

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Воронежский государственный технический университет»



*На правах рукописи*

**Попов Иван Иванович**

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

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Научный руководитель  
Заслуженный деятель науки РФ,  
доктор физико-математических наук,  
профессор Гриднев С. А.

Воронеж – 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	4
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....</b>	11
1.1 Ферроиды.....	11
1.2 Титанат бария .....	12
1.3 Титанат стронция .....	21
1.4 Титанат бария-стронция .....	26
1.5 Релаксорные сегнетоэлектрики .....	29
1.6 Релаксорные сегнетоэлектрики на основе титаната бария.....	37
1.7 Применение материалов на основе титаната бария .....	42
<b>ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ .....</b>	43
2.1 Получение образцов твердых растворов на основе титаната бария.....	43
2.2 Установка для исследования диэлектрических параметров.....	44
2.3 Установка для исследования внутреннего трения.....	46
2.4 Аттестация образцов.....	50
<b>ГЛАВА 3. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> И Ba<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>TiO<sub>3</sub>, ЛЕГИРОВАННОГО ВИСМУТОМ .....</b>	54
3.1 Размытие фазового перехода в твердом растворе Ba <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub> .....	54
3.2 Размытие фазового перехода в твердом растворе Ba <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> TiO <sub>3</sub> , легированном висмутом .....	63
3.3 Моделирование температурной зависимости диэлектрической проницаемости в твердом растворе Ba <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> TiO <sub>3</sub> , легированном висмутом .....	71

<b>ГЛАВА 4. НИЗКОЧАСТОТНЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКЕ</b>	
<b><math>Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3</math>.....</b>	<b>80</b>
4.1 Потери, обусловленные кинетикой фазового превращения.....	80
4.2 Влияние постоянного электрического поля .....	87
4.3 Влияние электрической проводимости на внутреннее трение в сегнетоэлектрической керамике $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ .....	94
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>98</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>101</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** Сегнетоэлектрические материалы интенсивно изучаются в течение многих десятилетий и находят применение при изготовлении керамических конденсаторов, электрострикционных актиоаторов 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  $\text{BaTiO}_3$  и твердые растворы на его основе. Во-первых, материалы на основе  $\text{BaTiO}_3$  находят применение в промышленности, а во-вторых,  $\text{BaTiO}_3$  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, флюктуации состава, неоднородности структуры), которые отсутствуют или находятся в малом количестве в монокристаллическом состоянии. Наличие дефектов и структурного разупорядочения не только могут кардинально изменять свойства сегнетоэлектрического материала, но и приводят, например, к возникновению релаксорного 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  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  и  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ , 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  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  и  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ , 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  $\text{Sr}^{2+}$ , что обусловлено увеличением структурного беспорядка.
2. Неизовалентное замещение ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  ионами  $\text{Bi}^{3+}$  в керамическом твёрдом растворе  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ , легированном висмутом, сопровождается размытием фазового перехода с кроссовером перехода в релаксорное состояние при концентрации висмута 6 ат. %, что подтверждается уплощением функции распре-

деления 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  $\epsilon$  в твёрдом растворе  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ , легированном висмутом, в рамках модели Исупова-Смоленского, а также модифицированного закона Кюри-Вейсса (степенная зависимость) и статистической модели показал, что наилучшим образом размытый пик  $\epsilon$  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  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  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  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  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  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$  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  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$  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, по-

лученных 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» (г. Воронеж, 2022 г.), 10(15) Международном семинаре по физике сегнетоэластиков (г. Воронеж, 2022 г.), 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» (г. Махачкала, 2021 г.), XXII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXII) и школе молодых ученых «Актуальные проблемы физики сегнетоэлектриков» (г. Екатеринбург, 2021 г.), VIII Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2021» (г. Екатеринбург, 2021 г.), XXIV Международной конференции «Релаксационные явления в твердых телах» (г. Воронеж, 2019 г.), 9(14) Международном семинаре по физике сегнетоэластиков (г. Воронеж, 2018 г.).

**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.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Ферроики

Как правило, структурный фазовый переход сопровождается аномальным изменением физических свойств, связанных с параметром фазового перехода [1]. Например, если главным параметром порядка являются поляризация  $P$  (сегнетоэлектрический фазовый переход), намагниченность  $M$  (ферромагнитный фазовый переход) или деформация  $\xi$  (сегнетоэластический фазовый переход), то при температуре Кюри наблюдаются аномалии диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , магнитной проницаемости  $\mu$  или упругой податливости  $s$ , соответственно (рисунок 1.1).

