

06,07

Влияние способов модифицирования на кристаллическую структуру и макроотклики многокомпонентных сегнетоактивных сред на основе ниобатов натрия-калия

© Л.А. Шилкина¹, Е.В. Глазунова¹, С.И. Дудкина¹, Д.В. Волков², Л.А. Резниченко¹

¹ Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

² Институт высоких технологий и пьезотехники Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: lid-shilkina@yandex.ru

Поступила в Редакцию 19 августа 2024 г.

В окончательной редакции 26 августа 2024 г.

Принята к публикации 27 августа 2024 г.

Изучено сверхстехиометрическое и стехиометрическое модифицирование твердых растворов (ТР) многоэлементной системы состава $0.98(\text{Na}_{0.54}\text{K}_{0.46})(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3 - 0.02\text{LiSbO}_3$ простыми (MnO_2 , CuO) и комбинированными ($\text{MnO}_2 + \text{NiO}$, $\text{V}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) оксидами. Образцы получены двухстадийным твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии. На основе анализа рентгенографических исследований установлено, что модифицирование исходного ТР, имеющего ромбическую симметрию с моноклинной перовскитной ячейкой R(M), указанными модификаторами, как стехиометрическое, так и сверхстехиометрическое, приводит к появлению внутри ромбической R(M)-фазы второй — тетрагональной фазы, то есть переводит ТР в область морфотропного фазового перехода. При обеих схемах модифицирования плотность модифицированной керамики увеличивается по сравнению с плотностью исходного ТР, при этом в сверхстехиометрически модифицированных ТР выявлена устойчивость структуры к малым колебаниям состава. Составы при сверхстехиометрическом модифицировании оксидами MnO_2 и $\text{V}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ имеют высокие пьезоэлектрические параметры и могут быть рекомендованы для применений в СВЧ-технике.

Ключевые слова: ниобаты щелочных металлов, фазы, легирование.

DOI: 10.61011/FTT.2024.10.59086.217

1. Введение

Бинарная система на основе ниобатов натрия-калия ($(\text{Na,K})\text{NbO}_3$, NKN) — одна из наиболее изученных бессвинцовых сегнетоактивных систем, не уступающая, а может, и превосходящая в последнее время по известности систему цирконата-титаната свинца ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, PZT) — основу подавляющего большинства промышленно выпускаемых материалов пьезотехнической направленности. Интерес к NKN-системе мотивирован прежде всего ее экологичностью (в отличие от PZT-сред, содержащих крайне токсичный свинец), а также близостью основных электрофизических характеристик твердых растворов (ТР) обеих систем из области морфотропного фазового перехода (морфотропной области, МО) с паритетными количествами крайних компонентов (табл. 1).

Кроме того, широкий изоморфизм ниобатной системы, как, впрочем, и PZT, при относительной простоте перовскитной структуры делает возможным ее модифицирование небольшими вариациями катионного состава, а также молекулярный дизайн, основанный на конструировании многокомпонентных сред. Введение новых соединений, образующих ТР с компонентами

исходной системы, позволяет в широких пределах изменять состав, а следовательно, и параметры ТР, и получать большое разнообразие свойств материалов. Благодаря этому на основе одной многокомпонентной системы можно получать материалы для различных областей применения, что удобно для их производства. С увеличением числа компонентов растет мерность МО, а также прилегающих областей фазовой диаграммы, что значительно расширяет возможности выбора ТР с заданным сочетанием характеристик. Как отмечается в [2], многокомпонентность, как правило, (при определенном числе компонентов) способствует и улучшению технологичности систем. Это связано с тем, что гетеро-валентные замещения при увеличении набора входящих в ТР ионов приводят к образованию дополнительной концентрации точечных дефектов, способствующих интенсификации диффузионных явлений, массопереноса и, как результат, процессов синтеза, спекания, формирования оптимальной микроструктуры и макрооткликов материалов.

Среди прочих, многочисленную группу подобных систем на основе NKN составляют композиции с Li-содержащими соединениями различного состава (LiNbO_3 , LiSbO_3 , LiTaO_3), обеспечивающими достаточно высо-

Таблица 1. Электрофизические характеристики твердых растворов NKN- и PZT-систем из морфотропной области (по данным [1])

| Материал | $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ | $ d_{31} $, pC/N | d_{33} , pC/N | $ g_{31} $, mV·m/N | g_{33} , mV·m/N | K_p | Q_M | T_C , °C |
|----------|------------------------------------|-------------------|-----------------|---------------------|-------------------|----------------|--------------|--------------|
| NKN | 290* (420)** | 32 (49) | 80 (160) | 12.6 (13.1) | 31.5 (43) | 0.36 (0.45) | 130 (240) | 390 (400) |
| PZT | 730 | 93.5 | 223 | 14.5 | 34.5 | 0.52 | 500 | 386 |

Примечание. Материалы изготовлены: * по обычной керамической технологии (ОКТ); ** горячим прессованием (ГП) (данные в скобках).

кий уровень пьезоактивности базовой ниобатной системы [3–18].

Нами также в серии статей [19–23], посвященных системе TP $[(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x](\text{Nb}_{1-y-z}\text{Ta}_y\text{Sb}_z)\text{O}_3$ с $x = 0.00–0.14$, $y = 0.01; 0.20$; $z = 0.00–0.10$, $\Delta z = 0.01$, установлено влияние термодинамической предыстории на возможность получения высокоплотной беспримесной сегнетоэлектрической керамики, проведена оценка динамики поведения материалов под полем в процессе поляризации, исследованы деформационные, поляризационные и реверсивные характеристики TP, в т. ч. модифицированных простыми и комбинированными добавками.

Продолжая и развивая предпринятые ранее исследования, в настоящей работе рассмотрено влияние способа модифицирования (стехиометрическое, сверхстехиометрическое) на кристаллическую структуру и макроотклики выбранных TP.

