(cc) BY

http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2020-18-7-5-13

Оригинальная статья Original paper

УДК 538.9: 539.264: 548.4

# МЕХАНИЗМЫ ДЕГРАДАЦИИ СТРУКТУРЫ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА Pb1-xBaxZr0,53Ti0,47O3-8

# ГУРСКИЙ Л.И.<sup>1</sup>, ПЕТРОВ А.В.<sup>2</sup>, ГОЛОСОВ Д.А.<sup>1</sup>, КИРЕЕВ П.Н.<sup>3</sup>, КАЛАНДА Н.А.<sup>2</sup>, ЯРМОЛИЧ М.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (г. Минск, Республика Беларусь)

<sup>2</sup>ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» (г. Минск, Республика Беларусь)

<sup>3</sup> ГНУ «Институт порошковой металлургии НАН Беларуси» (г. Минск, Республика Беларусь)

Поступила в редакцию 1 апреля 2019

© Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 2020

Аннотация. Настоящая статья посвящена изучению механизмов деградации структуры сегнетоэлектрика состава  $Pb_{1-x}Ba_xZr_{0.53}Ti_{0.47}O_{3-\delta}$ . На основании результатов исследований по влиянию температурно-временных режимов синтеза на степень структурного совершенства твердого раствора Pb<sub>0.85</sub>Ba<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> установлено, что при его отжиге (T = 420 К и t = 15-100 ч) наблюдается смещение положения и уширение рентгеновского рефлекса (112), что обусловлено аморфизацией и увеличением упругих напряжений в кристаллической решетке материала в ходе отжига. Показано, что при увеличении температуры отжига до 520 К, во временном интервале 15-100 ч, кристаллическая решетка материала деформируется за счет образования в ней дефектов типа  $V_{\rm Pb}$ ,  $V_{\rm O}$  и  $[V_{\rm O}^{\circ,2} \text{Pb}_{i}]$ , что проявляется в уменьшении соотношения интенсивностей *I(hkl)* дифракционных рефлексов (112) и (211). Предполагается, что в результате этого отжига на межзеренных границах накапливается избыток свинца, который способствует локальному появлению жидкой фазы. Данная фаза, участвуя в переносе компонентов материала, не только ускоряет взаимодействие реагирующих компонентов, но и снижает устойчивость их кристаллических решеток из-за образования в них точечных дефектов. В этом случае состояние решетки определяется как появлением вакансий по кислороду (Vo), свинца (Vpb), ассоциатов типа  $[V_0^{(*)} 2Pb_i']$ , так и возникновением различных упругих напряжений, что способствует ослаблению химических связей между атомами, обусловленных внесенной дефектностью в анионную подрешетку твердого раствора Pb<sub>0,85</sub>Ba<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,53</sub>Ti<sub>0,47</sub>O<sub>3-б</sub> при десорбции кислорода.

Ключевые слова: цирконат-титанат свинца-бария, твердый раствор Pb<sub>0,85</sub>Ba<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,53</sub>Ti<sub>0,47</sub>O<sub>3-δ</sub>, сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства, дефекты, вакансии, межзеренные границы, жидкая фаза, рентгено-фазовый анализ.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Для цитирования. Гурский Л.И., Петров А.В., Голосов Д.А., Киреев П.Н., Каланда Н.А., Ярмолич М.В. Механизмы деградации структуры сегнетоэлектрика Pb<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Zr<sub>0,53</sub>Ti<sub>0,47</sub>O<sub>3-8</sub>. Доклады БГУИР. 2020; 18(7): 5-13.

