

На правах рукописи



ПОПОВ Иван Иванович

**АКУСТИЧЕСКАЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ
РЕЛАКСАЦИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ
ТИТАНАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ**

Специальность: 1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Воронеж – 2022

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

Научный руководитель: **Гриднев Станислав Александрович**, заслуженный деятель науки РФ, доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Даринский Борис Михайлович**, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»;

Шуба Андрей Витальевич, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры математики ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»

Защита состоится «28» февраля 2023 г. в 16⁰⁰ часов в конференц-зале на заседании диссертационного совета 24.2.286.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», по адресу: г. Воронеж, Московский просп., д. 14, ауд. 216.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» <https://cchgeu.ru>.

Автореферат разослан «22» декабря 2022 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета



Стогней Олег Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Сегнетоэлектрические материалы интенсивно изучаются в течение многих десятилетий и находят применение при изготовлении керамических конденсаторов, электрострикционных актюаторов и электромеханических преобразователей. Наибольший интерес вызывают перовскитные сегнетоэлектрики из-за сравнительно простой структуры и легкости получения. Одним из широко используемых сегнетоэлектриков со структурой перовскита как с точки зрения фундаментальной физики, так и в прикладном плане является кристалл титаната бария BaTiO_3 и твердые растворы на его основе. Во-первых, материалы на основе BaTiO_3 находят применение в промышленности, а во-вторых, BaTiO_3 является модельным сегнетоэлектриком со структурой перовскита, и, изменяя состав, можно варьировать его диэлектрические и механические свойства в широком интервале температур. Особое место занимает твёрдый раствор титаната бария-стронция, который обладает высокими значениями диэлектрической проницаемости, низкими диэлектрическими потерями вблизи комнатной температуры, что нашло практическое применение, в частности, в СВЧ-устройствах. Безусловным плюсом этой керамики является отсутствие в её составе свинца, загрязняющего окружающую среду.

Поскольку керамические материалы являются поликристаллами, их свойства во многом отличаются от свойств монокристаллов. Это различие связано с возникновением дефектов (границы зёрен, флуктуации состава, неоднородности структуры), которые отсутствуют или находятся в малом количестве в монокристаллическом состоянии. Наличие дефектов и структурного разупорядочения не только может кардинально изменять свойства сегнетоэлектрического материала, но и приводит, например, к возникновению релаксационного состояния. Тип и концентрация дефектов оказывают большое влияние на переходные процессы в сегнетоэлектриках, изменение структуры и динамику доменов. Исследование особенностей сегнетоэлектрических фазовых переходов легче и проще всего проводить диэлектрическими методами, которые обладают высокой чувствительностью к структурным изменениям. Большим преимуществом метода низкочастотного внутреннего трения является высокая чувствительность к дефектам структуры, атомам примеси, движению доменных стенок. Поэтому данная работа направлена на изучение низкочастотных диэлектрических, упругих и неупругих свойств твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ и $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$, легированного висмутом.

Тематика диссертации соответствует «Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации», утвержденной Указом Президента Российской Федерации от 1 декабря 2016 г. № 642 (направление Н1 – «Переход к передовым цифровым, интеллектуальным производственным технологиям, роботизированным системам, новым материалам и способам конструирования, создание систем обработки больших объёмов данных, машинного обучения и искусственного интеллекта»). Данная работа является частью комплексных исследований, проводимых на кафедре физики твёрдого тела ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» при

поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-32-90148).

Степень разработанности темы. Твердые растворы на основе титаната бария изучаются довольно давно, однако большинство работ было направлено на изучение свойств при замещении катиона титана. Мало внимания уделялось исследованию низкочастотных диэлектрических свойств твердых растворов на основе BaTiO_3 при изовалентном и неизовалентном замещении катиона Ba. Кроме того, не полностью выяснены физические причины, которые приводят к механическим и диэлектрическим потерям в области размытых и релаксорных фазовых переходов в не полностью упорядоченных сегнетоэлектриках.

Цели и задачи. Цель работы – установление закономерностей влияния состава и внешних воздействий на низкочастотные диэлектрические, упругие и неупругие свойства сегнетоэлектрических твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ и $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$, легированного висмутом.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие задачи:

- отработать технологию получения и провести аттестацию образцов керамических твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ и $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$, легированного висмутом;

- провести сравнительное исследование диэлектрических свойств твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ с $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,6; 0,7$ и $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$, легированного 2, 4, 6, 8, 10 и 12 ат. % Bi, в зависимости от состава и частоты измерительного поля в широком интервале температур;

- проанализировать температурные зависимости диэлектрической проницаемости в рамках существующих моделей и выявить те из них, которые наиболее адекватно описывают релаксорное поведение в твердом растворе $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$, легированном висмутом;

- исследовать влияние внешнего постоянного электрического поля на внутреннее трение и тангенс угла диэлектрических потерь в окрестности температуры Кюри T_C в сегнетоэлектрическом твердом растворе $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$;

- установить механизм влияния электронной подсистемы на внутреннее трение в сегнетоэлектрической керамике $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$, легированной атомами лантана.

Научная новизна. Основные результаты экспериментальных исследований твёрдых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ и $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$, легированного висмутом, получены автором впервые и заключаются в следующем:

1. Используя модифицированную термодинамическую теорию Ландау-Девоншира, построены температурные зависимости локального параметра порядка в твёрдом растворе $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. Обнаружено уширение температурного интервала между температурой максимума диэлектрической проницаемости и температурой возникновения локального параметра порядка с ростом концентрации ионов Sr^{2+} , что обусловлено увеличением структурного беспорядка.

2. Неизовалентное замещение ионов Ba^{2+} и Sr^{2+} ионами Bi^{3+} в керамическом твёрдом растворе $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$, легированном висмутом, сопровождается размытием фазового перехода с кроссовером перехода в релаксорное состояние при концентрации висмута 6 ат. %, что подтверждается уплощением функции распределения времен релаксации, а также выполнением закона Фогеля-Фулчера и связывается с образованием кислородных вакансий для соблюдения принципа электрической нейтральности образца.

3. Анализ температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ в твёрдом растворе $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$, легированном висмутом, в рамках модели Исупова-Смоленского, а также модифицированного закона Кюри-Вейсса (степенная зависимость) и статистической модели показал, что наилучшим образом размытый пик ϵ в релаксорном состоянии (т.е. при содержании висмута > 6 ат. %) описывается с помощью статистического моделирования.

4. Максимумы внутреннего трения и тангенса угла диэлектрических потерь вблизи T_C в твёрдом растворе $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ растут при увеличении скорости нагрева и уменьшении измерительной частоты, что объясняется в рамках модели флуктуационного образования зародышей новой фазы и кинетики межфазных границ при фазовом переходе 1-го рода. Проведено разделение вкладов флуктуационного и доменного механизмов в механические и диэлектрические потери.

5. Увеличение концентрации электронов проводимости при добавлении 0,2 масс. % La в твердый раствор $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ приводит к экранированию поля заряженных дефектов, в результате чего из-за роста подвижности доменных границ происходит увеличение внутреннего трения в сегнетоэлектрической фазе. Уменьшение величины внутреннего трения вблизи температуры фазового перехода обусловлено закреплением межфазных и доменных стенок атомами лантана. Сделаны оценки силы взаимодействия доменных стенок с заряженными дефектами.

Теоретическая и практическая значимость работы. Установленные в работе физические закономерности углубляют существующие представления о природе физических явлений и релаксационных процессов в релаксорных сегнетоэлектриках и сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом и могут быть использованы для разработки бессвинцовых релаксорных материалов и устройств на их основе.

Положения, выносимые на защиту.

1. Более сильное размытие фазового перехода и переход в релаксорное состояние в твердом растворе $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$, легированном висмутом, по сравнению с твердым раствором $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ обусловлены образованием кислородных вакансий для компенсации избыточной валентности трехвалентного иона Bi^{3+} , замещающего двухвалентный ион Ba^{2+} или Sr^{2+} .

2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в твердом растворе $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$, легированном висмутом, в области температур размытого фазового перехода наиболее адекватно описывается в рамках статистической модели.

