

УДК 54.165539.24

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{--BaZrO}_3$

© 2023 г. Г. М. Калева<sup>1, \*</sup>, Е. Д. Политова<sup>1, 2</sup>, С. А. Иванов<sup>1, 2</sup>,  
А. В. Мосунов<sup>2</sup>, С. Ю. Стефанович<sup>2</sup>, Н. В. Садовская<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>3</sup>Институт кристаллографии, федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография  
и фотоника” Российской академии наук, Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

\*e-mail: kaleva@nifhi.ru

Поступила в редакцию 17.05.2022 г.

После доработки 11.01.2023 г.

Принята к публикации 11.01.2023 г.

Методом твердофазного синтеза получены однофазные керамические образцы новых составов:  $(1 - x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot x\text{BaZrO}_3$  ( $x = 0\text{--}0.06$ ), в том числе модифицированные добавками оксидов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZnO}$ , и изучены их кристаллическая структура, микроструктура, диэлектрические и нелинейные оптические свойства. Установлено формирование фазы со структурой перовскита с ромбической элементарной ячейкой во всех синтезированных образцах, зафиксировано увеличение объема элементарной ячейки в результате частичного замещения катионов базового состава на катионы комплексной добавки. Сегнетоэлектрические фазовые переходы подтверждены методами диэлектрической спектроскопии и генерации второй гармоники лазерного излучения. Выявлено понижение температуры фазовых переходов при допировании добавками оксидов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZnO}$  из сегнетоэлектрической ромбической фазы в сегнетоэлектрическую тетрагональную, затем — в кубическую параэлектрическую фазу.

**Ключевые слова:** ниобат калия-натрия, структура перовскита, рентгенодифракционный анализ, микроструктура, диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X23020082, EDN: YDIQVI

### ВВЕДЕНИЕ

Невозможно переоценить актуальность задачи материаловедения, заключающейся в создании экологически безопасных керамических пьезоэлектрических материалов нового поколения, призванных заменить наиболее широко используемую в течение нескольких десятилетий свинецсодержащую керамику на основе цирконата-титаната свинца  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) в сенсорах, актюаторах, детекторах и преобразователях ввиду высокой токсичности свинца [1–5]. Необходимость создания конкурентоспособных бессвинцовых материалов инициировала широко-масштабный поиск новых перспективных составов. К их числу относятся составы на основе ниобата калия-натрия  $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ , титаната натрия-висмута  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ , ниобата строн-

ция-бария  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  и твердые растворы  $(1 - x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3 \cdot x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  [6–13]. Среди указанных составов твердые растворы ниобата калия-натрия  $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ , характеризующиеся достаточно высоким значением температуры Кюри  $T_C \sim 700$  К, значительно превышающим область применения пьезокерамик, содержащих свинец (ниже  $\sim 450$  К), и приемлемыми пьезоэлектрическими свойствами, рассматриваются в качестве наиболее перспективных экологически безопасных оксидных материалов. В ряду твердых растворов состав  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  (KNN) вызывает наибольший интерес как принадлежащий области морфотропной фазовой границы между двумя ромбическими фазами, существующими с каждой стороны, — крайних составов  $\text{KNbO}_3$  и  $\text{NaNbO}_3$ . Следует подчеркнуть, что материал имен-

но этого состава характеризуется наилучшими пьезоэлектрическими и сегнетоэлектрическими свойствами. Установлено, что KNN имеет ромбическую кристаллическую структуру типа перовскита при комнатной температуре и претерпевает два фазовых перехода при высоких температурах: при 473 К ромбическая фаза трансформируется в тетрагональную и при 693 К тетрагональная фаза переходит в кубическую.

Однако для практического применения керамики на основе ниобата калия-натрия предстоит решить проблемы, связанные с трудностями спекания и получения плотных образцов традиционным методом твердофазного синтеза. Такой существенный недостаток, как невысокая относительная плотность керамики состава  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ , не только приводит к низким значениям фактора электромеханической связи, но и способствует повышению электропроводимости, что затрудняет поляризацию керамики. Высокая летучесть щелочных элементов при температурах синтеза, близких к 1373 К, в значительной мере затрудняет спекаемость керамики, а также приводит к нестабильности фазы со структурой перовскита при высоких температурах, что в свою очередь ослабляет пьезоэлектрические и сегнетоэлектрические свойства керамики.

Проблема спекания и получения плотной керамики инициировала работы по исследованию влияния различных добавок на процесс спекания и функциональные свойства керамики на основе ниобата калия-натрия [14–19]. Также изучено влияние легкоплавких индивидуальных и комплексных добавок на процесс спекания, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства керамики KNN. Установлено, что введение сверхстехиометрических добавок с низкими температурами плавления обеспечивает интенсификацию процесса фазообразования, сохранение стехиометрии состава, формирование оптимальной микроструктуры и улучшение свойств керамики [20, 21]. Однако к настоящему моменту высокоплотная керамика KNN, отличающаяся высокими значениями пьезоэлектрических коэффициентов, получена исключительно методом горячего прессования.