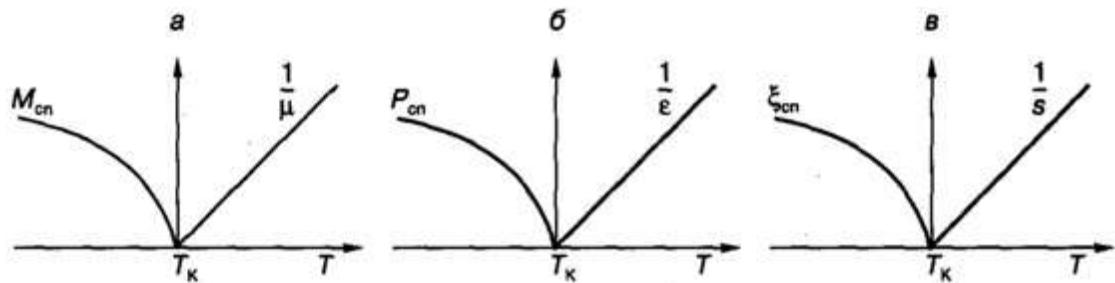


Рисунок 1.1 – Температурные зависимости спонтанной намагниченности и обратной магнитной восприимчивости (а), спонтанной поляризации и обратной диэлектрической проницаемости (б), спонтанной деформации и упругой податливости (в)

Обычно циклическое воздействие электрического поля  $E$ , магнитного поля  $H$  или механического напряжения  $\sigma$  приводит к гистерезисной зависимости соответственно поляризации  $P$ , намагниченности  $M$  или деформации  $\xi$ , спонтанно возникающих при структурном фазовом переходе (рисунок 1.2).

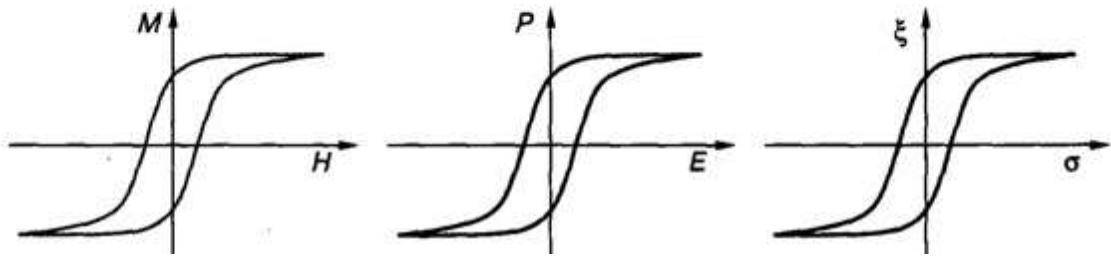


Рисунок 1.2 – Ферромагнитная  $M(H)$ , сегнетоэлектрическая  $P(E)$  и сегнетоэластическая  $\xi(\sigma)$  петли гистерезиса

Качественно одинаковое поведение магнитных, электрических и механических свойств дает возможность объединить ферромагнетики, сегнетоэлектрики и сегнетоэластики под общим названием ферроики. Если в кристалле одновременно сосуществуют как минимум два параметра порядка, то такие кристаллы называют мультиферроиками [2].

Среди сегнетоэлектрических ферроиков наиболее изученным является титанат бария, основные свойства которого кратко приведены в следующем разделе.

## 1.2 Титанат бария

Одним из самых известных сегнетоэлектриков со структурой перовскита (рисунок 1.3) является титанат бария  $\text{BaTiO}_3$ , в котором сегнетоэлектрические свойства были открыты ещё в 1945 году [3].

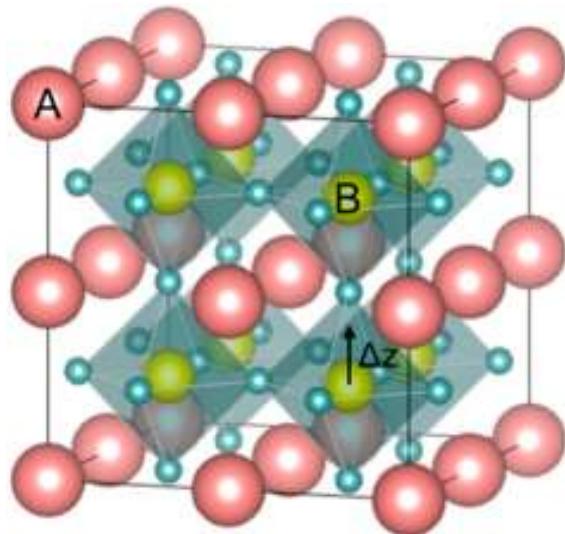


Рисунок 1.3 – Кристаллографическая структура титаната бария [4]

При температурах выше температуры Кюри  $T_C = 120$  °С титанат бария находится в паразелектрической кубической фазе, которая характеризуется точечной группой  $t\bar{3}m$ . При охлаждении из паразелектрической фазы последовательно в титанате бария реализуются три сегнетоэлектрические фазы (рисунок 1.4): при 120 °С происходит переход в тетрагональную фазу (точечная группа  $4mm$ ), при 0 °С – в ромбическую ( $mm2$ ), при -90 °С – в ромбоэдрическую ( $3m$ ) [5]. Фазовые переходы сопровождаются изменением направления спонтанной поляризации, которая направлена вдоль направлений [001], [011] и [111] относительно исходной кубической структуры, соответственно (рисунок 1.4). Температурная зависимость диэлектрической проницаемости как выше, так и ниже  $T_C$  подчиняется закону Кюри-Вейсса, причем  $T_C$  выше температуры Кюри-Вейсса  $T_{CW}$ , что указывает на фазовый переход первого рода.

