

УДК 537.226.82,537.9

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА (1 – 2x)BiScO₃·(2 – y)xPbTiO₃:yxPbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃

© 2023 г. М. А. Сысоев¹, А. А. Буш¹ *, К. Е. Каменцев¹,
В. П. Сиротинкин², А. А. Ногай³, А. С. Ногай³

¹МИРЭА – Российский технологический университет, пр. Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

³Казахский агротехнический исследовательский университет
им. С. Сейфуллина, пр. Женис, 62, Астана, 010011 Казахстан

*e-mail: aabush@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.07.2023 г.

После доработки 20.11.2023 г.

Принята к публикации 22.11.2023 г.

На синтезированных керамических образцах разрезов (1 – 2x)BiScO₃·(2 – y)xPbTiO₃:yxPbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ с y = 1.2, 1.0, 0.9 и 0.5 тройной системы BiScO₃–PbTiO₃–PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (BS–PT–PMN) проведены рентгенодифракционные, диэлектрические и пьезоэлектрические исследования, а также изучены токи термостимулированной деполяризации. Установлено, что образцы при (1 – 2x) ≤ 0.5 представляют собой твердые растворы со структурой перовскита, их симметрия с ростом содержания BS повышается от тетрагональной до кубической, в промежуточной области составов (морфотропной области – МО) образцы состоят из смеси твердых растворов разной симметрии. Определены границы МО, получены данные об изменении диэлектрических и пьезоэлектрических свойств твердых растворов с изменением их состава.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, сегнетоэлектрики–релаксоры, твердые растворы, пьезокерамика, диэлектрические свойства, токи термостимулированной деполяризации

DOI: 10.31857/S0002337X23120084, EDN: VCOWWI

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы со структурой перовскита, образующиеся между сегнетоэлектрической (СЭ) фазой PbTiO₃ (PT) и сегнетоэлектрическими-релаксорными (СЭ-Р) фазами типа PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (PMN), PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (PZN), во многих случаях обладают весьма высокими пьезоэлектрическими характеристиками, что делает их перспективными материалами для создания различных пьезопреобразователей [1, 2]. Как правило, нужные электрофизические свойства таких твердых растворов проявляются для составов, лежащих вблизи морфотропной области (МО), где происходит изменение симметрии кристаллической решетки твердых растворов при изменении их состава. Так, для составов систем PT–PMN, PT–PZT, лежащих вблизи МО, величина пьезомодуля d₃₃ достигает рекордно высоких значений (до 2500 пКл/Н) [1–3].

К подобным перспективным твердым растворам из МО относятся сравнительно новые тройные твердые растворы (1 – 2x)BiScO₃·(2 – y)xPbTiO₃:yxPbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ ((1–2x)BS·(2–y)PT·yxPMN) [4–9]. Установлено, что для разреза этой системы с y = 1.0 МО лежит около x = 0.42, вблизи этого состава образцы характеризуются высоким пьезомодулем d₃₃ ≈ 500 пКл/Н и уникально низкой добротностью Q ≈ 15 [5, 6]. Снижение механической добротности толщинных колебаний пьезоэлектрических материалов, используемых в УЗ-дефектоскопии, толщинометрии, медицинской УЗ-диагностической аппаратуре, гидроакустике и т. п., повышает чувствительность аппаратуры и ее разрешающую способность. Систематических исследований других разрезов этой тройной системы не проводилось, положение МО в них не определено.

Целью данной работы является уточнение положения МО в тройной системе BS–PT–PMN,

определение зависимости структурных и электрофизических характеристик образующихся в ней твердых растворов от состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение керамики. Образцы $(1 - 2x)BS \cdot (2 - y)xPT \cdot yxPMN$ с $y = 1.2, 1.0, 0.9, 0.5$ были получены по обычной керамической технологии, составы образцов показаны на концентрационном треугольнике (рис. 1). В качестве исходных реактивов при синтезе использовали оксиды Bi_2O_3 , Sc_2O_3 , Pb_3O_4 , TiO_2 , MgO , Nb_2O_5 с содержанием основного вещества не менее 99.8%. Оксиды, взятые в пропорциях, соответствующих стехиометрическим составам, смешивали и перетирали в агатовой ступке в среде этилового спирта до однородного состояния. Полученные смеси обжигали в негерметично закрытых алундовых тиглях при $t = 860^\circ C$ в течение $\tau = 4$ ч. Продукты обжига перетирали с добавлением 5 мас. % водного раствора поливинилового спирта. Из полученной формовочной массы методом одноосного прессования под давлением 15 МПа были получены цилиндрические диски диаметром 10 и толщиной 1–2 мм. Полученные заготовки спекали при $t = 1180–1200^\circ C$ в течение 2 ч в засыпке из того же материала для предотвращения изменения состава вследствие летучести оксидов PbO и Bi_2O_3 при высоких температурах. Для электрофизических исследований на базисные поверхности спеченных дисков наносили электроды путем вжигания серебрянодержательной пасты. Поляризацию образцов проводили приложением к ним постоянного электрического поля напряженностью $E = 2.5$ кВ/см. При этом образцы за 30 мин нагревали до 550 К, выдерживали при этой температуре в течение 10 мин, после чего в течение 1 ч охлаждали под полем до комнатной температуры. Выбор величины поляризующего поля определялся, с одной стороны, стремлением приложить к образцам максимально высокое напряжение, а с другой – учетом пробойного напряжения изучаемых образцов.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре ДРОН-4-07 (“Буревестник”, Россия) с использованием CuK_α -излучения и Ge в качестве внутреннего эталона.

Рентгеноструктурные исследования методом Ритвельда проводили с использованием дифрактометра Ultima IV фирмы Rigaku (Япония): рентгенооптическая схема по Брэггу–Брентано, диапазон углов по шкале 2θ от 19° до 125° , непрерывный режим съемки, скорость сканирования 2 град/мин, шаг 0.01° , CuK_α -излучение, никелевый фильтр,

высокоскоростной детектор D/teX, напряжение на рентгеновской трубке 40 кВ, ток 30 мА.

Измерения действительной части (ϵ_1) комплексной диэлектрической проницаемости ($\epsilon^* = (\epsilon_1 - i\epsilon_2)$) и тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ синтезированных образцов были проведены с использованием измерителя иммитанса E7-30 (МНИПИ, Белоруссия) в области температур $T = 295–700$ К и диапазоне частот $f = 25$ Гц–1 МГц. Измерения выполняли в режиме нагрева со скоростью 2.5 К/мин на исходных (неполяризованных) и на поляризованных образцах. На отдельных образцах были выполнены также диэлектрические измерения после их термической деполяризации. Мнимую часть комплексной диэлектрической проницаемости ϵ_2 определяли по формуле $\epsilon_2 = \epsilon_1 tg\delta$.

Определение пьезомодуля d_{33} поляризованных образцов проводили квазистатическим методом с использованием прибора Piezoelectric d_{33} meter, model YE2730 (APC International, Ltd., USA).

