

06,11

## Эффекты легирования титаната свинца щелочно-земельными элементами

© Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, С.И. Дудкина, В.Г. Власенко, С.И. Шевцова, К.А. Гуглев, А.Т. Козаков, А.В. Никольский

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: lid-shilkina@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 15 июня 2015 г.)

Изучена система твердых растворов  $(\text{Pb}_{1-\alpha_1-\alpha_2}\text{Sr}_{\alpha_1}\text{Ba}_{\alpha_2})\text{TiO}_3$   $0.02 \leq \alpha_1 \leq 0.36$ ,  $0.0073 \leq \alpha_2 \leq 0.1339$ , в которой соотношение Sr и Ba подбиралось таким образом, чтобы исключить влияние размерного фактора на структуру титаната свинца. Исследование проводили методами порошковой рентгеновской дифракции (XRD), рентгеновской спектроскопии поглощения (EXAFS), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и сканирующей электронной микроскопии (SEM). Установлено, что исключение из твердого раствора 2.5 at.%  $\text{Pb}^{2+}$ , предположительно занимающих кислородные октаэдры, приводит к частичному снятию напряжения кристаллической решетки, выражающемуся в уменьшении параметра  $c$ ,  $c/a$  и объема ячейки при неизменном параметре  $a$ . Показано, что при всех режимах изготовления  $\text{PbTiO}_3$  содержит до 5 at.% ионов  $\text{Pb}^{4+}$ . Атомы Sr и Ba замещают Pb в титанате свинца в узком концентрационном интервале  $0 < (\alpha_1 + \alpha_2) \leq 0.0273$ , при больших концентрациях Sr и Ba образуются твердые растворы  $\text{SrPb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3 \rightarrow \text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y\text{Pb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ: базовая и проектная части гос. задания (темы № 1927, 1880, Задание № 3.1246.2014/К, проект № 213.01-2014/012-ВГ) и ФЦП (соглашение № 14.575.21.0007).

### 1. Введение

Титанат свинца (ТС),  $\text{PbTiO}_3$ , является основным компонентом промышленно выпускаемых функциональных материалов пьезотехнической направленности. Благодаря высокой температуре Кюри ( $T_c$ ) и анизотропии пьезосвойств, он представляет интерес и как самостоятельный объект [1,2]. Однако известные технологические трудности, связанные с саморазрушением ТС и материалов на его основе [3,4], ограничивают их широкое использование. Причиной саморазрушения может являться, как показано нами в [5], вхождение  $\approx 2.5$  at.%  $\text{Pb}^{2+}$  в кислородные октаэдры, вызывающее дополнительные растягивающие напряжения кристаллической решетки, и, как следствие, аномально высокое отношение параметров тетрагональной ячейки  $c/a$  и постоянство параметра  $c$  в системе  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (ЦТС) [6] и многокомпонентных системах на ее основе [7].

Один из путей улучшения технологичности ТС (снижения  $c/a$ ) и его макросвойств вплоть до их принципиального изменения (от сегнетожестких к сегнетомягким), является легирование щелочно-земельными элементами (ЩЗЭ) самого ТС и твердых растворов (ТР) с его участием. В случае многокомпонентных систем библиография, посвященная этому вопросу, огромна, например, [8,9 и ссылки в них], и касается изучения формирования микроструктуры, кристаллической структуры, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств объектов, определения областей оптимальных сочетаний их параметров для использования в пьезотехнических устройствах [8–12]. Эффекты легирования ЩЗЭ основа-

ны, прежде всего, на снижении электроотрицательности (ЭО) в ряду  $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ , снижении степени ковалентности связи, уменьшении спонтанной деформации и сегнетожесткости [7]. Публикации, касающиеся модифицирования ТС и конструирования бинарных систем вида  $(1-x)\text{PbTiO}_3-x\text{ATiO}_3$  ( $A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ), в основном, относятся к 60–80 г. и обобщены в [13]. Работы последних лет [14–19] посвящены изучению структурных и диэлектрических свойств ТР бинарных систем  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}(\text{Sr})_x\text{TiO}_3$ . Во всех публикациях, независимо от метода получения объектов исследования, отмечается аномальное поведение параметров и объема ячейки ТР. Кроме того, на дифрактограммах, приведенных в работах [14] и [15,16], касающихся изучения ТР  $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  и  $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$  соответственно видна деградация дифракционных линий в тетрагональной фазе ( $T$ ), далекой от перехода в кубическую фазу. В [17] введение 20 mol.% Ba в  $\text{PbTiO}_3$ , а в [18] — введение 20 mol.% Pb в  $\text{SrTiO}_3$  не приводит к увеличению объема ячейки, как должно быть при замещении меньшего по размеру иона большим. В [19] авторы отмечают, что  $\text{PbTiO}_3$  и  $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ , имея похожую структуру, проявляют очень разные сегнетоэлектрические свойства и причина этого остается неизвестной. В [20] исследована система  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_{0.5x}\text{Sr}_{0.5x}\text{TiO}_3$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) и установлено, что с ростом  $x$  объем ячейки уменьшается, при том, что средний ионный радиус замещающего катиона больше ионного радиуса свинца: при координационном числе 12  $R(\text{Pb}^{2+}) = 1.41 \text{ \AA}$ ,  $R(0.5\text{Ba}^{2+} + 0.5\text{Sr}^{2+}) = 1.44 \text{ \AA}$  по Белову–Бокию (Б–Б) [21] и 1.49 и 1.52  $\text{ \AA}$ , соответственно, по Шеннону [22].

Учитывая практическую значимость подобных исследований (расширение ассортимента функциональных электроактивных материалов) и необходимость выявления природы и механизмов действия указанной группы модификаторов, предпринято настоящее исследование.

## 2. Объекты. Методы получения и исследования образцов

Объектами исследования была выбрана система TP ( $\text{Pb}_{1-\alpha_1-\alpha_2}\text{Sr}_{\alpha_1}\text{Ba}_{\alpha_2}$ )TiO<sub>3</sub>  $0.02 \leq \alpha_1 \leq 0.36$ ,  $0.0073 \leq \alpha_2 \leq 0.1339$  с шагом по  $\alpha_1 = 0.02$ , смоделированная по аналогии с работой [23], в которой коэффициенты  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  подбирались в соответствии с формулой  $\alpha_1 R_{\text{Sr}}^3 + \alpha_2 R_{\text{Ba}}^3 = (\alpha_1 + \alpha_2) R_{\text{Pb}}^3$ , что обеспечивало сохранение среднего ионного радиуса  $A$  катиона. Такое замещение не изменяло структурную архитектуру ТС и, в то же время, исключало влияние размерного эффекта на свойства TP, поэтому параметры и объем ячейки TP с ростом концентрации Sr и Ba должны оставаться постоянными.

TP изготовлены из оксидов PbO, TiO<sub>2</sub> и карбонатов SrCO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub> высокой степени чистоты (квалификации „осч“ с содержанием основного вещества > 99.95%) путем двухстадийного твердофазного синтеза при  $T_1 = T_2 = 920^\circ\text{C}$ ,  $\tau_1 = \tau_2 = 7$  h с последующим спеканием при температурах  $T_{\text{сп}} = 1200\text{--}1240^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 1.5$  h. Относительные плотности керамических образцов составляли 92–95% в интервале  $0.00 \leq \alpha_1 \leq 0.08$ , при дальнейшем увеличении  $\alpha_1$  она уменьшалась немонотонно до 85%.

Рентгенографическое исследование проводилось методом порошковой дифракции на дифрактометре ДРОН-3 (фокусировка по Брэггу–Брентано) с использованием  $\text{Co}_{K\alpha}$  излучения. Параметры перовскитной ячейки рассчитывались по стандартной методике [24]. Погрешности измерений структурных параметров имеют следующие величины: линейных,  $\Delta a = \Delta c = \pm(0.002\text{--}0.004)$  Å, объема,  $\Delta V = \pm 0.05$  Å<sup>3</sup>. Концентрация фаз оценивалась по формуле:  $K = I_{002}^1 / (I_{002}^1 + I_{002}^2) \times 100$ , где  $I_{002}$  — интенсивность в максимуме рентгеновской линии соответствующей фазы.

Рентгеновские спектры поглощения  $\text{PbL}_{\text{III}}$  получены в режиме пропускания на EXAFS-спектрометре станции „Структурного материаловедения“ в Курчатовском синхротронном центре (Москва). Энергия электронного пучка, который использовался в качестве источника рентгеновского синхротронного излучения, была 2.5 GeV при токе 80–100 mA. Для монохроматизации рентгеновского излучения использовался двухкристальный Si(III)-монохроматор.