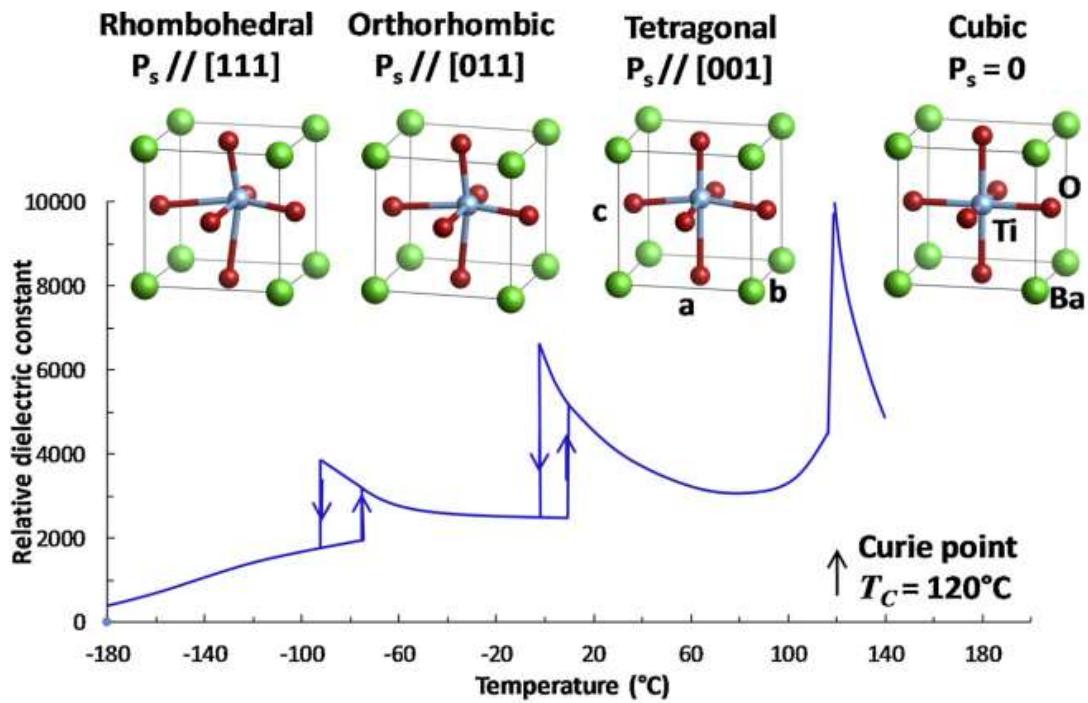


Рисунок 1.4 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в монокристалле титаната бария, измеренная в направлении оси  $a$  [6]

Одним из способов, с помощью которого можно изменять свойства сегнетоэлектриков, является легирование или внедрение замещающих атомов, которое может быть как изовалентным, так и неизовалентным [7]. Создание твёрдых растворов позволяет изменять величину диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, смещать температуру Кюри  $T_C$  (или температуру максимума диэлектрической проницаемости  $T_m$ ) [8]. На рисунке 1.5 показаны зависимости  $T_C$  (или  $T_m$ ) от концентрации атомов замещения в сегнетоэлектрической керамике  $\text{BaTiO}_3$ .

