,12475})^+$	Na ⁺
Ионный радиус, Å	0.52	0.57	0.66	0.68	0.74	0.80	0.93	0.98

Таким образом, при введении MnO₂, как показано на приведенной выше схеме, можно предположить формирование анионнодефицитных структур, что сопровождается образованием вакансий в кислородной подрешётке и нарушением симметрии анионного окру-

105

жения В- катиона, способствующим увеличению дипольного момента и, как следствие, росту СЖ керамик, Q_M и g_{33} , а также снижению $\varepsilon_{33}^{T/\epsilon_0}$. В качестве дополнительного источника вакансий можно отметить также зарядовую нестабильность валентных состояний марганца. Так, возможно его восстановление до Mn^{3+} . В этом случае схема замещения примет вид [279]: $(Na_{1-x}Li_x)(Nb_{1-y}M^{3+}_y)O_{3-y}\Box_y$ (анионнодефицитный TP, M –Mn; \Box - вакансия).

Рисунки 4.24-4.25 ранее не публиковались в виде иллюстриций, а полученные характеристики приводились виде таблицы.



Рисунок 4.24 – Зависимости упругих характеристик твердых растворов на основе (Na, Li)NbO₃, модифицированных NiO. (Слева – T_{сп} =1190⁰C, справа – T_{сп} =1205⁰C, сплошные линии – образцы Ø 10 мм, пунктирные – Ø 20 мм)

Понижение степени окисления Mn до 3+ приводит и к возникновению эффекта Яна-Теллера, также способствующего росту СЖ модифицированных материалов [6]. Вследствие невысоких температур плавления оксидов Mn⁴⁺ (540 °C) и Mn³⁺ (1080 °C), ещё более понижающихся в сложных многокомпонентных композициях, в рассматриваемых TP вероятно образование жидких фаз эвтектического происхождения в процессе обжига как исходных реакционных смесей, так и синтезированных порошков. Их наличие обнаруживалось с помощью микроструктурного анализа (аморфные прослойки, обрамляющие границы зёрен) [279].

Такие фазы «цементируют» зёрна и тормозят движение их границ, а за счёт фор-

мирования текстур способствуют развитию анизотропии пьезоэлектрических коэффициентов. Кроме того, в результате кристаллизации мелкозернистых структур с уменьшенным числом доменов подвижность последних снижается за счёт действия большого поля объёмного заряда. Действие последнего, экранирующего СЭ поляризацию, приводит к увеличению устойчивости её к внешним воздействиям.





Рисунок 4.25 – Зависимости пьезоэлектрических характеристик твердых растворов на основе (Na, Li)NbO₃, модифицированных NiO. (Слева – T_{сп} =1190⁰C, справа – T_{сп} =1205⁰C, сплошные линии – образцы Ø 10 мм, пунктирные – Ø 20 мм)

Это, в свою очередь, снижает степень доменных переориентаций в процессе поляризации керамики и способствует стабилизации структуры и свойств ТР. Таким образом, со всем вышесказанным связано повышение СЖ ТР (увеличение Q_m и g_{33} , а также снижение $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$) и, за счёт формирования неупругих межкристаллитных прослоек, увеличение пьезоанизотропии. Кроме того, возникновение кислородных вакансий способствует также улучшению спекаемости керамик, росту плотности поликристаллических спёков, и, за счёт снижения электромеханических потерь, повышению пьезомодуля d_{33} . На рисунке 4.26-4.31 приведены основные электрофизические характеристики материалов на основе системы (Na,Li)NbO₃, модифицированных комбинированными модификаторами. Хорошо заметно, что эффекты, наблюдавшиеся при модифицировании TP простыми оксидами MnO₂ и CuO, проявляются и при их совместном введении в TP на основе (Na, Li)NbO₃. Более того, максимальной пьезоанизотропии ($d_{33}/|d_{31}| = 5,1$) удаётся добиться именно при использовании комбинированного модификатора (0.02 MnO₂ + 0.01 CuO). Эффекты, возникающие при использовании таких модификаторов, во много схожи с возникающими при конструировании многокомпонентных систем [32].

Рисунки 4.26-4.31 ранее не публиковались в виде иллюстраций, а полученные характеристики приводились виде таблицы.



Рисунок 4.26 – Зависимости диэлектрических характеристик твердых растворов на основе (Na, Li)NbO₃, модифицированных MnO₂+CuO (Слева T_{сп} =1180⁰C, справа T_{сп}=1200⁰C, сплошные линии образцы Ø 10 мм, пунктирные Ø 20 мм)

С повышением числа вводимых элементов возрастает эффективность модифицирования (создаваемые эффекты взаимно усиливаются), нивелируется размерный фактор (за счёт создания новых дефектов расширяются возможности встраивания ионов-
модификаторов), растёт технологичность ТР (увеличение количества дефектов приводит к более эффективным переносу реагентов и продуктов при твердофазном синтезе и рекристаллизации при спекании керамик).

При введении комбинированного модификатора (Bi₂O₃ + Fe₂O₃) практически все характеристики материалов изменяются нелинейно с экстремумом в области концентраций модификатора (1.5 – 2.0) масс. %. Такое поведение может быть следствием как морфотропного фазового перехода, локализующегося в указанной области концентраций, так и изменения характера встраивания модификатора в структуру поликристалла. Отметим, что при содержании модификатора 1,5 масс. % получены значения Q_M >700 при достаточной величине K_p (~ 0,2), что, в сочетании с другими электрофизическими характеристиками (низкая $\varepsilon_{33}^{T/}\varepsilon_{0} \sim 160$ и высокая V₁^E ~ 5,6 км/с), делают TP, модифицированные (Bi₂O₃ + Fe₂O₃), перспективными для применений в силовых высокочастотных электромеханических преобразователях, используемых, например, при ультразвуковом каротаже нефтяных скважин.



Рисунок 4.27 – Зависимости упругих характеристик твердых растворов на основе (Na, Li)NbO₃, модифицированных MnO₂+CuO. (Слева – T_{сп} =1180⁰C, справа – T_{сп}=1200⁰C, сплошные линии – образцы Ø 10 мм, пунктирные – Ø 20 мм)

В ходе выполнения работы установлено, что возможность уменьшения электропроводности ТР (снижение tgδ) заключена не только в модифицировании подобных объектов, но и в изменении технологических регламентов их получения. Так, в ТР на основе (Na, Li)NbO₃ с 2 мас. % MnO₂ $\varepsilon/\varepsilon_0$ и $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ при повышении T_{сп.} с 1180 °C до 1200 °C уменьшаются в полтора раза, свидетельствуя о меньшем вкладе электропроводности в эти величины. Модифицирование другими модификаторами (CuO, NiO) ещё более усиливает этот эффект.

Анализ рисунков 4.17-4.31 также показывает, что, хотя общая форма полученных кривых при изменении T_{сп.} сохраняется, режим спекания оказывает существенное влияние на значения электрофизических параметров отдельных составов.

При этом, в большинстве случаев, более высоких пьзоэлектрических характеристик удаётся достичь при более высокой T_{сп}.



Рисунок 4.28 – Зависимости пьезоэлектрических характеристик твердых растворов на основе (Na, Li)NbO₃, модифицированных MnO₂+CuO. (Слева – T_{сп} =1180⁰C, справа – T_{сп}=1200⁰C, сплошные линии – образцы Ø 10 мм, пунктирные – Ø 20 мм)

Это может быть связано с большей равновесностью и однородностью составов при более высоких Т_{сп}, увеличением размера зерен, формированием бимодальных структур и, как следствие, усилением пьзоотклика. Увеличение диаметра образцов в большинстве случаев приводит к росту tgδ и ε/ε₀, а также снижению пьезоэлектрической активности. Наблюдаемое связано со следующим. Для ниобатных керамик характерно явление возгонки легколетучих соединений ЩМ, вызывающее нарушение стехиометрии и усложнение дефектной ситуации в объектах. Учитывая, что возгонка является гетерогенным процессом,

и его скорость напрямую связана с поверхностью раздела фаз, очевидно, что наибольшее количество дефектов будет накапливаться на верхних и боковых поверхностях заготовки. При этом, чем больше объём образца, тем большая степень дефектности будет характерна для приповерхностного слоя. Таким образом, в случае образцов большего диаметра увеличение общей электропроводности, вероятно, обусловлено формированием более дефектного и широкого приповерхностного слоя, определяющего высокую сквозную проводимость. На основании вышесказанного можно сделать вывод о необходимости учёта при изготовлении, в частности, механической обработки, пьезоэлементов на основе ниобатных керамик влияния морфологии образцов на глубину и степень дефектности приповерхностного слоя.



Рисунок 4.29 – Зависимости диэлектрических характеристик твердых растворов на основе (Na, Li)NbO₃, модифицированных Bi₂O₃+Fe₂O₃. (Слева T_{сп}=1190⁰C, справа T_{сп}=1205⁰C, сплошные линии образцы Ø 10 мм, пунктирные Ø 20 мм)



Рисунок 4.30 – Зависимости упругих характеристик твердых растворов на основе (Na, Li)NbO₃, модифицированных Bi₂O₃+ Fe₂O₃. (Слева – T_{сп} =1190⁰C, справа – T_{сп}=1205⁰C, сплошные линии – образцы Ø 10 мм, пунктирные – Ø 20 мм)





Рисунок 4.31 – Зависимости пьезоэлектрических характеристик твердых растворов на основе (Na, Li)NbO₃, модифицированных Bi₂O₃+ Fe₂O₃. (Слева – T_{сп} =1190⁰C, справа – T_{сп} =1205⁰C, сплошные линии – образцы Ø 10 мм, пунктирные – Ø 20 мм)

112

4.5. Диэлектрическая спектроскопия модифицированных твердых растворов на основе (Na,Li)NbO₃ – системы

Термочастотные зависимости диэлектрической проницаемости ($\varepsilon'/\varepsilon_0$) ТР на основе бинарной системы (Na,Li)NbO₃, модифицированных MnO₂ и CuO, приведены на рисунке 4.32. Анализ диэлектрических спектров объектов позволил выявить модификаторы и концентрационные интервалы их введения, позволяющие снизить электропроводность и повысить стабильность электрофизических характеристик [286] (мною установлено, что высокотемпературные аномалии диэлектрических свойств связаны с частичным восстановлением ниобия, Садыков Х. А. – 68%).





Рисунок 4.32 – Зависимости є'/ $\epsilon_0(T)$ керамики на основе системы (Na,Li)NbO₃, немодифицированной (a) и модифицированной 1 (б), 2(в), 3(г) масс.% MnO₂ и 1 (д), 2(е), 3(ж) масс.% CuO. Стрелками указано направления роста *f* и изменение T_K [145]

Видно, что при введении MnO_2 по мере увеличения его концентрации T_K сначала резко снижается с $360^{\circ}C$ до $298^{\circ}C$ (при x = 1 масс. %), а затем начинает нарастать и достигает значения $370^{\circ}C$ при x = 3 масс. %. При этом сдвиг влево T_K (в область более низких температур) при увеличении *f* уменьшается и при x = 3 масс. % положение T_K уже не зависит от *f*. Немонотонное изменение T_K с минимумом в области малых концентраций модификаторов неоднократно отмечалось, например, в [33, 210] и связывалось с возникновением кристаллохимического беспорядка в ТР, обусловленного трудностями равномерного растворения (и вхождения в кристаллическую решётку «хозяина») вводимых (тем более, сверхстехиометрически) модифицирующих добавок.

В [279] при изучении термочастотного «поведения» ТР (Na,Li)NbO₃ установлено, что наблюдаемая «аномальная релаксация» T_K (со сдвигом в низкотемпературную область), чаще всего, проявляется в НЩМ и является следствием повышенной низкочастотной проводимости объектов при высоких температурах из-за возгонки легколетучих малоразмерных А-катионов, инициируемой сегнето-параэлектрическим переходом.



114

На рисунках А.1-А.5 (приложение А) приведены аналогичные зависимости для ТР с другими модификаторами.

Независимость T_K от f в области больших концентраций MnO_2 говорит об уменьшении в этих составах электропроводности, о чём свидетельствует и факт снижения глубины дисперсии $\Delta \varepsilon = \varepsilon / \varepsilon_0 (25 \Gamma \mu) - \varepsilon / \varepsilon_0 (1 M \Gamma \mu)$. С последним обстоятельством связано и расширение области температурной стабильности $\varepsilon / \varepsilon_0$: при x = 0 масс. % верхний предел этой области ограничен температурой $T_{ct.} = ~210^0$ C, а при x = 3 масс. % – 290⁰C (рисунок 4.33).

Таким образом, диапазон стабильности $\varepsilon/\varepsilon_0$ данного материала расширяется на ~80 град., что весьма существенно и может быть использовано на практике, о чём скажем ниже.

Несколько другая картина развивается в TP на основе (Na,Li)NbO₃, модифицированных CuO (рисунок 4.32 д, е, ж). Здесь T_K сохраняет своё значение (360°C) во всём интервале изменения концентрации вводимого модификатора, а $\Delta \varepsilon$ уменьшается в интервале (0 масс. % $\leq x \leq 2$ масс. %), при этих же концентрациях модификатора расширяется область практического постоянства $\varepsilon/\varepsilon_0$. Большее содержание CuO (x = 3 масс. %) приводит к ухудшению всех характеристик (рисунок 4.32 ж).

В ходе работы установлено, что возможность уменьшения электропроводности ТР заключена не только в модифицировании подобных объектов, но и в изменении технологических регламентов их получения. Так, в ТР на основе (Na,Li)NbO₃ с 2 масс.% $MnO_2 \ \epsilon/\epsilon_0 \ u \ \epsilon_{33}^{T}/\epsilon_0$ при повышении $T_{CII.} \ c \ 1180^0 \ C$ до $1200^0 \ C$ уменьшаются в полтора раза, свидетельствуя о меньшем вкладе Максвелл-Вагнеровской поляризации в эти величины. Модифицирование другими модификаторами, например, CuO ещё более усиливает этот эффект. Интерес представляет совместное действие введённых модификаторов CuO и MnO_2 , что и является дальнейшим развитием настоящей работы. «Цементирующее» действие такой жидкой фазы, как отмечалось выше, способствует массопереносу, диффузионным процессам при синтезе и спекании TP, что благоприятствует образованию беспримесных керамик высокой плотности.

На рисунке A.5 представлены термочастотные зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ керамических TP на основе системы (Na,Li)NbO₃, немодифицированных и модифицированных комбинированным модификатором (Bi₂O₃+Fe₂O₃).

Анализ рисунка показывает, что для изученных ТР характерны диэлектрические

спектры с явно выраженным дисперсным максимумом ϵ/ϵ_0 нерелаксационного характера в области сегнето-параэлектрического фазового перехода (СЭ-ПЭ ФП) (250÷350)°С. При температурах выше ФП наблюдается увеличение дисперсии ϵ/ϵ_0 и резкий рост ϵ/ϵ_0 , особенно заметный на низких частотах измерительного поля. Такое поведение ϵ/ϵ_0 в ниобатных керамиках объясняется увеличением сквозной электропроводности вследствие потери кислорода и частичного восстановления ниобия [6]. В области температур (20÷200)°С в керамиках, содержащих (0÷1,5) масс.% модификатора, наблюдается практически параллельный оси абсцисс ход ϵ/ϵ_0 . Наблюдаемое свидетельствует о высокой стабильности указанных ТР в температурной области (20÷200)°С. При увеличении содержания модификатора до 2 масс.% в высокотемпературной области возникает второй максимум ϵ/ϵ_0 , который при дальнейшем модифицировании усиливается и смещается в более высокотемпературную область. Это сопровождается снижением температуры СЭ-ПЭ ФП и усилением его размытия, а также немонотонным (с минимумом при x =1,5 масс.%) изменением глубины дисперсии ϵ/ϵ_0 .

Появление дополнительного максимума є/є₀ может быть следствием как ФП между двумя неполярными фазами, так и перестройки дефектной структуры в поликристаллическом материале, что требует уточнения дополнительными высокотемпературными рентгеновскими исследованиями.

4.6. Особенности термочастотного «поведения»

В [279] при изучении ТР системы (Na, Li)NbO₃ (состава Na_{0,875}Li_{0,125}NbO₃) было отмечено, что характерная для сегнетоэлектриков зависимость относительной диэлектрической проницаемости ($\varepsilon/\varepsilon_0$) от температуры с ярко выраженным чётким максимумом при температуре Кюри (T_{κ}) имеет ряд особенностей. В интервале частот 25 Гц – 1 кГц после резкого спада выше $T_{\kappa} \varepsilon/\varepsilon_0$ стремительно растёт, начиная с температур (T_i) тем больших, чем выше частота (f) электрического измерительного поля, при этом зависимость $T_i(lgf)$ практически линейна (рисунок 4.40, врезка), а в области более высоких частот эффект повышения $\varepsilon/\varepsilon_0$ отсутствует. В том же частотном диапазоне в преддверии ФП на зависимостях tgð(T) наблюдается максимум, постепенно "размывающийся" с ростом *f*, и вне указанного интервала частот зависимость tgð(T) становится линейной (рисунок 4.40, врезка). Ниже, выше и при $T_{\kappa} \varepsilon/\varepsilon_0$ и tgð заметно уменьшаются с ростом ча-

стоты, и это изменение усиливается при повышении температуры, а при высоких температурах оно наиболее заметно при низких f (25 Гц ÷ 1 кГц). Пиковые значения ($\varepsilon/\varepsilon_0$)_m и tg δ_m (при 300 °C) уменьшаются обратно пропорционально lgf, при этом зависимость ($\varepsilon/\varepsilon_0$)_m(lgf) распадается на два линейных участка с разной скоростью изменения диэлектрических потерь (при низких f (до 1 кГц) на порядок больших, чем при более высоких частотах (рисунок 4.40, врезка). С возрастанием f Т_к немного сдвигается в сторону низких температур ($\Delta T_K = T_{K_{1MF}} - T_{K_{1MF}} = 20^{\circ}C$) (рисунок 4.40).



Рисунок 4.40 – Зависимости от температуры (ϵ/ϵ_0) ТР в интервалах 25°C÷700°C Цифры у кривых – значения частоты в Гц. На врезке показаны зависимости температур перегиба (T_i) и максимума ϵ/ϵ_0 (T_m), максимумов (ϵ/ϵ_0)_m и (tg\delta)_m от логарифма *f*. [279]

На основании полученных результатов сделано заключение о том, что наблюдаемые эффекты низкочастотной дисперсии диэлектрической проницаемости исследуемого TP характерны для веществ, в которых зависимость $\varepsilon/\varepsilon_0$ от частоты не связана (или почти не связана) с ориентационной поляризацией, а вызвана влиянием электропроводности на $\varepsilon/\varepsilon_0$ и tgδ [2], обусловленной наличием примесей или дефектов [33].

Подобные явления чаще всего проявляются в соединениях и TP, содержащих легковозгоняемые элементы или ионы переменной валентности. В ниобатах щелочных металлов имеют место и те, и другие (щелочные ионы, ниобий), что обусловливает их повышенную проводимость при высоких температурах [287], несмотря даже на высокоомность при T ≈ 100 °C (удельное электрическое сопротивление $\sim 10^{10}$ Ом·м). В [288] отмечается, что при 450 °C в Nb₂O₅ резко уменьшается электрическое сопротивление, обусловленное восстановлением ниобия до 4-х валентного состояния, и этот процесс продолжается как минимум до 740 °C. При температуре, близкой к вышеуказанной, начинается стремительный рост $\varepsilon/\varepsilon_0$ и tgδ на низких частотах. Кроме того, для ниобатных материалов характерно присутствие разнородных дефектов [289], обусловливающих, в том числе, невхождение в решётку определённых количеств А-катионов, что имеет место в твердофазных оксидных керамиках и часто приводит к образованию примесных фаз [290].

И, наконец, свойственные ниобатам щелочных металлов обширный полиморфизм, сосуществование при одной и той же температуре фаз различной природы, высокая подвижность разнотипных доменных границ [291, 292] свидетельствуют об их структурной неустойчивости и чрезвычайной "мягкости" по отношению к внешним воздействиям [291], в том числе, температуре и частоте переменного электрического напряжения. С целью выявления подобных эффектов нами изучено термочастотное поведение аналогичных, но более сложных ТР, на основе системы (Na,Li)NbO₃.

На рисунках 4.41-4.42 представлены иллюстрирующие термочастотные зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ ТР на основе бинарной системы (Na,Li)NbO₃, модифицированных MnO₂. Так же, как и для ТР, изученных в работе [279], обращает на себя факт сдвига температуры Кюри влево при увеличении, частоты измерительного поля, что свидетельствует об определяющей роли сквозной проводимости в формировании дисперсии $\varepsilon/\varepsilon_0$.