2. Объекты, методы получения и исследования образцов

Объектами исследования явились TP на основе многоэлементной композиции состава $0.98(\text{Na}_{0.54}\text{K}_{0.46})(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3–0.02\text{LiSbO}_3$, в том числе модифицированных простыми (MnO_2 , CuO) и комбинированными (MnO_2+NiO , $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$) оксидами, вводимыми сверхстехиометрически в количествах 1–3 mass.% и стехиометрически в количествах $x = 0.0125–0.0375$. Синтез образцов осуществлялся двухстадийным методом твердофазных реакций при $T_{\text{syn1}} = 880^\circ\text{C}$, $t_{\text{syn1}} = 6\text{ h}$; $T_{\text{syn2}} = 900^\circ\text{C}$, $t_{\text{syn2}} = 4\text{ h}$; спекание — по обычной керамической технологии при $T_{\text{sin}} = 1155–1200^\circ\text{C}$ и $t_{\text{sin}} = 1.0–1.5\text{ h}$ в зависимости от состава. Оптимальные регламенты технологического процесса получения объектов устанавливались на серии проб под рентгенографическим и микроструктурным контролем с учетом значений измеренных плотностей образцов.

Спеченные керамические заготовки в виде дисков диаметром 12 mm и толщиной 3 mm подвергали механической обработке (шлифовке по плоским поверхностям и торцам) для получения измерительных образцов диаметром $10 \times 1\text{ mm}$, которые в дальнейшем прокаливали при 500°C в течение 0.5 h с целью удаления остатков органических веществ и обезжиривания поверхностей,

обеспечивающих улучшение адгезии металлического покрытия (электродов) с керамикой. Последние наносились двукратным вжиганием серебряносодержащей пасты при 800°C в течение 0.5 h.

Поляризацию образцов осуществляли в полиэтилен-силоксановой жидкости при температуре $120–140^\circ\text{C}$ и напряженности электрического поля $4.0–7.0\text{ kV/mm}$ в течение 0.25 h с последующим охлаждением под полем до комнатной температуры за 0.5 h. С целью минимизации негативного влияния продуктов гидролиза, зачастую образующихся в процессе синтеза сред на основе ниобатов щелочных металлов, дополнительно применяли выдержку под полем при комнатной температуре и предварительный прогрев керамик без приложения поля.

Рентгенографические исследования проводили методом порошковой дифракции на дифрактометре ДРОН-3, при $\text{CoK}\alpha$ -излучении (схема фокусировки по Брэггу-Брентано). Исследовалась измельченная в порошок керамика для устранения напряжений и текстур, возникающих в процессе изготовления керамики. Расчет параметров ячейки проводили с использованием квадратичных форм, соответствующих симметрии кристаллической решетки [24]. Погрешности измерения структурных параметров имеют следующие величины: линейных — $\Delta a = \Delta b = \Delta c = \pm(0.002–0.004)\text{ \AA}$, угловых — $\Delta\beta = 0.05^\circ$, объема — $\Delta V = \pm(0.05–0.1)\text{ \AA}^3$.

Определение измеренной (экспериментальной) плотности образцов, ρ_{exp} , осуществляли методом гидростатического взвешивания в октане. Рентгеновскую плотность рассчитывали по формуле $\rho_{\text{X-ray}} = MZ/(N_A V)$, где M — молекулярная масса, Z — количество формульных единиц на элементарную ячейку, N_A — число Авогадро, а V — объем элементарной ячейки, $\rho_{\text{rel}} = \rho_{\text{exp}}/\rho_{\text{X-ray}} \cdot 100\%$.

Характеризация электрофизических свойств объектов при комнатной температуре производилась путем определения, в соответствии с [25], относительных диэлектрических проницаемостей неполяризованных, $\varepsilon/\varepsilon_0$, (ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, равная $8.85 \cdot 10^{-12}\text{ F/m}$) и поляризованных, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, образцов; пьезомодулей d_{ij} , коэффициентов электромеханической связи K_{ij} , механической добротности Q_M , скорости звука V_1^E , температуры Кюри T_C . Погрешности измерений — $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 \leq \pm 1.5\%$, $K_p \leq \pm 2\%$ (K_p — коэффициент электромеханической связи радиальной моды колебаний), $|d_{31}| \leq \pm 4\%$, $Q_M \leq \pm 12\%$.

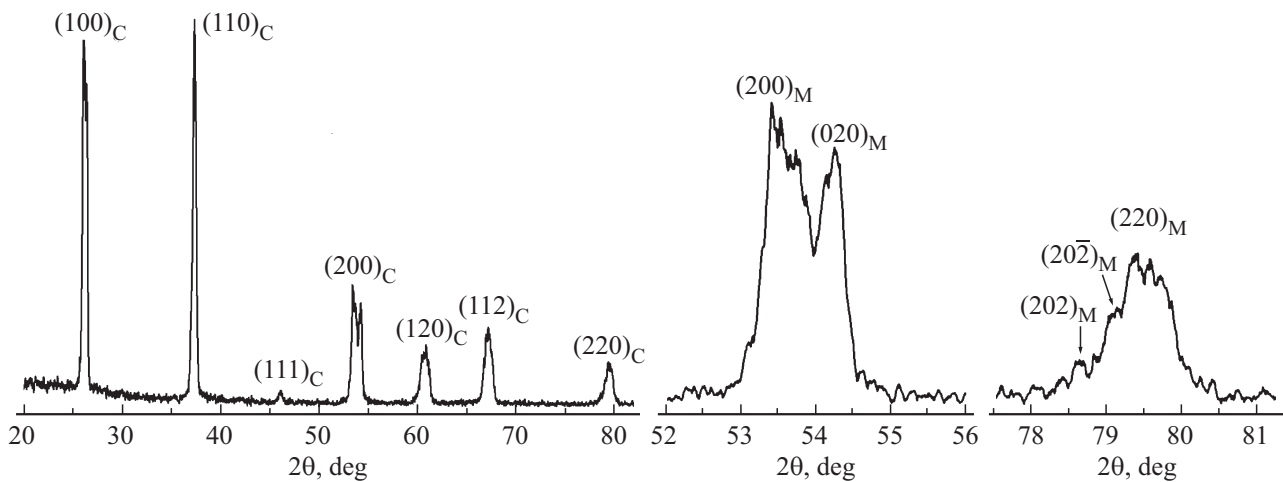


Рис. 1. Рентгенограмма исходного ТР и дифракционные пики $(200)_C$ и $(220)_C$ в увеличенном масштабе.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Рентгенографически установлено, что исходный ТР имеет ромбическую симметрию с моноклинной перовскитной ячейкой $R(M)$, параметры которой равны $a = c = 3.995 \text{ \AA}$, $b = 3.945 \text{ \AA}$, $\beta = 90.21^\circ$, $V = 62.97 \text{ \AA}^3$. Рентгенограмма исходного ТР и дифракционные пики $(200)_C$ и $(220)_C$ в увеличенном масштабе показаны на рис. 1. Явное расщепление дифракционных пиков 200 и 220 говорит о том, что ТР — неоднородный и фактически состоит из нескольких низкосимметричных фаз с близкими параметрами ячейки. Эффект вполне ожидаемый, так как разница ионных радиусов А-катионов, отнесенная к меньшей величине, намного превышает допустимую величину 15% [26]. Например, $\Delta R(K-Na)$ — 36%, а $\Delta R(K-Li)$ — 70% (см. табл. 2).

