# ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ MATEPИAЛOB CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-3-78-89 УДК 537.226

Получение, структурные и электрофизические исследования сегнетокерамических образцов системы (1-2x)BiScO<sub>3</sub>·xPbTiO<sub>3</sub>·xPbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>,  $0 \le x \le 0.50$ 

А.И. Спицин<sup>1</sup>, А.А. Буш<sup>1,@</sup>, К.Е. Каменцев<sup>1</sup>, В.П. Сиротинкин<sup>2</sup>, М.В. Таланов<sup>3</sup>

Синтезированы керамические образцы системы (1-2x)BiScO $_3$ :xPbTiO $_3$ :xPbMg $_{1/3}$ Nb $_{2/3}$ O $_3$  во всей области ее составов x = 0-0.50. По данным рентгенофазового анализа (РФА) определена область образования в системе твердых растворов со структурой перовскита (x = 0.23-0.50), установлено наличие в ней морфотропной фазовой границы между тетрагональной и ромбоэдрической формами твердых растворов при x = 0.40-0.42. Проведенный нами РФА с профильным анализом пиков показал наличие в твердых растворах, наряду с основной фазой, дополнительной кубической фазы, дающей размытые рентгеновские рефлексы. Сделано заключение о том, что основная и дополнительная фазы сосредоточены, соответственно, в объеме и в поверхностном слое кристаллитов керамики. Методом Ритвельда определены кристаллические структуры фаз в поляризованном и деполяризованном образце c x = 0.42, найдено наличие в поляризованном образце перовскитной фазы моноклинной симметрии. Изучены температурно-частотные зависимости диэлектрических проницаемости є и потерь tqб твердых растворов и установлено, что рост содержания BiScO, вызывает изменение их диэлектрических свойств от обычных сегнетоэлектрических (СЭ) в области (1-2х) = 0-0.08 до сегнетоэлектрических-релаксорных (СЭ-Р) в области (1-2x) = 0.08-0.40 и затем до свойств дипольного стекла со слабыми корреляциями в области (1-2x) > 0.40. Найдено, что образцы c x = 0.434 и 0.446 ниже  $T_c = 414$  и 445 K спонтанно переходят в C9-состояние; в образцах c x = 0.42 приложение электрического поля 2.0 кB/см индуцирует переход из СЭ-Р в СЭ-состояние с  $T_{s}$  = 350 K, которое сохраняется и после снятия поля.

**Ключевые слова:** сегнетокерамика, сегнетоэлектрики, релаксоры, твердые растворы, кристаллическая структура, диэлектрические свойства.

Preparation, Structural and Electrophysical Studies of Ferroelectric Ceramic Samples of the System  $(1-2x)BiScO_3 \cdot xPbTiO_3 \cdot xPbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ,  $0 \le x \le 0.50$ 

Alexander I. Spitsin<sup>1</sup>, Alexander A. Bush<sup>1,@</sup>, Konstantin E. Kamentsev<sup>1</sup>, Vladimir P. Sirotinkin<sup>2</sup>, Mikhail V. Talanov<sup>3</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>®</sup>Corresponding author e-mail: aabush@yandex.ru



<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, Москва 119454, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва 119334, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Южный федеральный университет, НИИ физики, г. Ростов-на-Дону 344090, Россия <sup>®</sup>Автор для переписки, e-mail: aabush@yandex.ru

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>MIREA – Russian Technological University, Moscow 119454, Russia

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science RAS, Moscow 119334, Russia

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Southern Federal University, Research Institute of Physics, Rostov-on-Don 344090, Russia

Ceramic samples of the  $(1-2x)BiScO_3$ : $xPbTiO_3$ : $xPbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  system in the whole compositions region x = 0-0.50 were synthesized. According to the X-ray diffraction studies (XRD), the region of solid solutions with perovskite structure formation in the system was determined (x = 0.23-0.50). The presence of a morphotropic phase boundary between tetragonal and rhombohedral forms of solid solutions was established at x = 0.40–0.42. Refined XRD with profile peak analysis established the presence of the additional cubic phase with broadened X-ray reflexes in the solid solutions along with the main phase. It was concluded that the main and additional phases are located in the volume and in the surface layer of ceramic crystallites, respectively. The crystal structures of phases in the polarized and depolarized sample with x = 0.42 were determined by the Rietveld method. It was found that the monoclinic perovskite phase is present in the polarized sample. Temperature-frequency dependences of dielectric permittivity and losses of solid solutions were studied. It was found that the increasing content of BiScO, in samples causes a change in their dielectric properties from the usual ferroelectric (FE) in the region (1-2x) = 0-0.08 to ferroelectric-relaxor (FE-R) in the region (1-2x) = 0.08-0.40, and then to the properties of dipole glass with weak correlations in the region (1-2x) > 0.40. It was found that the samples with x = 0.434 and 0.446 below  $T_0 = 414$  and 445 K spontaneously pass to the FE state. In the samples with x = 0.42 the application of an electric field of  $2.0 \, kV/cm$  induces a transition from FE-R to FE state with  $T_c$  = 350 K, which remains after the field is removed.

**Keywords:** ferroelectric ceramics, ferroelectrics, relaxors, solid solutions, crystal structure, dielectric properties.

#### Введение

Твердые растворы со структурой перовскита на основе классического сегнетоэлектрика (СЭ) титаната свинца РьТіО, (РТ) представляют значительный интерес для создания эффективных пьезоэлектрических материалов, используемых в различных электромеханических преобразователях: актюаторах, микропозиционерах, инжекторах, датчиках, акселерометрах, ультразвуковых излучателях и приемниках, сонарах, гидрофонах, трансформаторах и других пьезоэлектрических устройствах [1–3]. Концентрационные зависимости электрофизических характеристик (пьезомодулей  $d_{33}$ ,  $d_{31}$ , коэффициентов электромеханической связи к., диэлектрической проницаемости ε и др.) таких твердых растворов проявляют резкие максимумы вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ), разделяющей на фазовой диаграмме х - Т области тетрагональных (T) и ромбоэдрических (R) твердых растворов. Такие максимумы наблюдаются, например, в системах  $Pb(Zr_{x}Ti_{x,y})O_{x}$  (PZT) при x =0.53, (1-x)PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>·xPbTiO<sub>3</sub> ((1-x)PMN·xPT) при x = 0.35;  $(1-x)PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3 \cdot xPbTiO_3 \cdot ((1-x)PZN \cdot xPT)$ при x = 0.095;  $(1-x)BiScO_3 \cdot xPbTiO_3 \cdot ((1-x)BS \cdot xPT)$ при x = 0.64 [1-4].

Важную роль для интерпретации особенностей свойств рассматриваемых твердых растворов сыграло обнаружение в системе РZТ вблизи МФГ узкой области (со)существования промежуточной моноклинной (М) фазы с точечной группой m, разделяющей области R и T твердых растворов [5]. Подобные области М-фазы были впоследствии зафиксированы также и в других системах на основе РТ [1–4, 6]. Посредством общей плоскости зеркального отражения m эта M фаза связывает T- (пр. гр. P4mm) и R- (пр. гр. R3m) формы твердых растворов. Сосуществование

различных СЭ-форм твердых растворов с близкими свободными энергиями, возможность перевода их друг в друга и, соответственно, возможность непрерывного изменения направления спонтанной поляризации  $P_s$  от направления [001] в Т-фазе до направления [111] в R-фазе путем ее вращения в плоскости m М-фазы при приложении сравнительно слабых электрических полей являются причиной необычно высоких значений пьезомодулей вблизи МФГ [6, 7].