3. В твердом растворе $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ обнаружены и разделены механизмы низкочастотных диэлектрических, а также механических потерь вблизи T_C , обусловленные кинетикой фазового перехода и доменным механизмом.

4. Увеличение внутреннего трения в сегнетоэлектрической фазе при добавлении 0,2 масс. % La в твердый раствор $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ обусловлено экранированием поля заряженных дефектов, а уменьшение внутреннего трения вблизи температуры фазового перехода – возможным закреплением межфазных и доменных границ атомами лантана.

Методы исследования. Для определения кристаллической структуры образцов использовался метод рентгеновской дифракции, а для изучения морфологии поверхности – метод сканирующей электронной микроскопии. Исследование физических свойств проводилось на основе методов диэлектрической и механической спектроскопии. Для объяснения результатов исследований использовались современные физические подходы: низкочастотный флуктуационный механизм диэлектрических и механических потерь вблизи точки Кюри, модель Исупова-Смоленского и статистическая модель. Обработка экспериментальных результатов осуществлялась в пакете программ для численного анализа данных и научной графики Origin.

Достоверность и надежность результатов. Основные результаты и выводы диссертации были сделаны на основе анализа экспериментальных данных, полученных на достаточно большом количестве исследованных образцов, что подтверждает надежность полученных результатов.

Были применены надежные и проверенные методики диэлектрических и акустических измерений, с использованием которых была получена хорошая воспроизводимость экспериментальных данных, что делает их достоверными. Экспериментальные результаты анализировались и обсуждались на основе большого количества литературных источников, в которых отражены актуальные физические модели и теоретические подходы. Всё перечисленное подтверждает достоверность полученных результатов и выводов диссертации.

Апробация работы. Основные результаты по теме научных исследований докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: XXV Международной конференции «Релаксационные явления в твердых телах» (Воронеж, 2022), 10(15) Международном семинаре по физике сегнетоэластиков (Воронеж, 2022), 19th International conference on internal friction and mechanical spectroscopy ICIFMS-19 (Italy, Rome, 2022), Международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (Махачкала, 2021), XXII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXII) и школе молодых ученых «Актуальные проблемы физики сегнетоэлектриков» (Екатеринбург, 2021), VIII Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2021» (Екатеринбург, 2021), XXIV Международной конференции «Релаксационные явления в твердых телах» (Воронеж, 2019), 9(14) Международном семинаре по физике сегнетоэластиков (Воронеж, 2018).

Личный вклад автора. Автор принимал участие в получении и аттестации исследуемых образцов, организации и проведении экспериментов, обработке и анализе полученных результатов. Определение направления исследований, обсуждение экспериментальных данных и подготовка работ к печати проводились совместно с научным руководителем.

Публикации. По теме диссертации всего опубликовано 11 научных работ, из них 4 опубликованы в российских и зарубежных научных изданиях, рекомендованных ВАК и входящих в базы цитирования Web of Science и Scopus.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 129 наименований. Работа изложена на 114 страницах, содержит 55 рисунков и 1 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, рассмотрены объекты исследования, показана научная новизна полученных результатов, их практическая и научная значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы, публикациях, структуре и объеме диссертации.

В первой главе представлен литературный обзор по теме диссертации. Даны краткие сведения о ферроиках, приведены данные о кристаллической структуре и диэлектрических свойствах титаната бария, титаната стронция и твердых растворов на их основе. Рассмотрены основные модели, объясняющие возникновение релаксорного состояния в сегнетоэлектриках, приведены примеры и диэлектрические свойства сегнетоэлектрических релаксоров на основе титаната бария.

Во второй главе описаны способы получения и аттестации образцов и экспериментальные методы исследования их структуры, диэлектрических, упругих и неупругих свойств.

Образцы твердых растворов $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ и $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$, легированного атомами висмута и лантана, были получены по традиционной двухстадийной керамической технологии. Порошки $BaCO_3$ (99,5 %), $SrCO_3$ (98 %), TiO_2 (99,5 %), Bi_2O_3 (99,5 %) и La_2O_3 (99,5 %) были взяты в заданном стехиометрическом соотношении и затем тщательно перемешаны. Помол осуществляли в планетарной мельнице в среде ацетона. В зависимости от стехиометрии составов использовались разные режимы синтеза и спекания.

Изучение упругих (модуль Юнга E) и неупругих (внутреннее трение Q^{-1}) свойств осуществлялось с помощью релаксометра при изгибных колебаниях образца на инфранизких частотах. При измерении внутреннего трения и модуля Юнга использовались образцы в форме прямоугольных пластин с геометрическими размерами $17,2 \times 2,5 \times 0,5$ мм³. Для измерения температурных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' + j\epsilon''$ и тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ на различных частотах использовался измеритель иммитанса Е7-20. Образцы имели форму дисков толщиной 2 мм и диаметром

10 мм. Электроды получали путём вжигания серебряной пасты при температуре $\sim 630^\circ\text{C}$ в течение 30 минут.

Рентгеноструктурные исследования, выполненные с помощью двухосевого дифрактометра Bruker D2 Phaser с монохроматическим излучением $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) и никелевым фильтром, показали, что обнаруженные на рентгенограмме основные пики принадлежат структуре перовскита (рисунок 1).

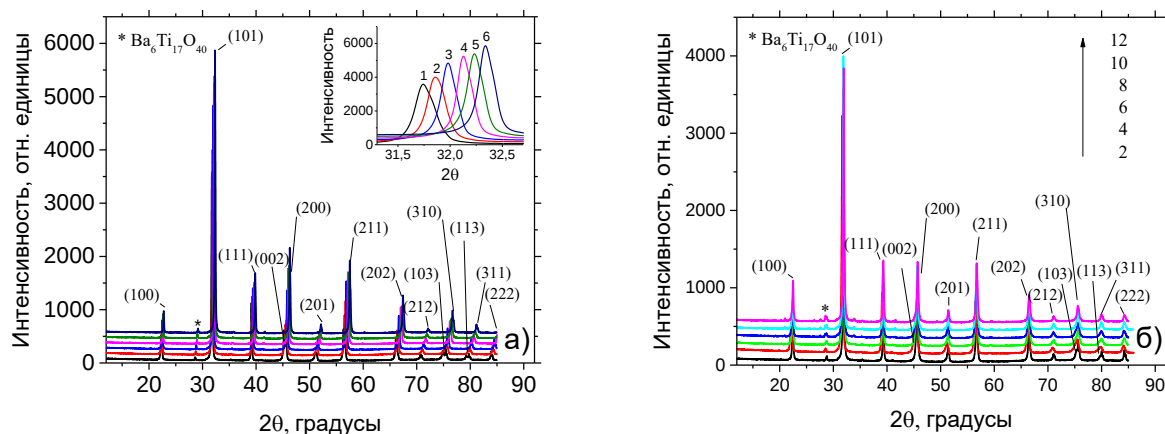


Рисунок 1 – Рентгеновская дифракционная картина (а) твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ с различным содержанием x : 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3; 4 – 0,5; 5 – 0,6; 6 – 0,7 и (б) твердого раствора $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ с различной добавкой Bi, ат. %

На дифрактограммах всех полученных образцов присутствует пик вблизи 29° , который не принадлежит перовскитной структуре и связан с присутствием вторичных фаз, возможно, $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$. Морфология поверхности образцов исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Mira 3.

В третьей главе представлены результаты исследования диэлектрических свойств твердых растворов на основе BaTiO_3 при изовалентном и неизовалентном замещении в позиции А исходной перовскитной ячейки ABO_3 .

В образцах твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ происходит изовалентное замещение иона Ba^{2+} , имеющего ионный радиус $r = 1,61 \text{ \AA}$, на ионы Sr^{2+} с меньшим ионным радиусом $r = 1,44 \text{ \AA}$. Одинаковая валентность и отличия в ионных радиусах позволяют предположить, что в данном случае основной вклад в разупорядочение структуры дают искажения элементарной ячейки.

Измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектрическом твёрдом растворе $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ показали, что с ростом концентрации Sr^{2+} максимальное значение диэлектрической проницаемости ϵ_m при тетрагонально-кубическом фазовом переходе уменьшается (рисунок 2), температура максимума ϵ_m снижается, а сам максимум становится шире, т.е. происходит размытие фазового перехода.