Учитывая сложный формульный состав исследуемых ТР, можно ожидать, что в них, кроме основной — $R(M)$ -фазы с малым углом β , характерной для ТР $Na_{0.54}K_{0.46}NbO_3$, может присутствовать $R(M)$ -фаза с большим углом β , соответствующая ТР $Na_{1-x}Li_xNbO_3$ при малом содержании Li.

Рассмотрим эффекты модифицирования ТР $0.98(Na_{0.54}K_{0.46})(Nb_{0.9}Ta_{0.1})O_3-0.02LiSbO_3$ оксидом марганца MnO_2 . Рентгенофазовый анализ образцов показал, что все ТР кристаллизуются в структуре перовскита без примесных фаз. На рис. 2 приведены дифракционные пики $(200)_C$ ТР, сверхстехиометрически и стехиометрически модифицированных MnO_2 . Видно, что при введении в исходный ТР 1 mass.% MnO_2 увеличивается интенсивность пика 020, соответствующего моноклинному искажению перовскитной ячейки, что указывает на появление второй фазы, когерентно связанной с исходной матрицей по плоскости (020). Анализ рентгенограммы показал, что симметрия второй фазы — тетрагональная (Т). С ростом концентрации

Таблица 2. Ионные радиусы R и электроотрицательности EN катионов, входящих в состав исходного ТР и модификаторов.

| Катионы | | R, Å при к. ч. 6 [27] | EN [28] |
|--------------|-----------|-----------------------|---------|
| А | Na^{1+} | 0.98 | 0.9 |
| | K^{1+} | 1.33 | 0.8 |
| | Li^{1+} | 0.78 | 1.0 |
| В | Nb^{5+} | 0.66 | 1.6 |
| | Sb^{5+} | 0.62 | 1.9 |
| | Ta^{5+} | 0.66 | 1.5 |
| Модификаторы | Bi^{3+} | 1.20 | 1.9 |
| | Cu^{2+} | 0.80 | 1.9 |
| | Fe^{3+} | 0.67 | 1.8 |
| | Mn^{4+} | 0.52 | 1.5 |
| | Ni^{2+} | 0.74 | 1.9 |

MnO_2 содержание Т-фазы увеличивается. Симбатное изменение концентрации MnO_2 и Т-фазы свидетельствует о том, что Mn^{4+} встраивается в структуру ТР.

При стехиометрическом модифицировании MnO_2 не наблюдается четкой корреляции между концентрацией модификатора и фазовым составом ТР (рис. 2, b). В образцах с $x = 0.0125, 0.0375$ происходит увеличение интенсивности пика 020 по сравнению с исходным ТР, вследствие появления Т-фазы. Но при $x = 0.025$ пик 020 расщепляется на два пика, и его интенсивность снова уменьшается (второй пик показан стрелкой на рис. 2, b); на пике 200 также видно небольшое расщепление.

Отсюда можно заключить, что выделяется еще одна низкосимметричная фаза. При $x = 0.0375$ следы этой фазы еще видны. Из-за неопределенности ди-

фракционной картины фазовый состав ТР в интервале $0.0125 < x \leq 0.0375$ отражен нами как смесь R(M)-, T- и псевдокубической (PSC) фаз.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что Mn^{4+} входит в кристаллическую решетку ТР при обеих схемах модифицирования, но размещение его в структуре различно.

На рис. 3 представлены зависимости от x параметров $a = c$, b , угла β и объема V моноклинной ячейки основной R(M)-фазы модифицированных ТР. На рис. 3, *a* видно, что при сверхстехиометрическом модифицировании наибольшее изменение всех параметров наблюдается в интервале $0 < x \leq 1 \text{ mass.}\%$. При дальнейшем росте x параметры a и V монотонно уменьшаются, но V не достигает первоначальной величины. Несмотря на то, что параметры ячейки изменяются в пределах ошибки измерения (за исключением b), постепенно изменяющийся с ростом x фазовый состав ТР позволяет считать поведение структурных параметров достоверным.

Поскольку ионный радиус Mn^{4+} имеет наименьшую величину из всех В-катионов (см. табл. 2), первоначальное увеличение V может быть обусловлено только образованием ТР внедрения, а последующее его уменьшение — с образованием ТР замещения $Mn^{4+} \rightarrow (Nb^{5+}, Ta^{5+})$. С другой стороны, изменения объема настолько малы, что, скорее всего, эти два процесса идут одновременно, в результате чего появляются локальные области ТР внедрения и ТР замещения $Mn^{4+} \rightarrow \text{В-катион}$, причем с ростом x количество первых уменьшается, а вторых — увеличивается. Фактически мы имеем картину морфотропного фазового

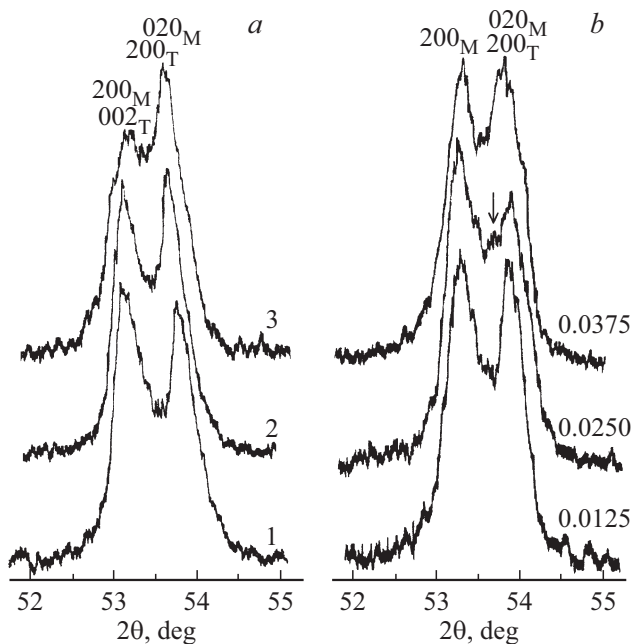


Рис. 2. Дифракционные пики (200)_C исходного ТР, *a*) сверхстехиометрически (числа справа — mass.%) и *b*) стехиометрически (числа справа — x) модифицированного MnO_2 .

