

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

№ госрегистрации 115121810023

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке УрФУ

Кружаев В.В.

«25» декабря 2015 г.

М.П.



ОТЧЕТ  
ОБ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Исследование доменной структуры и фазового состава легированных  
бессвинцовых пьезокерамик на основе  $\text{BiFeO}_3$  и  $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$

по теме:


ВЫБОР НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ, РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ИЗМЕРЕНИЯ  
(промежуточный)

Этап 1

ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям  
развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы»

Соглашение о предоставлении субсидии от 11 ноября 2015 г. № 14.587.21.0022

Руководитель проекта  
главный научный сотрудник,  
д. ф.-м. н., профессор

 25.12.2015 Шур В.Я.  
(подпись, дата)

Екатеринбург 2015

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель проекта, главный научный сотрудник, д.ф.-м.н., профессор	_____	Шур В.Я. (разделы 1-3, введение, заключение)
	(подпись, дата)	
старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.	_____	Аликин Д.О. (разделы 1-3)
	(подпись, дата)	
старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.	_____	Батурин И.С. (раздел 3)
	(подпись, дата)	
младший научный сотрудник, аспирант	_____	Есин А.А. (раздел 2)
	(подпись, дата)	
старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.	_____	Зеленовский П.С. (раздел 1)
	(подпись, дата)	
младший научный сотрудник, аспирант	_____	Кособоков М.С. (раздел 1)
	(подпись, дата)	
лаборант	_____	Линкер Э.А. (раздел 1)
	(подпись, дата)	
лаборант-исследователь	_____	Макарова С.А. (раздел 1)
	(подпись, дата)	
старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.	_____	Мингалиев Е.А. (разделы 2, 3)
	(подпись, дата)	
младший научный сотрудник	_____	Пелегова Е.В. (раздел 1, введение)
	(подпись, дата)	
младший научный сотрудник, аспирант	_____	Пряхина В.И. (разделы 2, 3)
	(подпись, дата)	
младший научный сотрудник, аспирант	_____	Турыгин А.П. (разделы 1-3)
	(подпись, дата)	
младший научный сотрудник, аспирант	_____	Ушаков А.Д. (раздел 1)
	(подпись, дата)	
заведующий лабораторией к.ф.-м.н.	_____	Холкин А.Л. (раздел 1-3)
	(подпись, дата)	
старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.	_____	Чезганов Д.С. (раздел 1)
	(подпись, дата)	

## РЕФЕРАТ

Отчет 49 с., 1 ч., 30 рис., 3 табл., 165 источников

### СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА, БЕССВИНЦОВАЯ ПЬЕЗОКЕРАМИКА, СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ПЬЕЗООТКЛИКА, СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

Основной целью проекта является изучение возможности улучшения пьезоэлектрических и электромеханических свойств бессвинцовой пьезокерамики за счет оптимизации параметров сегнетоэлектрической доменной структуры и фазового состава.

На отчетном этапе выполнены следующие основные работы.

Выполнен аналитический обзор научных источников по теме исследований.

Выполнены патентные исследования в соответствии с ГОСТ 15.011-96.

Выбраны и обоснованы направления исследований.

На основе аналитического обзора установлены требования к составу и параметрам синтеза, обеспечивающие актуальность используемых материалов для изготовления бессвинцовой пьезокерамики.

Разработана методика подготовки образцов пьезокерамики для сканирующей зондовой микроскопии.

Разработана методика измерения и анализа параметров исходной доменной структуры и локального переключения поляризации.

Разработана методика разделения фаз в керамике по результатам измерения локальных пьезоэлектрических свойств.

Проект выполняется совместно с иностранным партнером – Институтом Йозефа Стефана (Jozef Stefan Institute), Любляна, Словения в соответствии с соглашением по науке и технологии от 15 октября 2015 г. Научный коллектив иностранного партнера является одним из ведущих мировых групп в области бессвинцовой пьезокерамики, и активно участвует в синтезе и исследовании свойств керамики. В данном проекте иностранный партнер будет производить все бессвинцовые пьезокерамические материалы, производить их предварительную характеристику и измерять их диэлектрические и пьезоэлектрические свойства.

На отчетном этапе иностранным партнером изготовлены образцы легированных бессвинцовых пьезокерамик:  $\text{BiFeO}_3$ , с различной концентрацией Sm, и  $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$  с различной концентрацией Sr.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР .....	7
1.1 Методы синтеза, легирование и основные физические свойства керамик KNN.....	8
1.1.1 Фазовая диаграмма системы $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ .....	8
1.1.2 Твердофазный синтез порошков KNN .....	9
1.1.3 Синтез керамики $\text{NaNbO}_3$ .....	10
1.1.4 Синтез керамики KNN .....	12
1.1.5 Основные физические свойства керамики KNN .....	13
1.1.6 Влияние легирования .....	14
1.2 Методы синтеза, легирование и основные физические свойства керамик ВFO.....	18
1.2.1 Фазовая диаграмма $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и термодинамическая стабильность фазы $\text{ViFeO}_3$ .....	18
1.2.2 Кинетика синтеза керамик ВFO .....	19
1.2.3 Методы синтеза керамик ВFO.....	22
1.2.4 Основные физические свойства керамик ВFO .....	23
1.2.5 Влияние легирования .....	27
2 ВЫБОР И ОБОСНОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ .....	32
3 ТРЕБОВАНИЯ К СОСТАВУ И ПАРАМЕТРАМ СИНТЕЗА, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЕ АКТУАЛЬНОСТЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ БЕССВИНЦОВОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ .....	36
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	37
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	38

## ВВЕДЕНИЕ

Пьезоэлектрические материалы обладают уникальной способностью либо под действием деформации индуцировать поверхностный электрический заряд (прямой пьезоэффект), либо под влиянием внешнего электрического поля деформироваться (обратный пьезоэффект). Они имеют высокую экологическую и химическую стабильность, и позволяют работать при высоких температурах и частотах. Пьезоэлектрики широко используются в современной технике. Существуют пьезоэлектрические детонаторы, источники звука огромной мощности, миниатюрные трансформаторы, кварцевые резонаторы для высокостабильных генераторов частоты, пьезокерамические фильтры, ультразвуковые линии задержки, топливные форсунки дизельных двигателей, гидролокаторы, ультразвуковые устройства, и нанопозиционеры в сканирующих микроскопах. Наиболее широкое применение в этих целях получила поляризованная пьезокерамика, изготовленная из цирконата-титаната свинца (ЦТС,  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ). Недостатком этого материала является высокое содержание свинца, которое создает опасность при обработке, ограничивает применение, и представляет потенциальную экологическую опасность при утилизации. За последние несколько лет, регулирующие органы во всем мире вводят строгие ограничения на использование свинца.

Необходимость уменьшения загрязнения окружающей среды свинцом стимулирует поиск бессвинцовых пьезоэлектрических материалов с электромеханическими свойствами, сравнимыми с ЦТС. Следует отметить, что до сих пор поиски не увенчались успехом, и ни один из бессвинцовых пьезоэлектрических материалов не имеет свойств, сравнимых с ЦТС.

Традиционно, повышение электромеханического отклика в пьезоэлектрических материалах достигается за счет того, что состав материала оптимизируют для приведения в непосредственную близость с областью структурной нестабильности, таких как полиморфный фазовый переход (ПФП) или морфотропная фазовая граница (МФГ).

К настоящему времени бессвинцовые пьезоэлектрические материалы со структурой перовскита являются наиболее хорошо изученными и перспективными. Данная работа посвящена исследованию доменной структуры и фазового состава бессвинцовых керамик  $\text{BiFeO}_3$  и  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$  методами сканирующей зондовой микроскопии. Применение сканирующей зондовой микроскопии позволит изучить и характеризовать доменную структуру в отдельных зернах, выделить полярную и антиполярную/неполярную фазы по их локальным пьезоэлектрическим свойствам. В совокупности с интегральными методами, эти результаты позволят сделать выводы о влиянии доменной структуры и фазового состава на электромеханические свойства керамик и оптимизировать методы синтеза.

Целью отчетного этапа является изготовление образцов легированных бессвинцовых пьезокерамик и разработка методик их исследования.

Для достижения цели совместных исследований решались следующие конкретные задачи:

- изготовление образцов легированных бессвинцовых пьезокерамик:  $\text{BiFeO}_3$ , с различной концентрацией Sm, и  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$  с различной концентрацией Sr;
- разработка методики подготовки керамических образцов для проведения исследований методами сканирующей зондовой микроскопии;
- разработка методик измерения и анализа параметров исходной доменной структуры и локального переключения поляризации;
- разработка методики определения фазового состава и ориентации зерен в керамике по результатам измерения локальных пьезоэлектрических свойств.

Изготовление образцов и отработка методик позволит на втором этапе приступить к изучению возможности улучшения пьезоэлектрических и электромеханических свойств бессвинцовой пьезокерамики за счет оптимизации параметров сегнетоэлектрической доменной структуры и фазового состава.

Проект выполняется совместно с иностранным партнером – Институтом Йозефа Стефана (Jozef Stefan Institute), Любляна, Словения в соответствии с соглашением по науке и технологии от 15 октября 2015 г. Научный коллектив иностранного партнера является одним из ведущих мировых групп в области бессвинцовой пьезокерамики, и активно участвует в синтезе и исследовании свойств керамики. В данном проекте иностранный партнер изготавливает все запланированные для проведения исследований бессвинцовые пьезокерамические материалы, производит их предварительную характеристику и измеряет их диэлектрические и пьезоэлектрические свойства.

На отчетном этапе иностранным партнером изготовлены образцы легированных бессвинцовых пьезокерамик:  $\text{BiFeO}_3$ , с различной концентрацией Sm, и  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$  с различной концентрацией Sr.

## 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Пьезоэлектрики – это одна из наиболее важных групп материалов с широким спектром применений, таких как сенсоры, актюаторы и передатчики [1]. Для этих целей наиболее широко используются свинец содержащие перовскиты, преимущественно, керамики на основе цирконата-титаната свинца ( $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ , PZT) с отличными электромеханическими свойствами. Эти материалы хорошо изучены и методики их синтеза хорошо разработаны и описаны [2].

Однако современные требования экологии и безопасности окружающей среды приводят к необходимости перехода к бессвинцовым материалам, которые менее опасны для человека при производстве, использовании и переработке. Эти требования активно поддерживаются на государственном уровне [3-5]. Поэтому актуальным становится исследование бессвинцовых материалов. Выделяют несколько групп материалов, которые возможно смогут заменить титанат-цирконат свинца:  $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$  (KNN),  $\text{BaTiO}_3$  (BT),  $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$  (BNT),  $\text{BiFeO}_3$  (BFO), описанных в ряде публикаций [6-9].

KNN является одним из наиболее исследуемых бессвинцовых материалов (около половины публикаций) [9-10]. Этот материал исследовался ещё в пятидесятых годах двадцатого века [11-13], но интенсивные исследования начались только после 2004 года, в связи с открытием гигантского пьезоэлектрического отклика в текстурированных керамиках, легированных Li, Ta и Sb [14]. Исследуются в основном кристаллическая и доменная структура керамики, а также механизмы возникновения напряжений и усиления пьезоэлектрических свойств [6-8,10,15-18]. Наиболее привлекательными свойствами KNN являются: хорошая температурная стабильность и пьезоэлектрические свойства [19, 20], механическая добротность [21, 22], усталостная прочность [23, 24], биосовместимость [25], а также совместимость с любыми металлическими электродами [26]. В настоящее время на основе KNN уже созданы прототипы ультразвуковых преобразователей и двигателей [27, 28], многослойных актюаторов [29] и пьезоэлектрических трансформаторов [30].

При создании устройств на основе KNN возникает ряд технологических проблем, которые затрудняют изготовление высокоплотных керамик, приводят к отклонению от стехиометрии и формированию вторичных фаз и плохо контролируемой микроструктуре [15, 17, 31-33]. Эти несовершенства приводят к неоднородному распределению электрического поля, токам утечки, низким полям электрического пробоя, плохой воспроизводимости свойств и низким пьезоэлектрическим характеристикам. Для решения этих проблем необходимо проводить дальнейшие исследования и тщательно контролировать условия синтеза.

Феррит висмута BFO интенсивно исследуется в последнее десятилетие, как мультиферроик с ферромагнитным и сегнетоэлектрическим упорядочениями при комнатной температуре. Особый

интерес представляют его выдающиеся сегнетоэлектрические свойства. Ванг и др. обнаружили существование в эпитаксиальных плёнках ВФО остаточной поляризации  $50\text{-}60 \text{ мкКл/см}^2$  [34], на порядок превышающей значение для объёмного материала ( $6 \text{ мкКл/см}^2$ ), что было отнесено за счет эпитаксиальных напряжений. Однако полученная позднее столь же высокая величина остаточной поляризации вдоль псевдокубического направления [111] монокристалла феррита висмута указывает на то, что эффект обусловлен внутренними свойствами материала. Кроме того, ВФО может быть синтезирован вблизи морфотропной фазовой границы, что приводит к существенному улучшению полезных свойств [35-37].

## 1.1 Методы синтеза, легирование и основные физические свойства керамик KNN

### 1.1.1 Фазовая диаграмма системы $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$

$\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$  представляет собой твёрдый раствор сегнетоэлектрического  $\text{KNbO}_3$  и антисегнетоэлектрического  $\text{NaNbO}_3$  (рисунок 1а) [18, 38]. Фазы кристаллизуются в перовскитные структуры с различной симметрией.  $\text{KNbO}_3$  имеет три температурных фазовых перехода, а полиморфизм  $\text{NaNbO}_3$  имеет более сложный характер [39-41]. Фазовый переход в  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  выглядит следующим образом: ромбоэдрическая фаза  $\rightarrow 160^\circ\text{C} \rightarrow$  орторомбическая фаза  $\rightarrow 200^\circ\text{C} \rightarrow$  тетрагональная фаза  $\rightarrow 410^\circ\text{C} \rightarrow$  кубическая фаза (рисунок 1б) [18, 38, 42, 43]. Переход в твёрдую и жидкую фазу происходит при температурах  $1140^\circ\text{C}$  и  $1420^\circ\text{C}$ , соответственно. Ранее предполагалось, что в  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  сосуществуют несколько орторомбических фаз ( $\text{O}_1$  и  $\text{O}_2$ ), формирующих морфотропную фазовую границу и значительно улучшающих пьезоэлектрические свойства [44]. Однако, недавно было установлено, что в этой области температур отсутствуют какие-либо изменения симметрии [42].

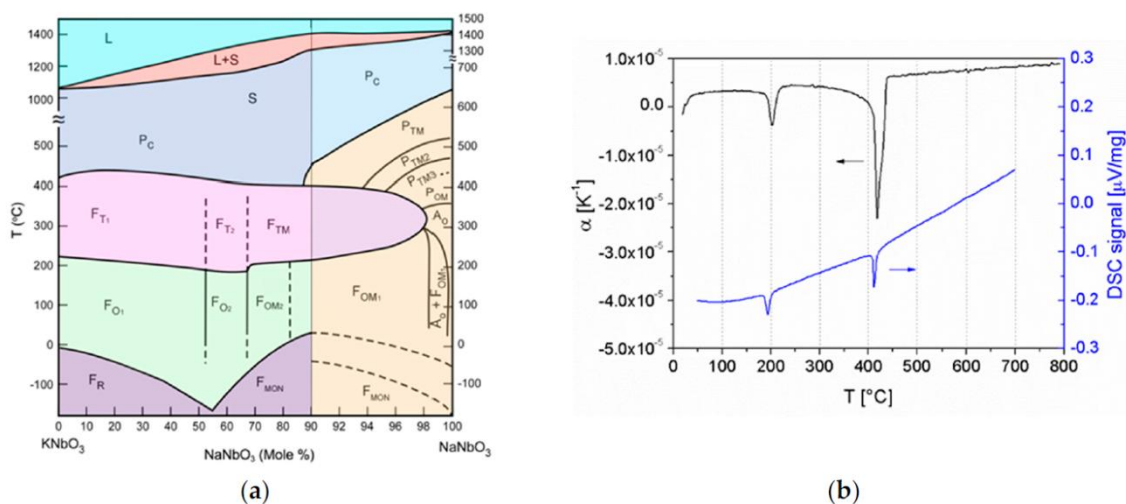


Рисунок 1 – (а) Фазовая диаграмма системы  $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ , (б) выявление фазовых переходов методом дилатометрии и сканирующей калориметрии

Состав  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ , в соответствии с фазовой диаграммой, имеет ту же структуру, что и  $\text{KNbO}_3$  ( $a = 0.5697 \text{ нм}$ ,  $b = 0.3971 \text{ нм}$ ,  $c = 0.5721 \text{ нм}$  (JCPDS; Katz and Megaw 1967)). Структуру



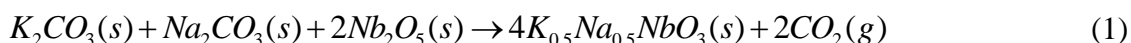
KNN при комнатной температуре часто описывают, как орторомбическую фазу с пространственной группой  $Amm2$ . Однако, строго говоря, структура перовскита  $ABO_3$  принадлежит к моноклинной симметрии [44, 45]. Параметры моноклинной примитивной ячейки  $a_m = c_m > b_m$ , где  $b_m$  оси перпендикулярны плоскости  $a_m b_m$ , а внутренний угол  $\beta$  немного больше 90 [46]. Следовательно, примитивная решётка перовскита KNN принадлежит моноклинной симметрии, и элементарная ячейка при комнатной температуре имеет орторомбическую симметрию.

Температуры фазовых переходов могут быть смещены за счет легирования. Обычно легирование понижает температуру перехода из орторомбической фазы в тетрагональную ( $T_{O-T}$ ) [19, 47-49]. Снижение температуры перехода до комнатной улучшает пьезоэлектрические свойства - так называемый полиморфный фазовый переход [50].

### 1.1.2 Твердофазный синтез порошков KNN

Наиболее часто используемый способ синтеза KNN представляет собой реакцию карбонатов щелочных металлов и оксида ниобия [13], хотя используют и другие щёлочи: нитраты [51], водородные карбонаты [52] и виннокислый гидрат калия натрия [53]. Твёрдый раствор может быть получен реакцией двух конечных перовскитов [42, 54, 55].

Общее уравнение реакции карбонатов щелочных металлов и оксида ниобия описывается выражением (1), и по данным термогравиметрического анализа происходит в диапазоне температур 400-700<sup>o</sup>C [56]. При синтезе чаще всего прокачивают при температурах 750-950<sup>o</sup>C.



Исследование смесей оксида/карбоната калия или натрия с оксидом ниобия позволило выявить наличие промежуточных фаз с различным молярным соотношением щелочной металл/ниобий [57-59], возникающих в результате химических реакций между  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$  и  $Nb_2O_5$ . Исследование диффузии в тройной системе при 600<sup>o</sup>C показало, что реакция протекает посредством диффузии ионов щелочных металлов в оксид ниобия, и конечная перовскитная фаза формируется посредством промежуточного перехода в фазу полиниобата  $(K,Na)_2Nb_4O_{11}$ . Скорость диффузии ионов калия на порядок меньше, чем ионов натрия, поэтому общая скорость реакции в тройной системе определяется скоростью диффузии ионов калия [60]. Как и для любой реакции, управляемой диффузией, уменьшение размера частиц приводит к увеличению длины диффузии и понижению температур реакции [61].