Изучение токов термостимулированной деполяризации ($j(T)$) поляризованных образцов выполнены в режиме короткого замыкания универсальным вольтметром В7-30 при нагреве образцов со скоростью 0.2–0.4 К/с в диапазоне 300–700 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгендифракционных исследований. РФА показывает, что образцы с невысоким содержанием BS ($(1 - 2x) \lesssim 0.5$) практически однофазны и состоят из твердых растворов со структурой перовскита (рис. 2). Неоднофазность образцов с высоким содержанием BS и наличие в них фаз с неперовскитной структурой вызвано, очевидно, тем, что образование перовскитной фазы BS происходит только при синтезе под высоким давлением ($p \sim 6$ ГПа [13]). В некоторых образцах с $(1 - 2x) \lesssim 0.5$ РФА показал присутствие также малого количества (<5 мас. %) примесной фазы со структурой пирохлора (P).

Анализ дифрактограмм показывает, что твердые растворы с высоким содержанием РТ и низким содержанием BS, PMN ($y < 1.3$, $(1 - 2x) \lesssim 0.36 + 0.14y/1.3$) (рис. 1) имеют тетрагональную (T) симметрию. На дифрактограммах этих твердых растворов наблюдается характерное для тетрагонального искажения кубической кристаллической структуры расщепление дифракционных пиков. Рост содержания BS в твердых растворах вызывает уменьшение тетрагонального искажения решетки, которое при достижении некоторой концентрации BS исчезает и кристаллическая решетка твердых растворов становится кубической (C). По резуль-

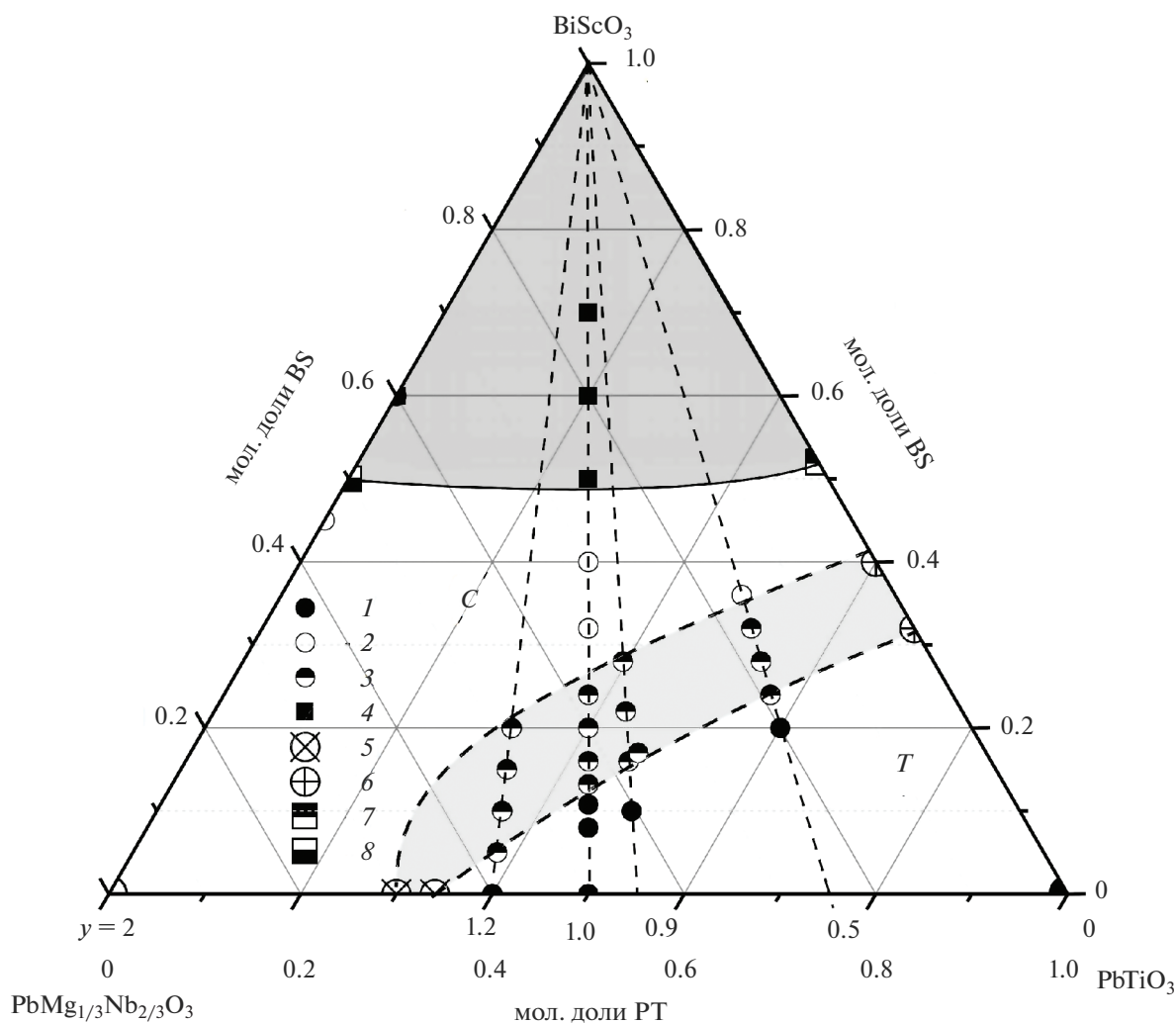


Рис. 1. Концентрационный треугольник системы BS–PT–PMN $((1 - 2x)BS \cdot (2 - y)xPT \cdot yxPMN)$: 1–4 – составы образцов, лежащие в области образования твердых растворов с *T* (1) и *C* (2) решетками, в МО *З* (выделена светло-серым цветом) и в области неоднородности 4 (выделена темно-серым цветом); 5, 6 – границы МО в системах PT–PMN [10] BS–PT [11–13], 7, 8 – границы многофазной области в системах BS–PT и BS–PMN по данным [13] и нашим данным соответственно.

татам индирования дифрактограмм были определены параметры элементарной ячейки твердых растворов, их концентрационные зависимости показаны на рис. 3.

Происходящее изменение симметрии твердых растворов при изменении их состава указывает на то, что в изучаемой системе происходит морфотропный фазовый переход (МФП). Анализ профиля рефлексов с применением метода Ритвельда показывает, что в промежуточной области составов между *T*- и *C*-областями образцы состоят из смеси твердых растворов со структурой перовскита разной симметрии: тетрагональных плюс кубических и кубических плюс моноклинных при низком и высоком содержании BS соответственно.

МФП в данной системе осуществляется в конечной области составов, которая является МО. Показанные на рис. 1 границы МО были определены по результатам РФА (включая анализ по методу Ритвельда), анализа концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки твердых растворов и их диэлектрических измерений (см. ниже). В частности, учитывалось то, что при наличии в образцах твердых растворов с *T*-симметрией кристаллической решетки на зависимостях $\epsilon(T)$ имелись пики СЭ-типа, а для однофазных твердых растворов с *C*-решеткой – пики релаксационного типа. Найдено, что МО на изученных разрезах с $y = 1.2, 1.0, 0.9$ и 0.5 лежит в интервалах $x = 0.39–0.48, 0.37–0.44, 0.36–0.4$ и $0.32–0.39$ соответственно.