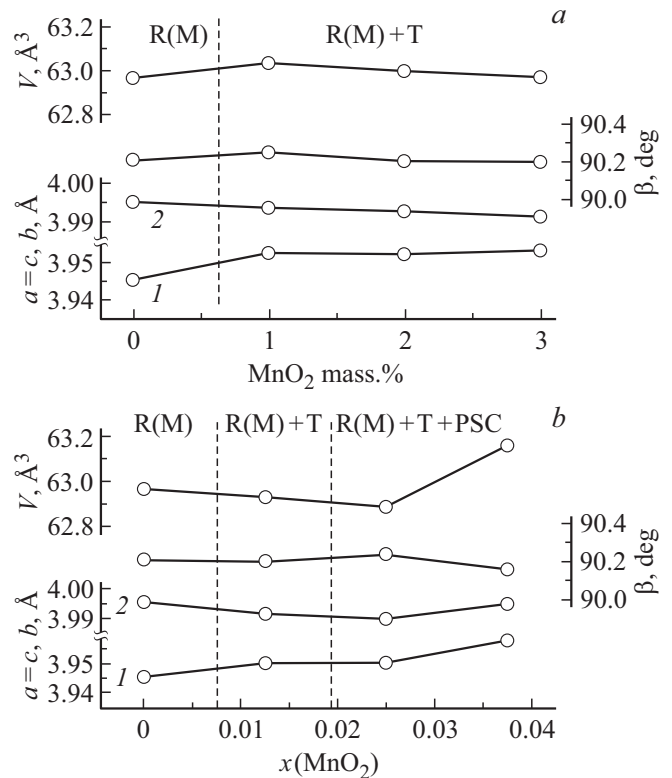


Рис. 3. Зависимости параметров перовскитной моноклинной ячейки исходного ТР, *a*) сверхстехиометрически и *b*) стехиометрически, модифицированного MnO_2 , от содержания модификатора: кривая 1 — b , 2 — $a = c$.

перехода R(M) → T, и можно ожидать здесь появления аномальных электрических свойств.

На рис. 3, *b* показаны зависимости от x параметров перовскитной ячейки основной моноклинной фазы при стехиометрическом модифицировании исходной композиции оксидом марганца. Видно, что в интервале $0.0 < x \leq 0.025$ V ячейки уменьшается в соответствии с формулой модифицирования, которая предполагает образование ТР замещения. Резкое увеличение V при $x = 0.0375$, возможно, связано с образованием анионных вакансий при замещении иона с большим зарядом ионом с меньшим зарядом, что приводит к разбуханию кристаллической решетки. Возможно также образование ТР внедрения или замещение катионов в В-позициях ионами марганца более низкой валентности ($R_{Mn^{3+}}^6 = 0.70 \text{ \AA}$, $R_{Mn^{2+}}^6 = 0.91 \text{ \AA}$).

На рис. 4 приведены зависимости плотностей керамик ТР с различной схемой модифицирования оксидом марганца. Видно, что в обоих случаях модифицирование значительно увеличивает плотность исходного ТР. Однако при сверхстехиометрическом модифицировании относительная плотность керамики увеличилась на 8%, а при стехиометрическом модифицировании — на 5%. С увеличением концентрации модификатора высокие плотности сохраняются при сверхстехиометрическом и

падают при стехиометрическом модифицировании. То есть в первом случае ТР более устойчивы к небольшим колебаниям концентрации модификатора, что существенно при использовании щелочных элементов. Во втором случае требуется очень точное соблюдение стехиометрии для достижения максимальной плотности керамики.

Рассмотрим комплексное модифицирование ТР $0.98(\text{Na}_{0.54}\text{K}_{0.46})(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3 - 0.02\text{LiSbO}_3 - 2 \text{ mass.}\% \text{ NiO} + \text{MnO}_2$.

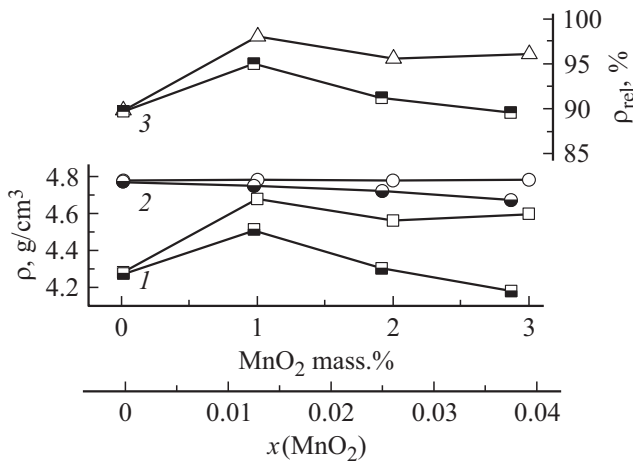


Рис. 4. Зависимости экспериментальной (кривые 1), рентгеновской (2) и относительной (3) плотностей керамик исходного ТР от концентрации (x) MnO_2 . Пустыми и заполненными значками обозначены, соответственно, плотности сверхстехиометрически и стехиометрически модифицированных образцов.