Существует ряд проблем синтеза, затрудняющих получение керамик высокого качества:

- недостаток щелочных металлов, возникающий ввиду гигроскопичности исходных реагентов, при химической реакции приводит к формированию фаз полиниобата и других продуктов, гигроскопичных при комнатной температуре;

- высокое давление испарённых при высокой температуре щелочных металлов приводит к их недостатку и, как следствие, к нарушению стехиометрии продукта.

Для решения этих проблем используют дополнительное прокаливание исходных порошков, проводят реакцию в контролируемой атмосфере и влажности или добавляют избыточное количество карбонатов [62].

### 1.1.3 Синтез керамики $\text{NaNbO}_3$

Исследование механизмов синтеза сложных оксидов, таких как KNN, затруднено возникновением амбиполярной диффузии [60], наличием двух легко испаряемых оксидов [63], анизотропии поверхностной энергии [64, 65] и возможностью одновременной активации нескольких механизмов диффузии. Разумно, в этом случае исследовать более простые модельные системы, такие как  $\text{NaNbO}_3$  [6, 8].

Механизмы синтеза исследовались субмикронный  $\text{NaNbO}_3$ , изготовленный классическим твердофазным синтезом [41] порошков и размером частиц: 100-300 нм, и наноразмерный  $\text{NaNbO}_3$ , изготовленный твердофазным синтезом с дополнительным перемалыванием [66] и размером частиц 20-30 нм. Исследование синтеза порошков оптической дилатометрией и микроструктурным анализом позволило выявить особенности транспорта материала [67]. Кривые синтеза показали наличие типичного для ниобатов щелочных металлов очень узкого интервала уплотнения керамик, немного ниже температуры плавления [68, 69]. Хотя уплотнение наноразмерного  $\text{NaNbO}_3$  начиналось на  $100^\circ\text{C}$  ниже субмикронного, оба образца достигали одинаковой плотности к  $1280^\circ\text{C}$ , и при более высоких температурах кривые уплотнения совпадали. До  $1100^\circ\text{C}$  уплотнения отсутствовали и наблюдалось только укрупнение зёрен – до 70% в субмикронном  $\text{NaNbO}_3$  и до 460% – в наноразмерном (рисунок 2).

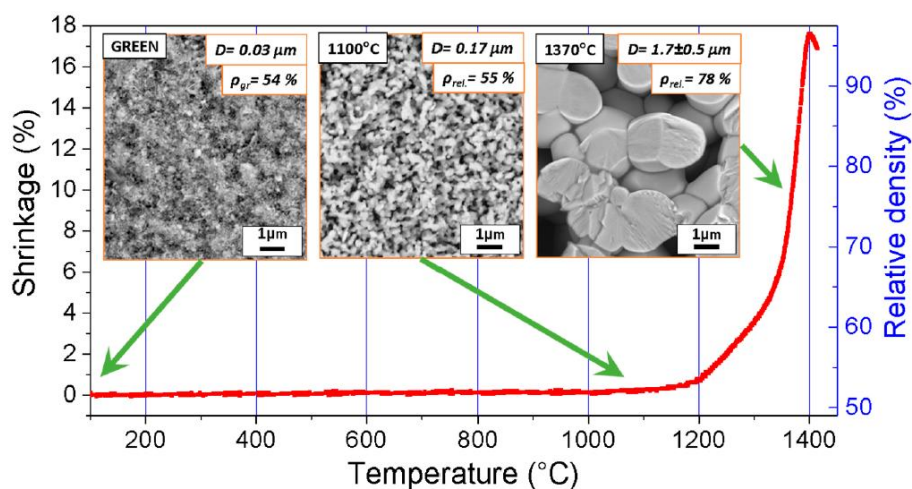


Рисунок 2 – Динамическая кривая синтеза смеси наноразмерного  $\text{NaNbO}_3$  при нагреве со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . На врезке – СЭМ изображения на различных этапах синтеза ( $D$  – средний размер зёрен,  $\rho$  – относительная плотность)

При дальнейшем нагреве оба образца начинали уплотняться и достигали плотности 75% и размера зёрен 1,7 мкм при 1370°C. Рост и уплотнение представлены в виде траекторий изменения микроструктуры на рисунке 3.

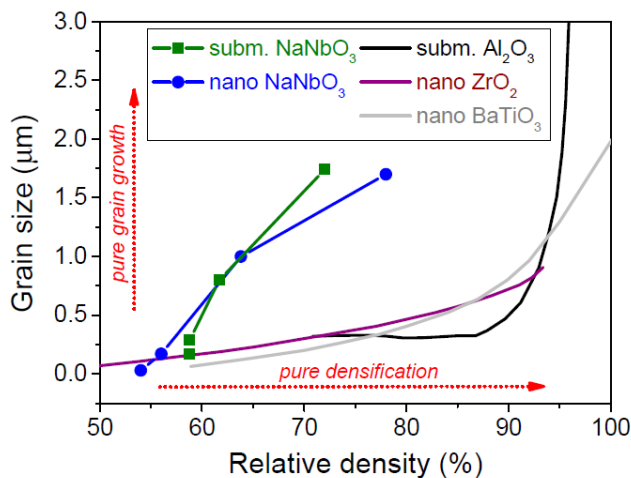


Рисунок 3 – Траектория изменения микроструктуры: субмикронного и наноразмерного NaNbO<sub>3</sub> [67], субмикронного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [70], наноразмерного ZrO<sub>2</sub> [71] и BaTiO<sub>3</sub> [72]

Исходный размер зерен не повлиял на траекторию роста керамик. Для обоих образцов наблюдалось сначала резкое увеличение размера зерен, а уплотнение материала только после достижения активационной энергии. Такое поведение не типично для керамических систем с подобным размером зерен, где экспоненциальный рост размера и уплотнение происходят одновременно при достижении активационной энергии [70-72].

Быстрый рост зерен на первоначальной стадии синтеза при отсутствии уплотнения демонстрирует раннюю активацию механизмов транспорта, не приводящих к уплотнению керамик. Определение точных механизмов синтеза посредством изотермального синтеза с уменьшением площади наноразмерных образцов выявило поверхностную диффузию в качестве доминирующего механизма синтеза на протяжении первой фазы синтеза керамик NaNbO<sub>3</sub> [67, 73]. Соответствующая активационная энергия составила 50-60 кДж/моль. Для сравнения в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> активационная энергия поверхностной диффузии 536 кДж/моль [74]. Таким образом, механизм поверхностной диффузии, активирующий рост зерен на ранней стадии синтеза керамик NaNbO<sub>3</sub>, приводит к тому, что на стадии уплотнения керамика не достигает высокой плотности. Хотя источник пониженной активационной энергии для поверхностной диффузии не известен, он может быть связан с низкой энергией кристаллической решетки в NaNbO<sub>3</sub> [75], которая на порядок ниже, чем в других перовскитах или оксидах. Подробных исследований механизмов транспорта в KNN не проводилось. Ввиду близких значений энергии кристаллической решетки для KNbO<sub>3</sub> и NaNbO<sub>3</sub> [75] ожидаются подобные механизмы синтеза.

### 1.1.4 Синтез керамики KNN

Одной из основных проблем керамик ниобата калия натрия, препятствующих их широкому распространению является низкая плотность. Стехиометрический KNN уплотняется в узком температурном диапазоне всего на  $10^{\circ}\text{C}$  меньше температуры плавления  $1140^{\circ}\text{C}$  (рисунок 4) [56, 68, 76, 77]. Типичная микроструктура полученного твердофазным синтезом KNN представляет собой кубические зерна (рисунок 5). Часто пишут о наличии внутри больших зерен бимодальной структуры с порами, что обусловлено ростом аномально больших зерен («аномальных зерен»).

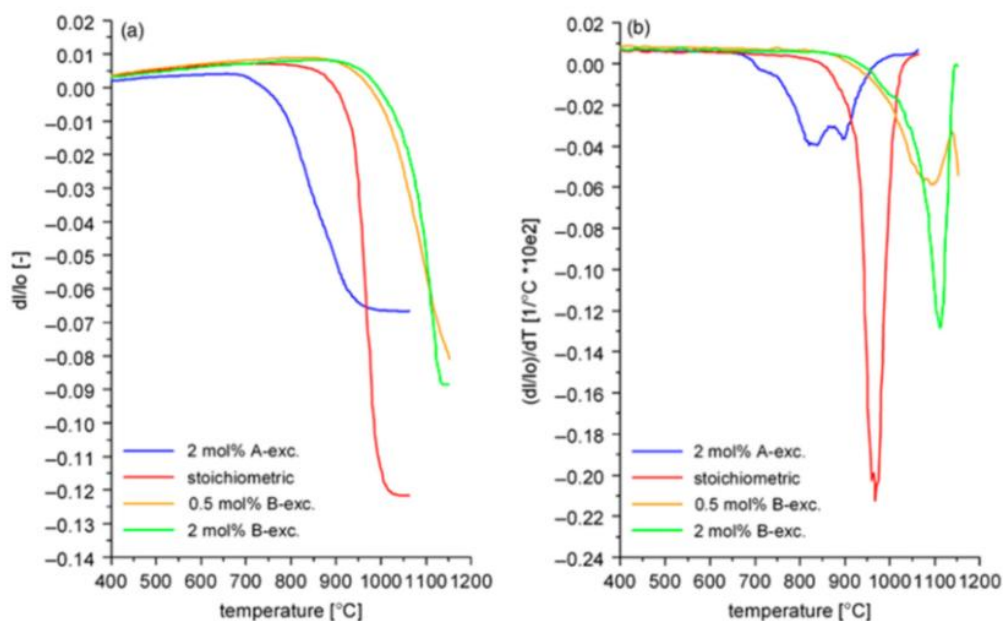


Рисунок 4 – Кривые синтеза (а) и скорости уплотнения (б) порошка KNN с различной стехиометрией [31]

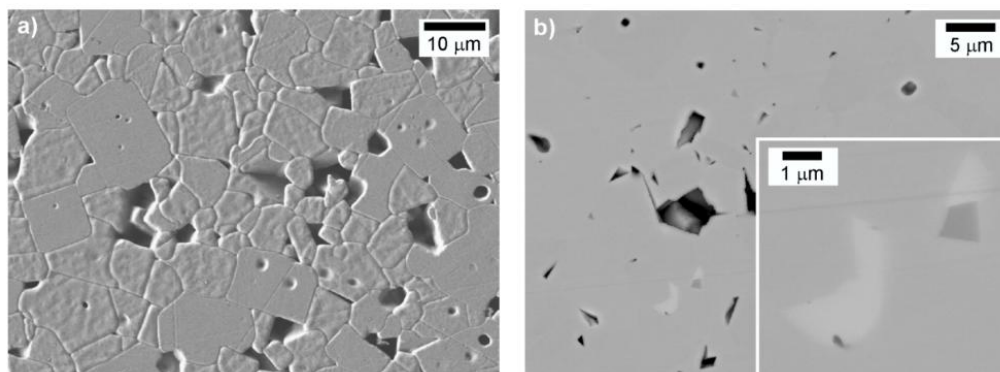


Рисунок 5 – Микроструктура керамики KNN, с плотностью 92,4%, (а) после температурной обработки («температурное травление»), СЭМ, вторичные электроны, (б) после полировки, СЭМ, обратно рассеянные электроны [76].  $T = 1120^{\circ}\text{C}$ , 2 часа

Недостаток щелочных металлов приводит к возникновению в перовскитной матрице вторичных фаз:  $\text{K}_6\text{Nb}_{10.88}\text{O}_{30}$  (International Centre for Diffraction Data - ICDD: 87-1856) [77, 78] или  $\text{K}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  [79].

Акер и соавторы исследовали влияние стехиометрии на синтез KNN [31, 80]. Они сравнили стехиометрический состав с составом с превышением по щелочным металлам (2 мол.%) и по Nb (0,5 и 2%). Стехиометрический состав и состав с превышением по Nb были монодисперсны со средним размером частиц около 0,6 мкм. Составы с превышением по щелочным металлам оказались полидисперсными с пиками около 0,3 и 3 мкм. Стехиометрический KNN обладал наибольшей степенью усадки в узком температурном диапазоне. KNN с превышением по щелочным металлам давал меньшую усадку, но уплотнение начиналось уже при 800°C. После отжига при 1105°C в течение двух часов относительная плотность керамик составляла для стехиометрического состава, состава с избытком щелочных металлов и для состава с избытком Nb: 95,3%, 86,5%, 90,9% теоретической плотности, соответственно. Микроструктура стехиометрического состава состояла из больших зерен (размером около 10 мкм) с порами внутри. Подобная структура возникала на промежуточном этапе синтеза при  $T=1030^{\circ}\text{C}$  в результате формирования «аномальных зерен», которые сдерживали процесс уплотнения. Состав с избытком Nb состоял из зерен, меньших, чем для стехиометрического состава. Для превышения щелочных металлов в начальном составе рост зерен наблюдался при промежуточных температурах – около 5 мкм при 970°C, что может быть отнесено не только за счет ранней активации поверхностной диффузии, которая приводит к огрублению и увеличению зерен, но и к присутствию жидкой фазы, что подтверждается СЭМ. В конечном состоянии керамика состояла из больших зерен, но при этом отсутствовали поры. Микроструктура описанных составов приведена на рисунке 6.

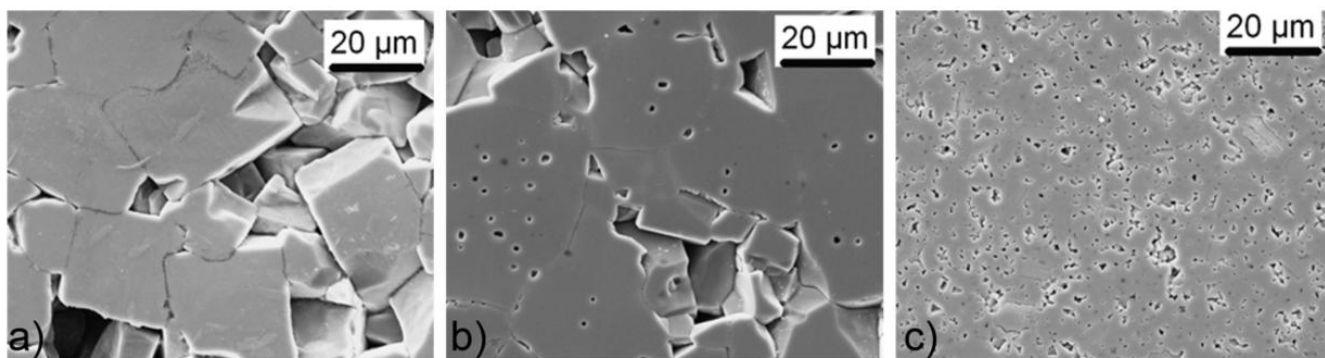


Рисунок 6 – Микроструктура керамик KNN: (а) избыточная по щелочным металлам (2%), (b) стехиометрический состав, (с) недостаток Nb.  $T = 1105^{\circ}\text{C}$ , 2 часа [31]

#### 1.1.5 Основные физические свойства керамики KNN

Петли сегнетоэлектрического гистерезиса и зависимость пьезокоэффициента от давления приведены на рисунке 7.

Основные характеристики нелегированной керамики при различных условиях синтеза (процедуре синтеза, температуре, длительности) собраны в таблице 1.

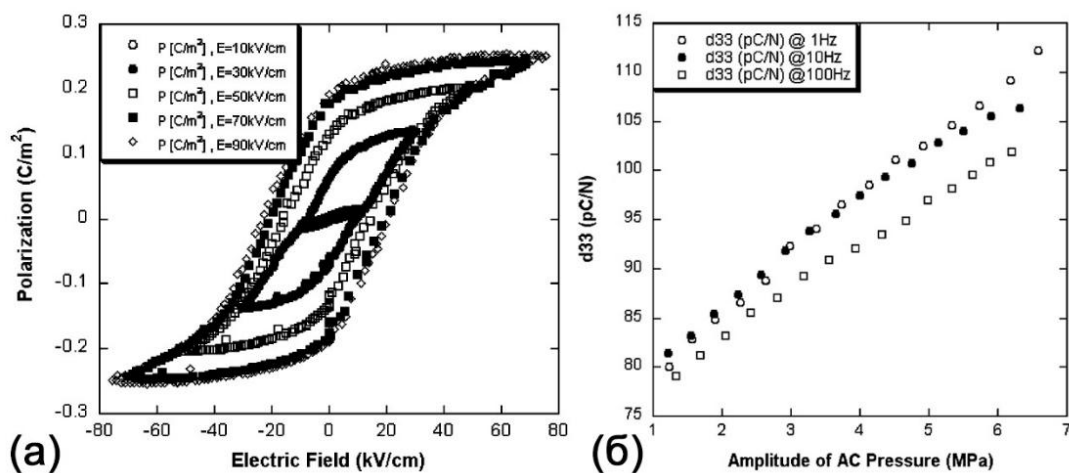


Рисунок 7 – (а) Петля гистерезиса при комнатной температуре, (б) зависимость пьезоэлектрического коэффициента  $d_{33}$  от давления

Таблица 1 – Плотность (в  $\text{г}/\text{см}^3$  и в процентах от теоретической), диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) и тангенс диэлектрических потерь ( $\tan \delta$ ), пьезокоэффициент  $d_{33}$  и электромеханический планарный коэффициент связи ( $k_p$ ) керамик  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ , изготовленных в различных условиях

Температура/время	$\rho$ ( $\text{г см}^{-3}$ )	% плотность	$\epsilon$	$\tan \delta$	$d_{33}$ [пКл/Н]	$k_p$	Ссылка
1,115°C/6 ч. (AS)	4,25 – 4,30	94,24 – 95,34	290	0,04	80	0,34–0,39	[81,82,83]
1,115°C/2 ч. (AS)	4,26 –	94,46 – 94-95	450 400	0,06 0,025	80 70–90	– 0,39	[84] [85]
1,114°C/2 ч. (AS)	4.30	95,34	~500	<0,05	110	0,39	[86]
1,120°C/2 ч. (AS)	4.40	97,56	~500	–	120	0,40	[87]
1,100°C/4 ч. (AS)		98,4	605	0,04	102	0,38	[88]
1,100°C/20 мин (HP)	4,46	98,89	420	–	160	0,45	[82]
850-1,150°C/1 ч. (HP)	4,50	99,78	470	0,035	–	0,45	[89]
1080°C/30 мин. (HP)	4,50	99,78	400	–	–	0,45	[81]
1080°C/45 мин. (HP)	4,48	99,33	700	0,06	–	0,47	[90]
1040-1100°C/3 мин. (SPS) + 950°C/5 ч. (пост-отжиг)	–	98	550	–	–	0,38	[91]
920°C/5 мин. (SPS) + 900°C/4 ч. (пост-отжиг)	4,48		~ 700	~ 0.03	~ 145	~ 0,35	[84]

Видно, что увеличение плотности приводит к значительному увеличению диэлектрической проницаемости и электромеханических коэффициентов.