Одним из вариантов химического модифицирования керамики с целью создания новых перспективных материалов является частичное замещение компонентов исходного состава. В частности, в работе [22] показано, что в результате введения комплексных добавок со структурой перовскита  $\text{A}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ( $\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ) (до 4 мас. %) достигнуто увеличение пьезоэлектрического коэффициента пьезоэлектрика  $\text{BaTiO}_3$  и повышение

его термической стабильности. Нами ранее синтезированы и изучены керамические твердые растворы  $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot x\text{La}(\text{Ag}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_3$  ( $x = 0-0.15$ ) [23],  $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot x\text{Ca}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  [24]. Помимо рассмотренных вариантов модифицирования соединений известным эффективным подходом к оптимизации функциональных свойств оксидных материалов является введение сверхстехиометрических добавок оксидов металлов [19].

Целью данной работы являлось получение методом твердофазного синтеза керамических образцов новых составов  $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot x\text{BaZrO}_3$  ( $x = 0-0.06$ ), в т. ч. модифицированных добавками оксидов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZnO}$ , и изучение их кристаллической структуры, микроструктуры, диэлектрических и нелинейных оптических свойств.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы  $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}) \times \text{NbO}_3 \cdot x\text{BaZrO}_3$  (KNN–BZ) ( $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$ ) получены методом твердофазного синтеза двукратным обжигом. В качестве исходных реактивов использовали карбонаты калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (“х.ч.”), натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (“ч.д.а.”) и бария  $\text{BaCO}_3$  (“ч.д.а.”), а также оксиды  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (“ос. ч.”) и  $\text{ZrO}_2$  (“ос. ч.”). Гомогенизированные стехиометрические смеси прессовали и отжигали в интервале температур 1073–1473 К с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. Образцы KNN–BZ синтезировали при  $T_1 = 1073$  К (6 ч). После первого отжига в шихту вводили сверхстехиометрические добавки оксидов  $\text{SiO}_2$  (“ос. ч.”) и  $\text{ZnO}$  (“ос. ч.”) в количестве 1 и 1.5 мас. % соответственно. Температуру и длительность спекания варьировали в пределах  $T_2 = 1398-1473$  К (2–4 ч) с целью определения оптимального режима получения однофазных высокоплотных образцов. Спекание кремнийсодержащих керамик осуществляли двухстадийным обжигом при температурах  $T_2 = 1423$  К (10 мин) и 1173 К (4 ч).

Фазовый состав, параметры кристаллической и реальной структуры керамик изучали рентгенодифракционным методом при комнатной температуре ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ) с использованием автоматического порошкового дифрактометра ДРОН-3М  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, ширина щели детектора 0.2 мм, шаг  $0.02^\circ-0.05^\circ$ , выдержка 1–10 с, диапазон углов  $10^\circ-70^\circ$ .

Поскольку рентгенодифракционный метод оказывается весьма чувствительным к размерам областей когерентного рассеяния (ОКР) (кристаллитов), для описания тонкой структуры исследуемых керамик необходим тщательный анализ данных порошковой дифракции. В данной работе сред-

ние размеры кристаллитов определены с использованием взвешенной по объему функции распределения кристаллитов по размерам  $G(L)$  [25–27], которая может быть интерпретирована как плотность вероятности нахождения кристаллита предполагаемого размера в анализируемом образце с весом, пропорциональным его объему. Интенсивность отражения измеряли методом пошагового сканирования с переменным шагом (в зависимости от интенсивности отражений) для всех протестированных образцов; измерения проводились в интервале от  $-2.5^\circ$  и  $+2.5^\circ$  от максимума.

Экспериментальные интенсивности были скорректированы с учетом коэффициента поляризации Лоренца, а фон удален с его предполагаемым линейным изменением. Поправки для инструментального и спектрального расширений были сделаны с помощью корундового стандарта (NIST). Чистые дифракционные линии были получены с использованием метода деконволюции LWL (Луэра–Вейгеля–Лабутена) [25–27]. Метод был реализован в компьютерной программе профильного анализа PROFIT [28].

Из сопоставления измеренных наборов интенсивностей для образца и эталона с помощью функции псевдо-Фойгта был получен соответствующий правильный профиль линии с введенной поправкой на инструментальное уширение. Функции распределения по размерам  $G(L)$  были восстановлены из правильного профиля, следуя процедуре, предложенной в [25–27] и подробно описанной в [29, 30].

Метод генерации второй гармоники (ГВГ) лазерного излучения применяли для констатации нецентросимметричности строения получаемой при синтезе керамики, а также для обнаружения возможных переходов из нецентросимметричного состояния в центросимметричное, где сигнал второй гармоники либо отсутствует, либо значительно ослаблен. Исследования ГВГ проводили по классическому “порошковому” методу Курца и Перри [31], в котором, однако, регистрация излучения второй гармоники осуществлялась по схеме не на “просвет”, как в [31], а “на отражение”. Эта схема имеет преимущество, т. к. позволяет исследовать непрозрачные керамические образцы, а в случае порошкообразных объектов устраняет зависимость сигнала от толщины образца, который здесь считается полубесконечным [32].