## DEGRADATION MECHANISMS OF THE Pb<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Zr<sub>0,53</sub>Ti<sub>0,47</sub>O<sub>3-δ</sub> FERROELECTRIC STRUCTURE

# LEONID I. HURSKI<sup>1</sup>, ALEXANDER V. PETROV<sup>2</sup>, DMITRY A. GOLOSOV<sup>1</sup>, PETR N. KIREEV<sup>3</sup>, NIKOLAY A. KALANDA<sup>2</sup>, MARTA V. YARMOLICH<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (Minsk, Republic of Belarus)

<sup>2</sup> Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus (Minsk, Republic of Belarus)

<sup>3</sup> Powder Metallurgy Institute of NAS of Belarus (Minsk, Republic of Belarus)

Submitted 1 April 2019

© Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 2020

**Abstract.** The present paper is devoted to the study of the structural degradation mechanisms of ferroelectric having  $Pb_{1-x}Ba_xZr_{0.53}Ti_{0.47}O_{3-\delta}$  composition. On the base of investigations of the influence of temperature-time synthesis modes on the structural perfection degree of the  $Pb_{0.85}Ba_{0.25}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_{3-\delta}$  compound, it has been determined, that a shift of the position of the *XRD* reflex from the plane (112) and its broadening, which is caused by the amorphization and an increase of the elastic stresses in the material crystal lattice during the annealing of the compound. It has been demonstrated that at the increase of the annealing temperature

up to 520 K, the crystal lattice of the ferroelectric is deformed by means of a formation of  $V_{Pb}$ ,  $V_0$  and  $[V_0^{(*)} 2Pb_i^{(*)}]$ 

defects, which is realized in a decrease of the I(hkl) intensity relationship of the *XRD* reflexes from the planes (112) and (211). It has been supposed that an excess of lead is produced on the grain boundaries as a result of this annealing process, which promotes a local manifestation of the liquid phase. This phase which takes place in the transfer of the material components, not only increases the interaction of the reacting components, but lowers the stability of their crystal lattices due to the formation of point defects, as well. In this case, the lattice state is determined both by the emergence of the oxygen ( $V_O$ ) and lead ( $V_{Pb}$ ) vacancies, as well

as of the associates of the  $[V_0^{\bullet} 2Pb_i^{\prime}]$  type, and by the emergence of various elastic stresses, which promotes the relaxation of the chemical bonds between atoms, caused by the deficiency introduced into the anionic sublattice of the Pb<sub>0,85</sub>Ba<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,53</sub>Ti<sub>0,47</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> solid solution at the oxygen desorption process.

**Keywords:** lead-barium zirconate-titanate,  $Pb_{0,85}Ba_{0,25}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_{3-\delta}$  solid solution, ferroelectric and dielectric properties, defects, vacancies, grain boundaries, liquid phase, X-ray phase analysis

Conflict of interests. The authors declare no conflict of interests.

**For citation.** Hurski L.I., Petrov A.V., Golosov D.A., Kireev P.N., Kalanda N.A., Yarmolich M.V. Degradation mechanisms of the  $Pb_{1-x}Ba_xZr_{0,53}Ti_{0,47}O_{3-\delta}$  ferroelectric structure. Doklady BGUIR. 2020; 18(7): 5-13.

#### Введение

В последнее время одной из широко обсуждаемых тем явилось наличие увеличения в сегнетоэлектриках  $Pb_{1-x}Ba_xZr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$  и, в частности, в сегнетоэлектриках составов  $Pb_{0,85}Ba_{0,25}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_{3-\delta}$  деградационных эффектов при их эксплуатации. Эти эффекты обуславливают уменьшение переключаемого заряда, искажение формы петель гистерезиса и C-V характеристик, а также увеличение токов утечки и т. п. [1–6]. На сегнетоэлектрические свойства в указанных сегнетоэлектриках влияет ряд параметров, к числу которых относится изменение характеристик межзеренных границ  $Pb_{0,85}Ba_{0,25}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_{3-\delta}$  [7, 8].