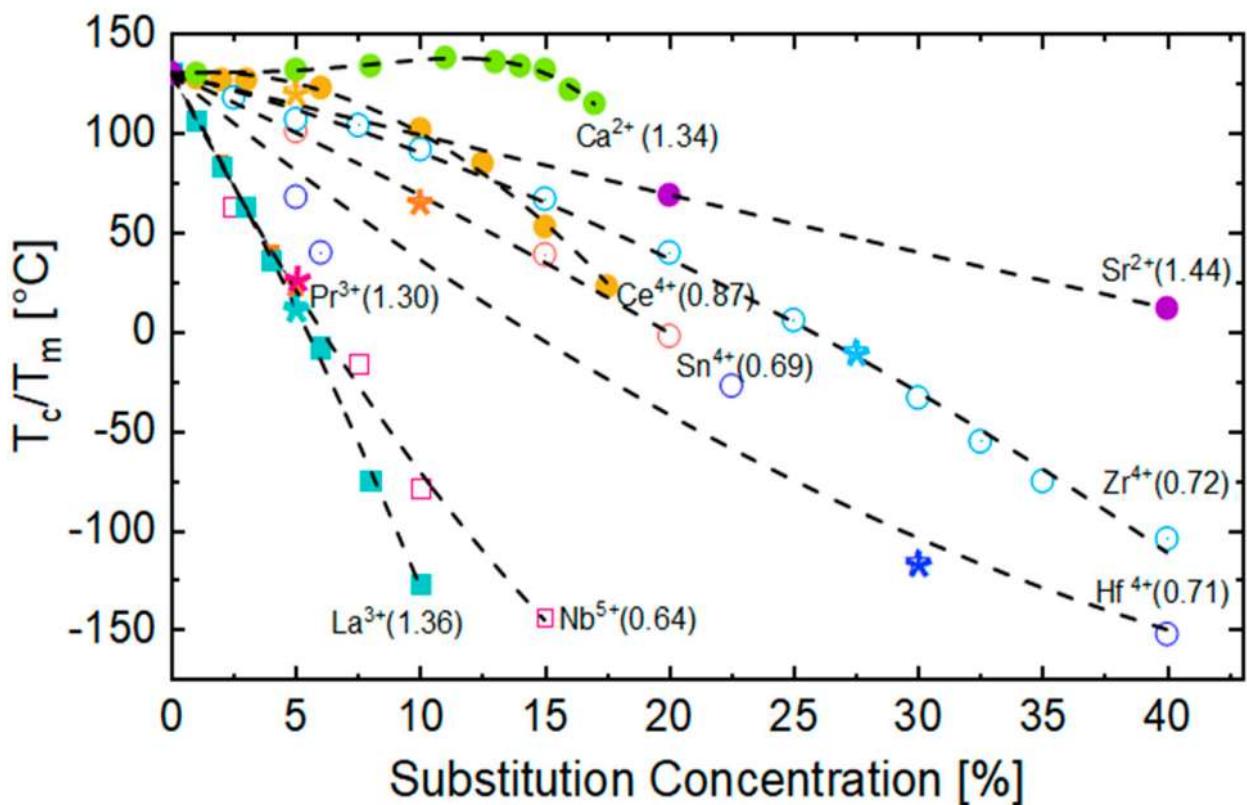


Рисунок 1.5 – Концентрационные зависимости  $T_C$  ( $T_m$ ) титаната бария при изовалентном замещении в позиции А (закрашенные кружки) и в позиции В (пустые кружки) и при неизовалентном замещении в позиции А (закрашенные квадраты) и в позиции В (пустые квадраты). Звёздочкам соответствуют концентрации, при которых сегнетоэлектрик переходит в релаксорное состояние [4]

В большинстве случаев введение замещающих атомов в титанат бария сопровождается уменьшением температуры Кюри. Одним из примеров, в котором замещение атомов приводит к повышению  $T_C$ , является твердый раствор  $Pb_{1-x}Ba_xTiO_3$ , где увеличение концентрации свинца Pb приводит к увеличению отношения постоянных решетки  $c/a$  и линейному росту температуры Кюри [9]. При  $x = 0,375$  наблюдается максимум коэрцитивного поля  $E_C = 28$  кВ/см, при  $x = 0,25$  остаточная поляризация достигает максимального значения  $P_r = 12$  мкКл/см $^2$ . Ухудшение сегнетоэлектрических свойств при дальнейшем увеличении содержания Pb связывают с дефектами по кислороду, которые возникают из-за потери свинца при высокотемпературном синтезе образцов.

Как правило, температура Кюри  $T_C$  (или температура максимума диэлектрической проницаемости  $T_m$ ) определяется смещением  $\Delta z$  атома В в кислородных октаэдрах исходной кубической ячейки  $\text{ABO}_3$  (рисунок 1.3). Температура Кюри понижается при увеличении размера катиона, находящегося внутри октаэдрической позиции [10]. В качестве примера на рисунке 1.5 приведена зависимость температуры Кюри в титанате бария при замещении катиона титана  $\text{Ti}^{4+}$  (имеющего ионный радиус  $r = 0,605 \text{ \AA}$ ) катионами циркония  $\text{Zr}^{4+}$  ( $r = 0,72 \text{ \AA}$ ), гафния  $\text{Hf}^{4+}$  ( $r = 0,71 \text{ \AA}$ ) и олова  $\text{Sn}^{4+}$  ( $r = 0,69 \text{ \AA}$ ). Увеличение размера катиона В $^{4+}$  ограничивает его смещение внутри октаэдра и, таким образом, приводит к уменьшению  $\Delta z$  и снижению  $T_C$ .

Можно заметить, что  $T_C$  уменьшается быстрее для составов, содержащих олово, хотя размер катионов  $\text{Sn}^{4+}$  несколько меньше, чем у катионов  $\text{Zr}^{4+}$ . Такое явление обусловлено, скорее всего, пространственным (стериическим) эффектом, то есть влиянием пространственного окружения на химическое взаимодействие атомов [10, 11]. Катионы  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Hf}^{4+}$  характеризуются частично заполненной d-орбиталью, и при взаимодействии с ионами кислорода образуется связь  $\pi$ -типа, способствующая октаэдрическому искажению. У катионов  $\text{Sn}^{4+}$  d-орбиталь заполнена полностью, что не приводит к образованию  $\pi$ -связи, и октаэдрическое искажение ослабевает быстрее при увеличении концентрации атомов Sn по сравнению с атомами Zr или Hf.

Уменьшение размера катиона A $^{n+}$ , расположенного вне октаэдра, приводит к уменьшению  $T_C$ , поскольку его окружение остается сферическим и его координационный полиэдр не изменяется. В качестве примера можно привести замену катиона  $\text{Ba}^{2+}$  ( $r = 1,61 \text{ \AA}$ ) на катион  $\text{Sr}^{2+}$  ( $r = 1,44 \text{ \AA}$ ) в  $\text{BaTiO}_3$  [12].