В качестве источника излучения использовался ИАГ:Nd-лазер Minilite-1 с длиной волны  $\lambda_{\omega} = 1.064$  мкм, работающий в режиме модуляции добротности с частотой повторения 10 Гц, мощностью импульса около 0.1 МВт и длительностью

около 3 нс. Оксидный состав образцов и отсутствие в нем переходных элементов обеспечили бесцветность керамики и исключили необходимость введения поправки на поглощение света на длине волны излучения второй гармоники  $\lambda_{2\omega} = 0.53$  мкм. Микронный размер зерен керамики делал целесообразным использование в качестве эталона сравнения порошка  $\alpha$ -кварца дисперсностью 3–5 мкм.

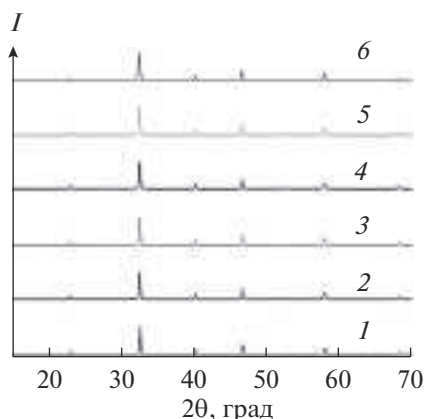
Изучены температурные зависимости второй гармоники лазерного излучения, измеряемый сигнал которого  $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ , где  $I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$  – интенсивность второй гармоники лазерного излучения мелкого порошка кварца ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>), используемого в качестве репера, пропорционален величине спонтанной поляризации  $P_s$ :  $q \sim P_s^2$  [31].

Диэлектрические свойства керамики изучали методом диэлектрической спектроскопии (мост переменного тока LCR-meter Agilent 4284 A (Япония), 1 В) на воздухе в интервале температур 300–1000 К на переменном токе в диапазоне частот 100 Гц–1 МГц. Электроды на образцы (толщина и диаметр образцов составляли 1–1.4 и 8–9 мм соответственно) создавали вжиганием пасты, содержащей серебро, Leitsilber 200 (Hans Wolbring GmbH).

Микроструктуру контролировали методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения с использованием микрорентгеноспектрального анализатора (JEOL JSM-7401F, Analysis Station JED-2300, Япония).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа, в изученных образцах в процессе отжига при  $T_1 = 1073$  К (6 ч) наблюдается формирование основной фазы со структурой перовскита. Помимо основной фазы, на этапе синтеза регистрировалось небольшое количество фазы  $\text{K}_3\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ , содержание которой составляло менее 5–10%. Содержание примесной фазы оценивали по соотношению интенсивностей 100%-ных пиков основной и примесной фаз соответственно. В результате спекания в течение 3 ч при температурах  $T_2 = 1473$  К (без добавок), 1423 К (SiO<sub>2</sub>) и 1398 К (ZnO) получены однофазные образцы KNN–BZ с ромбической кристаллической структурой типа перовскита. На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов KNN–BZ. Дифрактограммы образцов KNN–BZ, модифицированных добавками SiO<sub>2</sub> и ZnO, подобны представленным на рис. 1. На рис. 2а и 2б представлены фрагменты дифрактограмм образцов KNN–BZ без добавок и модифицированных ZnO, демонстрирующие последовательное смещение пиков 200 и 020 в область меньших углов, что свиде-



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов  $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot x\text{BaZrO}_3$  с  $x = 0.01$  (1), 0.02 (2), 0.03 (3), 0.04 (4), 0.05 (5), 0.06 (6).

тельствует об увеличении объема ромбической элементарной ячейки перовскита в результате частичного замещения катионов базового состава на катионы комплексной перовскитной добавки, характеризующиеся большим ионным радиусом в сравнении с катионами исходного состава.

Чтобы оценить распределение кристаллитов по размерам, для полученных керамических образцов был выполнен анализ профиля линии выбранных пиков. Протестированные образцы содержали удобные одиночные отражения высших порядков дифракции от одного и того же набора кристаллических плоскостей, поэтому представлялось возможным разделить вклад в расширение линий от влияния размерного эффекта и искажений, связанных с микронапряжениями. Путем проверки средней формы кристаллитов на основе анализа нескольких дифракционных отражений было