### 1.1.6 Влияние легирования

Важная роль вакансий в кристаллической решётке для уплотнения перовскитов была показана Яффе [38]. Вакансии в А-позиции усиливают диффузию, а вакансии кислорода замедляют диффузию.

В одной из ранних работ по исследованию влияния легирования на уплотнение керамик KNN пишут об увеличении плотности керамик путем создания дополнительных ионов  $\text{Nb}^{5+}$  (В-

позиция) и внедрения  $Mg^{2+}$  (донорная примесь в А-позиции) в решётку перовскита [68]. Оба способа создают вакансии в А-позиции, усиливающие перенос материала при синтезе. Так, легирование KNN ионами  $Mg^{2+}$  приводит к тому, что при длительности синтеза 24 часа при  $1125^{\circ}C$  плотность керамики достигала 97%. Роль вакансий была продемонстрирована экспериментально, когда в А-позиции добавлялись атомы щелочных металлов, и плотность керамик при этом падала.

В 2005 году Малич и др. подтвердили предположения Яффе. Они легировали KNN 0,5% щелочных металлов  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Ba^{2+}$ , играющими роль акцепторной примеси в А-позиции решётки и вызывающими формирование вакансий в А-позиции. По сравнению с нелегированным KNN ( $\rho = 94,4\%$ ) легирование Sr привело к увеличению плотности до 96%. Остальные легирующие примеси не приводили к увеличению плотности.

Внедрение ионов Sr в решётку  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  приводит к уменьшению параметров кристаллической решётки (таблица 2).

Таблица 2 – Параметры кристаллической решётки и плотность керамики KNN, нелегированной и легированной Sr, синтезированной при  $1115^{\circ}C$

% $Sr^{2+}$	a, нм	b, нм	c, нм	V, нм <sup>3</sup>	$\rho$ , г/см	Теоретическая плотность г/см	Относительная плотность
0	0,4005(5)	0,3974(4)	0,4002(4)	0,0633(2)	4,26	4,512	94,4
0,5	0,4001(6)	0,3949(5)	0,4006(4)	0,0633(2)	4,33	4,519	95,8
2	0,3996(3)	0,3955(2)	0,4002(2)	0,0632(1)	4,06	4,533	89,6
5	0,39796(9)			0,06303(4)	4,00	4,565	87,6
10	0,39715(5)			0,06264(2)	3,82	4,628	*
*: KNN-10% содержит вторичную фазу, поэтому нельзя посчитать относительную плотность							

Орторомбическое искажение решётки уменьшается с увеличением степени легирования в связи с внедрением  $Sr^{2+}$  в А-подрешётку. При степени легирования выше 5% решетка становится псевдокубической. Керамики, легированные 10%  $Sr^{2+}$ , содержат вторичную фазу с избытком Nb. С наибольшей вероятностью вторичная фаза представляет собой одно из следующих соединений:  $K_2Nb_4O_{11}$ ,  $K_2Nb_8O_{21}$ ,  $K_{5.75}Nb_{10.85}O_{30}$ , или  $K_6Nb_{10.88}O_{30}$ . Фазовая диаграмма керамики KNN, легированной  $Sr^{2+}$ , приведена на рисунке 8.

Легирование стронцием приводит к немонотонному изменению плотности – при слабом легировании (0,5%) плотность увеличивается на 2%, а затем вновь падает (таблица 2). Средний размер зерен уменьшается от 100 мкм (в KNN) до нескольких мкм. При легировании  $> 0,5\%$  кубическая огранка зерен уступает место произвольным формам (рисунок 9).

Значения диэлектрической проницаемости и пьезоэлектрического коэффициента при увеличении степени легирования значительно увеличиваются (таблица 2).

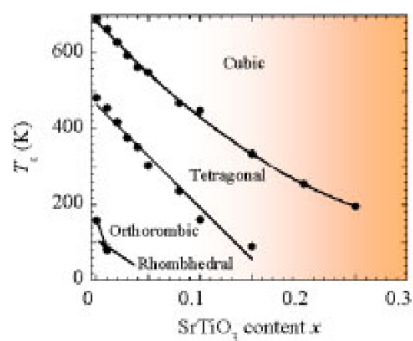


Рисунок 8 – Фазовая диаграмма керамики KNN, легированной Sr. Изменение цвета демонстрирует переход к состоянию, подобному релаксорному

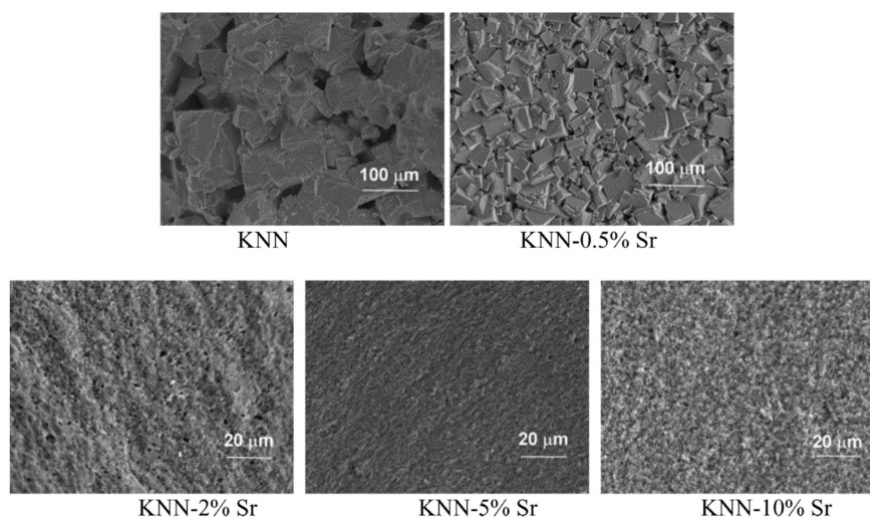


Рисунок 9 – Микроструктура керамик KNN с различной степенью легирования Sr, синтезированной при 1115°C

Зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  в нелегированном KNN представляет собой классический сегнетоэлектрический отклик с резким пиком вблизи точек фазовых переходов: 188°C (O-T) и 405°C (T-C), которые подтверждаются данными дифференциальной сканирующей калориметрии (рисунок 10). Легирование KNN 5%  $\text{Sr}^{2+}$  приводит к уширению и смещению в область низких температур максимума  $\epsilon(T)$ . Широкий максимум  $\epsilon(T)$  характерен для релаксорного состояния, например, для PLZT 6,5/65/35.

Диэлектрическая постоянная, тангенс потерь при 10 кГц,  $d_{33}$  и  $k_p$  демонстрируют немонотонное изменение с ростом степени легирования. Максимальных значений электромеханических коэффициентов (рисунок 11) керамика достигает при 5% легирования  $\text{Sr}^{2+}$ , далее свойства ухудшаются, что предположительно, связано с переходом к многофазному состоянию. Значения диэлектрической постоянной, тангенса потерь при 10 кГц,  $d_{33}$  и  $k_p$  обобщены в таблице 3.



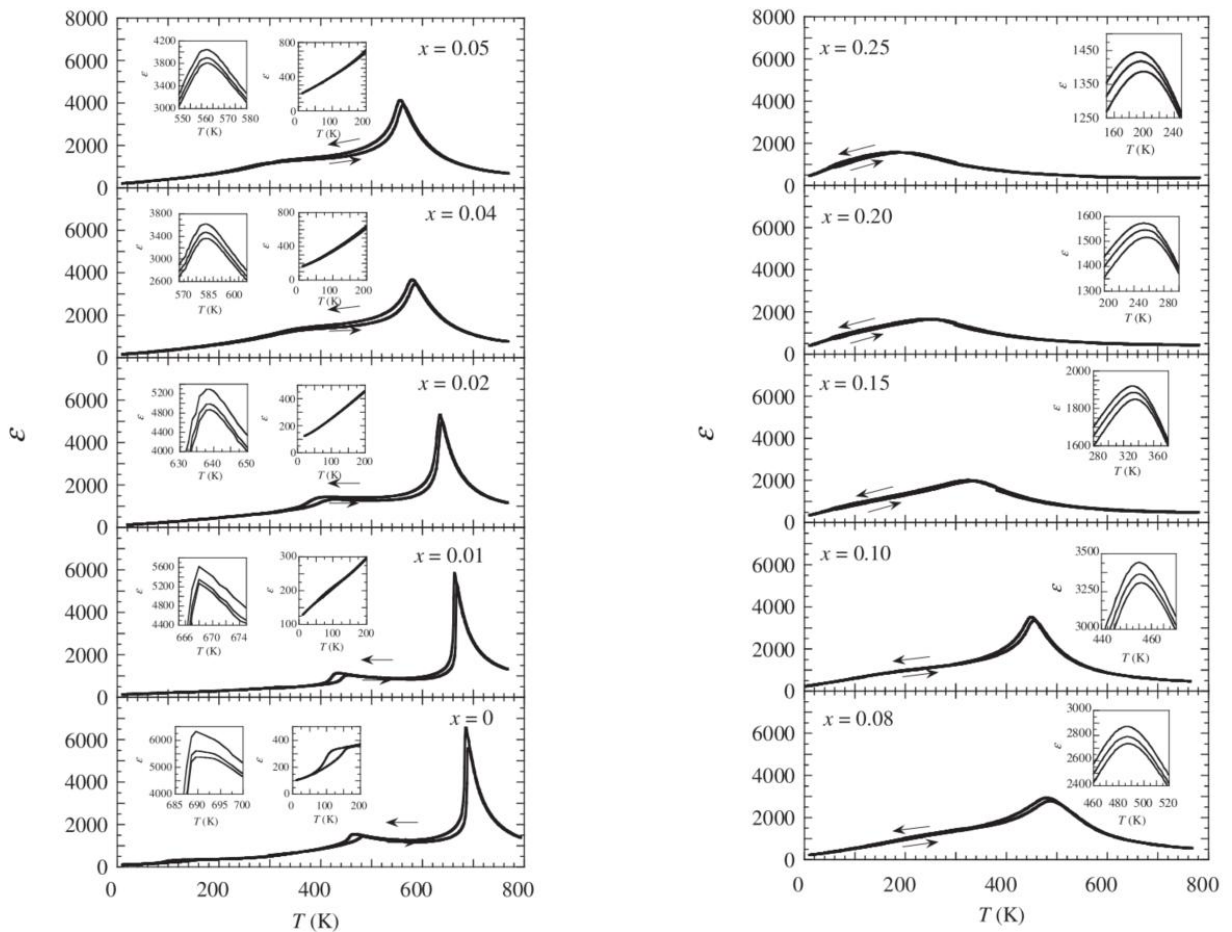


Рисунок 10 –  $\epsilon(T)$  для KNN с различной концентрацией  $\text{Sr}^{2+}$  на 10 кГц. На левой врезке  $\epsilon(T)$  вблизи С-Т фазового перехода на 100 кГц (внизу), 10 кГц и 1 кГц (вверху). На правой врезке фазовый переход, исчезает при сильном легировании

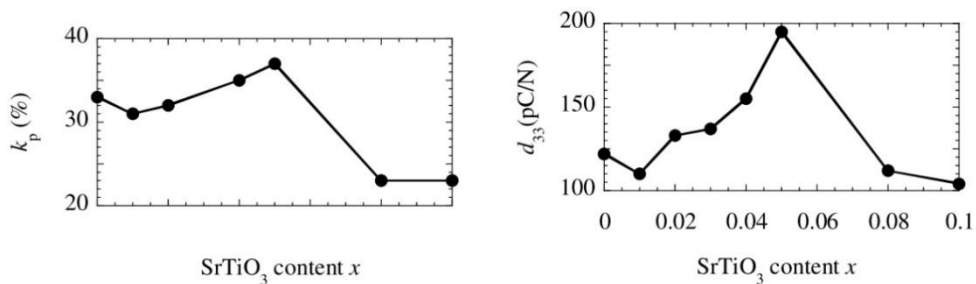


Рисунок 11 – Изменение  $k_p$  и  $d_{33}$  с ростом степени легирования KNN ионами  $\text{Sr}^{2+}$

Таблица 3 –  $\epsilon$ ,  $\text{tg } \delta$  и  $d_{33}$  керамики KNN, легированной Sr, синтезированной при 1115°C

At.% $\text{Sr}^{2+}$ (номинально)	$\epsilon$	$\text{tg } \delta$	$d_{33}(\text{pC/N})$
0	450	0,06	80
0,5	500	0,04	95
2	870	0,03	80
5	1670	0,04	50

## 1.2 Методы синтеза, легирование и основные физические свойства керамик ВФО

### 1.2.1 Фазовая диаграмма $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и термодинамическая стабильность фазы $\text{BiFeO}_3$

Объёмный мультиферроик феррит висмута ВФО принадлежит к пространственной группе  $R3C$ . Спонтанная поляризация ориентирована вдоль кристаллографического направления (111) и имеет восемь ориентаций (рисунок 12) и, следовательно, может возникать восемь типов сегнетоэлектрических доменов.

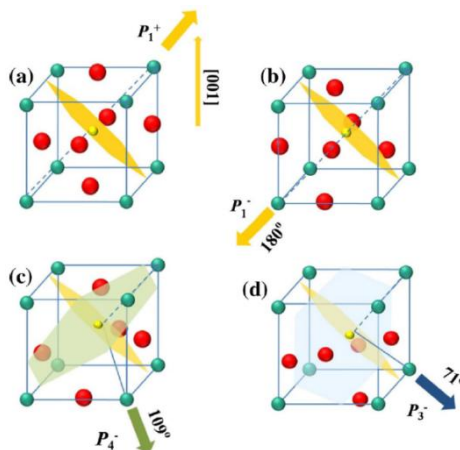


Рисунок 12 – Структура и направления спонтанной поляризации в ВФО

Феррит висмута, приготовленный твердотельным синтезом, обладает высоким током утечки ввиду высокой плотности ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и вакансий кислорода [92], что затрудняет получение высоких значений пьезоэлектрических и диэлектрических свойств.

Фазовая диаграмма  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  показывает существование трёх равновесных фаз (от насыщенных Fe до насыщенных Bi): орторомбической  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (пространственная группа  $P_{bam}$ , ICSD #20067), ромбоэдрической перовскитной  $\text{BiFeO}_3$  ( $R3C$ , ICSD #15299), которая разлагается до  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и жидкой фазы при  $935^\circ\text{C}$ , и кубической  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  (ICSD #62719), которая разлагается до  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и жидкой фазы при  $790^\circ\text{C}$  [93] (рисунок 13).

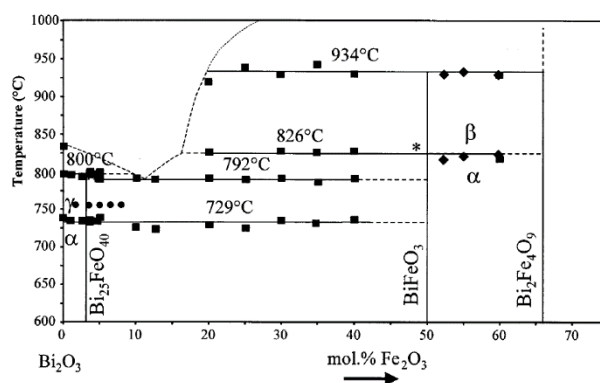


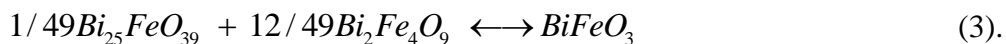
Рисунок 13 – Фазовая диаграмма системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в диапазоне  $600\text{-}1000^\circ\text{C}$ . Равновесные точки (●) после долгого отжига. Инвариантные температуры (■) определены сканирующей калориметрией, а аллотропные переходы (◆) - НТХРД и сканирующей калориметрией

В ряде экспериментальных и теоретических работ показана температурная нестабильность ВFO при  $T > 700^\circ\text{C}$  с разложением в:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  [94, 95]. С точки зрения термодинамики можно выделить две основные химические реакции:

- реакция синтеза, протекающая во всём температурном диапазоне:



- равновесная реакция разложения:



Результат расчётов термодинамической стабильности в диапазоне 500-1200 К показан на рисунке 14.

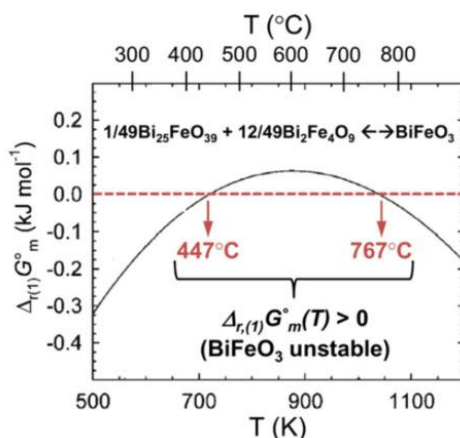


Рисунок 14 – Область термодинамической нестабильности  $\text{BiFeO}_3$ , рассчитанная зависимость энергии Гиббса равновесной реакции между  $\text{BiFeO}_3$  и фазами с избытком Bi и Fe [41]

Вычисления показывают, что в диапазоне  $447\text{-}767^\circ\text{C}$  фазы  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  термодинамически стабильней фазы  $\text{BiFeO}_3$ , что подтверждается экспериментально. При синтезе керамики в диапазоне  $447\text{-}767^\circ\text{C}$   $\text{BiFeO}_3$  частично переходит в другие фазы [96]. Реакция обратима и дополнительный отжиг возвращает керамику в  $\text{BiFeO}_3$ . С точки зрения термодинамики в области переходных температур  $447^\circ\text{C}$  и  $767^\circ\text{C}$  возможно сосуществование трёх фаз. На эксперименте многофазное состояние обнаруживается в гораздо более широком диапазоне температур, что может быть объяснено малой величиной изменения потенциала Гиббса (малой движущей силой реакции) [96]. Кроме того, Валантом было показано, что многофазное состояние керамики может быть результатом взаимодействия с различными примесями оксидов вида  $\text{AO}_x$  [97].

### 1.2.2 Кинетика синтеза керамик ВFO

Существенный прогресс достигнут в исследовании кинетики фазовых превращений в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Исследование диффузии при  $650^\circ\text{C}$  выявило, что ионы  $\text{Bi}^{3+}$  диффундируют на несколько мкм внутрь  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а в обратном направлении диффузия мала [98]. Принимая во внимание, что для сохранения электронейтральности диффузия  $\text{Bi}^{3+}$  происходит одновременно с диффузией  $\text{O}^{2-}$  и учитывая, что диффузия кислорода в сложных оксидах происходит быстрее, чем

диффузия катионов [99, 100], можно ожидать, что формирование  $\text{BiFeO}_3$  происходит в первую очередь за счёт диффузии ионов  $\text{Bi}^{3+}$  в оксид  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Низкая скорость диффузии соотносится с существующими данными, полученными для температуры  $700^\circ\text{C}$ : коэффициент диффузии  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - D_{700\text{C}} \sim 2.8 \cdot 10^{-25} \text{ м}^2/\text{с}$  на пять порядков ниже, чем для  $\text{Bi}^{3+} D_{700\text{C}} \sim 6.8 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$  [101, 102]. Большой скоростью диффузии  $\text{Bi}$  объясняются и особенности микроструктуры: обогащенные  $\text{Fe}$  области внутри зерен и обеднённые  $\text{Bi}$  - вблизи границ (рисунок 15) [98].