Далее будем рассматривать и обсуждать только особенности диэлектрических свойств при кубически-тетрагональном фазовом переходе.

Во многих работах уменьшение максимального значения диэлектрической проницаемости связывается с размером зерен. Чтобы оценить средний размер зерна, были получены микрофотографии поверхностей скола образцов

(рисунок 3). Используя микрофотографии, методом секущих линий оценен средний размер зерна и рассчитана концентрационная зависимость среднего размера зерна (рисунок 4).

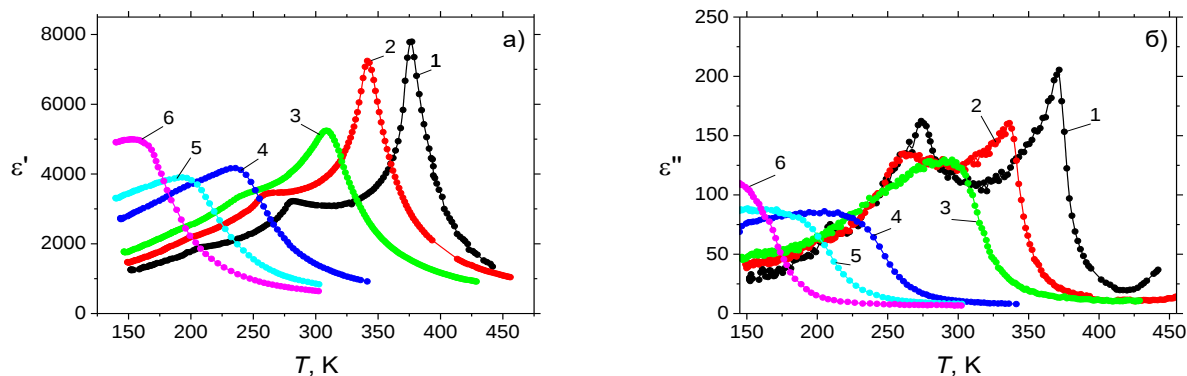


Рисунок 2 – Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости в твёрдом растворе $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, измеренные на частоте 1 кГц при разных значениях x : 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3; 4 – 0,5; 5 – 0,6; 6 – 0,7

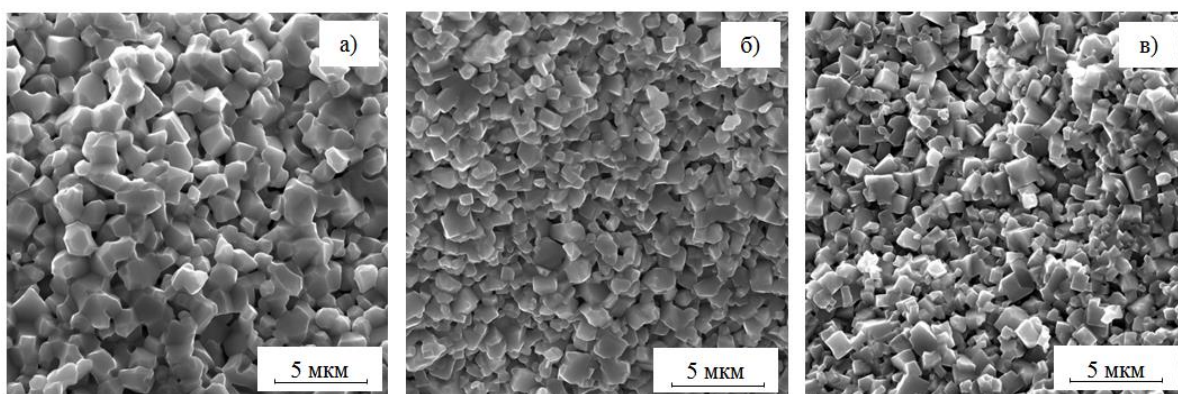


Рисунок 3 – Микрофотографии поверхностей скола образцов твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, полученные при разных значениях x : а) 0,1; б) 0,3; в) 0,6

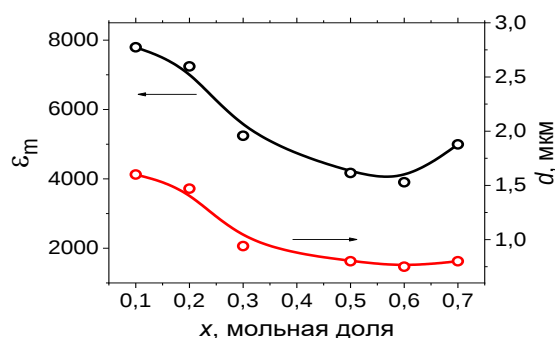


Рисунок 4 – Концентрационные зависимости высоты максимума диэлектрической проницаемости и среднего размера зерна в твердом растворе $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$

Видно, что добавление атомов стронция сопровождается снижением как среднего размера зерна, так и максимального значения диэлектрической проницаемости. Корреляцию между зависимостями $d(x)$ и $\epsilon_m(x)$ можно объяснить увеличением доли межзеренного слоя, имеющего низкую диэлектрическую проницаемость, при уменьшении среднего размера зерна.

Характерной особенностью материалов с размытым фазовым переходом является образование локальных полярных областей при температурах

выше T_m (температуре Бернса T_d). Для построения температурной зависимости локального параметра порядка q (среднеквадратичной поляризации) было использовано соотношение

$$\varepsilon^{-1}(T) = \frac{(T - T_0)}{C_w} + \varepsilon_0 \gamma q(T), \quad (1)$$

где T_0 – температура Кюри-Вейсса, C_w – константа Кюри-Вейсса, ε_0 – электрическая постоянная, γ – термодинамический коэффициент.

Увеличение концентрации Sr приводит к смещению температуры возникновения локального параметра порядка q (температуры фазового перехода) в сторону более низких температур. Это вызвано увеличением доли SrTiO_3 , являющегося виртуальным сегнетоэлектриком. Кроме того, с ростом концентрации стронция увеличивается неоднородность твердого раствора, что сопровождается увеличением температурного интервала между T_m и температурой Бёрнса T_d (рисунок 5).

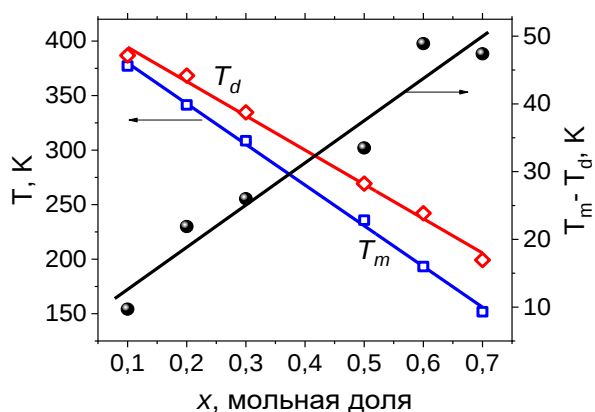


Рисунок 5 – Зависимость температурного интервала между T_m и T_d от концентрации атомов стронция в твердом растворе $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$

Отметим, что температура возникновения полярных областей хорошо совпадает с температурой начала выполнения закона Кюри-Вейсса.

Таким образом, в твердом растворе $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ изовалентное замещение ионов Ba^{2+} ионами Sr^{2+} не оказывает прямого влияния на взаимодействие между кислородом и титаном, в результате чего фазовый переход размывается, но без возникновения релаксорного состояния в изучаемом концентрационном диапазоне $0,1 \leq x \leq 0,7$.

В твердом растворе $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$, легированном висмутом ($\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$: x ат. % Bi), ионы Ba^{2+} ($r = 1,61 \text{ \AA}$) и Sr^{2+} ($r = 1,44 \text{ \AA}$) замещаются ионами Bi^{3+} ($r = 1,45 \text{ \AA}$), поэтому ожидается, что разупорядочение структуры будет вызвано не только искажениями элементарной ячейки, но и образованием кислородных вакансий, необходимых для компенсации избыточного заряда висмута.