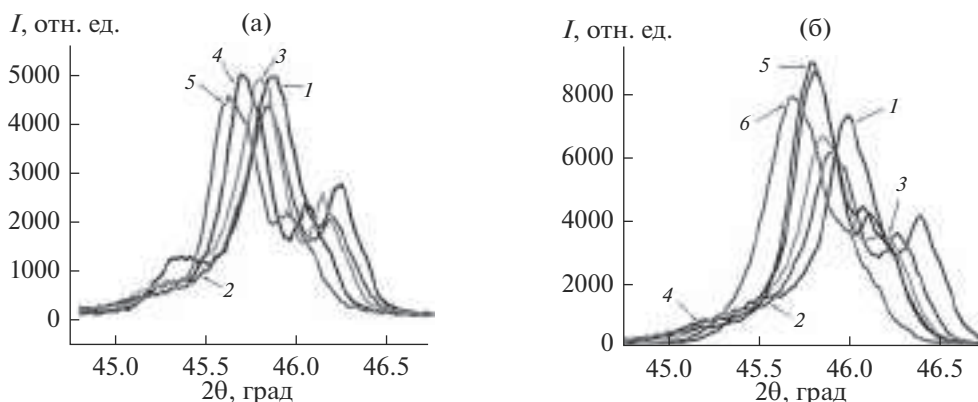
установлено, что наблюдаемое уширение скорее всего обусловлено размерными эффектами.

Следует отметить, что оценка геометрической формы кристаллитов вдоль основных кристаллографических направлений была проведена из сопоставления размеров ОКР, измеренных с использованием отражений  $h00$ ,  $0k0$  и  $00l$ .

Взвешенные по объему функции распределения кристаллитов по размерам  $G(L)$  вдоль  $[110]$  приведены для сравнения на рис. 3. Характерной особенностью всех полученных распределений является их унимодальность. В большинстве случаев такое распределение можно объяснить сходным механизмом образования частиц в процессе твердофазного синтеза. Вместе с тем, введение добавок приводит к увеличению среднего размера ОКР.

Микроструктуру образцов KNN–BZ исследовали методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения. Установлено, что образцы состоят преимущественно из зерен кубической формы (рис. 4). Они характеризуются плотной упаковкой зерен, что подтверждается высокими значениями плотности ( $\sim 95\%$ ). Микрофотографии керамических образцов иллюстрируют эффект небольшого уменьшения размеров зерен по мере увеличения содержания компонента  $\text{BaZrO}_3$  от значений  $\sim 1\text{--}5$  мкм, свойственных керамике базового состава ниобата калия-натрия, до значений  $\sim 1\text{--}2$  мкм в образцах, содержащих цирконат бария (рис. 4).

Представляется важным сравнение результатов рентгendifракционного и микроскопического исследований. Первый метод позволяет изучать ОКР, которые характеризуются периодическим расположением атомов и рассеивают рентгеновское излучение когерентно и независимо от других областей. В тех случаях, когда ОКР отождествляют со



**Рис. 2.** Участки дифрактограмм образцов  $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot x\text{BaZrO}_3$  без добавок с  $x = 0.02$  (1), 0.03 (2), 0.04 (3), 0.05 (4), 0.06 (5) (а) и модифицированных  $\text{ZnO}$  с  $x = 0.01$  (1), 0.02 (2), 0.03 (3), 0.04 (4), 0.05 (5), 0.06 (6) (б).

средним размером кристаллитов, важно не забывать, что их размер обычно заметно меньше размера малых частиц (зерен), определенного с помощью электронной микроскопии, поскольку ОКР соответствуют упорядоченной структуре зерна без учета дефектных границ. Ввиду симметричности измеренных профилей отражений (в пределах статистической погрешности) сделать вывод о влиянии микроискажений и дефектности межзеренных границ не представляется возможным.

Все изученные образцы характеризуются наличием сигнала ГВГ, относительная интенсивность  $q$  которого составляет около  $10^3$  от интенсивности эталона:  $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ . При прочих равных условиях (отсутствие поглощения света и примерно равный размер кристаллических зерен) такому сигналу можно сопоставить сигналы, полученные по данному методу от известных сегнетоэлектриков:  $\text{BaTiO}_3$  ( $q = 3 \times 10^3$ ) и  $\text{KNbO}_3$  ( $q = 5 \times 10^3$ ), в то время как близкие по составу перовскиты в центросимметричном антисегнетоэлектрическом или параэлектрическом состоянии имеют  $q \leq 1$ . Такое различие сигналов по порядку величины позволяет уверенно классифицировать полученную нами керамику на основе ниобата калия-натрия как нецентросимметричную. Фазовые переходы в центросимметричное состояние в полученных образцах проявляются резким уменьшением интенсивности ГВГ при нагреве и практически исчезновением ГВГ выше 670 К (рис. 5), где  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  имеет фазовый переход из полярной тетрагональной фазы в кубическую центросимметричную. Еще один фазовый переход, по данным ГВГ, имеет вид ступеньки или излома на зависимости  $I_{2\omega}(T)$ : для  $x = 0.01$  при 450 и 500 К соответственно для номинально чистого образца и допированного  $\text{ZnO}$ . В этой области (вблизи 470 К), как известно, лежит промежуточный фазовый переход в  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ . Таким образом, температурные зависимости сигнала ГВГ в полученных веществах согласуются с фактом существования двух фазовых переходов в базовом веществе системы.