При анализе механизмов деградационных процессов и рассмотрении межзеренных границ сегнетоэлектрика  $Pb_{0,85}Ba_{0,25}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_{3-\delta}$ , на границах обнаружено увеличение содержания свинца [2, 3, 5, 9]. Полученные данные позволили предположить, что при многократном использовании перовскитной фазы  $Pb_{0,85}Ba_{0,25}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_{3-\delta}$  в качестве активного элемента в его структуре происходит вытеснение катионов свинца из объема соединения

на межзеренные границы с образованием на них слоя, обогащенного свинцом, а также и другими паразитными фазами. При этом в структуре сегнетоэлектрика появляются как вакансии по кислороду  $V_0$ , так и вакансии свинца  $V_{Pb}$ , приводящие, в свою очередь, к уменьшению структурного совершенства соединения. В то же время при формировании гетерофазной межзеренной границы и последующей сорбции кислорода на ней происходит увеличение концентрации кислорода с образованием оксида свинца.

Увеличение эффективности использования объемных образцов, а также пленок твердых растворов Pb<sub>0.85</sub>Ba<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>O<sub>3-6</sub> в сегнетоэлектрических и электрооптических устройствах достигалось путем установления зависимости между структурным совершенством материала электрофизическими свойствами. Несмотря на хорошие сегнетоэлектрические и его характеристики, образцы состава Pb<sub>0.85</sub>Ba<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>O<sub>3-δ</sub> обладают рядом недостатков, обусловленных деградацией физико-химических свойств из-за образования различного рода структурных дефектов, приводящих к полидоменизации структуры и, соответственно, к локальному изменению электросопротивления, диэлектрической проницаемости и других характеристик материала [2-4]. Что же касается электротранспортных свойств образцов состава Pb<sub>0.85</sub>Ba<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>O<sub>3-5</sub>, то вопрос образования в них дефектов приобретает особую актуальность. Это обусловлено тем, что дефекты являются одной из причин возникновения дополнительных источников локализации катионов свинца, приводящих к деградации физико-химических свойств данного материала [2-6]. Деградация физико-химических свойств Pb<sub>0.85</sub>Ba<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>O<sub>3-6</sub> увеличивает нежелательный при работе приборов на основе данного материала эффект самополяризации, который приводит к закреплению направления поляризации в областях зерен Pb<sub>0.85</sub>Ba<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>O<sub>3-6</sub>, прилегающих к заряженной межзеренной границе. Это, в свою очередь, обуславливает значительное увеличение значений тангенса угла диэлектрических потерь, уменьшение переключаемого заряда, искажение формы петель гистерезиса и вольт-фарадных характеристик, а также увеличение токов утечки и изменение механизма токопереноса [3, 6].

Несмотря на огромное количество проведенных исследований в данной области, в настоящее время имеется ряд нерешенных проблем, связанных с недостаточно полными знаниями о механизмах деградации структуры в материалах состава Pb<sub>0.85</sub>Ba<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>O<sub>3-δ</sub>.

Настоящая статья посвящена изучению механизмов деградации структуры сегнетоэлектрика состава Pb<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Zr<sub>0,53</sub>Ti<sub>0,47</sub>O<sub>3-δ</sub>.

## Методика проведения эксперимента

Оксиды PbO, TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>, а также карбонат бария BaCO<sub>3</sub> использовались для приготовления твердого раствора Pb<sub>0.85</sub>Ba<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>O<sub>3</sub>. Для удаления кристаллизационной влаги карбонат бария содержался в резистивной термоустановке в течение 10 ч в температурном диапазоне 800-1100 К. Помол и перемешивание стехиометрической смеси исходных реагентов проводились в планетарной шаровой мельнице в этиловом спирте в течение 1 ч. Полученная смесь сушилась при температуре 400 К в течение 8 ч для удаления кристаллизационной влаги, а затем прессовалась в виде таблеток диаметром 1 см и толщиной 5 мм. Предварительный отжиг образцов производился на воздухе при температуре 1170 К в течение 30 ч. Далее, производился вторичный помол и перемешивание порошка в планетарной шаровой мельнице в течение 1 ч, после чего порошок снова прессовался в таблетки диаметром 1 см и толщиной 5 мм. Для того чтобы избежать растрескивания образцов, а также из-за большого коррозионного воздействия свинцового компонента на термоустановку, последующие термообработки производились поэтапно. В процессе процедуры первого этапа, в температурном диапазоне 500–1100 К, скорость нагрева составляла 120–140 К/ч, а в процессе второго этапа, в температурном диапазоне 1100-1500 К, скорость нагрева составляла 40-60 К/ч. В итоге, согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1), были получены однофазные образцы состава Pb<sub>0.85</sub>Ba<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>O<sub>3</sub> в виде таблеток диаметром 1 см и толщиной 5 мм. Исследования их микроструктуры производились с помощью сканирующего электронного микроскопа «Jeol JSM 6360».