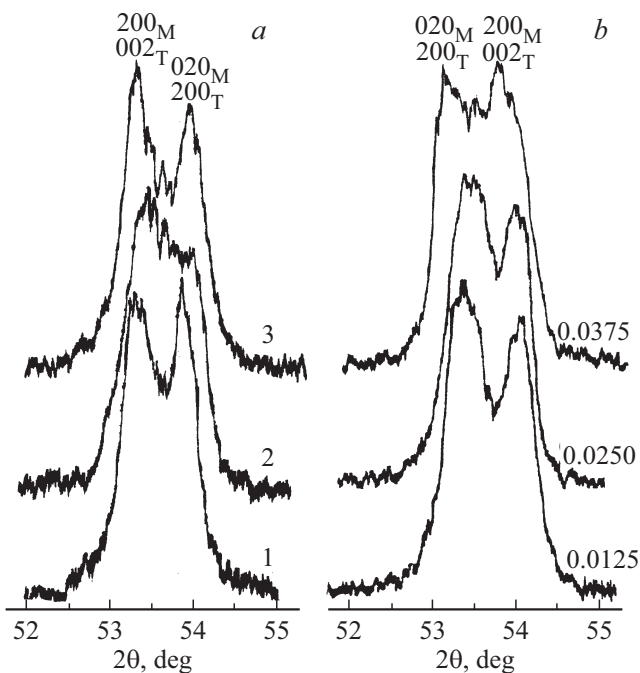


Рис. 5. Дифракционные пики $(200)_C$ исходного ТР с оксидом NiO, а) сверхстехиометрически (числа справа — mass.%) и б) стехиометрически (числа справа — x) модифицированного MnO_2 .

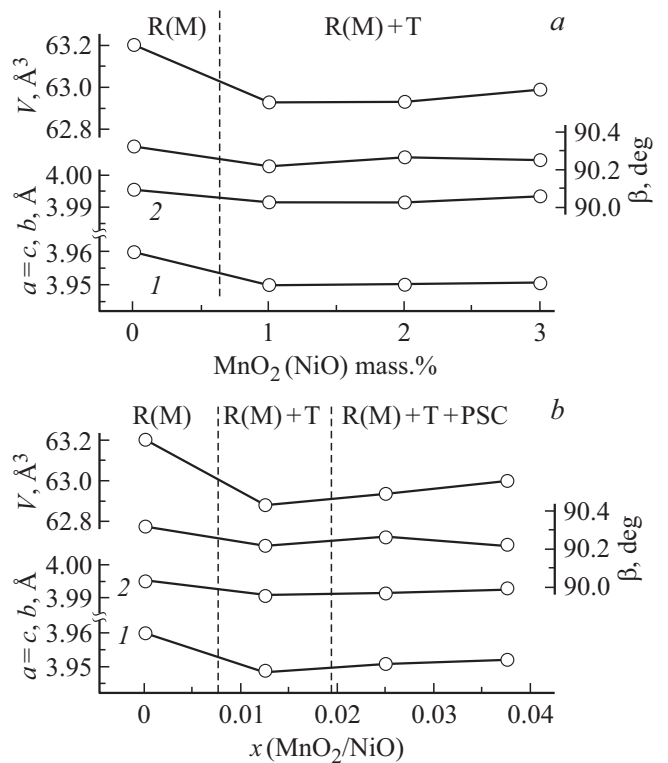


Рис. 6. Зависимости параметров перовскитной моноклинной ячейки исходного ТР с 2 mass.% NiO, а) сверхстехиометрически и б) стехиометрически модифицированного MnO_2 от x : кривые 1 — V , 2 — $a = c$.

Добавление в исходный ТР 2 mass.% NiO делает его еще более неоднородным, чем при модифицировании MnO_2 . Об этом свидетельствуют дифракционные пики $(200)_C$, показанные на рис. 5. В сверхстехиометрически модифицированных ТР (рис. 5, а) при всех концентрациях MnO_2 наблюдается смесь двух фаз: R(M) и T, причем наибольшее количество T-фазы присутствует в ТР с 1 mass.% MnO_2 ; при 2 mass.% ТР очень неоднородный. В стехиометрически модифицированных ТР (рис. 5, б) по мере увеличения концентрации MnO_2 прослеживается постепенное усложнение фазового состава от R(M)-фазы в исходном ТР к смеси двух фаз R(M)+T при $x = 0.0125$, и далее к ним добавляется еще одна фаза — PSC, симметрию которой определить однозначно невозможно из-за сильного размытия и наложения рентгеновских пиков. Содержание T- и PSC-фаз с ростом концентрации MnO_2 увеличивается.

На рис. 6 приведены зависимости параметров перовскитной моноклинной ячейки основной R(M)-фазы от концентрации MnO_2 . Характер изменения структурных характеристик при обеих схемах модифицирования одинаков, но в сверхстехиометрически модифицированных ТР (рис. 6, а), при 1 mass.% MnO_2 V ячейки уменьшается на величину $\Delta V = -0.28 \text{ \AA}^3$, а в стехиометрически модифицированных ТР (рис. 6, б) при $x = 0.0125$ объем ячейки

ки V уменьшается на $\Delta V = -0.32 \text{ \AA}^3$; при дальнейшем увеличении концентрации MnO_2 V монотонно растет.

Это означает, что в обоих случаях при минимальном количестве MnO_2 имеет место замещение $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{B}$ -катион. Увеличение V может быть следствием либо растворения ионов Mn^{4+} в кристаллической решетке с образованием ТР внедрения, либо образования ТР замещения с ионами Mn^{3+} или Mn^{2+} в В-позициях. Возможно, имеют место оба эти процесса. С учетом вероятных замещений ионов Ni^{2+} ионами Mn^{4+} конечный результат предвидеть довольно сложно.

На рис. 7 приведены зависимости плотностей керамик от концентрации оксида марганца. Видно, что при комплексном модифицировании плотность сверхстехиометрически модифицированной керамики выше плотности стехиометрически модифицированной, максимальных значений плотность достигает при наименьшем количестве MnO_2 . В сверхстехиометрически модифицированном ТР относительная плотность выше на 3.5%, чем плотность стехиометрически модифицированной керамики, и на 5.6% выше плотности исходного ТР.

Такая же картина наблюдается и при модифицировании MnO_2 , но в том случае плотности не так чувствительны к вариациям состава ТР. Это, а также менее сложный фазовый состав и большая однородность ТР при модифицировании делают эту схему более предпочтительной.

Рассмотрим сверхстехиометрическое модифицирование CuO .

