

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, МИКРОСТРУКТУРА  
И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИК  $Pb(Zr, Ti)O_3-CdNb_2O_6$** 

© Андрюшин Константин Петрович (а), Шилкина Лидия Александровна (b),  
Нагаенко Александр Владимирович (с), Андрюшина Инна Николаевна (d),  
Хасбулатов Сидек Ваханвич (е), (f), Резниченко Лариса Андреевна (g)

- (а) Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, кандидат физико-математических наук, [kpandryushin@gmail.com](mailto:kpandryushin@gmail.com).  
Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, г.Грозный, [kpandryushin@gmail.com](mailto:kpandryushin@gmail.com), Ростов-на-Дону
- (b) Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, научный сотрудник, [lid-shilkina@yandex.ru](mailto:lid-shilkina@yandex.ru), Ростов-на-Дону
- (с) Институт высоких технологий и пьезотехники Южного федерального университета, кандидат технических наук, [nagaenko@sfedu.ru](mailto:nagaenko@sfedu.ru), Ростов-на-Дону
- (d) Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, кандидат физико-математических наук, [futur6@mail.ru](mailto:futur6@mail.ru), Ростов-на-Дону
- (е) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, отдел физико-математических исследований, кандидат физико-математических наук, [sidek80@bk.ru](mailto:sidek80@bk.ru), Грозный
- (f) Институт математики, физики и информационных технологий, Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова, кафедра физическая электроника, доцент, кандидат физико-математических наук, [sidek80@bk.ru](mailto:sidek80@bk.ru), Грозный
- (g) Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, заведующий отделом интеллектуальных материалов и нанотехнологий, доктор физико-математических наук, профессор, [ilich001@yandex.ru](mailto:ilich001@yandex.ru), Ростов-на-Дону

**Аннотация.** Твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии получены образцы твердых растворов трехкомпонентной системы  $(1-x)Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3-x/2CdNb_2O_6$  с  $x=0.025\div 0.100$ ,  $\Delta x=0.025$ . Исследованы кристаллическая структура, микроструктура, электрофизические и теплофизические свойства этих керамик. Показано, что все исследованные твердые растворы можно разделить на две группы (с  $x=0.025$  и с  $x>0.025$ ), характеризующиеся различными особенностями изменения свойств при вариациях внешних воздействий. Это, вероятно, обусловлено переходом от структуры типа перовскита с тетрагональной (Т) элементарной ячейкой к неоднородным ТР, состоящим из серии Т- фаз с близкими параметрами ячейки. Сделано заключение о целесообразности использования полученных данных при разработке подобных материалов устройств на их основе.

**Ключевые слова:** структура, микроструктура, PZT,  $CdNb_2O_6$ , пьезоэлектрические свойства.

## CRYSTAL STRUCTURE, MICROSTRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES OF PB(ZI, TI)O<sub>3</sub>-CDNB<sub>2</sub>O<sub>6</sub> CERAMICS

**Andryushin Konstantin Petrovich (a), Shilkina Lidiya Aleksandrovna (b),  
Nagaenko Alexander Vladimirovich (c), Nikolaevna Inna Andryushina (d),  
Khasbulatov Sidek Vakhavich (e), Reznichenko Larisa Andreevna (f)**

(a) Scientific Research Institute of Physics of the Southern Federal University,  
Rostov-on-Don, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, [kpandryushin@gmail.com](mailto:kpandryushin@gmail.com),  
Kh.I. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences,

[kpandryushin@gmail.com](mailto:kpandryushin@gmail.com), Grozny

(b) Scientific Research Institute of Physics of the Southern Federal University,  
Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090,

Stachki str. 194, Russia [lid-shilkina@yandex.ru](mailto:lid-shilkina@yandex.ru), Rostov-on-Don

(c) Institute of High Technologies and Piezotechnics of the Southern Federal University, Candi-  
date of Technical Sciences, [nagaenko@sfnu.ru](mailto:nagaenko@sfnu.ru), Rostov-on-Don

(d) Scientific Research Institute of Physics of the Southern Federal University,  
Rostov-on-Don, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, [futur6@mail.ru](mailto:futur6@mail.ru), Rostov-on-  
Don

(e) Kh.I. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Department of Ma-  
terials Science, S.S., Candidate of Physical and Mathematical Sciences, [sidek80@bk.ru](mailto:sidek80@bk.ru), Rostov-  
on-Don

(f) Institute of Mathematics, Physics and Information Technology, A.A. Kadyrov Chechen State  
University, Department of Physical Electronics, Associate Professor, Candidate of Physical and  
Mathematical Sciences, [sidek80@bk.ru](mailto:sidek80@bk.ru)

(g) Scientific Research Institute of Physics of the Southern Federal University,  
Rostov-on-Don, Head of the Department of Intelligent Materials and Nanotechnology, Doctor of  
Physical and Mathematical Sciences, Professor, [ilich001@yandex.ru](mailto:ilich001@yandex.ru)

**Abstract.** Solid solution samples of the three-component system  $(1-x)\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3-x/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$  with  $x=0.025\div 0.100$ ,  $\Delta x=0.025$  were obtained by solid-phase synthesis followed by sintering using conventional ceramic technology. The crystal structure, microstructure, electrophysical and thermophysical properties of these ceramics have been studied. It is shown that all the studied solid solutions can be divided into two groups (with  $x=0.025$  and with  $x>0.025$ ), characterized by different features of the change in properties with variations in external influences. This is probably due to the transition from a perovskite-type structure with a tetragonal (T) unit cell to inhomogeneous SS consisting of a series of T-phases with similar cell parameters. A conclusion is made about the expediency of using the data obtained in the development of similar materials for devices based on them.