Интенсивность сигнала ГВГ  $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$  для  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  при комнатной температуре варьирует в пределах 2100–3800 в зависимости от условий получения, а следовательно, плотности и микроструктуры керамики. В образцах  $\text{KNN-BZ}$   $q$  составляет 2000–2100, в то время как в образцах, модифицированных добавками  $\text{ZnO}$  и  $\text{SiO}_2$ , интенсивность сигнала ГВГ понижена до 400–900 и 800–1500 соответственно. Таким образом, в модифицированных образцах эффект ГВГ ослабляется. Причину этого можно связать со снижением эффекта ГВГ в допированных образцах из-за экс-

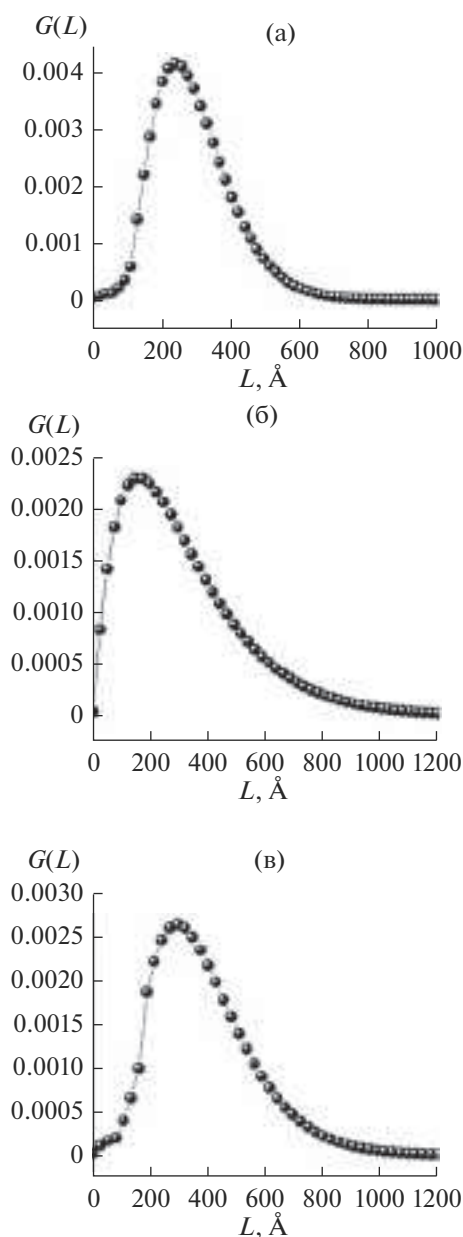


Рис. 3. Кривые распределения ОКР для твердых растворов  $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot x\text{BaZrO}_3$  (а) и их аналогов, модифицированных добавками оксидов  $\text{SiO}_2$  (б) и  $\text{ZnO}$  (в) (рассчитанный средний размер кристаллитов изменяется от 226 (а) до 318 (б) и 403 Å (в)).

периментально установленного уменьшения зерна керамики. Как показано в [31], в порошках интенсивность ГВГ квадратично растет с размером частиц, поэтому даже небольшое, на 30–50%, уменьшение размера зерна керамики приводит к двукратному и более падению интенсивности ГВГ. При этом нельзя исключать влияние на ГВГ и других факторов, таких как изменение спонтанной поляризации, прямо связанной в сегнетоэлектриках с оптической нелинейностью второго порядка [33].

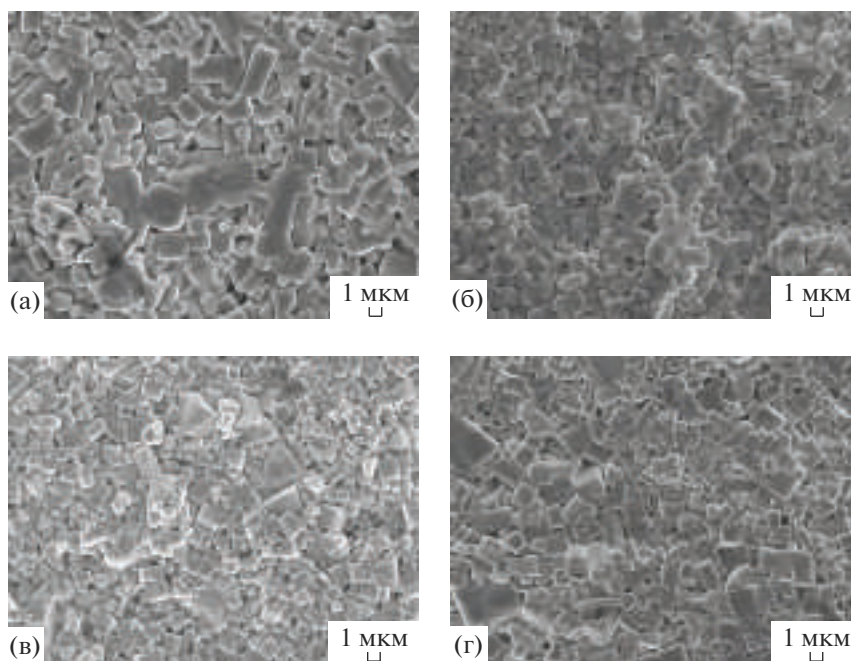


Рис. 4. Микроструктура образцов  $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot x\text{BaZrO}_3$  с  $x = 0.01$  (а), 0.03 (б), 0.05 (в) и 0.06 (г).