Детальный анализ диэлектрических спектров выше T_{K} выявил ряд отличий от описанного в [279] термочастотного поведения $\varepsilon/\varepsilon_{0}$ в параэлектрической (ПЭ) области. Если в [279] наблюдали аномальное изменение $\varepsilon/\varepsilon_{0}$ в высокотемпературной области вдали от ФП (СЭ-ПЭ) и связывали наблюдаемое с восстановлением пятивалентного ниобия, то в нашем случае первичный рост $\varepsilon/\varepsilon_{0}$ начинается уже вблизи (практически в момент, особенно при низких *f*) ФП, вторая аномалия $\varepsilon/\varepsilon_{0}$ (рисунок 4.41) совпадает с описанной в [279] и соответствует температурам, при которых изменяется валентность Nb. На некоторых из изученных спектров присутствуют и более высокотемпературные аномалии (рисунок 4.42).

Поскольку во всех рассмотренных случаях первая аномалия всегда сопровождает $\Phi\Pi$, естественно предположить, что именно он ($\Phi\Pi$) и провоцирует рост $\varepsilon/\varepsilon_0$ за счёт образующихся в момент структурной перестройки (разрыва «старых» химических связей и образования «новых») дефектов. В качестве последних могут выступать кластеры образующейся фазы, области когерентного рассеяния, вакансии и пр. Учитывая богатый полиморфизм оксидных соединений Nb [293, 294], и то, что нами рассматриваются не простые оксиды, а сложные многоатомные композиции на их основе (полиоктаэдрическая структура (NbO₆)_{3∞} в ниобатах щелочных металлов является структурообразующей), можно предположить, что обратимое восстановление Nb₂O₅ может происходить в зна-

чительно более широком интервале, чем указано выше.



Рисунок 4.41 – Зависимости ε/ε₀(T) и tgδ (вставки слева) керамических TP на основе системы (Na,Li)NbO₃, модифицированных 1 масс. % MnO₂. На вставке справа показан увеличенный фрагмент спектров [279]



Рисунок 4.42 – Зависимости ε/ε₀(T) и tgδ (вставки слева) керамических TP на основе системы (Na,Li)NbO₃, модифицированных 2 масс. % MnO₂. На вставке справа показан увеличенный фрагмент спектров [279]

Кроме того, сложность окислительно-востановительных процессов в системе Nb-O [287] позволяет предположить многоэтапность этих превращений, с чем и связано возникновение нескольких T_i в высокотемпературной области. Как отмечалось в [33], подобное дефектообразование свойственно не только полиморфным, но и морфотропным (концентрационным) ФП, что в последнем случае проявляется в минимизации температур спекания T_{cn} [210, 296], удельного электрического сопротивления ρ_V [210, 295, 296], энергии активации реакций образования E_A [297], ширины запрещённой зоны E_g [17], воспроизводимости электрофизических свойств [298, 299].

Обращает на себя внимание разная скорость изменения T_{i_1} и T_{i_2} при повышении *f*: $V_{i1} = \frac{\partial T_{i_1}}{\partial f} > V_{i2} = \frac{\partial T_{i_2}}{\partial f}$ почти в 3 раза, последующие T_i изменяются ещё медленнее (рисунок 4.43). Максимальные значения V_{i_1} вблизи ФП, по аналогии с эффектом Хедвала (повышенной реакционной способностью твёрдых тел во время или в результате полиморфных превращений), обусловлены, по-видимому, интенсификацией диффузионных процессов, в том числе, движения дефектов, инициированного высокой подвижностью составных частей решётки при её перестройке. Тот факт, что скорость изменения $T_i(f)$ уменьшается по мере удаления от ФП, по-видимому, свидетельствует о снижении роли обусловленных им структурных перестроек в процессах движения дефектов и их дислокаций, формирующихся на различных этапах перманентного восстановления-окисления Nb.

4.7. Влияние оксида меди на диэлектрическое «поведение» керамик на основе ниобатов натрия-лития в сильных смещающих электрических полях

На рисунках 4.43-4.50 представлены зависимости относительной реверсивной диэлектрической проницаемости от напряжённости электрического поля неполяризованных (ϵ/ϵ_0) и поляризованных ($\epsilon_{33}^{-T}/\epsilon_0$) керамик некоторых изученных составов.

Как видно из рисунков, эта зависимость в неполяризованном образце имеет форму "бабочки", характерную для классических СПКМ. Относительно небольшие значения $\varepsilon/\varepsilon_0$ и её слабая зависимость от величины напряжённости электрического поля позволяют отнести исследованные керамики к группе сегнетожёстких СПКМ. Эта же зависимость в поляризованных образцах резко отличается предыдущей: при приложении поля в направлении противоположном направлению поляризации (левые полуциклы) $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ резко снижается, а при ориентации поля вдоль направления поляризации $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$, напротив, возрастает.

Обращает на себя внимание тот факт, что при поляризации керамик чувствительность $\varepsilon/\varepsilon_0$ по отношению к воздействию внешнего смещающего электрического поля резко (более чем в 3 раза) возрастает.



Рисунок 4.43 – Зависимости относительной реверсивной диэлектрической проницаемости от напряжённости электрического поля неполяризованных (а) и поляризованных (б) керамик изученных составов



Рисунок 4.44 – Зависимости относительной реверсивной диэлектрической проницаемости от напряженности постоянного электрического поля поляризованных и не поляризованных керамик на основе системы (Na,Li)NbO₃ модифицированных сверхстехиометрически MnO₂



Рисунок 4.45 – Зависимости относительной реверсивной диэлектрической проницаемости от напряженности постоянного электрического поля поляризованных и не поляризованных керамик на основе системы (Na,Li)NbO₃ модифицированных сверхстехиометрически MnO₂

Это явление может использоваться для создания адаптивных электромеханических преобразователей. Устойчивость же диэлектрических характеристик и низкая $\varepsilon/\varepsilon_0$ в неполяризованных керамиках делают также возможным их применение в качестве высокочастотных конденсаторов.



Рисунок 4.46 – Зависимости относительной реверсивной диэлектрической проницаемости от напряженности постоянного электрического поля поляризованных и не поляризованных

керамик на основе системы (Na,Li)NbO3 модифицированных сверхстехиометрически CuO





Рисунок 4.47 – Зависимости относительной реверсивной диэлектрической проницаемости от напряженности постоянного электрического поля поляризованных и не поляризованных керамик на основе системы (Na,Li)NbO₃ модифицированных сверхстехиометрически CuO



Рисунок 4.48 – Зависимости относительной реверсивной диэлектрической проницаемости от напряженности постоянного электрического поля поляризованных и не поляризованных керамик на основе системы (Na,Li)NbO₃ модифицированных сверхстехиомет-



Рисунок 4.49 – Зависимости относительной реверсивной диэлектрической проницаемости от напряженности постоянного электрического поля поляризованных и не поляризованных керамик на основе системы (Na,Li)NbO₃, модифицированных сверхстехиометрически (MnO₂+CuO)

На рисунке 4.51 изображены зависимости обратного пьезомодуля d_{33}^{o6p} и полуциклов петель электромеханического гистерезиса от амплитуды напряженности Е постоянного электрического поля, характерные для образцов с относительно низкой проводимостью и высокой электрической прочностью.



Рисунок 4.50 – Зависимости относительной реверсивной диэлектрической проницаемости от напряженности постоянного электрического поля поляризованных керамик на основе системы (Na,Li)NbO₃, модифицированных стехиометрически MnO₂



Рисунок 4.51 – Зависимости обратного пьезомодуля d_{33}^{00p} и полуциклов петель электромеханического гистерезиса от амплитуды напряженности Е постоянного электрического поля модифицированных MnO₂ керамик

(a – 1 % масс. MnO₂; б – 2 % масс. MnO₂; в – 1 % масс. MnO₂) [283]

Как видно из рисунка, зависимости $d_{33}^{o 6 p}$ (Е) оказались близкими по своему поведению и аналогичными наблюдаемым в сегнетожёстких материалах, но, судя по тому, что $d_{33}^{o 6 p}$ (Е) смещается в область низких полей, можно говорить о снижении сегнетожёсткости при увеличении концентрации MnO₂.

Высокие значения $d_{33}^{o o p}$ (E) изученных керамик делают их перспективными основами для разработки нового поколения экологически безопасных высоковольтных электромеханических преобразователей.

Нами установлено [300], что при сверхстехиометрическом модифицировании керамик Мп- и Си-содержащими оксидными соединениями и их комбинациями удаётся существенно повысить пьезочувствительность объектов. (Садыков Х.А.–56%).

Выводы к главе 4

1. Разработана и экспериментально реализована схема модифицирования поликристаллических твёрдых растворов на основе системы (Na_{1-x}Li_x)NbO₃, включающая различные способы модифицирования простыми оксидами (CuO, NiO, MnO₂, SnO₂), комбинациями их (CuO + MnO₂) и других элементов (Bi₂O₃+Fe₂O₃).

2. Рентгенографически установлена практически полная беспримесность полученных образцов, за исключением ТР, модифицированных SnO₂, в которых содержание примесей превышало ~ 20 мол. %.

3. На основе анализа микроструктуры, рентгеновских данных и результатов электронной микроскопии сделано заключение о том, что катионы Mn^{4+} и Cu^{2+} лишь частично встраиваются в структуру типа перовскита, а преимущественно располагаются: Mn^{4+} – в межкристаллитных прослойках, Cu^{2+} – в порах. Сравнительный анализ кристаллографических характеристик ионов позволяет предположить, что распределение NiO в поликристаллической среде в целом аналогично наблюдаемому для CuO. При комбинированном модифицировании Bi_2O_3 +Fe₂O₃ соединения Bi^{3+} , образуя жидкие фазы, равномерно распределяются по межзёренным пространствам, а более тугоплавкие оксиды железа образуют изолированные вкрапления отдельных фаз, близких по составу к Fe₂O₃.

4. Установлены следующие последовательности фазовых состояний при сверхстехиометрическом введении NiO – $P(M_2)+P_{3_2} \rightarrow P_{3_2} \rightarrow P_{3_2}+M$; MnO₂+CuO – $P(M_2)+P_{3_2} \rightarrow P(M_2)$; Bi₂O₃ + Fe₂O₃ – $P(M_2)+P_{3_2} \rightarrow P_{3_2} \rightarrow P_{3_2}+M$; стехиометрическом модифицировании Mn⁴⁺ – $P(M_2)+P_{3_2} \rightarrow P(M_2) \rightarrow \Pi CK$. При сверхстехиометрическом легировании MnO₂ и CuO во всём исследуемом интервале концентраций фазовый состав соответствует морфотропной области $P(M_2)+P_{3_2}$

5. Показано, что рост Q_m и g_{33} , а также снижение $\varepsilon_{33}^{T/}\varepsilon_0$, tgδ и электропроводности в модифицированных керамиках обусловлены частичным встраиванием катионовмодификаторов Cu²⁺, Ni²⁺ в А-подрешётку, а Mn⁴⁺ – в В-подрешётку структуры перовскита с образованием анионноизбыточных и анионнодефицитных TP повышенной сегнетожёсткости. Увеличение пьезоанизотропии в модифицированных TP связано с формированием текстур межкристаллитных прослоек, тормозящих движение их границ вдоль определённых направлений.

6. На основе полученных экспериментальных данных выбраны основы для создания высокоэффективных сегнетопьезокерамических материалов:

- с 1.0 масс. % MnO₂, обладающие высокими g₃₃ ~ 40 мВ·м/Н и d₃₃/|d₃₁| > 5,0 для использования в устройствах неразрушающего контроля. (Патент РФ № 2498959 от 20.11.2013 г. по заявке № 2011145119/03(067608) от 09.11.2011 (приоритет). Опубликован 20.11.2013. Бюл. № 32.

- с 1.5 мас. % (Bi₂O₃ + Fe₂O₃), обладающие Q_m > 700 и K_p ~ 0.2, для использования в силовых ультразвуковых преобразователях (заявка на выдачу патента на изобретение направлена в Роспатент).

ГЛАВА 5. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА (BiFeO₃)

5.1.1. Возможности повышения термической устойчивости мультиферроика BiFeO₃ путём варьирования катионного состава

В связи с расширением и интенсификацией современных высокотехнологичных промышленных производств, а также развитием авиа-, ракетостроения, атомной энергетики, телекоммуникационных технологий и медицинского приборостроения одной из наиболее приоритетных задач материаловедения становятся поиск и создание новых материалов и метаматериалов, обладающих сосуществующими сегнето- (магнито-) пьезоэлектрическими и другими свойствами, сложно достижимыми технологически, либо не встречающимися в природе [129], более того, не содержащих токсичные элементы. Наиболее перспективными компонентами для создания таких объектов являются твёрдые растворы на основе мультиферроика - феррита висмута, BiFeO₃, характеризующегося высокими температурами сосуществования магнитного и сегнетоэлектрического упорядочений. Реакция образования BiFeO₃ изучена авторами [252] ранее с использованием дифференциального термического анализа (ДТА): определено, что смесь Bi₂O₃ + Fe₂O₃ характеризуется 5 эндоэффектами: при 740 °С происходит полиморфное превращение Ві₂О₃, при 790 °С – плавление эвтектики в системе Ві₂О₃ – Fe₂O₃ при 850 °С – фазовый переход BiFeO₃, при 920 и 950 °C – инконгруэнтное плавление BiFeO₃, что косвенно указывает на то, что образование соединения произошло при температурах ниже 850 °C. Это подтверждается структурными исследованиями, результаты которых показали, что реакция образования соединения начинается при 600 °С [192] (рисунок 5.1).



Рисунок 5.1 – Кривые ДТА (а – шихты состава Bi_2O_3 +Fe₂O₃, б – соединения $BiFeO_3$) [192]

Из диаграммы устойчивости соединений со структурой типа перовскита (рисунок 5.2 [121]), видно, что BiFeO₃ находится на границе устойчивости структурного типа перовскита как по параметру направленности (v), так и по параметру напряжённости (µ) химических связей.

В ряде других работ показано, что уже при температурах твердофазного синтеза BiFeO₃ термодинамически неустойчив [302, 303]. В [169] представлены результаты исследования температурной стабильности BiFeO₃, полученного «мокрым» низкотемпературным методом и отмечается, что при повышенных температурах (>700°C) это соединение медленно разлагается.

Попытки получить беспримесный материал на основе BiFeO₃ при помощи экзотических, более энергозатратных и трудоёмких, чем метод твердофазных реакций, методик были предприняты в [304-308]. Однако полученные результаты характеризовались низкой воспроизводимостью характеристик, дороговизной, сложностью и многостадийностью предложенных операций, не допускающих масштабирование производства даже до уровня мелкосерийного.



Рисунок 5.2 – Диаграмма параметров направленности v и напряженности µ связей и область существования ОСП (окислов со структурой перовскита) [192]

Таким образом, актуальной является разработка на основе обычной керамической технологии новых методов создания сегнето-магнито-пьезоэлектрических материалов на основе BiFeO₃. Видно, что при одних и тех же условиях синтеза BiFeO₃, полученный из Fe₂O₃ квалификации «ч.д.а.», характеризуется небольшим содержанием примесных

фаз, а при синтезе с использованием реактива марки «p» образуется лишь незначительное количество целевого продукта. При дальнейшем подборе температур из интервала $T = (700 \div 850)^0 C$ в первом случае добиться существенного снижения количества примесей в материале не удалось, во втором – также содержание BiFeO₃ существенно не увеличилось. Можно предположить, что Fe₂O₃ марки «p» является более активной формой реагента, вследствие чего формирование смеси фаз Bi₂₅FeO₄₀ и Bi₂Fe₄O₉ начинается при более низкой температуре, чем образование феррита висмута.

Таблица 5.1 – Результаты синтеза BiFeO₃ из Fe₂O₃ квалификаций «ч.д.а.» и марки «р» производства США

Марка Fe ₂ O ₃	Технологические режимы	Фазовый состав образцов, І/І ₁ , отн. ед.				
		BiFeO ₃	Bi ₂₅ FeO ₄₀	Bi ₂ Fe ₄ O ₉		
«ч.д.а.»	$T_1 = 780^0 C, \tau_1 = 5$ ч.	100	9	5		
«p»	$T_1 = 780^0 C, \tau_1 = 5$ ч.	5	100	60		

Экспериментально установлено, что проведение синтеза при более низких температурах в интервале (500÷700) 0 C также не приводит к увеличению содержания BiFeO₃ в продуктах, полученных с использованием Fe₂O₃ марки «p».

5.1.2. Модифицирование феррита висмута оксидными соединениями 3d-металлов

С целью преодоления известных технологических трудностей получения BiFeO₃ и оптимизации его свойств рядом авторов [309-312] использовалось модифицирование 4fэлементами (редкоземельными) (P3Э). При этом отмечается рост магнитоэлектрических коэффициентов, связанный с особыми магнитными свойствами P3Э: несмотря на то, что их собственное ферромагнитное упорядочение происходит лишь при очень низких температурах, магнитная природа (f-ферромагнетизм) P3Э проявляется в усилении обменного взаимодействия между другими ферромагнитными ионами, например, Fe³⁺, что и приводит к росту температуры Нееля, а также разрушению пространственномодулированной структуры, ответственной, по мнению ряда авторов [313], за отсутствие линейного магнитоэлектрического эффекта. Введение достаточно жёстких высокоионизированных ионов P3Э вместо легкодеформируемых ионов, например, Bi, неизбежно приводит к снижению устойчивости CЭ состояния и, следовательно, к снижению температуры Кюри и сближению температур СЭ и антиферромагнитного переходов, что весьма желательно для практических применений. Кроме того, замещение части ионов Ві приведёт к усилению композиционного беспорядка в системе. А это, в свою очередь, будет способствовать лучшей спекаемости ТР и, кроме того, может привести к появлению новых слабоферромагнитных фаз [193-195]. В [314] описаны результаты модифицирования РЗЭ феррита висмута.

В настоящей работе для указанных выше целей использовали оксидные соединения переходных 3d-металлов (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, и Zn), которые, как и 4f-элементы, обладают собственными магнитными моментами и могут оказать существенное влияние как на процесс изготовления керамик, так и непосредственно на магнитное упорядочение в TP.

Ионы переходных 3d-металлов благодаря промежуточной степени окисления, реализуемой в оксидных соединениях при твердофазном синтезе, обладают собственным магнитным моментом, способствующим нарушению антиферромагнитного упорядочения и формированию ферримагнитных фаз, что также может спровоцировать разрушение пространственно-спиновой модуляции. Кроме того, близость ионных радиусов и электронного строения железа в составе $BiFeO_3$ и вводимых модификаторов, вероятно, должно способствовать расширению интервала образования непрерывных TP. Высокая стереохимическая активность некоторых из перечисленных ионов (Ni, Co, Cu) и богатые валентные возможности могут благоприятствовать формированию смешанных оксидных соединений, образующих изоляционные слои в межкристаллитных прослойках и, за счёт этого, приводить к снижению электропроводности керамик.

На рисунке 5.3 представлены зависимости относительных интенсивностей рентгеновских максимумов, соответствующих содержанию примесных фаз. Из рисунка 5.3 видно, что содержание примесей резко снижается в интервале температур 780÷800 °C и вновь возрастает при увеличении $T \ge 800$ °C. При дальнейшем увеличении T (T = 830 °C) введение ряда модификаторов (Mn, Co и Ni) вновь приводит к уменьшению содержания примесей, особенно стремительно при этом уменьшается содержание примеси, обогащённой висмутом. Наблюдаемое, вероятно, может свидетельствовать о внедрении при $T \ge 800$ °C этих элементов в B-подрешётку структуры BiFeO₃. Обращает на себя внимание тот факт, что при модифицировании медью и цинком общее содержание примесей существенно выше и при увеличении температуры до $T \ge 830$ °C количество примесных фаз возрастает, что, очевидно, говорит о невхождении этих катионов в структуру BiFeO₃.

Существенно количество примесей возрастает и при введении Cr₂O₃, что, вероятно,

является следствием его отрицательного влияния как на кинетику, так и на термодинамику процесса. Оптимизированные температуры синтеза и относительные интенсивности рентгеновских максимумов I/I₁, соответствующих содержанию примесных фаз, представлены в таблицах 5.2-5.3 [315] (мною разработана методика позволяющие получать плотные керамические материалы на основе мутиферроика BiFeO₃ с минимальным содержанием примесей и регулируемым набором полезных свойств, Садыков Х.А. – 58%).