Рис. 1. Рентгенограмма образца состава Pb<sub>0,85</sub>Ba<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,53</sub>Ti<sub>0,47</sub>O<sub>3-6</sub>, синтезированного из стехиометрической смеси оксидов 0,25BaPbTiO<sub>3</sub>+0,6PbO+0,53ZrO<sub>2</sub>+0,22TiO при *p*O<sub>2</sub>=0,21<sup>.</sup>10<sup>5</sup> Па в интервале температур 300–1370 K, при скорости нагрева 6 град/мин **Fig. 1.** X-ray diffraction pattern of Pb<sub>0,85</sub>Ba<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,53</sub>Ti<sub>0,47</sub>O<sub>3-6</sub> sample, which was synthesized from the stoichiometric mixture of the oxides 0.25BaPbTiO<sub>3</sub>+ 0.6PbO + 0.53ZrO<sub>2</sub> + 0.22TiO at *p*O<sub>2</sub>=0.21<sup>.</sup>10<sup>5</sup> Pa in the temperature range 300–1370 K, at the heating rate 6 deg/min

Гидростатическая плотность и пористость экспериментальных образцов исследовались пикнометрическим методом. Процесс измерения считался законченным, если образец терял не более 0,1 % своей массы в течение 1 ч. Для насыщения образцов жидкостью они помещались в специальный сосуд, на решетчатую опору, находящуюся на высоте 10 мм от дна сосуда. Затем сосуд наполнялся дистиллированной водой таким образом, чтобы ее уровень находился на 20 мм выше верхней поверхности образцов. После кипячения в течение двух часов образцы извлекались из сосуда и взвешивались.

## Результаты и их обсуждение

Для исследования влияния на структуру сегнетоэлектрика деградационных процессов, протекающих при различных температурно-временных условиях, и установления преимущественного типа дефектов изучались структурные характеристики твердого раствора Pb<sub>0,85</sub>Ba<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,53</sub>Ti<sub>0,47</sub>O<sub>3-δ</sub>. Для увеличения скорости протекания деградационных процессов, происходящих в образцах при их использовании в микроэлектронике, образцы состава Pb<sub>0,85</sub>Ba<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,53</sub>Ti<sub>0,47</sub>O<sub>3-δ</sub> отжигались в температурном интервале 420–520 К при различном времени выдержки. Согласно данным рентгеноструктурных исследований установлено, что образцы Pb<sub>0,85</sub>Ba<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,53</sub>Ti<sub>0,47</sub>O<sub>3-δ</sub> после такой термообработки являются однофазными и обладают структурой перовскита.

Смещение положения и уширение рентгеновского рефлекса (112) твердого раствора  $Pb_{0,85}Ba_{0,25}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_{3-\delta}$  свидетельствует о том, что наблюдается эффект аморфизации и увеличения упругих напряжений в кристаллической решетке материала в результате отжига (рис. 2). При увеличении температуры отжига образцов  $Pb_{0,85}Ba_{0,25}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_{3-\delta}$  до T = 520 К и парциальном давлении кислорода  $pO_2 = 0,21 \cdot 10^5$  Па обнаружено, что с увеличением времени отжига наблюдается изменение ширины профиля отражения рефлекса (112) на полувысоте максимума *I* и появление дополнительного рефлекса (211). С увеличением времени отжига соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов  $\{I(112) / I(211)\}$  уменьшается, что указывает на изменение степени структурного совершенства сегнетоэлектрика (табл. 1).