Особо высокие пьезоэлектрические характеристики проявляют вблизи МФГ твердые растворы РТ с сегнетоэлектриками-релаксорами (СЭ-Р) типа PMN, PZN, что свидетельствует о существенном влиянии на пьезоэлектричество локальной структурной неоднородности [1-3, 7-9]. Разработанные около 30 лет назад монокристаллы таких твердых растворов обладают рекордно высокими пьезоэлектрическими характеристиками ( $d_{33} > 2500$  пКл/H,  $k_{33} > 0.90$ ), они проявляют также гигантскую электрострикцию, превосходящую на порядок электрострикцию в PZT. На основе таких систем создаются пьезоматериалы нового поколения, существенно превосходящие по характеристикам наиболее широко используемые в течение примерно последних 50 лет пьезоматериалы на основе PZT. Однако относительно низкая точка Кюри ( $T_{o} \sim 120-150$  °C) этих твердых растворов существенно ограничивает область их возможных применений.

Сравнительно недавно установлено, что керамика твердых растворов (1–x)BS·xPT со структурой перовскита около МФГ (x  $\approx$  0.64) характеризуется высокими d $_{33}$  (~460 пКл/H), сопоставимыми с пьезомодулями PZT, и точкой Кюри (T $_{\rm c}$  > 450 °C), превышающей на 100 °C T $_{\rm c}$  для PZT [10–13], что позволяет повысить температурный диапазон ее использования. Поэтому в настоящее время ведутся интенсив-

ные исследования влияния добавок различных атомов и компонент на структурные, диэлектрические, пьезоэлектрические и другие свойства этой системы, которые представляют интерес для раскрытия механизмов возникновения высокой пьезоэлектрической активности в системе BS—PT. Они также открывают возможности создания новых перспективных пьезокерамических материалов.

Известно [14–17], что некоторые составы твердых растворов тройной системы  $(1-2x)BS \cdot xPT \cdot xPMN$  проявляют высокие пьезоэлектрические характеристики. При этом, однако, ряд важных вопросов, касающихся синтеза, структуры и свойств образцов данной системы оставался слабоизученным. В частности, отсутствовали сведения о концентрационных областях образования твердых растворов в данной системе, недостаточно изучены их структурные и диэлектрические характеристики вблизи МФГ. Таким образом, целью работы явилось получение образцов системы  $(1-2x)BS \cdot xPT \cdot xPMN$  во всей области ее составов, установление структуры и диэлектрических свойств полученных образцов.

# Экспериментальная часть

Синтез образцов. Получение образцов сис- $(1-2x)BiScO_{3} \cdot xPbTiO_{3} \cdot xPb(Nb_{3/3}Mg_{1/3})O_{3}$  $((1-2x)BS \cdot xPT \cdot xPNM)$  во всей области ее составов  $0 \le x \le 0.50$  осуществляли по обычной керамической технологии в воздушной атмосфере. Помол-смешивание исходных оксидов, взятых в отвечающих формуле твердых растворов пропорциях, и помол синтезированных продуктов проводили с использованием аппарата вихревого слоя, который обеспечивал дисперсность порошков, соответствующую внешней удельной поверхности  $S_{sp}$ , равной 4000-6000 см²/г. Синтез гомогенизированных смесей проводили при  $T_{s1} = 1053-1073 \text{ K}$  в течение  $t_{s1} = 6$  ч. Величина внешней удельной поверхности 5 синтезированных порошков после помола составляла 6300-7200 см<sup>2</sup>/г. Полусухое прессование цилиндрических заготовок диаметром 14 мм и высотой 10 мм проводили одноосным давлением 150 кГс/см<sup>2</sup>. При этом в синтезированные порошки вводили связку в виде 5% масс. пятипроцентного водного раствора поливинилового спирта (ПВС), плюс 1% масс. глицерина. Спекание заготовок проводили в камерной печи, в засыпке, содержащей 30% масс. РьО, при  $T_{s2} = 1473$  или 1513 К с выдержкой в течение  $t_{s2} = 2$ или 4 ч. Плотность спеченной керамики составляла > 95% от рентгеновской.

Из спеченных керамических заготовок путем распиливания и шлифования были получены таблетки диаметром 10 мм и толщиной 0.5 мм. На плоские поверхности таблеток путем вжигания серебросодержащей пасты наносили электроды, имеющие

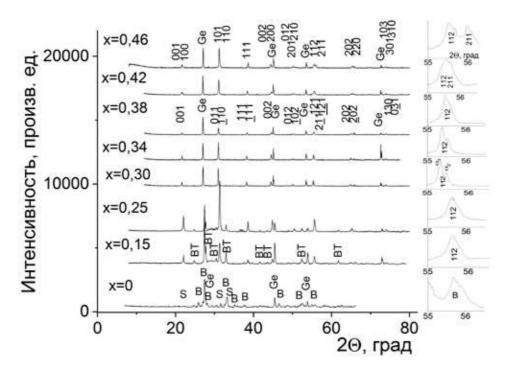
форму круга диаметром 9 мм. Поляризацию образцов проводили в полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-5 при 373 К с выдержкой 15 мин под электрическим полем напряженностью 2.5 кВ/см и охлаждением под этим полем до 323–333 К.

Рентгеновский фазовый анализ проводили на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 с CuK<sub>д</sub>-излучением. Дифрактограммы синтезированных образцов свидетельствуют о том, что в области х > 0.30 они практически однофазны и представляют собой твердые растворы со структурой типа перовскита (рис. 1). При х ≥ 0.42 на дифрактограммах наблюдаются характерные для тетрагонального искажения расщепления рефлексов (100), (110), (200) и др. В области  $x \le 0.40$  такое расщепление отсутствует, в этом интервале твердые растворы имеют псевдокубическую структуру со слабым ромбоэдрическим искажением. Рост содержания BiScO, в области (1-2x) = 0.40-1.0 вызывает появление на дифрактограммах рефлексов от неперовскитных примесных фаз (Ві12ТіО20) и усиление их интенсивности. В соответствии с данными [18] о том, что фаза BiScO<sub>3</sub> образуется только при повышенных давлениях (p = 6 ГПа), дифрактограмма BiScO<sub>3</sub> содержит пики от Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, на ней отсутствуют рефлексы от перовскитной фазы.

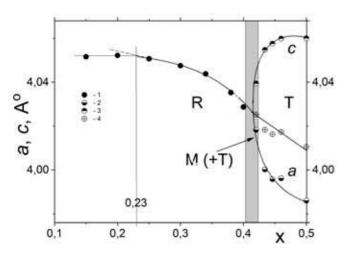
В результате индицирования рефлексов на дифрактограммах от перовскитной фазы были определены размеры ее элементарной ячейки. Вид их зависимости от состава (рис. 2) указывает на то, что в изучаемой системе в области x = 0.40-0.42 проходит МФГ между Т- (x > 0.40) и R- (x < 0.40) формами твердых растворов. Рост содержания BS в области x < 0.23 не вызывает изменения размеров элементарной ячейки, что, очевидно, вызвано насыщением твердых растворов.

Таким образом, область образования твердых растворов в данной системе лежит при  $0.23 \le x \le 0.50$ .

В области МФГ могут сосуществовать твердые растворы со структурой перовскита разной симметрии с близкими параметрами элементарных ячеек, что вызывает перекрывание рентгеновских рефлексов на дифрактограммах. Определение детального фазового состава таких образцов выходит за рамки возможностей обычного РФА, для чего применяется профильный анализ рентгеновских пиков с использованием специализированных компьютерных программ. Был проведен такой анализ пиков дифрактограмм образцов. Экспериментальные данные получали на дифрактометре «Ultima IV» фирмы Rigaku (Япония): рентгенооптическая схема по Брэггу-Брентано, диапазон углов по шкале 20 от 19° до 125°, непрерывный режим съемки, скорость сканирования 2 град./мин, шаг 0.01°, СиК<sub>а</sub>-излучение, никелевый фильтр,



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов (1–х)ВS·хРТ·хРМN: над рефлексами для твердых растворов приведены индексы Миллера, рефлексы фаз Ge,  $\mathrm{Bi}_{12}\mathrm{TiO}_{20}$ ,  $\mathrm{Bi}_{2}\mathrm{O}_{3}$  и  $\mathrm{Sc}_{2}\mathrm{O}_{3}$  обозначены соответственно Ge, BT, B и S.