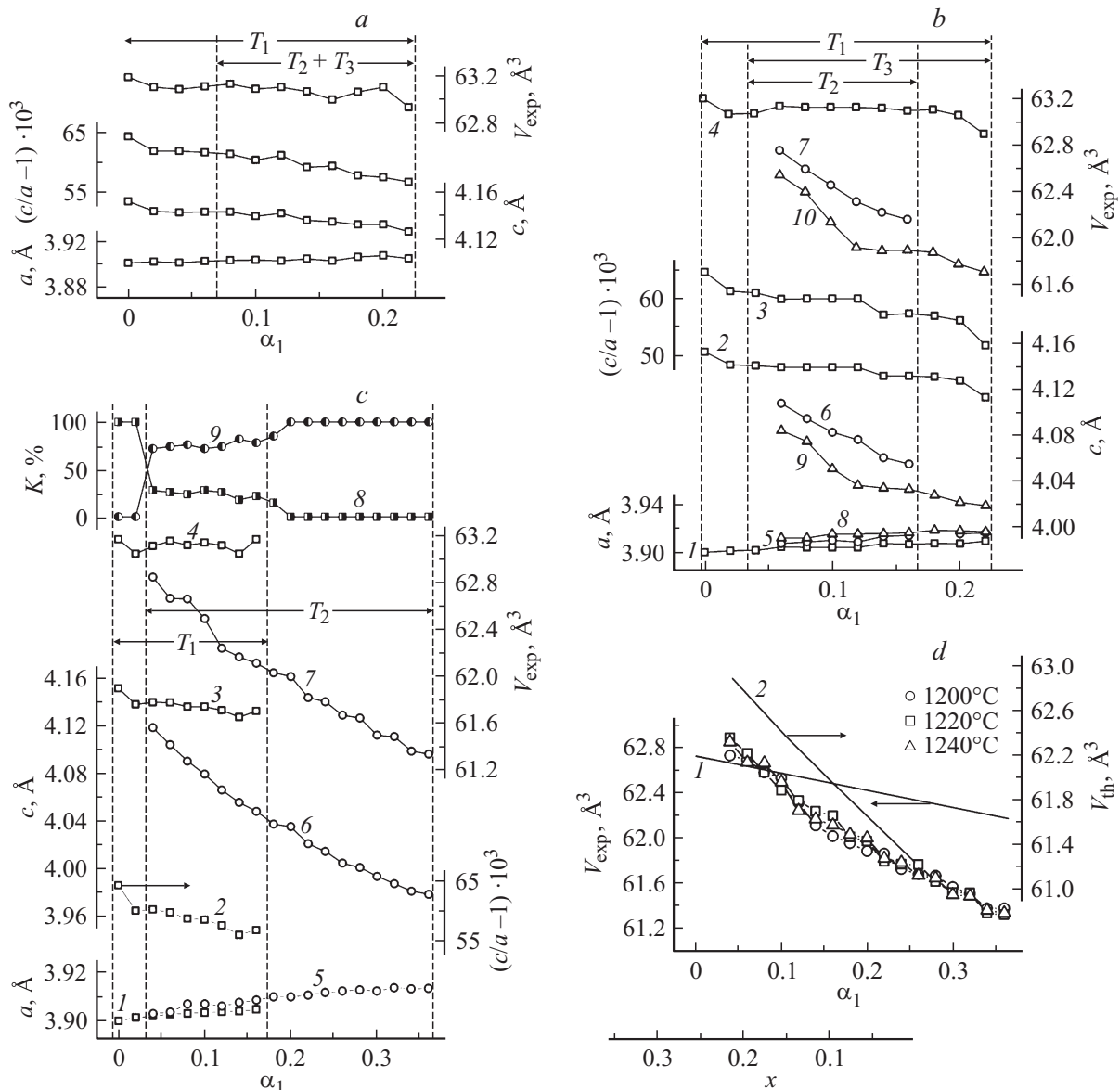
Исследование микроструктуры и определение элементного состава образцов выполнено на растровом электронном микроскопе Vega-Tescan с аналитической системой INCA Energy/Wave (Oxford Instruments).

Рентгеноэлектронные спектры с поверхности керамик ( $\text{Pb}_{1-\alpha_1-\alpha_2}\text{Sr}_{\alpha_1}\text{Ba}_{\alpha_2}$ )TiO<sub>3</sub> были получены с помощью рентгеновского фотоэлектронного микроскопа ESCALAB 250. Возбуждение рентгеноэлектронных спектров осуществлялось с помощью монохроматизированного излучения AlK<sub>α</sub>-линии. Свободная от загрязнений поверхность создавалась обработкой алмазным надфилем в камере подготовки образца при вакууме порядка  $1 \cdot 10^{-6}$  Pa. Контроль чистоты подготовленной поверхности осуществлялся по интенсивности C1s-рентгеновской фотоэлектронной линии, которая была малой, но достаточной, чтобы по ней осуществить калибровку энергий уровней всех исследуемых в образцах элементов. Для того чтобы избежать зарядовых эффектов, поверхность образцов дополнительно облучалась потоком медленных электронов.

## 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Расчет величин  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  для TP ( $\text{Pb}_{1-\alpha_1-\alpha_2}\text{Sr}_{\alpha_1}\text{Ba}_{\alpha_2}$ )TiO<sub>3</sub> проводился так же, как в [23] с использованием ионных радиусов по Шеннону. Теоретический объем перовскитной ячейки, необходимый для анализа результатов рентгенографических исследований рассчитывался с использованием ионных радиусов по Б–Б. Выбор этой системы объясняется тем, что при исследовании нами TP  $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{PbTiO}_3$  [25] в интервале  $0.30 \leq x \leq 0.80$  было установлено идеальное совпадение экспериментального объема перовскитной ячейки и теоретического, рассчитанного для TP замещения в A и B позициях с использованием именно ионных радиусов по Б–Б. Как указано выше, в  $\text{PbTiO}_3 \approx 2.5$  at.%  $\text{Pb}^{2+}$  занимают кислородные октаэдры, и исключение этих ионов в интервале  $0.00 < (\alpha_1 + \alpha_2) < 0.03$  должно снять дополнительные напряжения кристаллической решетки. В этом случае параметр  $c$ ,  $c/a$  и  $V_{\text{exp}}$  уменьшатся, а при  $(\alpha_1 + \alpha_2) > 0.03$  в соответствии с формулой замещения параметры и объем ячейки должны оставаться постоянными.

Рентгенофазовый анализ показал, что дифрактограммы всех образцов содержали только линии структуры перовскита с тетрагональным искажением кубической ячейки. На рис. 1 показаны зависимости параметров  $a$ ,  $c$ ,  $c/a$ , и объема  $V_{\text{exp}}$ , ячейки от концентрации Sr ( $\alpha_1$ ) синтезированных TP ( $a$  — 1-й синтез,  $b$  — 2-й синтез) и керамики ( $c$  —  $T_{\text{син}} = 1240^\circ\text{C}$ ), штриховыми линиями выделены области существования фаз. Расчет параметров ячейки синтезированных TP проводился только в интервале  $0.00 \leq \alpha_1 \leq 0.22$ , так как при более высоких  $\alpha_1$  дифракционная картина становилась менее четкой и однозначной. На рис. 1,  $a$  видно, что после 1-го синтеза однофазный TP (фаза  $T_1$ ) образуется в интервале  $0.00 \leq \alpha \leq 0.06$ , при  $\alpha_1 > 0.06$  появляются следы еще двух фаз —  $T_2$  и  $T_3$ . Как мы и предполагали, в интервале  $0 < \alpha_1 \leq 0.02$  ( $\alpha_1 + \alpha_2 = 0.0273$ ) параметр  $a$  не



**Рис. 1.** *a* — зависимости параметров  $a$ ,  $a/c$ ,  $c/a$  и объема,  $V_{\text{exp}}$ , ячейки ТР  $(\text{Pb}_{1-\alpha_1-\alpha_2}\text{Sr}_{\alpha_1}\text{Ba}_{\alpha_2})\text{TiO}_3$  от концентрации Sr ( $\alpha_1$ ) после 1-го синтеза. Штриховыми линиями показаны области существования фаз; *b* — зависимости структурных характеристик ТР  $(\text{Pb}_{1-\alpha_1-\alpha_2}\text{Sr}_{\alpha_1}\text{Ba}_{\alpha_2})\text{TiO}_3$  от  $\alpha_1$  после 2-го синтеза: 1, 2, 3, 4 —  $a$ ,  $c$ ,  $c/a$ ,  $V_{\text{exp}}$  фазы  $T_1$ ; 5, 6, 7 —  $a$ ,  $c$ ,  $V_{\text{exp}}$  фазы  $T_2$ ; 8, 9, 10 —  $a$ ,  $c$ ,  $V_{\text{exp}}$  фазы  $T_3$ , соответственно; *c* — зависимости структурных характеристик ТР  $(\text{Pb}_{1-\alpha_1-\alpha_2}\text{Sr}_{\alpha_1}\text{Ba}_{\alpha_2})\text{TiO}_3$  от  $\alpha_1$  после спекания при  $T_{\text{син}} = 1240^\circ\text{C}$ : 1, 2, 3, 4 —  $a$ ,  $c$ ,  $c/a$ ,  $V_{\text{exp}}$  фазы  $T_1$ ; 5, 6, 7 —  $a$ ,  $c$ ,  $V_{\text{exp}}$  фазы  $T_2$ ; 8, 9 — концентрация,  $K$  фаз  $T_1$  и  $T_2$ , соответственно; *d* — зависимости  $V_{\text{exp}}$  фазы  $T_2$  от содержания стронция ( $\alpha_1$ ) при всех  $T_{\text{син}}$  и  $V_{\text{th}}(x)$  твердых растворов  $\text{Pb}_{1-\alpha_1}\text{Sr}_{\alpha_1}\text{TiO}_3$  (1) и  $\text{SrPb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (2).