Для  $\text{BaTiO}_3$  характерны три типа связи: связь  $\sigma_{\text{Ti}-\text{O}}$ , возникающая из 2s и 2p $_{\sigma}$  орбиталей кислорода, связи  $\sigma_{\text{Ba}-\text{O}}$  и  $\pi_{\text{Ti}-\text{O}}$ , образующиеся из 2p $_{\pi}$  орбиталей кислорода. При замещении катионов  $\text{Ba}^{2+}$  катионами  $\text{Sr}^{2+}$  связь  $\sigma_{\text{Sr}-\text{O}}$  становится сильнее, поскольку радиус катиона  $\text{Sr}^{2+}$  меньше радиуса катиона  $\text{Ba}^{2+}$ , вследствие чего конкурирующая связь  $\pi_{\text{Ti}-\text{O}}$  ослабевает, что приводит к меньшему искажению ок-

таэдра, снижению отношения постоянных решетки  $c/a$  и, соответственно, уменьшению  $T_C$  [4, 10].

Согласно сказанному выше, при замещении в  $\text{BaTiO}_3$  катиона  $\text{Ba}^{2+}$  катионом кальция  $\text{Ca}^{2+}$ , имеющим меньший ионный радиус  $r = 1,36 \text{ \AA}$  по сравнению с катионом  $\text{Sr}^{2+}$ , следует ожидать более сильную концентрационную зависимость  $T_C$ . Однако, в отличие от случая со стронцием, в твердом растворе  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  при  $x \leq 0,25$  отношение постоянных решетки  $c/a$  практически не изменяется (рисунок 1.6), что свидетельствует о незначительном влиянии этого эффекта на температуру Кюри.

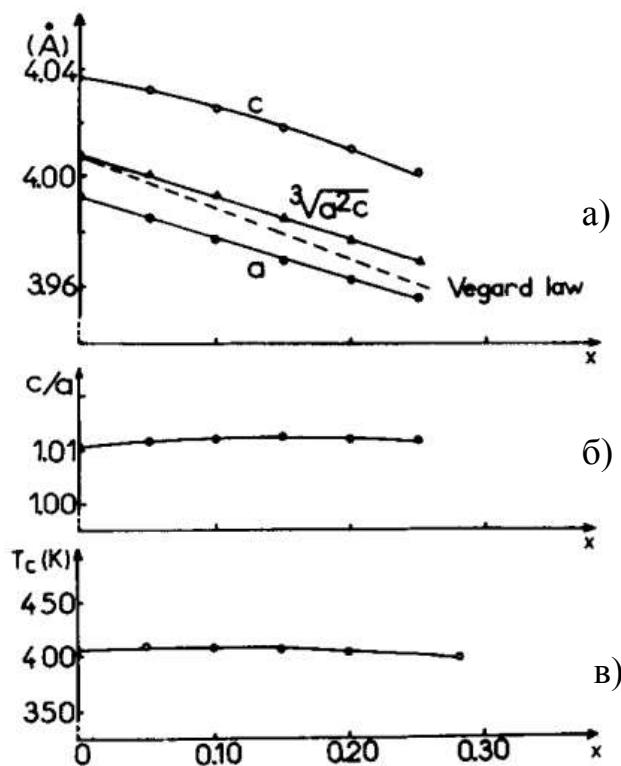


Рисунок 1.6 – Концентрационные зависимости параметров ячейки (а), отношения постоянных решетки  $c/a$  при температуре 300 К (б) и температуры Кюри  $T_C$  (в) для твердого раствора  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  [10]

Слабую зависимость  $T_C$  от  $x$  в твердом растворе  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  можно объяснить следующим образом. Когда катион  $\text{A}^{2+}$  становится слишком маленьким,

структурой перовскита становится менее стабильной, а уменьшение объема элементарной ячейки обычно приводит к изменению положения октаэдров и отли-чию угла Ti–O–Ti от  $180^\circ$ . Однако твердый раствор  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  при  $x \leq 0,25$  все еще сохраняет структуру перовскита [13]. Таким образом, присутствуют два про-тивоположных эффекта, с помощью которых объясняется относительная стабиль-ность  $T_C$  [11]. С одной стороны, увеличивается вклад стерического эффекта, когда уменьшение объема элементарной ячейки приводит к меньшему смещению иона  $\text{Ti}^{4+}$  от центра октаэдра и, следовательно, к уменьшению  $\Delta z$ , что способствует снижению  $T_C$ . С другой стороны, ион  $\text{Ca}^{2+}$  слишком мал, чтобы иметь координа-ционное число, равное 12. Вероятно, ион  $\text{Ca}^{2+}$  имеет восемь ближайших соседей и четыре дальних. Такая модификация предполагает вытеснение иона  $\text{Ca}^{2+}$  из цен-тра кислородного додекаэдра, вследствие чего образуется дипольный момент, по-явление которого должно привести к увеличению спонтанной поляризации  $P_s$  и, соотвественно, температуры Кюри  $T_C$ .

Изовалентное замещение в позиции В ( $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ ) [14–17] исход-ной перовскитной ячейки  $\text{ABO}_3$  приводит к более резкому изменению  $T_C$  по срав-нению с изовалентным замещением в позиции А ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) [12, 18]. Причина та-кого поведения заключается в том, что катионы в позиции В оказывают прямое влияние на  $\Delta z$  и, соответственно, на искажение кислородных октаэдров, тогда как катионы в позиции А влияют только на прочность связи  $\pi_{\text{Ti}-\text{O}}$ , которая характери-зуется меньшим влиянием на октаэдрическое искажение. Неизовалентное заме-щение как в позиции А ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ) [19, 20], так и в позиции В ( $\text{Nb}^{5+}$ ) [21] вызыва-ют быстрое снижение  $T_C$  ( $T_m$ ), что вызвано не только влиянием на величину  $\Delta z$ , но и образованием катионных вакансий [22].