**Keywords.** structure, microstructure, PZT,  $\text{CdNb}_2\text{O}_6$ , piezoelectric properties.

### ВВЕДЕНИЕ

Пьезоэлектрические керамические материалы за последние 70 лет нашли широкое применение в различных областях, связанных как с повседневной жизнью человека, так и различными этапами промышленного производства [1, 2]. Основой подавляющего большинства таких пьезоактивных керамик являются довольно глубоко исследованные твердые растворы (ТР) на основе системы цирконата-титаната свинца ( $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , PZT) [2, 3]. Однако, постоянно растущие требования к электрофизическим свойствам таких материалов практически исчерпали возможности данной базовой композиции. И это вынуждает многие научные группы проводить работы по улучшению технологичности и расширению спектра реализуемых в керамиках на их основе совокупностей параметров. Одним из возможных путей решения описанной проблемы является осуществление конструирования трехкомпонентных систем путем введения в базовые ТР PZT, например, неизоструктурных компонентов. Одним из возможных кандидатов является ниобат кадмия ( $\text{CdNb}_2\text{O}_6$ ), имеющий структуру колумбита [4, 5] и применяемый в оптоэлектронике [6,7]. В разработанных указанным способом материалах может значительно расширяться спектр составов с разнообразными свойствами, и, как следствие, расширятся возможности для практического применения таких сред.

Таким образом, актуальным является разработка трехкомпонентной системы на основе неизоструктурных компонентов ТР PZT и соединения  $\text{CdNb}_2\text{O}_6$ , установление корреляционных связей состав-структура-свойства в широком диапазоне внешних воздействий, что и стало целью настоящей работы.

#### ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ДИАГНОСТИКИ

Объектом исследования явились ТР на основе системы  $(1-x)\text{PbTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3 - x/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$  с  $x=0.025 \div 0.100$ ,  $\Delta x=0.025$ . Образцы получены твердофазным синтезом в две стадии и спечены по обычной керамической технологии с элементами горячего формования, когда внешнее давление прикладывается кратковременно к спекаемой заготовке в момент наибольшей скорости пластического течения, т.е. при температуре, составляющей  $\sim 0.7 T_{\text{опт}}$ . ( $T_{\text{опт}}$  - оптимальная температура спекания,  $T_{\text{сп}}$ ). время действия приложенного давления составляет  $\sim 0.5$  час. Такая процедура должна обеспечить тестуированность микроструктуры керамик и улучшение их макрооткликов:  $T_{\text{синт.1}}=1170\text{K}$ ,  $\tau_{\text{синт.1}}=4$  ч.,  $T_{\text{синт.2}}=1220\text{K}$ ,  $\tau_{\text{синт.2}}=10$  ч.,  $T_{\text{спек.}}=1490\text{K}$ , в зависимости от состава.

Изготовление измерительных образцов включало две технологические операции: механическую обработку и нанесение электродов. Поисковые измерительные образцы изготавливали в виде дисков  $\varnothing 10 \times 1$  мм. Обработку поверхностей производили алмазным инструментом по 6-му классу точности. Электроды наносили на плоские поверхности двукратным вжиганием серебрясодержащей пасты при температуре  $(1070 \pm 20)$  К в течение 0.5 ч.

Рентгенографические исследования проводились методом порошковой дифракции с использованием дифрактометров ДРОН-3 ( $\text{CoK}_\alpha$ -излучение; Mn-фильтр; схема фокусировки по Брэггу - Brentano). Исследовались измельченные керамические объекты, что позволяло исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе получения керамик. Расчет структурных параметров производился по стандартным методикам. Погрешности измерений структурных пара-

метров имеют следующие величины: линейных  $\Delta a = \Delta b = \Delta c = \pm(0.002 \div 0.004) \text{ \AA}$ ; угловых  $\Delta\beta = 3'$ ; объема  $\Delta V = \pm 0.05 \text{ \AA}^3$  ( $\Delta V/V \cdot 100\% = 0.07\%$ ), Т-тетрагональная фаза, Rh-ромбоэдрическая фаза, С- кубическая фаза, Pcs-псевдокубическая (фаза нечеткой симметрии), RFS- область нечеткой симметрии.

Зависимости действительной и мнимой частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^*/\varepsilon_0 = \varepsilon'/\varepsilon_0 - i\varepsilon''/\varepsilon_0$  ( $\varepsilon_0 = 8.75 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$  – диэлектрическая постоянная) от температуры образцов при  $T = (300 - 970) \text{ К}$  в диапазоне частот  $f = 25 \div 10^6 \text{ Гц}$  получали с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4980A.