Рисунок 5.3 – Относительные интенсивности рентгеновских максимумов I/I₁, соответствующих содержанию примесных фаз в материалах на основе BiFeO₃, модифицированных оксидами 3*d*-металлов (А) и оксидными соединениями высокозарядных ионов и стеклообразующими добавками (Б) и синтезированных при различных температурах: a–Bi₂Fe₄O₉; b–Bi₂₅FeO₄₀[316]

Таблица 5.2 – Рез	ультаты перв	зого синтеза ке	ерамик ВіГеО ₂ +	0.5масс. %МО.
тиолици с. = то	JUDIGIDI IICPD			$0,0$ made $0,7$ of 10_X

Кол-во и состав	Оптимальные температу-	Фазовый со	став образиов 1/1, отн ел
модификатора	ры синтеза T_1 , 0 С и τ_1 , ч		
0.5 масс. % Cr ₂ O ₃	810 - 10	67 BiFeO ₃	100 Bi ₂₅ FeO ₄₀ , 60 Bi ₂ Fe ₄ O ₉
0.5 масс. % MnO ₂	830 - 10	100 BiFeO ₃	3 Bi ₂ Fe ₄ O ₉ , 6 (Bi ₂ O ₃)
0.5 масс. % СоО	790 – 10	100 BiFeO ₃	6 Bi ₂₅ FeO ₄₀
0.5 масс. % NiO	810 - 10	100 BiFeO ₃	7 Bi ₂₅ FeO ₄₀
0.5 масс. % СиО	790 – 10	100 BiFeO ₃	10 Bi ₂₅ FeO ₄₀ ,15 Bi ₂ Fe ₄ O ₉ ,
0.5 масс. % ZnO	790 - 10	100 BiFeO ₃	6 (Bi ₂ O ₃)

Кол-во и состав	Оптимальные температу-	рату- Фазовый состав образиов I/I ₁ от		
модификатора	ры синтеза T_2 , ⁰ С и τ_2 , ч			
0.5 масс. % Cr ₂ O ₃	Не проводили			
0.5 масс. % MnO ₂	850 - 5	100 BiFeO ₃	4 Bi ₂ Fe ₄ O ₉ , 5 Bi ₂₅ FeO ₄₀	
0.5 масс. % СоО	830 - 5	100 BiFeO ₃	8 Bi ₂₅ FeO ₄₀ , 3 Bi ₂ Fe ₄ O ₉	
0.5 масс. % NiO	810 - 5	100 BiFeO ₃	7 Bi ₂₅ FeO ₄₀ , 3 Bi ₂ Fe ₄ O ₉	
0.5 масс. % СиО	800 - 5	100 BiFeO ₃	21 Bi ₂ Fe ₄ O ₉ , 11 Bi ₂₅ FeO ₄₀	
0.5 масс. % ZnO	790 – 2	100 BiFeO ₃	9 Bi ₂₅ FeO ₄₀ , 4 Bi ₂ Fe ₄ O ₉	

Таблица 5.3 – Результаты второго синтеза керамик BiFeO₃ + 0,5 масс.%MO_x

Таким образом, установлено, что достаточно малое количество примесей (< 10%) образуется при модифицировании керамик Mn, Co, Ni и Zn, что делает возможной дальнейшую работу по спеканию именно этих синтезированных продуктов.

В таблице 5.4 представлены составы модификаторов, оптимизированные T_{cn} , измеренные плотности и I/I₁. Анализ результатов спекания керамик на основе BiFeO₃, модифицированных 3d-элементами, показывает, что с увеличением атомного номера в ряду 3d-металлов оптимальные T_{cn} снижаются, что связано с термодинамической нестабильностью образующихся систем. В то же время, использование модификаторов позволяет существенно повысить по сравнению с немодифицированным BiFeO₃ измеренные плотности при сохранении того же примесного состава [203].

Отметим также, что в случае использования NiO удаётся достичь существенно более высокой плотности при температуре меньшей, чем необходимо для спекания немодифицированного BiFeO₃. Это может быть связано с активизацией массопереноса изза высокой стереохимической активности Ni²⁺ [206].

	J		- 5		
Кол-во и состав модификатора	Оптимальная Т _{сп.} , ⁰ С	Измеренная плотность, г/см ³	Фазовый состав образцов, І/І ₁ , отн.		
0.5 MnO ₂	910	7.67	100 BiFeO ₃	11 Bi ₂ Fe ₄ O ₉ , 6Bi ₂₅ FeO ₄₀	
	920	7.80		13 $Bi_2Fe_4O_9$,	
			100 BireO_3	следы Bi ₂₅ FeO ₄₀	
0.5 CoO	850	7.76	100 BiFeO ₃	12 (Bi ₂ O ₃), 9 Bi ₂ Fe ₄ O ₉	

7.92

7.56

Таблица 5.4 – Результаты спекания керамик BiFeO₃ + 0.5 масс.%MO_x [311]

850

830

0.5 NiO

0.5 ZnO

Таким образом, при оптимизации свойств материалов на основе BiFeO₃ требуется подбор модификаторов, учитывающий необходимость минимизации температур и крат-

100 BiFeO₃

100 BiFeO₃

9 Bi₂₅FeO₄₀, 7 Bi₂Fe₄O₉

13 Bi₂₅FeO₄₀, 9 Bi₂Fe₄O₉

ностей обжигов, что обусловлено низкой термической устойчивостью образующихся продуктов. Анализ результатов исследования показывает, что наиболее эффективными модификаторами являются MnO₂ и NiO.

5.1.3. Модифицирование феррита висмута оксидами высокозарядных элементов и стеклообразующими добавками

В настоящем исследовании для модифицирования $BiFeO_3$ также были использованы оксидные соединения, образующие при введении в исходные объекты "плавни" (B_2O_3, Li_2CO_3) , способные кардинальным образом повлиять на кинетику процессов синтеза и спекания керамик. Кроме того, использовали оксиды высокозарядных ионов $(Nb_2O_5 \text{ и Ti}O_2)$, способные выступить в качестве дополнительных связующих агентов по отношению к примесным фазам на основе Bi_2O_3 . Модификаторы вводились сверхстехиометрически в количестве 0.5 масс. %.

На рисунке 5.3 Б приведены относительные интенсивности рентгеновских максимумов I/I₁, соответствующих содержанию примесных фаз в модифицированных материалах на основе BiFeO₃, синтезированных при разных температурах.

Видно, что во всех случаях вплоть до 780° С происходит стремительное снижение содержания примесей. Затем, в области температур ($780 \div ~800$)^oC, в случаях введения (Nb₂O₅, TiO₂, Li₂CO₃), количество примесей несколько возрастает и вновь снижается, достигая минимума при некоторой температуре, индивидуальной для каждого из модификаторов: ~ 800° С для Li₂CO₃, 810° С для TiO₂, 830° С для Nb₂O₅.

При модифицировании оксидом бора общее содержание примесей значительно выше, чем при использовании других добавок. В этом случае построенная зависимость $I/I_1 = f(T_{cunt.})$ имеет лишь один размытый минимум, что, вероятно, связано с большим исследовательским температурным шагом и узким интервалом проявления выявленных в других случаях эффектов.

Оптимизированные температуры синтеза и относительные интенсивности рентгеновских максимумов I/I₁, соответствующих содержанию примесных фаз, представлены в таблице 5.6. Анализ таблиц свидетельствует о том, что минимального содержания примесей при синтезе удаётся добиться при использовании оксидов высокозарядных ионов (TiO₂ и Nb₂O₅), которые, вероятно, внедряются в В-подрешётку на место железа и, за счёт образования более прочных электрон-насыщенных связей, упрочняют основной кислород-октаэдрический каркас и, как следствие, стабилизируют структуру.

При этом заметно, что меньшее количество примесей наблюдается при модифицировании оксидом титана, что, очевидно связано с более полным встраиванием близкого по заряду иона в кристаллическую решётку, образованную FeO_6 – октаэдрами. Это подтверждается меньшей оптимальной $T_{cuнt}$. T_i – содержащего материала. Использование добавок, образующих при синтезе жидкие фазы приводит, с одной стороны, к увеличению скорости синтеза BiFeO₃, а, с другой, - к его разложению, что проявляется в сужении интервала оптимальных условий обжига, и, следовательно, увеличении содержания примесей в продуктах синтеза, а также невозможности спекания материала. Результаты спекания керамик представлены в таблице 5.7.

Таблица 5.5 – Результаты первого синтеза керамик BiFeO₃ + 0.5 масс. % модификаторов [311]

Кол-во и состав модификатора	Оптимальная Т синтеза, ⁰ С	Фазовый состав образцов, І/І ₁ , отн. ед.				
	и время, ч					
0.5 масс. % TiO ₂	810 - 10	100 BiFeO ₃	7 Bi ₂₅ FeO ₄₀ , 3 Bi ₂ Fe ₄ O ₉			
0.5 масс. % Nb ₂ O ₅	830 - 10	100 BiFeO ₃	6 Bi ₂₅ FeO ₄₀ , 6 Bi ₂ Fe ₄ O ₉			
0.5 масс. % Li ₂ CO ₃	800 - 10	100 BiFeO ₃	13 Bi ₂₅ FeO ₄₀ , следы Bi ₂ Fe ₄ O ₉			
0.5 масс. % В ₂ О ₃	800 - 10	100 BiFeO ₃	13 Bi ₂₅ FeO ₄₀ , 5Bi ₂ Fe ₄ O ₉			

Таблица 5.6 – Результаты второго синтеза керамик BiFeO₃+0,5 масс. % модификаторов [311]

Кол-во и состав	Оптимальная Т синтеза, ⁰ С	Фазорий состар образиор I/L оти ел		
модификатора	и время, ч			
0.5 масс. % TiO ₂	830 - 5	100 BiFeO ₃	8 Bi ₂₅ FeO ₄₀ , 4Bi ₂ Fe ₄ O ₉	
0.5 масс. % Nb ₂ O ₅	840-5	100 BiFeO ₃	10 Bi ₂ Fe ₄ O ₉ , 7Bi ₂₅ FeO ₄₀	
0.5 масс. % Li ₂ CO ₃	800 - 5	100 BiFeO ₃	20 Bi ₂₅ FeO ₄₀ , 8Bi ₂ Fe ₄ O ₉	
0.5 масс. % В ₂ О ₃	810-5	100 BiFeO ₃	30 Bi ₂₅ FeO ₄₀ , 10Bi ₂ Fe ₄ O ₉ ,	

Таблица 5.7 – Результаты спекания керамик BiFeO₃ + 0,5 масс. % модификаторов [311]

Кол-во и состав модификатора	Оптимальная Т спекания, ⁰ С	Измеренная плотность, г/см ³	Фазовый сост	гав образцов, І/І ₁ , отн. ед.
0.5 масс.%TiO ₂	930	7,61	100 BiFeO ₃	10 Bi ₂₅ FeO ₄₀ , 9Bi ₂ Fe ₄ O ₉
0.5 масс.% Nb ₂ O ₅	900	6,42	100 BiFeO ₃	11 Bi ₂₅ FeO ₄₀ , 11Bi ₂ Fe ₄ O ₉
	920	7,28	100 BiFeO ₃	18 Bi ₂ Fe ₄ O ₉ , 6Bi ₂₅ FeO ₄₀

Из данных, представленных в табл. 5.6., видно, что дополнительная термическая обработка, неизбежная при спекании керамик, приводит к увеличению содержания примесей в результате частичного разложения BiFeO₃. Кроме того, следует отметить, что минимального содержания примесей и существенно более высокой плотности при спекании удаётся добиться при введении 0.5 масс. % оксида титана. Таким образом, установлено, что введение малых количеств оксидыных соединений высокозарядных ионов (TiO₂ и Nb₂O₅) позволяет повысить термическую устойчивость феррита висмута.

Таким образом, рентгенографически установлено, что достаточно малое количество примесей (≤ 10 %) после второго синтеза образуется при модифицировании Mn, Ni, Ti, несколько большее – в BiFeO₃ с Co, Zn и Nb; значительно возрастает их концентрация в BiFeO₃ с Cu, что же касается BiFeO₃ с Cr, то этот TP не кристаллизуется уже при первом синтезе ни при одной температуре Дополнительная термическая обработка при спекании керамик несколько увеличивает содержание примесей в результате частичного разложения BiFeO₃ (таблицы 5.1-5.3), при этом с увеличением атомного номера в ряду 3d-металлов оптимальные температуры спекания (T_{cn}) снижаются, что связано с термодинамической нестабильностью образующихся TP (таблицы 5.1, 5.2).

	_		Электроотрица-	Коорин.	
Ионт	Радиус, Å	Электронная	тельность, ЭО,	число, к.ч.,	Температура плавления,
ИОНЫ	[226]	конфигурация	ккал/гат. [319]	координа-	$t_{\pi\pi} (t_{возг}, t_{раз\pi}) \ ^{\circ}C$ оксидов
			(кДж/моль [320])	ция	
Co ²⁺	0.78	$(3s^23p^6)4s^03d^7$	200 (816)	4, тетр.	600
Ni ²⁺	0.74	$(3s^23p^6)4s^03d^8$	220 (879)	б, окт.	1950
				6 017	1100 (разложение до
Cu ²⁺	0.80	$(3s^23p^6)4s^23d^7$	235 (984)	$(\mathbf{w}_{1}, \mathbf{w}_{2}, \mathbf{w}_{3})$	Cu ₂ O), 1447 (под давле-
				4 (квадр.)	нием кислорода)
Zn ²⁺	0.83	$(3s^23p^6)4s^03d^8$	208 (858)	4, тетр.	1800 (возг.)
		$(5c^2/d^{10}5r^6)/f^1$			~ 727 теряет кислород с
Bi ³⁺	1.20	(5840 Sp)41 $45d^{10}6c^2(6n^0)$	195 (816)	6, окт. (5)	полиморфным превра-
		Su os (op)			щением, 825 (плавится)
Fe ³⁺	0.67	$(3s^23p^6)4s^03d^5$	245 (984)	б, окт.	1565
Cr^{3+}	0.64	$(3s^2 3n^6) 4s^2 3d^1$	250 (1045)	6 0177	2435 (плавление), 4000
CI	0.04	(38 SP)48 Su	250 (1045)	0, 0K1.	(кипение)
Mn ⁴⁺	0.52	$(3s^23p^6)4s^23d^1$	310 (1278)	б, окт.	535 (разл.)
Ti ⁴⁺	0.64	$(3s^23p^6)4s^23d^0$	260 (1045)	б, окт.	1640 (разл.)
Nb ⁵⁺	0.66	$(4s^23d^{10}4p^6)5s^04d^0$	240 (963)	б, окт.	1520

Таблица 5.8 – Основные характеристики ионов, входящих в состав BiFeO₃/M, и их оксидов [311]

Ионы	Радиус, R, Å	Электроотрицатель- ность ЭО, ккал/гат.	Ионы	Радиус, R, Å	Электроотрицательность ЭО, ккал/гат.
Mn ²⁺	0.91	170	Cr^{2+}	0.83	
Mn ³⁺	0.70	260	Cr ³⁺	0.64	250
Mn^{4+}	0.52	310	Cr ⁶⁺	0.35	350
Ti ³⁺	0.69	250	Nb ⁴⁺	0.67	215
Ti ⁴⁺	0.64	360	Nb ⁵⁺	0.66	240

Таблица 5.9 – Возможные изменения валентности модификаторов [311]

Наблюдаемое может быть объяснено следующим. В соответствии с [121] все вводимые модификаторы М при возможном встраивании в базовую решетку размещаются в В- позициях перовскитовой структуры, в нашем случае, замещая Fe³⁺ (в BiFeO₃ железо имеет именно эту степень окисления [310]). Крупноразмерные низкозарядные M (Co, Cu, Zn, Ni) с радиусами R значительно превышающими R _{Fe³⁺} (таблица 5.8), вероятно, лишь частично входят в структуру BiFeO₃. Малоразмерные высокозарядные M (Nb, Ti, Mn, Cr) с учетом возможных изменений их валентности (таблица 5.9) с бо́льшей долей вероятности встроятся в структуру, при этом в лучшем положении окажутся Ti и Mn, в худшем -Cr с большим R _{Cr²⁺} и Nb⁵⁺, «далекий» по заряду от Fe³⁺ использование модификаторов позволяет существенно повысить по сравнению с немодифицированным BiFeO₃ р_{изм} при уменьшении (в крайнем случае, хотя бы не увеличении) количества примесей. Отметим, что в случае использования Ni удается достичь существенно более высокой плотности при температуре, меньшей, чем необходимо для спекания немодифицированного BiFeO₃, что может быть связано с активизацией массопереноса из-за высокой стереохимической активности Ni²⁺ [206], [311] (мною выявлены особенности фазообразования изучаемых объектов. На основе полученных данных сделано заключение о наибольшей перспективности TiO₂ для модифицирования BiFeO₃, Садыков Х. А. – 46%).

5.2. Особенности микроструктуры и диэлектрических свойств модифицирования BiFeO₃

На рисунке 5.4 представлены микрофотографии сколов модифицированных керамик (маркер – 30 мкм). Рисунки расположены в соответствие увеличению радиуса М. Заметно, что с увеличением радиуса М-катионов от Мп к Ті размеры кристаллитов (зёрен) уменьшаются, а затем от Nb к Zn резко возрастают. Видно, что, если в случае модифицирования соединениями высокозарядных ионов (MnO₂; TiO₂; Nb₂O₅) сколы керамики проходят как по границам, так и по зернам, то при введении оксидов NiO; CoO; ZnO сколы формируются исключительно по межзёренным границам.



Рисунок 5.4 – Микрофотографии сколов модифицированных керамик на основе феррита висмута (а - MnO₂; б – TiO₂; в – Nb₂O₅; г – NiO; д – CoO; е – ZnO). Маркер – 30 мкм [315]

Наблюдаемое, очевидно, свидетельствует о более полном встраивании высокозарядных малоразмерных ионов в структуру феррита висмута и, как следствие, более высокой прочности межзёренных границ. Крупные низкозарядные элементы, по-видимому, частично не входят в структуру, образуя микропримеси на границах кристаллитов и ослабляя их спайность. При полном встраивании в решётку многозарядных элементов (Mn, Ti, Nb) с валентностью (4+, 5+), превышающей валентность Fe³⁺, реализуется следующая схема модифицирования: BiFe_xMn(Ti)_xO_{3+x/2}, BiFe_{1-x}Nb_xO_{3+x} с избытком кислорода. Последний, следуя [283], может распределяться в высокосимметрийных междоузлиях, если степень нестехиометричности низкая. При высокой – избыток междоузельных анионов, упорядочиваясь, скапливается на определённых кристаллографических плоскостях, образуя кластеры Уиллиса различного типа (комбинаций разного соотношения вакансий и междоузлий), сращенные когерентно с исходной матрицей. В обоих случаях структура ужестчается, с чем, повидимому, и связано измельчение зёренного ландшафта, снижение $\varepsilon/\varepsilon_0$ и tg δ (таблица 5.10). Возрастание диэлектрических потерь в Nb-содержащих керамиках вдвое по сравнению с исходным значением в BiFeO₃ является следствием формирования вблизи 100 °C некой аномалии, отсутствующей в исходном феррите висмута. В случае М, включающих низкозарядные крупные катионы, химическая формула приобретает анионнодефицитный вид BiFe_{1-x} M_xO_{3-x} □_{x/2} (M – Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, □ - условное обозначение вакансий), в котором кислородные вакансии должны были бы сыграть стабилизирующую роль [32] со сниженными значениями ϵ/ϵ_0 и tgδ. И если в случаях с Со и Zn ϵ/ϵ_0 действительно уменьшается, то в Niсодержащих соединениях она возрастает, а tgδ увеличивается в (2.0 ÷ 2.5) раза во всех случаях (таблица 5.10).

М	ϵ/ϵ_0	tgδ	М	ϵ/ϵ_0	tgδ
-	533	0.21	CoO	161	0.51
ZnO	234	0.43	NiO	704	0.51
Nb ₂ O ₅	239	0.45	MnO ₂	78	0.21
TiO ₂	96	0.06			

Таблица 5.10 – Диэлектрические характеристики исследованных керамик при 25 °C [315]

Наблюдаемое может быть следствием неполного встраивания крупных ионов и кристаллохимической специфики Ni²⁺ [121], а также формирования вблизи 100 °C аномалий на зависимостях $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ и tg $\delta(T)$ (рисунок 5.6). Существенные отличия микроструктуры BiFeO₃, модифицированного ZnO (правильная, сильно анизотропная форма кристаллитов), вероятно, могут быть связаны с направленным ростом зёрен вследствие внедрения Zn²⁺ в тетраэдрические пустоты вдоль плоскостей кристаллографического сдвига [283]. Такое возможно из-за склонности Zn иметь тетраэдрическую координацию [314].



Рисунок 5.5 – Зависимости параметров α , V, δ , модифицированного BiFeO₃, интенсивностей I/I₁ Bi₂₅FeO₄₀ (\circ) и Bi₂Fe₄O₉ (\bullet), $\rho_{\text{изм.}}$, и $\rho_{\text{отн.}}$, от ионного радиуса модификатора. Пунктиром по-казаны α и V BiFeO₃ [311]

На рисунке 5.5 показаны зависимости от ионного радиуса модификатора: углового параметра α , объёма V, однородного параметра деформации $\delta = \cos\alpha$, ромбоэдрической ячейки феррита висмута, относительных интенсивностей сильных линий I/I₁, Bi₂₅FeO₄₀ и Bi₂Fe₄O₉, измеренной $\rho_{\rm изм.}$ и относительной $\rho_{\rm отн.}$ плотностей керамических образцов. Видно, что все характеристики с ростом R ведут себя немонотонно. Наибольшее количество примесных фаз, минимальные ρ и скачок V наблюдаются при модифицировании Nb₂O₅. Минимальное количество примесей и максимальная плотность соответствуют введению NiO и TiO₂. Несмотря на малые, не превышающие ошибки измерений, изменения параметров ячейки, можно заметить, что при модифицировании 4-х валентными ионами угол α остаётся постоянным, а 2-х валентными – изменяется скачкообразно и достигает наибольшей величины, приближаясь к 90-градусной при модифицировании ZnO, что, вероятно, также способствует формированию более правильной формы кристаллитов.