В работе [23] было исследовано влияние среднего размера зерна на диэлек-трическую проницаемость  $\epsilon$  титаната бария. Было обнаружено, что  $\epsilon$  сильно зави-сит от размера зерна в сегнетоэлектрической фазе и практически не изменяется в параэлектрической фазе (рисунок 1.7). Более того, размер зерен по-разному ока-зывает влияние в разных сегнетоэлектрических фазах. В тетрагональной фазе ди-электрическая проницаемость уменьшается с ростом размера зерна. В ромбиче-

ской и ромбоэдрической фазах  $\epsilon$  мелкозернистой керамики не всегда выше, чем у более крупнозернистой, а при размерах зерна  $< 3$  мкм диэлектрическая проницаемость сильно уменьшается при уменьшении температуры.

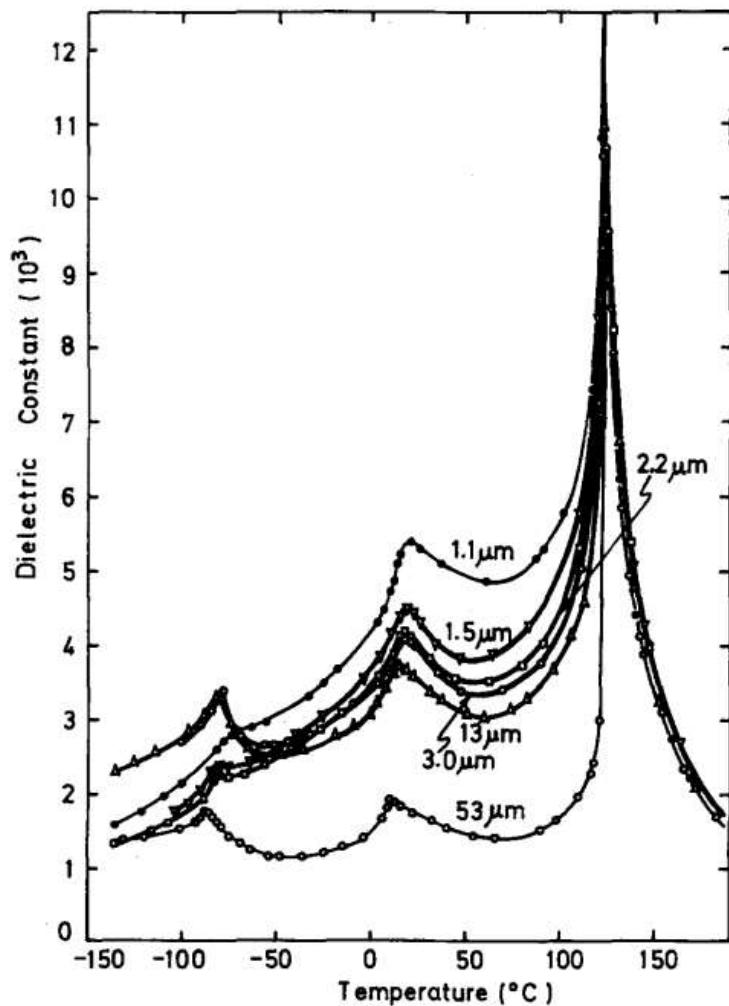


Рисунок 1.7 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости в титанате бария, имеющем разный средний размер зерен [23]

Уменьшение размера зерна от 53 до 1,1 мкм сопровождается размытием максимумов  $\epsilon$ , связанных с тетрагонально-ромбическим и ромбически-ромбоэдрическими фазовыми переходами, и повышением их температуры на  $\approx 10$  °C, в то время как температура Кюри уменьшается на 2 °C [23].

Свойства сегнетоэлектрических материалов изменяются, часто ухудшаются при уменьшении размера зерен ниже  $\approx 10$  мкм [24]. Вероятно, эти изменения обу-

словлены микроструктурными особенностями и наличием различных типов границ раздела, таких как межзеренные границы, доменные стенки, дислокации и другие дефекты, концентрация или объемная доля которых изменяется по мере увеличения среднего размера зерна.

С уменьшением размера зерна наблюдается снижение максимального значения диэлектрической проницаемости [25, 26], поскольку увеличивается доля межзеренных границ, не обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. Кроме того, максимум  $\epsilon$  уширяется, что связано с подавлением скрытой теплоты различных последующих фазовых переходов [6]. Пористость также влияет на диэлектрические свойства титаната бария. Поры в керамическом материале заполнены воздухом, который обладает гораздо более низким значением  $\epsilon$ , поэтому диэлектрическая проницаемость понижается с увеличением пористости [27, 28].

В работе [29] исследовалось влияние диаметра монокристаллических нанопроволок титаната бария на температуру Кюри (рисунок 1.8).