**Рис. 2.** Концентрационные зависимости симметрии и параметров элементарной ячейки a (1, 2), c (3) твердых растворов (1–2x)BS·xPT·xPMN: Т, R и M – области тетрагональных, ромбоэдрических и моноклинных твердых растворов; 4 – размер приведенной элементарной ячейки, равный  $(a^2c)^{1/3}$ .

высокоскоростной детектор "D/teX", напряжение на рентгеновской трубке 40 кВ, ток 30 мА. Анализ дифрактограмм образцов с x = 0.34, 0.40 и 0.46 показал, что пики на дифрактограммах образцов с x = 0.34 и 0.40 не имеют расщеплений, которые свидетельствовали бы об искажении идеальной кубической (C) решетки перовскита. Для образца с x = 0.46

наблюдаются характерные для Т-искажения расщепления определенных дифракционных пиков (рис. 1, 3). Отмеченные особенности указывают на то, что в образцах с x=0.34 и 0.40 преобладает C-, а образце с x=0.46 — Т-твердый раствор.

С помощью программы WinFit [19] выполнено моделирование для девяти участков рентгенодифракционных спектров с наиболее интенсивными пиками, при этом для дифракционных пиков выбрана функция Пирсона, фон описывали линейной функцией, совпадение с экспериментальными данными оценивали по фактору сходимости R, который был не ниже 96%. По установленным значениям максимумов дифракционных рефлексов с использованием программы CELREF [20] определены параметры элементарных ячеек.

Нами установлено, что однофазная модель с Сили Т-симметрией не давала хорошего соответствия для изученных образцов с зарегистрированными экспериментальными профилями. Лучший результат достигается для двухфазных моделей, согласно которым образцы состоят из основной фазы, имеющей при x=0.34; 0.40 С-симметрию, а при x=0.46 Т-симметрию, и дополнительной С-фазы. Таким образом, регистрируемые рентгеновские пики являются наложением рефлексов от сосуществующих фаз, как это в качестве примера показано на рис. 3. Для всех образцов дополнительная С-фаза характеризуется широкими дифракционными рефлексами.

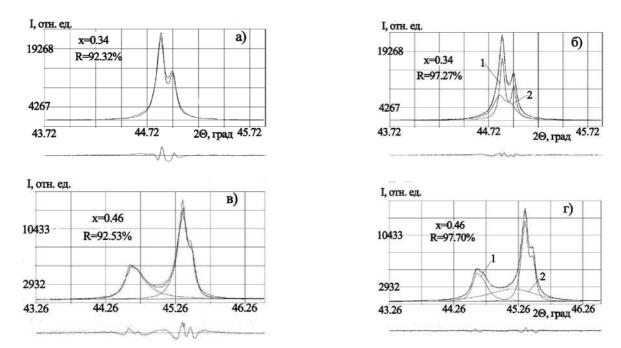
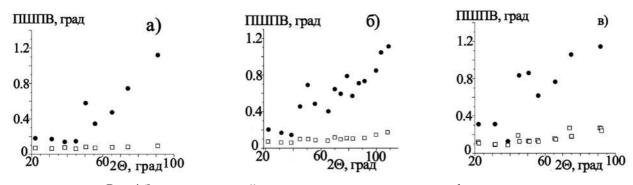


Рис. 3. Результаты моделирования участка дифракционного спектра с  $2\Theta=43^{\circ}-46^{\circ}$  образцов с x=0.34 и 0.46: слева — модель с одной С- для x=0.34 (а) или Т- для x=0.46 (в) фазой; справа — модель с двумя С-фазами для x=0.34 (б) и Т- и С-фазами для x=0.46 (г) (1- основная, 2- дополнительная). В нижней части представлены разностные спектры.

Полученные на этом этапе сведения позволили провести более информативное уточнение установленных моделей по методу Ле Бэйля [21] с использованием программного пакета FullProf [22]. В этом случае мы анализировали не отдельные участки, а весь профиль рентгенодифракционного спектра. Для сравнения были рассмотрены однофазная (с С- при x = 0.34; 0.40 и Т- при x = 0.46 фазами) и двухфазная (с двумя С-фазами при x = 0.34; 0.40 и смесью Т- и С-фаз при x = 0.46) модели. При переходе к двухфазным моделям отмечено значительное снижение взвешенного профильного фактора расходимости  $R_{wp}$ : от 11.8 до 8.02% для образца с x = 0.46.

Для всех образцов уже на малых углах 2 $\Theta$  полная ширина на половине высоты (ПШПВ) дифракционных пиков дополнительной фазы заметно превышает ПШПВ пиков основной фазы (рис. 4), с ростом величин 2 $\Theta$  эта разница резко возрастает. Указанный факт свидетельствует о том, что дополнительные фазы имеют малый размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния) и значительные микродеформации. Возможно также, что истинная симметрия этих фаз более низкая, чем кубическая. Обнаруженное сосуществование в керамике двух фаз можно объяснить различиями кристаллической структуры твердых растворов в поверхностном слое и ядре кристаллитов керамики. Аналогичные результаты были получены ранее для керамики ВаТіО $_3$  [22–25].



**Рис. 4.** Зависимость полной ширины на половине высоты для дифракционных пиков от их углового положения: a) x = 0.34; б) x = 0.40; в) x = 0.46. Незаполненные квадраты — основная фаза, черные кружки — дополнительная кубическая фаза.

# Кристаллическая структура твердых растворов (1-2x)BiScO $_3$ ·xPbTiO $_3$ ·xPbMg $_{1/3}$ Nb $_{2/3}$ O $_3$ с x=0.42 в поляризованном и деполяризованном состояниях

Твердые растворы рассматриваемой системы состава x=0.42, лежащего вблизи МФГ, при поляризации электрическим полем переходят из СЭ-Р в СЭ-состояние, в котором они остаются и после снятия электрического поля [16]. Поэтому в поляризованном и деполяризованном состояниях они должны различаться по симметрии и некоторым деталям кристаллической структуры. Для определения таких различий методом Ритвельда нами проведен рентгеноструктурный анализ образца с x=0.42 в поляризованном и деполяризованном состояниях.

Рентгенодифракционные спектры снимали на дифрактометре "Ultima IV". Структурные характеристики образцов устанавливали с помощью программного пакета FullProf [22]. Уточняемыми переменными являлись: шкальные факторы; нулевая точка; профильные параметры пиков, для формы которых была выбрана функция псевдо-Фойгта; коэффициенты полинома шестой степени, которым описывалась линия фона; параметры элементарных ячеек; координаты атомов в элементарных ячейках; величины тепловых факторов.

Дифрактограммы образца с х = 0.42 в поляризованном и в деполяризованном состояниях, на первый взгляд, соответствуют однофазным кубическим твердым растворам. Более детальный анализ профилей пиков показывает, что это не так, поскольку наблюдается уширение пиков в их нижней части. Одной из причин уширения может быть малый размер кристаллитов присутствующих фаз. В этом случае уширение должно возрастать с ростом брэгговского угла рассеяния 20, однако наблюдается обратная картина: пик в области  $2\Theta = 45^{\circ}$  шире, чем пик в области  $56^{\circ}$ . Кроме того, после деполяризации образца пик в области  $2\Theta = 56^{\circ}$  имеет выраженное плечо с левой стороны от максимума, что может быть обусловлено либо присутствием нескольких фаз, либо более низкой симметрией, чем кубическая.