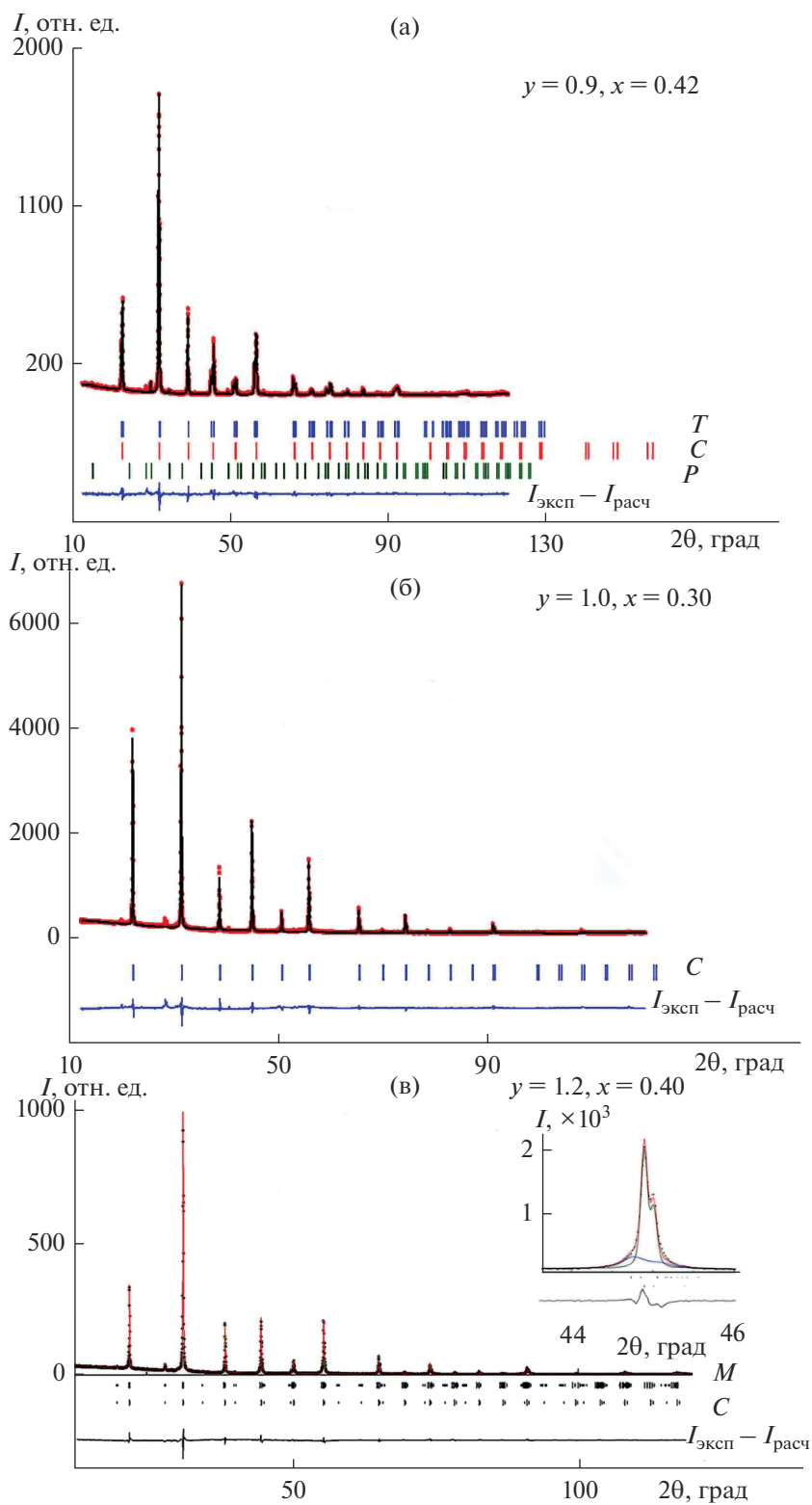


Рис. 2. Рентгendifракционные спектры образцов $(1 - 2x)BS \cdot (1 - 2y)xPT \cdot xPMN$ с графическим представлением результатов уточнения методом Ритвельда; на вставке показан результат моделирования участка спектра с $2\theta = 43.6^\circ - 46^\circ$ с использованием программы WinPLOTR (C, T, P, M – положения рефлексов от кубической, тетрагональной, пиррохлорной и моноклинной фаз соответственно).