Рис. 2. Фрагмент рентгенограммы образцов состава  $Pb_{0.85}Ba_{0.25}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_{3-\delta}$ , дополнительно отожженных при T = 420 К и  $pO_2 = 0,21 \cdot 10^5$  Па в течение: 15 ч (*a*), 50 ч (*b*), 100 ч (*c*) **Fig. 2.** A fragment of the X-ray diffraction pattern of the  $Pb_{0.85}Ba_{0.25}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_{3-\delta}$  samples, which were additionally annealed at T = 420 K and  $pO_2 = 0.21 \cdot 10^5$  Pa during: 15 h (*a*), 50 h (*b*), 100 h (*c*)

Таблица 1. Параметры рентгеновских рефлексов сегнетоэлектрика состава Pb<sub>0,85</sub>Ba<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,53</sub>Ti<sub>0,47</sub>O<sub>3-δ</sub>, дополнительно отожженного при 420 К в течение различных периодов времени

**Table 1.** Parameters of the X-ray diffraction reflexes of the ferroelectric with the  $Pb_{0,85}Ba_{0,25}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_{3-\delta}$ composition, additionally annealed at 420 K during the different time periods

Время отжига, ч	15	50	100
Annealing time, h			
<i>I</i> (112) / <i>I</i> (211)	1,57	1,45	1,37
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> Δθ°(112, 211)	0,663	0,87	0,95

Кроме этого, на ухудшение структурного совершенства твердого раствора  $Pb_{0.85}Ba_{0.25}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_{3-\delta}$  при его длительной термообработке указывает и величина  $\frac{1}{2}(\Delta\theta^{\circ})$  (ширина профилей отражения (112, 211) на полувысоте их максимумов). Это обусловлено тем, что ширина профилей рентгеновских отражений определяется, прежде всего, наличием дефектов, приводящих к формированию упругих напряжений в зернах соединения. Видно, что наибольшей шириной профилей отражений от кристаллоструктурных плоскостей (211) и (112) обладает образец, отожженный при T = 520 К в течение 100 ч, а наименьшей – образец, отожженный при T = 520 К в течение 100 ч, а наименьшей – образец, отожженный при T = 520 К в течение 15 ч, в то время как образец, отожженный при T = 520 К в течение 50 ч, обладает промежуточным значением ширины профиля отражения. Так, при дальнейшем увеличении температуры отжига наблюдается незначительная фазовая трансформация, приводящая к изменению рентгеновского рефлекса фазы в матрице со структурой перовскита (рис. 3).

Присутствие дефектов Pb<sup>'</sup><sub>i</sub> стимулирует процесс образования кислородных вакансий  $V_0^{\bullet}$ , которые, изменяя электронную плотность кристаллической решетки, способны образовывать ассоциаты, имеющие как эффективный заряд  $V_0^{\bullet} + e^{\prime} \leftrightarrow [V_0^{\bullet} e^{\prime}]^{\prime}$ , так и нейтральные  $V_0^{\bullet} + 2e^{\prime} \leftrightarrow [V_0^{\bullet} 2e^{\prime}]$ .

9



Рис. 3. Фрагмент рентгенограммы образцов состава  $Pb_{0,85}Ba_{0,25}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_{3-\delta}$ , дополнительно отожженных при T = 520 К и  $pO_2 = 0,21 \cdot 10^5$  Па в течение: 15 ч(a), 50 ч(b), 100 ч(c)Fig. 3. A fragment of the X-ray diffraction pattern of the  $Pb_{0,85}Ba_{0,25}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_{3-\delta}$  samples, which were additionally annealed at T = 520 K and  $pO_2 = 0.21 \cdot 10^5$  Pa during: 15 h(a), 50 h(b), 100 h(c)