Рассмотрение моделей, содержащих только одну фазу (с С- или Т-симметрией), не приводило к получению фактора расходимости  $R_{wp}$ , меньшего 11–12%. Для поляризованного образца хорошее соответствие модели с экспериментальными данными получено для смеси двух С- и Т-твердых растворов. Т-фаза является преобладающей, однако содержание С-фазы при этом также значительно: около 40% об. Для деполяризованного образца лучший результат по  $R_{wp}$ -фактору (7.07%) и тепловым факторам атомов достигнут для модели, рассматривающей сосущест-

вование основной фазы М с пр. гр. Cm и дополнительной С-фазы с пр. гр. Pm-3m. О существовании М-фазы пр. гр. Cm вблизи МФГ системы  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)$   $O_3$  сообщалось в работе [5]. Как и в [5], особенностями этой фазы в образце с x = 0.42 являются очень близкие значения параметров элементарной ячейки a и b и близость угла  $\beta$  к  $90^\circ$  (a = 5.6886(2), b = 5.6832(2), c = 4.0395(1) Å,  $\beta$ =  $89.94(2)^\circ$ ).

При выборе структурной модели дополнительной С-фазы и поляризованного, и деполяризованного образцов высказано предположение, что атомы Ві и Рb располагаются статистически по одной кристаллографической позиции 1a(0,0,0), а атомы Ті, Sc, Nb и Mg — по другой 1b(1/2,1/2,1/2). Заселенность позиций соответствующими атомами была рассчитана из стехиометрии. Для такого варианта значения тепловых факторов атомов в позиции 1b получались отрицательными, а для атомов в позиции 1a они были аномально большими (около 5 Ų).

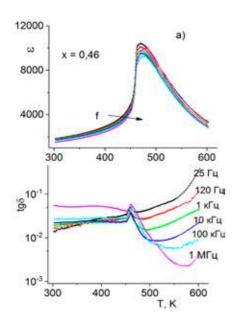
Такие же высокие значения тепловых факторов отмечались для PMN [26, 27]. К их снижению привело использование структурной модели с небольшим статистическим смещением атомов Рв из частной позиции [26, 27]. Попытки применения в настоящей работе этой модели были безуспешными. Значения тепловых факторов указанных выше атомов продолжали оставаться отрицательными, а факторы расходимости не снижались. Отметим, что предложенная в [26] структурная модель в дальнейшем все же получила развитие: был предложен вариант смещений атомов Pb в случайных направлениях, модель так называемого сферического слоя [28]. Однако программный пакет FullProf не позволяет реализовать такую модель. В [29] при определении структуры монокристаллов (1-x)PMN·xPT с x = 0.4 при 500 К установлено отсутствие смещения атомов Рь из частной позиции (0,0,0; пр. гр. Pm-3m).

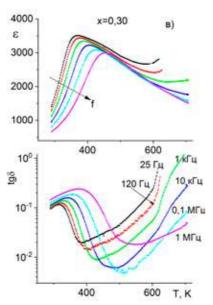
Для С-фазы в поляризованном образце положительные значения тепловых факторов атомов в позиции 1b и минимальные значения факторов расходимости получены по модели, согласно которой имеет место разупорядочение: «крупные» атомы (Рb, Ві) заполняют позиции 1а и в небольшом количестве - позиции 1b, «мелкие» атомы (Ti, Mg, Nb, Sc) находятся в позиции 1b и в небольшом количестве – в позиции 1а таким образом, что стехиометрический состав фазы сохраняется. Такому разупорядочению способствует возможность существования атомов Pb, Bi, Ti и Nb в разных степенях окисления. Значения тепловых факторов атомов в позициях 1а заметно снизились, но все-таки сохранились довольно большими. Аналогичные расчеты для С-фазы в деполяризованном образце показывают, что структура этой фазы не претерпевает существенных изменений при переходе из деполяризованного в поляризованное состояние. В случае Т-фазы подобного разупорядочения не отмечено. Структурная модель Т-фазы охарактеризована пр. гр. *Р4mm*.

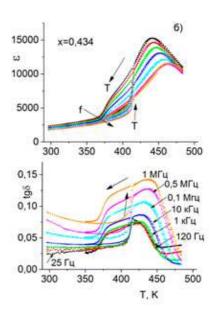
### Диэлектрические измерения

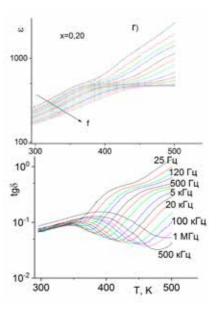
С использованием сочлененного с компьютером измерителя иммитанса E7-20 (ОАО «МНИПИ», Минск) изучены температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $tg\delta$  образцов в области температур T=100-700 К и диапазоне частот f=25  $\Gamma$ ц-1 М $\Gamma$ ц при амплитуде измерительного напряжения 1 B (рис. 5, 6).

Зависимости  $\epsilon(T)$  образцов с  $x \ge 0.30$  характеризуются наличием выраженного пика, положение которого от  $T_c$  (или  $T_m$ ) при  $x \ge 0.46$  ( $T_c$ ) практически не зависит, а при x < 0.42 ( $T_m$ ) зависит от частоты f измерительного поля. При x < 0.30 пик  $\epsilon$  трансформируется в платообразный максимум с существенным уменьшением его величины (рис. f, f). Концентрационная зависимость положения максимума зависимости f приведена на рис. f Рост содержания BS в образцах понижает низкочастотную f (f) от f 525 K при f 1–2x = 0 до f 370 K при f 1–2x = 0.70; высокочастотная f 17 в области f 1–2x = 0–0.40 понижается от f 525 до f 424 K, а в области f 1–2x = 0.40–0.70 – повышается от f 424 до f 456 K.

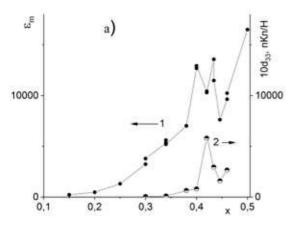


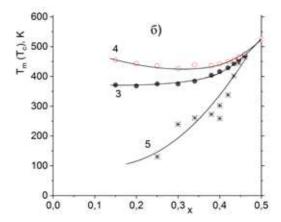






**Рис. 5.** Зависимости  $\varepsilon$ (T) и tg $\delta$ (T) образцов с x = 0.46 (a), 0.434 (б), 0.30 (в), 020 (г), измеренные на частотах измерительного поля f = 25  $\Gamma$ ц – 1 М $\Gamma$ ц.





**Рис. 6.** Концентрационные зависимости величин  $\varepsilon_{\rm m}$  и  $d_{33}$  (а) и температур  $T_{\rm m}$  ( $T_{\rm c}$ ) (б) — максимумов на зависимостях  $\varepsilon$ (T) образцов (1–2x)BS·xPT·xPMN (см. рис. 5): 1 –  $\varepsilon_{\rm m}$ , измеренная при 10 к $\Gamma$ ц; 2 – 10 $d_{33}$ ; 3 –  $T_{\rm m}$  при 100  $\Gamma$ ц; 4 –  $T_{\rm m}$  при 100 к $\Gamma$ ц; 5 –  $T_{\rm VF}$ -

Наблюдаемые резкие нарастания величин  $\epsilon$  и tg $\delta$  при T > 550 K с максимумами и перегибами связаны, по всей видимости, с ростом проводимости и релаксационными механизмами поляризации с участием кислородных вакансий [30]. Частотно-независимый пик  $\epsilon$  связан, очевидно, с СЭ-фазовым переходом, происходящим в Т-твердых растворах, что подтверждается измерениями пироэлектрического эффекта [16]. Его положение, соответствующее СЭ точке Кюри  $T_c$ , понижается от 525 K для 50PT·50PMN до 474 K при x=0.46. На зависимостях tg $\delta$ (T) этих образцов проявляется довольно острый максимум, лежащий примерно на 15 K ниже  $T_c$ , его положение не зависит от частоты f.