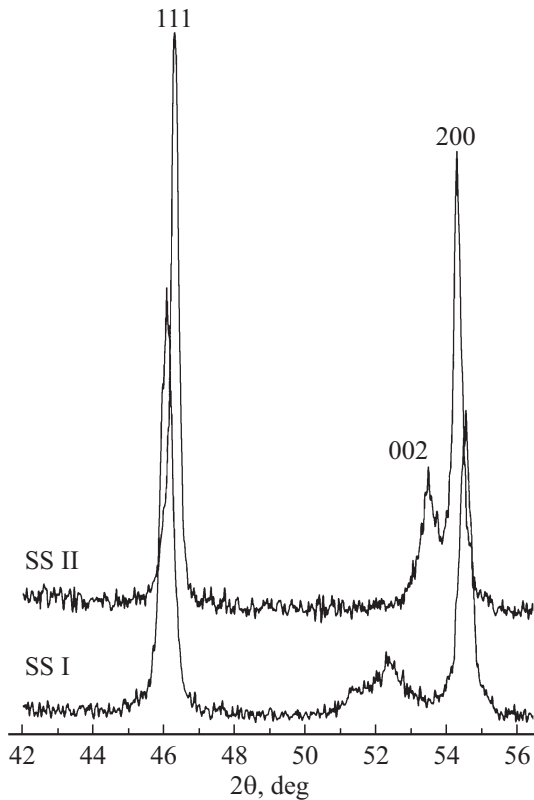
изменяется, а величины  $c$ ,  $c/a$  и  $V_{\text{exp}}$  уменьшаются. В интервале  $0.02 < \alpha_1 \leq 0.04$  все параметры и объем остаются постоянными, при  $\alpha_1 > 0.4$  зависимость  $V_{\text{exp}}(x)$  с ростом  $\alpha_1$  ведет себя немонотонно. После 2-го синтеза (рис. 1, *b*) так же, как и после 1-го, параметр  $c$ ,  $c/a$  и  $V_{\text{exp}}$  фазы  $T_1$  в интервале  $0 < \alpha_1 \leq 0.02$  заметно уменьшаются при постоянном  $a$ , в интервале  $0.02 < \alpha_1 \leq 0.04$  все параметры остаются постоянными. Разложение ТР начинается уже при  $\alpha_1 = 0.04$  и с ростом концентрации Sr и Ba количество фазы  $T_1$  уменьшается,

а фаз  $T_2$  и  $T_3$  увеличивается. Спекание ТР при трех температурах показало одинаковый характер зависимостей структурных характеристик, отличие состоит в том, что с повышением  $T_{\text{син}}$  несколько сужается интервал существования фазы  $T_1$ . Для иллюстрации приведены структурные характеристики только для  $T_{\text{син}} = 1240^\circ\text{C}$  (рис. 1, *c*). На рисунке видно, что уменьшение  $c$ ,  $c/a$  и  $V_{\text{exp}}$  фазы  $T_1$  в интервале  $0 < \alpha_1 \leq 0.02$  сохраняется, при  $0.02 < \alpha_1 \leq 0.06$  наблюдается незначительный рост  $a$ ,  $c$  и  $V_{\text{exp}}$ , вероятно, за счет вхождения в струк-

**Таблица 1.** Параметры  $a$ ,  $c$ ,  $V_{\text{exp}}$  ТС и ТР  $\text{Pb}_{0.9727}\text{Sr}_{0.02}\text{Ba}_{0.0073}\text{TiO}_3$ ,  $\Delta a$ ,  $\Delta c$ ,  $\Delta V_{\text{exp}}$  на всех этапах технологического процесса

Технологические этапы	$c$ , Å		$\Delta c$ , Å	$a$ , Å		$\Delta a$ , Å	$V_{\text{exp}}$ , Å <sup>3</sup>		$\Delta V_{\text{exp}}$ , Å <sup>3</sup>
	ТС	ТР		ТС	ТР		ТС	ТР	
1 синтез	4.152	4.144	0.008	3.901	3.902	0.001	63.19	63.10	0.09
2 синтез	4.153	4.142	0.011	3.901	3.902	0.001	63.21	63.07	0.14
Сп. 1200°C	4.154	4.141	0.013	3.901	3.903	0.002	63.23	63.10	0.13
Сп. 1220°C	4.152	4.134	0.018	3.901	3.901	0.000	63.18	62.92	0.26
Сп. 1240°C	4.151	4.138	0.013	3.901	3.903	0.002	63.16	63.04	0.12

туру фазы  $T_1$  либо Ва, либо  $\text{Pb}^{4+}$  [5]. В интервале  $0.02 < \alpha_1 \leq 0.16$  ТР содержит две фазы —  $T_1$  и  $T_2$ , при  $\alpha_1 > 0.02$  концентрация фазы  $T_1$  резко падает, а  $T_2$  увеличивается, до  $\alpha_1 = 0.12$  соотношение фаз не изменяется, а в интервале  $0.12 < \alpha_1 < 0.20$  концентрация  $T_1$  уменьшается до 0. На рис. 2 показаны фрагменты рентгенограмм ТР  $\text{Pb}_{0.8355}\text{Sr}_{0.12}\text{Ba}_{0.0446}\text{TiO}_3$  (ТР I) и  $\text{Pb}_{0.5335}\text{Sr}_{0.34}\text{Ba}_{0.1265}\text{TiO}_3$  (ТР II), включающие дифракционные линии 111, 002, 200, которые иллюстрируют двухфазность первого и однофазность второго. Отметим, что при  $\alpha_1 = 0.12$  зависимость  $V_{\text{exp}}(\alpha_1)$  фазы  $T_2$  изменяет наклон: стремительное падение  $V_{\text{exp}}$  с узким участком постоянства ( $\alpha_1 = 0.06-0.08$ ), которое наблюдается до  $\alpha_1 = 0.12$ , сменяется более медленным

**Рис. 2.** Фрагменты рентгенограмм ТР  $\text{Pb}_{0.8355}\text{Sr}_{0.12}\text{Ba}_{0.0446}\text{TiO}_3$  (ТРИ) и  $\text{Pb}_{0.5335}\text{Sr}_{0.34}\text{Ba}_{0.1265}\text{TiO}_3$  (ТРИИ), включающие дифракционные линии 111, 002 и 200.

уменьшением  $V_{\text{exp}}$ . В табл. 1 приведены значения  $a$ ,  $c$  и  $V_{\text{exp}}$   $\text{PbTiO}_3$  и ТР  $\text{Pb}_{0.9727}\text{Sr}_{0.02}\text{Ba}_{0.0073}\text{TiO}_3$ , а также разница между ними  $\Delta c$ ,  $\Delta a$  и  $\Delta V_{\text{exp}}$  на всех этапах технологического процесса.

Из данных табл. 1 видно, что  $\Delta c$  и  $\Delta V_{\text{exp}}$  значительно превосходят ошибку измерения и имеют близкие значения, в то время как  $\Delta a$  очень мало. Таким образом, результаты рентгенографического исследования подтвердили наше предположение о том, что исключение  $\approx 2.5 \text{ at.}\% \text{ Pb}^{2+}$  из  $\text{PbTiO}_3$  приводит к снятию дополнительных напряжений кристаллической решетки, вследствие чего параметр  $c$  и  $c/a$  уменьшаются.