Измерение электрофизических параметров ТР при  $T=300\text{К}$  проводили с использованием прецизионного LCR- метра Agilent 4980A методом резонанса- антирезонанса [8], при этом определяли относительные диэлектрические проницаемости неполяризованных ( $\varepsilon/\varepsilon_0$ ) и поляризованных ( $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ ) образцов, диэлектрические потери в слабом поле (тангенс угла диэлектрических потерь,  $\text{tg}\delta$ ), пьезомодули ( $d_{ij}$ :  $|d_{31}|$ ,  $d_{33}$ ), пьезоэлектрические коэффициенты (пьезочувствительности) ( $g_{ij}$ :  $|g_{31}|$ ,  $g_{33}$ ), коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний ( $K_p$ ), механическую добротность ( $Q_m$ ), модуль Юнга ( $Y_{11}^E$ ), скорость звука ( $V_1^E$ ). Погрешности измерений электрофизических параметров имеют следующие величины:  $\varepsilon/\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 \leq \pm 1.5\%$ ,  $K_p \leq \pm 2.0 \%$ ,  $|d_{31}| \leq \pm 4.0 \%$ ,  $d_{33} \leq \pm 10 \%$ ,  $Q_m \leq \pm 12\%$ ;  $Y_{11}^E \leq \pm 0.7\%$ . Пьезомодуль  $d_{33}$  и, соответственно, пьезоэлектрический коэффициент  $g_{33}$  исследовались при комнатной температуре квазистатическим методом при помощи прибора Piezo  $d_{33}$  Test System (YE2730A  $d_{33}$  METER).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рентгенограммах ТР  $(1-x) \text{ PbTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3 - x/2 \text{ CdNb}_2\text{O}_6$  (рис.1) видно, что все образцы имеют структуру типа перовскита с тетрагональной (Т) элементарной ячейкой. Очень малое количество  $\text{ZrO}_2$  содержится во всех образцах, кроме ТР с  $x = 0.10$ . На рис. 1 дифракционные пики 111 и дублет 002, 200 также соответствуют тетрагональному Т искажению кристаллической решетки в увеличенном по оси  $2\theta$  масштабе.

Видно, что с ростом  $x$  происходит деградация дифракционной картины: при всех значениях  $x$  дифракционные пики представляют собой суперпозицию нескольких пиков. Это означает, что ТР являются неоднородными и состоят из серии фаз Т с близкими параметрами ячейки. Кроме того, увеличивается фон между пиками 002 и 200 в ТР с  $x=0.05, 0.075, 0.100$ , причем максимальное увеличение наблюдается при  $x = 0.075$ . Такой же эффект имеет место в системе PZT в области морфотропного фазового перехода из Т фазы в ромбоэдрическую и связан с появлением промежуточных моноклинных фаз. В исследуемой системе не происходит изменение симметрии кристаллической решетки, поэтому увеличение фона между пиками 002 и 200 может быть обусловлено появлением локальных областей (кластеров) с отличной от Т- симметрией.

На зависимости структурных параметров (рис.2) полуширины дифракционного пика (111) и плотностей керамики ТР состава  $(1-x)\text{PbTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3 - x/2 \text{ CdNb}_2\text{O}_6$  штриховкой выделено поле с сосуществующими локальными областями - кластерами с симметрией, отличной от симметрии Т.