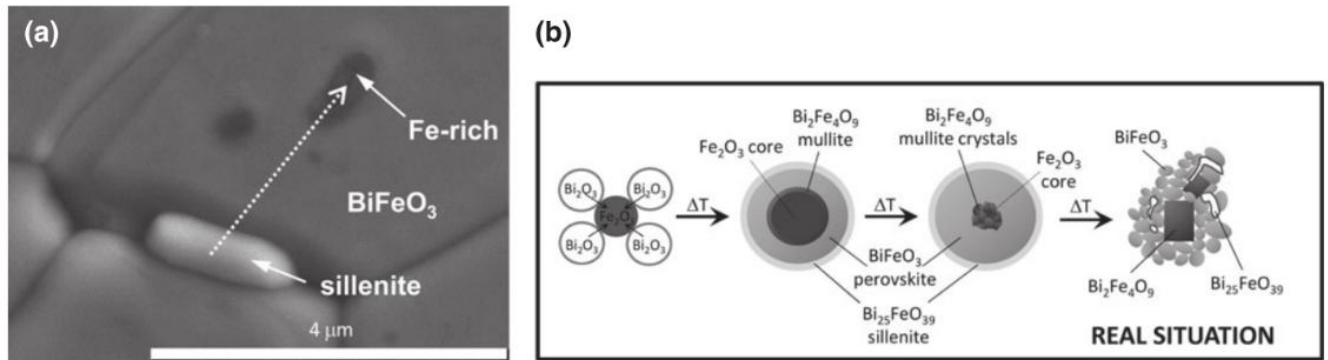


Рисунок 15 – Кинетика реакции в  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . (а) СЭМ распределения фаз с различным  $\text{Bi/Fe}$  соотношением. Зерно  $\text{BiFeO}_3$  (светло-серый контраст), насыщенная  $\text{Bi}$  фаза – на границе зерна, насыщенная  $\text{Fe}$  ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  или  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) – тёмно-серая

Рисунок 15б объясняет сосуществование фаз и их стабилизацию, в ходе которого диффузия  $\text{Bi}$  в зерна  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  приводит к формированию оболочки  $\text{BiFeO}_3$  и не вступающего в химическую реакцию богатого  $\text{Fe}$  ядра. Таким образом, важным параметром является размер частиц в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , определяющий длину диффузии. Его нужно контролировать, чтобы избежать образования областей, не принимающих участия в химической реакции.

Наблюдая за процессом формирования селенита и фазы феррита висмута:  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , Бернардо и соавторы предложили механизм реакции, показанный на рисунке 15 [98]. В начале реакции образуется селенит – первая фаза, которая возникает в  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  вблизи контактной поверхности частиц [103, 104]. Далее возникает фаза  $\text{BiFeO}_3$ , которая расширяется к центру частицы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Фаза  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  формируется одновременно с образованием фазы  $\text{BiFeO}_3$ , и приводит к последовательным фазовым превращениям:  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}/\text{BiFeO}_3/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Часто формируются большие ограненные зерна  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , которые разрастаются и присутствуют в конечной керамике. Эти зерна могут быть стабилизированы под влиянием примеси [92].

Одна из характерных особенностей процесса синтеза керамик  $\text{BiFeO}_3$  это формирование фазы селенита  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  или изоструктурных фаз, стабилизированных примесными оксидами. Несколько авторов независимо показали, что  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  это первый продукт реакции, возникающий в системе  $\text{Bi}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$  1:1 при  $400\text{-}500^\circ\text{C}$  [103, 98, 104]. Для синтеза керамик  $\text{BiFeO}_3$  – это серьёзная проблема, которая редко рассматривается литературе. Например, если эта фаза не

взаимодействует полностью с насыщенными Fe областями материала ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ), что может произойти по термодинамическим или кинетическим причинам, то она остается в керамике. Температура плавления фазы  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  ниже, чем у чистого  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $T_m(\text{Bi}_2\text{O}_3) \sim 830^\circ\text{C}$ , а  $T_p(\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9) \sim 790^\circ\text{C}$  [93, 105]), где  $T_m$  и  $T_p$  – температуры плавления и температура перетектического фазового перехода. Неконгруэнтное плавление через разложение фазы селенита может приводить к неконтролируемой потере  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  из-за испарения под действием высокого давления [97, 106] и сегрегации жидкой фазы [107].

Типичный пример сегрегации жидкой фазы, богатой ионами висмута, показан на рисунке 16. После синтеза керамик ниже перетектической точки при  $760^\circ\text{C}$ , ( $T < T_p$ ), фаза селенита появляется в форме включений микронного размера, хорошо различимых в матрице  $\text{BiFeO}_3$  (белые точки на рисунке 16а). Если керамика отжигается при  $820^\circ\text{C}$  ( $T > T_p$ ), то включения начинают сегрегировать (рисунок 16б), формируя включения размером до 10 мкм (рисунок 16б). Перемешивание, которое происходит при образовании жидкой фазы, предотвращает реакцию между фазой насыщенной висмутом и ядром насыщенным железом. Это приводит к формированию многофазных состояний. Керамики  $\text{BiFeO}_3$ , синтезированные при  $T > 820^\circ\text{C}$  могут содержать значительные доли вторичных фаз.

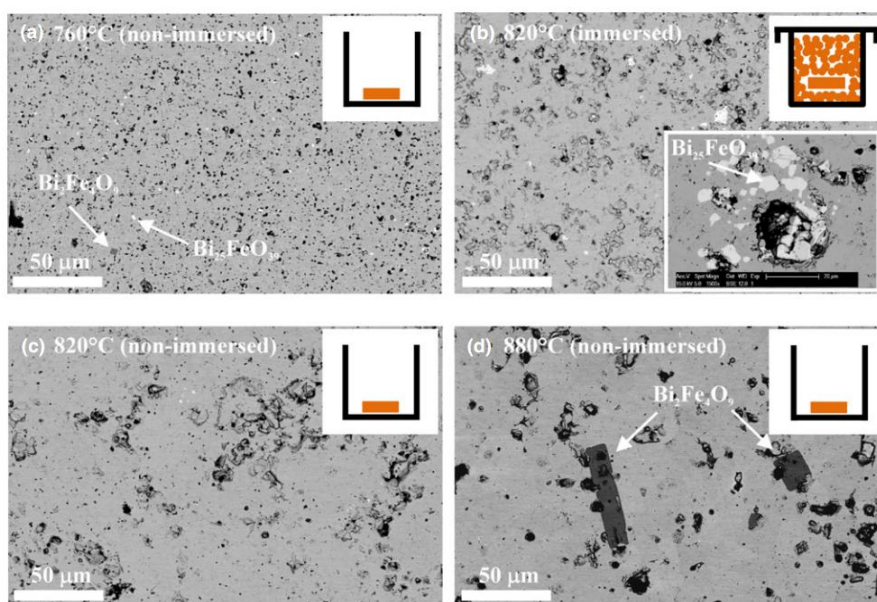


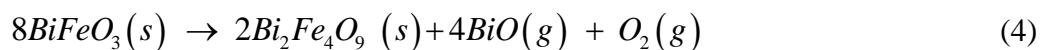
Рисунок 16 – Сегрегация насыщенной висмутом жидкой фазы и испарение/сублимация  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

#### СЭМ обратно-рассеянных электронов на керамике $\text{BiFeO}_3$

Другая важная проблема – это испарение  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  при повышенных температурах, что приводит к нарушению стехиометрии. Эксперименты с дополнительным отжигом  $\text{BiFeO}_3$  после синтеза ( $> 10$  ч) показали, что  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  начинает теряться при температуре  $\geq 820^\circ\text{C}$  (рисунок 16) [107, 104]. Для обогащения атмосферы оксидом висмута, и уменьшения потери  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  таблетку  $\text{BiFeO}_3$  ( $820^\circ\text{C}$ , 10 ч.) помещали в порошок феррита висмута. После дополнительного отжига в порошке наблюдалась фаза селенита [107]. В тоже время, фаза селенита почти полностью исчезала при

отжиге на открытом воздухе и той же температуре. Этот факт обусловлен испарением  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  из жидкой фазы, возникающей при плавлении селенита.

Дальнейшее увеличение температуры отжига до  $880^\circ\text{C}$  приводит к формированию больших (до 50 мкм) огранённых кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . На фазовой диаграмме  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [93, 105] система сдвигается в двухфазную область  $\text{BiFeO}_3\text{-Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  с соотношением ионов  $\text{Bi/Fe} < 1$ . Таким образом, потеря  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  приводит к появлению областей, обогащённых железом, что описывается химической реакцией:



### 1.2.3 Методы синтеза керамик ВFO

Ввиду многочисленных особенностей в термодинамике и кинетике системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  синтез однофазных керамик  $\text{BiFeO}_3$  достаточно сложен. Многочисленные и часто неудачные попытки осуществлялись различными методами. Кроме традиционного твердофазного синтеза использовалось приготовление керамик гидротермальным синтезом, золь-гель методом, синтезом при высоких давлениях и т.д. [92]. Традиционный твердофазный синтез  $\text{BiFeO}_3$  представляет собой стандартную для керамик процедуру [92]. Порошки  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  предварительно смешиваются с изопропанолом и размалываются в среде YSZ. Получившаяся смесь прокаливается. Типичная кривая синтеза гомогенизированного порошка  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с частицами микронного размера ( $d = 1,1$  мкм) приведена на рисунке 17 [92]. Чтобы не происходило укрупнения частиц, смесь прокаливается при нескольких температурах (2-3 шага) в диапазоне  $650\text{-}700^\circ\text{C}$  ниже точки уплотнения при  $800^\circ\text{C}$  (рисунок 17) [92]. После всех процедур отжига порошок содержит некоторую долю вторичных фаз. Многофазность обусловлена тем, что химическая реакция протекает в области фазовой нестабильности смеси.

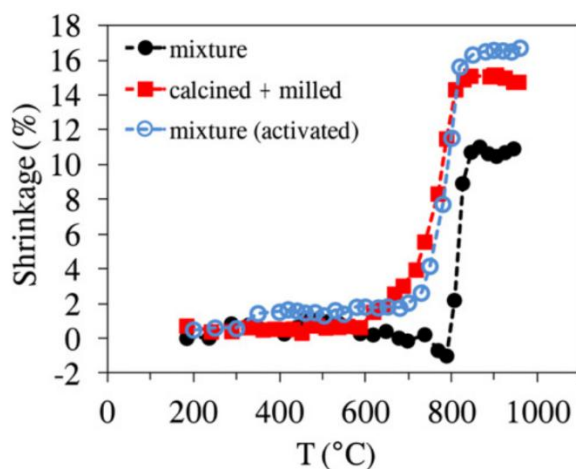


Рисунок 17 – Кривые синтеза для смеси  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  без прокаливания («mixture»), с прокаливанием при  $700^\circ\text{C}$ , 5 часов и с последующим перемалыванием в планетарной мельнице («calcination+milled») и с механохимической активацией («mixture (activated)»)

Для получения большего выхода химической реакции следует увеличить температуру синтеза выше 767°C для выхода из температур, где  $\text{BiFeO}_3$  термодинамически нестабилен. Однако, при этом возникает несколько проблем. Во-первых,  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_3$  начинает плавиться при 790°C, что может вызвать неконтролируемые потери  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  через испарение и/или сегрегацию жидкой фазы. Во-вторых, при 800°C начинается уплотнение керамики. Это ограничивает порог температур закаливанию, т.к. укрупнение частиц требует дополнительных стадий перемалывания, которые могут стабилизировать вторичные фазы из-за попадания примесей. Кроме того, порошки с дополнительными стадиями прокаливания и отжига, начинают уплотняться при меньших температурах (около 600°C). Поэтому закалку необходимо проводить в диапазоне термодинамической нестабильности  $\text{BiFeO}_3$  или на её границе.

Для преодоления противоречия – уплотнение керамики происходит одновременно с реакцией синтеза – было предложено использовать твердофазный синтез с дополнительной механохимической активацией (высокоэнергетическое перемешивание) [92]. Этот метод даёт возможность объединить два процесса в один технологический шаг – реактивный синтез [108]. Уменьшение шагов в процессе синтеза (уход от дополнительного перемалывания) положительно влияет на свойства керамик, т.к. уменьшает количество вносимых примесей и снижает содержание вторичных фаз [92]. Механохимическая активация порошка  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_2$ , подобно отжигу при высоких температурах [107], приводит к усилению химической реакции, что видно из кривых синтеза (рисунок 17). Получаемые керамики выдерживают приложение электрических полей до 180 кВ/мм, что позволяет исследовать процесс переключения поляризации и пьезоэлектрические свойства.

#### 1.2.4 Основные физические свойства керамик BFO

Диэлектрическая проницаемость феррита висмута при ГГц частотах мала,  $\epsilon \sim 30$ , однако в диапазоне частот от Гц до МГц при комнатной температуре  $\epsilon \sim 10000$  в керамиках [109] (рисунок 18) и монокристаллах [110]. Увеличение диэлектрической проницаемости обусловлено вкладом электрической проводимости, которая влияет посредством прыжкового механизма (механизм Максвелла-Вагнера) [111, 112], который используют для объяснения частотной дисперсии и высоких значений диэлектрической проницаемости [109, 110, 113, 115]. Может быть существенным и вклад доменных границ [116]. Детальное исследование керамик с различным синтезом показывает, что часто ее природа гораздо более сложна, и требует дополнительных исследований.

Как и низкочастотная диэлектрическая проницаемость, проводимость керамик сильно зависит от условий синтеза. Разброс значений в монокристаллах и керамиках – от  $10^{-2}$  до  $10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  [110, 113, 117-120]. Высокую проводимость керамик  $\text{BiFeO}_3$  чаще всего объясняют влиянием:

(1) ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (восстанавливаются в  $\text{Fe}^{2+}$ ) и/или вакансий кислорода [115, 121-128], (2) вторичных фаз [121-123] или их комбинации.

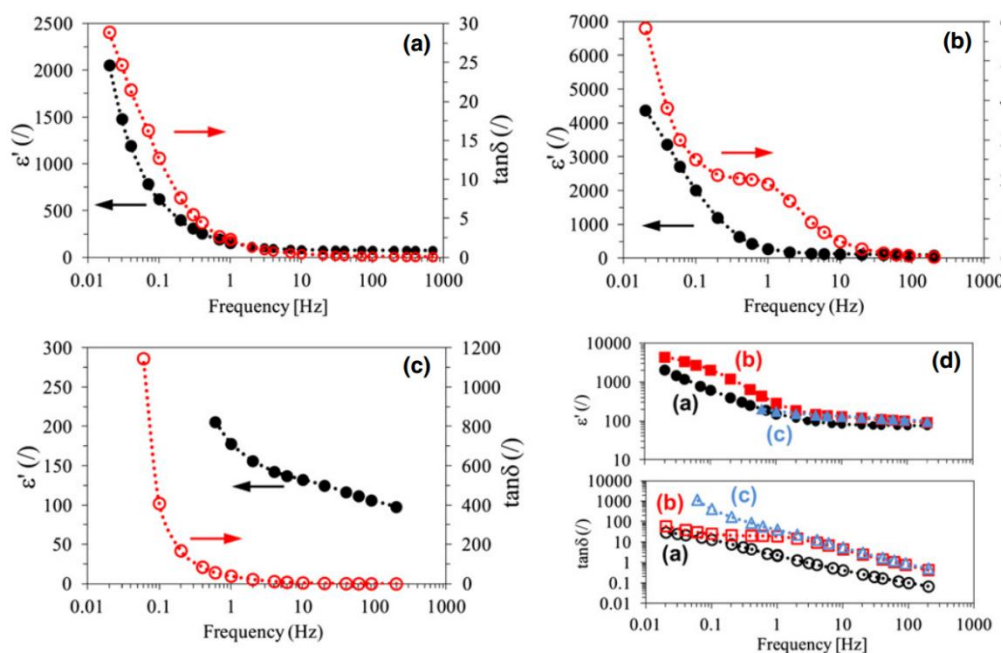


Рисунок 18 – Частотная зависимость диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и потерь ( $\tan \delta$ ) для керамик, приготовленных механохимической активацией: (а) без перемалывания, и с перемалыванием (b) в изопропаноле, (с) в ацетоне

Последние теоретические исследования методом теории функционала плотности предполагают, что феррит висмута, в действительности, является полупроводником  $p$ -типа [129, 130]. В богатой кислородом атмосфере, типичной для синтеза керамик, энергетически выгодно формирование вакансий  $\text{Bi}$  и  $\text{Fe}$ , которые создают акцепторные уровни в запрещённой зоне. Дефекты легко ионизируются и создают проводимость  $p$ -типа. В обедненной кислородом атмосфере, формируются вакансии кислорода, которые создают глубокие донорные уровни, что приводит к слабой проводимости  $n$ -типа. Теоретические предсказания подтверждаются экспериментально косвенными [131, 136] и прямыми экспериментами. Проводимость ВФО, легированного Са, уменьшается на несколько порядков при синтезе в бескислородной атмосфере ( $\text{N}_2$ ) [137] (рисунок 19). Согласно проведённым исследованиям ВФО, легированный Са, является полупроводником  $p$ -типа с энергией активации  $E_a \sim 0,27-0,4$  эВ. Полупроводниковые свойства были отнесены к смешанному  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$  валентному состоянию ионов железа, что согласуется с исследованиями, в которых было показано уменьшение количества ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в ВФО керамиках [138, 139]. Термическая обработка в безвоздушной атмосфере может существенно снизить проводимость (и токи утечки), однако, в этом случае возможна потеря  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [140, 141].



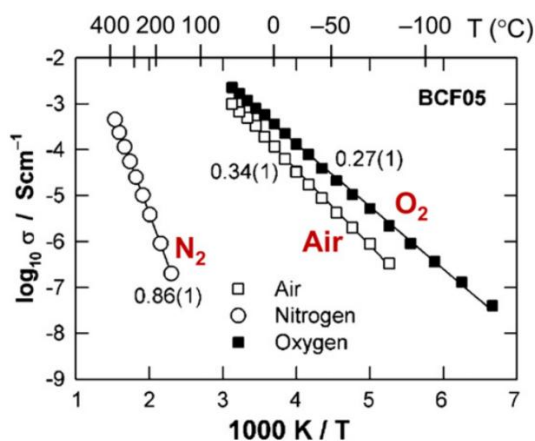


Рисунок 19 – Зависимость DC электрической проводимости от обратной температуры для BFO, легированного Ca, синтезированного в разных атмосферах

Исследование переключения поляризации в BFO представляет значительную сложность ввиду больших токов утечки, высоких коэрцитивных полей и низкого поля пробоя. В публикуемых работах часто демонстрируются частные P-E петли, которые ошибочно интерпретируют как насыщенные [142]. Измерение петель в полях ниже порогового может дать информацию о движении доменных стенок, диэлектрическом и пьезоэлектрическом поведении материала [143].