Сверхстехиометрическое модифицирование исходного ТР оксидом меди так же, как и MnO_2 , приводит к появлению Т-фазы, содержание которой максимально при 2 mass.% CuO и минимально при 3 mass.% (рис. 8).

На рис. 9 представлены зависимости параметров моноклинной ячейки основной R(M)-фазы и плотностей

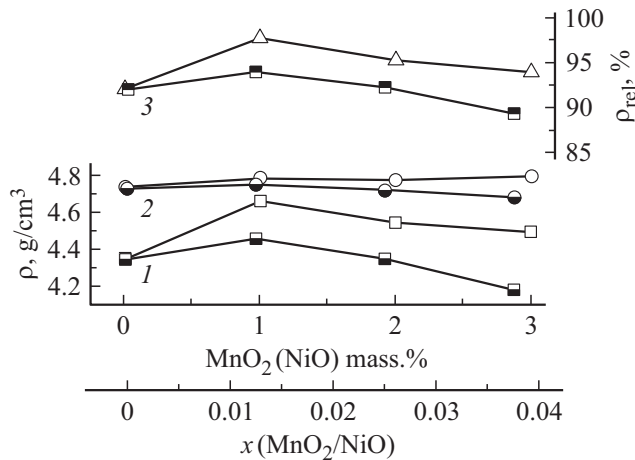


Рис. 7. Зависимости экспериментальной (кривые 1), рентгеновской (2) и относительной (3) плотностей керамик исходного ТР с 2 mass.% NiO от концентрации вводимого MnO_2 при сверхстехиометрическом (пустые значки) и стехиометрическом (заполненные значки) модифицировании.

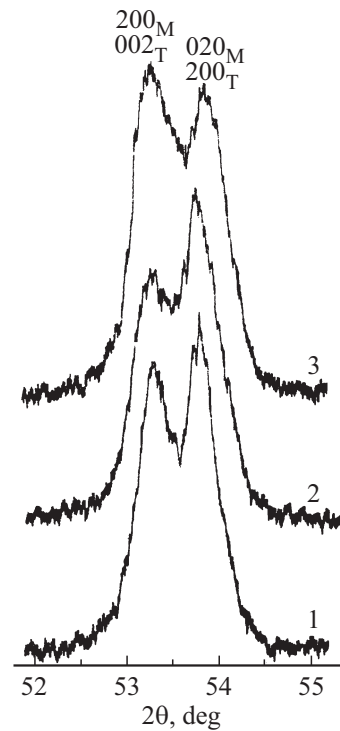


Рис. 8. Дифракционные пики (200)С исходного ТР, сверхстехиометрически модифицированного CuO (числа справа — mass.%).

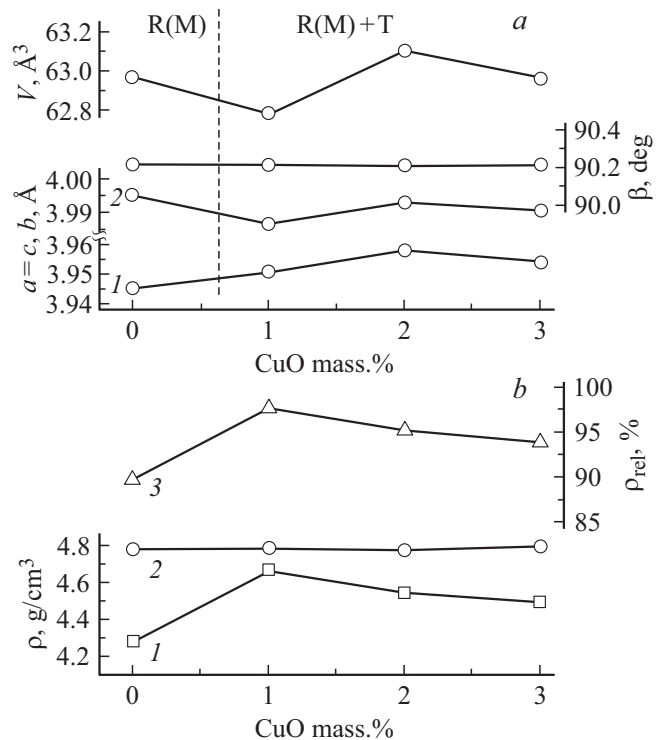


Рис. 9. Зависимости от концентрации CuO а) параметров $a = c$ (кривая 2), b (1), β , V перовскитной моноклинной ячейки и б) экспериментальной (кривая 1), рентгеновской (2) и относительной (3) плотностей керамик исходного ТР, сверхстехиометрически модифицированного CuO .

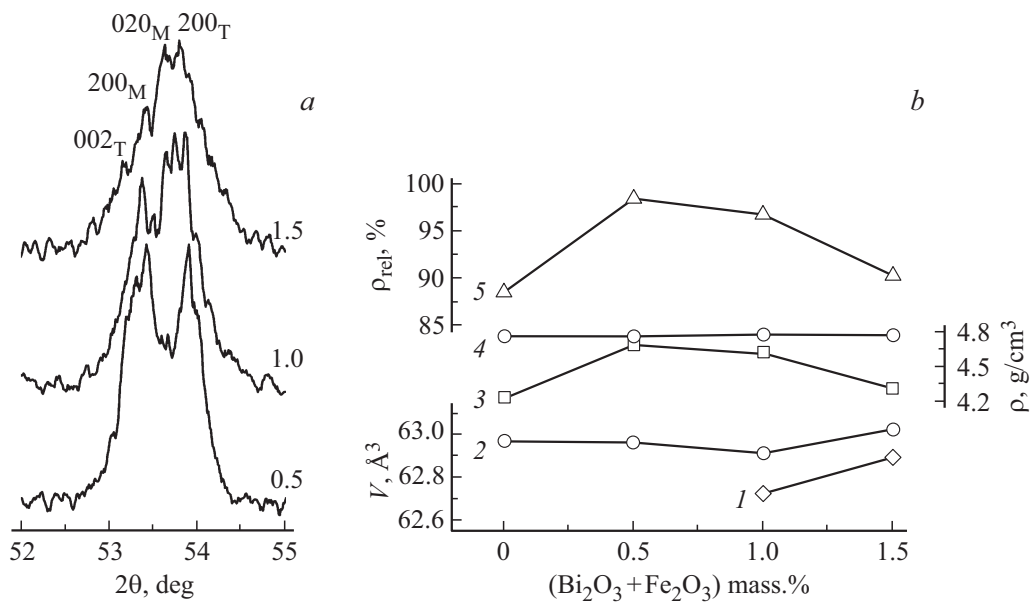


Рис. 10. *a*) Дифракционные пики (200)_С (числа справа — mass.%), *b*) зависимости объема ячейки и плотностей керамики исходного ТР, сверхстехиометрически модифицированного оксидами Bi₂O₃+Fe₂O₃, от содержания модификатора: кривая 1 — V_М, 2 — V_Т, 3 — ρ_{exp}, 4 — ρ_{X-ray}, 5 — ρ_{rel}.