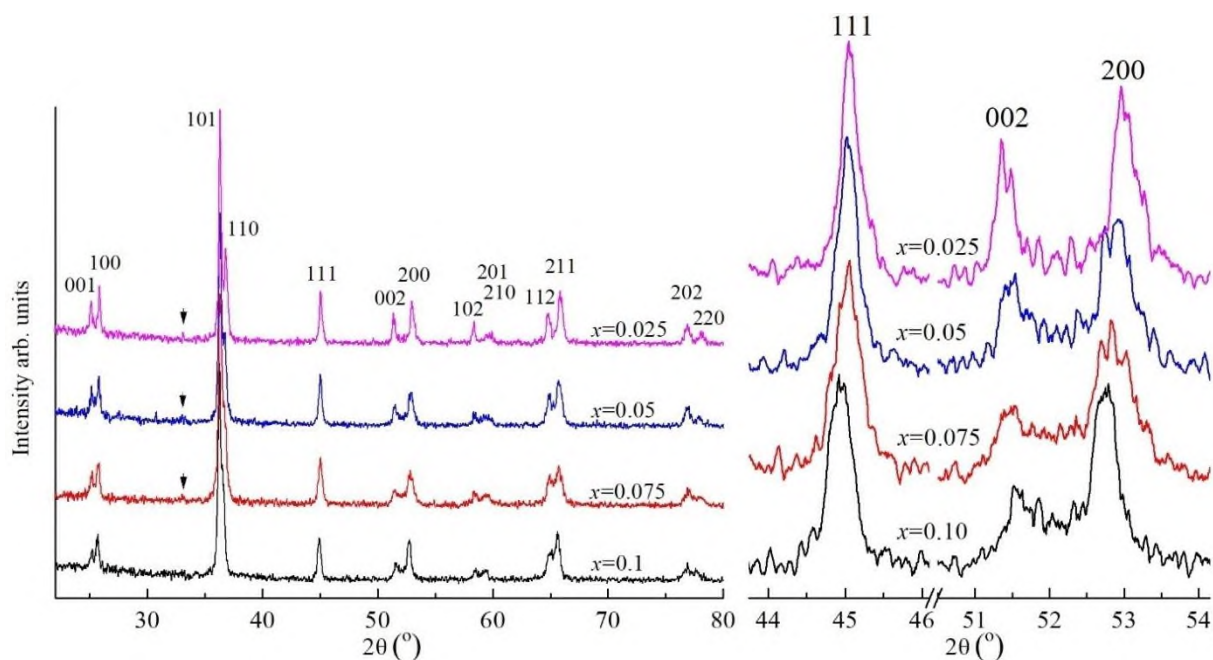


Рис.1.Рентгенограммы твердых растворов  $(1-x)\text{PbTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3 - x/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$  в интервале  $2\theta=22-80$  ( $^\circ$ ) (стрелкой отмечена линия  $\text{ZrO}_2$ ) и дифракционные отражения  $(111)_\kappa$ ,  $(200)_\kappa$  в увеличенном по оси  $2\theta$  масштабе

Неожиданно проявляет себя зависимость  $V(T)$  с монотонным ростом по мере увеличения концентрации  $\text{CdNb}_2\text{O}_6$ . Ионные радиусы катионов  $A$  равны:  $\text{Pb}^{2+} = 1.411 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cd}^{2+} = 1.109 \text{ \AA}$  при координационном числе 12, средний ионный радиус четырехвалентного катиона  $B$  в структуре  $\text{PbTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$  равен  $0.5R_{\text{Ti}+0.5} R_{\text{Zr}} = 0.5 \times 0.64 + 0.5 \times 0.82 = 0.73 \text{ \AA}$ , радиус  $\text{Nb}^{5+} = 0.66 \text{ \AA}$  (радиусы по Белову-Бокию). Кажется бы, при образовании ТР замещения объем элементарной ячейки должен уменьшаться. Однако, при гетеро-валентном замещении все не так очевидно. При замещении иона с меньшей валентностью  $(\text{Ti}/\text{Zr})^{4+}$  ионом с большей валентностью  $\text{Nb}^{5+}$  либо образуются вакансии в  $B$ -подрешетке, либо появляются внедренные анионы. И в том, и в другом случае  $V$  ячейки должен увеличиваться за счет вакансионного распухания ячейки или внедренного атома. Максимум зависимости полуширины дифракционного пика ( $B$ ) от ( $x$ ) - одиночного пика  $(111)$  соответствует максимальному фону между пиками  $002$ ,  $200$  и подтверждает предположение о том, что кластеры дополнительных фаз имеют более низкую, чем  $T$  симметрию. Плотности керамик резко увеличиваются при  $x > 0.05$ , что характерно и для ТР системы  $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  в морфотропной области [9].



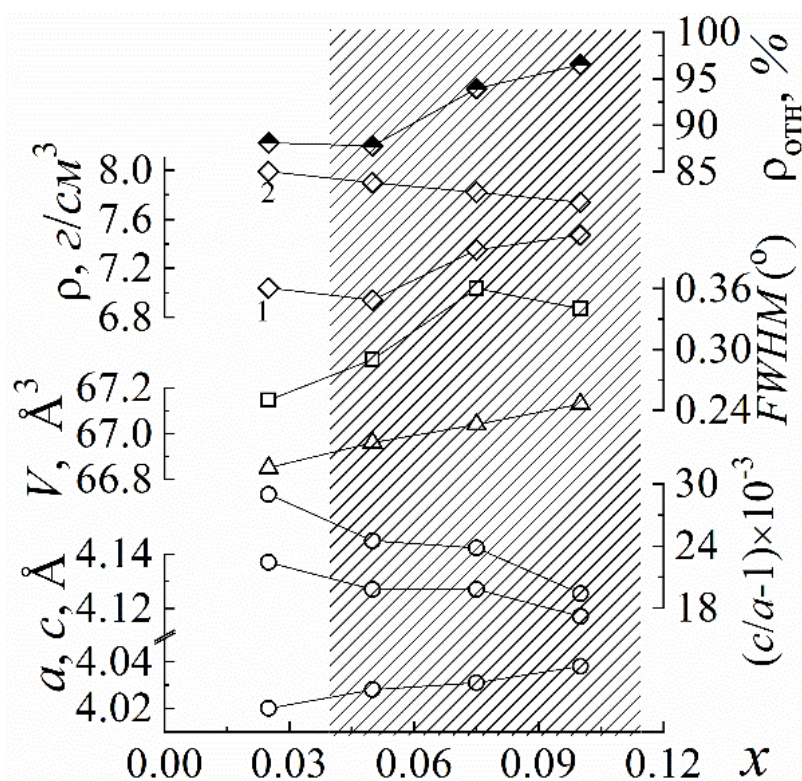


Рис. 2. Зависимости параметров  $a$ ,  $c$ , степени искажения  $c/a$ , объема,  $V$ , тетрагональной ячейки, полуширины,  $B$ , дифракционного пика (111), экспериментальной (1), рентгеновской (2) и относительных плотностей керамики ТР состава  $(1-x)\text{PbTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3 - x/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$

Таким образом, рентгенографически показано, что в системе  $(1-x)\text{PbTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3 - x/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$  в интервале концентраций  $0.05 \leq x \leq 0.10$  образуются неоднородные ТР, средняя Т- симметрия которых сохраняется, но в интервале  $0.075 \leq x \leq 0.100$  появляются кластеры с более низкой симметрией. Отметим, что единственным условием, препятствующим образованию ТР замещения в системе  $(1-x)\text{PbTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3 - x/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$ , является неизоструктурность крайних компонентов (перовскит- колумбит). Остальные условия, такие как разность ионных радиусов и разность электроотрицательностей взаимозаменяющихся элементов, соответствуют правилам изоморфизма [10, 11].