Зависимости  $\varepsilon(T,f)$  и  $tg\delta(T,f)$  твердых растворов в области  $0.30 \le x \le 0.42$  проявляют особенности, характерные для СЭ-Р типа PMN [31]:

- 1. Наличие широкого максимума;
- 2. Заметное смещение положения этого максимума Т с частотой в сторону высоких температур;
  - 3. Проявление выраженной дисперсии  $\epsilon$  при  $T < T_m$ ;
- 4. Подчинение зависимости  $T_m(f)$  закону Фогеля—Фулчера  $f = f_o \exp \left[ E_a / k_B (T_m T_{VF}) \right]$ , где  $f_o$  частота попыток преодоления потенциального барьера высотой  $E_a$ ;  $k_B$  постоянная Больцмана;  $T_{VF}$  температура Фогеля—Фулчера, которая в случае канонического релаксора PMN в литературе связывается с замораживанием динамики электрических диполей и переходом из эргодического в неэргодическое СЭ-Р-состояние [31].

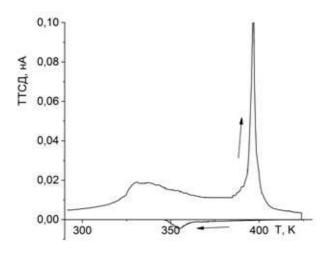
На зависимостях  $tg\delta(T)$  образцов с x=0.30-0.42 при температурах, лежащих на 40-50 К ниже  $T_{\rm m}$ , наблюдаются широкие платообразные максимумы, простирающиеся в область низких температур (рис. 5в). Положения и величины этих максимумов зависят от частоты измерительного поля.

Обнаруженный нами переход от нормального сегнетоэлектрика (при х > 0.42) к сегнетоэлектри-

ку-релаксору (при  $x \le 0.42$ ) при гетеровалентном замещении и в A- (замещение ионов  $Pb^{2+}$  на  $Bi^{3+}$ ), и в B- ( $Ti^{4+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Nb^{5+}$  на  $Sc^{3+}$ ) позициях структуры перовскита может быть связан с возрастанием композиционного беспорядка и появлением (усилением) статических случайных электрических полей. Считается, что неупорядоченное распределение гетеровалентных катионов в кристаллографически эквивалентных позициях является источником сильных статических случайных электрических полей, которые способствуют формированию релаксорного состояния [32, 33].

На низкотемпературном склоне релаксационного максимума зависимости ε(T) образцов с х = 0.434 и 0.446 наблюдается выраженный частотно-независимый излом (при 414 К для x = 0.434 и 445 К для x = 0.446) (рис. 56). Этот излом вызван спонтанным переходом образцов при понижении температуры в СЭ-состояние, что подтверждается данными по токам термостимулированной деполяризации (ТТСД). На температурной зависимости ТТСД в области Т наблюдается выраженный максимум, выше Т ТТСД уменьшаются до низких значений (рис. 7), что характерно для СЭ-фазовых переходов. Температурный гистерезис пиков ТТСД соответствует наблюдаемому гистерезису изломов на зависимости  $\epsilon(T)$  (см. рис. 5). Он свидетельствует о том, что СЭ-фазовый переход является переходом І рода.

На рис. ба приведена концентрационная зависимость величины максимума  $\epsilon$  при  $T=T_c$  или  $T_m$  ( $\epsilon_m$ ). Наблюдаемый на зависимости  $\epsilon_m(x)$  локальный максимум в области x=0.40-0.434 вызван, по-видимому, близостью этих составов к трикритической точке изучаемой системы [17]. В этой же области концентраций величина  $d_{33}$ , измеренная с помощью прибора « $d_{33}$  metr» (США), принимает максимальное значение (рис. ба). Рост содержа-



**Рис. 7.** Температурная зависимость ТТСД поляризованного образца (охлаждение под полем  $2.0~\mathrm{kB/cm}$  от  $450~\mathrm{K}$ ) образца с  $\mathrm{x} = 0.434$ .

ния BS (уменьшение x) в области x < 0.30 вызывает довольно быстрое уменьшение  $\varepsilon_{_{m}}$ , при этом существенно усиливается зависимость  $\mathbf{T}_{_{\mathbf{m}}}$  от частоты: [ $T_m(f=100~\mbox{k}\Gamma\mbox{II})-T_m(f=1~\Gamma\mbox{II})$ ] растет от 50 К для x = 0.30 до 100 К для x = 0.15 (рис. 6б). С учетом данных РФА можно заключить, что указанное снижение  $\varepsilon_{_{m}}$  вызвано изменением диэлектрических свойств твердых растворов с ростом в них содержания BS, а не появлением в образцах при х < 0.30 примесных фаз. В концентрационной области (1-2x) = 0.40-0.70 выраженный пик на зависимости ε(Τ) трансформируется в платообразный максимум, проявляющий сильную частотную дисперсию без температурного гистерезиса, а характерный для СЭ-Р платообразный максимум на зависимости  $tg\delta(T)$  при  $T < T_{_m}$  приобретает вид размытого пика (рис. 5г).

Увеличение концентрации центросимметричного компонента  ${\rm BiScO_3}$  приводит к постепенному снижению величины  ${\rm T_{\rm VF}}$  что связывается нами с ослаблением корреляций между полярными областями [18]. В результате при  ${\rm T_{\rm VF}} \to 0$  свойства твердых растворов трансформируются в свойства типа дипольного стекла.

Таким образом, рост содержания BS в твердых растворах системы  $(1-2x)BS\cdot xPT\cdot xPMN$  вызывает изменение их диэлектрических свойств от CЭ в области (1-2x)=0-0.08 до CЭ-Р в области (1-2x)=0.08-0.40 и затем до свойств типа дипольного стекла со слабыми корреляциями в области (1-2x)>0.40. В образцах с x=0.434 и 0.446 понижение температуры вызывает при 414 и 445 К спонтанный переход в СЭ-состояние; в образцах с x=0.42 переход в СЭ-состояние с  $T_c=350$  К индуцируется приложением электрического поля напряженностью  $\sim 2.0$  кВ/см.