На рисунке 20 приведены характерные P-E петли в BFO [118, 125]. В некоторых случаях наблюдаются двойные петли. Коэрцитивное поле 75 кВ/см, остаточная поляризация от 20 до 60 мкКл/см<sup>2</sup>. Наличие двойных петель относят за счет пиннинга доменных границ на дефектах (кислородных вакансиях  $V_{O^{\bullet}}$  или вакансиях висмута  $V_{Bi}$ ) [144].

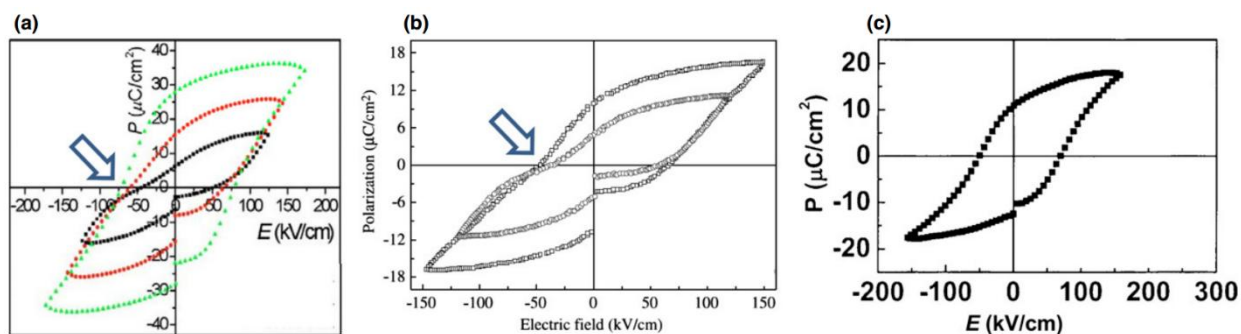


Рисунок 20 – P-E петли гистерезиса для керамики BFO, полученных различными методами:

(a) золь-гель синтез [145], (b) быстрый синтез из жидкой фазы [146], (c) твердофазный синтез [147]

Измерение P-E петель гистерезиса в керамиках, отожжённых в порошке BFO, показало, что коэрцитивное поле снижается, и исчезает двойная петля, что может служить подтверждением гипотезы о пиннинге доменных стенок (рисунок 21).

В отличие от многочисленных измерений P-E петель, данных о петлях пьезоэлектрического гистерезиса S-E значительно меньше [107, 119, 148, 149]. Петли имеют форму бабочки (рисунок

21a), обусловленную движением не-180-градусных доменных стенок, которые создают механические напряжения и изменяют размер зерен.

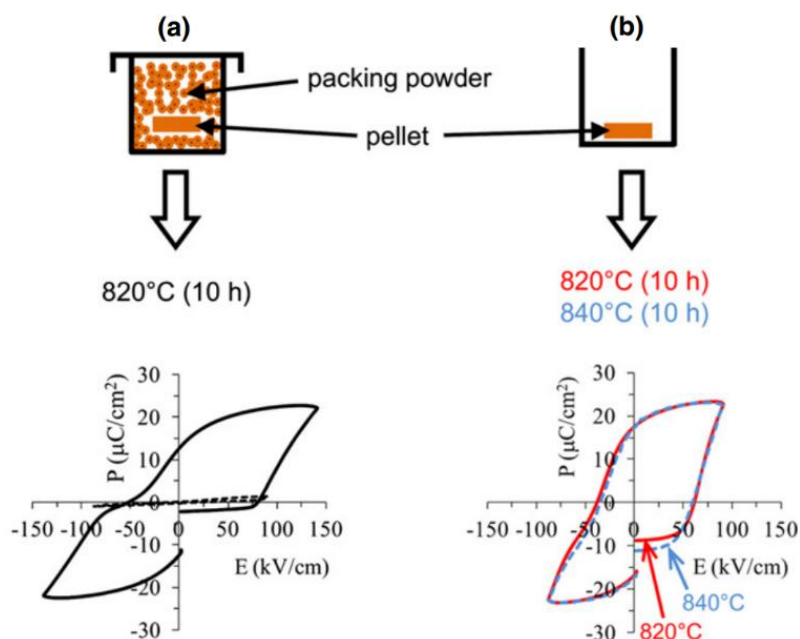


Рисунок 21 – Влияние потерь  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  на переключение поляризации в керамиках WFO, отожжённых:

(а) в порошке  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ , (б) без порошка. Петли гистерезиса измерены в полях 140 и 90 кВ/см, соответственно. На (а) пунктирной линией нанесена петля при 90 кВ/см

Особенностью пьезоэлектрических петель является сильная частотная зависимость, особенно при низких амплитудах (рисунок 22б). Увеличенные механические напряжения возникают при частоте ниже 1 Гц. Для объяснения этого явления предложено две гипотезы: а) многоступенчатое переключение не-180-градусных доменных стенок, предсказанное Кубелем и Шмидтом [150], и наблюдаемое для тонких плёнок WFO; б) перераспределение центров пиннинга [119].

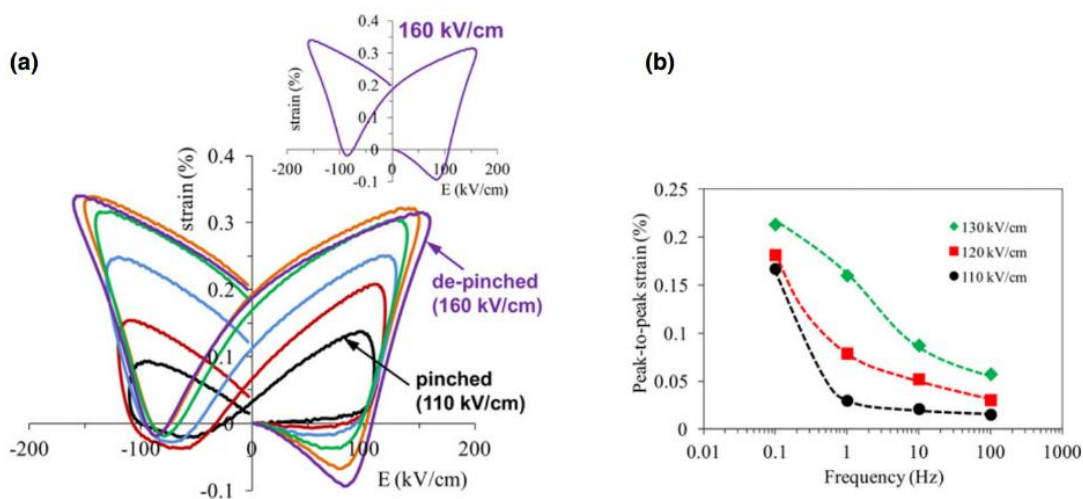


Рисунок 22 – (а) S-E петли гистерезиса при повышении амплитуды поля при 0,1 Гц, (б) частотные зависимости механических напряжений для разных полей

### 1.2.5 Влияние легирования

Особый интерес вызывает BFO, легированный Sm (BSFO) из-за возможности синтеза вблизи точки перехода – полярная-неполярная фаза [151]. Эпитаксиальные тонкие плёнки BSFO, созданные лазерной абляцией, обладают малым коэрцитивным полем и большими значениями пьезоэлектрического коэффициента ( $d_{33}$ ), что связывают с наличием морфотропной фазовой границы [151]. Подобные улучшения свойств наблюдаются также и в BFO, легированном другими редкоземельными элементами: Nd, Gd, Dy и другими [152, , 155].

Плёнки важны для приложений в микро- и нанoeлектронике, однако в большом количестве существующих пьезоэлектрических устройств, таких как сенсоры, актуаторы и передатчики, необходимо использовать объёмные керамики.

Подробное исследование кинетики синтеза керамики BFO, легированной 12% Sm, было проведено Волкером с соавторами [156]. Известно, что в плёнках феррита висмута при легировании 10-15% Sm возникает последовательность фазовых превращений: полярная фаза ( $R3c$ ) [43, 51] → антиполярная фаза ( $P_{bam}$ ) → неполярная фаза ( $P_{nma}/P_{bnm}$ ). Было показано, что в объёмных керамиках вблизи морфотропной фазовой границы присутствуют несколько фаз, и в зависимости от условий протекания синтеза фазовый состав различается (рисунок 23) [156].

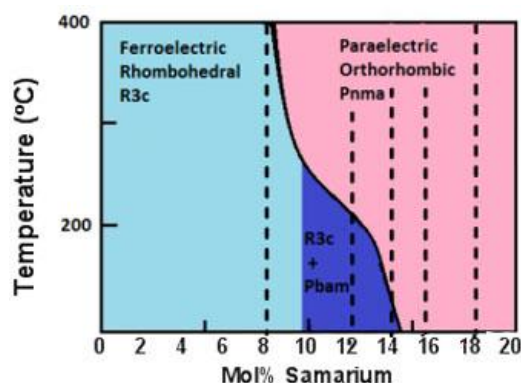


Рисунок 23 – Фазовая диаграмма тонких плёнок BSFO

Показано, что в керамике, полученной классическим твердофазным синтезом, присутствуют вторичные фазы, а при реактивном синтезе с использованием механохимической активации они отсутствуют (рисунок 24). Различия фазового состава вызваны особенностями протекания химической реакции синтеза на стадии до нагрева керамики до высоких температур. Основное значение имеют химическая однородность и кристаллография исходных оксидов. Показано, что при реактивном синтезе исходные оксиды подвергаются аморфизации, что обеспечивает однородность их контакта при синтезе.

Сформированы две модели протекания синтеза керамик BFO (рисунок 25). Для неактивированной керамики, наблюдается образование промежуточных фаз  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{SmFeO}_3$ , а затем с ростом температуры и времени реакции протекает интердиффузия ионов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$  пока

система не достигает равновесия и не образуется перовскит BSFO с замещением в А-позиции кристаллической решётки. Механохимическая активация убирает промежуточные стадии, что ранее наблюдались в керамиках PZT [57, 61].

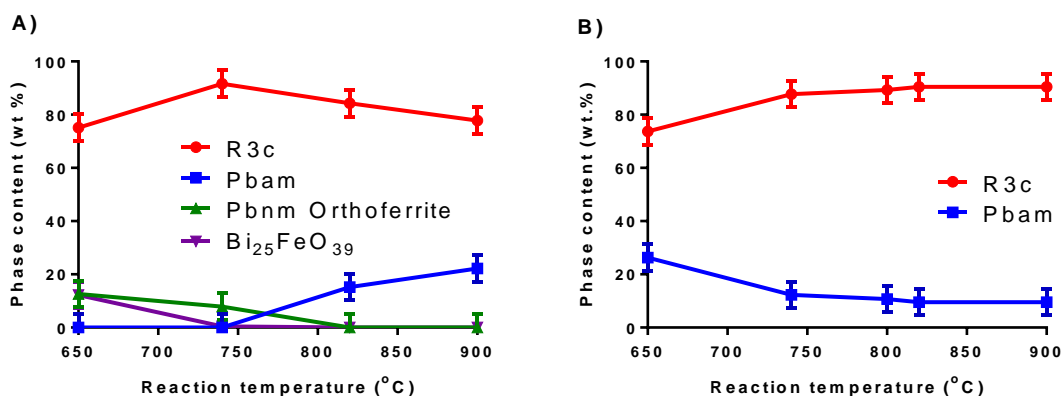


Рисунок 24 – Фазовый состав (в %), в зависимости от температуры синтеза для А) не-активированных и В) активированных керамик BSFO 12% Sm

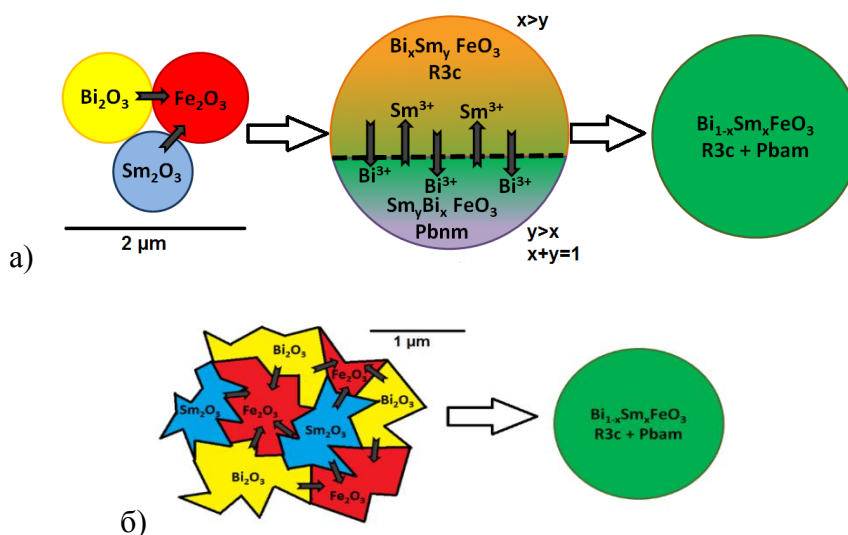


Рисунок 25 – Модели реакции синтеза в: а) не активированной, б) активированной керамике BSFO

Изучение формирования фазы методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что в неактивированной керамике  $P_{bam}$  фаза сконцентрирована в отдельных зёрнах или областях микронных размеров, а в активированной представляет собой нанокластеры, перемешанные с полярной фазой [156].

С ростом степени легирования увеличивается плотность керамик, уменьшается количество пор и размер зёрен (рисунок 26). Рисунок 27 демонстрирует частотную зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса потерь для BSFO при 300°C. Значения  $\epsilon$  и  $\tan \delta$  уменьшаются с ростом частоты, что относят за счет вклада переключения поляризации в диэлектрические свойства или кислородных вакансий, образующих диполи, индуцирующую поляризацию при низких частотах [157, 159].

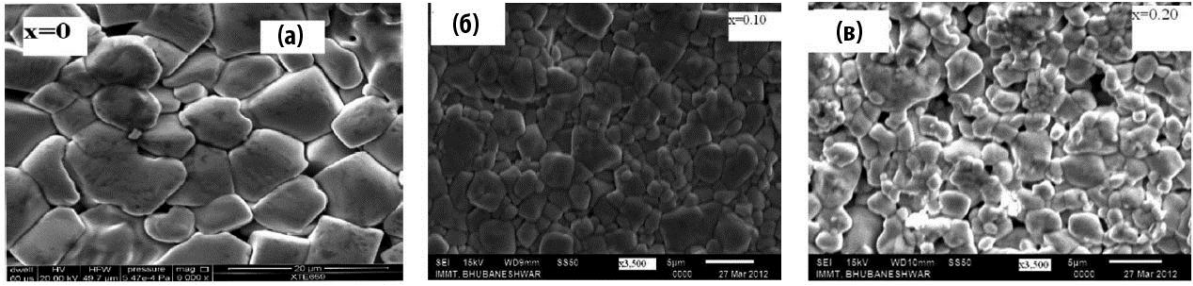


Рисунок 26 – СЭМ изображения BSFO с различной степенью легирования Sm

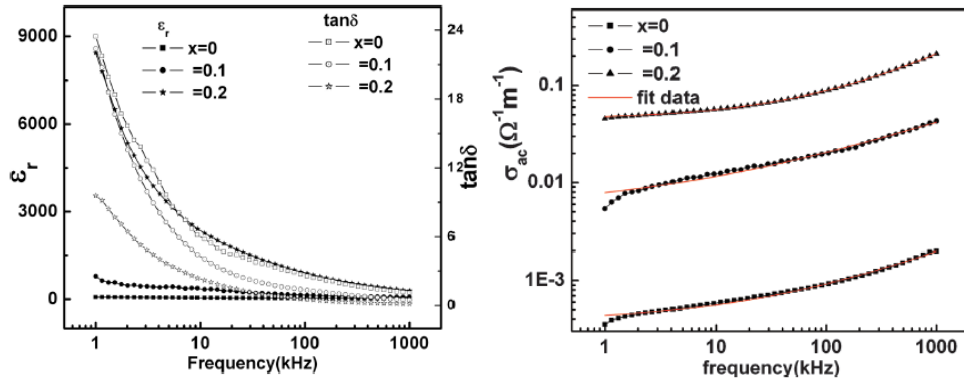


Рисунок 27 – Зависимости (а) диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и потерь ( $\tan \delta$ ), (б) АС проводимости от степени легирования Sm керамик BFO.

АС проводимость должна подчиняться степенному закону Джоншера. При низких частотах проводимость не зависит от частоты  $\sigma = \sigma_{ac}$ , а при высоких частотах  $\sigma_{ac} = A \cdot \omega^n$ , где  $n$  определяет силу взаимодействия между подвижными ионами, а  $A$  определяет поляризуемость. Для BSFO было показано, что движение носителей заряда имеет характер трансляции, потому что  $n < 1$  [160]. DC проводимость керамик BSFO увеличивается с ростом концентрации Sm (рисунок 28). Энергия активации  $E_{ac} = 0,36$  эВ близка к значению для кислородных вакансий [157].

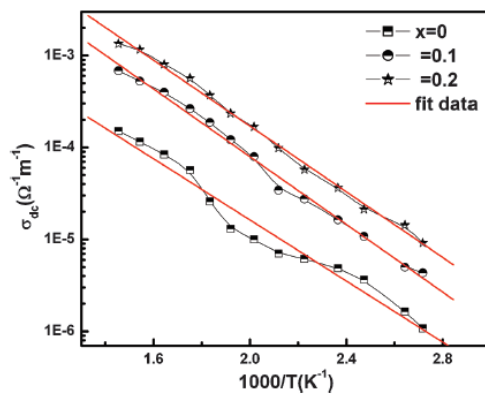


Рисунок 28 – Зависимость величины DC проводимости в BFO от степени легирования Sm

P-E петли демонстрируют рост остаточной поляризации и уменьшение коэрцитивного поля при увеличении степени легирования Sm (рисунок 29), что согласуется с уменьшением тока утечки и тангенса потерь в диэлектрических измерениях.