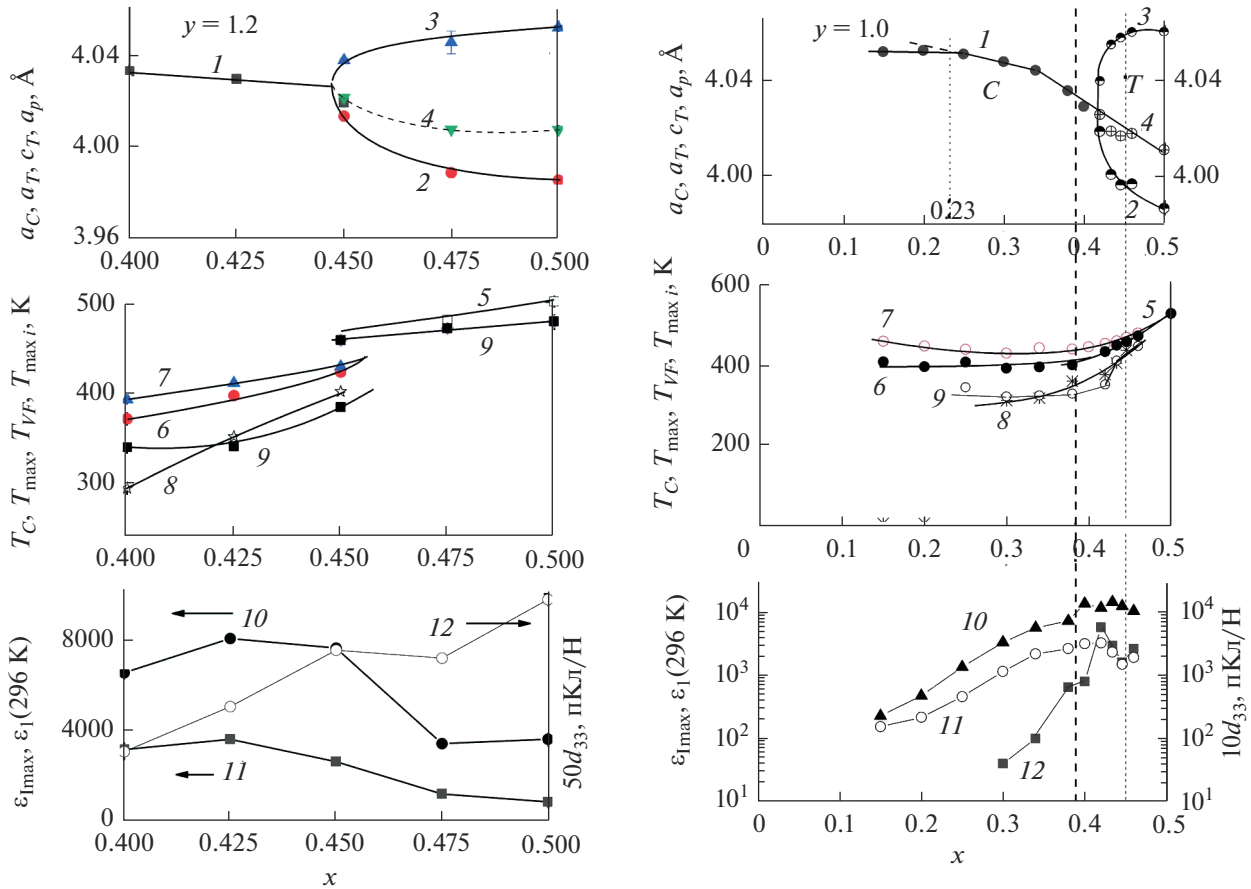


Рис. 3. Концентрационные зависимости параметров кубической a_C (1), тетрагональной a_T (2), c_T (3) и приведенной $a_p = (a_T^2 c_T)^{1/3}$ (4) элементарной ячейки; точки Кюри T_C (5); температур релаксационных максимумов T_{max} на зависимостях $\epsilon_1(T)$ при $f=1$ (6), 100 кГц (7); температуры Фогеля–Фульшера T_{VF} (8); температур максимумов на зависимостях $j(T)$ (9); ϵ_{1max} (10) и $\epsilon_1(296\text{ K})$ при $f=1$ кГц (11), d_{33} (12) для твердых растворов разрезов $(1-2x)BS-(2-y)xPT-yxPMN$ с $y=1.2, 1.0, 0.9$ и 0.5 .

Таким образом, результаты рентгенодифракционных исследований показывают, что концентрационный треугольник BS–PT–PMN делится на четыре области (рис. 1), в которых: образцы неоднородны и состоят из неперовскитных фаз (при высоком содержании BS); образцы однофазны и являются твердыми растворами с кристаллической решеткой T - или C -симметрии; образцы представляют собой смесь твердых растворов со структурой перовскита разной симметрии (в МО).

Результаты диэлектрических измерений. На зависимостях действительной $\epsilon_1(T, f)$ части комплексной диэлектрической проницаемости образцов имеются выраженные максимумы, положение которых либо зависит, либо не зависит от частоты измерительного поля f (рис. 4: $y=1.0, x=0.46$; $y=0.9, x=0.45$; $y=0.5, x=0.38$).

Максимумы на зависимостях $\epsilon_1(T, f)$, положение которых на температурной шкале не зависит

от частоты, наблюдаются для образцов твердых растворов с T -симметрией кристаллической решетки, составы этих образцов прилегают к углу PT концентрационного треугольника (рис. 1). Они, очевидно, вызваны СЭ-фазовым переходом и соответствуют их точке Кюри T_C , что подтверждается измерениями зависимостей $j(T)$. На зависимостях $\text{tg}\delta(T)$ для этих образцов имеется довольно острый максимум, лежащий примерно на 15 К ниже T_C , его положение не зависит от f .

Смещение температур максимумов действительной (T_{max}) и мнимой (T_{maxi}) частей диэлектрической проницаемости с частотой для твердых растворов с C -решеткой с высоким содержанием PMN и/или BS ($y > 1.4, 0 \leq (1-2x) \lesssim 0.5$; $y < 1.4, (1-2x) \gtrsim 0.40 + 0.10y/1.4$) (рис. 4, 5) свидетельствует об их релаксационном характере. В указанной области при $(1-2x) < 0.40$ твердые растворы проявляют особенности, характерные для сегне-