С ростом содержания ионов висмута происходит увеличение размытия фазового перехода и уменьшение максимального значения диэлектрической проницаемости (рисунок 6). Замещение ионов Ba^{2+} и Sr^{2+} ионами Bi^{3+} ($r = 1,45 \text{ \AA}$) вызывает уменьшение объема элементарной ячейки, приводит к меньшему смещению иона Ti^{4+} от центра октаэдра и, следовательно, к уменьшению Δz , что способствует снижению T_c . Слабая зависимость $T_c(x)$ при содержании Bi > 8 ат.% обусловлена, вероятно, достижением предела растворимости атомов Bi.

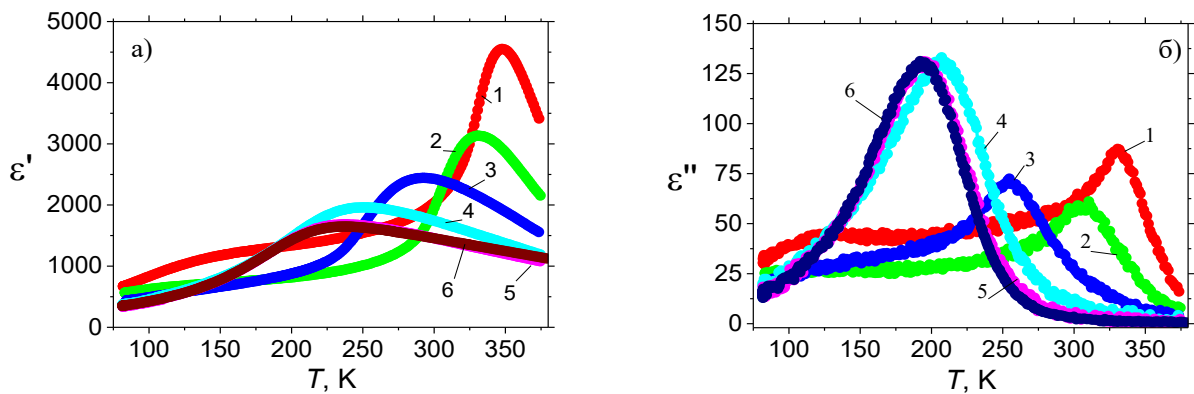


Рисунок 6 – Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектрическом твердом растворе $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$: x ат. % Bi, измеренные на частоте 1 кГц: 1) $x = 2$; 2) $x = 4$; 3) $x = 6$; 4) $x = 8$; 5) $x = 10$; 6) $x = 12$

При содержании $\text{Bi} \geq 6$ ат. % температуры максимумов действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей диэлектрической проницаемости смещаются в сторону более высоких температур при увеличении частоты f (рисунок 7), что свидетельствует о термоактивированной природе релаксации поляризации. Часто при описании релаксационных процессов пользуются аррениусовской зависимостью

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right), \quad (2)$$

где τ – время релаксации, τ_0 – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации релаксационного процесса, k – постоянная Больцмана.

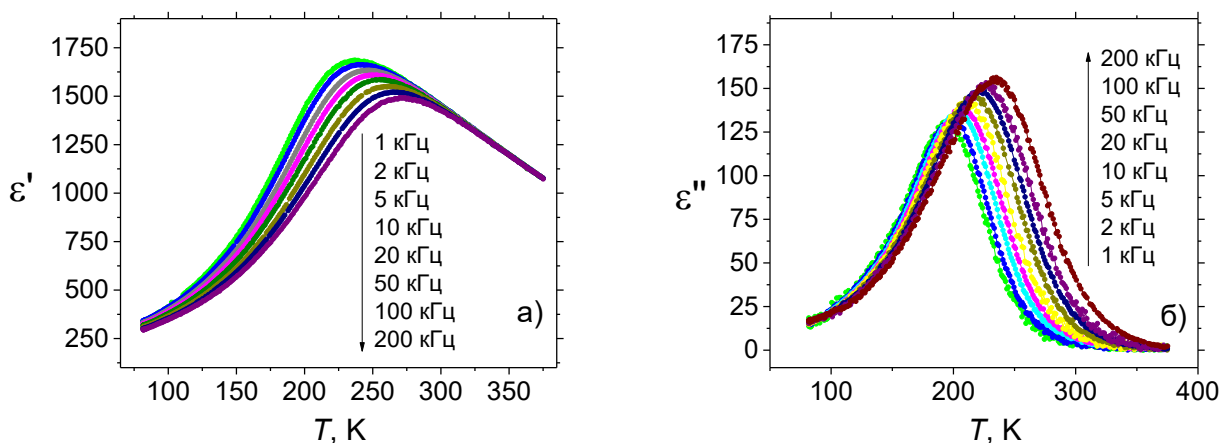


Рисунок 7 – Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости в твердом растворе $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$: 10 ат. % Bi, измеренные на разных частотах

Однако температурная зависимость времени релаксации τ , построенная в координатах $\ln \tau$ от $1/T$ для образца $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$: 10 ат. % Bi (рисунок 8, а), имеет нелинейный характер, что говорит о недебаевском типе релаксации.

Поэтому для описания диэлектрической релаксации был использован закон Фогеля-Фулчера

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{k(T - T_{VF})}\right), \quad (3)$$

где T_{VF} – температура перехода в стеклодипольное состояние.

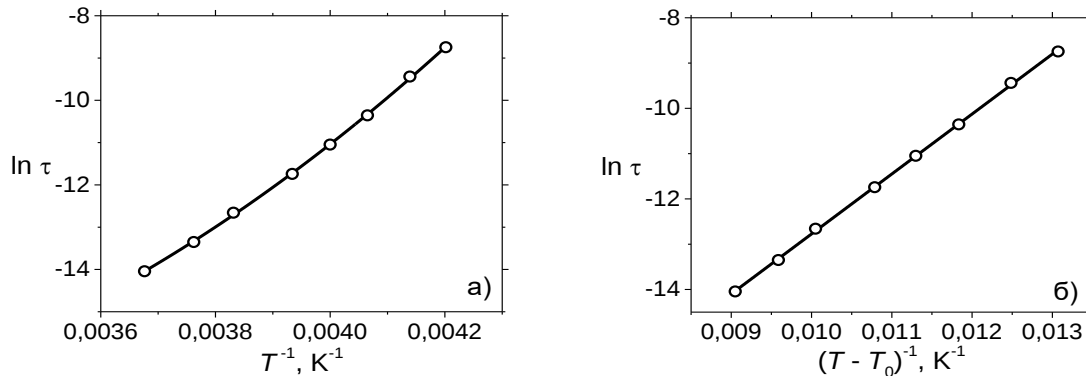


Рисунок 8 – Зависимости $\ln \tau$ от $1/T$ (а) и $\ln \tau$ от $1/(T - T_{VF})$ (б) для образца $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$: 10 ат. % Bi

Экспериментальные диэлектрические данные находятся в хорошем согласии с законом Фогеля-Фулчера (рисунок 8, б), что характерно для сегнетоэлектриков, проявляющих релаксорные свойства. Определенные в соответствии с законом Фогеля-Фулчера значения параметров τ_0 , E и T_{VF} для образцов с содержанием висмута от 6 до 12 ат. % приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения параметров τ_0 , E и T_{VF} для твердого раствора $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$: 10 ат. % Bi, полученные с помощью уравнения Фогеля-Фулчера

Параметр	Концентрация атомов Bi, ат. %			
	6	8	10	12
τ_0 , с	$5,3 \cdot 10^{-13}$	$3,4 \cdot 10^{-12}$	$4,9 \cdot 10^{-12}$	$5,8 \cdot 10^{-12}$
E , эВ	0,038	0,089	0,114	0,123
T_{VF} , К	269	193	161	155
T_m , К	292	252	238	237

Переход в стеклодипольное состояние означает замораживание полярной структуры релаксора, в результате чего при $T < T_{VF}$ функция распределения времен релаксации по частоте должна быть плоской, т.е. не должна зависеть от частоты. В случае широкого спектра времен релаксации функция распределения релаксаторов по частотам и температурам приближенно описывается выражением

$$g(\tau, T) \approx \frac{2\varepsilon''(1/2\pi\tau, T)}{\pi[\varepsilon_{ст}(T) + \varepsilon_{\infty}]}, \quad (4)$$

где $\varepsilon_{ст}$ – статическая диэлектрическая проницаемость, ε_{∞} – диэлектрическая проницаемость, обусловленная вкладом быстрых процессов переполаризации.