Хорошо видно, что зеренный ландшафт на фрагментах микроструктур ТР исследуемой системы с содержанием  $\text{CdNb}_2\text{O}_6$ ,  $x$ : 0.025 (а), 0.05 (б), 0.075 (с), 0.100 (д) (рис.3) представлен кристаллитами, размер, форма и характер упаковки которых изменяются в зависимости от количественных соотношений компонентов в системе. Так, при обогащении последней ниобатом кадмия средний размер зерен,  $\bar{D}$ , уменьшается почти втрое при вариации  $\text{CdNb}_2\text{O}_6$  в интервале  $0.025 \leq x \leq 0.100$ . При этом характер зависимости  $\bar{D}(x)$  (рис.4) немонотонен с быстрым изменением  $\bar{D}$  в интервале  $0.025 < x \leq 0.050$ , постепенно уменьшающейся скоростью измельчения  $\bar{D}$  в диапазоне  $0.05 < x \leq 0.075$  и медленным спаданием скорости трансформации  $\bar{D}$  при  $0.075 < x \leq 0.100$ .

Изменяется и габитус зерен по мере насыщения системы Сd-содержащим компонентом: от кристаллитов со смешанным типом границ- криволинейных и близких к прямолинейным ( $x = 0.025$  или 0.05), в основном, практически сфероидальным зернам

при  $x = 0.075$  и  $0.100$ . Хотя в этом последнем случае сфероидальность зерен подчас оказывается кажущейся из-за их малого размера. Рассмотрение микроструктуры с большим увеличением показывает, что часть зерен и в этом случае сохраняет относительную прямолинейность границ. Упаковка зерен также претерпевает изменения: от рыхлой при малых концентрациях колумбита до плотной с большими добавками  $\text{CdNb}_2\text{O}_6$ . При этом в последнем случае параллельно с основной массой зерен малого размера кристаллизуются единичные зерна, значительно большего (на порядок) размера (см. рис. 3, d) выделены штриховкой.

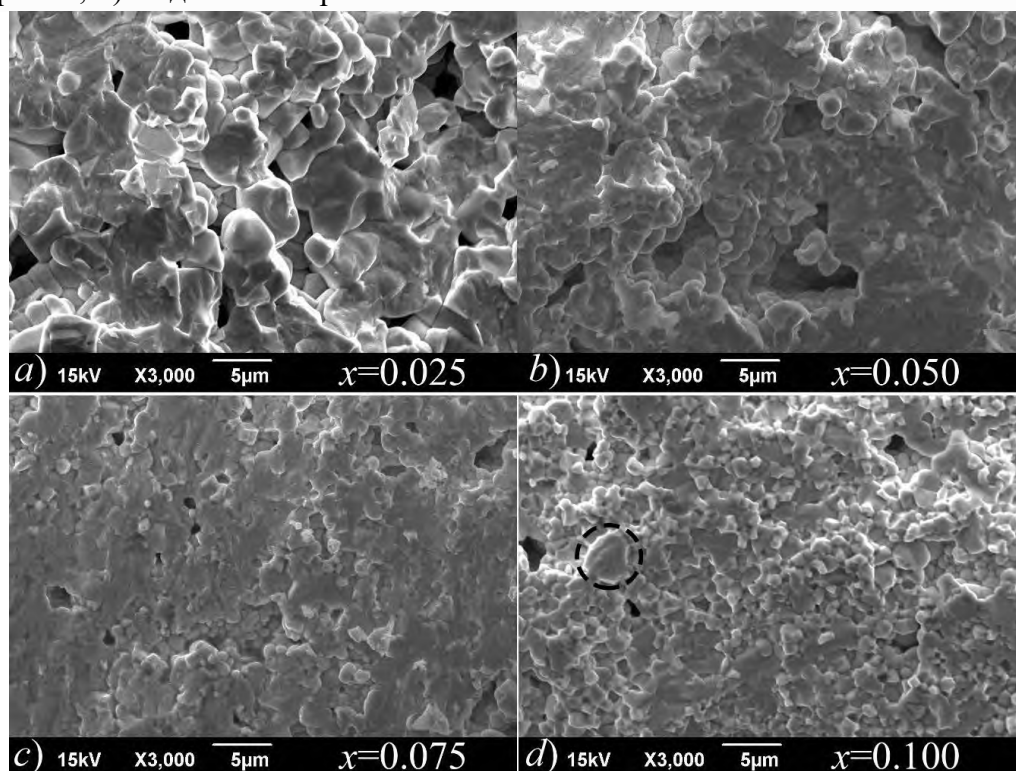


Рис. 3. Фрагменты микроструктуры исследованных ТР в зависимости от содержания  $\text{CdNb}_2\text{O}_6$  ( $x$ )

Кроме того, усложнение фазового наполнения ТР по мере введения в систему  $\text{CdNb}_2\text{O}_6$  естественным образом тормозит рекристаллизационные процессы, замедляя рост зерен, что мы и наблюдаем на практике. При этом, как видно из рис.3, переход к сильно измельченному зеренному ландшафту происходит именно в том концентрационном диапазоне, где, по нашему мнению, формируются фазы с отличной от Т- симметрией.