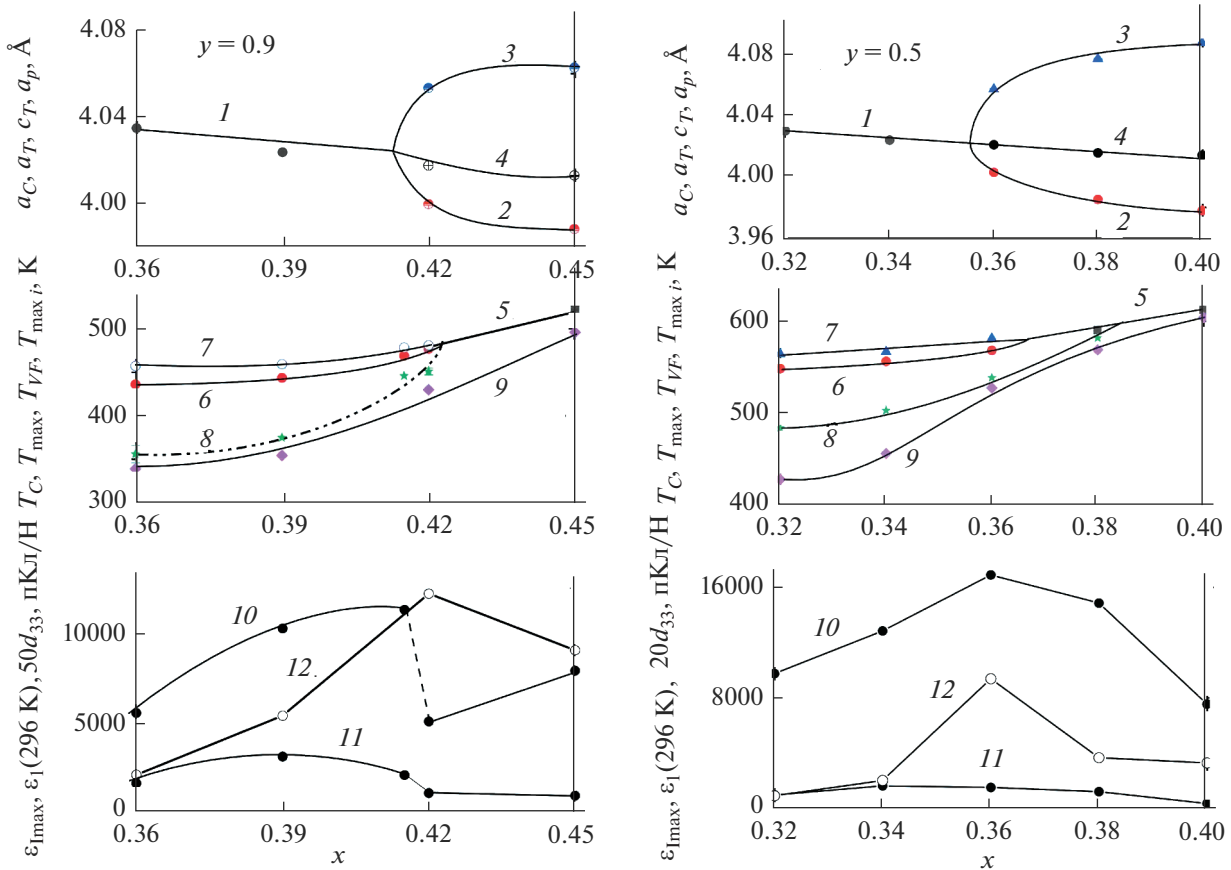


Рис. 3. Окончание

тоэлектриков-релаксоров (СЭ-Р) типа PMN [1, 14]: наличие на их зависимостях $\epsilon_1(T)$ и $\epsilon_2(T)$ широких максимумов, положения T_{\max} и $T_{\max i}$ которых смещаются в сторону высоких температур с ростом частоты f ; проявление выраженной дисперсии ϵ_1 при $T < T_{\max}$; подчинение зависимости $T_{\max i}(f)$ закону Фогеля–Фулшера $f = f_0 \exp[E_a/k_B(T_{\max i} - T_{VF})]$, где k_B – константа Больцмана, f_0 , E_a , T_{VF} – подгонные параметры, связываемые для канонического СЭ-Р PMN с частотой попыток преодоления потенциального барьера, энергией активации, температурой Фогеля–Фулшера, ниже которой происходит замораживание динамики электрических диполей и переход СЭ-Р из эргодического в неэргодическое состояние [14]. Определенные при описании зависимостей $T_{\max i}(f)$ формулой Фогеля–Фулшера параметры f_0 , E_a , T_{VF} ($f_0 = 10^9$ – 10^{13} , $E_a = 0.03$ – 0.25 эВ, $T_{VF} = 220$ – 540 К) имеют для образцов с $(1 - 2x) \lesssim 0.40$ характерные для СЭ-Р-значения [14]. Учитывая эти результаты, а также данные [4–9], можно заключить, что твердые растворы таких составов относятся к СЭ-Р.

На зависимостях $\text{tg} \delta(T)$ для этих образцов при температурах, лежащих на 40–50 К ниже T_{\max} , наблюдаются широкие слабо зависящие от частоты платообразные максимумы, простирающиеся в область низких температур (рис. 4: $y = 1.2$, $x = 0.45$; $y = 1.0$, $x = 0.34$; $y = 1.0$, $x = 0.42$; $y = 0.9$, $x = 0.39$). Такой вид зависимостей $\text{tg} \delta(T, f)$ характерен для СЭ-Р, в которых релаксируют не отдельные диполи, а полярные нанодомены с широким спектром времен релаксации. Наблюдаемые резкие нарастания величин ϵ и $\text{tg} \delta$ при $T > 550$ К с максимумами и перегибами связаны, по всей видимости, с ростом проводимости и релаксационными механизмами поляризации с участием кислородных вакансий [15].

Рост содержания несегнетоэлектрической компоненты BS в образцах в области $x < 0.30$ вызывает довольно быстрое уменьшение величины максимума $\epsilon_{1\max}$ на зависимости $\epsilon_1(T, f)$ при T_{\max} , что сопровождается существенным усилением зависимости T_{\max} от частоты: $T_{\max}(f = 200 \text{ кГц}) - T_{\max}(f = 100 \text{ Гц})$ растет от 20 К для $y, x = 1.0, 0.46$ до 90 К для $y, x = 1.0, 0.15$. Результаты РФА позволяют заключить, что

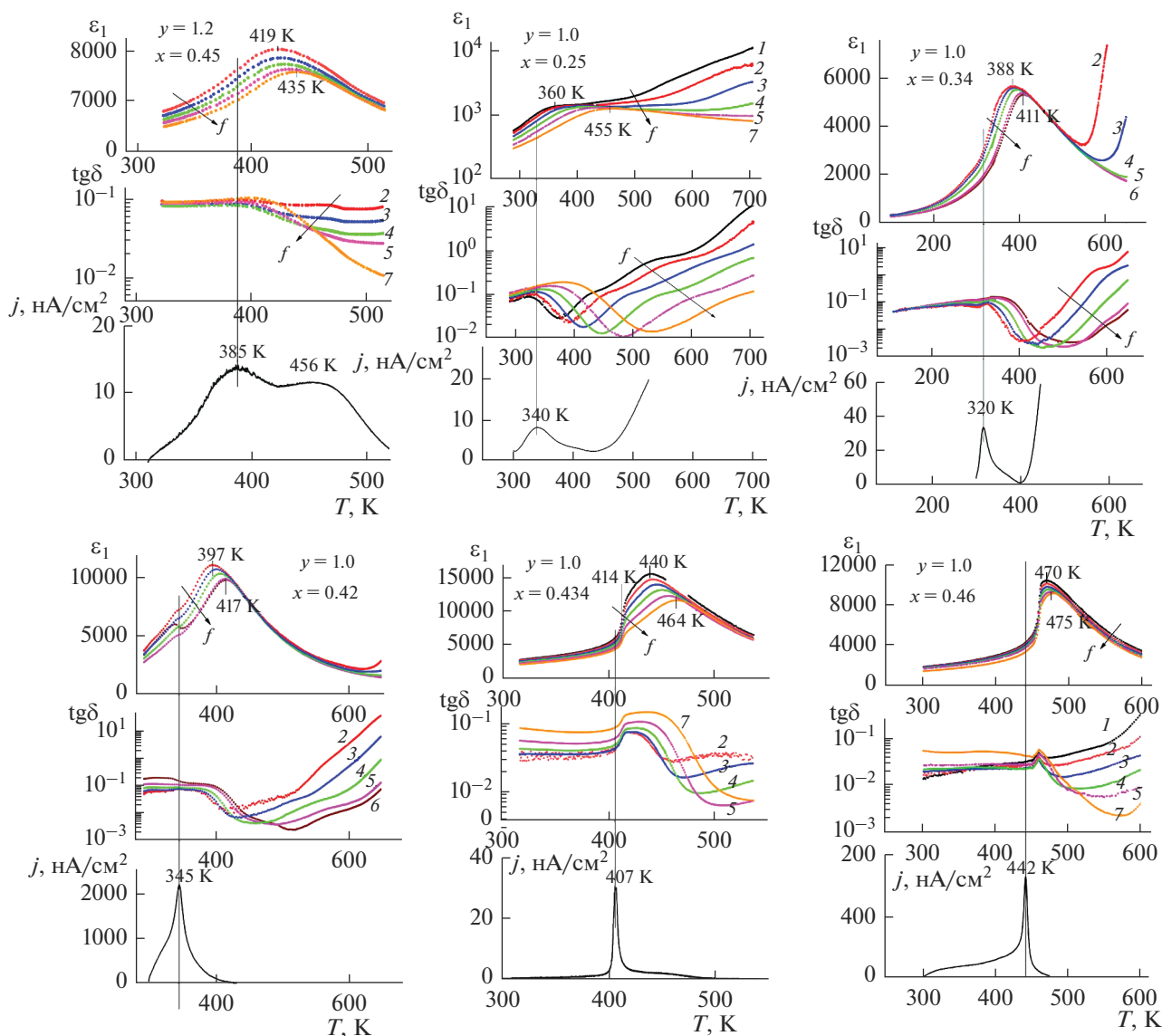


Рис 4. Зависимости $\epsilon_1(T)$, $tg\delta(T)$ (измеренные на частотах $f = 25$ (1), 120 Гц (2), 1 (3), 10 (4), 100 (5), 200 (6) и 1000 кГц (7)) и плотности тока $j(T)$ образцов (1 – 2x)BS·(2 – y)PТ·хРМN (измерения на образцах с $y, x = 1.0, 0.42$ и $0.5, 0.34$ выполнены на поляризованных образцах, на остальных образцах – на неполяризованных).