#### Заключение

- 1. Синтезированы керамические образцы системы  $(1-2x)BiScO_3 \cdot xPbTiO_3 \cdot xPbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  во всей области их составов. По результатам выполненного рентгеновского фазового анализа сделан вывод, что в области  $0.23 < x \le 0.50$  в системе образуются твердые растворы со структурой перовскита, в которых с ростом содержания  $BiScO_3$  при x = 0.40-0.42 происходит морфотропный фазовый переход с изменением симметрии от тетрагональной T до ромбоэдрической R. Рост (1-2x) свыше 0.23 вызывает появление и постепенное увеличение содержания в образцах неперовскитных примесных фаз  $(Bi_{12}TiO_{20})$ . Образец с x = 0  $(BiScO_3)$  не содержит фаз со структурой перовскита.
- 2. РФА образцов с х = 0.34, 0.40 и 0.46 с профильным анализом рентгенодифракционных пиков, выполненный с использованием программных пакетов WinFit и FullProf, показывает наличие в образцах двух перовскитных фаз: основной и дополнительной кубической С-фазы, содержание которой составляет ~35% об. Дополнительная кубическая С-фаза характеризуется широкими дифракционными рефлексами. Доказано, что основная и дополнительная фазы находятся, соответственно, в объеме и в поверхностном слое кристаллитов керамики.
- 3. Методом Ритвельда проведен рентгеноструктурный анализ поляризованных и деполяризованных образцов с x = 0.42, находящихся, соответственно, в сегнетоэлектрическом (СЭ) и сегнетоэлектрическом-релаксорном (СЭ-Р) состояниях. Найдено, что основная фаза имеет, соответственно, тетрагональную Т и моноклинную М симметрию в поляризованном и деполяризованном состояниях. Определены структурные параметры основной и дополнительной кубической фаз.
- 4. В области температур T = 100–700 К и диапазоне частот  $f = 25 \Gamma \mu - 1 M \Gamma \mu$  изучены температурно-частотные зависимости диэлектрических проницаемости  $\epsilon$  и потерь tg $\delta$ . На зависимостях  $\epsilon(T)$  и tg $\delta(T)$  образцов наблюдаются выраженные максимумы с Т или Т , лежащими в области 357-525 К. Особенности влияния частоты измерительного поля на зависимости  $\varepsilon(T)$ ,  $tg\delta(T)$ и результаты изучения токов термостимулированной деполяризации указывают на то, что рост в образцах содержания BS вызывает последовательное изменение их диэлектрических свойств от СЭ при х = 0.50–0.46 до СЭ-Р при x = 0.46–0.30 и до свойств типа свойств дипольного стекла со слабыми корреляциями при х < 0.30. Установлено, что образцы с x = 0.434 и 0.446 ниже  $T_c = 414$  и 445 К спонтанно переходят в СЭ-состояние; в образцах с х = 0.42 приложение электрического поля 2.0 кВ/см индуцирует переход из СЭ-Р в СЭ-состояние с Т = 350 К, которое сохраняется и после снятия поля.

#### Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ: проекты № 3.1099.2017/ПЧ и № 3.4627/2017/ВУ.

#### Список литературы:

- 1. Morphotropic phase boundary perovskites, high strain piezoelectrics, and dielectric ceramics / Ed. by Guo R., Nair K.M., Wong-Ng W., Bhalla A., Viehland D., Suvorov D., Wu C., Hirano S.-I. The American Ceramic Society. Westerville, OH, 2003. 584 p.
- 2. Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials: Synthesis, properties and applications / Ed. by Ye Z.-G. Woodhead publishing limited, 2008. 1060 p.
- 3. Advanced piezoelectric materials. Science and technology / Ed. by K. Uchino. Woodhead Publ. Ltd, 2010. 678 p.
- 4. Noheda B., Cox D.E., Shirane G., Gao J., Ye Z.-G. Phase diagram of the ferroelectric relaxor (1-x)PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 054104 (10 pages). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.054104
- 5. Noheda B., Cox D.E., Shirane G., Guo R., Jones B., Cross L.E. Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>// Phys. Rev. B. 2001. V. 63. 014103/1–6. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.014103
- 6. Noheda B. Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2002. V. 6. P. 27–34. https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00015-3
- 7. Park S.-E., Shrout T.R. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroe-lectric single crystals // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. № 4. P. 1804–1811. https://doi.org/10.1063/1.365983
- 8. Zhang S., Li F. High performance ferroelectric relaxor-PbTiO<sub>3</sub> single crystals: Status and perspective // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. № 3. P. 031301-1-031301-50. https://doi.org/10.1063/1.3679521
- 9. Sun E., Cao W. Relaxor-based ferroelectric single crystals: Growth, domain engineering, characterization and applications // Prog. Mater. Sci. 2014. V. 65. P. 124–210. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.03.006
- 10. Eitel R.E., Randall C.A., Shrout T.R., W. Rehrig P.W., Hackenberger W., Park S.-E. New high temperature morphotropic phase boundary piezoelectrics based on Bi(Me)  $O_3$ –PbTi $O_3$  ceramics // Jpn. J. Appl. Phys. 2001. V. 40. Part 1. N0 10. P. 5999–6002.
- 11. Inaguma Y., Miyaguchi A., Yoshida M., Katsumata T., Shimojo Y., Wang R., Sekiya T. High-pressure synthesis and ferroelectric properties in perovskite-type BiScO<sub>3</sub>–PbTiO<sub>3</sub> solid solution // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 1. P. 231–235. https://doi.org/10.1063/1.1629394
- 12. Chaigneau J., Kiat J.M., Malibert C., Bogicevic C. Morphotropic phase boundaries in (BiScO<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>(PbTiO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (0.60<x<0.75) and their relation to chemical composition and polar order // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. № 9. 094111 (7 pages). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.094111
- 13. Chen J., Cheng J., Dong S. Review on high temperature piezoelectric ceramics and actuators based on BiScO<sub>3</sub>–PbTiO<sub>3</sub> solid solutions // J. Advanced Dielectrics. 2014. V.4. № 1. P. 1430002 (14 pages). https://doi.org/10.1142/S2010135X14300023
- 14. Stringer C.J., Donnelly N.J., Shrout T.R., Randall C.A., Alberta E.F., Hackenberger W.S. Dielectric characteristics of perovskite-structured high-temperature relaxor ferroelectrics: The BiScO<sub>3</sub>–Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>–PbTiO<sub>3</sub> ternary system // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. № 6. P. 1781–1787. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.064113
- 15. Xie G. Structure and electrical properties of PMN BS PT piezoelectric ceramics // Proceed. 2017 Symposium

#### **References:**

- 1. Morphotropic phase boundary perovskites, high strain piezoelectrics, and dielectric ceramics. Ed. by Guo R., Nair K.M., Wong-Ng W., Bhalla A., Viehland D., Suvorov D., Wu C., Hirano S.-I. The American Ceramic Society. Westerville, OH, 2003. 584 p.
- 2. Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials: Synthesis, properties and applications. Ed. by Ye Z.-G. Woodhead Publ. Ltd., 2008. 1060 p.
- 3. Advanced piezoelectric materials. Science and technology. Ed. by K. Uchino. Woodhead Publ. Ltd., 2010. 678 p.
- 4. Noheda B., Cox D.E., Shirane G., Gao J., Ye Z.-G. Phase diagram of the ferroelectric relaxor (1–x)PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> xPbTiO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B.* 2002; 66:054104 (10 pages). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.054104
- 5. Noheda B., Cox D.E., Shirane G., Guo R., Jones B., Cross L.E. Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B.* 2001; 63:014103/1-6. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.014103
- 6. Noheda B. Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2002; 6:27-34. https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00015-3
- 7. Park S.-E., Shrout T.R. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals. *J. Appl. Phys.* 1997; 82(4):1804-1811. https://doi.org/10.1063/1.365983
- 8. Zhang S., Li F. High performance ferroelectric relaxor-PbTiO<sub>3</sub> single crystals: Status and perspective. *J. Appl. Phys.* 2012; 111(3):031301-1-031301-50. https://doi.org/10.1063/1.3679521
- 9. Sun E., Cao W. Relaxor-based ferroelectric single crystals: Growth, domain engineering, characterization and applications. *Prog. Mater. Sci.* 2014; 65:124-210. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.03.006
- 10. Eitel R.E., Randall C.A., Shrout T.R., W. Rehrig P.W., Hackenberger W., Park S.-E. New high temperature morphotropic phase boundary piezoelectrics based on Bi(Me)O<sub>3</sub>–PbTiO<sub>3</sub> ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2001; 40. Part 1(10):5999-6002.
- 11. Inaguma Y., Miyaguchi A., Yoshida M., Katsumata T., Shimojo Y., Wang R., Sekiya T. High-pressure synthesis and ferroelectric properties in perovskite-type BiScO<sub>3</sub>–PbTiO<sub>3</sub> solid solution. *J. Appl. Phys.* 2004; 95(1):231-235. https://doi.org/10.1063/1.1629394
- 12. Chaigneau J., Kiat J.M., Malibert C., Bogicevic C. Morphotropic phase boundaries in (BiScO<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>(PbTiO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (0.60<x<0.75) and their relation to chemical composition and polar order. *Phys. Rev. B.* 2007; 76(9):094111 (7 pages). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.094111
- 13. Chen J., Cheng J., Dong S. Review on high temperature piezoelectric ceramics and actuators based on BiScO<sub>3</sub>–PbTiO<sub>3</sub> solid solutions. *J. Advanced Dielectrics*. 2014; 4(1):1430002 (14 pages). https://doi.org/10.1142/S2010135X14300023
- 14. Stringer C.J., Donnelly N.J., Shrout T.R., Randall C.A., Alberta E.F., Hackenberger W.S. Dielectric characteristics of perovskite-structured high-temperature relaxor ferroelectrics: The BiScO<sub>3</sub>–Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>–PbTiO<sub>3</sub> ternary system. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008; 91(6):1781-1787. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.064113
- 15. Xie G. Structure and electrical properties of PMN BS PT piezoelectric ceramics. Proceed. 2017 Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves, and Device Applications.