Весьма вероятно, что их область существования простирается ниже комнатной температуры (что требует дополнительных рентгенографических исследований), аналогично тому, как это имеет место в известной бинарной PZT ( $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ )- системе в морфотропной (ромбоэдрически- тетрагональной) области, в которой появляется моноклинная фаза [12]. Появление при  $x = 0.10$  в зеренной структуре кристаллитов, значительно больших по размеру, чем основная масса зерен, может быть следствием появления при синтезе и спекании соответствующих керамик жидкой фазы, провоцирующей аномальный рост вторично рекристаллизованных зерен [13]. Источником ее мо-

гут выступать [14-16] различные Cd-, Pb-и Nb-содержащие промежуточные среды с низкими температурами плавления.

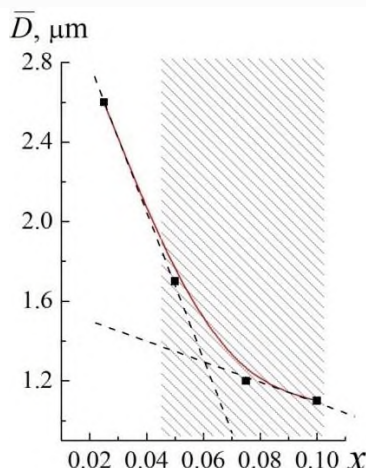


Рис. 4. Зависимости среднего размера зерен  $\bar{D}$  керамик состава  $(1-x)\text{PbTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3 - x\text{CdNb}_2\text{O}_6$  от концентрации  $\text{CdNb}_2\text{O}_6$  ( $x$ )

На рис. 5 представлены результаты исследования диэлектрических, пьезоэлектрических и сегнетоэластических свойств ТР состава  $(1-x)\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3 - x\text{CdNb}_2\text{O}_6$  при  $T=300\text{K}$ .

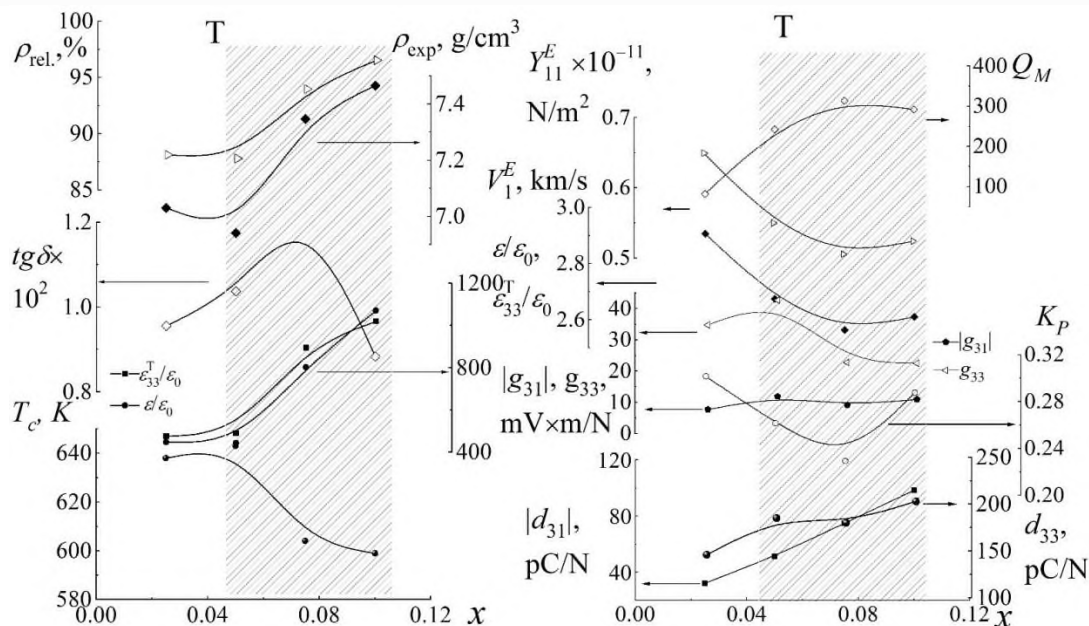


Рис. 5. Зависимости диэлектрических, пьезоэлектрических и сегнетоэластических характеристик ТР состава  $(1-x)\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3 - x/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$  от содержания  $\text{CdNb}_2\text{O}_6$  в системе при  $T=300\text{K}$