5.3. Диэлектрические спектры модифицированного BiFeO₃

На рисунке 5.6 видно, что на всех зависимостях $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ за исключением полученных для образцов, модифицированных TiO₂, в области, прилежащей к ~100 °C, (при нагреве и охлаждении) присутствуют аномалии $\varepsilon/\varepsilon_0$ (локальные максимумы и минимумы, точки перегиба), которые сопровождаются увеличением ее дисперсии. В материалах с TiO₂ явление диэлектрической нестабильности выражено значительно слабее. Для установления причин наблюдаемого проведены детальные высокотемпературные рент-геновские исследования некоторых TP.



Рисунок 5.6 – Диэлектрические спектры модифицированных керамик на основе феррита висмута (а – без М; б - MnO₂; в – TiO₂; г – Nb₂O₅; д – NiO; е – CoO; ж – ZnO) [311]

На рисунке 5.7 показаны температурные зависимости угла, α , однородного параметра деформации δ и объема V ромбоэдрической ячейки BiFeO₃, модифицированного TiO₂ (a), NiO (б) и ZnO (в).

Пунктирными линиями выделены области постоянства объема (инварный эффект (ИЭ)), стрелками указаны температуры, при которых изменяет наклон зависимость V(T)

и скачком изменяется угол α и, соответственно, δ (δ =соs α). Видно, что температурные зависимости всех параметров отличаются для разных модификаторов. Так, при модифицировании TiO₂ (рисунок 5.7а) зависимость V(T) имеет сильно изрезанный вид, особенно в интервале (20÷120) °C, где расположены три узких области ИЭ.

В этом же температурном интервале наблюдаются скачкообразные изменения угла α и δ . При модифицировании NiO и ZnO зависимости V(T) имеют более монотонный вид, в первом случае в интервале (70÷110) °C имеет место замедление роста объема с температурой, во втором – широкая (50÷100) °C область ИЭ. Скачок α в обоих случаях не превышает ошибку измерения ($\Delta \alpha$ =0.05°), однако, монотонное поведение зависимости α (T) во всем интервале температур и то, что он совпадает по температуре с изменением наклона зависимости V(T), позволяет считать его достоверным. При температурах выше 150 °C зависимости параметров для всех модификаторов подобны. Рисунок 5.7г хорошо иллюстрирует увеличение ширины области ИЭ в окрестности ~ 100 °C при увеличнии ионного радиуса модификатора: Ti (0.64) \rightarrow Ni (0.74) \rightarrow Zn (0.83).



Рисунок 5.7 – Температурные зависимости угла, α, однородного параметра деформации δ и объема V ромбоэдрической ячейки BiFeO₃, модифицированного TiO₂ (*a*), NiO (*б*) и ZnO (*в*). Пунктирными линиями выделены области постоянства объема, стрелками указана температура, при которой изменяет наклон зависимость V(T) и скачком изменяется угол α и, соответственно, δ; температурные зависимости объемов ромбоэдрической ячейки BiFeO₃, модифицированного TiO₂, NiO, ZnO (*г*) [311]

Поскольку симметрия ячейки не меняется, а ИЭ свидетельствует о том, что происходит перестройка структуры, можно утверждать, что эта перестройка связана с изменением реальной (дефектной) структуры модифицированного BiFeO₃ [316] (мною установлено, что сверхстехиометрическое модифицирование оксидом титана позволяет существенно снизить нестабильность электрофизических характеристик мультиферроиков на основе феррита для промышленного применения, Садыков Х. А. – 48%), [317]. Последнее сопровождается появлением волн плотности дефектов, которые, взаимодействуя между собой, приводят к модуляции структуры [318, 319]. На рентгенограммах (рисунок 5.8 а,б) это выражается изменением диффузной картины в области крыльев рентгеновских линий, появлением и исчезновением сателлитов. На рисунке 5.8а показано изменение профиля рентгеновской линии 200 BiFeO₃, модифицированного NiO, при увеличении времени выдержки во II и III температурных интервалах и вне ИЭ.



Рисунок 5.8 – Изменение профиля рентгеновской линии 200 BiFeO₃, модифицированного 0.5 масс. % NiO, при увеличении времени изотермической выдержки во II, III температурных интервалах и вне ИЭ (*a*). Рентгеновская линия (111)_к BiFeO₃, модифицированного 0.5 масс. % ZnO, записанная 4 раза подряд (слева направо) сразу после достижения 90 °C (*б*) [311]

Видно, что при T=210 °C и выдержке 10 минут рядом с линией со стороны бо́льших углов θ расположен δ -подобный сателлит (на рисунке 5.8a обозначен c⁺), соответствующая его положению длина волны модуляции, Λ =117.4 Å, что составляет 29.5 ячеек (половина ячейки характерна для модуляции, вызванной плоскостями кристаллического сдвига типа {100} [285]).

После 15 минут выдержки этот сателлит исчезает и появляется другой со стороны меньших углов θ , с⁻, а линия 200 расщепляется на две без увеличения ее ширины. Подобный эффект наблюдался при высокотемпературном исследовании системы ЦТС [320, 321]. При T=250 °C и выдержке 10 минут расщепление основной линии почти исчезло и опять появился сателлит с⁺, но расположенный значительно ближе к линии, чем первый. Соответствующая его положению длина волны модуляции, Λ =218.9 Å, что составляет 55 ячеек. При T=275 °C вдали от области ИЭ профиль линии не изменяется с увеличением времени изотермической выдержки. На рисунке 5.8б показана линия (111)_к BiFeO₃, модифицированного ZnO, записанная 4 раза подряд сразу после достижения T = 90 °C, то есть в области I ИЭ. Видно изменение диффузной картины в области крыльев линии и расщепление пика 111 на последней записи, которая соответствует 15-ти минутной выдержке. Длина волны модуляции в направлении <111>, Λ =144.9 Å, что составляет 21 ячейку. На рентгенограммах феррита висмута, модифицированного TiO₂, эффекты, подобные описанным выше для NiO и ZnO, не обнаружены.

Рентгеновская съемка образцов в процессе их нагрева до ~150 °С и охлаждения до комнатной температуры показала следующее. В BiFeO₃ при нагреве анализируемая область постоянства объема располагается в интервале (90÷140) °С; а при охлаждении она резко сужается до (90÷125) °С. В BiFeO₃ с Ti прямой и обратной хода зависимостей V(T) в интервале ~(90÷125) °С совпадают. В BiFeO₃ с Ni очень слабые изменения V при нагреве имеют место в интервале (80÷125) °С, при охлаждении в интервале (90÷125) °С. В BiFeO₃ с Zn широкая при повышении температуры область ИЭ (60÷125) °С на обратном ходе разбивается на две (70÷90) °С и (90÷125) °С (рисунок 5.9, таблица 5.11).

Таблица 5.11	– Области	инварного	эффекта	при	нагреве и	и охлаждени	и моди	фициров	зан-
ного BiFeO ₃ [311]								

BiFeO ₃ /M	Инварный эффект		
	Нагрев Т, °С	Охлаждение Т, °С	
BiFeO ₃	90 ÷ 140	90 ÷ 125	
BiFeO ₃ /Ti	90 ÷ 125	90 ÷ 125	
BiFeO ₃ /Ni	80 ÷ 125	90 ÷ 125	
BiFeO ₃ /Zn	60 ÷ 125	$70 \div 90, 90 \div 125$	



Рисунок 5.9 – Температурные зависимости угла, α, однородного параметра деформации, δ, и объема, V, ромбоэдрической ячейки: исходного BiFeO₃ (*a*), модифицированного TiO₂ (*б*) NiO (в) и ZnO (г), \circ – нагрев, Δ - охлаждение. Пунктирными линиями выделены области постоянства объема, стрелкой указана температура, при которой зависимость V(T) изменяет наклон при нагреве [311]

Таким образом, в случае с TiO₂ интервал ИЭ, одинаковый на прямом и обратном ходах, совпадает с аналогичным в BiFeO₃, формирующимся при охлаждении образцов. В BiFeO₃ с Ni и Zn такая же протяженность области ИЭ реализуется только в процессе их охлаждения. Все это свидетельствует о привнесении дополнительных дефектов в BiFeO₃ при модифицировании этими элементами, что связано, как отмечалось ранее, лишь с частичным вхождением их в базовую решетку. Ti⁴⁺, обладающий близкими Fe³⁺ радиусом и зарядом, скорее всего, полностью встраивается в решетку «хозяина» [182], что приводит к снижению дефектности структуры и, как следствие, дисперсии $\varepsilon/\varepsilon_0$, которая, как известно, является индикатором такой метастабильности объектов [322]. С другой стороны, нами в [323] показано, что при модифицировании феррита висмута оксидами высокозарядных элементов значительная масса модификатора локализуется на межзеренных границах, создавая настолько прочные оболочки, что скол керамических образцов проходит не по поверхности зерен, а сквозь них. Это свидетельствует о более высокой жесткости химических связей в оксидных соединениях ниобия и титана, что подтверждается данными таблицы 5.12.

142

Катион	Радиус катиона, Å	ΔН ⁰ _{обр.} /ат., кДж/(моль•ат.)	ΔS ⁰ _{обр.} /ат., Дж/(моль·К·ат.)
Fe ³⁺	0.67	- 413	87.53
Mn ⁴⁺	0.52	- 522	53.1
Mn ³⁺	0.70	- 479	55.2
Ni ²⁺	0.74	- 240	38.0
Co ²⁺	0.64	- 239	52.7
Zn^{2+}	0.83	- 351	43.67
Nb ⁵⁺	0.66	- 949	68.6
Ti ⁴⁺	0.64	- 944	50.3

Таблица 5.12 – Свойства катионов и основные термодинамические характеристики соответствующих оксидов [324]

где $\Delta H^0_{odp}/at$ – энтальпия образования оксида, содержащего 1 моль соответствующих катионов, при стандартных условиях [324];

 $\Delta S^{0}_{o o b p}/a t$ – энтропия образования оксида, содержащего 1 моль соответствующих катионов, при стандартных условиях [324].

Образование подобных межзеренных каркасов может приводить к зажатию зерен и подавлению некоторых структурных перестроек. Кроме того, избыточные высокозарядные ионы, как отмечалось выше, способны выступить в качестве дополнительных связующих агентов по отношению к примесным фазам на основе Bi_2O_3 , что также будет приводить к снижению дисперсии $\varepsilon/\varepsilon_0$. Отметим, что природа ИЭ в BiFeO₃ в окрестности 100°C в [203] связывалась с его естественно-композиционной структурой на базе, как минимум, пяти Bi- и Fe-содержащих соединений (BiFeO₃, Bi₂₅FeO₄₀, Bi₂Fe₄O₉, Bi₂O₃, Fe₂O₃), в каждом из которых в этой области температур присутствует вышеназванная аномалия, свидетельствующая о некой внутрифазовой перестройке структур.

Выводы к главе 5

1. Определены оптимальные физико-химические условия образования керамик феррита висмута, сверстехиометрически модифицированного оксидами Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ti, Nb и карбонатом Li.

2. Показано, что:

– модифицирование BiFeO₃ соседними с железом по таблице Менделеева dэлементами (Mn, Co, Ni) а также высокозарядными (Nb, Ti) приводит к повышению его термической устойчивости, позволяющей снизить содержание примесей в продуктах синтеза и, как следствие, осуществить спекание при более высоких температурах, обеспечивающих увеличение плотностей керамик;

 использование стеклообразующих добавок (Li₂CO₃, B₂O₃) и Cr₂O₃ из-за активизации процессов разложения BiFeO₃ не позволяет минимизировать примесный состав. 3. Выявлено, что характер связности микроструктуры керамик на основе феррита в значительной степени определяется спецификой вводимых модификаторов:

– с крупными низкоразмерными катионами (Co²⁺,Ni²⁺,Zn²⁺) зёрна укрупняются (со сколом исключительно по их границам), приобретая в случае с Zn правильную, сильно анизотропную форму за счет его внедрения в тетраэдрические пустоты вдоль плоскостей кристаллографического сдвига;

- с высокозарядными малоразмерными ионами (Mn⁴⁺, Ti⁴⁺, Nb⁵⁺) структура измельчается с образованием сколов как по границам, так и по зерну.

4. Установлено, что при введении как высокозарядных, так и низкозарядных ионов происходит увеличение сегнетожесткости керамик, (снижение ε/ε₀, tgδ), в первом случае, за счет накопления кислорода в муждуузлиях, во втором, реализации вакансионного механизма стабилизации доменных границ.

5. Определено, что аномалии диэлектрических спектров вблизи 100⁰С являются следствием изменений реальной структуры феррита висмута, модифицированного вышеперечисленными элементами, за исключением Ті, практически полное вхождение которого в базовую решётку обеспечивает снижение дефектности и повышение диэлектрической стабильности объектов.

6. На основе полученных экспериментальных данных выбрана основа для создания высокоэффективных материалов, сочетающих магнитную и сегнетоэлектрическую активность со стабильными в широком температурном интервале диэлектрическими откликами для использования в магнитоэлектрических элементах памяти (заявка на выдачу патента на изобретение направлена в Роспатент).
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно сформулировать основные результаты и выводы:

1. Изучено влияние условий фазообразования на процессы формирования кристаллической структуры, микроструктура, макросвойств объектов, установлены корреляционные связи состав–структура–свойства и показано, что в системе (1-x)NaNbO₃–x/2CuNb₂O₆ ($0.050 \le x \le 0.1625$) ($\Delta x = 0.0125$):

– синтез ТР представляет собой сложный многостадийный процесс, характеризующийся конкурентным встраиванием Cu²⁺ в А–подрешетку исходного ниобата, а спекание осуществляется при непосредственном влиянии Cu-содержащих жидких фаз;

 при использовании особочистого Nb₂O₅ имеет место фазовый переход из P-фазы (перовскитная ячейка моноклинная с удвоенным параметром b) в T-фазу через сложную морфотропную область;

 низкочастотная дисперсия є/є₀ вызвана влиянием электропроводности, обусловленной наличием примесей или дефектов;

 возможно достижение в некоторых твердых растворах экстремально высоких значений Q_m при сохранении достаточной пьезоактивности за счет торможения доменных переориентаций из-за образования участков с двойными межкристаллитными прослойками.

2. Определены пути направленного изменения физических свойств рассматриваемых твердых растворов вариаций условий их фазообразования, в том числе, путем модифицирования, при этом разработана и экспериментально реализована схема модифицирования поликристаллических твердых растворов на основе системы (Na_{1-x}Li_x)NbO₃ включающая различные способы модифицирования простыми оксидами (CuO, NiO, MnO₂, SnO₂), комбинациями их (CuO + MnO₂) и других элементов (Bi₂O₃+Fe₂O₃), в модифицированных объектах:

 – рентгенографически установлена практически полная беспримесность полученных образцов, за исключением твердых растворов, модифицированных SnO₂, в которых содержание примесей превышало ~ 20 мол. %, впоследствии эти растворы не исследовались;

– сделано заключение о том, что катионы Mn^{4+} и Cu^{2+} , Ni^{2+} лишь частично встраиваются

в структуру типа перовскита, а преимущественно располагаются: Mn^{4+} – в межкристаллитных прослойках, Cu^{2+} и Ni^{2+} – в порах. При комбинированном модифицировании Bi_2O_3 + Fe₂O₃ соединения Bi^{3+} , образуя жидкие фазы, равномерно распределяются по межзёренным пространствам, а более тугоплавкие оксиды железа образуют изолированные вкрапления отдельных фаз, близких по составу к Fe₂O₃;

– установлены следующие последовательности фазовых состояний при сверхстехиометрическом введении NiO – $P(M_2)+P_{3_2} \rightarrow P_{3_2} \rightarrow P_{3_2}+M$; MnO₂+CuO – $P(M_2)+P_{3_2} \rightarrow P(M_2)$; Bi₂O₃ + Fe₂O₃ – $P(M_2)+P_{3_2} \rightarrow P_{3_2} \rightarrow P_{3_2}+M$; стехиометрическом модифицировании Mn⁴⁺ – $P(M_2)+P_{3_2} \rightarrow P(M_2) \rightarrow \Pi CK$. При сверхстехиометрическом легировании MnO₂ и CuO во всём исследуемом интервале концентраций фазовый состав соответствует морфотропной области $P(M_2)+P_{3_2}$;

– показано, что рост Q_m и g_{33} , а также снижение $\varepsilon_{33}^{T/\epsilon_0}$, tgδ и электропроводности в модифицированных керамиках обусловлены частичным встраиванием катионов-модификаторов Cu^{2+} , Ni²⁺ в A-, а Mn⁴⁺ – в В-подрешётку структуры перовскита с образованием анионноизбыточных и анионнодефицитных TP повышенной сегнетожёсткости. Увеличение пьезоанизотропии в модифицированных TP связано с формированием текстур межкристаллитных прослоек, тормозящих движение их границ вдоль определённых направлений.

3. Установлена возможность применения к исследуемым веществам некоторых общих представлений о взаимной связи состав – структура – свойства и природе аномальных явлений в областях концентрационных и полиморфных превращений и выявить специфику макрооткликов в исследуемых системах, связанную с особенностями их физико-химического состояния.

Определены оптимальные физико-химические условия образования керамик феррита висмута, сверстехиометрически модифицированного оксидами Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ti, Nb и карбонатом Li. При этом показано, что:

– модифицирование BiFeO₃ соседними с железом по таблице Менделеева d-элементами (Mn, Co, Ni) а также высокозарядными (Nb, Ti) приводит к повышению его термической устойчивости, позволяющей снизить содержание примесей в продуктах синтеза и, как следствие, осуществить спекание при более высоких температурах, обеспечивающих увеличение плотностей керамик; использование стеклообразующих добавок (Li₂CO₃, B₂O₃) и Cr₂O₃ из-за активизации процессов разложения BiFeO₃ не позволяет минимизировать примесный состав;

- при введении в BiFeO3 как высокозарядных, так и низкозарядных ионов происходит

увеличение сегнетожесткости керамик, снижение – ε/ε₀, tgδ, в первом случае, за счет накопления кислорода в междуузлиях, во втором, – реализации вакансионного механизма стабилизации доменных границ;

– аномалии диэлектрических спектров модифицированных ТР на основе BiFeO₃ вблизи 100⁰С являются следствием изменений реальной структуры феррита висмута, модифицированного вышеперечисленными элементами, за исключением Тi, практически полное вхождение которого в базовую решётку обеспечивает снижение дефектности и повышение диэлектрической стабильности объектов.

На базе полученных экспериментальных данных сформулированы перспективные основы функциональных материалов, пригодных для использования в электронике; получен патент на разработанный материал для применения в силовых ультразвуковых преобразователях, поданы три заявки на изобретения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барфут, Дж. Полярные диэлектрики и их применения / Дж. Барфут, Дж. Тейлор // М.: Мир. – 1981. – С. 526-528.

2. DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electronic equipment // Official Journal of the European Union. – 2003. – N_{2} 37. – P. 19-23.

3. Cross, E. Lead-free at last / E. Cross // Nature. – 2004. – V. 432. – № 4. – P. 24-25.

4. Yasuyoshi, S. Lead-free piezoceramics / Yasuyoshi Saito, Hisaaki Takao, Toshihiko Tani, Tatsuhiko Nonoyama, Kazumasa Takatori, Takahiko Homma, Toshiatsu Nagaya, Masaya Nakamura // Nature. – 2004. – V. 432. – P. 84-87.

5. Fuyuno, I. Toyota's production line leads from lab to road / I. Fuyuno // Nature. – 2005. – V. 435. – P. 1026-1032.

6. Вербенко, И.А. Получение и диэлектрические свойства бессвинцовых керамик состава [(Na_{0,5}K_{0,5})_{1-x}Li_x](Nb_{1-y-z}Ta_ySb_z)O₃ / И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко, К.П. Андрюшин // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45. – № 6. – С. 762-768.

7. Hollenstein, E. Temperature stability of the piezoelectric properties of Li-modified KNN ceramics / E. Hollenstein, D. Damjanovic, N. Setter // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – V. 27. – B. 13-15. – P. 4093-4097.

8. Higashide, K. Temperature dependence on the piezoelectric property of $(1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ -xLiNbO₃ ceramics / K. Higashide, K.-I. Kakimoto, H. Ohsato // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – V. 27. – B. 13-15. – P. 4107-4110.

9. Ahtee, M. Lattice parameters and tilted octahedra in sodium-potassium niobate solid solutions / M. Ahtee, A.M. Glazer // Acta Crystallographica, Section A: Foundations of Crystallography. – 1976 – V. 32. – P. 434-446.

Guo, Y.P. Ferroelectric-relaxor behavior of (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-based ceramics / Y.P. Guo,
 K. Kakimoto, H. Ohsato // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2004. – V. 65. –
 B. 11. – P. 1831-1835.

11. Jaeger, R. Hot pressing of potassium-sodium niobates / R.E. Jaeger, L. Egerton // Journal of the American Ceramic Society. – 1962. – V. 45. – B. 5. – P. 209-213.

 Egerton, L. Isostatically hot-pressed sodium-potassium niobate transducer material for ultrasonic devices / L. Egerton, C.A. Bieling // American Ceramic Society Bulletin. – 1968. – V. 47. – B. 12. – P. 1151-1156.