Для выяснения вопроса о том, что представляет собой фаза  $T_2$ , которая появляется уже на стадии первого синтеза, было изучено локальное атомное окружение свинца из анализа EXAFS  $\text{Pb}_{L_{III}}$ -краев  $\text{PbTiO}_3$  на всех стадиях его изготовления и керамики ТР  $\text{Pb}_{0.9727}\text{Sr}_{0.02}\text{Ba}_{0.0073}\text{TiO}_3$  ( $T_{\text{sin}} = 1240^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 1.5 \text{ h}$ ). Обработка экспериментальных данных производилась с использованием программного пакета IFFFIT-1.2.11 [26]. Данный пакет содержит утилиты для полной пошаговой обработки экспериментальных спектров EXAFS: вычитания фона, нормализации спектров, прямого и обратного Фурье-преобразования и многосферной подгонки. В многосферной подгонке использовались теоретические фазы и амплитуды рассеяния, рассчитанные в программе FEFF6 (входит в пакет Iffffit) [27], с использованием атомных координат модельных соединений —  $\text{PbTiO}_3$  [28] и  $\text{SrPbO}_3$  [29]. На рис. 3 показаны модули Фурье-трансформанты (МФТ) EXAFS  $\text{Pb}_{L_{III}}$ -краев поглощения соединения  $\text{PbTiO}_3$  на каждом этапе его изготовления (кривые 1–6, расшифровка дана в подписи к рисунку) и ТР  $\text{Pb}_{0.9727}\text{Sr}_{0.02}\text{Ba}_{0.0073}\text{TiO}_3$  (кривая 7). В МФТ всех соединений проявляются пики, положение и амплитуда которых имеют близкие значения, указывая на то, что параметры ближайших координационных сфер (КС) в ТС1-6 мало отличаются. Обращают на себя внимание вариации по амплитуде первого пика при  $r = 1.50 \text{ Å}$  в МФТ всех образцов. Первый пик МФТ соответствует рассеянию на атомах кислорода, находящихся на очень коротких расстояниях, которые не наблюдаются в  $\text{PbTiO}_3$ . Как было показано в [5] такие короткие расстояния соответствуют  $\text{Pb}^{4+} \dots \text{O}'$ , когда ион свинца находится в октаэдрическом окружении таком, как в  $\text{SrPbO}_3$ . Наиболее явно первый пик

**Таблица 2.** Структурные данные локального атомного окружения  $\text{PbTiO}_3$  на всех этапах технологического процесса (1–6) и твердого раствора  $\text{Pb}_{0.9727}\text{Sr}_{0.02}\text{Ba}_{0.0073}\text{TiO}_3$  (7), полученные из подгонки EXAFS-данных:  $N$  — координационное число,  $R$  — межатомное расстояние,  $\sigma^2$  — фактор Дебая–Валлера,  $\mathfrak{R}$  — функция невязки.

Образец	$N$	$R, \text{Å}$	$\sigma^2, \text{Å}^2$	КС	$\mathfrak{R}$	Образец	$N$	$R, \text{Å}$	$\sigma^2, \text{Å}$	КС	$\mathfrak{R}$
1	0.8	2.16	0.007	O'	2.1	5	0.6	2.16	0.007	O'	1.8
	3.8	2.47	0.008	O <sub>1</sub>			3.4	2.47	0.008	O <sub>1</sub>	
	3.4	2.73	0.012	O <sub>2</sub>			2.7	2.71	0.012	O <sub>2</sub>	
	3.8	3.22	0.012	O <sub>3</sub>			3.9	3.37	0.012	O <sub>3</sub>	
	4.0	3.39	0.0070	Ti			4.0	3.39	0.0070	Ti	
	4.0	3.59	0.0085	Ti			4.0	3.59	0.0085	Ti	
	4.4	3.88	0.0090	Pb			3.0	3.88	0.0090	Pb	
2	1.0	2.17	0.007	O'	1.9	6	0.8	2.14	0.007	O'	3.2
	3.8	2.47	0.008	O <sub>1</sub>			3.7	2.45	0.008	O <sub>1</sub>	
	3.5	2.73	0.012	O <sub>2</sub>			3.5	2.76	0.012	O <sub>2</sub>	
	4.0	3.22	0.012	O <sub>3</sub>			3.8	3.24	0.012	O <sub>3</sub>	
	4.0	3.38	0.0070	Ti			4.0	3.38	0.0070	Ti	
	4.0	3.59	0.0085	Ti			4.0	3.59	0.0085	Ti	
	3.7	3.88	0.0090	Pb			3.8	3.87	0.0090	Pb	
3	0.7	2.14	0.007	O'	3.0	7	1.5	2.13	0.007	O'	3.3
	3.7	2.45	0.008	O <sub>1</sub>			3.6	2.46	0.008	O <sub>1</sub>	
	3.6	2.76	0.012	O <sub>2</sub>			3.6	2.76	0.012	O <sub>2</sub>	
	4.0	3.24	0.012	O <sub>3</sub>			3.0	3.24	0.012	O <sub>3</sub>	
	4.0	3.38	0.0070	Ti			4.0	3.38	0.0070	Ti	
	4.0	3.59	0.0085	Ti			4.0	3.59	0.0085	Ti	
	4.0	3.88	0.0090	Pb			2.8	3.88	0.0090	Pb	
4	0.5	2.16	0.007	O'	2.8						
	3.7	2.45	0.008	O <sub>1</sub>							
	3.6	2.76	0.012	O <sub>2</sub>							
	4.0	3.24	0.012	O <sub>3</sub>							
	4.0	3.38	0.0070	Ti							
	4.0	3.59	0.0085	Ti							
	4.0	3.88	0.0090	Pb							

проявляется в МФТ ТР  $\text{Pb}_{0.9727}\text{Sr}_{0.02}\text{Ba}_{0.0073}\text{TiO}_3$ . В данном МФТ параметры соответствующей КС могут быть точно определены из подгонки. Последующие пики МФТ  $\text{PbTiO}_3$  и ТР соответствуют рассеянию на КС, состоящих из атомов кислорода кубооктаэдра, и атомов титана и свинца, находящихся в позициях В и А перовскитной ячейки, соответственно. Количественные характеристики КС (межатомные расстояния, координационные числа (КЧ) и факторы Дебая–Валлера) определены из многофазной подгонки к модельным соединениям и приведены в табл. 2. Подгонка производилась в интервале  $k = 1.7\text{--}12.0 \text{Å}^{-1}$ ,  $R = 1.18\text{--}3.57 \text{Å}$ .

Как видно из табл. 2, в МФТ всех образцов присутствует КС с коротким расстоянием  $\text{Pb}^{4+} \dots \text{O}'$ , около  $2.13\text{--}2.17 \text{Å}$ , близкое к нему в  $\text{SrPbO}_3$ . Однако КЧ, соответствующие этой КС, малы и варьируются в пределах от 0.5 для ТС-4 до 1.5 для ТР  $\text{Pb}_{0.9727}\text{Sr}_{0.02}\text{Ba}_{0.0073}\text{TiO}_3$ . Такие изменения КЧ могут быть объяснены вариациями содержания ионов  $\text{Pb}^{4+}$  в октаэдрическом окружении, меньшему КЧ соответствует меньшая концентрация  $\text{Pb}^{4+}$ . Наибольшее количество  $\text{Pb}^{4+}$  содержится

в ТС после 2-го синтеза, повышение  $T_{\text{син}}$  не приводит к закономерному изменению его концентрации — ни к симбатному, ни к антибатному. Параметры всех остальных КС близки к значениям для  $\text{PbTiO}_3$ . Исходя из значений КЧ, можно сделать вывод о том, что количество ионов  $\text{Pb}^{4+}$  в  $\text{PbTiO}_3$  может достигать 5 at.%, а в ТР  $\text{Pb}_{0.9727}\text{Sr}_{0.02}\text{Ba}_{0.0073}\text{TiO}_3$  — 10 at.%. Учитывая, что в ТР ионов  $\text{Pb}^{4+}$  значительно больше, чем в ТС, а радиус координационной сферы соответствует  $\text{SrPbO}_3$ , можно предположить, что фаза  $T_2$  в керамиках с малым содержанием Ва представляет собой ТР  $\text{SrPb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ . Оценить величину  $x$  можно из формулы для расчета среднего параметра перовскитной ячейки [30], приравняв ее экспериментальному значению:

$$\bar{a}_{\text{exp}} = \left\{ \sqrt{2}n_{\text{Sr}}L_{\text{SrO}} + 2[xn_{\text{Pb}}L_{\text{PbO}} + (1-x)n_{\text{Ti}}L_{\text{TiO}}] \right\} / 6,$$

где  $L$  — длина ненапряженной связи катион–кислород с учетом координационного числа катиона по кислороду,  $n$  — валентность катионов. Для ТР с  $\alpha_1 = 0.04$ ,  $x = 0.22$ , таким образом, его химическая формула может иметь вид  $\text{SrPb}_{0.22}\text{Ti}_{0.78}\text{O}_3$ , отметим, что концентрация этого

ТР (рис. 1, *c*) составляет  $\sim 75\%$ . На рис. 1, *d* представлены зависимости  $V_{th}(\alpha_1)$  для ТР

$$Pb_{1-\alpha_1}Sr_{\alpha_1}TiO_3, V_{th}(x) SrPb_xTi_{1-x}O_3 \text{ и } V_{exp}(\alpha_1)$$

фазы  $T_2$  при всех  $T_{сн}$ . На рисунке видно, что характер поведения зависимостей  $V_{exp}(\alpha_1)$  в интервале  $0.04 \leq \alpha_1 \leq 0.12$  соответствует  $V_{th}(x)$  второго ТР, то есть фазе  $T_2$  отвечает химическая формула  $SrPb_xTi_{1-x}O_3$ . При  $\alpha_1 > 0.12$ , когда уменьшение  $V_{exp}$  с ростом  $\alpha_1$  замедляется, вероятно, происходит встраивание атомов Ва в А-подрешетку.