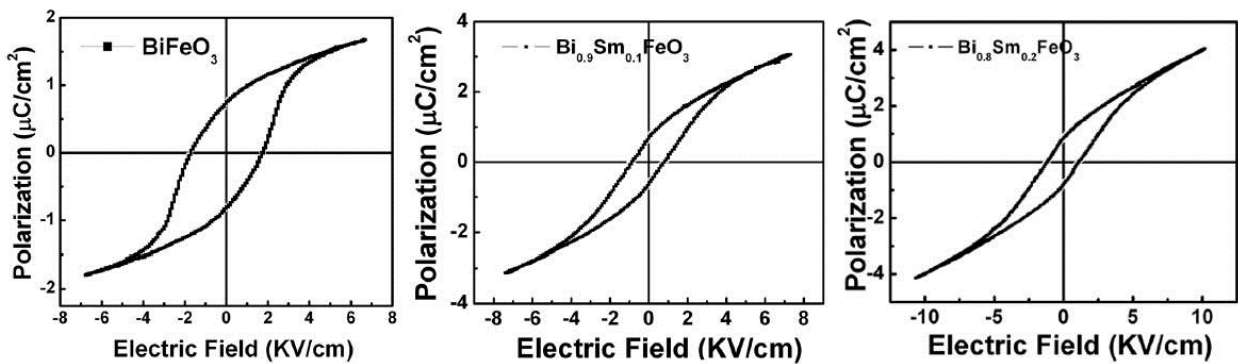


Рисунок 29 – P-E петли гистерезиса для BFO с различной степенью легирования Sm

Волкером было отмечено, что вклад в поляризацию AC проводимости для керамик, приготовленных реактивным синтезом, значительно меньше, чем в неактивированных, что приводит к более стабильному диэлектрическому отклику на низких частотах [156]. Кроме того, механохимическая активация существенно увеличивает пьезоэлектрические коэффициенты и остаточную поляризацию (рисунок 30).

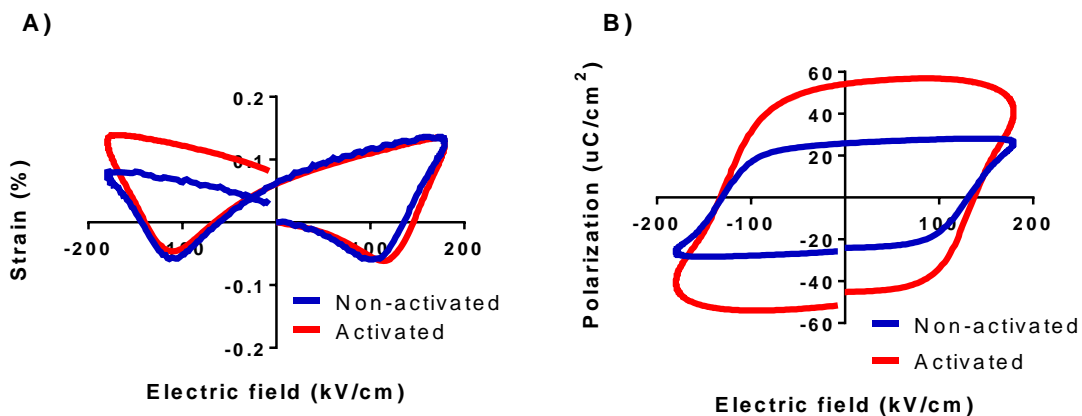


Рисунок 30 – А) S-E и Б) P-E петли гистерезиса в BSFO 12% Sm, измеренные при частоте 100 Гц и поле 180 кВ/см

Таким образом, синтез бессвинцовых керамик представляет собой сложный технологический процесс со значительными особенностями для каждой керамики. Основной проблемой синтеза KNN керамики являются кинетика уплотнения керамики, характеризующая существенным ростом зерен при низкой температуре синтеза, что приводит к низкой плотности керамики после высокотемпературного отжига. Для достижения высоких плотностей керамик чаще всего используют дополнительные этапы отжига и перемалывания или легирования различными элементами. Максимальная достигнутая относительная плотность керамики – около 97%. KNN является одной из лидирующих бессвинцовых керамик с растущим числом практических применений.

Керамики BFO обладают хорошими диэлектрическими и пьезоэлектрическими характеристиками, однако синтез однофазных керамик представляет значительную сложность из-

за широкого диапазона температур термодинамической нестабильности керамик ( $447-767^{\circ}\text{C}$ ), находящегося непосредственно вблизи температуры спекания ( $\sim 800^{\circ}\text{C}$ ), а также из-за сложной кинетики реакции синтеза. Для решения этих проблем разработан ряд методов: золь-гель технология, синтез их жидкой фазы и реактивный твердофазный синтез. Стабилизировать BFO помогает легирование. Использование в качестве легирующих примесей редкоземельных элементов приводит к уменьшению доли вторичных фаз и к значительному снижению токов утечки, что позволяет рассматривать этот материал, как весьма перспективный для применений.

## 2 ВЫБОР И ОБОСНОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Основной целью проекта является изучение возможности улучшения пьезоэлектрических и электромеханических свойств бессвинцовой пьезокерамики за счет оптимизации параметров сегнетоэлектрической доменной структуры и фазового состава.

Традиционно, повышение электромеханического отклика в пьезоэлектрических материалах достигается за счет того, что состав материала или твердого раствора оптимизируют для приведения в непосредственную близость с областью структурной нестабильности, таких как полиморфный фазовый переход (ПФП) или морфотропная фазовая граница (МФГ).

К настоящему времени бессвинцовые пьезоэлектрические материалы со структурой перовскита являются наиболее хорошо изученными и перспективными.

Твердый раствор ниобата калия и ниобата натрия,  $\text{KNbO}_3\text{--NaNbO}_3$  (KNN), рассматривается как один из наиболее многообещающих бессвинцовых материалов [39]. При комнатной температуре оба компонента этого твердого раствора находятся в орторомбической фазе. Пьезоэлектрический коэффициент для KNN находится в диапазоне 80-160 пКлН<sup>-1</sup>. Интенсивно исследуется KNN, модифицированный  $\text{LiTaO}_3$  и  $\text{LiSbO}_3$ . Установлено, что KNN с 4-5% моль  $\text{LiTaO}_3$  имеет морфотропную фазовую границу между орторомбической и тетрагональной фазами, что сопровождается значительным усилением пьезоэлектрических свойств ( $d_{33} = 200\text{-}250$  пКлН<sup>-1</sup>) [161]. Добавление  $\text{CaTiO}_3$  в KNN снижает температуру фазового перехода между тетрагональной и орторомбической фазами ниже комнатной температуры. В этом случае появляется температурная стабильность пьезоэлектрических свойств в диапазоне температур от -50 до 200°C при  $d_{33} = 210$  пКлН<sup>-1</sup> [161].

Феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$  является ромбоэдрическим сегнетоэлектриком с большой величиной спонтанной поляризации ( $P_s = 100$  мКл/см<sup>2</sup>) и высокой температурой Кюри ( $T_C = 870^\circ\text{C}$ ). Он интенсивно исследуется как мультиферроик, одновременно проявляющий антиферромагнитные и сегнетоэлектрические свойства. Легирование  $\text{BiFeO}_3$  редкоземельными элементами РЗЭ (самарием [162], гадолинием [163], диспрозием и др.) может приводить к возникновению новых фаз [164]. Сосуществование фаз  $R3c$ ,  $I_{mma}$  и  $P_{nma}$  наблюдается в  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_3$  [155]. Легирование РЗЭ приводит к усилению магнитных [155] и сегнетоэлектрических свойств [165]. В  $\text{Bi}_{0.86}\text{Sm}_{0.14}\text{O}_3$  вблизи морфотропной фазовой границы пьезокоэффициент составил 110 пКлН<sup>-1</sup> [151].

В рамках проекта предполагается сконцентрироваться на KNN, легированном  $\text{Sr}^{2+}$ , и  $\text{BiFeO}_3$ , легированном  $\text{Sm}^{3+}$ , обладающими высокими значениями пьезоэлектрических и диэлектрических коэффициентов. Анализ литературы позволил сформулировать требования к составу и параметрам синтеза, обеспечивающим актуальность исследуемых материалов для изготовления бессвинцовой керамики (см. раздел 2).



Синтез материалов и исследования интегральных пьезоэлектрических свойств проводится в Институте Йозефа Стефана, Любляна, Словения. Для выполнения этих работ использовано следующее технологическое оборудование:

- комплекс для твердотельного синтеза и механохимической активации пьезокерамик (планетарные, фрикционные и коллоидные мельницы);
- комплекс для обработки керамики (одноосные прессы: холодный изостатический и горячий, печи для отжига в различных газовых средах при температуре до 1500°C);
- оборудование для трафаретной печати;
- лазерная система для резки;
- система магнетронного распыления для напыления электродов (Cr, Cu, Ti, Au, Pt);
- комплекс для изучения свойств пьезокерамик (пикнометр, реометр, сканирующий и просвечивающий электронные микроскопы, рентгеноструктурный анализ);
- оборудование для измерения электрических, электромеханических и других функциональных характеристик (анализатор импеданса, LCR-метр, генераторы сигналов, усилители, спектральный анализатор, осциллографы, сегнетоэлектрический тестер (одновременное измерение поляризации и деформации от поля до 250°C);
- оборудование для переключения поляризации.

Для исследования морфологии зерен, доменной структуры, распределения фаз и локального переключения поляризации использована сканирующая зондовая микроскопия и, в частности, силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика СМПО. Режим СМПО основан на обратном пьезоэлектрическом эффекте, приводящем к деформации поверхности в электрическом поле, причем знак пьезоэлектрических коэффициентов определяется направлением спонтанной поляризации [21, 22].

Для исследования пьезоэлектрических керамик метод СМПО представляет значительный интерес, так как это единственный метод, позволяющий при относительно несложной пробоподготовке (прецизионная шлифовка и полировка поверхности), исследовать распределение пьезоэлектрически активных и неактивных фаз, доменную структуру (в том числе восстановить направления спонтанной поляризации в многоосных материалах), локальные пороговые поля переключения поляризации, коэрцитивные поля и работу переключения поляризации. Метод СМПО имеет высокое пространственное разрешение (около 10 нм) и является неразрушающим.

Использование сканирующей электронной микроскопии не позволяет добиться высокого пространственного разрешения, и визуализирует, наряду с доменными границами, морфологические особенности образцов (границы зёрен, дефекты, примеси и т.д.). Выявление доменной структуры химическим травлением или отжигом при высоких температурах модифицирует поверхностную структуру керамики.

Метод просвечивающей электронной микроскопии требует сложной подготовки материала, не позволяет давать количественную оценку локальных пьезоэлектрических свойств и исследовать локальное переключение поляризации.

Для выполнения проекта разработано несколько методик исследования:

а) Методика подготовки образцов легированных бессвинцовых пьезокерамик на основе  $\text{BiFeO}_3$  и  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$  для проведения исследований методом сканирующей зондовой микроскопии. Методика представляет собой пошаговую процедуру обработки синтезированной керамики к исследованиям методом силовой микроскопии пьезоотклика. Тщательная полировка позволяет добиться низкой шероховатости поверхности ( $R_a \sim 1-4$  нм) и исключить паразитный вклад топографии образцов в измеряемые локальные пьезоэлектрические характеристики.

б) Методика измерения и анализа параметров исходной доменной структуры и локального переключения поляризации в легированных бессвинцовых пьезокерамиках на основе  $\text{BiFeO}_3$  и  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ . Методика содержит процедуру анализа изображений СМПО для выявления геометрических характеристик исходной доменной структуры бессвинцовых пьезокерамик (эффективный размер, средние периоды и направления периодических доменов), необходимых для оценки вклада доменных границ в пьезоэлектрические свойства керамики. Методика содержит также процедуру проведения локального переключения поляризации (Switching spectroscopy PFM), позволяющую исследовать пространственное распределение локальных пороговых полей, коэрцитивных полей, полей смещения и работы переключения поляризации.

в) Методика разделения полярной и неполярной/антиполярной фаз в легированных бессвинцовых пьезокерамиках на основе  $\text{BiFeO}_3$  по результатам измерения локальных пьезоэлектрических свойств. Методика содержит описание процедуры измерения распределения пьезоэлектрических свойств по поверхности керамики и дальнейшего анализа результатов с целью выявления областей без пьезоэлектрического сигнала, которые интерпретируются, как области неполярной/антиполярной фазы. Методика позволяет оценить доли полярной и неполярной/антиполярной фаз (полученные данные коррелируют с данными рентгеновской дифракции) и имеет принципиальное значение для понимания объёмных свойств керамик вблизи морфотропной фазовой границы, в которых сосуществуют различные фазы.

Применение комплекса разработанных методик позволяет изучить доменную структуру в отдельных зернах, а также выявить пьезоэлектрически активную и неактивную фазы в зёрнах. В совокупности с интегральными методами измерения эти результаты позволят сделать выводы о влиянии доменной структуры и фазового состава на пьезоэлектрические и электромеханические характеристики, что будет использовано для оптимизации состава и способов синтеза пьезокерамики.

Для выполнения этих работ использовано аналитическое и технологическое оборудование Уральского ЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ, Екатеринбург:

- сканирующий зондовый микроскоп Asylum Research MFP-3D, США для измерения локальных пьезоэлектрических свойств методом СМПО;

- сканирующий зондовый микроскоп Ntegra Aura, НТ-МДТ, Россия для измерения локальных пьезоэлектрических свойств методом СМПО;

- станок для прецизионной шлифовки и полировки PM5, Logitech, Великобритания для подготовки образцов.

### 3 ТРЕБОВАНИЯ К СОСТАВУ И ПАРАМЕТРАМ СИНТЕЗА, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЕ АКТУАЛЬНОСТЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ БЕССВИНЦОВОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ

Аналитический обзор литературы о методах синтеза и основных свойствах легированных бессвинцовых керамик KNN и BFO позволил сформулировать основные требования к методам синтеза:

- с целью повышения плотности керамики KNN и улучшения электромеханических характеристик необходимо легировать KNN ионами  $Sr^{2+}$  с концентрацией от 0,5% до 15%;

- с целью повышения плотности керамика KNN должна быть получена традиционным твердофазным синтезом с предварительной подготовкой исходных порошков (1) планетарным перемалыванием, (2) гомогенизацией, (3) предварительным прокаливанием и (4) перемалыванием;

- для увеличения плотности синтез керамики KNN должен быть осуществлён вблизи температуры плавления;

- с целью стабилизации фазы  $BiFeO_3$  в керамике, а также улучшения диэлектрических и пьезоэлектрических свойств за счет приближения состава керамики к морфотропной фазовой границе ромбоэдрическая-орторомбическая фаза необходимо легировать керамику ионами  $Sm^{3+}$  с концентрацией от 12% до 17%;

- с целью стабилизации фазы  $BiFeO_3$  синтез должен быть осуществлён выше границы диапазона температур термодинамической нестабильности керамики (447-767°C);

- керамика BFO должна быть получена традиционным твердофазным синтезом с дополнительной механохимической активацией («реактивный синтез») для уменьшения токов утечки и коэрцитивных полей;

- форма и размеры синтезированных образцов должны быть удобны для последующей обработки по «методике подготовки образцов легированных бессвинцовых пьезокерамик на основе  $BiFeO_3$  и  $(K,Na)NbO_3$  для сканирующей зондовой микроскопии». Цилиндрическая форма. Диаметр в диапазоне от 5 до 30 мм и высота от 0,5 до 10 мм.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения первого этапа НИР получены следующие основные результаты:

- проведён аналитический обзор информационных источников по теме НИР, на основании которого выбрано и обосновано направление дальнейших исследований;
- аналитический обзор информационных источников по теме НИР позволил сформулировать требования к составу и параметрам синтеза, обеспечивающим актуальность используемых материалов для изготовления бессвинцовой пьезокерамики;
- разработана методика подготовки образцов пьезокерамики для сканирующей зондовой микроскопии;
- разработана методика применения сканирующей зондовой микроскопии для изучения влияния доменной структуры и фазового состава зерен на пьезоэлектрические характеристики керамик;
- разработана методика разделения полярной и антиполярной/неполярной фазы в керамиках по результатам измерения локальных пьезоэлектрических свойств;
- проведено патентное исследование для определения технического уровня и тенденций развития в области бессвинцовых пьезокерамик на основе  $\text{BiFeO}_3$ , легированных Sm, и  $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ , легированных Sr.

Задачи, поставленные на первый этап, выполнены полностью.

Проект выполняется совместно с иностранным партнером – Институтом Йозефа Стефана (Jozef Stefan Institute), Любляна, Словения в соответствии с соглашением по науке и технологии от 15 октября 2015 г. Научный коллектив иностранного партнера является одним из ведущих мировых групп в области бессвинцовой пьезокерамики, и активно участвует в синтезе и исследовании свойств керамики. В данном проекте иностранный партнер будет производить все бессвинцовые пьезокерамические материалы, производить их предварительную характеристику и измерять их диэлектрические и пьезоэлектрические свойства.

На отчетном этапе иностранным партнером изготовлены образцы легированных бессвинцовых пьезокерамик:  $\text{BiFeO}_3$ , с различной концентрацией Sm, и  $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$  с различной концентрацией Sr.

Отчет о выполнении проекта размещен на официальном сайте УрФУ: <http://urfu.ru/ru/science/nich/mes-reports/>

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Setter N. Piezoelectric Materials in Devices.- EPFL Swiss Federal Institute of Technology: Lausanne, Switzerland.- 2002.- P. 518.
- 2 Haertling G.H. Ferroelectric ceramics: History and technology // J. Am. Ceram. Soc.- 1999.- Vol. 82.- P. 797–818.
- 3 European standards, directive 2011/65/EU on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment; european standardisation organisation.- Brussels, Belgium.- 2011.
- 4 Japan electronics and information technology industries Association. JIS C 0950: The marking for presence of the specific chemical substances for electrical and electronic equipment; Japanese standards association.- Tokyo, Japan.- 2005.- P. 26.
- 5 U.S. California senate. Bill No. 50: Solid waste: Hazardous electronic waste.- 2004.
- 6 Shrout T.R., Zhang S.J. Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT // J. Electr.- 2007.- Vol. 19.- P. 113–126.
- 7 Panda P.K. Review: Environmental friendly lead-free piezoelectric materials // J. Mater. Sci.- 2009.- Vol. 44.- P. 5049–5062.
- 8 Rödel J., Jo W., Seifert K.T.P., Anton E.M., Granzow T., Damjanovic D. Perspective on the development of lead-free piezoceramics // J. Am. Ceram. Soc.- 2009.- Vol. 92.- P. 1153–1177.
- 9 Rödel J., Webber K.G., Dittmer R., Jo W., Kimura M., Damjanovic D. Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application // J. Eur. Ceram. Soc.- 2015.- Vol. 35.- P. 1659–1681.
- 10 Wu J.G., Xiao D.Q., Zhu J.G. Potassium-sodium niobate lead-free piezoelectric materials: Past, present, and future of phase boundaries // Chem. Rev.- 2015.- Vol. 115.- P. 2559–2595.
- 11 Matthias B.T., Remeika J.P. Dielectric properties of sodium and potassium niobates // Phys. Rev.- 1951.- Vol. 82.- P. 727–729.
- 12 Shirane G., Newnham R., Pepinsky R. Dielectric properties and phase transitions of  $\text{NaNbO}_3$  and  $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$  // Phys. Rev.- 1954.- Vol. 96.- P. 581–588.
- 13 Egerton L., Dillon D.M. Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium-sodium niobate // J. Am. Ceram. Soc.- 1959.- Vol. 42.- P. 438–442.
- 14 Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T., Nakamura M. Lead-free piezoceramics // Nature.- 2004.- Vol. 432.- P. 84–87.
- 15 Malic B., Bencan A., Rojaz T., Kosec M. Lead-free piezoelectrics based on alkaline niobates: Synthesis, sintering and microstructure // Acta Chim. Slov.- 2008.- Vol. 55.- P. 719–726.