Междоузельные катионы  $Pb_i^{\prime}$  могут также взаимодействовать с кислородными вакансиями с образованием незаряженных ассоциатов по схеме  $2Pb_i^{\prime} + V_0^{\bullet} \leftrightarrow [V_0^{\bullet} 2Pb_i^{\prime}]^{\prime}$ , увеличивая структурные искажения. Можно предположить, что в результате отжига при T = 520 К и t = 50-100 ч на межзеренных границах накапливается избыток свинца, который способствует локальному появлению жидкой фазы. Возникающая жидкая фаза, участвуя в переносе компонентов материала, не только ускоряет взаимодействие реагирующих компонентов, но и снижает устойчивость их кристаллических решеток из-за образования в них нульмерных дефектов и ассоциатов типа  $V_{Pb}$ ,  $V_0$  и  $[V_0^{\bullet} 2Pb_i^{\prime}]$ , что и проявляется в уменьшении соотношения интенсивностей I(hkl) рентгеновских рефлексов (112) и (211).

Из вышесказанного следует, что состояние решетки определяется как появлением ассоциатов  $[V_0^{\bullet} 2Pb_i^{\prime}]$ , вакансий по кислороду  $V_0$ , свинца  $V_{Pb}$ , так и возникновением упругих напряжений, обусловленных этими процессами, что способствует ослаблению химических связей между атомами, обусловленных внесенной дефектностью в анионную подрешетку твердого раствора  $Pb_{0.85}Ba_{0.25}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_{3-\delta}$  при десорбции кислорода.

#### Заключение

Таким образом, на основании результатов исследований по влиянию температурновременных режимов синтеза на степень структурного совершенства твердого раствора  $Pb_{0.85}Ba_{0.25}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_{3-\delta}$  установлено, что при его отжиге (T = 420 К и t = 15-100 ч) наблюдается смещение положения и уширение рентгеновского рефлекса (112), что обусловлено аморфизацией и увеличением упругих напряжений в кристаллической решетке материала в ходе отжига. Показано, что при увеличении температуры отжига до 520 К во временном интервале 15–100 ч кристаллическая решетка материала деформируется за счет образования в ней дефектов типа  $V_{Pb}$ ,  $V_0$  и [ $V_0^{\bullet}$  2Pb<sub>i</sub><sup>/</sup>], что проявляется в уменьшении соотношения интенсивностей I(hkl) синглетных дифракционных рефлексов (112) и (211). Предполагается, что в результате этого отжига на межзеренных границах накапливается избыток свинца, который способствует локальному появлению жидкой фазы. Возникающая жидкая фаза, участвуя в переносе компонентов материала, не только ускоряет взаимодействие реагирующих компонентов, но и снижает устойчивость их кристаллических решеток из-за образования в них точечных дефектов. В этом случае состояние решетки определяется как появлением вакансий по кислороду  $V_0$ , свинца  $V_{Pb}$ , ассоциатов типа  $[V_0^{\bullet} 2Pb_i^{\dagger}]$ , так и возникновением различных упругих напряжений, что способствует ослаблению химических связей между атомами, обусловленных внесенной дефектностью в анионную подрешетку твердого раствора  $Pb_{0.85}Ba_{0.25}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_{3-\delta}$  при десорбции кислорода.