В результате диэлектрических измерений (рис. 6) в интервале температур 400–450 К на зависимостях  $\epsilon(T)$  выявлены ступенькообразные аномалии, соответствующие переходам между тетрагональной и ромбической сегнетоэлектрическими фазами. При более высоких температурах  $T \sim 580$ –650 К наблюдаются характерные пики  $\epsilon$ , индицирующие сегнетоэлектрические фазовые переходы в исследуемых материалах.

Как “низкотемпературные”, так и “высокотемпературные” аномалии  $\epsilon$  монотонно уменьшаются по величине и смещаются в низкотемпе-

ратурном направлении с ростом концентрации  $\text{BaZrO}_3$ . Это свидетельствует о понижении температур фазовых переходов из сегнетоэлектрической ромбической фазы в сегнетоэлектрическую тетрагональную и из тетрагональной сегнетоэлектрической в кубическую параэлектрическую фазу (температуры Кюри  $T_C$ ) при повышении содержания компонента  $\text{BaZrO}_3$  в образцах.

В области низких температур зависимости диэлектрической проницаемости, снятые на различных частотах, сливаются (рис. 6а, 6б). В области высоких температур диэлектрическая проницаемость характеризуется сильной частотной дисперсией (рис. 6а, 6б).

На рис. 6в наблюдается описанное выше смещение пиков диэлектрической проницаемости. Аналогичная тенденция прослеживается в сериях образцов  $\text{KNN-BZ}$ , модифицированных добавками  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZnO}$ .

Высокотемпературному максимуму диэлектрической проницаемости при повышении температуры для всех исследованных составов соответствует сначала ослабление, а затем и исчезновение интенсивности ГВГ (рис. 5), что указывает на постепенный переход вещества в centrosymmetric фазу. Переход в керамике  $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot x\text{BaZrO}_3$  в области исследованных составов  $x = 0$ –0.06 является полностью обратимым и по совокупности признаков классифицирован как переход сегнетоэлектриче-

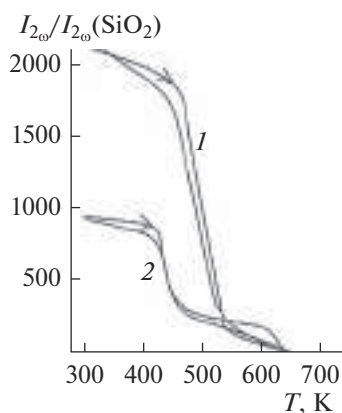
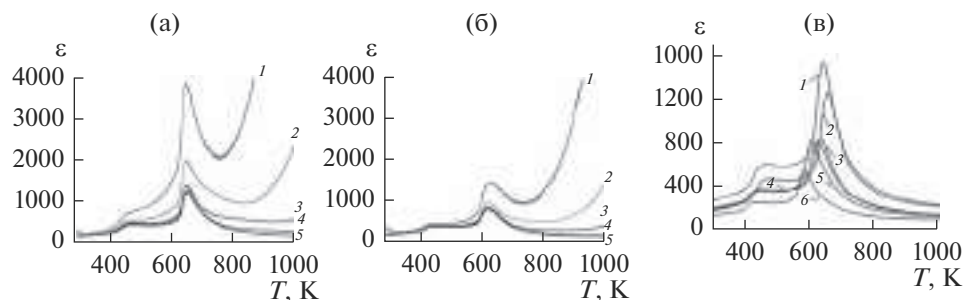


Рис. 5. Интенсивность сигнала ГВГ  $I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$  образцов  $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot x\text{BaZrO}_3$  с  $x = 0.01$  без добавок (1) и модифицированных  $\text{ZnO}$  (2).



**Рис. 6.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов  $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot x\text{BaZrO}_3$  с  $x = 0.02$  (а),  $0.04$  (б), измеренные на частотах  $f = 1$  (1),  $10$  (2),  $100$  (3),  $300$  кГц (4),  $1$  МГц (5), и образцов с  $x = 0.01$  (1),  $0.02$  (2),  $0.03$  (3),  $0.04$  (4),  $0.05$  (5),  $0.06$  (6) при  $f = 1$  МГц (в).

ской фазы в параэлектрическую аналогично переходу в сегнетоэлектрике  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  [14, 16–20].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы однофазные керамические образцы новых составов  $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot x\text{BaZrO}_3$  ( $x = 0–0.06$ ), в т. ч. модифицированные добавками оксидов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZnO}$ , изучены их кристаллическая структура и микроструктура. Выявлено, что введение сверхстехиометрических добавок оксидов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZnO}$  интенсифицирует процесс требуемого фазообразования, способствует уплотнению керамики и снижению температуры спекания. Установлено увеличение объема ромбической элементарной ячейки перовскита в результате частичного замещения катионов базового состава на катионы комплексной добавки со структурой перовскита.