Для подтверждения высказанного предположения ТР1 и ТР2 были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Идентификация валентности Pb проводилась путем сравнения рентгеноэлектронных спектров ТР и оксида  $Pb_3O_4$  („осч“), в состав которого входят ионы  $Pb^{2+}$  и  $Pb^{4+}$ .

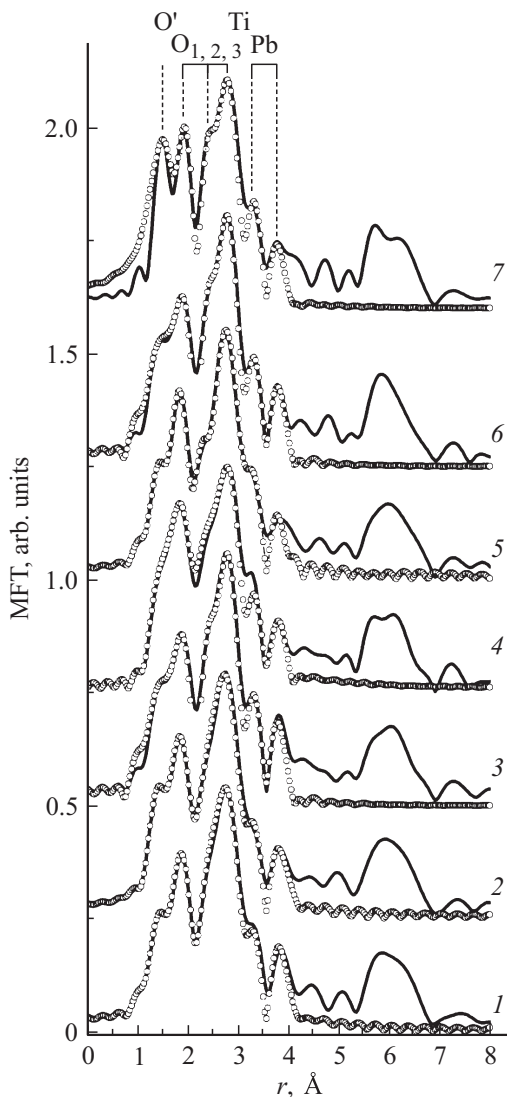


Рис. 3. МФТ EXAFS  $PbL_{III}$ -краев  $PbTiO_3$  (1–6): 1 —  $T_1 = 920$ , 2 —  $T_2 = 920$ , 3 —  $T_{сн} = 1180$ , 4 —  $T_{сн} = 1200$ , 5 —  $T_{сн} = 1220$ , 6 —  $T_{сн} = 1240^\circ C$  и ТР  $Pb_{0.9727}Ba_{0.0073}TiO_3$  (7).

Таблица 3. Элементный состав поверхности керамик

Образец	Номинальный состав	Состав, определенный РФЭС
ТР1	$Pb_{0.8355}Sr_{0.12}Ba_{0.0446}TiO_3$	$(Pb_{1.3}Sr_{0.01}Ba_{0.09})Ti_{0.9}O_{2.7}$
ТР2	$Pb_{0.5335}Sr_{0.34}Ba_{0.1265}TiO_3$	$(Pb_{0.32}Sr_{0.12}Ba_{1.5})Ti_{0.5}O_{2.6}$

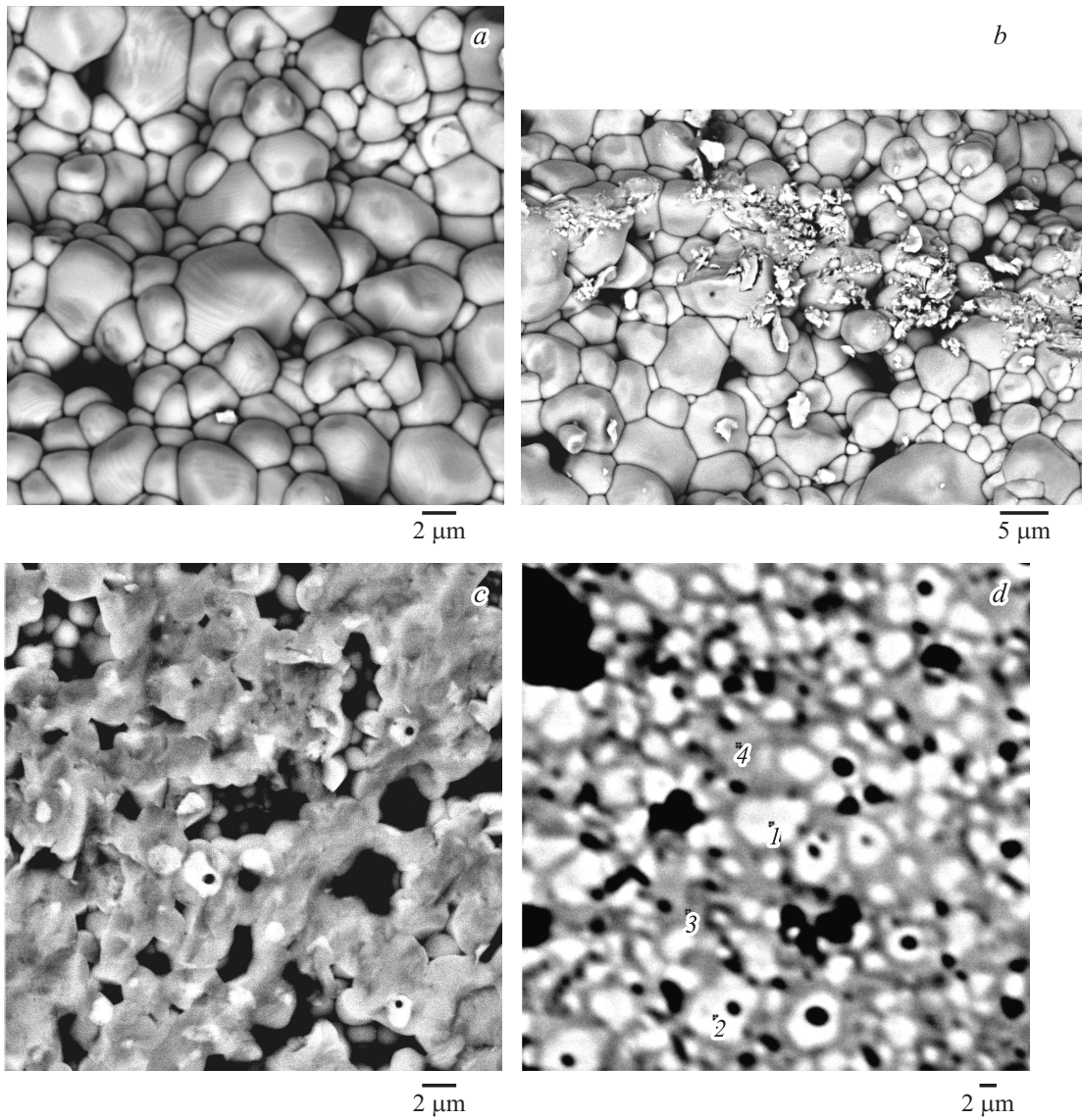
На рис. 4 представлены изображения скола керамики, полученные в растровом электронном микроскопе (SEM). Как видно из рисунка, в ТР1 скол прошел по границам зерен, размер зерен  $2-8 \mu m$ , на крупных зернах хорошо видно чередование светлых и темных полос, соответственно с большим и меньшим средним атомным номером на поверхности зерна (рис. 4, *a*). На рис. 4, *b* также видно, что в ТР1 присутствует незначительное количество мелкодисперсной фракции в виде сфероидов. Подобную картину наблюдали в [31] при отжиге пленок ЦТС и объяснили ее миграцией свинца или его оксида к поверхности пленки по межфазным границам. На изображении ТР2 (рис. 4, *c*) видно, что керамика очень пористая, микроструктуру можно видеть лишь на дне пор (зерна  $\sim 2 \mu m$  и меньше). Скол керамики прошел по объему зерен, то есть прочность связи зерен друг с другом в ТР2 выше, чем в ТР1, возможно, вследствие того, что межзеренное пространство заполнено аморфной фазой.

Анализ элементного состава показал, что распределение химических элементов в образцах очень неоднородно. На рис. 5, *a, b* представлено изображение шлифа керамики в растровом электронном микроскопе и распределение содержания атомов вдоль отрезка, „точки“ анализа составляли  $\sim 1 \mu m^3$ . Видно, что в обоих ТР существуют области, отвечающие чистому ТС, но в ТР2 (рис. 5, *b*) их величина и количество гораздо больше, чем в ТР1 (рис. 5, *a*).