## Список литературы

- 1. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. Москва: Энергия; 1976.
- 2. Ротенберг Б.А. Керамические конденсаторные диэлектрики. С.-Петербург: НИИ Гириконд; 2000.
- 3. Balke N., Bdikin I. Kalinin S.V., Kholkin A.L. Electromechanical imaging and spectroscopy of ferroelectric and piezelectric materials: state of the art and prospects for the future. *J. Am. Ceram. Soc.* 2009;92(8):1629-1647. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03240.x.
- 4. Kang M.G., Jung W.S., Kang C.Y., Yoon S.J. Recent progress on PZT based piezoelectric energy harvesting technologies. *Actuators*. 2016;5(1):5-22. DOI:10.3390/act5010005.
- 5. Gurskii L.I., Macutkevic J., Banys J., Poddubskaya A., Saraseko M.N., Petrov A.V., Kalanda N.A. Synthesis and dielectric properties of Pb<sub>0.85</sub>Ba<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>O<sub>3</sub> compounds with nano-inclusions of Cu and Ni. *Physica Status Solidi* (*c*). 2013;10(4):640-645. DOI:10.1002/pssc.201200915.
- 6. Damjanovic D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Reports on Progress in Physics*. 1998;61(9):1267-1324. DOI: 10.1088/0034-4885/61/9/002.
- Королева Л.И., Защиринский Д.М., Хапаева Т.М., Гурский Л.И., Каланда Н.А., Трухан В.М., Шимчак Р., Крзуманска Б. Влияние дефицита кислорода на магнитные, электрические, магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства манганитов La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3-y</sub>. *Физика твердого тела*. 2008;50(12):2201-2205.
- 8. Королева Л.И., Защиринский Д.М., Хапаева Т.М., Гурский Л.И., Каланда Н.А., Трухан В.М., Шимчак Р., Крзуманска Б. Магнитные, электрические, магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства манганитов La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3-у</sub>. *Физика твердого тела*. 2010;52(1):92-96.
- 9. Гурский Л.И., Каланда Н.А., Демьянов С.Е., Голосов Д.А., Завадский С.Е., Петров А.В., Телеш Е.В., Ковалев Л.В. Влияние условий синтеза на электротранспортные свойства сегнетоэлектрических пленок цирконата-титаната свинца. Доклады БГУИР. 2011;3(57):44-49.
- 10. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF. Commission on powder diffraction (IUCr). Newsletter. 2001;26:12-19.

## References

- 1. Okadzaki K [Technology of the ceramic dielectrics]. Moscow: Energija; 1976. (In Russ.)
- 2. Rotenberg B.A. [*Ceramic capacitor dielectrics*]. St.-Petersburg: NII Girikond, 2000. (In Russ.)
- 3. Balke N., Bdikin I. Kalinin S.V., Kholkin A.L. Electromechanical imaging and spectroscopy of ferroelectric and piezelectric materials: state of the art and prospects for the future. *J. Am. Ceram. Soc.* 2009;92(8):1629-1647. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03240.x.
- 4. Kang M.G., Jung W.S., Kang C.Y., Yoon S.J. Recent progress on PZT based piezoelectric energy harvesting technologies. *Actuators*. 2016;5(1):5-22. DOI:10.3390/act5010005.
- 5. Gurskii L.I., Macutkevic J., Banys J., Poddubskaya A., Saraseko M.N., Petrov A.V., Kalanda N.A. Synthesis and dielectric properties of Pb<sub>0.85</sub>Ba<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>O<sub>3</sub> compounds with nano-inclusions of Cu and Ni. *Physica Status Solidi* (c). 2013;10(4):640-645. DOI:10.1002/pssc.201200915.
- 6. Damjanovic D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Reports on Progress in Physics*. 1998;61(9):1267-1324. DOI: 10.1088/0034-4885/61/9/002.
- Koroleva L.I., Zaschirinskii D.M., Khapaeva T.M., Hurski L.I., Kalanda N.I., Trukhan V.M., Shimchak R., Krzumanska B. [The influence of oxygen on magnetic, electrical, magnetoelectric and magnetoelastic properties of La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3-y</sub> manganites]. *Fizika tverdogo tela*. 2008;50(12):2201-2205. (In Russ.)
- Koroleva L.I., Zaschirinskii D.M., Khapaeva T.M., Hurski L.I., Kalanda N.I., Trukhan V.M., Shimchak R., Krzumanska B. [Magnetic, electrical, magnetoelectric and magnetoelastic properties of La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3-y</sub> manganites]. *Fizika tverdogo tela*. 2010;52(1):92-96. (In Russ.)
- 9. Hurski L.I., Kalanda N.A., Demyanov S.E., Golosov D.A., Zavadskii D.A., Petrov A.V., Telesh E.V., Kovalev L.V. [The influence of synthesis conditions on electrical transport properties of lead zirconium titanate ferroelectric films]. *Doklady BGUIR* = *Doklady BGUIR*. 2011;3(57):44-49. (In Russ.)
- 10. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF. Commission on powder diffraction (IUCr). Newsletter. 2001;26:12-19.