Сегнетоэлектрические фазовые переходы подтверждены температурными исследованиями диэлектрической проницаемости и ГВГ лазерного излучения. В твердых растворах на основе KNN с ростом содержания  $\text{BaZrO}_3$  температура сегнетоэлектрического перехода закономерно понижается при одновременном размытии самого превращения.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 21-53-12005), за счет субсидии Минобрнауки, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме “Наноструктурированные системы нового поколения с уникальными функциональными свойствами” (регистрационный номер № 122040500071-0) и госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gupta V., Sharma M., Thakur N. Optimization Criteria for Optimal Placement of Piezoelectric Sensors and Actuators on a Smart Structure: A Technical Review // J. Intell. Mater. Syst. Struct. 2010. V. 21. P. 1227–1243. <https://doi.org/10.1177/1045389X10381659>
2. Sodano H.A., Henry A., Inman D.J., Park G. Comparison of Piezoelectric Energy Harvesting Devices for Re-charging Batteries // J. Intell. Mater. Syst. Struct. 2005. V. 16. P. 799–807. <https://doi.org/10.1177/1045389X05056681>
3. Sodano H.A., Park G., Inman D.J. Estimation of Electric Charge Output for Piezoelectric Energy Harvesting // Strain. 2004. V. 40. P. 49–58. <https://doi.org/10.1111/j.1475-1305.2004.00120.x>
4. Венецев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 256 с.
5. Zhang Sh.J., Eitel R.E., Randall C.A., Shrout T.R., Al-berta E.F. Manganese-Modified  $\text{BiScO}_3\text{--PbTiO}_3$  Piezoelectric Ceramic for High-Temperature Shear Mode Sensor // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 262904–262904-3. <https://doi.org/10.1063/1.1968419>
6. Maeder M.D., Damjanovic D., Setter N. Lead Free Piezoelectric Materials // J. Electroceram. 2004. V. 13. P. 385–392. <https://doi.org/10.1007/S10832-004-5130-Y>
7. Saito Y., Takao H., Tani I., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T., Nakamura M. Lead-Free Piezoceramics // Nature. 2004. V. 432. P. 84–87. <https://doi.org/10.1038/nature03028>
8. Takenaka T., Nagata H., Hiruma Y., Yoshii Y., Matumoto K. Lead-Free Piezoelectric Ceramics Based on Perovskite Structures // J. Electroceram. 2007. V. 19. P. 259–265. <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9035-4>
9. Takenaka T., Nagata H., Hiruma Y. Current Development and Prospective of Lead-Free Piezoelectric Ceramics // Jpn. J. Appl. Phys. 2008. V. 47. P. 3787–3801. <https://doi.org/10.1143/JJAP.47.3787>
10. Rödel J., Jo W., Seifert T.P., Anton E.-M., Granzow T., and Damjanovic D. Perspective of the Development of Lead-Free Piezoceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2009.