керамик ТР от концентрации CuO. На рис. 9, *a* видно, что изменение линейных параметров и объема перовскитной ячейки с ростом концентрации CuO немонотонно. Это свидетельствует о сложном и неоднозначном механизме распределения ионов Cu²⁺ в структуре. Уменьшение *V* при 1 mass.% может произойти в результате замещения Cu²⁺ → Na(K), причем в микроскопических количествах из-за большой разницы EN (см. табл. 2); увеличение *V* при 2 mass.% может быть связано с образованием ТР замещения Cu²⁺ → В-катион, радиусы которых значительно меньше радиуса Cu²⁺ (см. табл. 2). Уменьшение *V* при 3 mass.% CuO может быть следствием распада пересыщенного ТР, в результате которого уменьшается количество Т-фазы (рис. 8). На рис. 9, *b* видно, что модифицирование исходного ТР 1 mass.% CuO увеличило относительную плотность керамики на 7.9% по сравнению с плотностью немодифицированной. Дальнейший рост концентрации модификатора привел к снижению плотности.

Рассмотрим сверхстехиометрическое модифицирование оксидами Bi₂O₃+Fe₂O₃.

Как и в рассмотренных выше образцах, сверхстехиометрическое введение 0.5 mass.% Bi₂O₃+Fe₂O₃ в исходный ТР приводит к появлению второй фазы — тетрагональной, содержание которой увеличивается с ростом концентрации Bi₂O₃+Fe₂O₃ (рис. 10, *a*). На рис. 10, *b* приведены зависимости объема *V* перовскитной ячейки и плотностей керамики от концентрации Bi₂O₃+Fe₂O₃. Видно, что в интервале 0.0–1.0 mass.% Bi₂O₃+Fe₂O₃ объем ячейки уменьшился на величину Δ*V* = –0.06 Å³, а при 1.5 mass.% — увеличился на Δ*V* = 0.11 Å³ и превышает его в исходном ТР. Отсутствие посторонних

линий на рентгенограмме, изменение фазового состава и объема ячейки исходного ТР говорят о том, что при сверхстехиометрическом модифицировании ионы модификатора встраиваются в его кристаллическую решетку. Учитывая, что ионные радиусы Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ и Fe³⁺ практически одинаковы (см. табл. 2), можно предположить, что уменьшение объема ячейки связано с образованием ТР замещения Bi³⁺ → K¹⁺.

Однако разница электроотрицательностей Bi и K (табл. 2) почти в три раза превосходит допустимую величину 0.4 [26], поэтому замещение Bi³⁺ → K¹⁺ может происходить только в микроскопических масштабах, чем, возможно, и объясняется малое уменьшение объема ячейки. Увеличение объема может быть вызвано несколькими причинами: замещением Bi³⁺ → Na¹⁺, внедрением в кристаллическую решетку ионов Fe³⁺ и/или O^{2–}, образующихся при замещении катиона с меньшим зарядом (K¹⁺) катионом с большим зарядом (Bi³⁺). Плотность керамики, как и в предыдущих случаях, максимальна в составе с наименьшим количеством модификатора, и его относительная плотность превышает плотность исходного ТР на 10%.

Таким образом, выявились общие закономерности при модифицировании ТР состава 0.98(Na_{0.54}K_{0.46})(Nb_{0.9}Ta_{0.1})O₃–0.02LiSbO₃:

– модифицирование как стехиометрическое, так и сверхстехиометрическое приводит к появлению внутри ромбической R(M)-фазы второй — тетрагональной фазы, то есть переводит ТР в область морфотропного фазового перехода;

– при обеих схемах модифицирования плотность модифицированной керамики увеличивается по сравнению

Таблица 3. Электрофизические характеристики лучших из исследованных твердых растворов

| Модификаторы | Параметры | | | | | |
|--|-----------------------|------------------------------------|-------------------------|-------|-------|----------------------|
| | $T_C, ^\circ\text{C}$ | $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ | $ d_{31} , \text{pC/N}$ | K_p | Q_M | $V_1^E, \text{km/s}$ |
| MnO ₂ | 340 | 400 | 35 | 0.25 | 500 | 4.8 |
| Bi ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ | 420 | 500 | 55 | 0.45 | 170 | 4.6 |

с плотностью исходного ТР, причем максимальную плотность имеют ТР с минимальным количеством модификатора;

– увеличение относительной плотности на 8–10% по сравнению с исходным ТР, имело место при сверхстехиометрическом модифицировании;

– в сверхстехиометрически модифицированных ТР выявлена устойчивость структуры к малым колебаниям состава.

По совокупности структурных характеристик, плотности керамики и ее устойчивости к небольшим колебаниям состава можно сделать вывод о том, что наиболее перспективными модификаторами являются MnO₂ и Bi₂O₃+Fe₂O₃ при сверхстехиометрическом модифицировании.

Именно этим ТР (с одним mass.% модификаторов) свойственны лучшие пьезосвойства при низких значениях $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (табл. 3), что позволяет рекомендовать их для применений в СВЧ-технике.

4. Заключение

Исследованы ТР на основе многоэлементной системы состава $0.98(\text{Na}_{0.54}\text{K}_{0.46})(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3 - 0.02\text{LiSbO}_3$, модифицированные простыми (MnO₂, CuO) и комбинированными (MnO₂+NiO, Bi₂O₃+Fe₂O₃) оксидами, вводимыми сверхстехиометрически в количествах 1–3 mass.% и стехиометрически в количествах $x = 0.0125 - 0.0375$. Образцы получены двухстадийным твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии.