13. Du, H.L. The microstructure and ferroelectric properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-LiNbO₃ lead-

free piezoelectric ceramics / F.S. Tang, D.J. Liu, D.M. Zhu, W.C. Zhou, S.B. Qu // Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology. – 2007. – V. 136. – B. 2-3. – P. 165-169.

14. Guo, Y.P. (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-LiTaO₃ lead-free piezoelectric ceramics / Y.P. Guo,
K. Kakimoto, H. Ohsato // Materials Letters. – 2005. – V. 59. – B. 2-3. – P. 241-244.

15. Zhao, P. Enhanced dielectric and piezoelectric properties in LiTaO3-doped lead-free (K,Na)NbO₃ ceramics by optimizing sintering temperature / P. Zhao, B. -P. Zhang, J.-F. Li // Scripta Materialia. – 2008. – V. 58. – B. 6. – P. 429-432.

16. Zhen, Y.H. Normal sintering of $(K,Na)NbO_3$ -based ceramics: Influence of sintering temperature on densification, microstructure, and electrical properties / Y.H. Zhen // Journal of the American Ceramic Society. – 2006. – V. 89. – B. 12. – P. 3669-3675.

17. Reisman, A. Metastability in niobate systems / A. Reisman, F. Holtzberg // Journal of the American Chemical Society. – 1959. – V. 81. – B. 6. – P. 1292-1295.

18. Ringgaard, E. Properties of lead-free piezoceramics based on alkali niobates / E. Ringgaard, T. Wurlitzer, W.W. Wolny // Ferroelectrics. – 2005. – V. 319. – P. 323-333.

19. Lanfredi, S. Dense ceramics of NaNbO₃ produced from powders prepared by a new chemical route / S. Lanfredi, L. Dessemond, A.C. Martins Rodrigues // Journal of the European Ceramic Society. -2000. - V. 20. - B. 7. - P. 983-990.

20. Reisman, A. Preparation of pure potassium metaniobate / A. Reisman, F. Holtzberg,
S. Triebwasser, M. Berkenblit // Journal of the American Chemical Society. – 1956. – V. 78. –
B. 4. – P. 719-720.

21. Миллер, А.И. Получение, электронно-микроскопические исследования механоактивированных композиций различного состава / А.И. Миллер, А.А. Гусев, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко // «Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы». – 2012. – № 11. – С. 7. <u>http://ptosnm.ru/ru/issue/2012/11/80/publication/749</u>.

22. Rojac, T. Mechanochemical synthesis of NaNbO₃, KNbO₃ and $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ / T. Rojac, M. Kosec, B. Malic, J. Holc // Science of Sintering. – 2005. – V. 37. – B. 1. – P. 61-67.

23. Zuo, R.Z. Sintering and electrical properties of lead-free $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ piezoelectric ceramics / R. Z. Zuo, J. Rodel, R. Z. Chen, L. T. Li // Journal of the American Ceramic Society. -2006. - V. 89. - B. 6. - P. 2010-2015.

24. Резниченко, Л.А. Развитие бессвинцового сегнетопьезоматериаловедения на рубеже тысячелетий / Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко // Сборник материалов первого Международного Междисциплинарного симпозиума «Бессвинцовая сегнетопьезо-керамика и родственные материалы: получение, свойства, применения (ретроспектива – современность – прогнозы)» («LFFC - 2012»). Ростов-на Дону-Б. Сочи. – 2012. – С. 9-19.

25. Abrahams, S.C. Ferroelectric lithium niobate. 4. Single crystal neutron diffraction study at 24°C / S.C. Abrahams, W.C. Hamilton and J.M. Reddy //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1966. – V. 27. – B. 6-7. – P. 1013-1018.

26. Haertling, G.H. Properties of hot-pressed ferroelectric alkali niobate ceramics / G.H. Haertling // Journal of the American Ceramic Society. – 1976. – V. 50. – B. 6. – P. 329-330.

27. Li, J.F. Ferroelectric and piezoelectric properties of fine-grained $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark plasma sintering / J.F. Li, K. Wang, B.P. Zhang, L.M. Zhang // Journal of the American Ceramic Society. – 2006. – V. 89. – B. 2. – P. 706-709.

28. Wang, R.P. Fabrication and characterization of potassium-sodium niobate piezoelectric ceramics by spark-plasma-sintering method / R.P. Wang, R.J. Xie, T. Sekiya, Y. Shimojo // Materials Research Bulletin. – 2004. – V. 39. – B. 11. – P. 1709-1715.

29. Fisher, J.G. Growth of (Na, K, Li)(Nb, Ta)O₃ single crystals by solid state crystal growth / J.G. Fisher, A. Bencan, J. Bernard, J. Holc, M. Kosec, S. Vernay, D. Rytz // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – V. 27. – B. 13-15. – P. 4103-4106.

30. Титов, С.В. Эффекты модифицирования в ниобатах щелочных металлов, титанате свинца, цирконате свинца и их твёрдых растворах: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Титов Сергей Валерьевич. – Ростов-на-Дону, 2001. – 239 с.

31. Гринева, Л.Д. Исследование закономерностей изменения физических свойств при модифицировании сегнетоэлектрических твердых растворов сложных окислов со структурой типа перовскита: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Гринева Людмила Демьяновна. – Ростов-на-Дону, 1975. – 207 с.

32. Фесенко, Е.Г. Новые пьезокерамические материалы / Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская // Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ. – 1983. – 160 с.

33. Резниченко, Л.А. Фазовые состояния и свойства пространственно-неоднородных сегнетоактивных сред с различной термодинамической предысторией: дис. ... д-ра физ.мат. наук: 01.04.07 / Резниченко Лариса Андреевна. – Ростов-на-Дону, 2002. – 461 с.

34. Титов, С.В. Эффекты модифицирования в ниобатах щелочных металлов, титанате свинца, цирконате свинца и их твёрдых растворах: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Титов Сергей Валерьевич. – Ростов-на-Дону, 2001. – 239 с.

35. Gavrilyatchenko, S.V. The stabilization of the properties of ferro- piezoelectric ceramics for filters / S.V. Gavrilyatchenko, V.G. Gavrilyatchenko, L.A. Reznitchenko // Ferroelectrics. – 1998. – V. 214. – P. 214-274.

36. Чернышков, В.А. Физические свойства пьезокерамики метаниобата лития и твёрдых растворов на его основе: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Чернышков В.А. – Ро-

стов-на-Дону, 1990. – 285 с.

37. Ананьева, А.А. Пьезо- и диэлектрические свойства модифицированной керамики ниобата калия-натрия / А.А. Ананьева, М.А. Угрюмова // В кн. «Методы получения и исследования пьезо- и сегнетоматериалов и исходного сырья для них». Материалы семинара. М.: МДНТП. – 1966. – С. 89-95.

38. Угрюмова, М.А. Исследование и разработка новой пьезокерамики на основе твёрдых растворов ниобата бария и свинца, ниобата калия и натрия: автореф. дис. ... канд. техн. наук: Угрюмова М.А. – М., 1968. – 22 с.

 Ананьева, А.А. Разработка и исследование сегнетокерамики для электроакустических преобразователей / А.А. Ананьева, М.А. Угрюмова // В кн. «Титанат бария».
 М.: Наука. – 1973. – С. 195-201.

40. Угрюмова, М.А. Пьезокерамика на основе твёрдых растворов (K,Na)NbO₃ / М.А. Угрюмова // Электронная техника. Сер. 14. Материалы (Неорганические диэлектрики). – 1969. – № 1420. – С. 130-138.

41. Дамбекалне, М.Я. Влияние модифицирования на пьезоэлектрические свойства и текстуру керамики твёрдых растворов ниобата калия и натрия / М.Я. Дамбекалне, Г.Д. Янсон, Э.Ж. Фрейденфельд, В.С. Бондаренко, В.В. Чкалова // Электронная техника. Сер. 14. Материалы (Неорганические диэлектрики). – 1969. – № 8. – С.33-45.

42. Фрейденфельд, Э.Ж. Физико-химические основы синтеза и электрические свойства керамических и стеклокристаллических пьезоэлектриков: автореф. дис. ... докт. техн. наук / Фрейденфельд Э.Ж. – Рига, 1972. – С. 44.

43. Янсон, Г.Д. Кинетика спекания сегнетокерамики на основе щелочных ниобатов, модифицированных оксидами щелочноземельных элементов / Г.Д. Янсон, Э.Ж. Фрейденфельд // В кн.: Тез докл. IV межотраслевого совещания по методам получения и анализа ферритовых, сегнето-, пьезоэлектрических и конденсаторных материалов и сырья для них. Донецк: ВНИИРеактивэлектрон. – 1972. – С. 30; В кн.: Материалы IV Межотраслевого совещания. М. – 1973. – С. 40-55.

44. Янсон, Г.Д. Керамические твёрдые растворы метаниобатов калия и натрия, модифицированных ионами щелочноземельных металлов / Г.Д. Янсон, И.В. Фельдмане // В кн.: Пьезо- и сегнетоматериалы и их применение: Материалы семинара. М.: МДНТП. – 1972. – С. 36-38.

45. Гринёва, Л.Д. Исследование закономерностей изменения физических свойств при модифицировании твёрдых растворов на основе ниобатов щелочных металлов / Л.Д. Гринёва, Л.А. Резниченко Л.А., О.Н. Разумовская // Сб-к «Кристаллизация и свойства кристаллов». Новочеркасск. – 1979. – №6. – С. 57-65. 46. Nassau, K. Stacking-Fault Model for Stoichiometry Deviations in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ and the Effect on the Curie Temperature / K. Nassau, M.E. Lines // Appl. Phys. – 1970. – V. 41. – P. 533-537.

47. Ahtee, M. Structural phase-transitions in sodium-potassium niobate solid-solutions by neutron powder diffraction / M. Ahtee, A.W. Hewat // Acta Crystallographica, Section A: Foundations of Crystallography. – 1978. – V. 34. – P. 309-317.

48. Malic, B. Alkaline-earth doping in (K,Na)NbO₃ based piezoceramics / B. Malic,
J. Bernard, J. Holc, D. Jenko, M. Kosec // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. –
V. 25. – B. 12. – P. 2707-2711.

49. Tashiro, S. Influence of mixing condition and nonstoichiometry on piezoelectric properties of (K, Na, Pb)NbO₃ ceramics / S. Tashiro K. Nagata // Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers. – 2004. – V. 43. – B. 9. – P. 6711-6715.
50. Yoo, J. Piezoelectric and dielectric properties of (LiNaK)(NbTaSb)O₃ ceramics with varia-

tion in poling temperature / J. Yoo, K. Lee, K. Chung, S. Lee, K. Kim, J. Hong, S. Ryu, C. Lhee // Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers, Short Notes & Review Papers. – 2010. – C.45. – B. 9. – P. 7444-7448.

51. Ming, B.Q. Piezoelectric properties of (Li, Sb, Ta) modified (Na,K)NbO₃ lead-free ceramics / B.Q. Ming, J.F. Wang, P. Qi and G.Z. Zang // Journal of Applied Physics. – 2007. – V. 101. – B. 5. – P. 054103.

52. Yang, Z.P. Phase transitional behavior and electrical properties of lead-free $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.96-x}Ta_xSb_{0.04})O_3$ piezoelectric ceramics / Z.P. Yang, Y.F. Chang, L.L. Wei // Applied Physics Letters. – 2007. – V. 90. – B. 4. – P. 042911.

53. Rubio-Marcos, F. Sintering and properties of lead-free (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃ ceramics /
F. Rubio-Marcos, P. Ochoa, J.F. Fernandez // Journal of the European Ceramic Society. –
2007. – V. 27. – B. 13-15. – P. 4125-4129.

54. Chu, S.Y. Properties of (Na, K)NbO₃ and (Li, Na, K)NbO₃ ceramic mixed systems / S.Y. Chu, W. Water, Y.D. Juang, J.T. Liaw // Ferroelectrics. – 2003. – V. 287. – P. 23-33.

55. Rai, R. Impedance spectroscopy and piezoresponse force microscopy analysis of lead-free $(1 - x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3 - xLiNbO_3$ ceramics / R. Rai, I. Coondoo, R. Rani, I. Bdikin, S. Sharma, A.L. Kholkin // Current Applied Physics. – 2013. – V. 13. – P. 430-440.

56. Zhao, P. High piezoelectric d₃₃ coefficient in Li-modified lead-free (Na,K)NbO₃ ceramics sintered at optimal temperature / P. Zhao, B.-P. Zhang, J.-F. Li // Applied Physics Letters. – 2007. – V. 90. – B. 24. – P. 242909.

57. Zhang, S. Piezoelectric properties in perovskite 0.948(K_{0.5}Na_{0.5}])NbO₃-0.052LiSbO₃ lead-free ceramics / S. Zhang, R. Xia, T. R. Shrout, G. Zang, J. Wang // Journal of Applied Physics.

- 2006. - V. 100. - B. 10. - P. 104108.

58. Wu, J.G. Piezoelectric properties of LiSbO3-Modified ($K_{0.48}Na_{0.52}$)NbO₃ lead-free ceramics / J.G. Wu, Y.Y. Wang, D.Q. Xiao, J.U. Zhu, P.Yu, L. Wu, W.J. Wu // Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers. – 2007. – V. 46. – B. 11. – P. 7375-7377.

59. Hollenstein, E. Piezoelectric properties of Li- and Ta-modified (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics /
E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic, N. Setter // Applied Physics Letters. – 2005. –
V. 87. – B. 18. – P. 182905.

60. Matsubara, M. Effect of Li substitution on the piezoelectric properties of potassium sodium niobate ceramics / M. Matsubara, T. Yamaguchi, K. Kikuta, S. Hirano // Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers, Short Notes & Review Papers. – 2005. – V. 44. – B. 8. – P. 6136-6142.

61. Guo, Y.P. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ -LiNbO₃ ceramics / Y.P. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato //Applied Physics Letters. – 2004. – V. 85. – B. 18. – P. 4121-4123.

62. Li, F. Fabrication of transparent electro-optic $(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_xNb_{1-x}Bi_xO_3$ lead-free ceramics / F Li., K.W. Kwok // Journal of the European Ceramic Society. – 2013. – V. 33. – P. 123-130.

63. Rai, R. Influence of Li and La content on phase structures and electrical properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics / R. Rai, R. Rani, S. Sharma, A.L. Kholkin // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – V. 577. – P. 575-580.

64. Saito, Y. High performance lead-free piezoelectric ceramics in the (K,Na)NbO₃-LiTaO₃ solid solution system / Y. Saito, H. Takao // Ferroelectrics. – 2006. – V. 338. – B. 1. – P. 17-32.

65. Wang, X. Compositional dependence of phases tructure and electrical properties in $(K_{0.50}Na_{0.50})_{0.97}Bi_{0.01}(Nb_{1-x}Zr_x)O_3$ lead-free ceramics / X. Wang, J. Wu, X. Chang, B. Zhang, J. Zhu, D Xiao // Ceramics Internationa. – 2013. – V. 139. – P. 8021-8024.

66. Matsubara, M. Piezoelectric properties of (K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{1-x}Ta_x)O₃-K_{5.4}CuTa₁₀O₂₉ ceramics / M. Matsubara, K. Kikuta, S. Hirano // Journal of Applied Physics. – 2005. – V. 97. – B. 11. – P. 114105.

67. Chen, Q. Piezoelectric properties of $K_4CuNb_8O_{23}$ modified $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ lead-free piezoceramics / Q. Chen, L. Chen, Q. Li, X. Yue, D. Xiao, J. Zhu, X. Shi, Z. Liu // Journal of Applied Physics. – 2007. – V. 102. – B. 10. – P. 104109.

68. Park, S.-J. Effect of CuO on the sintering temperature and piezoelectric properties of leadfree 0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.05CaTiO₃ ceramics / S.-J. Park, H.-Y. Park, K.-H. Cho, S. Nahm, H.-G. Lee, D.-H. Kim, B.-H. Choi // Materials Research Bulletin. – 2008. – V. 43. – B. 12. – P. 3580-3586. 69. Park, H.-Y. Low-Temperature Sintering and Piezoelectric Properties of CuO-Added 0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.05BaTiO₃ Ceramics / H.-Y. Park, C.-W. Ahn, K.-H. Cho, S. Nahm, H.-G. Lee, H.-W. Kang, D.-H. Kim, K.-S. Park // Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – V. 90. – B. 12. – P. 4066-4069.

70. Lin, D. Structure, dielectric, and piezoelectric properties of CuO-doped K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-BaTiO₃ lead-free ceramics / D. Lin, K.W. Kwok, H.L.W. Chan // Journal of Applied Physics. – 2007. – V. 102. – B. 7. – P. 3580-3586.

71. Li, E. Influence of CuO on the structure and piezoelectric properties of the alkaline niobate-based lead-free ceramics / E. Li, H. Kakemoto, S. Wada, T. Tsurumi / Journal of the American Ceramic Society. -2007. - V.90 - B.6. - P. 1787-1791.

72. Yang, Ming-Ru. An ultrasonic therapeutic transducers using lead-free $Na_{0,5}K_{0,5}NbO_3$ -CuNb₂O₆ cramics / Ming-Ru Yang, Shen-Yuan Chu, Cheng-Che Tsai // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – V. 507. – P. 433-438.

73. Yang, Ming-Ru. Disk-type piezoelectric transformer of a $Na_{0,5}K_{0,5}NbO_3$ -CuNb₂O₆ lead-free ceramic for driving T5 fluorescent lamp / Ming-Ru Yang, Sheng-Yuan Chu, I.-Hao Chan, Song-Ling Yang // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – V. 522. – P. 433-438.

74. Yang, Ming-Ru. Fabrication and characterization of $Na_{0,5}K_{0,5}NbO_3$ -CuNb₂O₆ lead-free step-down piezoelectric transformers / Ming-Ru Yang, Sheng-Yuan Chu, I-Hao Chan, Sheng-Kai Huang // Journal of Applied Physics. – 2011. – V. 110. – P. 044503.

75. Yang, Ming-Ru. Piezoelectric and ferroelectric properties of CN-doped $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ lead-free ceramics / Ming-Ru Yang, Cheng-Che Tsai, Cheng-Shong Hong, Sheng-Yuan Chu, Song-Ling Yang // Journal of Applied Physics. – 2010. – V. 108. – P. 094103.

76. Садыков, Х.А. Особенности синтеза и спекания экологически безопасных материалов с участием ниобатов натрия и меди / Х.А. Садыков, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, А.Г. Абубакаров, Л.А. Шилкина // Экология промышленного производства. – 2013. – №2. – С. 44-49.

77. Zhang, S. Modified (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ based lead-free piezoelectrics with broad temperature usage range / S. Zhang, R. Xia, and T. R. Shrout // Applied Physics Letters. – 2007. – V. 91. – B. 13. – P. 132913.

78. Kosec, M. New lead-free relaxors based on the $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ -SrTiO₃ solid solution / M. Kosec, V. Bobnar, M. Hrovat, J. Bernard, B. Malic, and J. Holc // Journal of Materials Research. – 2004. – V. 19. – B. 6. – P. 1849-1854.

79. Du, H.L. Design and electrical properties' investigation of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ -BiMeO₃ lead-free piezoelectric ceramics / H.L. Du, W.C. Zhou, F. Luo, D.M. Zhu, S.B. Qu, Y. Li, Z.B. Pei // Journal of Applied Physics. – 2008. – B. 3. – P. 104-109.

80. Chang, R.-C. An investigation of $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ -CaTiO₃ based lead-free ceramics and surface acoustic wave devices / R.-C. Chang, S.-Y. Chu, Y.-F. Lin, C.-S. Hong, Y.-P. Wong, // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – V. 27. – B. 16. – P. 4453-4460.

81. Guo, Y. Dielectric and piezoelectric properties of lead-free (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-SrTiO₃ ceramics / Y. Guo, K.-I. Kakimoto, H. Ohsato // Solid State Communications. – 2004. – V. 129. – B. 5. – P. 279-284.

82. Wang, R.P. Phase diagram and enhanced piezoelectricity in the strontium titanate doped potassium-sodium niobate solid solution / R.P. Wang, R.J. Xie, K. Hanada, K. Matsusaki, H. Bando, M. Itoh // Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science. – 2005. – V. 202. – B. 6. – P. 57-59.

83. Kusumoto, K. Dielectric and piezoelectric properties of KNbO₃-NaNbO₃-LiNbO₃-SrTiO₃ ceramics / K. Kusumoto // Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers. – 2006. – V. 45. – B. 9. – P. 7440-7443.

84. Chen, Ch.-S. Effects of CaTiO₃ addition onmicrostructures and electrical properties of Na_{0.52}K_{0.48}NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics / Ch.-S. Chen, Ch.Ch. Chou, Y.-Sh. Lin, P.-Y. Chen, H. Chen // Ceramics International. – 2013. – V. 39. – P. 125-128.