указанное снижение ϵ_{1max} вызвано изменением диэлектрических свойств твердых растворов с ростом в них содержания BS, а не появлением в образцах при $x < 0.25$ примесных фаз. Платообразный максимум на зависимости $tg\delta(T)$ при низких температурах ($T < T_{max}$) с ростом содержания в образцах BS преобразуется в характерный для обычных релаксационных процессов размытый одиночный максимум (рис. 4), проявляющий сильную частотную дисперсию.

Можно предположить, что указанные изменения вызваны трансформацией СЭ-Р-свойств рассматриваемых твердых растворов с ростом в них

содержания BS в свойства, характерные для дипольного стекла (ДС). Такая трансформация вызвана, по всей видимости, уменьшением в образцах содержания катионов Pb^{2+} , которые играют ключевую роль в возникновении СЭ-Р-свойств в Pb-содержащих перовскитах [14].

На зависимостях $\epsilon_1(T, f)$ для образцов, составы которых лежат в МО, наблюдаются две особенности в виде выраженных максимума и излома. Так, зависимости $\epsilon_1(T)$ для образцов с y, x , равными 1.0, 0.434; 1.0, 0.446; 0.9, 0.415, проявляют выраженные максимумы при 450, 460 и 480 К соответственно. Положение этих максимумов смещается

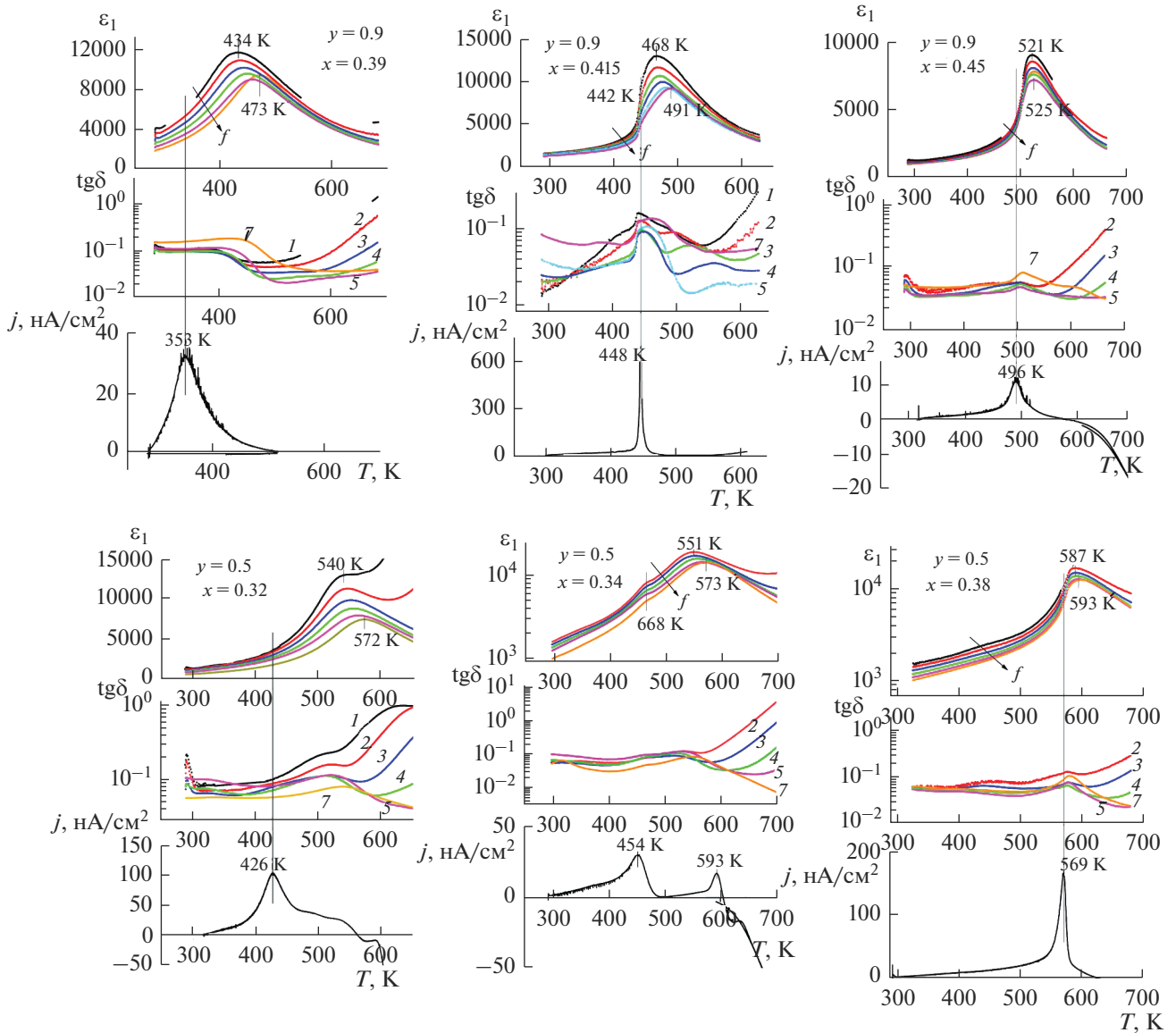


Рис 4. Окончание

с частотой в сторону высоких температур, что свидетельствует об их релаксационном характере. Близость составов рассматриваемых образцов к СЭ-Р-составам и подчинение для них зависимости $T_{\max} i(f)$ высокотемпературных максимумов закону Фогеля–Фулшера позволяют заключить, что они являются проявлением СЭ-Р-свойств. На низкотемпературном склоне релаксационного максимума имеется выраженный излом (при $T_C = 414$, 444 и 442 К соответственно), положение которого от частоты не зависит (рис. 4: $y = 1.0$, $x = 0.434$; $y = 0.9$, $x = 0.415$). Этот излом вызван, очевидно, спонтанным переходом образцов при понижении температуры из СЭ-Р-состояния в СЭ-состояние, что подтверждается результатами анализа за-

висимостей $j(T)$. На зависимостях $j(T)$ в области T_C наблюдаются выраженные максимумы, выше T_C j уменьшаются до низких значений (рис. 4: $y = 1.0$, $x = 0.434$; $y = 0.9$, $x = 0.415$), что характерно для СЭ-фазовых переходов.