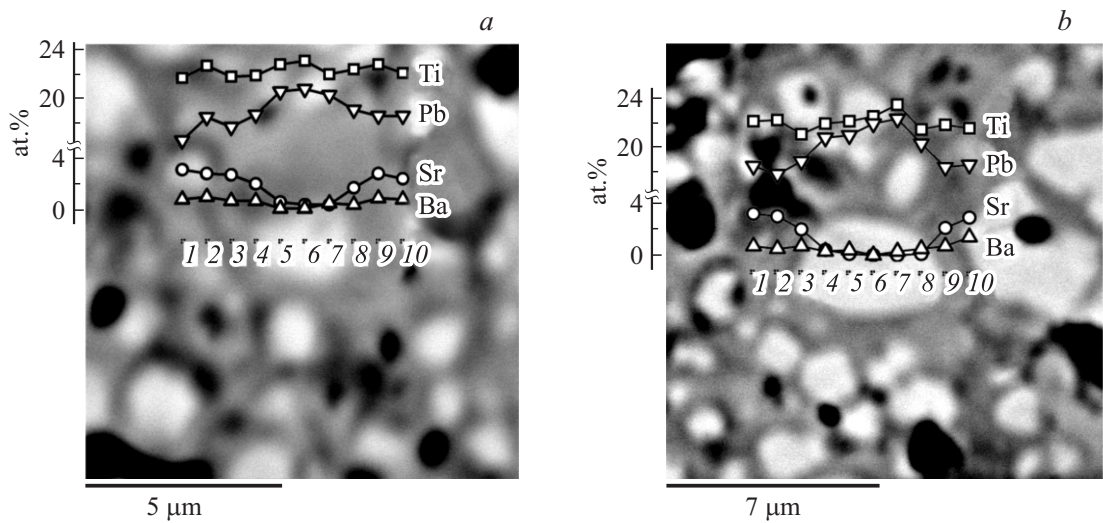
Элементный состав поверхности керамик, определенный РФЭС, показан в табл. 3. Сравнение с номинальным составом показало, что Pb в ТР1 расположен частично в объеме образца, частично на поверхности (мелкодисперсная фаза на SEM изображении), а в ТР2 — в основном в объеме. Количество Sr в поверхностном слое ТР1 составляет всего 8% от номинального, а в ТР2 — 35%, Ва, главным образом, находится на поверхности образца в обоих ТР.

На рис. 6 представлены РФЭС спектры ТР1, ТР2 и  $Pb_3O_4$ . Результаты исследования рентгеноэлектронных спектров приведены в табл. 4. РФЭС-спектр O1s-кислорода состоит из 3 компонент — А, В, С, самая интенсивная из которых, А, имеет энергию связи 529.2 eV и соответствует по данным [32,33] аморфному и квазиаморфному состоянию  $BaTiO_3$ . Эта величина незначительно отличается от энергии связи в кристаллическом титанате бария (528.9 eV), является типичной для кислорода в перовскитах, из чего следует, что ионы кислорода остаются координированными к титану





**Рис. 4.** Изображения сколов керамик ТРІ (a, b) и ТРІІ (c) и шлифа ТРІ (d) в растровом электронном микроскопе в отраженных электронах (контраст среднего атомного номера).



**Рис. 5.** Изображение шлифа керамик ТРІ (a) и ТРІІ (b) в растровом электронном микроскопе в отраженных электронах (контраст среднего атомного номера) и распределение содержания атомов вдоль отрезка. Отмечены „точки“ (~ 1 μm<sup>3</sup>) анализа.

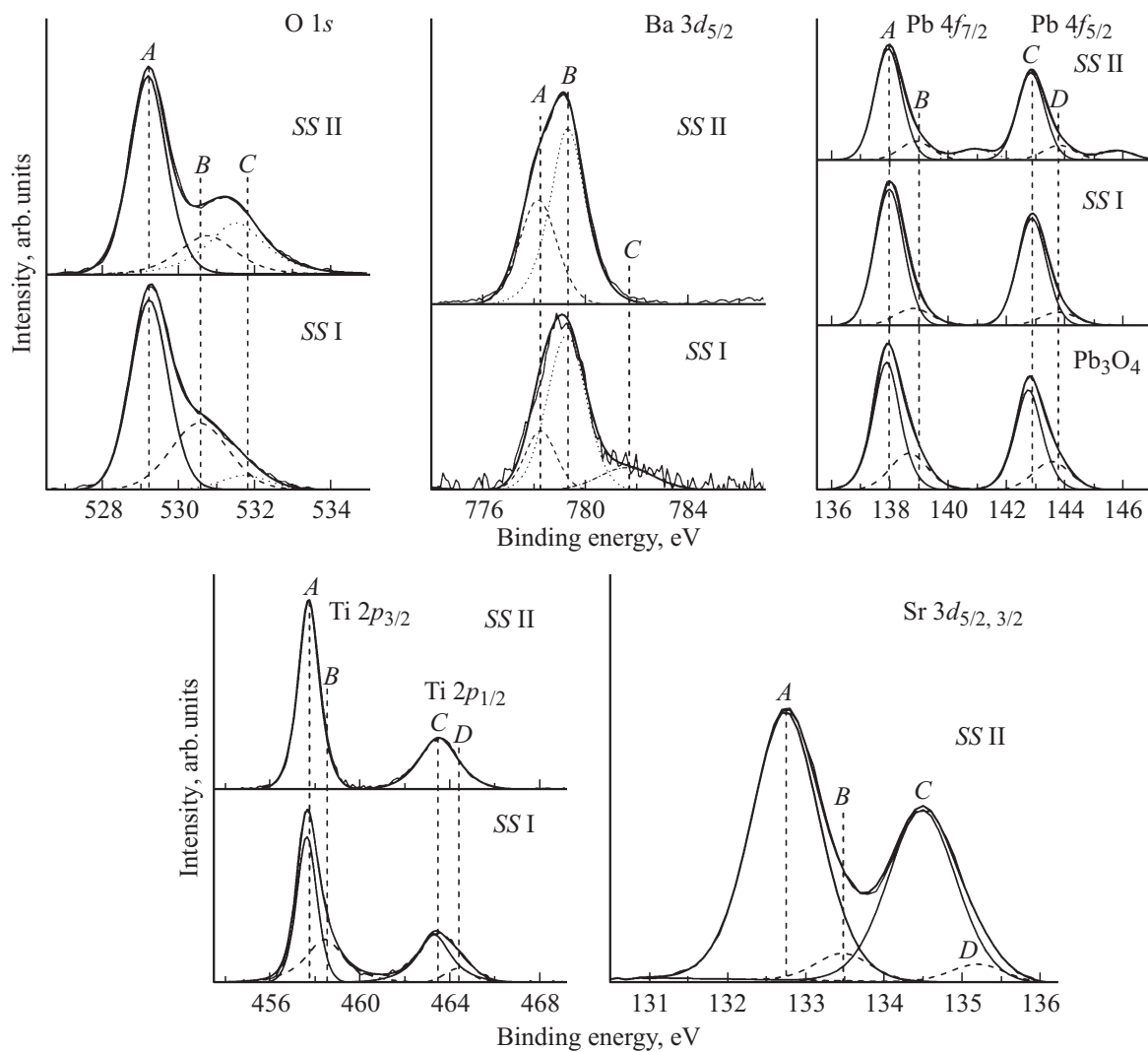


Рис. 6. Рентгеновские фотоэлектронные спектры ТПИ ( $\text{Pb}_{0.835}\text{Sr}_{0.12}\text{Ba}_{0.045}\text{TiO}_3$ ) и ТПИИ ( $\text{Pb}_{0.533}\text{Sr}_{0.34}\text{Ba}_{0.126}\text{TiO}_3$ ).

в  $\text{TiO}_6$ -октаэдрах. Спектры  $\text{O}1s$  также содержат высокоэнергетические компоненты  $B$  и  $C$ , принадлежащие по мнению авторов [34–36] гидроксильным группам, возникающим на поверхности образца вследствие поглощения воды ( $530.5\text{ eV}$ ) и группам  $\text{C}-\text{O}$  ( $531.5\text{ eV}$ ) [37]. В то же время, авторы [38,39] показали, что эти компоненты относятся к ионам кислорода, занимающим дефектные места в кристаллической решетке. Как видно на рис. 6, общая интенсивность компонент  $B$  и  $C$  больше в ТПИИ, имеющем высокую пористость, которая способствует усилению влагопоглощения и увеличению дефектности структуры, поэтому в нашем случае оба этих вывода не противоречат друг другу.