Используя выражение (4), была рассчитана функция распределения времен релаксации по частотам при разных температурах для твердого раствора $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$: 10 ат. % Bi (рисунок 9).

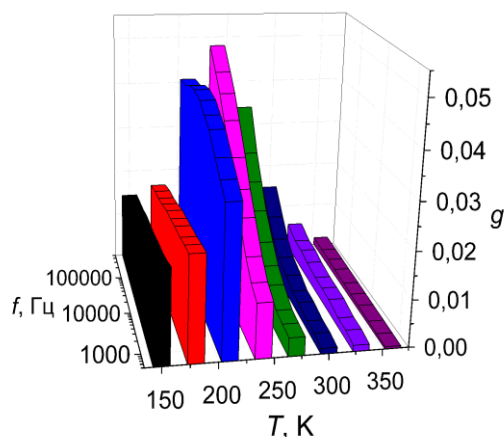


Рисунок 9 – Температурно-частотная зависимость функции распределения времен релаксации для образца $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$: 10 ат. % Bi

При охлаждении функция распределения времен релаксации уширяется, а при уменьшении температуры ниже $T_{VF} = 161$ К становится практически плоской, что характерно для материалов, проявляющих стеклоподобные свойства.

При неизовалентном замещении увеличение степени разупорядочения будет связано как с искажениями элементарной ячейки, так и с возникновением кислородных вакансий для сохранения электронейтральности образца. В изучаемом твердом растворе $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$, легированном висмутом, замещение ионов Ba^{2+} и Sr^{2+} ионами Bi^{3+} приводит к возникновению релаксорных

свойств уже при 6 ат. % Bi. Следует отметить, что ионный радиус атомов висмута $r = 1,45 \text{ \AA}$ практически совпадает с ионным радиусом атомов стронция $r = 1,44 \text{ \AA}$. Таким образом, экспериментальные результаты указывают на то, что доминирующую роль в разрушении связей Ti–O–Ti и появлении релаксорных свойств при замещении в позиции A в твердых растворах на основе BaTiO_3 оказывают кислородные вакансии.

Для характеристики сегнетоэлектрических фазовых переходов часто используют температурную зависимость диэлектрической проницаемости. Первая модель, описывающая размытый фазовый переход, была предложена Смоленским и Исуповым. Предполагается, что размытие фазового перехода обусловлено флуктуациями состава, т.е. существованием областей, имеющих отличный от стехиометрического состав и, следовательно, разные локальные температуры Кюри. В результате была предложена формула

$$\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon} = 1 + \frac{(T - T_m)^2}{2\delta^2}, \quad (5)$$

где ε_m – значение диэлектрической проницаемости при температуре T_m , а δ может быть использована в качестве параметра размытия.

Выражение (5) хорошо описывает температурную зависимость диэлектрической проницаемости в релаксорах с полностью размытым фазовым переходом. Для оценки степени размытия фазового перехода была предложена формула

$$\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon} = 1 + \frac{(T - T_m)^\gamma}{2\delta_\gamma^2}, \quad (6)$$

где $1 \leq \gamma \leq 2$ – показатель размытия. При $\gamma = 1$ уравнение (6) представляет собой закон Кюри-Вейсса, а при $\gamma = 2$ – описывает полностью размытый фазовый переход.

В рамках макроскопического и феноменологического подхода, основанного на статистическом моделировании, предлагается разделить отдельные диполи на различные группы в зависимости от их динамики. Влияние неоднородной структуры и случайных электрических полей рассматривается с помощью введения потенциального барьера E_b , величина которого связана с размером полярных нанобластей. В результате происходит разделение диполей на две группы, дающие разный вклад в общую диэлектрическую проницаемость

$$\varepsilon(T) = \frac{\varepsilon_1}{w_1} P_1(E_b, T) + \varepsilon_2 P_2(E_b, T), \quad (7)$$

где T – абсолютная температура, ε_1 и ε_2 описывают отклики каждой дипольной группы, $w_1(T) = 1/[1 + b \exp(\theta/T)]$ определяет диэлектрический вклад диполей с кинетической энергией выше потенциального барьера, $P_1(E_b, T)$ и $P_2(E_b, T)$ учитывают долю диполей каждой группы, b и θ – константы.

Результаты обработки температурных зависимостей диэлектрической проницаемости твердого раствора $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$: x ат. % Bi с помощью формул (5), (6) и (7) представлены на рисунке 10.

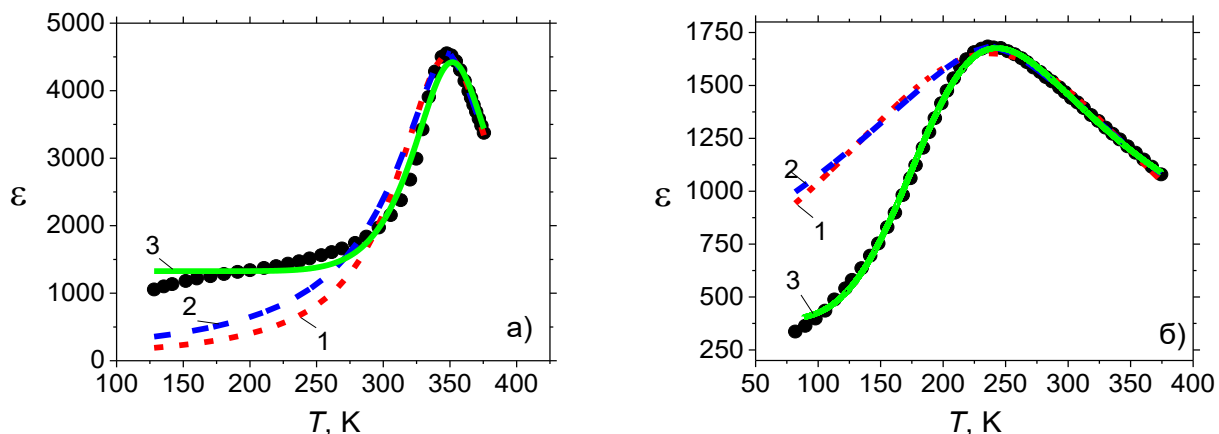


Рисунок 10 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектрическом твердом растворе $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$: x ат. % Bi (точки) и аппроксимация экспериментальных зависимостей с помощью формул (5) (кривая 1), (6) (кривая 2) и (7) (кривая 3): а) $x = 2$; б) $x = 10$

Видно, что кривые, построенные по формулам (5) и (6), дают лишь качественное согласие с экспериментом и хорошо описывают зависимости $\varepsilon(T)$ только при температурах выше T_m . Кривые, полученные с помощью формулы (7), достаточно хорошо совпадают с экспериментальными зависимостями $\varepsilon(T)$, показанными точками на рисунке 10. В рамках статистической модели установлено, что кроссовер перехода из сегнетоэлектрического в релаксорное состояние наблюдается вблизи 6 ат. % Bi .

В четвертой главе изложены результаты исследования низкочастотных диэлектрических и механических потерь в сегнетоэлектрической керамике $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$.

Чтобы изучить влияние кинетики фазового перехода на механические потери при кубически-тетрагональном фазовом переходе, были проведены измерения температурных зависимостей внутреннего трения в твердом растворе $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ при разных скоростях нагрева и постоянной частоте (рисунок 11, а), а также на разных измерительных частотах при постоянной скорости нагрева (рисунок 11, б).