- 16 Kosec M., Malic B., Bencan A., Rojac T. KNN-based piezoelectric ceramics. In *Piezoelectric and acoustic materials for transducer applications*. Safari A., Akdogan E.K., Eds.- New York, NY, USA: Springer.- 2010.- P. 81–102.
- 17 Priya S., Nahm S. *Lead-Free Piezoelectrics*.- New York, NY, USA: Springer.- 2012.
- 18 Li J.-F., Wang K., Zhu F.-Y., Cheng L.-Q., Yao F.-Z. (K,Na)NbO<sub>3</sub>-based lead-free piezoceramics: Fundamental aspects, processing technologies, and remaining challenges // *J. Am. Ceram. Soc.*- 2013.- Vol. 96.- P. 3677–3696.
- 19 Wang K., Yao F.-Z., Jo W., Gobeljic D., Shvartsman V.V., Lupascu D.C., Li J.-F., Rödel J. Temperature-insensitive (K,Na)NbO<sub>3</sub>-based lead-free piezoactuator ceramics // *Adv. Funct. Mater.*- 2013.- Vol. 23.- P. 4079–4086.
- 20 Wang R., Wang K., Yao F.-Z., Li J.-F., Schader F.H., Webber K.G., Jo W., Rödel J. Temperature stability of lead-free niobate piezoceramics with engineered morphotropic phase boundary // *J. Am. Ceram. Soc.*- 2015.- Vol. 98.- P. 2177–2182.
- 21 Park B.C., Hong I.K., Jang H.D., Tran V.D.N., Tai W.P., Lee J.S. Highly enhanced mechanical quality factor in lead-free (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> piezoelectric ceramics by co-doping with K<sub>5.4</sub>Cu<sub>1.3</sub>Ta<sub>10</sub>O<sub>29</sub> and CuO // *Mater. Lett.*- 2010.- Vol. 64.- P. 1577–1579.
- 22 Gurdal E.A., Ural S.O., Park H.Y., Nahm S., Uchino K. High power (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-based lead-free piezoelectric transformer // *Jpn. J. Appl. Phys.*- 2011.- P. 50.
- 23 Yao F.Z., Patterson E.A., Wang K., Jo W., Rodel J., Li J.F. Enhanced bipolar fatigue resistance in CaZrO<sub>3</sub>-modified (K,Na)NbO<sub>3</sub> lead-free piezoceramics // *Appl. Phys. Lett.*- 2014.- P. 104.
- 24 Yao F.-Z., Wang K., Shen Y., Li J.-F. Robust CaZrO<sub>3</sub>-modified (K,Na)NbO<sub>3</sub>-based lead-free piezoceramics: High fatigue resistance insensitive to temperature and electric field // *J. Appl. Phys.*- 2015.- P. 118.
- 25 Nilsson K., Lidman J., Ljungstrom K., Kjellman C. Biocompatible material for implants. U.S. Patent US6526984 B1.- 4 March 2003.
- 26 Kawada S., Kimura M., Higuchi Y., Takagi H. (K,Na)NbO<sub>3</sub>-based multilayer piezoelectric ceramics with nickel inner electrodes // *Appl. Phys. Express.*- 2009.- P. 2.
- 27 Bantignies C., Filoux C., Mauchamp, P., Dufait R., Pham Thi M., Rouffaud R., Gregoire J.M., Levassort F. Lead-free high-frequency linear-array transducer (30 MHz) for in vivo skin imaging. In *Proceedings of IEEE International Ultrasonics Symposium*.- Prague, Czech Republic.- 21–25 July 2013.- P. 785–788.
- 28 Hong C.-H., Han H.-S., Lee J.-S., Wang K., Yao F.-Z., Li J.-F., Gwon J.-H., Quyet N.V., Jung J.-K., Jo W. Ring-type rotary ultrasonic motor using lead-free ceramics // *J. Sens. Sci. Technol.*- 2015.- Vol. 24.- P. 228–231.

- 29 Kobayashi K., Doshida Y., Mizuno Y., Randall C.A. Possibility of cofiring a nickel inner electrode in a  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ -LiF piezoelectric actuator // *Jpn. J. Appl. Phys.*- 2013.- P. 52.
- 30 Guo M., Lam K.H., Lin D.M., Wang S., Kwok K.W., Chan H.L.W., Zhao X.Z. A Rosen-type piezoelectric transformer employing lead-free  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  ceramics // *J. Mater. Sci.*- 2008.- Vol. 43.- P. 709–714.
- 31 Acker J., Kungl H., Hoffmann M.J. Influence of alkaline and niobium excess on sintering and microstructure of sodium-potassium Niobate  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  // *J. Am. Ceram. Soc.*- 2010.- Vol. 93.- P. 1270–1281.
- 32 Wang Y., Damjanovic D., Klein N., Hollenstein E., Setter N. Compositional inhomogeneity in Li- and Ta-modified  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$  ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.*- 2007.- Vol. 90.- P. 3485-3489.
- 33 Rojac T., Bencan A., Uršic H., Malic B., Kosec M. Synthesis of a Li- and Ta-modified  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$  solid solution by mechanochemical activation // *J. Am. Ceram. Soc.*- 2008.- Vol. 91.- P. 3789-3791.
- 34 Wang J., Neaton J. B., Zheng H., Nagarajan V., Ogale S. B., Liu B., Viehland D., Vaithyanathan V., Schlom D. G., Waghmare U. V., Spaldin N. A., Rabe K. M., Wuttig M., Ramesh R. Epitaxial  $\text{BiFeO}_3$  multiferroic thin film heterostructures // *Science*.- 2003.-Vol. 299.- P. 1719–1722.
- 35 Jaffe B., Cook W. R., Jaffe H. *Non-metallic Solids. A series of monographs. Vol. 3.*- London: Academic Press Inc. London Ltd.- 1971.- P. 328.
- 36 Liu W., Ren, X. Large Piezoelectric effect in Pb-free ceramics // *Phys. Rev. Lett.*- 2009.- Vol. 103.- P. 257602.
- 37 Cross E. Materials science: lead-free at last. // *Nature*.- 2004.-Vol. 432.-P. 24–25.
- 38 Jaffe B., Cook W.R., Jaffe H. *Piezoelectric ceramics.*- London and New York: Academic Press.- 1971.- P.317.
- 39 Tennery V.J. High-temperature phase transitions in  $\text{NaNbO}_3$  // *J. Am. Ceram. Soc.*- 1965.- Vol. 48.- P. 537–539.
- 40 Megaw H.D. 7 Phases of sodium niobate // *Ferroelectrics*.- 1974.- Vol. 7.- P.87–89.
- 41 Koruza J., Tellier J., Malic B., Bobnar V., Kosec M. Phase transitions of sodium niobate powder and ceramics, prepared by solid state synthesis // *J. Appl. Phys.*- 2010.- Vol. 108.- P. 113509.
- 42 Tellier J., Malic B., Dkhil B., Jenko D., Cilensek J., Kosec M. Crystal structure and phase transitions of sodium potassium niobate perovskites // *Solid State Sci.*- 2009.- Vol. 11.- P.320–324.
- 43 Malic B., Razpotnik H., Koruza J., Kokalj S., Cilensek J., Kosec M. Linear thermal expansion of lead-free piezoelectric  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  ceramics in a wide temperature range // *J. Am. Ceram. Soc.*- 2011.- Vol. 94.- P. 2273–2275.



- 44 Tennery V.J., Hang K.W. Thermal and X-Ray diffraction studies of  $\text{NaNbO}_3\text{-KNbO}_3$  system // *J. Appl. Phys.*- 1968.- Vol. 39.- P. 4749–4753.
- 45 Li J.-F., Wang K., Zhang B.-P., Zhang L.-M. Ferroelectric and piezoelectric properties of fine-grained  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark plasma sintering // *J. Am. Ceram. Soc.*- 2006.- Vol. 89.- P. 706–709.
- 46 Wang K., Li J.-F. Analysis of crystallographic evolution in  $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ -based lead-free piezoceramics by X-ray diffraction // *Appl. Phys. Lett.*- 2007.- P. 91-93.
- 47 Guo Y.P., Kakimoto K., Ohsato, H.  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics // *Mater. Lett.*- 2005.- Vol. 59.- P. 241–244.
- 48 Hollenstein E., Davis M., Damjanovic D., Setter N. Piezoelectric properties of Li- and Ta-modified  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  ceramics // *Appl. Phys. Lett.*- 2005.- P. 87-89.
- 49 Zhou J.-J., Wang K., Li F., Li J.-F., Zhang X.-W., Wang Q.-M. High and frequency-insensitive converse piezoelectric coefficient obtained in  $\text{AgSbO}_3$ -modified  $(\text{Li,K,Na})(\text{Nb,Ta})\text{O}_3$  lead-free piezoceramics // *J. Am. Ceram. Soc.*- 2013.- Vol. 96.- P.519–523.
- 50 Dai Y.J., Zhang X.W., Chen K.P. Morphotropic phase boundary and electrical properties of  $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$  lead-free ceramics // *Appl. Phys. Lett.*- 2009.- P. 94-96.
- 51 Powell B.R.J. Processing of sodium potassium niobate ceramics. Master's thesis, University of California.- Berkeley, CA, USA.- 1971.
- 52 Matsubara M., Yamaguchi T., Kikuta K., Hirano S. Sinterability and piezoelectric properties of  $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$  ceramics with novel sintering aid // *Jpn. J. Appl. Phys.*- 2004.- Vol. 43.- P. 7159–7163.
- 53 Malic B., Bernard J., Holc J., Jenko D., Kosec M. Alkaline-earth doping in  $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$  based piezoceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.*- 2005.- Vol. 25.- P. 2707–2711.
- 54 Hagh N.M., Jadidian B., Safari A. Property-processing relationship in lead-free  $(\text{K,Na,Li})\text{NbO}_3$ -solid solution system // *J. Electr.*- 2007.- Vol. 18.- P. 339–346.
- 55 Malic B., Bernard J., Bencan A., Kosec M. Influence of zirconia addition on the microstructure of  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.*- 2008.- Vol. 28.- P. 1191–1196.
- 56 Malic B., Jenko D., Bernard J., Cilensek J., Kosec M. Synthesis and sintering of  $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$  based ceramics. In Proceedings of the 2002 materials research society (MRS) Fall meeting & exhibit.- Boston, MA, USA.- 2–5 December 2002.
- 57 Shafer M.W., Roy R. Phase equilibria in the system  $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$  // *J. Am. Ceram. Soc.*- 1959.- Vol. 42.- P. 482–486.
- 58 Appendino P. Contributo allo studio del sistema  $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$  // *Ann. di Chim.*- 1973.- Vol. 63.- P. 547–556.

- 59 Montorsi M., Appendino P., Vallino M. Solid-state equilibria in system niobium pentoxide and lithium and strontium metaniobates // *Ann. Chim.*- 1976.- Vol. 66.- P. 233–240.
- 60 Malic B., Jenko D., Holc J., Hrovat M., Kosec M. Synthesis of sodium potassium niobate: A diffusion couples study // *J. Am. Ceram. Soc.*- 2008.- Vol. 91.- P. 1916–1922.
- 61 Kingery W.D., Bowen H.K., Uhlmann D.R. Introduction to ceramics. New York, NY, USA: John Wiley & Sons, Inc.- 1976.- P. 1032
- 62 Malič B., Koruza J., Hreščak J., Bernard J., Wang K., Fisher J. G., Benčan A. Sintering of lead-free piezoelectric sodium potassium niobate ceramics // *Materials*.-2015.- Vol. 12, №8 - P.8117–8146.
- 63 Popovic A., Bencze L., Koruza J., Malic B. Vapour pressure and mixing thermodynamic properties of the  $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$  system // *RSC Adv.*- 2015.- Vol. 5.- P. 76249–76256.
- 64 Cho C.R., Grishin A. Background oxygen effects on pulsed laser deposited  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  films: From superparaelectric state to ferroelectricity // *J. Appl. Phys.*- 2000.- Vol. 87.- P. 4439–4448.
- 65 Kupec A., Malic B., Tellier J., Tchernychova E., Glinsek S., Kosec M. Lead-free ferroelectric potassium sodium niobate thin films from solution: composition and structure // *J. Am. Ceram. Soc.*- 2012.- Vol. 95.- P. 515–523.
- 66 Koruza J., Malic B., Noshchenko O., Kosec M. Top-down processing of  $\text{NaNbO}_3$  nanopowder // *J. Nanomater.*- 2012.- P. 1–7.
- 67 Koruza J., Malic B. Initial stage sintering mechanism of  $\text{NaNbO}_3$  and implications regarding the densification of alkaline niobates // *J. Eur. Ceram. Soc.*- 2014.- Vol. 34.- P. 1971–1979.
- 68 Kosec M., Kolar D. Activated sintering and electrical properties of  $\text{NaKNbO}_3$  // *Mater. Res. Bull.*- 1975.- Vol. 10.- P. 335–339.
- 69 Nobre M.A.L., Longo E., Leite E.R., Varela J.A. Synthesis and sintering of ultrafine  $\text{NaNbO}_3$  powder by use of polymeric precursors // *Mater. Lett.*- 1996.- Vol. 28.- P. 215–220.
- 70 Wang J.D., Raj R. Estimate of the activation-energies for boundary diffusion from rate-controlled sintering of pure alumina, and alumina doped with zirconia or titania // *J. Am. Ceram. Soc.*- 1990.- Vol. 73.- P. 1172–1175.
- 71 Srdic V.V., Winterer M., Hahn H. Sintering behavior of nanocrystalline zirconia prepared by chemical vapor synthesis // *J. Am. Ceram. Soc.*- 2000.- Vol. 83.- P. 729–736.
- 72 Polotai A., Breece K., Dickey E., Randall C., Ragulya A. A novel approach to sintering nanocrystalline barium titanate ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.*- 2005.- Vol 88.- P. 3008–3012.
- 73 German R.M., Munir Z.A. Surface-area reduction during isothermal sintering // *J. Am. Ceram. Soc.*- 1976.- Vol. 59.- P. 379–383.
- 74 German R.M. Sintering theory and practice; John Wiley & Sons.- New York, NY, USA.- 1996.

75 Leh H., Teil B., Alkalioxoniobate, Niobverbindungen mit weiteren kationen, kohlenstoffverbindungen des niob. In Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie: Weinheim.- Germany.- 1973.- P. 1–473.

76 Hreščak J., Bencan A., Rojac T., Malic B. The influence of different niobium pentoxide precursors on the solid-state synthesis of potassium sodium niobate // J. Eur. Ceram. Soc.- 2013.- Vol. 33.- P. 3065–3075.

77 Jenko D., Bencan A., Malic B., Holc J., Kosec M. Electron microscopy studies of potassium sodium niobate ceramics // Microsc. Microanal.- 2005.- Vol. 11.- P. 572–580.

78 Jenko D. Synthesis of (K,Na)NbO<sub>3</sub> based ceramics. Ph.D. Thesis, University of Ljubljana.- Ljubljana, Slovenia.- 2006.

79 Madaro F., Saeterli R., Tolchard J.R., Einarsrud M.A., Holmestad R., Grande T. Molten salt synthesis of K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>, K<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>11</sub> and KNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> crystals with needle- or plate-like morphology // Cryst. Eng. Comm.- 2011.- Vol. 13.- P. 1304–1313.

80 Hoffmann M.J., Kungl H., Acker J., Elsässer C., Körbel S., Marton P., Eichel R.-A., Erünal E., Jakes P. Influence of the A/B stoichiometry on defect structure, sintering, and microstructure in undoped and Cu-doped KNN. In lead-free piezoelectrics; Priya S., Nahm S., Eds.- New York, NY, USA: Springer.- 2012.- P. 209–251.

81 Egerton L., Dillon D.M. Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium-sodium niobate // J. Am. Ceram. Soc. - 1959.- Vol. 42, № 9,- P.438–442.

82 Jaeger R.E., Egerton L. Hot pressing of potassium-sodium niobates // J. Am. Ceram. Soc.-1962.- Vol. 45, № 5.- P. 209–213.

83 Egerton L., Bieling C.A. Isostatically hot-pressed sodium-potassium niobate transducer material for ultrasonic devices // Am. Ceram. Soc. Bull.- 1968.- Vol.47, №12.- P.1151-1156.

84 Zhang B.P., Li J.F., Wang K., Zhang H. Compositional dependence of piezoelectric properties in Na<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>NbO<sub>3</sub> lead-free ceramics prepared by spark plasma sintering // J. Am. Ceram. Soc.- 2006.- Vol. 89, №2, P.706–709.

85 Ringgaard E., Wurlitzer T. Lead-free piezoceramics based on alkali niobates // J. Eur. Ceram. Soc.- 2005.- Vol 25.- P.2701–2706.

86 Birol H., Damjanovic D., Setter N. Preparation and characterization of KNbO<sub>3</sub> ceramics // J. Am. Ceram. Soc.- 2005.- Vol. 88, №7.- P.1754–1759.

87 Du H., Tang F., Liu D., Zhu D., Zhou W., Qu S. The microstructure and ferroelectric properties of (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-LiNbO<sub>3</sub> lead free piezoelectric ceramics // Mater. Sci. Eng. B.- 2007.- Vol.136. – P.165–169.

- 88 Zuo R., Roedel J., Chen R., Li L. Sintering and electrical properties of lead-free  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  piezoelectric ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.*- 2006.- Vol. 89.- P.2010-2015.
- 89 Haertling G.H. Properties of hot-pressed ferroelectric alkali niobate ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.*- 1967.- Vol. 50.- P.329-330.
- 90 Kosec M., Kolar D. On activated sintering and electrical properties of  $\text{NaKNbO}_3$  // *Mater. Res. Bull.*- 1975.- Vol.10.- P.335-340.
- 91 Wang R.P., Xie R.J., Sekiya T., Shimoyo Y. Fabrication and characterization of potassium sodium niobate piezoelectric ceramics by spark-plasma sintering method // *Mater. Res. Bull.*- 2004.- Vol. 39.- P.1709-1715.
- 92 Rojac T., Bencan A., Malic B, Tutuncu G., Jones L. J., Daniels J. E., Damjanovic D.  $\text{BiFeO}_3$  ceramics: processing, electrical, and electromechanical properties // *J. Am. Ceram. Soc.*- 2014.- Vol. 97.- P.1993-2011.
- 93 Maître A., François M., Gachon J. C., Experimental study of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pseudo-binary system, // *J. Phase Equilib. Diffus.*- 2004- Vol. 25.- P. 59-67.
- 94 Filipev V. S., Smolyaninov N. P., Fesenko E. G., Belyaev I. N., Synthesis of  $\text{BiFeO}_3$  and determination of the unit cell, // *Sov. Phys. – Crystallogr.*- 1960.- Vol. 5.- P. 913-914.
- 95 Achenbach G. D., James W. J., Gerson R., Preparation of single-phase polycrystalline  $\text{BiFeO}_3$ , // *J. Am. Ceram. Soc.*- 1967.-Vol.50, №8.- P. 437.
- 96 Selbach S. M., Einarsrud M. A., Grande T., On the thermodynamic stability of  $\text{BiFeO}_3$ , // *Chem. Mater.*- 2009.- Vol. 21, №1.- P. 169-173.
- 97 Valant M., Axelsson A. K., Alford N., Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline  $\text{BiFeO}_3$ , // *Chem. Mater.*- 2007.-Vol. 19, № 22.-P. 5431-5436.
- 98 Bernardo M. S., Jardiel T., Peiteado M., Caballero A. C., Villegas M., Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ , // *J. Eur. Ceram. Soc.*- 2011.- Vol. 31, №16.- P. 3047-3053.
- 99 Слинкина М. В., Донцов Г. И., Диффузия собственных компонентов в модифицированной керамике цирконата-титаната свинца // *Неорганические материалы.*- 1992.- Т.28, №3.- С. 567-570.
- 100 Malic B., Jenko D., Holc J., Hrovat M., Kosec M., Synthesis of sodium potassium niobate: a diffusion couples study, // *J. Am. Ceram. Soc.*- 2008.- Vol.91, №6.- P. 1916-1922.
- 101 Harrop P. J., Self-diffusion in simple oxides (a bibliography), // *J.Mater. Sci.*- 1968.- Vol.3, №2.- P. 206-222.
- 102 Mukherjee J. L. Wang F. F. Y. Kinetics of solid-state reaction of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , // *J. Am. Ceram. Soc.*- 1971.- Vol. 54, №1.- P. 31-34.