РФЭС- $\text{Ba}3d_{5/2,3/2}$  также имеют три компоненты —  $A$ ,  $B$ ,  $C$  (табл. 4). Менее интенсивная низкоэнергетическая компонента  $A$  ( $778.2\text{ eV}$ ) относится к ионам  $\text{Ba}$ , встроенным в кристаллическую решетку  $\text{BaTiO}_3$  в объеме образца [32,33,40], компонента  $B$  ( $779.3\text{ eV}$ ) относится к ионам  $\text{Ba}$ , находящимся в неупорядоченном низкоплотном  $\text{BaTiO}_3$  [32,33] и ионам бария в поверх-

ностных слоях образца [39,40]. В ТПИ интенсивности компонент  $A$  и  $B$  находятся в соотношении 1 : 3, в ТПИИ — 1 : 2. Компонента  $C$  ( $781.8\text{ eV}$ ) может относиться к поверхностным фазам, включающим  $\text{BaCO}_3$  [40–42], она хорошо видна только в спектре ТПИ, в котором интенсивность экспериментальной линии в 60 раз меньше, чем в спектре ТПИИ, что и определило выбор масштаба шкалы интенсивности. Таким образом, из анализа спектров  $\text{O}1s$  и  $\text{Ba}3d_{5/2,3/2}$  можно сделать вывод, что при малых концентрациях  $\text{Ba}$  большая его часть входит в  $\text{BaTiO}_3$ , который находится в квазиаморфном состоянии, и на поверхности керамики в виде карбоната бария (исходный реагент). Излишек последнего при синтезе гидролизует, образуя низкоплавкий ( $t_m = 780^\circ\text{C}$ ) термически устойчивый гидроксид  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , который при спекании плавится и оставляет в матрице шаровые полости (рис. 4,  $c, d$ ). С ростом концентрации бария его доля, встраивающаяся в кристаллическую решетку, увеличивается, что и приводит к изменению наклона зависимости  $V_{\text{exp}}(\alpha_1)$  фазы  $T_2$  в точке  $\alpha_1 = 0.12$ .



**Таблица 4.** Энергетическое положение компонент  $O1s$ -,  $Ba3d$ -,  $Sr3d$ -,  $Ti2p$ - и  $Pb4f$ - спектров керамики и оксида  $Pb_3O_4$ 

Образец	Компоненты	Энергия связи компонент, $E_b$ , eV					
		$O1s$	$Ba3d$	$Sr3d$	$Ti2p$	$Pb4f$	$Pb4f(Pb_3O_4)$
ТPI	A	529.2	778.2		457.7	138	137.9
	B	530.5	779.3		458.5	138.9	138.7
	C	531.8	781.8		463.3	142.9	142.8
	D				464.4	143.8	143.6
ТPII	A	529.2	778.2	132.7	457.7	137.9	
	B	530.75	779.3	133.5		138.9	
	C	531.5		134.5	463.3	142.8	
	D			135.2		143.8	
$BaTiO_3^*$		528.95	777.96		457.7		
$BaTiO_3^{**}$		529.25	779.17		457.7		

\* По данным [32] энергия связи в структуре перовскита.

\*\* По данным [32] энергия связи в аморфной фазе.

Спектр  $Pb4f$  состоит из двух пиков:  $Pb4f_{7/2}$  ( $\sim 138$  eV) и  $Pb4f_{5/2}$  ( $\sim 143$  eV), каждый из которых включает в себя две компоненты. К первому пику относятся компоненты A и B, ко второму — C и D. Как видно из рис. 6, спектры ТPI, ТPII и  $Pb_3O_4$  идентичны, с той лишь разницей, что интенсивность компонент B и D в ТP значительно меньше, чем в  $Pb_3O_4$  (масштаб по вертикали одинаковый). Согласно [43] эти компоненты относятся к  $Pb^{2+}$ , и поскольку существует прямая зависимость интенсивности линий атома от его концентрации, можно сделать вывод о том, что в ТPI и ТPII свинец находится, главным образом, в четырехвалентном состоянии, что подтверждает предполагаемый состав фазы  $T_2$ .

РФЭС- $Ti2p$  обоих ТP имеют компоненты A и C, которые относятся к  $Ti2p_{3/2,1/2}$ -уровням, разделенным энергетически из-за спин-орбитального взаимодействия. Ионы титана, соответствующие этим компонентам, в ТPII, согласно данным табл. 3, находятся в объеме образца. Отметим, что  $Ti2p$ -спектры аморфного, квазиаморфного, кристаллического и промежуточного между ними состояния  $BaTiO_3$  и  $SrTiO_3$  одинаковы [32,33]. Спектр ТPI имеет еще две дополнительные компоненты — B (458.5 eV) и D (464.4 eV), которые относятся по данным [36,44] к  $Ti2p$ -спектру  $TiO_2$ . Соответствующий этому оксиду спектр  $O1s$  по данным [36,44] имеет две компоненты с энергиями связи 530 eV и 531.8 eV, что согласуется с данными, приведенными в табл. 4 для ТPI. Таким образом, в ТPI, содержащем  $\sim 75\%$  фазы  $T_2$ , имеется свободный  $TiO_2$ , благодаря тому, что в ней почти четверть B позиций занимает  $Pb^{4+}$ .

РФЭС-спектр  $Sr3d$  ТPI получить не удалось из-за очень малого количества стронция на поверхности образца, поэтому на рис. 6 представлен только спектр ТPII. Из табл. 3 следует, что большая часть атомов Sr находится в объеме керамики. Спектр  $Sr3d_{5/2,3/2}$  имеет 4 компоненты, обозначенные A, B, C, D. Компоненты A

и C, B и D попарно принадлежат разным рентгеновским фотоэлектронным спектрам  $Sr3d_{5/2,3/2}$  уровней, разделенных энергетически из-за спин-орбитального взаимодействия. Энергия связи компонент A (132.7 eV) и C (134.5 eV) хорошо согласуется с данными для аморфного  $SrTiO_3$  [33]. В то же время, в [39] компоненты A и C отнесены к уровням ионов Sr, встроенных в кристаллическую решетку  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  в объеме образца. Из этого можно заключить, что фаза  $T_2$  представляет собой ТP  $Sr_{1-y}Ba_yPb_{1-x}Ti_xO_3$ , насыщенный дефектами. Действительно, размер областей когерентного рассеяния в направлениях [001] и [100], рассчитанный по формуле Шеррера [45], составил  $\approx 250$  Å и 700 Å, соответственно. (Для расчета использовалась полуширина линий 001 и 100, аппроксимированных функцией Лоренца, в качестве эталона взята линия 100 специально изготовленной керамики  $SrTiO_3$ ). Спектр с очень слабыми компонентами B (133.5 eV) и D (135.2 eV) может относиться к ионам стронция, присутствующим в поверхностном слое образца в виде карбоната стронция [46].

Таким образом, SEM- и XPS-исследования показали, что ТPI и ТPII состоят из чистого мелкодисперсного  $PbTiO_3$ , содержание которого увеличивается с ростом  $\alpha_1$ , и фаз, содержащих Ba и Sr. Свинец в ТPI, II находится в основном в четырехвалентном состоянии, Ba в малых концентрациях присутствует в виде карбоната бария и неупорядоченного низкоплотного  $BaTiO_3$ . При его концентрации больше 4.5 mol.% ( $\alpha_1 > 0.12$ ) он встраивается в кристаллическую решетку фазы  $T_2$  с образованием ТP  $Sr_{1-y}Ba_yPb_xTi_{1-x}O_3$ . Плотность керамик по мере увеличения содержания Sr уменьшается, что характерно для ТP  $Ba_{1-x}Sr_xPbO_3$  [47].

Проведенные нами исследования показали, что атомы Sr и Ba образуют ТP-замещения на основе  $PbTiO_3$  только в узком концентрационном интервале ( $\alpha_1 + \alpha_2$ ), не превышающем 3 mol.%. Более того, в присутствии  $Sr^{2+}$  и  $Ba^{2+}$  свинец повышает степень окисления до  $Pb^{4+}$

и занимает кислородные октаэдры, что приводит к разложению исходного ТР на титанат свинца и ТР-метаплатомбат-титанат стронция, бария. Можно предположить, что в бинарных системах  $Pb_{1-x}Sr(Ba)_xTiO_3$  имеет место аналогичная ситуация, чем и объясняется аномальное поведение параметров, объема ячейки и сегнетоэлектрических свойств ТР. Используя свинец в качестве допирующего элемента в достаточно больших концентрациях, как например в [48], следует иметь в виду, что некоторое количество  $Pb^{2+}$  и  $Pb^{4+}$  может размещаться в кислородных октаэдрах, а исследуемый ТР может не соответствовать заданной химической формуле.