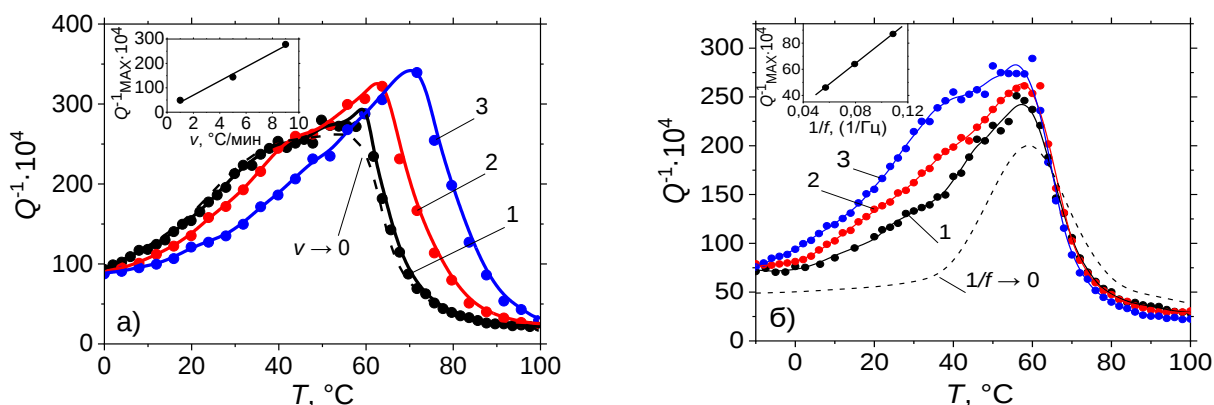


Рисунок 11 – Температурные зависимости Q^{-1} , измеренные в двух режимах: (а) на частоте $f = 9,2$ Гц при разных скоростях нагрева v , $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$: 1) 1; 2) 5; 3) 9 (на вставке – зависимость высоты пика Q^{-1} от скорости нагрева v) и (б) при скорости нагрева $v = 1$ $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ на разных частотах f , Гц: 1) 17,5; 2) 12,6; 3) 9,2 (на вставке – зависимость высоты пика Q^{-1} от обратной частоты $1/f$)

Было выявлено, что величина пика Q^{-1} увеличивается с ростом скорости нагрева v и уменьшается при увеличении измерительной частоты f . Полученные зависимости можно объяснить с помощью флуктуационной модели образования зародышей новой фазы вещества при фазовом переходе 1-го рода. В этой модели предполагается, что переход из одной фазы в другую начинается вследствие термически активированного возникновения критических зародышей полярной фазы и их последующего роста посредством движения межфазной границы через систему стопоров. Флуктуационная модель потерь даёт следующее выражение для максимума внутреннего трения

$$Q^{-1} = \frac{Ea^2V}{kT} \cdot \frac{m}{2\pi f}, \quad (8)$$

где E – модуль упругости, a – величина неупругой деформации в точке Кюри T_C , V – объём критического зародыша, m – скорость фазового превращения, f – частота. Согласно (8), внутреннее трение должно уменьшаться до нуля по мере того, как скорость фазового превращения m (которая пропорциональна скорости нагрева $v = dT/dt$) и обратная частота $1/f$ стремятся к нулю. Однако этого не происходит, и наблюдаются высокие значения остаточного внутреннего трения (пунктирные линии на рисунках 11, а и 11, б). Это говорит о том, что

помимо флуктуационного механизма большой вклад во внутреннее трение вносят и другие механизмы. В частности, это может быть взаимодействие доменных стенок с точечными дефектами.

На вставках в рисунке 11 показаны зависимости $Q^{-1}(\nu)$ и $Q^{-1}(1/f)$ после вычитания Q^{-1} , не связанного с флуктуационным механизмом. Видно, что экспериментальные зависимости $Q^{-1}(\nu)$ и $Q^{-1}(1/f)$ достаточно хорошо аппроксимируются прямыми линиями, что согласуется с уравнением (8).

Уравнение (8) позволяет оценить объем критического зародыша по экспериментальным данным: $Q_{\text{MAX}}^{-1} \approx 6,4 \cdot 10^{-3}$, $E \approx 10^{11}$ ГПа, $a \approx 0,005$, $T \approx 330$ К, $f = 12$ Гц, $m \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Полученное значение $V \approx 1,77 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3$ по порядку величины совпадает с объемом области Кенцига, характеризующим размер зародыша новой фазы, возникающей в процессе фазового превращения.

Полученные экспериментальные данные позволяют заключить, что рассмотренный флуктуационный механизм механических потерь является существенно низкочастотным, так как согласно (8) высота пика Q^{-1} изменяется обратно пропорционально частоте и уже на частоте порядка 10^3 Гц максимальные потери становятся пренебрежимо малыми.

Для выявления связи между механическими и диэлектрическими потерями на низких частотах в области размытого фазового перехода 1-го рода в твердом растворе $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ проведены измерения температурных зависимостей $\text{tg}\delta$ на частоте измерительного поля $f = 25$ Гц при скоростях нагрева 1, 3, 5, 7 и 9 °С/мин и на частотах 25, 60, 100 и 120 Гц при $\nu = 1$ °С/мин. В случае диэлектрических измерений было получено значение объема критического зародыша $V \approx 4,86 \cdot 10^{-23} \text{ м}^3$, что по порядку величины близко к объему критического зародыша, определенному методом внутреннего трения. Некоторое несогласие в величинах объема зародыша, оцененного методами диэлектрических потерь и внутреннего трения, может быть связано с наличием упрощающих предположений (не учитывалось влияние амплитуды измерительного поля, флуктуаций состава, релаксационных процессов на образование критического зародыша), которые были сделаны при выводе формулы. Учет этих особенностей мог привести к более точному определению объема зародышей новой фазы.

Сопоставление результатов низкочастотных диэлектрических и механических исследований кинетики фазового перехода 1-го рода в твердом растворе $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ свидетельствует об одинаковой природе диэлектрических и механических потерь, связанных с флуктуационным зарождением новой фазы вещества.

Одним из способов, с помощью которого можно влиять на взаимодействие доменных стенок с дефектами структуры, является приложение постоянного электрического поля $E_{\pm}$. В сегнетоэлектрической фазе Q^{-1} увеличивается с ростом $E_{\pm}$, что связано с возникновением наведённой поляризации и увеличением модуля упругости, в результате чего происходит уменьшение энергии взаимодействия доменной стенки с точечными дефектами. В области фазового перехода увеличение $E_{\pm}$ вплоть до 4 кВ/см вызывает рост Q^{-1} , дальнейшее увеличение $E_{\pm}$ приводит к уменьшению Q^{-1} . В параэлектрической фазе электриче-

ское поле не оказывает заметного влияния, что свидетельствует о доминирующем вкладе доменного механизма потерь во внутреннее трение.

После приложения $E_{\pm}$ к сегнетоэлектрической керамике $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ наблюдаются временные зависимости внутреннего трения $Q^{-1}(t)$, имеющие экспоненциальный вид. При подаче $E_{\pm}$ происходит резкий скачок Q^{-1} , причём максимальное значение Q^{-1} растёт при увеличении $E_{\pm}$. Отметим, что аналогичные зависимости $Q^{-1}(t)$ наблюдались и после снятия $E_{\pm}$.

Скачок Q^{-1} после включения/выключения $E_{\pm}$ связывается с возникновением более подвижных доменных границ, так как сначала $E_{\pm}$ приводит к отрыву доменных стенок от более слабых закрепляющих центров. В пользу этого предположения говорит отсутствие заметного влияния $E_{\pm}$ в парафазе. Приложенное $E_{\pm}$ приводит к перестройке доменной структуры, занимающей некоторое время, в течение которого домены перемещаются в энергетически более выгодные положения.

Результаты диэлектрических измерений показали, что приложенное электрическое поле подавляет максимумы диэлектрической проницаемости (рисунок 12, а) и тангенса угла диэлектрических потерь (рисунок 12, б) и смещает их в сторону более высоких температур, причем зависимость температуры максимума диэлектрической проницаемости T_m от напряженности постоянного электрического поля $E_{\pm}$ близка к линейной до поля $E_{\pm} = 6 \text{ кВ/см}$, а при более высоких полях линейность нарушается (вставка на рисунке 12, а).