85. Taub, J. Phase structure and piezoelectric properties of Ca- and Ba-doped K_{1/2}Na_{1/2}NbO₃ lead-free ceramics / L. Ramajo, M.S. Castro // Ceramics International. – 2013. – V. 39. – P. 3555-3561.
86. Bobnar, V. Electrostrictive effect in lead-free relaxor K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-SrTiO₃ ceramic system / V. Bobnar, B. Malic, J. Holc, M. Kosec, R. Steinhausen, H. Beige // Journal of Applied Physics. – 2005. – V. 98. – B. 2. – P. 024113.

87. Kroupa, J. Electro-optic properties of KNN-STO lead-free ceramics / J. Kroupa, J. Petzelt, B. Malic, M. Kosec // Journal of Physics D-Applied Physics. – 2005. – V. 38. – B. 5. – P. 679-681.
88. Bobnar, V. Relaxorlike dielectric dynamics in the lead-free K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-SrZrO₃ ceramic system / V. Bobnar, J. Holc, M. Hrovat, M. Kosec // Journal of Applied Physics. – 2007. – V. 101. – B. 7. – P. 074103.

89. Zhang, B. Rhombohedral-orthorhombic phase coexistence and electrical properties of Ta and BaZrO₃ co-modified (K, Na)NbO₃ lead-free ceramics / B. Zhang, J. Wu, X. Wang, X. Cheng, J. Zhu, D. Xiao // Current Applied Physics. – 2013. – B. 13. – P. 1647-1650.

90. Chen, T. Piezoelectric behaviorof(1-x)K_{0.50}Na_{0.50}NbO₃-xBa_{0.80}Ca_{0.20}ZrO₃ lead-free ceramics / T. Chen, H. Wang, T. Zhang, G. Wang, J. Zhou, J. Zhang, Y. Liu // Ceramics International. – 2013. – V. 39. – P. 6619-6622.

91. Pibosic, I. Electrical properties of KNbO₃-BaTiO₃ ceramics / I. Pibosic, D. Makovec,
M. Drofenik // Euro Ceramics Vii. - 2002. - V. 1-3. - B. 206. - P. 1401-1404.

92. Park, H.Y. Microstructure and piezoelectric properties of 0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.05BaTiO₃

ceramics / H.Y. Park, C.W. Ahn, H.C. Song, J.H. Lee, S. Nahm, K. Uchino, H.G. Lee, H.J. Lee // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 6. – P. 062906.

93. Ahn, C.W. Effect of MnO_2 on the piezoelectric properties of $(1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ xBaTiO₃ ceramics / C.W. Ahn, H.C. Song, S. Nahm, S.H. Park, K. Uchino, S. Priya, H.G. Lee, N.K. Kang // Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters & Express Letters. – 2005. – V. 44. – B. 42. – P. 1361-1364.

94. Zuo, R. Phase structures and electrical properties of new lead-free $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ - $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ ceramics / R. Zuo, X. Fang, C. Ye // Applied Physics Letters. – 2007. – V. 90. – B. 9. – P. 092904.

95. Li, Y.M. Dielectric and piezoelectric properties of lead-free (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-NaNbO₃ ceramics / Y.M. Li, W. Chen, J. Zhou, Q. Xu, H. Sun, R.X. Xu // Materials Science & Engineering, B: Solid-State Materials for Advanced Technology. – 2004. – V. 112. – B. 1. – P. 5-9.

96. Wada, T. Dielectric and piezoelectric properties of $(A_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ -ANbO₃ (A = Na, K) systems / T. Wada, K. Toyoike, Y. Imanaka, and Y. Matsuo // Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers. – 2001. – V. 40. – B. 9. – P. 5703-5705.

97. Takenaka, T. Lead-free piezoelectric ceramics based on (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-NaNbO₃ / T. Takenaka, T. Okuda, K. Takegahara // Ferroelectrics. – 1997. – V. 196. – B. 1-4. – P. 175-178.

98. Nagata, H. Lead-free piezoelectric ceramics of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ -KNbO₃-1/2 $(Bi_2O_3 \cdot Sc_2O_3)$ system / H. Nagata, T. Takenaka // Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers. – 1998. – V. 37. – B. 9. – P. 5311-5314.

99. Ravez, J. Relaxor ferroelectricity in ceramics with composition $Ba_{1-x}K_x(Ti_{1-x}Nb_x)O_3$ / J. Ravez, A. Simon // Materials Letters. – 1998. – V. 36. – B. 1-4. – P. 81-84.

100. Guo, Y.P. Structure and electrical properties of lead-free $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ -BaTiO₃ ceramics / Y.P. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato // Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers. – 2004. – V. 43. – B. 9. – P. 6662-6666.

101. Wu, J. Effects of Ag content on the phase structure and piezoelectric properties of $(K_{0.44-x}Na_{0.52}Li_{0.04}Ag_x)(Nb_{0.91}Ta_{0.05}Sb_{0.04})O_3$ lead-free ceramics / J. Wu, Y. Wang, D. Xiao, J. Zhu, Z. Pu // Applied Physics Letters. – 2007. – V. 91. – B. 13. – P. 132923.

102. Wang, Y. High Curie temperature of (Li, K, Ag)-modified ($K_{0.50}Na_{0.50}NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics / Y. Wang, J. Wu, D. Xiao, W. Wu, B. Zhang, J. Zhu, P. Yu, L. Wu // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V. 1-2. – P. L6-L8.

103. Wang, Y.W. Microstructure and Electrical Properties of $[(K_{0.50}Na_{0.50})_{0.95-x}Li_{0.05}Ag_x](Nb_{0.95}Ta_{0.05})O_3$ Lead-Free Ceramics / Y.W. Wang, X. Jiagang, W. Dingquan, Zh. Wenjuan, W. Bing, Zh.L. Jianguo // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – V. 91. – B. 8. – P. 2772-2775.

104. Lin, D. Piezoelectric and ferroelectric properties of $K_x Na_{1-x}NbO_3$ lead-free ceramics with MnO_2 and CuO doping / D. Lin, K.W. Kwok, H.L.W. Chan // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – V. 461. – B. 1-2. – P. 273-278.

105. Park, S.H. Microstructure and piezoelectric properties of ZnO-added ($Na_{0.5}K_{0.5}$)NbO₃ ceramics / S.H. Park, C.W. Ahn, S. Nahm, J.S. Song // Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters. – 2004. – V. 43. – B. 8. – P. 1072-1074.

106. Malic, B. Influence of zirconia addition on the microstructure of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ ceramics /
B. Malic, J. Bernard, A. Bencan, M. Kosec // Journal of the European Ceramic Society. –
2008. – V. 28. – B. 6. – P. 1191-1196.

107. Du, H. Microstructure, Piezoelectric, and Ferroelectric Properties of Bi_2O_3 -Added ($K_{0.5}Na_{0.5}$)NbO₃ Lead-Free Ceramics / H. Du, D. Liu, F. Tang, D. Zhu, W. Zhou, S. Qu // Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – V. 90. – B. 9. – P. 2824-2829.

108. Kakimoto, K. Ferroelectric and piezoelectric properties of $KNbO_3$ ceramics containing small amounts of LaFeO₃ / K. Kakimoto, I. Masuda, H. Ohsato // Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers. – 2003. – V. 42. – B. 9. – P. 6102-6105.

109. Kakimoto, K. Lead-free KNbO₃ piezoceramics synthesized by pressure-less sintering /
K. Kakimoto, I. Masuda, H. Ohsato // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. –
V. 25. – B. 12. – P. 2719-2722.

110. Masuda, I. Ferroelectric property and crystal structure of KNbO₃ based ceramics / I. Masuda, K.I. Kakimoto, H. Ohsato // Journal of Electroceramics. – 2004. – V. 13. – B. 1-3. – P. 555-559.

111. Du, J. SmAlO₃-modified (K_{0.5}Na_{0.5})_{0.95}Li_{0.05}Sb_{0.05}Nb_{0.95}O₃ lead-free ceramics with a wide sintering temperature range / J. Du, Zh. Xu, R. Chu, X. Yi, W. Chao, X. Zhang, P. Zhang, L. Zheng // Materials Science and Engineering B. – 2013. – V. 178. – P. 1027-1031.

112. Shin, D.-J. Effects of calcination temperature on the piezoelectric properties of lead-free Ag doped (Na,K)NbO₃.LiTaO₃ piezoelectric ceramics / D.-J. Shin, J.-H. Koh // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – V. 555. – P. 390-394.

113. Wattanawikkam, Ch. Low temperature fabrication of lead-free KNN-LS-BS ceramics via the combustion method / Ch. Wattanawikkam, N. Vittayakorn, Th. Bongkarn // Ceramics International. – 2013. – V. 39. – P. 399-403.

114. Zhao, X.K. Controlling of the polymorphic phase transition on lead-free piezoelectric Li_{0.08}(Na_{0.52-x}K_{0.48})_{0.92}NbO₃ ceramics / X.K. Zhao, B.-P. Zang, L. Zhao, L.-F. Zhu, P.F. Zhou, L. Yan // Ceramics International. – 2013. – V. 39. – P. 4475-4480.

115. Lin, D. Microstructure, phase transition, and electrical properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_x(Nb_{1-y}Ta_y)O_3$ lead-free piezoelectric ceramics / D. Lin, K.W. Kwok,

H.L.W. Chan // Journal of Applied Physics. – 2007. – V. 2. – B. 3. – P. 034102.

116. Lv, Y.G. Tantalum influence on physical properties of (K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{1-x}Ta_x)O₃ ceramics /
Y.G. Lv, C.L. Wang, J.L. Zhang, L. Wu, M.L. Zhao, J.P. Xu // Materials Research Bulletin. –
2009. – V. 44. – B. 2. – P. 284-287.

117. Seifert, K. Lead-Free Piezoelectric Ceramics / K. Seifert // Doctor of Engineering Dissertation. Dermstadt. – 2010. – 207 p.

119. Трофимов, А.И. Ультразвуковые системы контроля искривлений технологических каналов ядерных реакторов / А.И. Трофимов // М.: Энергоатомиздат, 1994. – 230 с.

120. Данцигер, А.Я. Высокоэффективные пьезокерамические материалы / А.Я. Данцигер. – Справочник. Ростов-на-Дону, 1994. – 30 с.

121. Фесенко, Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество / Е.Г.Фесенко. – М.: Атомиздат, 1972. – 248 с.

122. Takenaka, T. (Bi1/2Na1/2)TiO3-BaTiO3 system for lead-free piezoelectric ceramics / T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata // Japanese Journal of Applied Physics. – 1991. – V. 30. – № 9B. – P 2236.

123. Вербенко, И.А. Бессвинцовая пьезоэлектрическая керамика и экологически безопасная технология её получения / И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, В.П. Сахненко // Экология промышленного производства. – 2007. – №4. – С.45-47.

124. Ивлиев, М.П. Фазовые состояния и особенности диэлектрических свойств твёрдых растворов ниобатов натрия-калия / М.П. Ивлиев, И.П. Раевский, Л.А. Резниченко, С.И. Раевская, В.П. Сахненко // Физика твердого тела. – 2003. – V. 10. – В. 45. – С. 1886-1891.

125. Раевский, И.П. Кристаллохимические аспекты влияния термодинамической предыстории на вид фазовых диаграмм температура-состав твёрдых растворов ниобата натрия-лития и ниобата натрия-калия / И.П. Раевский, М.П. Ивлиев, Л.А. Резниченко, М.П. Палатников, Л.Е. Балюнис, М.А. Малицкая // Журнал технической физики. – 2002. – Т. 72. – Вып. 6.– С.120-124.

126. Haertling, G.E. Ferroelectric ceramics: History and technology / G.E. Haertling // J. Am. Ceram. Soc. – 1999. – V. 82. – P. 797-818.

127. Рыбянец, А.Н. Поликристаллические композиционные материалы: концепция конструирования и примеры реализации / А.Н. Рыбянец, А.В. Наседкин, А.В. Турик // Сб-к материалов Международной научно-практической конференции "Фундаментальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения". М.: МИРЭА. – 2003. – С. 112-114.

128. Воротилов, К.А. Сегнетоэлектрические запоминающие устройства: перспективные

технологии и материалы / К.А. Воротилов, А.С. Сигов // Нано- и микросистемная техника. – 2008. – №10. – С. 30-42.

129. Слюсар, В. Метаматериалы в антенной технике. История и основные принципы создания / В. Слюсар // Электроника. Наука, технология и бизнес. – 2009. – №7. – С. 70-79. 130. Данцигер, А.Я., Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Оптимизация поиска / А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, С.И. Дудкина. – Ростов-на-Дону: Изд-во "Пайк", 1995. – 94 с.

131. Сигов, А.С. Тонкие сегнетоэлектрические плёнки: получение и перспективы интеграции / А.С. Сигов, Е.Д. Мишина, В.М. Мухортов // Физика твердого тела. – Т. 52. – Вып. 4. – С. 709-717.

 132. Окадзаки, К. Технология керамических диэлектриков / К. Окадзаки. – М.: Энергия, 1976. – 336 с.

133. Reed, J.S. Principles of ceramic processing / J.S. Reed. – N.-Y.: John Wiley & Sons, 1995. – 658 c.

134. Таланов, В.М. Методы синтеза наноструктур и наноструктурированных материалов / В.М. Таланов, Г.П. Ерейская // Новочеркасск: Изд-во ЮРГТУ (НПИ), 2011. – 284 с.

135. Уильямс, Л. Нанотехнологии без тайн / Л. Уильямс, У. Адамс. – М.: Эксмо, 2009. – 363 с.

136. Denz, C. Nonlinearities in Periodic Structures and Metamaterials / C. Denz, S. Flach,
Yu.S. Kivshar // Springer Series in Optical Sciences. – 2009. – V. 150. – P. 292.

137. Болдырев, В.В. Управление химическими реакциями в твёрдой фазе /
В.В. Болдырев // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – №5. – С. 49-55.

138. Пригожин, И. Введение в термодинамику необратимых процессов / И. Пригожин // М.: ИЛ, 1960. – 127 с.

139. Жданов, Ю.А. Исторический метод в химии / Ю.А. Жданов // Вопросы философии.
- 1980. - №2. - С.125-141.

140. Lewis, J. A. Colloidal Processing of Ceramics / J. A. Lewis // J. Am. Ceram. Soc. – 2000.
- V. 83. – №10. – P. 2341-2359.

141. Демиховский, В.Я. Физика квантовых низкоразмерных структур /
В.Я. Демиховский, Г.А. Вугальтер. – М.: Логос, 2000. –250 с.

142. Кобаяси, Н. Введение в нанотехнологию / Н. Кобаяси. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 134 с.

143. Dunmin, Lin. Structure, piezoelectric and ferroelectric properties of Li- and Sb-modified K0,5Na0,5NbO3 lead-free ceramics / Lin Dunmin, K.W. Kwok, K.H. Lam, H.L.W. Chan // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2007. – V. 40. – P. 3500-3505.

144. Zupei, Yang. Phase transitional behavior and electrical properties of lead-free $(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,96-x}Ta_xSb_{0,04})O_3$ piezoelectric ceramics / Yang Zupei, Chang Yunfei, Wei Lingling // Applied Physics Letters. – 2007. – V. 90. – P. 042911.

145. Yiping, Guo. (Na_{0,5}K_{0,5})NbO₃ – LiNbO₃ lead-free piezoelectric ceramics / Guo Yiping, Ken-ichi Kakimoto, Hitoshi Ohsato // Materials Letters. – 2005. – V. 59. – P. 241-244.

146. Saito, Y. Lead-free piezoceramics / Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura // Nature. – 2004. – V. 432. – P. 84-87.

147. Aizu, R. Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals / R. Aizu // Physical Review B. – 1970. – B. 2(3). – P. 754-772.

148. Смоленский, Г.А. Сегнетомагнетики / Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис // Успехи физических наук. – 1982. – Т. 137. – Вып. 3. – С. 415-448.

149. Астров, Д.Н. Магнитоэлектрический эффект в окиси хрома // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1961. – Т. 40. – №4. – С. 1035-1041.

150. Rado, G.T. Magnetoelectric susceptibility and magnetic symmetry of magnetoelectrically annealed TbPO₄ / G.T. Rado, J.M. Ferrari, W.G. Maisch // Phys. Rev. – 1984. – B. 29. – P. 4044.

151. Wang, J. Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures / J. Wang, J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng et. al. // Science. – 2003. – V. 299. – P. 1719-1722.

152. Звездин, А.К. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках / А.К. Звездин, А.П. Пятаков // Успехи физических наук. – 1991. – Т. 174. – №4. – С. 465-470.

153. Selbach, S.M. Structure, stability and phase transitions of multiferroic BiFeO₃ / S.M. Selbach // Thesis for the degree of Philosophiae Doctor. Tronghaim. -2009. -213 p.

154. Вербенко, И.А. Многокомпонентные мультифункциональные электроактивные среды с различной термодинамической предысторией: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Вербенко Илья Александрович. Ростов-на-Дону. – 2009. – 242 с.

155. Lopatin, S. Magnetoelectric PZT/ferrite composite material / S. Lopatin, I. Lopatina,
I. Lisnevskaya // Ferroelectrics. – 1994. – V. 162. – P. 63-68.

156. Sundaresan, A. Ferromagnetism as a universal feature of inorganic nanoparticles / A. Sundaresan, C.N.R. Rao // Nano Today. – 2009. – V. 4. – P. 96.

157. Веневцев, Ю.И. Сегнетомагнетики / Ю.И. Веневцев, В.В. Гагулин, В.Н. Любимов // М.: Наука, 1982. – 223 с.

158. Wang, J. Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures / J. Wang, J. Wang,
J.B. Neaton, H. Zheng et. al. // Science. – 2003. – V. 299. – P. 1719-1722.

159. Звездин, А.К. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в

мультиферроиках / А.К. Звездин, А.П. Пятаков // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174. – С. 465-476.

160. Preller, W. The single-phase multiferroic oxides: from bulk to thin film / W. Preller, M.P. Singh, P. Murugavel // J. Phys.: Condens. Matter. – 2005. – V. 17. – P. 803-832.

161. Li, Q.C. Three-sublattice mean-field approach for magnetoelectric coupling in multiferroics / Q.C. Li, J.-M. Liu // Physical Review B. – 2007. – V. 75. – P. 064415.

162. Залесский, А.В. Пространственно-модулированная структура в BiFeO₃ по результатам исследования спектров ЯМР на ядрах 57Fe / А.В. Залесский, А.К. Звездин, А.А. Фролов, А.А. Буш // Письма в ЖЭТФ. – 2000. – Т. 71. – № 11. – С. 682-694

163. Залесский, А.В. Концентрационный переход спин-модулированной структуры в однородное антиферромагнитное состояние в системе Bi_{1-x}La_xFeO₃ по данным ЯМР на ядрах 57Fe / А.В. Залесский, А.А. Фролов, Т.А. Химич, А.А. Буш // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45. – № 1. – С. 134.

164. Командин, Г.А. Оптические свойства керамики BiFeO₃ в диапазоне частот 0,3-30 THz / Г.А. Командин, В.И. Торгашёв, А.А. Волков, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор, А.А. Буш // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – № 4. – С. 684-692.

165. Командин, Г.А. Влияние морфологии керамик BiFeO₃ на электродинамические свойства в терагерцевом диапазоне частот / Г.А.Командин, В.И. Торгашёв, А.А. Волков, О.Е. Породинков, А.А. Пронин, Л.Д. Исхакова, А.А. Буш // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – № 6. – С. 1120-1127.

166. Сперанская, Е.И. Фазовая диаграмма системы окись висмута – окись железа /
Е.И. Сперанская, В.М. Скориков, Е.Я. Рудь, В.А. Терехова // Известия АН СССР. Серия химическая. – 1965 – № 5. – С. 905-906.

167. Maitre, A. Experimental Study of the Bi₂O₃-Fe₂O₃ Pseudo-Banary System / A. Maitre, M. Francois, J.C. Gachon // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2004. – V. 25. – № 1. P. 59-67.

168. Selbach, M.S. On the Thermodynamic Stability of BiFeO₃ / M.S. Selbach, M.-A. Einarsrud, G. Tor // Chem. Mater. – 2009. – V. 21. – P. 169-173.

169. Carvalho, T.T. Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic BiFeO₃ / T.T. Carvalho, P.B. Tavares // Materials Letters. – 2008. – V. 62. – P. 3984-3986.

170. Phapale, S. Standard enthalpy of formation and heat capacity of compounds in the pseudo-binary Bi_2O_3 -Fe₂O₃ system / S. Phapale, R. Mishra, D. Das // Journal of Nuclear Materials. – 2008. – V. 373. – P. 137-141.

171. Palai, R. β phase and γ -β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO₃ / R. Palai, R.S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S.J. Clark, J. Robertson, S.A.T. Redferm, G. Catalan,

172. Картавцева, М.С. Исследование тонких плёнок мультиферроика BiFeO₃, полученных методом химического осаждения из паров металлоорганических соединений / М.С. Картавцева, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль, С.А. Савинов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – №1. – С. 3-14.

173. Федулов, С.А. Высокотемпературные рентгеновские и термографическое исследования феррита висмута / С.А. Федулов, Ю.Н. Веневцев, Г.С. Жданов, Е.Г. Смажевская // Кристаллография. – 1960. – Т. 6. – В. 19 – № 8. – С. 795-796.