Рентгенографически установлено, что исходный ТР имеет ромбическую симметрию с моноклинной перовскитной ячейкой R(M). Модифицирование ТР указанными модификаторами, как стехиометрическое, так и сверхстехиометрическое, приводит к появлению внутри R(M)-фазы второй — тетрагональной фазы, то есть переводит ТР в область морфотропного фазового перехода. Показано, что при обеих схемах модифицирования плотность модифицированной керамики увеличивается по сравнению с плотностью исходного ТР, причем максимальную плотность имеют ТР с минимальным количеством модификатора. В сверхстехиометрически модифицированных ТР выявлена устойчивость структуры к малым колебаниям состава. Сделан вывод о том, что наиболее перспективными модификаторами изученных ТР

являются MnO₂ и Bi₂O₃+Fe₂O₃ при сверхстехиометрическом модифицировании. Выбраны составы с оптимальными пьезоэлектрическими параметрами перспективные для применений в СВЧ-технике. Полученные результаты целесообразно принимать во внимание при разработке подобных материалов и устройств на их основе.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности. Проект № FENW-2023-0010/Г30110/23-11-ИФ), тема: „Мультикомпонентные интеллектуальные структуры: фазопереходные кроссинг-эффекты и стратегии ускоренного дизайна экосистем для технологий цифрового проектирования устройств контроля параметров физических сред“. Использовано оборудование Центра коллективного пользования НИИ физики Южного федерального университета „Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe. Piezoelectric Ceramics. Academic Press, N. Y. (1971). 317 p.
- [2] 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. Рыбнец. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна пьезоэлектрических материалов. МП „Книга“, Ростов-на-Дону. (2001–2002). Т. 1, 2. 800 с.
- [3] J. Yoo, K. Lee, K. Chung, S. Lee, K. Kim, J. Hong, S. Ryu, C. Lhee. Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 9S, 7444 (2006).
- [4] B.-Q. Ming, J.-F. Wang, P. Qi, G.-Z. Zang. J. Appl. Phys. **101**, 5, 054103 (2007).
- [5] Z. Yang, Y. Chang, L. Wei. Appl. Phys. Lett. **90**, 4, 042911 (2007).
- [6] F. Rubio-Marcos, P. Ochoa, J.F. Fernandez. J. Eur. Cer. Soc. **27**, 13–15, 4125 (2007).
- [7] Y. Guo, K.-I. Kakimoto, H. Ohsato. Mater. Lett. **59**, 2–3, 241 (2005).
- [8] S. Zhang, R. Xia, T.R. Shrout, G. Zang, J. Wang. J. Appl. Phys. **100**, 10, 104108 (2006).

- [9] J.G. Wu, Y.Y. Wang, D.Q. Xiao, J.U. Zhu, P. Yu, L. Wu, W.J. Wu. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 11R, 7375 (2007).
- [10] T.R. Shrout, S.J. Zhang. *J. Electroceram.* **19**, 1, 111 (2007).
- [11] W. Yang, D. Jin, T. Wang, J. Cheng. *Physica B* **405**, 7, 1918 (2010).
- [12] H. Du, F. Tang, F. Luo, D. Zhu, S. Qu, Z. Pei, W. Zhou. *Mater. Res. Bull.* **42**, 9, 1594 (2007).
- [13] T. Lee, K.W. Kwok, H.L. Li, H.L.W. Chan. *Sens. Actuators A* **150**, 2, 267 (2009).
- [14] J. Fu., R. Zuo, X. Fang, K. Liu. *Mater. Res. Bull.* **44**, 5, 1188 (2009).
- [15] H.L.W. Chan, S.H. Choy, C.P. Chong, H.L. Li, P.C.K. Liu. *Ceram. Int.* **34**, 4, 773 (2008).
- [16] R. Gaur, K.C. Singh, R. Laishram. *Ceram. Int.* **41**, 1 Part B, 1413 (2015).
- [17] G. Ray, N. Sinha, S. Bhandari, B. Kumar. *Scripta Materialia* **99**, 77 (2015).
- [18] X. Huo, R. Zhang, L. Zheng, S. Zhang, R. Wang, J. Wang, S. Sang, B. Yang, W. Cao. *J. Am. Ceram. Soc.* **98**, 6, 1829 (2015).
- [19] И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко. В сб. материалов X Международного междисциплинарного симпозиума „Порядок, беспорядок и свойства оксидов“ („ОДРО-2007“). Ростов-на-Дону. (2007). С. 140).
- [20] И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко, К.П. Андриюшин. *Неорганические материалы* **45**, 6, 762 (2009). [И.А. Verbenko, O.N. Razumovskaya, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko, K.P. Andryushin. *Inorg. Mater.* **45**, 6, 702 (2009).]
- [21] И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко, К.П. Андриюшин, В.В. Килесса. *Неорганические материалы* **45**, 7, 877 (2009). [И.А. Verbenko, O.N. Razumovskaya, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko, K.P. Andryushin, V.V. Kilessa. *Inorg. Mater.* **45**, 7, 814 (2009)].
- [22] А.Г. Абубакаров, Л.А. Шилкина, И.Н. Андрияшина, К.П. Андриюшин, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, А.В. Нагаенко, С.А. Зейлингер, Х.А. Садыков. *Конструкции из композиционных материалов 3 (147)*, 53 (2017).
- [23] А.Г. Абубакаров, Х.А. Садыков, Л.А. Шилкина, И.А. Вербенко, А.Г. Сильчева, Л.А. Резниченко. *Вестник Луганского национального университета им. Вл. Даля.* **2**, 40, 15 (2017).
- [24] Л.И. Миркин. *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов.* Физматгиз, М. (1961). 863 с.
- [25] IEEE Standard on Piezoelectricity ANSI/IEEE Std 176–1987, N.Y. (1988).
- [26] В.С. Урусов. *Теория изоморфной смесимости.* Наука, М. (1977). 251 с.
- [27] Г.Б. Боккий. *Введение в кристаллохимию.* Изд-во МГУ, М. (1954). С. 120.
- [28] L. Pauling. *General Chemistry.* W.H. Freeman, San-Francisco (1970). 851 p.

Редактор Е.В. Толстякова