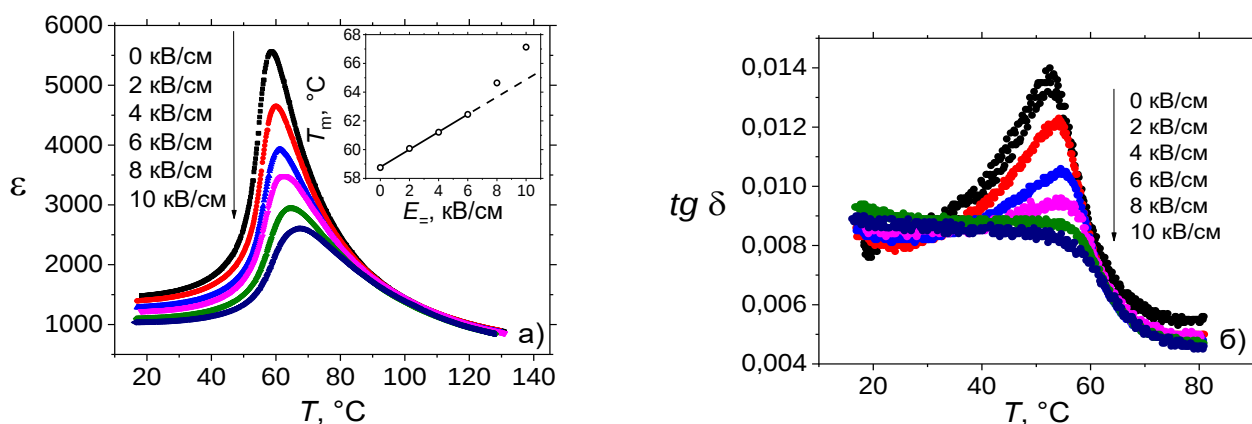


Рисунок 12 – Температурные зависимости (а) диэлектрической проницаемости ϵ и (б) тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ сегнетоэлектрического твердого раствора $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$, измеренные на частоте 1 кГц при разных значениях внешнего постоянного электрического поля. На вставке: зависимость температуры максимума диэлектрической проницаемости от внешнего постоянного электрического поля $E_{\pm}$

Такое поведение T_m от $E_{\pm}$ можно объяснить следующим образом. Согласно термодинамике в сегнетоэлектриках с фазовым переходом 1-го рода смещение температуры Кюри определяется выражением

$$\Delta T_C = E_{\pm} / (P_S a_0), \quad (9)$$

где $\alpha_0 = 1/(2C_w\epsilon_0)$ – термодинамический коэффициент при P^2 в разложении свободной энергии в ряд по Ландау.

Взяв $P_s = 0,25$ Кл/м² и определив по результатам диэлектрических измерений $\alpha_0 \approx 7 \cdot 10^5$ м²·Н/Кл², была сделана оценка изменения температуры максимума диэлектрической проницаемости при $E_{\pm} = 10$ кВ/см. Полученное в соответствии с выражением (9) изменение $\Delta T_m \approx 5,7$ К несколько меньше экспериментального значения $\Delta T_m \approx 8,3$ К. Этот факт, а также отклонение от линейной зависимости $T_m(E_{\pm})$ при $E_{\pm} > 6$ кВ/см может объясняться тем, что сильное электрическое поле размывает фазовый переход 1-го рода, в результате чего переход из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу происходит не в точке, а занимает некоторую область температур.

Поскольку одним из механизмов, дающих вклад во внутреннее трение, является электростатическое взаимодействие заряженных дефектов с доменными стенками, было интересно посмотреть, как увеличение проводимости образца скажется на величине внутреннего трения. С этой целью были получены образцы $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ с добавкой 0,2 масс. % La. Замещение атомов A^{2+} в исходной керамике со структурой перовскита ABO_3 неизоэлектронными атомами La^{3+} должно приводить к значительному увеличению концентрации электронов. Ле-

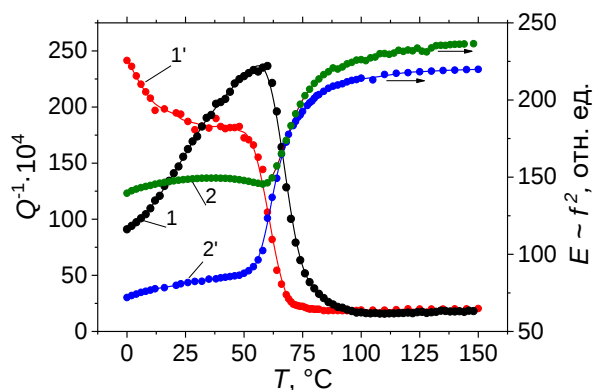


Рисунок 13 – Температурные зависимости внутреннего трения Q^{-1} (кривые 1 и 1') и модуля упругости E (кривые 2 и 2') для керамики $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ (кривые 1 и 2) и для керамики $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3 + 0,2$ масс. % La (кривые 1' и 2')

гирирование керамики $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ атомами La приводит к небольшому смещению T_C в сторону более низких температур, а значение Q^{-1} вблизи T_C намного ниже по сравнению с нелегированным образцом (рисунок 13). Такие отличия в зависимостях $Q^{-1}(T)$ связаны, по-видимому, с влиянием электронов проводимости. Действительно, концентрация электронов существенно больше в легированном образце по сравнению с нелегированным, так как без добавки La сопротивление образца составляло $3 \cdot 10^9$ Ом·м, а легированного образца – 3,6 Ом·м.

Более высокий уровень Q^{-1} в сегнетоэлектрической фазе в образце $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3 + 0,2$ масс. % La по сравнению с образцом $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ можно объяснить закреплением доменных границ ионами La^{+} . Оценка энергии взаимодействия доменной стенки с заряженным дефектом была сделана с помощью формулы

$$U = -\frac{3}{4\pi^{3/2}} \cdot \frac{e^2 \alpha}{\kappa^{1/2} ch^2(x_s / \delta)} \ln \sqrt{\frac{8\pi}{\alpha}}, \quad (10)$$

где e – электрический заряд, α – термодинамический коэффициент в разложении свободной энергии по Ландау, κ – корреляционная постоянная, x_s – координата

ната, характеризующая положение границы домена, δ – ширина доменной границы.

Численная оценка по формуле (10) даёт значение $U \approx 0,07$ эВ, что свидетельствует о тормозящем влиянии заряженных дефектов на движение доменных границ.

При экранировании поля заряженных дефектов свободными носителями энергия взаимодействия будет уменьшаться. Если $k_D \gg 1/\delta$, то

$$U = -\frac{3}{4\pi^{3/2}} \cdot \frac{e^2 \alpha}{\kappa^{1/2} ch^2(x_s/\delta)} \left(\sqrt{\frac{1}{\delta k_D}} + \frac{1}{2\delta k_D} \right), \quad (11)$$

где $k_D = (4\pi Ne^2/kT)^{1/2}$ – обратный радиус экранирования Дебая-Хуккеля, N – концентрация электронов, k – постоянная Больцмана.

Экранирование поля заряженных дефектов свободными электронами даёт возможность уменьшить энергию взаимодействия заряженного дефекта с доменной стенкой в $\sim(k_D \cdot \delta)^{-1/2}$ раз. Используя формулу (11) и данные $T = 50$ °С, $N \approx 10^{18}$ см⁻³, $\kappa = 10^{-15}$ см², $\delta = 5 \cdot 10^{-7}$ см для образца Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃ + 0,2 масс. % La, была определена энергия $U \approx 1,3 \cdot 10^{-3}$ эВ, которая намного меньше, чем U для образца Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃. Используя энергию U , сделана оценка силы взаимодействия доменных стенок с заряженными дефектами $F = 4,5 \cdot 10^{-7}$ дин для Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃ и $F = 8,3 \cdot 10^{-9}$ дин для Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃ + 0,2 масс. % La. Уменьшение силы взаимодействия доменных стенок с заряженными дефектами должно приводить к увеличению внутреннего трения, что и наблюдалось в образцах Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃ + 0,2 масс. % La.

В заключении приведены основные результаты работы

1. Исследовано влияние изовалентного замещения ионов Ba²⁺ ионами Sr²⁺ на диэлектрические свойства керамического твёрдого раствора Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ в интервале концентраций $0,1 \leq x \leq 0,7$. При увеличении концентрации Sr²⁺ максимальное значение диэлектрической проницаемости уменьшается, температура максимума ϵ_m снижается, а сам максимум ϵ на температурной шкале становится шире, т. е. происходит размытие фазового перехода, которое связывается с ростом структурной неоднородности вследствие замены ионов Ba²⁺ ионами Sr²⁺, имеющими меньший ионный радиус. Снижение величины ϵ_m при увеличении концентрации атомов Sr можно объяснить уменьшением среднего размера зерна, что сопровождается ростом доли межзеренного слоя, имеющего низкую диэлектрическую проницаемость.