Показано, что увеличение содержания  $\text{CdNb}_2\text{O}_6$  до  $x < 0.0375$ , не вызывает каких-либо значительных изменений диэлектрических свойств. Пьезоэлектрические характеристики исследуемых образцов изменяются в среднем на  $\sim 60\%$ . Наиболее значительные флуктуации величин испытывают упругие константы, а именно  $Q_m$  возрастает в  $\sim 2.5$  раза, а  $Y_{11}^E$  и  $V_1^E$  изменяются на  $\sim 80\%$ . Видно, что увеличение содержания



$\text{CdNb}_2\text{O}_6$  в системе приводит к немонотонным изменениям всех представленных характеристик, наиболее заметным в концентрационном поле (выделено на рис. 5 штриховкой) где, на наш взгляд, появляются (кластеры) с отличной от Т- симметрией.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии получены образцы ТР трехкомпонентной системы  $(1-x)\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3-x/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$  с  $x=0.025\div 0.100$ ,  $\Delta x=0.025$ .

Рентгеноструктурный анализ показал, что образцы с  $x=0.025$  имеют структуру типа перовскита с тетрагональной элементарной ячейкой. При  $x>0.0125$  ТР являются неоднородными и состоят из серии Т- фаз с близкими параметрами ячейки.

Установлено, что зеренный ландшафт представлен кристаллитами, размер, форма и характер упаковки которых изменяются в зависимости от количественных соотношений компонентов в системе, а средний размер зерен уменьшается почти втрое при вариации  $\text{CdNb}_2\text{O}_6$  в интервале  $0.025\leq x\leq 0.100$ . Дано объяснение наблюдаемому эффекту.

Полученные данные целесообразно использовать при разработке подобных материалов и устройств на их основе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности 2023 г.). Проект № FENW-2023-0010/(Г30110/23-11-ИФ).

Использовано оборудование ЦКП НИИ физики ЮФУ, “Высокие технологии”.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Berlincourt D. Piezoelectric Crystals and Ceramics // Ultrasonic Transducer Materials, 1971, PP. 63–124. [https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0468-6\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0468-6_2).
2. Jaffe B. Piezoelectric Ceramics. U.K., London: Academic Press, 1971, 328p.
3. Andryushina I. N., Reznichenko L.A., Shmytko I. M., Shilkina L. A., Andryushin K.P., Yurasov Y. I., Dudkina S.I. The PZT system ( $\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ ,  $0\leq x\leq 1.0$ ): Dielectric response of solid solutions in broad temperature ( $10\leq T\leq 1000$  K) and frequency ( $10^{-2}\leq f\leq 10^7$  Hz) ranges (Part 4) // Ceramics International, 2013, Vol. 39, №4, PP. 3979–3986. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.246>.
4. Lewis B., White E.A.D. (1956). Lxv. Structure and phase transitions of ferroelectric sodium cadmium niobates // Journal of Electronics and Control, 1956, Vol. 1, №6, PP. 646–664. <https://doi.org/10.1080/00207215608961468>.
5. Lawless W. N. Specific heats of lead and cadmium niobates at low temperatures // Physical Review B, 1979, Vol. 19, № 7, PP. 3755–3760. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.19.3755>.
6. Hsiao Y.-J., Fang T.-H., Ji L.-W., Chi, S.-S. Surface and Photoluminescence Characteristics of  $\text{CdNb}_2\text{O}_6$  Nanocrystals // The Open Surface Science Journal, 2014, Vol. 1, №1, PP. 30–33. <https://doi.org/10.2174/1876531900901010030>.

7. Hsiao Y.J., Chang Y.S., Chen G.J., Chang Y. H. Synthesis and the luminescent properties of  $\text{CdNb}_2\text{O}_6$  oxides by sol-gel process // *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, Vol. 471, №1–2, PP. 259–262. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.081>.
8. IEEE Standard on Piezoelectricity ANSI/IEEE Std 176-1987, New-York. 1988. DOI: 10.1109/IEEESTD.1988.79638.
9. Andryushina I. N., Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Andryushin K.P., Dudkina S.I. The PZT system ( $\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ ,  $0 \leq x \leq 1.0$ ): The real phase diagram of solid solutions (room temperature) (Part 2) // *Ceramics International*, 2013, Vol. 39, № 2, PP. 1285–1292. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.060>.
10. Prakash Gopalan, Kahr B. Reevaluating Structures for Mixed Crystals of Simple Isomorphous Salts,  $\text{Ba}_x\text{Pb}_{1-x}(\text{NO}_3)_2$  // *Journal of Solid State Chemistry*, 1993, Vol. 107, №2, 563–567. <https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1382>.
11. Urusov V.S., Eremin N.N. Local structure of solid solutions from the computer simulation results and experimental data // *Journal of Structural Chemistry*, 2015, Vol. 56, №4, PP. 737–751. <https://doi.org/10.1134/S0022476615040186>.
12. Noheda B., Cox D.E., Shirane G., Gonzalo J.A., Cross L.E., Park S.E. A monoclinic ferroelectric phase in the  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  solid solution // *Appl. Phys. Lett.*, 1999. Vol. 74, PP. 2059–2061. doi: 10.1063/1.123756.
13. Bomlai P., Muensit N., Milne S.J., Structural and electrical properties of  $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3-x\text{CaTiO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics with high Curie temperature // *Procedia Eng.*, 2012, Vol. 32, PP. 814–820. doi: 10.1016/j.proeng.2012.02.017.
14. Roth R.S. Phase equilibrium relations in the binary system lead oxide-niobium pentoxide // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1959, Vol. 62, № 1, PP. 27-38. <http://dx.doi.org/10.6028/jres.062.006>.
15. Pierre Villars (Chief Editor), PAULING FILE in: *Inorganic Solid Phases*, SpringerMaterials (online database), Springer, Heidelberg (ed.) [http://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c\\_0900595](http://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0900595).
16. Roth R.S. Phase Equilibria in the System Cadmium Oxide-Niobium Oxide // *J. Am. Ceram. Soc.* 1961. Vol. 38, PP. 49–50. doi: 10.1111/j.1151-2916.1961.tb15347.x.