- on Piezoelectricity, Acoustic Waves, and Device Applications. October 27-30, 2017 Chengdu, Sichuan, China. P. 537–540.
- 16. Bush A.A., Kamentsev K.E., Bekhtin M.A., Segalla A.G. Relaxor ferroelectric properties of the  $(1-2x)BiScO_3 \cdot xPbTiO_3 \cdot xPbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$   $(0.30 \le x \le 0.46)$  System // Physics of the Solid State. 2017. V. 59. № 1. P. 34–42. https://doi.org/10.1134/S1063783417010036
- 17. Talanov M.V., Bush A.A., Kamentsev K.E., Sirotinkin V.P., Segalla A.G. Structure-property relationships in BiScO<sub>3</sub>–PbTiO<sub>3</sub>–PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> ceramics near the morphotropic phase boundary // J. Am. Ceram. Soc. 2018. V. 101. № 2. P. 683–693. https://doi.org/10.1111/jace.15225
- 18. Belik A.A., Iikubo S., Kodama K., Igawa N., Shamoto S., Maie M., Nagai T., Matsui Y., Stefanovich S.Yu., Lazoryak B.I., Takayama-Muromachi E. BiScO<sub>3</sub>: Centrosymmetric BiMnO<sub>3</sub>-type oxide // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 3. P. 706–707. https://doi.org/10.1021/ja057574u
- 19. Krumm S. An interactive Windows program for profile fitting and size/strain analysis // Materials Science Forum. 1996. V. 228-231. P. 183–190. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.228-231.183
- 20. Laugier J., Bochu B. (2003). CELREF. http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/celref.htm.
- 21. Le Bail A., Duroy H., Fourquet J.L. Ab-initio structure determination of LiSbWO<sub>6</sub> by X-ray powder diffraction // Mat. Res. Bull. 1988. V. 23. P. 447–452. https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90019-0
- 22. Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis. In: Proceed. of the Satellite Meeting on powder diffraction of the XV Congress of the IUC, Toulouse, France, 1990. P. 127. Available at https://www.ill.eu/sites/fullprof/.
- 23. Takeuchi T., Ado K., Asai T., Kageyama H., Saito Y., Masquelier Ch., Nakamura O. Thickness of cubic surface phase on barium titanate single-crystalline grains // J. Amer. Ceram. Soc. 1994. V. 77. № 6. P. 1665–1668. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb09774.x
- 24. Tunkasiri T., Pakokthom C., Rujijanagul G., Udomporn A. X-ray study of the crystallographic structure of BaTiO<sub>3</sub> powder prepared by solid state reaction // Ferroelectrics. Letters Sec. 2000. V. 28. № 1-2. P. 29–34.
- 25. Aoyagi Sh., Kuroiwa Y., Sawada A., Yamashita I., Atakei T. Composite structure of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticle investigated by SR X-ray diffraction // J. Phys. Soc. Japan. 2002. V. 71. № 5. P.1218–1221. https://doi.org/10.1143/JPSJ.71.1218
- 26. Bonneau P., Garnier P., Husson E., Morell A. Structural study of PMN ceramics by X-ray diffraction between 297 and 1023 K // Mat. Res. Bull. 1989. V. 24.  $N_2$  2. P. 201–206. https://doi.org/10.1016/0025-5408(89)90126-8
- 27. Bonneau P., Garnier P., Calvarin G., Husson E., Gavarri J.R., Morell A. X-ray and neu-tron diffraction studies of the diffuse phase transition in PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> ceramics // J. Solid State Chem. 1991. V. 91. No. 2. P. 350–361. https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90090-5
- 28. Vakhrushev S., Zhukov S., Fetisov G., Chernyshov V. The high-temperature structure of lead magnoniobate // J. Phys.: Condens. Matter. 1994. V. 6. № 22. P. 4021–4027. https://doi.org/10.1088/0953-8984/6/22/001
- 29. Vakhrushev S.B., Zhukov S.G., Chernyshev V.V. Unique features of the crystal structure of the (PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.6</sub>-(PbTiO<sub>3</sub>)<sub>0.4</sub> solid solution // Physics of the Solid State. 1999. V. 41.  $\sqrt{2}$  7. P. 1172–1174. https://doi.org/10.1134/1.1130960
  - 30. Kang B.S., Choi S.K., Park C.H. Diffuse dielectric