- 103 Morozov M. I., Lomanova N. A., Gusarov V. V., Specific features of BiFeO<sub>3</sub> formation in a mixture of bismuth(III) and iron(III) Oxides, // Russ. J. Gen. Chem.- 2003.- Vol. 73, №11.- P. 1676–1680.
- 104 Thrall M., Freer R., Martin C., Azough F., Patterson B., Cernik R. J. An in situ study of the formation of multiferroic bismuth ferrite using high resolution synchrotron X-Ray powder diffraction, // J. Eur. Ceram. Soc.- 2008.- Vol. 28, №13.- P. 2567–2572.
- 105 Palai R., Katiyar R. S., Schmid H., Tissot P., Clark S. J., Robertson J., Redfern S. A. T., Catalan G., Scott J. F., B phase and  $\gamma$ - $\beta$  metal-insulator transition in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>, // Phys. Rev. B.- 2008.- Vol. 77, №1.- P. 1–11.
- 106 Selbach S. M., Tybell T., Einarsrud M. A., Grande T., Phase transitions, electrical conductivity and chemical stability of BiFeO<sub>3</sub> at high temperatures, // J. Solid State Chem.- 2010.- Vol. 183, №5.- P. 1205–1208.
- 107 Rojac T., Kosec M., Budic B., Setter N., Damjanovic D., Strong ferroelectric domain-wall pinning in BiFeO<sub>3</sub> ceramics, // J. Appl. Phys.- 2010.- Vol. 108, №7.- P. 1–8.
- 108 Kong L. B., Ma J., Zhang T. S., Zhu W., Tan O. K., Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> ceramics via reactive sintering of partially reacted mixture produced by a high-energy ball milling process, // J. Mater. Res.- 2001.- Vol. 16, №6.- P. 1636–1643.
- 109 Kamba S., Nuzhnyy D., Savinov M., J. Šebek, J. Petzelt, J. Proleška, R. Haumont, J. Kreisel, Infrared and terahertz studies of polar phonons and magnetodielectric effect in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> ceramics, // Phys. Rev. B.- 2007.- Vol. 75, №2.- P.1–7.
- 110 Lu J., Günther A., Schrette F., Mayr F., Krohns S., Lunkenheimer P., Pimenov A., Travkin V. D., Mukhin A. A., Loidl A., On the room temperature multiferroic BiFeO<sub>3</sub>: magnetic, dielectric and thermal properties, // Eur. Phys. J. B.- 2010.- Vol. 75, №4.- P. 451–460.
- 111 Jonscher A. K., Dielectric relaxation in solids; Dielectrics press.- Chelsea, U.K.- 1983.
- 112 Morozov M. I. Damjanovic D. Charge migration in Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> ceramics and its relation to ageing, hardening, and softening, // J. Appl. Phys.- 2010.- Vol. 107, №3.- P. 1–10.
- 113 Catalan G., Scott J. F. Physics and applications of bismuth ferrite, // Adv. Mater.- Vol. 21, №24.- P.2463–2485.
- 114 Mazumder R., Ghosh S., Mondal P., Bhattacharya D., Dasgupta S., Das N., Sen A., Tyagi A.K., Sivalumar M., Takami T, Ikuta H. Particle size dependence of magnetization and phase transition near T<sub>n</sub> in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>, // J. Appl. Phys.- 2006.- Vol. 100, №3.- P. 1–9.
- 115 Hunpratub S., Thongbai P., Yamwong T., Yimnirun R., Maensiri S. Dielectric relaxations and dielectric response in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> ceramics, // Appl. Phys. Lett.- 2009.- Vol. 94, №6.- P. 1-3.

116 Wada S. Enhanced piezoelectric properties of potassium niobate single crystals by domain engineering // *J. Appl. Phys.*- 2004.- Vol. 43, №9.- P.6692–6700.

117 Bernardo M. S., Jardiel T., Peiteado M., Mompean F. J., Garcia-Hernandez M., Garcia M. A., Villegas M., Cabalero A. C. Intrinsic compositional inhomogeneities in bulk ti-doped BiFeO<sub>3</sub>: microstructure development and multiferroic properties, // *Chem. Mater.*- 2013.- Vol. 25, №9.- P. 1533-1541.

118 Yuan G. L., Or S. W., Wang Y. P., Liu Z. G., Liu J. M. Preparation and multi-properties of insulated single-phase BiFeO<sub>3</sub> ceramics // *Solid State Commun.*- 2006.- Vol. 138, №2.- P.76–81.

119 Rojac T., Kosec M., Damjanovic D. Large electric-field induced strain in BiFeO<sub>3</sub> ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.*- 2011.- Vol. 94, №12.- P. 4108–4111.

120 Markiewicz E., Hilczer B., Baszyk M., Pietraszko A., Talik E. Dielectric properties of BiFeO<sub>3</sub> ceramics obtained from mechanochemically synthesized nanopowders, // *J. Electroceram.*- 2011.- Vol. 27, №3–4.- P. 154–161.

121 Yuan G. L., Or S. W. Enhanced piezoelectric and pyroelectric effects in single-phase multiferroic Bi<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (x = 0–0.15) ceramics, // *Appl. Phys. Lett.*- 2006.- Vol. 88, №6.- P. 1–3.

122 Mazumder R., Sen A. Effect of Pb-doping on dielectric properties of BiFeO<sub>3</sub> ceramics, // *J. Alloy Compd.*- 2009.- Vol. 475, №1.- P. 577–580.

123 Wang Y. P., Zhou L., Zhang M. F., Chen X. Y., Liu J. M., Liu Z. G. room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO<sub>3</sub> ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering, // *Appl. Phys. Lett.*- 2004.- Vol. 84, №10.- P. 1731–1733.

124 Pradhan A. K., Zhang K., Hunter D., Dadson J. B., Loutts G. B., Bhattacharya P., Katiyar R., Zhang J., Sellmyer D. J., Roy U. N., Cui Y., Burger A. Magnetic and electrical properties of single-phase multiferroic BiFeO<sub>3</sub>, // *J. Appl. Phys.*- 2005.- Vol. 97, №9.- P. 1–4.

125 Chen F., Zhang Q. F., Li J. H., Qi Y. J., Lu C. J., Chen X. B., Ren X. M., Zhao Y. Sol-gel derived multiferroic BiFeO<sub>3</sub> ceramics with large polarization and weak ferromagnetism // *Appl. Phys. Lett.*- 2006.- Vol. 89, №9.- P. 1–3.

126 Yuan G. L., Baba-Kishi K. Z., Liu J. M., Or S. W., Wang Y. P., Liu Z. G., Multiferroic properties of single phase Bi<sub>0.85</sub>La<sub>0.15</sub>FeO<sub>3</sub> lead-free ceramics, // *J. Am. Ceram. Soc.*- 2006.- Vol. 89, №10.- P. 3136–3139.

127 Ke H., Wang W., Wang Y., Zhang H., Jia D., Zhou Y., Lu X., Withers P. Dependence of dielectric behavior in BiFeO<sub>3</sub> ceramics on intrinsic defects, // *J. Alloy. Compd.*- 2012.- Vol. 541.- P. 94–98.

- 128 Yu B., Li M., Liu J., Guo D., Pei L., Zhao X. Effects of ion doping at different sites on electrical properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> ceramics, // J. Phys. D.- 2008.- Vol. 41, №6.- P. 1–4.
- 129 Zhang Z., Wu P., Chen L., Wang J. Density functional theory plus a study of vacancy formations in bismuth ferrite // Appl. Phys. Lett.- 2010.- Vol. 96, №23.- P.232906.
- 130 Paudel T. R., Jaswal S. S., Tsymbal E. Y. Intrinsic defects in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> and their effect on magnetism // Phys. Rev. B.- 2012.- Vol.85, №10.- P.104409.
- 131 Lunkenheimer P., Fichtl R., Ebbinghaus S. G., Loidl A. Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constants in CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> // Phys. Rev. B.- Vol.70, №17.- P.172102.
- 132 Wang Y. P., Zhou L., Zhang M. F., Chen X. Y., Liu J. M., Liu Z. G. Room-Temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO<sub>3</sub> ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering // Appl. Phys. Lett.- 2004.- 84, №10.- P.1731-1733.
- 133 Poghosian A. S., Abovian H. V., Avakian P. B., Mkrtchian S. H., Haroutunian V. M., Bismuth ferrites: new materials for semiconductor gas sensors // Sens. Actuators B.- 1991.- Vol.4, №3.- P.545.
- 134 Wang C., Takahashi M., Fujino H., Zhao X., Kume E., Horiuchi T., Sakai S. Leakage current of multiferroic (Bi<sub>0.6</sub>Tb<sub>0.3</sub>La<sub>0.1</sub>)FeO<sub>3</sub> thin films grown at various oxygen pressures by pulsed laser deposition and annealing effect // J. Appl. Phys.- 2006.- Vol. 99, № 5.- P. 054104.
- 135 Vengalis B., Devenson J., Oginskis A.K., Butkute R., Maneikis A., Steikuniene A., Dapkus L., Banys J., Kinka M. Growth and investigation of heterostructures based on multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. Acta Phys. Pol. A.- 2008.- Vol. 113, № 3.- P.1095–1098.
- 136 Kim T. H., Jeon B. C., Min T., Yang S. M., Lee D., Kim Y. S., Baek S.-H., Saenrang W., Eom C.-B., Song T. K., Yoon J.-G., Noh T. W. Continuous control of charge transport in Bi-deficient BiFeO<sub>3</sub> films through local ferroelectric switching.- 2012.- Adv. Funct. Mater.- Vol. 22, № 23.- P. 4962–4968.
- 137 Maso N., West A. R. Electrical properties of Ca-doped BiFeO<sub>3</sub> ceramics: from p-type semiconduction to oxide-ion conduction // Chem. Mater.- 2012.- Vol. 24, №11.- P.2127–2132.
- 138 Chen J., Xing X., Watson A., Wang W., Yu R., Deng J., Yan L., Sun C., Chen X. Rapid synthesis of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> single-crystalline nanostructures // Chem. Mater.-2006. - Vol. 19, №15. P. 3598–3600.
- 139 Yuan G. L., Baba-Kishi K. Z., Liu J. M., Or S. W., Wang Y. P., Liu Z. G. Multiferroic properties of single phase Bi<sub>0.85</sub>La<sub>0.15</sub>FeO<sub>3</sub> lead-free ceramics // J. Am. Ceram. Soc.- 2006.- Vol.89, №10.- P. 3136–3139.
- 140 Li M., MacManus-Driscoll J. L. Phase stability, oxygen nonstoichiometry and magnetic properties of BiFeO<sub>3</sub> // Appl. Phys. Lett.- 2005.- Vol. 87, №25, P.252510.
- 141 Li M. C., Driscoll J., Liu L. H., Zhao L. C. The phase transition and phase stability of magnetoelectric BiFeO<sub>3</sub>. // Mater. Sci. Eng. A.- 2006.- Vol. 438.- P.346–349.

- 142 Scott J. F. Ferroelectrics go bananas // *J. Phys. Condens. Mat.*- 2008.- Vol.20, №2.- P. 1-2.
- 143 Damjanovic D., Hysteresis in piezoelectric and ferroelectric materials in the science of hysteresis, Vol. 3. Edited by G. Bertotti and I. Mayergoyz. Oxford, U.K.: Academic press.- 2006.- PP. 337–465.
- 144 Yuan G. L., Yang Y., Or S. W. Aging-induced double ferroelectric hysteresis loops in BiFeO<sub>3</sub> multiferroic ceramic // *Appl. Phys. Lett.*- 2007.- Vol. 91, № 12.- P. 122907.
- 145 Chen F., Zhang Q. F., Li J. H., Qi Y. J., Lu C. J., Chen X. B., Ren X. M., Zhao Y. Sol-Gel derived multiferroic BiFeO<sub>3</sub> ceramics with large polarization and weak ferromagnetism // *Appl. Phys. Lett.*- 2006.- Vol.89, № 9.- P.092910.
- 146 Yuan G. L., Or S. W., Wang Y. P., Liu Z. G., Liu J. M. Preparation and multi-properties of insulated single-phase BiFeO<sub>3</sub> ceramics // *Solid State Commun.*- 2006.- Vol 138, №2.- P. 76–81.
- 147 Zhang S. T., Lu M. H., Wu D., Chen Y. F., Ming N. B. Larger polarization and weak ferromagnetism in quenched BiFeO<sub>3</sub> ceramics with a distorted rhombohedral crystal structure // *Appl. Phys. Lett.*- 2005.- Vol. 87, №26.- P. 1–3.
- 148 Kim A. Y., Lee Y. J., Kim J. S., Han S. H., Kang H. W., Lee H. G., Cheon C. I. Ferroelectric properties of BiFeO<sub>3</sub> ceramics sintered under low oxygen partial pressure // *J. Korean Phys. Soc.*- 2012.- Vol. 60, №1.- P. 83–87.
- 149 Gong Y. F., Wu P., Liu W. F., Wang S. Y., Liu G. Y., Rao G. H. Switchable ferroelectric diode effect and piezoelectric properties of Bi<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub> ceramics // *Chin. phys. lett.*- 2012.- Vol. 29, №4.- P. 1–4.
- 150 Kubel F., Schmid H. Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO<sub>3</sub> // *Acta Crystallogr. B.*- 1990.- Vol.46, №6.- P. 698–702.
- 151 Fujino S., Murakami M., Anbusathaiah V., Lim S.-H., Nagarajan V., Fennie C. J., Wuttig M., Salamanca-Riba L., Takeuchi I. Combinatorial discovery of a lead-free morphotropic phase boundary in a thin-film piezoelectric perovskite // *Appl. Phys. Lett.*- 2008.- Vol. 92.- P. 202904.
- 152 Singh L.G., Verma N.K. Structural, magnetic, and electrical properties of Gd-doped BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles with reduced particle size // *J. Nanopart. Res.*- 2012.- Vol. 14. – P.742.
- 153 Cotica L.F., Estrada F.R., Freitas V.F., Dias G.S., Santos I.A., Eiras J.A., Garcia D. Ferroic states in La doped BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> multiferroic compounds // *J. Appl. Phys.*- 2012.- Vol.111.- P.114105-1–5.
- 154 Maurya D., Thota H., Garg A., Pandey B., Verma H.C. Magnetic studies of multiferroic Bi<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> ceramics synthesized by mechanical activation assisted processes // *J. Phys.: Condens. Matter.*- 2009.- Vol.21.- P.026007.



- 155 Nalwa K.S., Garg A., Upadhyaya A. Effect of samarium doping on the properties of solid-state synthesized multiferroic bismuth ferrite // *Mater. Lett.*- 2008.- Vol.62.- P.878.
- 156 Walker J., Bryant P., Kurusingal V., Sorrell C., Kuscer D., Drazic G., Bencan A., Nagarajan V., Rojac T. Synthesis-phase–composition relationship and high electric-field-induced electromechanical behavior of samarium-modified BiFeO<sub>3</sub> ceramics // *Acta Mater.*- 2015.- Vol.83.- P.149–159.
- 157 Khomchenko V.A., Kiselev D.A., Kopcewicz M., Maglione M., Shvartsman V.V., Borisov P., Kleemann W., Lopes A.M.L., Pogorelov Y.G., Araujo J.P., Rubinger R.M., Sobolev N.A., Vieira J.M., Kholkin A.L. Doping strategies for increased performance in BiFeO<sub>3</sub> // *J. Magn. Magn. Mater.*- 2009.- Vol.321, №11.- P.1692–1698.
- 158 Yuan G.L., Or S.W. Enhanced piezoelectric and pyroelectric effects in single-phase multiferroic Bi<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (x= 0–0.15) ceramics // *J. Appl. Phys.*- 2006.- Vol.100.- P.024109.
- 159 Dutta A., Sinha T.P. Dielectric relaxation in perovskite BaAl<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub> // *J. Phys. Chem. Solids.*- 2006.- Vol. 67, №7 - P. 1484–1491.
- 160 Pattanayak S., Choudhary R. N. P., Das P. R. Ferroelectric and magnetic characteristics of Sm-modified // *Can. J. Phys.*- 2014.- Vol. 92.- P. 440–447.
- 161 Zhang S., Xia R., Shrout T. R. Modified (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> based lead-free piezoelectrics with broad temperature usage range // *Appl. Phys. Lett.*- 2007.- Vol.91, №13.- P. 132913.
- 162 Nalwa K. S., Garg A. Phase evolution, magnetic and electrical properties in Sm-doped bismuth ferrite // *J. Appl. Phys.*- 2008.- Vol. 103, № 4.- P. 044101.
- 163 Khomchenko V.A., Paixão J.A., Kiselev D.A., Kholkin A.L. Intermediate structural phases in rare-earth substituted BiFeO<sub>3</sub> // *Mater. Res. Bull.*- 2010.- Vol.45.- P. 416-419.
- 164 Troyanchuk I.O., Karpinsky D.V., Bushinsky M.V., Mantytskaya O.S., Tereshko N.V., Shut V.N. Phase transitions, magnetic and piezoelectric properties of rare-earth-substituted BiFeO<sub>3</sub> ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.*- 2011.- Vol. 94, № 12.- P. 4502-4506.
- 165 Cheng Z. X., Wang X. L., Dou S. X., Kimura H., Ozawa K. Enhancement of ferroelectricity and ferromagnetism in rare earth element doped BiFeO<sub>3</sub> // *J. Appl. Phys.*- 2008.- Vol. 104, № 11.- P.116109.