## REFERENCES

1. Berlincourt D. Piezoelectric Crystals and Ceramics // *Ultrasonic Transducer Materials*, 1971, PP. 63–124. [https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0468-6\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0468-6_2).
2. Jaffe B. *Piezoelectric Ceramics*. U.K., London: Academic Press, 1971, 328p.
3. Andryushina I. N., Reznichenko L.A., Shmytko I. M., Shilkina L. A., Andryushin K.P., Yurasov Y. I., Dudkina S.I. The PZT system ( $\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ ,  $0 \leq x \leq 1.0$ ): Dielectric response of solid solutions in broad temperature ( $10 \leq T \leq 1000$  K) and frequency ( $10^{-2} \leq f \leq 10^7$  Hz) ranges (Part 4) // *Ceramics International*, 2013, Vol. 39, №4, PP. 3979–3986. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.246>.
4. Lewis B., White E.A.D. (1956). Lxv. Structure and phase transitions of ferroelectric sodium cadmium niobates // *Journal of Electronics and Control*, 1956, Vol. 1, №6, PP. 646–664. <https://doi.org/10.1080/00207215608961468>.

5. Lawless W. N. Specific heats of lead and cadmium niobates at low temperatures // *Physical Review B*, 1979, Vol. 19, № 7, PP. 3755–3760. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.19.3755>.
6. Hsiao Y.-J., Fang T.-H., Ji L.-W., Chi, S.-S. Surface and Photoluminescence Characteristics of CdNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Nanocrystals // *The Open Surface Science Journal*, 2014, Vol. 1, №1, PP. 30–33. <https://doi.org/10.2174/1876531900901010030>.
7. Hsiao Y.J., Chang Y.S., Chen G.J., Chang Y. H. Synthesis and the luminescent properties of CdNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> oxides by sol-gel process // *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, Vol. 471, №1–2, PP. 259–262. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.081>.
8. IEEE Standard on Piezoelectricity ANSI/IEEE Std 176-1987, New-York. 1988. DOI: 10.1109/IEEESTD.1988.79638.
9. Andryushina I. N., Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Andryushin K.P., Dudkina S.I. The PZT system (PbTi<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, 0≤x≤1.0): The real phase diagram of solid solutions (room temperature) (Part 2) // *Ceramics International*, 2013, Vol. 39, № 2, PP. 1285–1292. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.060>.
10. Prakash Gopalan, Kahr B. Reevaluating Structures for Mixed Crystals of Simple Isomorphous Salts, Ba<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> // *Journal of Solid State Chemistry*, 1993, Vol. 107, №2, 563–567. <https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1382>.
11. Urusov V.S., Eremin N.N. Local structure of solid solutions from the computer simulation results and experimental data // *Journal of Structural Chemistry*, 2015, Vol. 56, №4, PP. 737–751. <https://doi.org/10.1134/S0022476615040186>.
12. Noheda B., Cox D.E., Shirane G., Gonzalo J.A., Cross L.E., Park S.E. A monoclinic ferroelectric phase in the Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> solid solution // *Appl. Phys. Lett.*, 1999, Vol. 74, PP. 2059–2061. doi: 10.1063/1.123756.
13. Bomlai P., Muensit N., Milne S.J., Structural and electrical properties of (1-x)(Na<sub>0.465</sub>K<sub>0.465</sub>Li<sub>0.07</sub>)NbO<sub>3</sub>- xCaTiO<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics with high Curie temperature // *Procedia Eng.*, 2012, Vol. 32, PP. 814–820. doi: 10.1016/j.proeng.2012.02.017.
14. Roth R.S. Phase equilibrium relations in the binary system lead oxide-niobium pentoxide // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1959, Vol. 62, № 1, PP. 27-38. <http://dx.doi.org/10.6028/jres.062.006>.
15. Pierre Villars (Chief Editor), PAULING FILE in: *Inorganic Solid Phases*, SpringerMaterials (online database), Springer, Heidelberg (ed.) [http://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c\\_0900595](http://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0900595).
16. Roth R.S. Phase Equilibria in the System Cadmium Oxide-Niobium Oxide // *J. Am. Ceram. Soc.* 1961. Vol. 38, PP. 49–50. doi: 10.1111/j.1151-2916.1961.tb15347.x.