- October 27-30, 2017. Chengdu, Sichuan, China. P. 537-540.
- 16. Bush A.A., Kamentsev K.E., Bekhtin M.A., Segalla A.G. Relaxor ferroelectric properties of the  $(1-2x)BiScO_3 \cdot xPbTiO_3 \cdot xPbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  (0.30  $\leq x \leq$  0.46) system. *Physics of the Solid State*. 2017; 59(1):34-42. https://doi.org/10.1134/S1063783417010036
- 17. Talanov M.V., Bush A.A., Kamentsev K.E., Sirotinkin V.P., Segalla A.G. Structure-property relationships in BiScO<sub>3</sub>–PbTiO<sub>3</sub>–PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> ceramics near the morphotropic phase boundary. *J. Am. Ceram. Soc.* 2018; 101(2):683-693. https://doi.org/10.1111/jace.15225
- 18. Belik A.A., Iikubo S., Kodama K., Igawa N., Shamoto S., Maie M., Nagai T., Matsui Y., Stefanovich S.Yu., Lazoryak B.I., Takayama-Muromachi E. BiScO<sub>3</sub>: Centrosymmetric BiMnO<sub>3</sub>-type oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 2006; 128(3):706-707. https://doi.org/10.1021/ja057574u
- 19. Krumm S. An interactive Windows program for profile fitting and size/strain analysis. Materials Science Forum. 1996; 228-231:183-190. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.228-231.183
- 20. Laugier J., Bochu B. (2003). CELREF. http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/celref.htm.
- 21. Le Bail A., Duroy H., Fourquet J.L. Ab-initio structure determination of LiSbWO<sub>6</sub> by X-ray powder diffraction. *Mat. Res. Bull.* 1988; 23:447-452. https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90019-0
- 22. Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis. In: Proceed. of the Satellite Meeting on powder diffraction of the XV Congress of the IUC, Toulouse, France, 1990. P. 127. Available at https://www.ill.eu/sites/fullprof/.
- 23. Takeuchi T., Ado K., Asai T., Kageyama H., Saito Y., Masquelier Ch., Nakamura O. Thickness of cubic surface phase on barium titanate single-crystalline grains. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1994; 77(6):1665-1668. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb09774.x
- 24. Tunkasiri T., Pakokthom C., Rujijanagul G., Udomporn A. X-ray study of the crystallographic structure of BaTiO<sub>3</sub> powder prepared by solid state reaction. *Ferroelectrics Lett. Sec.* 2000; 28(1-2):29-34.
- 25. Aoyagi Sh., Kuroiwa Y., Sawada A., Yamashita I., Atakei T. Composite structure of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticle investigated by SR X-ray diffraction. *J. Phys. Soc. Japan.* 2002; 71(5):1218-1221. https://doi.org/10.1143/JPSJ.71.1218
- 26. Bonneau P., Garnier P., Husson E., Morell A. Structural study of PMN ceramics by X-ray diffraction between 297 and 1023 K. *Mat. Res. Bull.* 1989; 24(2):201-206. https://doi.org/10.1016/0025-5408(89)90126-8
- 27. Bonneau P., Garnier P., Calvarin G., Husson E., Gavarri J.R., Morell A. X-ray and neutron diffraction studies of the diffuse phase transition in PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> ceramics. *J. Solid State Chem.* 1991; 91(2):350-361. https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90090-5
- 28. Vakhrushev S., Zhukov S., Fetisov G., Chernyshov V. The high-temperature structure of lead magnoniobate. *J. Phys.: Condens. Matter.* 1994; 6(22):4021-4027. https://doi.org/10.1088/0953-8984/6/22/001
- 29. Vakhrushev S.B., Zhukov S.G., Chernyshev V.V. Unique features of the crystal structure of the (PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.6</sub> (PbTiO<sub>3</sub>)<sub>0.4</sub> solid solution. *Physics of the Solid State*. 1999; 41(7):1172-1174. https://doi.org/10.1134/1.1130960
- 30. Kang B.S., Choi S.K., Park C.H. Diffuse dielectric anomaly in perovskite-type ferroelectric oxides in the temperature range of 400-700 °C. *J. Appl. Phys.* 2003; 84(3):1904-1911. https://doi.org/10.1063/1.1589595

- anomaly in perovskite-type ferroelec-tric oxides in the temperature range of 400-700 °C // J. Appl. Phys. 2003. V. 84.  $N_2$  3. P. 1904–1911. https://doi.org/10.1063/1.1589595
- 31. Bokov A.A., Ye Z.-G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure // J. Mat. Sci. 2006. V. 41. № 1. P. 31–52. https://doi.org/10.1007/s10853-005-5915-7
- 32. Phelan D., Stock C., Rodriguez-Rivera J.A., Chi S., Leão J., Long X., Xie Y., Bokov A.A., Ye Z.-G., Ganesh P., Gehring P.M. Role of random electric fields in relaxors // Proc. Natl Acad. Sci. USA. 2014. V.111. № 5. P. 1754–1759. https://doi.org/10.1073/pnas.1314780111
- 33. Arce-Gamboa J.R., Guzmán-Verri G.G. Random electric field instabilities of relaxor ferroelectrics // Quantum Materials. 2017. V. 2. Article number 28 (7 pages). https://doi.org/10.1038/s41535-017-0032-9

- 31. Bokov A.A., Ye Z.-G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure. *J. Mat. Sci.* 2006; 41(1):31-52. https://doi.org/10.1007/s10853-005-5915-7
- 32. Phelan D., Stock C., Rodriguez-Rivera J.A., Chi S., Leão J., Long X., Xie Y., Bokov A.A., Ye Z.-G., Ganesh P., Gehring P.M. Role of random electric fields in relaxors. *Proc. Natl Acad. Sci. USA.* 2014; 111(5):1754-1759. https://doi.org/10.1073/pnas.1314780111
- 33. Arce-Gamboa J.R., Guzmán-Verri G.G. Random electric field instabilities of relaxor ferroelectrics. *Quantum Materials*. 2017; 2:Article number 28 (7 pages). https://doi.org/10.1038/s41535-017-0032-9

#### Об авторах:

**Спицин Александр Игоревич,** аспирант кафедры наноэлектроники Физико-технологического института ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). Scopus Author ID 57192374461, https://orcid.org/0000-0002-1610-7166

**Буш Александр Андреевич,** доктор технических наук, профессор, директор НИИ материалов твердотельной электроники ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). Scopus Author ID 7201882802, ResearcherID R-2287-2016, https://orcid.org/0000-0003-3990-9847

**Каменцев Константин Евгеньевич,** кандидат технических наук, начальник отдела НИИ материалов твердотельной электроники ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). Scopus Author ID 6603274897, ResearcherID C-3853-2017, https://orcid.org/0000-0002-1763-0012

**Сиротинкин Владимир Петрович,** кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Россия, Москва, Ленинский проспект, д. 49). Scopus Author ID 6603120490, https://orcid.org/0000-0002-5749-7164

**Таланов Михаил Валерьевич,** кандидат физико-математических наук, научный сотрудник НИИ физики, Южный федеральный университет (344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, проспект Стачки, д. 194). Scopus Author ID 53164920700, ResearcherID E-6006-2014, https://orcid.org/0000-0002-5416-9579

## About the authors:

**Alexander I. Spitsin,** Postgraduate Student, Chair of Nanoelectronics, Institute of Physics and Technology, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow 119454, Russia). Scopus Author ID 57192374461, https://orcid.org/0000-0002-1610-7166

**Alexander A. Bush,** D.Sc. (Engineering), Professor, Director of the Research Institute of Solid-State Electronics Materials, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow 119454, Russia). Scopus Author ID 7201882802, ResearcherID R-2287-2016, https://orcid.org/0000-0003-3990-9847

**Konstantin E. Kamentsev,** Ph.D. (Engineering), Head of Department of the Research Institute of Solid-State Electronics Materials, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow 119454, Russia). Scopus Author ID 6603274897, ResearcherID C-3853-2017, https://orcid.org/0000-0002-1763-0012

Vladimir P. Sirotinkin, Ph.D. (Chemistry), Senior Researcher, A.A. Baykov Institute of Metallurgy and Materials Science RAS (49, Leninsky prospect, Moscow, 119334, Russia). Scopus Author ID 6603120490, https://orcid.org/0000-0002-5749-7164

**Mikhail V. Talanov,** Ph.D. (Physics and Mathematics), Researcher of the Research Institute of Physics, Southern Federal University (194, prospect Stachki, Rostov-on-Don, 344090, Russia). Scopus Author ID 53164920700, ResearcherID E-6006-2014, https://orcid.org/0000-0002-5416-9579

**Для цитирования:** Спицин А.И., Буш А.А., Каменцев К.Е., Сиротинкин В.И., Таланов М.В. Получение, структурные и электрофизические исследования сегнетокерамических образцов системы (1-2x)BiScO<sub>3</sub>·xPbTiO<sub>3</sub>·xPbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>,  $0 \le x \le 0.50$  // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 3. С. 78–89. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-3-78-89

For citation: Spitsin A.I., Bush A.A., Kamentsev K.E., Sirotinkin V.P., Talanov M.V. Preparation, structural and electrophysical studies of ferroelectric ceramic samples of the system  $(1-2x)BiScO_3 \cdot xPbTiO_3 \cdot xPbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ,  $0 \le x \le 0.50$ . Tonkie Khim. Tekhnol. = Fine Chemical Technologies. 2019; 14(3):78-89. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-3-78-89