- V. 92. P. 1153–1177.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03061.x>
11. *Panda P.K.* Review: Environmental Friendly Lead-Free Piezoelectric Materials // *J. Mater. Sci.* 2009. V. 44. P. 5049–5062.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-009-3643-0>
  12. *Zhen Y.H., Li J.F.* Normal Sintering of (K,Na)NbO<sub>3</sub>-Based Ceramics: Influence of Sintering Temperature on Densification, Microstructure, and Electrical Properties // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. P. 3669–3675.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01313.x>
  13. *Bernard J., Bencan A., Rojac T., Holc J., Malic B., Kosec M.* Low Temperature Sintering of (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. P. 2409–2411.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02447.x>
  14. *Guo Y., Kakimoto K.-I., Ohsato H.* Phase Transitional Behavior and Piezoelectric Properties of (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>–LiNbO<sub>3</sub> Ceramics // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. P. 4121–4123.  
<https://doi.org/10.1063/1.1813636>
  15. *Ming B.Q., Wang J.F., Qi P., Zang G.Z.* Piezoelectric Properties of (Li, Sb, Ta) Modified (Na,K)NbO<sub>3</sub> Lead-Free Ceramics // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. P. 054103–054103-4.  
<https://doi.org/10.1063/1.2436923>
  16. *Jiang X.P., Yang Q., Yu Z.D., Hu F., Chen C., Tu N., Li Y.M.* Microstructure and Electrical Properties of Li<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-Modified (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> Lead-Free Piezoelectric Ceramics // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 493. P. 276–280.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.079>
  17. *Lin D., Kwok K.W., Chan H.L.W.* Dielectric and Piezoelectric Properties of K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> – AgSbO<sub>3</sub> Lead-Free Ceramics // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 106. P. 034102–034102-5.  
<https://doi.org/10.1063/1.3186039>
  18. *Sun X., Chen J., Yu R., Sun C., Liu G., Xing X., Qiao L.* BiScO<sub>3</sub> Doped (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> Lead-Free Piezoelectric Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. P. 130–132.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02863.x>
  19. *Hao J., Xu Z., Chua R., Zhanga Y., Li G., Yin Q.* Effects of MnO<sub>2</sub> on Phase Structure, Microstructure and Electrical Properties of (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)<sub>0.94</sub>Li<sub>0.06</sub>NbO<sub>3</sub> Lead-Free Ceramics // *Mater. Chem. Phys.* 2009. V. 118. № 1. P. 229–233.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.07.046>
  20. *Politova E.D., Golubko N.V., Kaleva G.M., Mosunov A.V., Sadovskaya N.V., Stefanovich S.Yu., Kiselev D.A., Kislyuk A.M., Panda P.K.* Processing and Characterization of Lead-Free Ceramics on the Base of Sodium–Potassium Niobate // *J. Adv. Dielectr.* 2018. V. 8. № 1. 1850004 (8 p.).  
<https://doi.org/10.1142/S2010135X18500042>
  21. *Politova E.D., Golubko N.V., Kaleva G.M., Mosunov A.V., Sadovskaya N.V., Stefanovich S.Yu., Kiselev D.A., Kislyuk A.M., Chichkov M.V., Panda P.K.* Structure, Ferroelectric and Piezoelectric Properties of KNN-Based Perovskite Ceramics // *Ferroelectrics*. 2019. V. 538 P. 45–51.  
<https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1569984>
  22. *Kim J.-W., Ryu J., Hahn B.-D., Choi J.-J., Yoon W.-H., Ahn C.-W., Choi J.-H., Park D.-S.* Physical Properties of A(Cu<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (A = Ba, Sr, Ca)-Substituted Ba-TiO<sub>3</sub> System Grown by Using Aerosol Deposition // *J. Korean Phys. Soc.* 2013. V. 63. № 12. P. 2296–2300.  
<https://doi.org/10.3938/jkps.63.2296>
  23. *Политова Е.Д., Калева Г.М., Мосунов А.В., Садовская Н.В., Ильина Т.С., Киселев Д.А., Шварцман В.В.* Получение и свойства модифицированных керамик ниобата калия-натрия // *Журн. неорган. химии*. 2021. Т. 66. № 8. С. 1156–1162.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21080237>
  24. *Калева Г.М., Политова Е.Д., Мосунов А.В., Стефанович С.Ю.* Фазообразование, структура и диэлектрические свойства модифицированной керамики ниобата калия-натрия // *Неорган. материалы*. 2020. Т. 56. № 10. С. 1130–1136.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20100073>
  25. *Louër D., Weigel D., Louboutin R.* Méthode Directe de Correction des Profils de Raies de Diffraction des Rayons X. I. Méthode Numérique de Déconvolution // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 1969. V. 25. P. 335–338.  
<https://doi.org/10.1107/s0567739469000556>
  26. *Louboutin R., Louër D.* Méthode Directe de Correction des Profils de Raies de Diffraction des Rayons X. III. Sur la Recherche de la Solution Optimale Lors de la Déconvolution // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 1972. V. 28. P. 396–400.  
<https://doi.org/10.1107/S056773947200107X>
  27. *Le Bail A., Louër D.* Smoothing and Validity of Crystal-Lite-Size Distributions from X-ray Line-Profile Analysis // *J. Appl. Crystallogr.* 1978. V. 11. P. 50–55.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889878012662>
  28. *Zhurov V.V., Ivanov S.A.* PROFIT Computer Program for Processing Powder Diffraction Data on an IBM PC with a Graphic User Interface // *Crystallogr. Rep.* 1997. V. 42. P. 202–206.
  29. *Maltoni P., Sarkar T., Varvaro G., Barucca G., Ivanov S.A., Peddis D., Mathieu R.* Towards bi-Magnetic Nanocomposites as Permanent Magnets through the Optimization of the Synthesis and Magnetic Properties of Sr-Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Nanocrystallites // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2021. V. 54. P. 124004–124017.
  30. *Maltoni P., Ivanov S.A., Barucca G., Varvaro G., Peddis D., Mathieu R.* Complex Correlations between Microstructure and Magnetic Behavior in SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Hexaferrite Nanoparticles // *Sci. Rep.* 2021. V. 11. P. 23307–23316.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-02782-2>
  31. *Kurtz S.K., Perry T.T.* A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials // *J. Appl. Phys.* 1968. V. 39. № 8. P. 3798–3813.  
<https://doi.org/10.1109/JQE.1968.1075108>  
<https://doi.org/10.1063/1.1656857>
  32. *Stefanovich S.Yu.* Second Harmonic in Reflection in Material Science of Ferroelectrics // *Eur. Conf. on Lasers and Electro-Optics (CLEO-Europe'94)*. Amsterdam. 1994. P. 249–250.
  33. *Jerphagnon J.* Invariants of the Third-Rank Cartesian Tensor: Optical Nonlinear Susceptibilities // *Phys. Rev. B.* 1970. V. 2. № 4. P. 1091–1098.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.1091>