2. На основе результатов диэлектрических измерений с использованием модифицированной термодинамической теории Ландау-Девоншира построены температурные зависимости локального параметра порядка в твёрдом растворе Ba_{1-x}Sr_xTiO₃. Увеличение концентрации ионов Sr²⁺ приводит к снижению структурного упорядочения, что сопровождается уширением температурного интервала между температурой максимума диэлектрической проницаемости и температурой возникновения локального параметра порядка.

3. При неизовалентном замещении ионов Ba²⁺ и Sr²⁺ ионами Bi³⁺ в керамическом твёрдом растворе Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃ происходит размытие фазового пере-

хода. В отличие от образцов $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, в которых температура максимума диэлектрической проницаемости заметно не изменяется от частоты измерительного поля вплоть до $x = 0,7$, в $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ уже при 6 ат. % Вi наблюдается дисперсия диэлектрической проницаемости, подчиняющаяся закону Фогеля-Фулчера, что характерно для релаксорных сегнетоэлектриков. Предполагается, что основное влияние на размытие фазового перехода и появление релаксорных свойств оказывают вакансии по кислороду, образующиеся из-за необходимости компенсации избыточного заряда трёхвалентного иона примеси Bi^{3+} .

4. Анализ температурных зависимостей диэлектрической проницаемости в твёрдом растворе $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$: x ат. % Вi показал, что модель Исупова-Смоленского и модифицированный закон Кюри-Вейсса согласуются с экспериментальными данными только при температурах выше температуры максимума диэлектрической проницаемости. Во всем интервале температур размытого фазового перехода наилучшим образом экспериментальные зависимости $\varepsilon(T)$ описываются статистической моделью в составах с содержанием атомов висмута > 6 ат. %. В рамках данного подхода установлено, что кроссовер перехода из сегнетоэлектрического в релаксорное состояние наблюдается вблизи 6 ат. % Вi. Рассчитана функция распределения времен релаксации по частотам при разных температурах для твердого раствора $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$: 10 ат. % Вi. При охлаждении функция распределения времен релаксации уширяется, а при уменьшении температуры ниже температуры Фогеля-Фулчера $T_{\text{VF}} = 161$ К становится практически плоской, что характерно для материалов, проявляющих стеклоподобные свойства.

5. Обнаружено, что высота пиков внутреннего трения и тангенса угла диэлектрических потерь вблизи T_C в твёрдом растворе $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ растёт при увеличении скорости нагревания образца и уменьшении частоты колебаний маятниковой системы, что объясняется в рамках модели флуктуационного образования зародышей новой фазы и кинетики межфазных границ при фазовом переходе 1-го рода. Рассчитанное значение объема зародыша новой фазы по порядку величины совпадает с размерами областей Кёнцига. Экстраполируя к нулю скорость нагрева и обратную частоту, проведено разделение вкладов флуктуационного и доменного механизмов в механические и диэлектрические потери.

6. При подаче постоянного электрического поля происходит резкий скачок внутреннего трения, связанный с возникновением более подвижных доменных стенок. Временные зависимости внутреннего трения достаточно хорошо описываются экспоненциальной функцией. Установившееся значение внутреннего трения растёт при увеличении напряженности поля в сегнетофазе и в области фазового перехода в твёрдом растворе $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ и не влияет на уровень внутреннего трения в парафазе, что свидетельствует о наличии доменного вклада во внутреннее трение ниже T_C . Внутреннее трение при воздействии внешнего постоянного электрического поля выше, чем в его отсутствие, что объясняется уменьшением энергии взаимодействия доменных границ с точечными дефектами.

7. В твёрдом растворе $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ приложенное электрическое поле подавляет максимумы диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь и смещает их в сторону более высоких температур, причем зависимость температуры максимума диэлектрической проницаемости T_m от напряженности постоянного электрического поля E_+ близка к линейной до поля $E_+ = 6$ кВ/см, а при более высоких полях линейность нарушается. Отклонение от линейной зависимости $T_m(E_+)$ при $E_+ > 6$ кВ/см может объясняться тем, что сильное электрическое поле размывает фазовый переход, в результате чего переход из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу происходит не в точке, а занимает некоторую область температур.

8. Добавка 0,2 масс. % La приводит к увеличению уровня внутреннего трения в сегнетоэлектрической фазе твёрдого раствора $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ и уменьшению величины внутреннего трения вблизи температуры фазового перехода. Замена двухвалентных атомов Ba и Sr на трёхвалентные атомы La приводит к увеличению концентрации электронов проводимости и, следовательно, к экранированию поля заряженных дефектов. В результате уменьшаются энергия и сила взаимодействия заряженных точечных дефектов с доменными стенками. Уменьшение величины внутреннего трения вблизи температуры фазового перехода обусловлено закреплением межфазных и доменных границ атомами лантана.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. Gridnev S. A. Effect of the electronic subsystem on elastic and anelastic properties of ceramic $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ / S. A. Gridnev, I. I. Popov // *Ferroelectrics*. – 2019. – Vol. 543. – P. 130-136.

2. Gridnev S. A. Kinetics of phase transformation at the Curie point of ferroelectric ceramic $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ / S. A. Gridnev, I. I. Popov // *Ferroelectrics*. – 2020. – Vol. 561. – P. 127-134.

3. Low-frequency internal friction in ferroelectric $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ and $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3 + 0.2$ mass. % La ceramics / S. A. Gridnev, I. I. Popov, M. A. Kashirin, A. I. Bocharov // *J. Alloys Compd.* – 2021. – Vol. 889. – P. 161764 (7 pp).

4. Gridnev S. A. Diffusion of the phase transition in ferroelectric ceramic $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ / S. A. Gridnev, I. I. Popov // *AIP Conference Proceedings*. – 2022. – Vol. 2466. – №. 1. – P. 060018 (4 pp).

Статьи и материалы конференций

5. Попов И. И. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрической керамики $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ / И. И. Попов, С. А. Гриднев // Релаксационные явления в твердых телах: материалы XXIV междунар. конф. – Воронеж: ВГТУ, 2019. – С. 99-100.

6. Гриднев С. А. Размытие фазового перехода в сегнетоэлектрической керамике $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ / С. А. Гриднев, И. И. Попов // Физика. Технологии. Инновации (ФТИ-2021): тез. докл. VIII Междунар. молодежной науч. конф. – Екатеринбург: УрФУ, 2021. – С. 873-874.

7. Попов И. И. Влияние добавки висмута на размытие фазового перехода в сегнетоэлектрической керамике $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ / И. И. Попов, С. А. Гриднев // Сборник тезисов XXII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков. – Екатеринбург: УрФУ, 2021. – С. 188.

8. Гриднев С. А. Моделирование температурной зависимости диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектрической керамике $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,1}\text{TiO}_{2,85}(\text{VO})_{0,05}$ / С. А. Гриднев, И. И. Попов // Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах: сб. тр. междунар. конф. – Махачкала: Институт физики Дагестанского ФИЦ РАН, 2021. – С. 100-101.

9. Гриднев С. А. Влияние постоянного электрического поля на упругие и неупругие свойства твердого раствора $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ / С. А. Гриднев, И. И. Попов // Физика сегнетоэластиков: материалы 10(15) Междунар. семинара. – Воронеж: ВГТУ, 2022. – С. 49-50.

10. Гриднев С. А. Влияние постоянного электрического поля на диэлектрическую проницаемость сегнетоэлектрического твердого раствора $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ / С. А. Гриднев, И. И. Попов // Релаксационные явления в твердых телах: материалы XXV Междунар. конф. – Воронеж: ВГТУ, 2022. – С. 86-87.

11. Low-frequency internal friction in ferroelectric $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ and $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3 + 0.2 \text{ mass. \% La}$ ceramics / S. A. Gridnev, I. I. Popov, M. A. Kashirin, A. I. Bocharov // Abstracts of the 19th International conference on internal friction and mechanical spectroscopy (ICIFMS-19). – Rome: CNR-ISM, 2022. – P. 54.

Подписано в печать 20.12.2022.

Формат А5. Бумага писчая.

Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 462.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

Отдел оперативной полиграфии издательства ВГТУ

394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84