174. Mukherjee, J.L. Kinetics of Solid-State Reaction of Bi_2O_3 and Fe_2O_3 / J.L. Mukherjee, F.Y. Wang // J. Am. Ceram. Soc. – 2006. – V. 54. – P. 31-34.

175. Achenbach, G.D. Preparation of Single-Phase polycrystalline BiFeO₃ / G.D. Achenbach,
W.J. James, R. Gerson // J. Am. Ceram. Soc. – 1967. – V. 50. – P. 437.

176. Valant, M. Peculiarities of a Solid-State Synthesis of Multiferroic Polycrystalline BiFeO₃

/ M. Valant, A.-K. Axelsson, N. Alford // Chem. Mater. - 2007. - V. 19. - P. 5431-5436.

177. Миллер, А.И. Свойства механоактивированного феррита висмута / А.И. Миллер,

А.А. Гусев, И.А. Вербенко, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – № 7. – С. 888-890.

178. Mazumder, R. Spark plasma sintering of BiFeO₃ / R. Mazumder, D. Chakravarty,
D. Bhattacharya, A. Sen // Materials Research Bulletin. – 1985. – V. 44. – P. 555-559.

179. De-Chang, JiaStructure and multiferroic properties of BiFeO₃ powders / Jia De-Chang, Xu Jia-Huan, Ke Hua, Wang Wen, Zhou Yu // Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – V. 29. – P. 3099.

180. Андрюшин, К.П. Термическая устойчивость и электропроводность мультиферроиков BiFeO₃/P3Э / К.П. Андрюшин, А.А. Павелко, И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, В.А. Алёшин, Л.А. Резниченко // Известия РАН. Серия физическая. – 2010. – Т. 75. – №8. – С. 1143-1145.

181. Миллер, А.И. Влияние механоактивации на диэлектрические спектры сегнетомагнетика BiFeO₃ / А.И. Миллер, А.А. Гусев, И.А. Вербенко, Л.А. Шилкина, К.П. Андрюшин, Л.А. Резниченко // Экология промышленного производства. – 2012. – №. 2. – С. 65.

182. Миллер, А.И. Диэлектрическая нестабильность феррита висмута: причины и пути устранения / А.И. Миллер, Л.А. Шилкина, И.А. Вербенко, А.А. Павелко, Л.А. Резниченко // Сборник материалов первого Международного Междисциплинарного симпозиума «Бессвинцовая сегнетопьезокерамика и родственные материалы: получение, свойства, применения (ретроспектива – современность – прогнозы)» («LFFC - 2012»). Ростов-на-Дону – Б. Сочи. – 2012. – С. 407-417.

183. Садыков, Х.А. Исследование возможностей повышения термической устойчивости мультиферроика BiFeO₃ путём варьирования катионного состава / Х.А. Садыков, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, А.Г. Абубакаров, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, С.И. Дудкина // Конструкции из композиционных материалов. – 2013. – № 2. – С. 50-57.

184. Вербенко, И.А. Получение, структура и магнитные свойства твёрдых растворов мультиферроиков Ві_{1-х}La_xFeO₃ / И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко, А.А. Амиров, А.Б. Батдалов // Сборник материалов второго Междисциплинарного Международного Симпозиума «Среды со структурным и магнитным упорядочением» («Multiferroic-2009»). Ростов-на-Дону – Б. Сочи. – 2009. – С. 27-36.

185. Вербенко, И.А. Синтез, кристаллическая структура и магнитная восприимчивость керамических твёрдых растворов системы Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ / И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко, А.А. Амиров, А.Б. Батдалов // Сборник материалов второго Междисциплинарного Международного Симпозиума «Среды со структурным и магнитным упорядочением» («Multiferroic-2009»). Ростов-на-Дону – Б. Сочи. – 2009. – С. 37-40.

186. Вербенко, И.А. Зёренное строение, мессбауэровский эффект, диэлектрические и магнитодиэлектрические свойства керамик системы Bi_{1-x}La_xFeO₃ / И.А. Вербенко, В.А. Алёшин, С.П. Кубрин, Д.А. Сарычев, Л.А. Резниченко, А.А. Амиров, А.Б. Батдалов // Сборник материалов второго Междисциплинарного Международного Симпозиума «Среды со структурным и магнитным упорядочением» («Multiferroic-2009»). Ростов-на-Дону – Б. Сочи. – 2009. – С. 172-178.

187. Вербенко, И.А. Микроструктура, мессбауэровский эффект, диэлектрические и магнитоэлектрические свойства керамик системы Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ / И.А. Вербенко, В.А. Алёшин, С.П. Кубрин, Д.А. Сарычев, Л.А. Резниченко, А.А. Амиров, А.Б. Батдалов // Сборник материалов второго Междисциплинарного Международного Симпозиума «Среды со структурным и магнитным упорядочением» («Multiferroic-2009»). Ростов-на-Дону – Б. Сочи. – 2009. – С. 41-47.

188. Вербенко, И.А. Структура, зёренное строение и физические свойства твёрдых растворов Ві_{1-х}А_хFeO₃ (A = La, Nd) / И.А. Вербенко, Ю.М. Гуфан, С.П. Кубрин, А.А. Амиров, А.А. Павелко, В.А. Алёшин, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, И.А. Осипенко, Д.А. Сарычев, А.Б. Батдалов // Известия РАН. Серия физическая. – 2010. – Т. 74. – № 8. – С. 1192-1194.

189. Uniyal, P. Study of dielectric? Magnetic and ferroelectric properties in Bi_{1-x}Gd_xFeO₃ / P. Uniyal, K.L. Yadav // Materials Letters. – 2008. – P. 2858-2861.

190. Nalwa, K.S. Effect of samarium doping on the properties of solid-state synthesized multiferroic bismuth ferrite / K.S. Nalwa, A. Garg, A. Upadhyaya // Materials Letters. – 2008. – V. 62. – P. 878-881.

191. Xu, J.M. Synthesis and weak ferromagnetism of Dy-doped BiFeO₃ powders / J.M. Xu, G.M. Wang, H.X. Wang, D.F. Ding, Yu. He // Materials Letters. – 2009. – V. 63. – P. 855-857.

192. Мурашов, В.А. Квадратичный магнитоэлектрический эффект в монокристаллах (Bi,La)FeO₃ / В.А. Мурашов, Д.Н. Раков, Н.А. Экономов, А.К. Звездин, И.С. Дубенко // Физика твердого тела. – 1990. – Т. 32. – №7. – С. 2156-2159.

193. Khomchenko, V.A. Weak ferromagnetism in diamagnetically-doped Bi_{1-x}A_xFeO₃ (A= Ca, Sr, Pb, Ba) multiferroics / V.A. Khomchenko, D.A. Kiselev, E.K. Selezneva, J.M. Vieira, A.M.L. Lopes, Y.G. Pogorelov, J.P. Araujo, A.L. Kholkin // Materials Letters. – 2008. – V. 62. – P. 1929-1929.

194. Jun, Y.-K. Dielectric and magnetic properties in Co- and Nb-substituted BiFeO₃ ceramics / Y.-K. Jun, S.-H. Hong // Solid State Communication. – 2007. – V. 144. – P. 329-333.

195. Dhahri, Ja. Structure and magnetic properties of potassium doped bismuth ferrite / Ja. Dhahri, M. Boudard, S. Zemni, H. Roussel, M. Oumezzine // Journal of Solid State Chamistry. – 2008. – V. 181. – P. 802-811.

196. Разумовская, О.Н. Реакции образования BiFeO₃, K_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃ и Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃ / О.Н. Разумовская, Т.Б. Кулешова, Л.М. Рудковская // Неорганические материалы. – 1983. – Т. 19. – № 1. – С. 113-115.

197. Wang, Y.P. Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO₃ ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering / Y.P. Wang, L. Zhou, M.F. Zhang, X.Y. Chen, J.-M. Liu // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 84. – № 10. – P. 1731-1732.

198. Mishra, R.K. Dipolar and magnetic ordering in Nd-modified BiFeO₃ nanoceramics / R.K. Mishra, K. Pradhan Dillip, R.N.P. Choudhary, A. Banerjee // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2008. – V. 320. – P. 2602-2607.

199. Mazumder, R. Ferromagnetism in nanoscale BiFeO₃ / R. Mazumder, P. Sujatha Devi, Dipten Bhattacharya, P. Choudhury, A. Sen, M. Raja // Applied Physics Letters. – 2007. – V. 91. – P. 062510.

200. Farhadi, S. Bismuth ferrite (BiFeO3) nanopowder prepared by sucrose-assisted combustion method: a novel and reusable heterogeneous catalyst for acetylaton of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions. / S. Farhadi, M. Zaidi // J. Mol. Catalysis A: Chemical. -2009 - V. 299. -P. 18-25.

201. Xu, J.H. Low-temperature synthesis of BiFeO₃ nanopowders via a sol-gel method / J.H. Xu, H. Ke, D.-Ch. Jia, W. Weng, Y. Zhou // J. Alloys and Compounds. – 2009. – V. 472. – P. 473-477.

202. He, X. Synthesis of pure phase BiFeO₃ powders in molten metal nitrates / X. He, L. Gao

// Ceramics International. - 2009. - V. 35. - P. 975-978.

203. Разумовская, О.Н. Оптимизация процессов синтеза и спекания феррита висмута и его твёрдых растворов с ферритами редкоземельных элементов / О.Н. Разумовская, И.А. Вербенко, К.П. Андрюшин, А.А. Павелко, Л.А. Резниченко // Сборник материалов VII Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» (INTERMATIC – 2009). Москва. МИРЭА: ЦНИИ «Электроника». – 2009. – С. 155-160.

204. Avvakumov, E.G. Patent RF / E.G. Avvakumov, A.M. Potkin, V. Bertznyak // No.1584203A1, B O2 C17/08. Planetary mill. / M. Publ. 18.06.87.

205. Резниченко, Л.А. "Эко"-дизайн функциональных материалов и метаматериалов в рамках пятого и шестого технологических укладов / Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко, Х.А. Садыков, М.В. Таланов // Экология промышленного производства. – 2012. – № 3. – С. 1-11.

206. Резниченко, Л.А. Аномальное поведение диэлектрической проницаемости в сегнетопьезоэлектрических материалах на основе ЦТС с участием Ni(II)- и Cd(II)- содержащих компонентов / Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, С.И. Дудкина // Сб. трудов Межд. науч.-практ. конф. «Фундаментальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения» («Пьезотехника-99»). – 1999. – Т. 1. – С. 109-123.

207. Яффе, Б. Пьезоэлектрическая керамика / Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе // М.: Мир. – 1974. – 288 с.

208. Джонкер, С.Х. Размер зёрен спёкшегося титаната бария / С.Х. Джонкер, В. Норландер // В кн. Керамика. Сб-к трудов I и II конференций британского и голландского керамических обществ. М.: Металлургия. Пер. с англ. – 1967. – С. 60-62.

209. Титов, С.В. Рекристаллизационные процессы в ниобатных пьезокерамиках в присутствии жидкой фазы / С.В. Титов, М.И. Коваленко, В.В. Титов, Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, В.А. Алешин, Л.А. Шилкина // Известия РАН. Серия физическая. – 2009. – Т. 73. – № 7. – С. 1027-1035.

210. Резниченко, Л.А. Фазовые переходы и физические свойства n-компонентных систем на основе ниобата натрия: дисс. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Резниченко Лариса Андреевна. – Ростов-на-Дону, 1980. – С. 301-306.

211. Резниченко, Л.А. Жидкая фаза в ниобатах щелочных металлов / Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, В.А. Алёшин // Сб-к материалов 7-го Междунар. семинара по физике сегнетоэлектриков-полупроводников. Ростов-на-Дону. – 1996. – С. 149-152.

212. Резниченко, Л.А. Явление вторичной прерывистой рекристаллизации в ниобатной

сегнетокерамике / Л.А. Резниченко, В.А. Алёшин, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина // Сб-к материалов 7-го Международного семинара по физике сегнетоэлектриковполупроводников. Ростов-на-Дону. – 1996. – С. 170-176.

213. Коваленко, М.И. Особенности структурообразования и деструктивные явления в поликристаллических материалах на основе ниобата натрия: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Коваленко Марина Ивановна. – Ростов-на-Дону, 2001. – С. 187-191.

214. Крамаров, С.О. Физические основы разрушения сегнетоэлектриков: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / Крамаров С.О. – Киев. – 1988. – С. 462-464.

215. Будников, П.П. Реакции в смесях твёрдых веществ / П.П. Будников, А.М. Гистлинг // М.: Стройиздат. – 1971. – С. 488-491.

216. Кюи, К. Чрезмерный рост зёрен и спекание в MnFe₂O₄ и Y₃Fe₅O₁₂ / К. Кюи // В кн. Керамика. Сборник трудов 1 и 2 конференции британского и голландского керамических обществ. М.: Металлургия. Пер. с англ, 1967. – С. 22-25.

217. Кингери, У.Д. Введение в керамику / У.Д. Кингери // М.: Стройиздат, 1967. – С. 500-504.

218. Хаякава, С. Электронно-техническая керамика / С. Хаякава // Симпозиум по электротехнической и электронной технике при выставке электронной техники. Москва. – 1975. – С. 56.

219. IRE Standards on Piezoelectric Crystals – The Piezoelectric Vibrator: Definitions and Methods of Mesurement // Proc. IRE. – 1957. – V. 45. – P. 353-358.

220. IRE Standards on Piezoelectric Crystals: Determination of the Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Constants – The Electromechanical Coupling Factor. // Proc. IRE. – 1958. – V. 46. – P. 764-778.

221. Стандарты UPU на пьезоэлектрические кристаллы. Измерения пьезоэлектрической керамики» // ТИРИ. – 1961. – Т. 49. – № 7. – С. 1354-1363.

222. ОСТ 11 0444-87. Материалы пьезокерамические. Технические условия. Группа Э 10. Введен 01.01.88. – С. 140.

223. Данцигер, А.Я. Сегнетоэлектрические твердые растворы многоком-понентных систем сложных оксидов и высокоэффективные пьезокерамические материалы на их основе: дис. ... д-ра. физ.-мат. наук / Данцигер А.Я. – Ростов-на-Дону, 1985. – 480 с.

224. Данцигер, А.Я, Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна сегнетопьезоэлектрических материалов / А.Я Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, В.П. Сахненко, А.Н. Клевцов, С.И. Дудкина, Л.А. Шилкина, Н.В. Дергунова, А.Н. Рыбянец // Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ. – 2001-2002. – Т. 1,2. – 800 с. 225. Юрасов, Ю.И. Получение, электрофизические свойства и термочастотное поведение сегнетопьезоэлектрических твёрдых растворов бинарных и многокомпонентных систем: дис. ... канд. техн. наук: 05.27.06 / Юрасов Юрий Игоревич. – Новочеркасск, 2009. – С. 228-232.

226. Бокий, Г.Б. Введение в кристаллохимию / Г.Б. Бокий // Изд-во МГУ, 1954. – 126 с.

227. Powder Diffraction File. Data Card. Inorganic Section. Set 39, card 1493. JCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA. – 1948.

228. Powder Diffraction File. Data Card. Inorganic Section. Set 33, card 477. JCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA. – 1948.

229. Pullar, R.C. Characterization and Microwave Dielectric Properties of M²⁺Nb₂O₆ Ceramics / R.C. Pullar, J.D. Breeze and N.McN. Alford // J. Am. Ceram. – 2005. – V. 88. – №. 9. – P. 2466-2471.

230. Powder Diffraction File. Data Card. Inorganic Section. Set 38, card 1428. JCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA. – 1948.

231. Powder Diffraction File. Data Card. Inorganic Section. Set 39, card 1392. JCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA. – 1948.

232. Powder Diffraction File. Data Card. Inorganic Section. Set 45, card 227. JCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA. – 1948.

233. Powder Diffraction File. Data Card. Inorganic Section. Set 11, card 122. JCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA. – 1948.

234. Goodman, G. Ceram. Soc. / G. Goodman // J. Am. - 1953. - V. 36. - P. 368.

235. Francombe, M.H. / M.H. Francombe, B. Lewis // Acta Cryst. - 1958. - V. 11. - P. 696.

236. Яффе, Б. Пьезоэлектрическая керамика / Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. – М. Мир, 1974. 288 с.

237. Powder Diffraction File. Data Card. Inorganic Section. Set 14, card 27. JCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA. – 1948.

238. Francombe, M.H. Structure and Phase Transitions of Ferroelectric Sodium-Lead Niobates and other Sodium-Niobate Type Ceramic / M.H. Francombe, B. Lewis. // J. Electronics. – 1957. – V. 2. – № 4. – P. 387-402

239. Glaister, R.M. Solid solution dielectrics based on sodium niobate / R.M. Glaister // J. Am. Ceram. Soc. – 1960. – V. 43. – № 7. – P. 348-353.

240. Смоленский Г.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. – Л.: Изд-во «Наука», 1971. – 476 с.

241. Levis, B.E. Structure and phase transition of ferroelectric sodium-cadmium niobates /

B.E. Levis, A.D. White // J. Electronics. – 1956. – V. 1. – № 6. – P. 646-664.

242. Krainik N.N. Izv. Akad. Nauk SSSR. Phys. Ser. – 1958. – V. 22. – P. 1492; Bull. Akad. Sci. USSR, Phys. Ser. (English Transl.). – 1958. – V. 22. – P. 1486.

243. Патент ФРГ № 2039795, кл. С04в 35/46 (80в 8/131). 1970. Керамический диэлектрический материал. Публ. 8.08.73, заявл. 6.05.71 (приор. Японии 13.10.69. по заявке № 44-81982). Изобретения за рубежом № 3, вып. – 1973. – 14. – С. 62.

244. Исупов В.А., Косяков В.И. // Физика твердого тела. – 1959. – Т. 1. – С. 929.

245. Tennery V.J. Dielectric Properties and Phase Transitions of Ferroelectric Sodium-Strontium Niobates // J. Am. Ceram. Soc. – 1966. – V. 49. – №. 7. – P. 376-379.

246. Резниченко, Л.А. Фазовые переходы и физические свойства твердых растворов п-компонентных систем на основе ниобата натрия: дис. ... канд. физ.-мат. наук: Ростовна-Дону, 1980. – С. 301.

247. Фесенко, Е.Г. Фазовые переходы и особенности физических свойств в системе неизоструктурных ниобатов натрия-лития-кадмия / Е.Г. Фесенко, Л.А. Резниченко, Л.С. Иванова, О.Н. Разумовская, А.Я. Данцигер, Л.А. Шилкина, Н.В. Дергунова // ЖТФ. – 1985. – Т. 55. – №3. – С. 608-613.

248. Reznitchenko, L.A. Phase diagrams and ferroelectric properties of solid solutions of the ternary systems (Na,Li,Cd_{0,5})NbO₃ and (Na,Li,Sr_{0,5})NbO₃ / L.A. Reznitchenko, O.N. Razumovskaya, L.A. Shilkina, A.Ya. Dantsiger, S.I. Dudkina, I.V. Pozdnyakova, V.A. Servuli // Ferroelectrics. -2000. - V.247 (1-3). - P.125-133.

249. Резниченко, Л.А. Фазовая диаграмма и особенности свойств трехкомпонентной системы ниобатов натрия-лития-кадмия / Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, А.Я. Данцигер, С.И. Дудкина, И.В. Позднякова, В.А. Сервули // Журнал технической физики. – 2001. – Т. 71. – № 1. – С. 26-30.

250. Иванова, Л.С. Фазовая диаграмма и физические свойства образцов системы из ниобатов натрия, лития и стронция / Л.С. Иванова, Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1987. – Т. 23. – № 3. – С. 525-526.

251. Резниченко, Л.А. Твердые растворы системы (Na,Li,Pb_{0,5})NbO₃ и материалы для ВЧ-преобразователей медицинской диагностической аппаратуры и дефектоскопов на их основе / Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, А.Я. Данцигер, Л.А. Шилкина, С.И. Дудкина, В.А. Сервули // Сб-к докладов Международной научно-практической конференции "Пьезотехника-97". Обнинск. – 1997. – С. 197-207.

252. Резниченко, Л.А. Фазовые состояния и свойства пространственно-неоднородных сегнетоактивных сред с различной термодинамической предысВорией: дис. ... д-ра физ.мат. наук: 01.04.07 / Резниченко Лариса Андреевна. – Ростов-на-Дону, 2002. – 461 с. 253. Mikami, N. Electromechanical characteristics of tungsten-bronze type solid solution crystals in BaO–SrO–Na₂O–Nb₂O₅ system / N. Mikami, T. Ikeda // Jpn. J. Appl. Phys. – 1981. – V. 20-4. – P. 169.

254. Chen, H.C. Growth and some properties of ferroelectric tungsten bronze niobate solid solution crystals / H.C. Chen, F.S. Chen, Y.Y. Song, P.L. Zhang, W.L. Zhong // Jpn. J. Appl. Phys. – 1985. – V. 24-2. – P. 609.

255. Ryu, Jungho. Sintering and Piezoelectric Properties of KNN Ceramics Doped with KZT / Jungho Ryu, Jong-Jin Choi, Byung-Dong Hahn, Dong-Soo Park, Woon-Ha Yoon, and Kun-Young Kim // IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control. – December 2007. – V. 54. – P. 12-13.