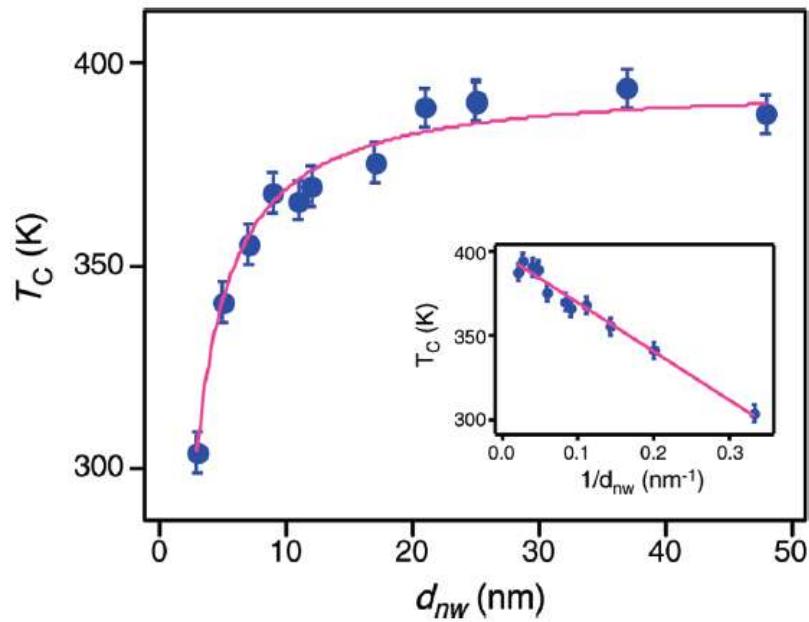


Рисунок 1.8 – Зависимость температуры Кюри  $T_C$  от диаметра нанопроволоки  $d_{nw}$  в титанате бария [29]

Видно, что быстрый спад  $T_C$  в  $\text{BaTiO}_3$  наблюдается при уменьшении диаметра нанопроволок ниже 20 – 30 нм, тогда как для больших размеров  $T_C$  сравнима с объемными значениями. Экстраполяция экспериментальных данных показывает, что нанопроволоки диаметром всего 0,8 нм могут обладать сегнетоэлектрическими свойствами при более низких температурах.

### 1.3 Титанат стронция

Титанат стронция – это квантовый паразелектрик, который в области низких температур обладает высокими значениями диэлектрической проницаемости и не претерпевает сегнетоэлектрический фазовый переход при охлаждении вплоть до 0 К [30]. Предполагается, что отсутствие сегнетоэлектрического упорядочения обусловлено неупорядоченными квантовыми движениями полярных ионов, препятствующими коллективному сегнетоэлектрическому смещению [31].

Паразелектрическое состояние не является устойчивым для виртуального сегнетоэлектрика  $\text{SrTiO}_3$ , и поэтому, в принципе, любое внешнее воздействие может привести к возникновению сегнетоэлектрического состояния. Например, под действием внешнего постоянного электрического поля диэлектрическая проницаемость титаната стронция уменьшается [32], а на зависимости  $\epsilon(T)$  появляется максимум (рисунок 1.9, а).

С ростом напряженности постоянного электрического поля  $E_{\pm}$  температура максимума диэлектрической проницаемости  $T_m$  смещается в сторону более высоких температур по закону  $T_m \sim E_{\pm}^{2/3}$  (рисунок 1.9, б), что характерно для сегнетоэлектриков с фазовым переходом второго рода [30].

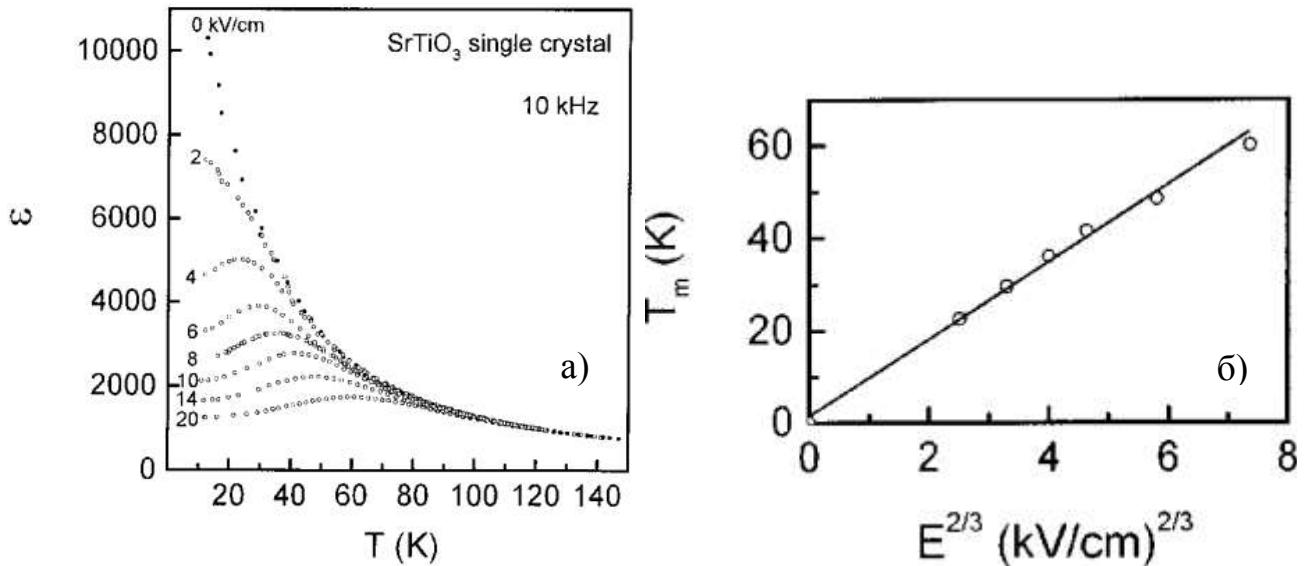


Рисунок 1.9 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости монокристалла титаната стронция, измеренные на частоте 10 кГц при разных напряженностях внешнего постоянного электрического поля  $E_0$  (а) и зависимость  $T_m$  от  $E_0$  (б) [32]