В твердых растворах с $y, x = 1.0, 0.42$ и $0.5, 0.34$ аналогичные СЭ-фазовые переходы при 345 и 468 К появляются только после их поляризации. Это заключение сделано на основании сравнения зависимостей $\epsilon_1(T, f)$ и $j(T)$, измеренных на рассматриваемых образцах до и после их поляризации. В этих твердых растворах переход из СЭ-Р- в СЭ-состояние с $T_C = 345$ и 470 К индуцируется приложением электрического поля с напряжен-

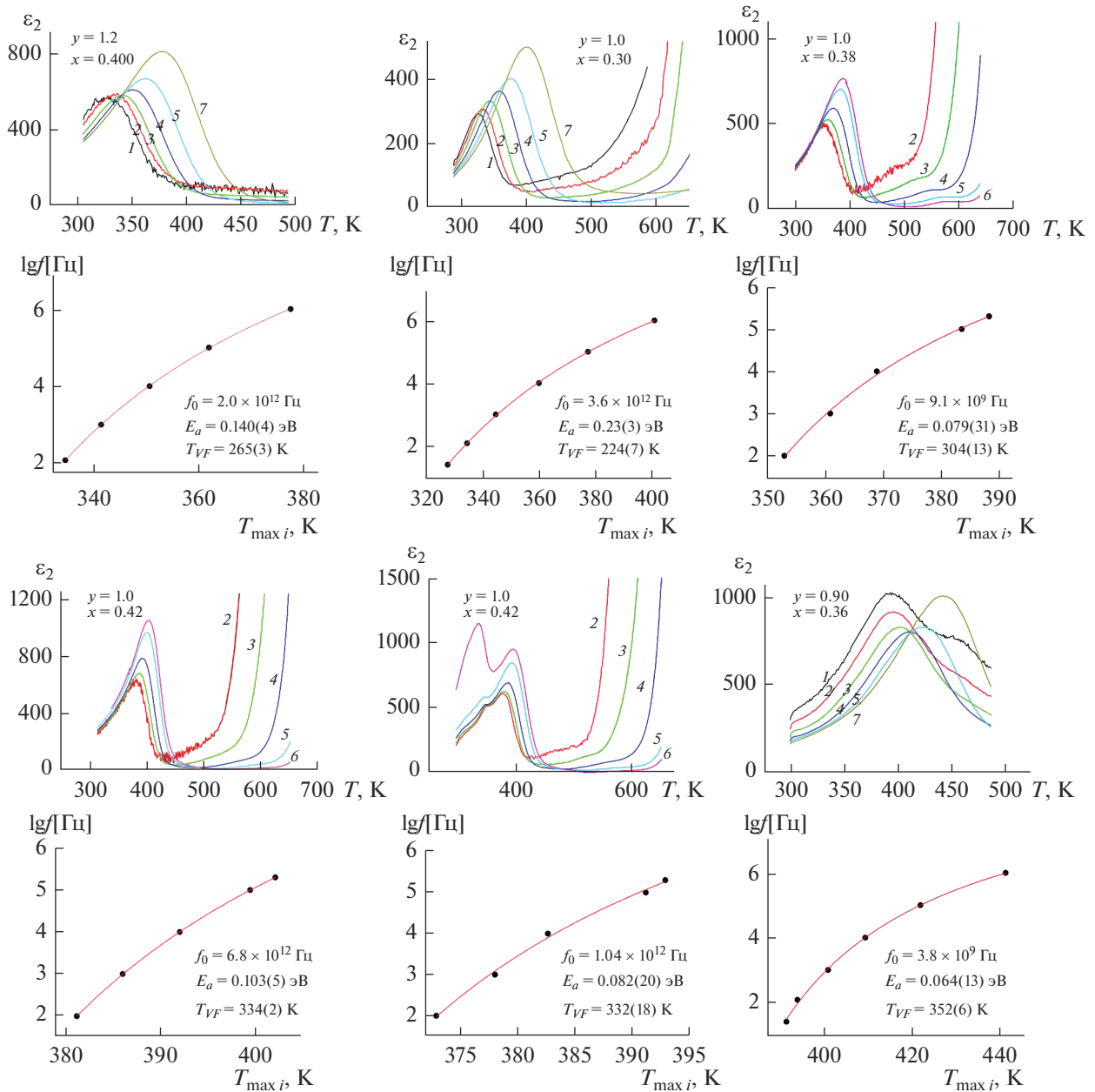


Рис. 5. Зависимости $\epsilon_2(T, f)$ и $T_{\max i}(f)$ для неполяризованных образцов с $y, x = 1.2, 0.40; 1.0, 0.30; 1.0, 0.38; 1.0, 0.42; 0.90, 0.36$ и для поляризованного образца с $y, x = 1.0, 0.40$ (на нижних панелях приведены результаты фиттирования зависимостей $T_{\max i}(f)$ формулой Фогеля–Фулшера).

ностью ≈ 2.0 кВ/см, возникшее при этом СЭ-состояние сохраняется и после снятия поля. После нагрева образцов до 1070 К, приводящего к их термической деполяризации, СЭ-фазовый переход не проявлялся.

Концентрационные зависимости T_C, T_{\max}, T_{VF} , максимума диэлектрической проницаемости $\epsilon_{1\max}$ при T_C или T_{\max} , ϵ_1 при $T = 296$ К, а также пьезомодуля d_{33} приведены на рис. 3. В области составов, лежащих в МО, эти зависимости проявляют

немонотонное поведение. В частности, значения d_{33} имеют в этой области максимальные значения (достигающие 580 пКл/Н при $y, x = 1, 0.42$ и 470 пКл/Н при $y, x = 0.5, 0.36$).

Токи термостимулированной деполяризации (ТТСД). Зависимости $j(T)$ для образцов характеризуются наличием выраженных максимумов (рис. 4). Для СЭ-составов положение этих максимумов лежит на ≈ 20 К ниже положения максимума диэлектрической проницаемости. В этом случае

максимумы $j(T)$ являются, очевидно, следствием СЭ-фазового перехода. Для СЭ-Р-составов положение максимума токов лежит гораздо ниже, чем для СЭ-составов, это различие может достигать 50–150 К. Положения на температурной шкале максимумов тока для СЭ-Р-составов с точностью ± 20 К согласуются с температурой Фогеля–Фулшера, при которой происходит переход из эргодического в неэргодическое состояние (т. н. замораживание нанообластей).

На зависимостях $j(T)$ для образцов с $y, x = 0.90, 0.45; 0.5, 0.32; 0.5, 0.34$ выше T_C наблюдается изменение знака тока. Это можно объяснить изменением зависящих от температуры и предистории образцов соотношений величин и знаков токов деполяризации и ТТСД (возникающих из-за перераспределения зарядов на дефектах при нагреве), являющихся составными компонентами измеряемых токов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По обычной керамической технологии получены образцы тройной системы BS–PT–PMN, составы которых лежат на квазибинарных разрезах, $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot (2 - y)x\text{PbTiO}_3 \cdot yx\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ с $y = 1.2, 1.0, 0.9, 0.5$.