256. Yang, Ming-Ru. Piezoelectric and ferroelectric properties of CN-doped $K_{0,5}Na_{0,5}O_3$ lead-free ceramics / Ming-Ru Yang, Cheng-Che Tsai, Cheng-Shong Hong, Sheng-Yuan Chu, Song-Ling Yang // Journal of Applied Physics. – 2010. – V. 108. – P. 094103.

257. Садыков, Х. А. Фазы, микроструктура, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства твердых растворов системы NaNbO₃ – CuNb₂O₆, приготовленных из Nb₂O₅ различных квалификаций. / Х. А. Садыков, Л. А. Резниченко, Л. А. Шилкина, И. А. Вербенко, С. И. Дудкина, Г. М. Константинов, Е. Ю. Гаврилова. // Сб-к трудов Второго Международного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFPM–2013»). Ростов-на-Дону – Б. Сочи. 2013. – С. 164-183.

258. Yang, Ming-Ru. Fabrication and characterization of $Na_{0,5}K_{0,5}NbO_3$ -CuNb₂O₆ lead-free step-down piezoelectric transformers / Ming-Ru Yang, Sheng-Yuan Chu, I-Hao Chan, Sheng-Kai Huang //Journal of Applied Physics – 2011. – V. 110. – P. 044503.

259. Yang, Ming-Ru. Disk-type piezoelectric transformer of a $Na_{0,5}K_{0,5}NbO_3$ -CuNb₂O₆ lead-free ceramic for driving T5 fluorescent lamp / Ming-Ru Yang, Sheng-Yuan Chu, I.-Hao Chan, Song-Ling Yang // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – V. 522. – P. 3-8.

260. Резниченко, Л.А. Зависимость свойств ниобатной пьезокерамики от примесного состава пятиокиси ниобия / Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, Л.С. Иванова, А.Т. Козаков, Б.А. Панасюк, В.П. Зацаринный, Л.М. Рудковская, В.А. Алешин // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1988. – Т. 24. – № 10. – С. 1708-1715. 261. Резниченко, Л.А. Влияние дисперсности исходного пентаоксида ниобия на свойства пьезокерамики / Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, В.Д. Комаров, Л.А. Шилкина, Л.С. Иванова, В.А. Алешин, О.А. Желнова, Р.У. Девликанова // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26. – № 10. – С. 2184-2189. 262. Резниченко, Л.А. Спекание ниобатной пьезокерамики из тонкодисперсных порошков / Л.А. Резниченко, Т.В. Донскова, О.Н. Разумовская, В.Д. Комаров, Л.С. Иванова, Л.А. Шилкина, В.А. Алёшин // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26. – № 10. – С. 2190-2193.

263. Резниченко, Л.А. Оптимизация сырья для ниобатных пьезоматериалов / Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, Л.С. Иванова // Известия СКНЦ ВШ. Сер. естеств. науки. 1991. – № 2. – С. 92-97.

264. Резниченко, Л.А. Влияние дисперсионных характеристик сырья на свойства ниобатной пьезокерамики / Л.А. Резниченко, Т.В. Донскова, О.Н. Разумовская, В.Д. Комаров, Л.С. Иванова, Л.А. Шилкина, В.А. Алешин // Неорганические материалы. – 1993. – Т. 29. – № 6. – С. 862-867.

265. Резниченко, Л.А. Зависимость свойств ниобатной пьезокерамики от дисперсности Nb₂O₅ различных квалификаций / Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, Л.С. Иванова, Л.А. Шилкина // Неорганические материалы. – 1993. – Т. 29. – № 7. – С. 1004-1007.

266. Коваленко, М.И. Прочность и электрофизические свойства фторсодержащей ниобатной сегнетокерамики / М.И. Коваленко, Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, В.А. Алешин, Л.А. Шилкина, С.О. Крамаров // Письма в Журнал технической физики. – 2000. – Т. 26. – № 23. – С. 30-37.

267. Коваленко, М.И. Зависимость прочностных свойств ниобатной сегнетокерамики от дисперсности пентаоксида ниобия / М.И. Коваленко, Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, С.О. Крамаров // Письма в Журнал технической физики. – 2000. – Т. 26. – № 24. – С. 1-6.

268. Кузнецова, Е.М. Полиморфизм пентаоксида ниобия и свойства ниобатов щелочных металлов – основ сегнетопьезоэлектрических материалов / Е.М. Кузнецова, Л.А. Резничен-ко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина // Письма в Журнал технической физики. – 2001. – Т. 27. – № 5. – С. 36-42.

269. Раевский, И.П. Кристаллохимические аспекты влияния термодинамической предыстории на вид фазовых диаграмм состав – температура твердых растворов ниобата натриялития и ниобата натрия-калия / И.П. Раевский, М.П. Ивлиев, Л.А. Резниченко, М.Н. Палатников, Л.Е. Балюнис, М.А. Малицкая // Журнал технической физики. – 2002. – Т. 72. – № 6. – С. 120-124.

270. Резниченко, Л.А. Влияние температуры синтеза на сегнетоэлектрические свойства керамики на основе цирконата-титаната свинца и ниобатов щелочных металлов / Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, В.А. Алешин, С.И. Дудкина, А.В. Бородин // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38. – № 10. – С. 1266-1280.

271. Садыков, Х.А. Особенности синтеза и спекания экологически безопасных материалов с участием ниобатов натрия и меди / Х.А. Садыков, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, А.Г. Абубакаров, Л.А. Шилкина // Экология промышленного производства. – 2013. – № 2. – С. 44-49.

272. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Н.П. Лякишев. – М.: Машиностроение, 1996-2001. – 3000 с.

273. Третьяков, Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов / Ю.Д. Третьяков. – М.: Издво МГУ, 1974. – С. 364.

274. Резниченко, Л.А. Жидкая фаза в ниобатах щелочных металлов / Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, В.А. Алёшин // Сб-к «Полупроводникисегнетоэлектоики». Вып. 6. Материалы 7-го Международного семинара по физике сегнетоэлектриков-полупроводников. Ростов-на-Дону: МП «Книга», 1996. – С. 149-151.

275. Powder Diffraction File. Data Card. Inorganic Section. Set 13, card 329 JCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA. – 1948.

276. Powder Diffraction File. Data Card. Inorganic Section. Set 47, card 366 JCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA. – 1948.

277. Хучуа, Н.П. Дисперсия диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектриках со структурой типа перовскита на высоких и сверхвысоких частотах / Н.П. Хучуа // Известия АН СССР. Сер. Физ. – 1967. – Т. 31. – № 11. – С. 1870-1873.

278. Vezzoli, G.C. Electrical properties of NbO₂ and Nb₂O₅ at elevated temperature in air and flowing argon / G.C. Vezzoli // Physical Review B. – 1992. – V. 26. – \mathbb{N}_{2} 7. – P. 3954-3957.

279. Кравченко, О.Ю. Свойства керамики Na_{0,875}Li_{0,125}NbO₃ / О.Ю. Кравченко, Л.А. Резниченко, Г.Г. Гаджиев, Л.А. Шилкина, С.Н. Каллаев, О.Н. Разумовская, З.М. Омаров, С.И. Дудкина // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44. – № 10. – С.1265-1280.

280. Кравченко, О.Ю. Электрофизические и теплофизические свойства бессвинцовых ниобатных материалов / О.Ю. Кравченко, Л.А. Резниченко, Г.Г. Гаджиев, Л.А. Шилкина, С.Н. Каллаев, О.Н. Разумовская, З.М. Омаров, С.И. Дудкина // Конструкции из композиционных материалов. – 2008. – №4. – С.60-80.

281. Кравченко, О.Ю. Пьезодиэлектрические и теплофизичекие свойства стехиометрических и нестехиометрических ниобатов натрия, серебра и твёрдых растворов на их основе: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Кравченко Олег Юрьевич. – Ростов-на-Дону, 2010. – 213 с.

282. Дедык, А.И. Температурный гистерезис емкости конденсаторных структур на основе сегнетоэлектрической керамики титаната бария-стронция / А.И. Дедык, Ю.В. Павлова, А.А. Семенов, А.В. Еськов, С.Ф. Карманенко, И.Л. Мыльников, О.В. Пахомов. // Сбк материалов Всероссийской научно-технической конференции «Микроэлектроника СВЧ». Санкт-Петербург, 2012. – С. 78-82.

283. Садыков, Х.А. Эффекты простого и комбинированного модифицирования ниобатных материалов, не содержащих токсичные элементы / Х.А. Садыков, Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко, С.И. Шевцова, А.В. Павленко, Л.А. Шилкина // Конструкции из композиционных материалов. – 2013. – № 3. – С. 45-55.

284. Гинье, А. Рентгенография кристаллов / А. Гинье // М.: Изд-во Физматлит, 1961. – С. 604-611.

285. Пат. 2498959 Российской Федерации, МПК СО4В/ Резниченко Л.А., Вербенко И.А., Садыков Х.А., Дудкина С.И., Павленко А.В., Андрюшин К.П.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Южный федеральный университет" (RU). 2011145119; заявл. 09.11.2011, опубл. 20.11.2013, Бюл. 32. – 6 с.

286. Садыков, Х.А. Особенности диэлектрических спектров ниобатных материалов, модифицированных оксидами марганца и меди / Х.А. Садыков, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, А.Г. Абубакаров // Известия РАН. Серия физическая. – 2013. – Т. 77. – № 9. – С. 1281-1282.

287. Фесенко, Е.Г. Исследование горячепрессованной керамики метаниобата лития в широком интервале температур / Е.Г. Фесенко, В.А. Чернышков, Л.А. Резниченко, В.В. Баранов, А.Я. Данцигер, О.И. Прокопало // ЖТФ. – 1984. – Т. 54.– № 2. – С. 412-415. 288. Dellis, J.-L. Cole-Cole Analysis of a New Lead Free NaNbO₃-Sr_{0,5}NbO₃-LiNbO₃ Ferroe-lectric Relaxor / J.-L. Dellis, I.P. Raevsky, S.I. Raevskaya, L.A. Reznitchenko // Ferroelectrics. – 2005. – V. 318. – P. 260-267.

289.Vezzoli, G.C. Electrical properties of NbO₂ and Nb₂O₅ at elevated temperature in air and flowing argon // Phys. Rev. B. – 1982. – V. 26. – \mathbb{N}_{2} 7. – P. 3957-3963.

290. Кузьминов, Ю.С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития / Ю.С. Кузьминов. – М.: Наука, 1987. – С. 264-267.

291. Резниченко, Л.А. Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства твёрдых растворов на основе ниобата натрия / Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, С.И. Дудкина, Е.С. Гагарина, А.В. Бородин // Неорган. материалы. – 2003. – Т. 39. – № 2. – С. 234-237.

292. Третьяков, Ю.Д. Твердофазные реакции / Ю.Д. Третьяков. – М.: Химия, 1978. – С. 360-364.

293. Резниченко, Л.А. Структурные неустойчивости, несоразмерные модуляции, Р- и Qфазы в ниобате натрия в интервале 300÷500 К / Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, Е.С. Гагарина, И.П. Раевский, Е.А. Дулькин, Е.М. Кузнецова, В.В. Ахназарова // Кристаллография. – 2003. – Т. 48. – № 3. – С. 501-505.

294. Гагарина, Е.С. Доменная структура кристаллов Na_{1-x}Li_xNbO₃ / Е.С. Гагарина, Е.И. Экнадиосянц, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, И.П. Раевский, В.П. Сахненко, В.Г. Смотраков, В.В. Ерёмкин // Кристаллография. – 2002. – Т. 47. – № 6. – С.1059-1057. 295. Файрброттер, Ф. Химия ниобия и тантала / Ф. Файрброттер. – М.: Химия, 1972. – С. 276-280.

296. Рао, Ч.Н.Р. Новые направления в химии твёрдого тела / Ч.Н.Р. Рао, Дж. Гопалакришнан. – Новосибирск: Наука, 1990. – С. 520-523.

297. Резниченко, Л.А. Инварный эффект в n-Nb₂O₅, α_{BT}-Nb₂O₅. / Л.А. Резниченко, В.В. Ахназарова, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, С.И. Дудкина // Кристаллография. – 2009. – Т. 54. – №3. – С. 502-509.

298. Раевский И.П. Фазовые переходы и электрические свойства сегнетоэлектрических твёрдых растворов на основе ниобата натрия / И.П. Раевский, Л.А.Резниченко, О.А. Прокопало, Е.Г. Фесенко // Известия АН СССР. Серия Неорганические материалы. – 1979. – Т. 15. – №5. – С. 875-879.

299. Раевский, И.П. Явления, обусловленные взаимосвязью сегнетоэлектрических и полупроводниковых свойств в веществах кислородно-октаэдрического типа: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / Раевский Игорь Павлович. – Ростов-на-Дону, 1995. – С. 209-218.

300. Резниченко, Л.А. Особенности свойств твёрдых растворов в области морфотропного фазового перехода, обусловленные их дефектностью / Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская // Сб. тез. докл. II Всесоюзного совещания по химии твёрдого тела. Свердловск. – 1981. – Ч.1. – С. 38-46.

301. Садыков, Х.А. Влияние ионов переходных 3d-металлов на формирование электрофизических свойств поликристаллических материалов на основе ниобатов щелочных металлов / Х.А. Садыков, И.А. Вербенко, Л.А. Шилкина, С.И. Дудкина, А.Г. Абубакаров, Л.А. Резниченко // Известия РАН. Серия физическая. – 2013. – Т. 77. – № 9. – С. 1253-1255.

302. Филипьев, В.С. Получение BiFeO₃ и определение элементарной ячейки / В.С. Филипьев, Н.П. Смолянинов, Е.Г. Фесенко, И.Н. Беляев // Кристаллография. – 1960. – Т. 5. – С. 958-961.

303. Федулов С.А. Высокотемпературные рентгеновские и термографические исследования феррита висмута / С.А. Федулов, Ю.Н. Веневцев, Г.С. Жданов, Е.Г. Смажевская // Кристаллография. – 1961 – Т. 6. – С. 795-798.

304. Kumar, M. Large magnetization and weak polarization in sol-gel derived BiFeO₃ ceramics / M. Kumar, K.L. Yadav, G.D. Varma // Materials Letters. – 2008. – V. 62. – P. 1161-1166. 305. Farhadi, S. Bismuth ferrite (BiFeO3) nanopowder prepared by sucrose-assisted combustion method: a novel and reusable heterogeneous catalyst for acetylaton of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions / S. Farhadi, M. Zaidi // J. Mol. Catalysis A: Chemical. – 2009 – V. 299. – P. 18-25.

306. He, X. Synthesis of pure phase $BiFeO_3$ powders in molten alkali metal nitrates / X. He, L. Gao // Ceramics International. – 2009. – V. 35. – P. 978-979.

307. Mazumder, R. Spark plasma sintering of BiFeO₃ / R. Mazumder, D. Chakravarty,
D. Bhattacharya, A. Sen // Materials Research Bulletin. – 2009. – V. 44. – P. 559-562.

308. Хаякава, С. Электронно-техническая керамика: Симпозиум по электротехнической и электронной технике при выставке электронной техники / С. Хаякава // М. – 1975. – С. 56. 309. Uniyal, P. Study of dielectric? Magnetic and ferroelectric properties in Bi_{1-x}Gd_xFeO₃ / P. Uniyal, K.L. Yadav // Materials Letters. – 2008. – P. 2858-2861.

310. Nalwa, K.S. Effect of samarium doping on the properties of solid-state synthesized multiferroic bismuth ferrite / K.S. Nalwa, A. Garg, A. Upadhyaya // Materials Letters. – 2008. – V. 62. – P. 881.

311. Садыков, Х.А. Получение, структура, микроструктура и диэлектрические спектры феррита висмута, модифицированного оксидными соединениями d-элементов / Х.А. Садыков, Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко, Л.А. Шилкина, С.И. Дудкина, К.П. Андрюшин, С.А. Симоненко, Г.М. Константинов // Сб-к трудов Второго Международного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFPM–2013»). Ростов-на-Дону – Б. Сочи. 2013. – С.184-195.

312. Мурашов, В.А. Квадратичный магнитоэлектрический эффект в монокристаллах (Bi,La) FeO₃ / В.А. Мурашов, Д.Н. Раков, Н.А. Экономов, А.К. Звездин, И.С. Дубенко // Физика твердого тела. – 1990 – Т. 32. – №7 – С. 2156-2159.

313. Попов, Ю.И. Линейный магнитоэлектрический эффект и фазовые переходы в феррите висмута BiFeO₃ / Ю.И. Попов, А.К. Звездин, Г.П. Воробьёв, А.М. Кадомцева, В.А. Мурашёв, Д.Н. Раков // Письма в ЖЭТФ. – 1993. – Т. 57. – № 1. – С. 65-68.

314. Андрюшин, К.П. Влияние кристаллохимических особенностей редкоземельных элементов на кристаллическую структуру, диэлектрические и магнитные свойства твердых растворов бинарных систем типа BiFeO₃-AFeO₃ (где A= La, Pr, Nd, Sm, Eu, Yd, Tb, Dy, Ho, Ta, Lu) /К.П. Андрюшин, А.А. Павелко, А.В. Павленко, И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, С.П. Кубрин, Д.А. Сарычев, Л.А. Резниченко // Сб. матер. Х Международного семинара "Магнитные фазовые переходы". – 2010. – С. 160-164.

315. Садыков, Х.А. Высокотемпературные исследования экологически чистых сегнетомагнитных материалов на основе феррита висмута. / Х.А. Садыков, Л.А. Шилкина, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко // Сб-к докл. Четвертого Международного экологического конгресса и Инновационного форума молодых ученых «YOUNG ELPIT» (Шестая международная научно-техническая конференция, Третий международный российскоитальянский семинар «Новое в инженерной экологии и безопасности») «Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов», 18-22 сентября 2013 г., г. Тольятти. – С. 228-233.

316. Садыков, Х.А. Исследование возможностей повышения термической устойчивости мультиферроика BiFeO₃ путём варьирования катионного состава / И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, Х.А. Садыков, А.Г. Абубакаров, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, С.И. Дудкина // Конструкции из композиционных материалов. 2013. № 2. -С. 50-57.

317. Бокий, Г.Б. Введение в кристаллохимию / Г.Б. Бокий. – Изд-во МГУ. – 1954. – С. 126-127.

318. Poplavko Y.M., Meriakri V.V. High-Permittivity microwave dielectrics, Electromagnetic Waves and Electronic Systems (EMWES). – 1997. – V. 2. – № 6. – P. 44-47.

319. Поваренных, А.С. Об использовании электроотрицательности элементов в кристаллохимии и минералогии / А.С. Поваренных // Ч. 1. Зап. Укр. отд. Всес. минер. об-ва. Изд-во Ан УССР, 1962.

320. Войкевич, Г.В. Краткий справочник по геохимии / Г.В. Войкевич. – М.: Недра, 1977. – С. 183-185.

321. Рао, Ч.Н.Р. Новые направления в химии твердого тела. Структура, синтез, свойства, реакционная способность и дизайн материалов / Ч.Н.Р. Рао, Дж. Гопалакришнан // Пер. с англ. под ред. акад. Ф.А. Кузнецова. Новосибирск: «Наука», Сибирское отд., 1990. – С. 519-523.

322. Фесенко, Е.Г. Новые пьезокерамические материалы / Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская. – Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1983. – С. 153-154.

323. Нараи-Сабо, И. Неорганическая кристаллохимия / И. Нараи-Сабо. – Будапешт: Издво Академии наук Венгрии, 1969. – 504 с.

324. Резниченко, Л.А. Инварный эффект и "дьявольская лестница" в ниобатах щелочных и щелочноземельных металлов / Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, О.Ю. Кравченко, В.В. Ахназарова // Кристаллография. – 2006. – Т. 51. – № 1. – С. 95-103.



ПРИЛОЖЕНИЕ А. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НИОБАТОВ ШЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ



Рисунок А.1 – Зависимости ϵ/ϵ_0 и tgб от температуры (T, ⁰C) при частотах 20 Гц-1000 Гц ТР на основе (Na,Li)NbO₃, модифицированных MnO₂+CuO. (T_{cn} =1200⁰C)



Рисунок А.2 – Зависимости ϵ/ϵ_0 и tgδ от температуры (T, ⁰C) при частотах 20 Гц-1000 Гц, TP на основе (Na,Li)NbO₃, модифицированных NiO. (T_{cn} =1190⁰C)

177







Рисунок А.4 – Зависимости ϵ/ϵ_0 и tgδ от температуры (T, ⁰C) при частотах 20 Гц-1000 Гц ТР на основе (NaLi)NbO₃, модифицированных (Bi₂O₃+Fe₂O₃). (T_{сп} =1190⁰C)



Рисунок А.5 – Зависимости ϵ/ϵ_0 и tgб от температуры (T, ⁰C) при частотах 20 Гц-1000 Гц ТР на основе (Na,Li)NbO₃, модифицированных (Bi₂O₃+Fe₂O₃). (T_{cn} =1205⁰C)