#### Вклад авторов

Гурский Л.И. выполнил редактирование и окончательное утверждение рукописи для публикации, ее критический пересмотр в части значимого интеллектуального содержания.

Петров А.В. осуществил обработку данных, редактирование и оформление статьи для публикации.

Голосов Д.А. выполнил синтез образцов Pb<sub>0,85</sub>Ba<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,53</sub>Ti<sub>0,47</sub>O<sub>3-δ</sub>, сбор и обработку экспериментальных данных по фазовому составу.

Киреев П.Н. провел исследования структурных свойств образцов  $Pb_{0,85}Ba_{0,25}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_{3-\delta}$  методом рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии.

Каланда Н.А. определил замысел и дизайн исследования, анализ и интерпретацию данных, подготовку статьи к публикации.

Ярмолич М.В. осуществила анализ и интерпретацию экспериментальных данных.

## Authors' contribution

Hurski L.I. edited and delivered the final approval of the manuscript for publication, its critical review in terms of significant intellectual content.

Petrov A.V. implemented treatment of the obtained experimental results and prepared the article for publication.

Golosov D.A. synthesized the  $Pb_{0,85}Ba_{0,25}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_{3-\delta}$  samples, collected and processed the experimental results concerning phase composition.

Kireev P.N. carried out measurements of the structural properties of  $Pb_{0,85}Ba_{0,25}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_{3-\delta}$  samples by the X-ray diffraction technique and scanning electron microscopy.

Kalanda N.A. defined the concept and design of the research, took part in the data analysis and interpretation, and prepared the article for publication.

Yarmolich M.V. analyzed and interpreted the data.

#### Сведения об авторах

Гурский Л.И., д.т.н., чл.-кор. Национальной академии наук Беларуси, профессор, главный научный сотрудник Центра 10.1 Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Петров А.В., к.ф.-м.н., старший научный сотрудник отдела криогенных исследований ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению».

Голосов Д.А., к.т.н., доцент кафедры электронной техники и технологии Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Киреев П.Н., к.т.н., заведующий отделением машиностроительных материалов ГНУ «Институт порошковой металлургии НАН Беларуси».

Каланда Н.А., к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник отдела криогенных исследований ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению».

Ярмолич М.В., к.ф.-м.н., старший научный сотрудник отдела криогенных исследований ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению».

#### Information about the authors

Hurski L.I., D.Sci, Corr. mem. of the National Academy of Sciences of Belarus, Professor, Main Research Fellow of the Centre 10.1 of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Petrov A.V., PhD, Senior Research Fellow of the Division of Cryogenic Research of the SSPA "Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus".

Golosov D.A., PhD, Associate Professor of the Department of Electronics of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Kireev P.N., PhD, Head of the Department of engineering materials of the SSI "Powder Metallurgy Institute of the NAS of Belarus".

Kalanda N.A., PhD, Leading Research Fellow of the Division of Cryogenic Research of the SSPA "Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus".

Yarmolich M.V., PhD, Senior Research Fellow of the Division of Cryogenic Research of the SSPA "Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus".

#### Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь, г. Минск, ул. П. Бровки, 6, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники тел. +375-17-293-85-17; e-mail: lhur@bsuir.by Гурский Леонид Ильич

# Address for correspondence

220013, Republic of Belarus, Minsk, P. Brovki str., 6, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics tel. +375-17-293-85-17; e-mail: lhur@bsuir.by Hurski Leonid Ilyich