Результаты РФА указывают на то, что при комнатной температуре образцы с $(1 - 2x) \lesssim 0.5$ представляют собой твердые растворы со структурой перовскита. В области составов с высоким содержанием РТ и низким содержанием BS, PMN ($y < 1.3, (1 - 2x) \lesssim 0.36 + 0.14y/1.3$) твердые растворы имеют тетрагональную (T) симметрию, которая при росте в образцах содержания BS трансформируется в кубическую (C). В промежуточной между T и C концентрационной области в образцах сосуществуют твердые растворы разной симметрии, эта область является МО. Методом Ритвельда, а также по результатам изучения концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки $a(x), c(x)$ и температур максимумов диэлектрической проницаемости $T_C(x), T_{\max}(x)$ определены границы МО: $0.39 < x < 0.48$ для $y = 1.2, 0.37 < x < 0.44$ для $y = 1.0, 0.36 < x < 0.42$ для $y = 0.9$ и $0.32 < x < 0.39$ для $y = 0.5$.

Изучены температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_1 и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ твердых растворов в области температур $T = 295\text{--}700$ К и диапазоне частот $f = 25$ Гц–1 МГц, а также $j(T)$ в области 300–700 К. Установлено, что твердые растворы с T -симметрией обладают обычными СЭ-свойствами типа $\text{BaTiO}_3, \text{PbTiO}_3$, которые при росте

содержания BS (до $(1 - 2x) = 0.40$) и/или PMN трансформируются в СЭ-Р-свойства. На основе анализа данных об изменении диэлектрических свойств образцов при дальнейшем увеличении в них содержания BS сделано предположение о том, что они приобретают свойства дипольного стекла со слабыми взаимодействиями между диполями. В промежуточной области между СЭ- и СЭ-Р-составами в твердых растворах при понижении температуры наблюдаются или спонтанные, или индуцированные электрическим полем переходы из СЭ-Р- в СЭ-состояние.

Для изученных разрезов определены концентрационные зависимости симметрии и параметров элементарной ячейки твердых растворов, температур максимумов диэлектрической проницаемости на ее температурной зависимости, величины пьезомодуля d_{33} при комнатной температуре. В МО на этих зависимостях наблюдаются немонотонные изменения, в частности, пьезомодуль d_{33} достигает максимальных значений (580 пКл/Н при $y, x = 1.0, 0.42$ и 470 пКл/Н при $y, x = 0.5, 0.36$).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания по созданию новых молодежных лабораторий (проект FSFZ-2022-0007), использовалось оборудование Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА, получившего поддержку Минобрнауки РФ в рамках Соглашения от 01.09.2021 №075-15-2021-689.

А.А. Ногай выполнял работу в рамках гранта № AP14972981 министерства науки и высшего образования Республики Казахстан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials: Synthesis, Properties and Applications / Ed. Ye Z.-G. N. Y.: Woodhead, 2008. 1096 p.
2. Advanced Piezoelectric Materials. Science and Technology / Ed. Uchino K. 2nd Ed. N. Y.: Woodhead, 2017. 848 p.
3. Kania A., Slodczyk A., Ujma Z. Flux Growth and Characterization of $(1 - x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ Single Crystals // J. Cryst. Growth. 2006. V. 289. P. 134–139. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.11.009>
4. Stringer C.J., Donnelly N.J., Shroud T.R., Randall C.A., Alberta E.F., Hackenberger W.S. Dielectric Characteristics of Perovskite-Structured High-Temperature Relaxor Ferroelectrics: the $\text{BiScO}_3\text{--Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ Ternary System // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. № 6. P. 1781–1787. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02298.x>
5. Буш А.А., Каменцев К.Е., Лаврентьев А.М., Сегалла А.Г., Фетисов Ю.К. Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамических образцов твердых

- растворов $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($0.30 \leq x \leq 0.46$) // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 7. С. 865–871.
<https://doi.org/10.1134/S0020168511070065>
6. Буш А.А., Каменцев К.Е., Бехтин М.А., Сегалла А.Г. Сегнетоэлектрические-релаксорные свойства образцов системы. $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($0.30 \leq x \leq 0.46$) // ФТТ. 2017. Т. 59. № 1. С. 36–44.
<https://doi.org/10.21883/ФТТ.2017.01.43947.431>
 7. Xie G. Structure and Electrical Properties of PMN–BS–PT Piezoelectric Ceramics // Symp. on Piezoelectricity, Acoustic Waves, and Device Applications (Oct. 27–30). Chengdu, Sichuan 2017. P. 537–540.
<https://doi.org/10.1109/SPAWDA.2017.8340285>
 8. Talanov M.V., Bush A.A., Kamentsev K.E., Sirotinkin V.P., Segalla A.G. Structure-Property Relationships in $\text{BiScO}_3\text{–PbTiO}_3\text{–PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ Ceramics Near the Morphotropic Phase Boundary // J. Am. Ceram. Soc. 2018. V. 101. № 2. P. 683–693.
<https://doi.org/10.1111/jace.15225>
 9. Спицин А.И., Буш А.А., Каменцев К.Е., Сиротинкин В.П., Таланов М.В. Получение, структурные и электрофизические исследования сегнетокерамических образцов системы $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 0.50$ // Тонкие хим. технологии. 2019. Т. 14. № 3. С. 78–89.
<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-3-78-89>
 10. Noheda B., Cox D.E., Shirane G., Gao J., Ye Z.-G. Phase Diagram of the Ferroelectric Relaxor $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{–}x\text{PbTiO}_3$ // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 054104.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.054104>
 11. Eitel R., Zhang S., Shrout T., Randall C.A., Levin I. Phase Diagram of the Perovskite System $(1-x)\text{BiScO}_3\text{–}x\text{PbTiO}_3$ // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. P. 2828–2831.
<https://doi.org/10.1063/1.1777810>
 12. Chaigneau J., Kiat J.M., Malibert C., Bogicevic C. Morphotropic Phase Boundaries in $(\text{BiScO}_3)_{1-x}(\text{PbTiO}_3)_x$ ($0.60 < x < 0.75$) and Their Relation to Chemical Composition and Polar Order // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 094111.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.094111>
 13. Inaguma Y., Miyaguchi A., Yoshida M., Katsumata T., Shimojo Y., Wang R., Sekiya T. High-Pressure Synthesis and Ferroelectric Properties in Perovskite-Type $\text{BiScO}_3\text{–PbTiO}_3$ Solid Solution // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 1. P. 231–235.
<https://doi.org/10.1063/1.1629394>
 14. Bokov A., Ye Z.-G. Recent Progress in Relaxor Ferroelectrics with Perovskite Structure // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 31–52.
<https://doi.org/10.1142/S2010135X1241010X>
 15. Kang B.S., Choi S.K., Park C.H. Diffuse Dielectric Anomaly in Perovskite-Type Ferroelectric Oxides in the Temperature Range of 400–700°C // J. Appl. Phys. 2003. V. 84. № 3. P. 1904–1911.
<https://doi.org/10.1063/1.1589595>