#### 4. Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что

- исключение из стехиометрического  $PbTiO_3$  2.5 at.% свинца приводит к уменьшению параметра ячейки  $c$ , отношения  $c/a$  и объема  $V$  при неизменном параметре  $a$ . Это косвенно подтверждает высказанное нами ранее [5] предположение о том, что  $\sim 2.5$  at.% свинца занимают кислородные октаэдры, вызывая чрезмерное напряжение и дополнительное искажение кристаллической решетки вдоль полярного направления, что является одной из причин разрушения керамики;

- на всех этапах и при разных режимах технологического процесса изготовления  $PbTiO_3$  содержит ионы  $Pb^{4+}$ , количество которых может достигать 5 at.%, неконтролируемо изменяться и влиять на свойства титаната свинца;

- в системе  $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})TiO_3$   $0.02 \leq \alpha_1 \leq 0.36$ ,  $0.0073 \leq \alpha_2 \leq 0.1339$  с композицией Sr и Ba, обеспечивающей постоянство среднего радиуса А-катиона, ТР заданного состава образуются только в интервале  $0.0 < (\alpha_1 + \alpha_2) < 0.03$ . При больших концентрациях замещающих катионов исходный ТР распадается на  $PbTiO_3$  и  $Sr(Pb_xTi_{1-x})O_3$  при  $0.02 \leq \alpha_1 \leq 0.12$  и  $(Sr_{1-y}Ba_y)(Pb_xTi_{1-x})O_3$  при  $0.12 < \alpha_1 \leq 0.36$ . Оба ТР в исследуемом интервале концентраций имеют тетрагональную симметрию.

Полученные результаты необходимо учитывать при выполнении исследовательских работ и поиске новых сегнетопьезоактивных материалов с участием титаната свинца.

#### Список литературы

[1] 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. Рыбьянец. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна сегнетопьезоэлектрических материалов. Изд-во РГУ, Ростов н/Д. (2001, 2002). 800 с.

[2] А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, Л.Д. Гринева, Р.У. Девликанова, С.И. Дудкина, С.В. Гавриляченко, Н.В. Дергунова, А.Н. Клевцов. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Справочник. АО „Книга“, Ростов н/Д. (1994). 30 с.

[3] Е.И. Бондаренко, В.Д. Комаров, Л.А. Резниченко, В.А. Чернышков. ЖТФ **58** 9, 1771 (1988).

[4] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Л. (1971). 476 с.

[5] С.В. Титов, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, В.Г. Власенко, А.Т. Шуваев, С.И. Дудкина, А.Н. Клевцов. Неорган. материалы **37**, 849 (2001).

[6] Л.А. Шилкина, С.И. Дудкина, И.Н. Андриюшина, Л.А. Резниченко, К.П. Андриюшин, С.В. Титов, В.М. Шабанов, О.Н. Разумовская. ФТТ **57**, 712 (2015).

[7] Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская. Новые пьезокерамические материалы. Изд-во РГУ, Рн/Д. (1983). 160 с.

[8] V.M. Talanov, L.A. Shilkina, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko. J. Am. Ceram. Soc. **98** 3, 838 (2015).

[9] L.A. Reznichenko, V.A. Alyoshin, L.A. Shilkina, M.V. Talanov, S.I. Dudkina. Ceram. Int. **40**, 15 089 (2014).

[10] A. Halliyal, U. Kumar, R.E. Newnham, L.E. Cross. Am. Ceram. Soc. Bull. **66**, 671 (1987).

[11] B.-Y. Ahn, N.-K. Kim. J. Am. Ceram. Soc. **83**, 1720 (2000).

[12] L.A. Reznichenko, I.A. Verbenko, O.N. Razumovskaya, L.A. Shilkina, A.A. Bokov, A.I. Miller, M.V. Talanov. Ceram. Int. **38**, 3835 (2012).

[13] Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрическая керамика. Мир, М. (1974). 288 с.

[14] S.H. Leal, J.C. Sczancoski, L.S. Cavalcante, M.T. Escote, J.M.E. Matos, M.R.M.C. Santos, F.M. Pontes, E. Longo, J.A. Varela. J. Sol-Gel Sci. Technol. **53**, 21 (2010).

[15] Hong Zhu, Zhijun Guo, Wein-Duo Yang, Wein-Feng Chang, Cheng-Chin Wang. Ceram. Int. **37**, 3203 (2011).

[16] M. Roy, Praniti Dave, Shiv Kumar Barbar, Sumit Jangid, D.M. Phase, A.M. Awasthi. J. Therm. Anal. Calorim. **101**, 833 (2010).

[17] Xianran Xing, Jinxia Deng, Zhenqi Zhu, Guirong Liu. J. Alloys Comp. **353**, 1 (2003).

[18] Xianran Xing, Jun Chen, Jinxia Deng, Guirong Liu. J. Alloys Comp. **360**, 286 (2003).

[19] Shou-Yi Kuo, Chung-Ting Li, Wen-Feng Hsieh. Appl. Phys. Lett. **81** 16, 3019 (2002).

[20] P.P. Bardapurkar, N.P. Barde, D.P. Thakur, K.M. Jadhav, G.K. Bichile. J. Electroceram. **29**, 62 (2012).

[21] Г.Б. Боккий. Введение в кристаллохимию. Изд-во МГУ, М. (1954). 126 с.

[22] R.D. Shannon. Acta Cryst. A **32** 5, 751 (1976).

[23] L. Eyraud, P. Eyraud, P. Connard, M. Troccaz. Ferroelectrics **27**, 103 (1980).

[24] Е.Г. Фесенко Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. Атомиздат, М. (1972). 248 с.

[25] Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, С.И. Дудкина, Е.С. Гагарина, А.В. Бородин. Неорган. материалы **39** 2, 187 (2003).

[26] B. Ravel, M. Newville. J. Synchrotron Rad. **12**, 537 (2005).

[27] A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr, S.D. Conradson. Phys. Rev. B **58**, 7565 (1998).

[28] A.M. Glazer, S.A. Mabud. Acta Cryst. **34**, 1065 (1978).

- [29] W.T. Fu, D.J.W. Ijdo. *Solid State Communications* **95**, 581 (1995).
- [30] Н.В. Дергунова, В.П. Сахненко, Е.Г. Фесенко. *Кристаллография* **23**, 94 (1978).
- [31] С.В. Сенкевич, А.Г. Канарейкин, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин. *Изв. РГПУ им. А.И. Герцена* **157**, 101 (2013).
- [32] D. Ehre, H. Cohen, V. Lyahovitskaya, A. Tagantsev, I. Lubomirsky. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 1204 (2007).
- [33] D. Ehre, H. Cohen, V. Lyahovitskaya, I. Lubomirsky. *Phys. Rev. B* **77**, 184106 (2008).
- [34] B. Chornik, V.A. Fuenzalida, C.R. Grahmann, R. Labbe. *Vacuum* **48**, 161 (1997).
- [35] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K. Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin-Elmer Corporation (Physical Electronics), Eden Prairie, MN 1992). 261 p.
- [36] J.C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier, A. Levasseur. *Phys. Chem.* **2**, 1319 (2000).
- [37] S. Kumar, V.S. Raju, T.R.N. Kutty. *Appl. Surf. Sci.* **206**, 250 (2003).
- [38] A.T. Kozakov, A.G. Kochur, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, A.V. Pavlenko, A.V. Nikolskii, K.A. Googlev, V.G. Smotrakov. *J. Electron Spectroscopy Related Phenomena* **186**, 14 (2013).
- [39] А.Т. Козаков, К.А. Гуглев, А.В. Никольский, Х.А. Садыков, И.А. Вербенко, А.В. Павленко, Л.А. Резниченко. *Изв. РАН. Сер. физ.* **78** 8, 908 (2014).
- [40] А.Т. Козаков, А.В. Никольский, К.А. Гуглев, Е.М. Панченко. *Изв. РАН. Сер. физ.* **76**, 120 (2012).
- [41] G. Frank, Ch. Ziegler, W. Göpel. *Phys. Rev. B* **43**, 2828 (1991).
- [42] Ю.В. Блинова, М.В. Кузнецов, В.Р. Галахов, С.В. Сударева, Т.П. Криницина, Е.И. Кузнецова, М.В. Дегтярев, О.В. Снигирев, Н.В. Порохов. *ФТТ* **56**, 634 (2014).
- [43] В.И. Нефедов. *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. Химия, М.* (1984). 256 с.
- [44] D. Kumar, M.S. Chen, D.W. Goodman. *Thin Solid Films* **515**, 1475 (2006).
- [45] А. Гинье. *Рентгенография кристаллов. ИФМЛ, М.* (1961). 604 с.
- [46] M.I. Sosulnikov, Yu.A. Teterin. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **59**, 111 (1992).
- [47] Е.А. Chizhova, A.I. Klyndyuk. *Glass Phys. Chem.* **39** 4, 453 (2013).
- [48] А.И. Лебедев, И.А. Случинская, А. Ерко, А.А. Великжанин, А.А. Чернышов. *ФТТ* **51**, 940 (2009).