Другим способом, с помощью которого можно перевести титанат стронция в сегнетоэлектрическое состояние, является создание твердых растворов на его основе. Так при добавлении атомов Pb [33], Ba [34] и Ca [35] индуцируется сегнетоэлектрический фазовый переход (рисунок 1.10), причем зависимость температуры фазового перехода  $T_C$  от концентрации замещающей примеси подчиняется типичному для виртуальных сегнетоэлектриков закону [36]

$$T_C = A(x - x_c)^{1/2}. \quad (1.1)$$

где  $A$  – коэффициент,  $x_c$  – критическая концентрация (квантовый предел).

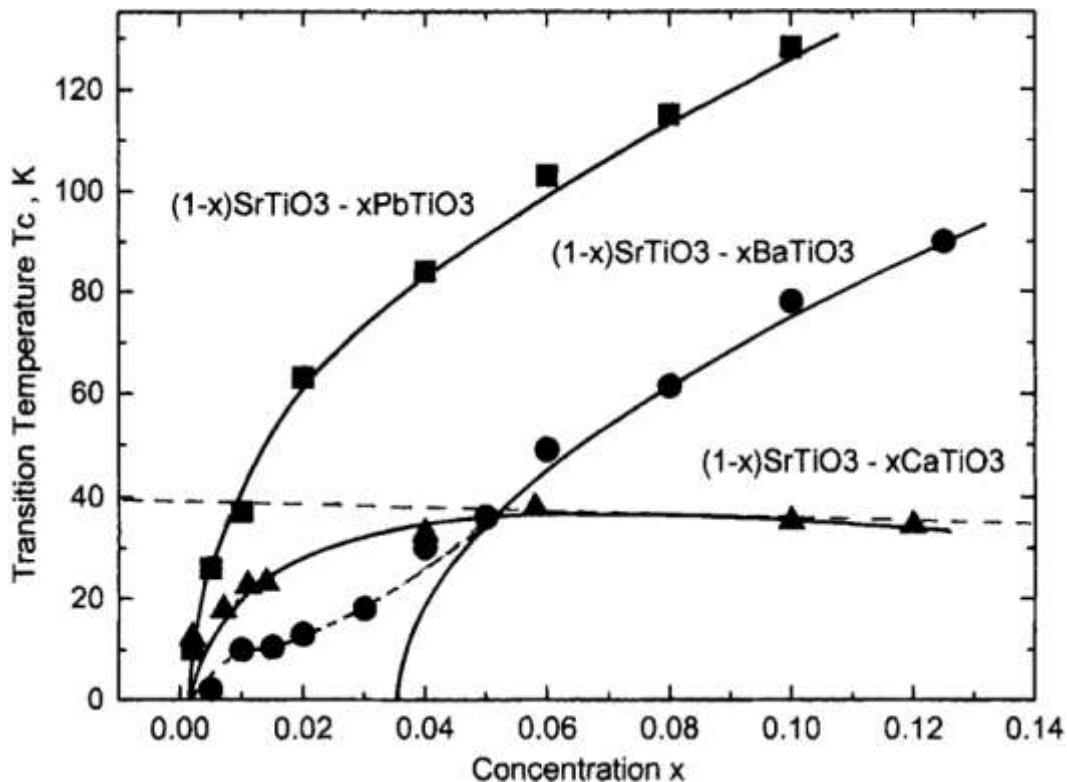


Рисунок 1.10 – Концентрационные зависимости температуры Кюри в твердых растворах  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ ,  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  и  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$  [37]

Оценки дают следующие значения параметров:  $A = 430$  К,  $x_c = 0,0015$  для  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ ,  $A = 300$  К,  $x_c = 0,035$  для  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  и  $A = 290$  К,  $x_c = 0,0018$  для  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  [37].

При охлаждении в титанате стронция при температуре  $\approx 105$  К происходит несобственный сегнетоэластический фазовый переход из кубической фазы  $m3m$  в тетрагональную фазу  $4/mmm$ . При этом на зависимости  $\epsilon(T)$  не наблюдается заметных аномалий, поэтому фазовый переход анализируют с помощью звуковых и оптических методов [38].

На рисунке 1.11 показаны зависимости температуры сегнетоэластического фазового перехода  $T_A$  от концентрации атомов Ba, Pb и Ca. Видно, что в зависимости от замещающего атома температура  $T_A$  в твердых растворах на основе  $\text{SrTiO}_3$  может как увеличиваться, так и уменьшаться.

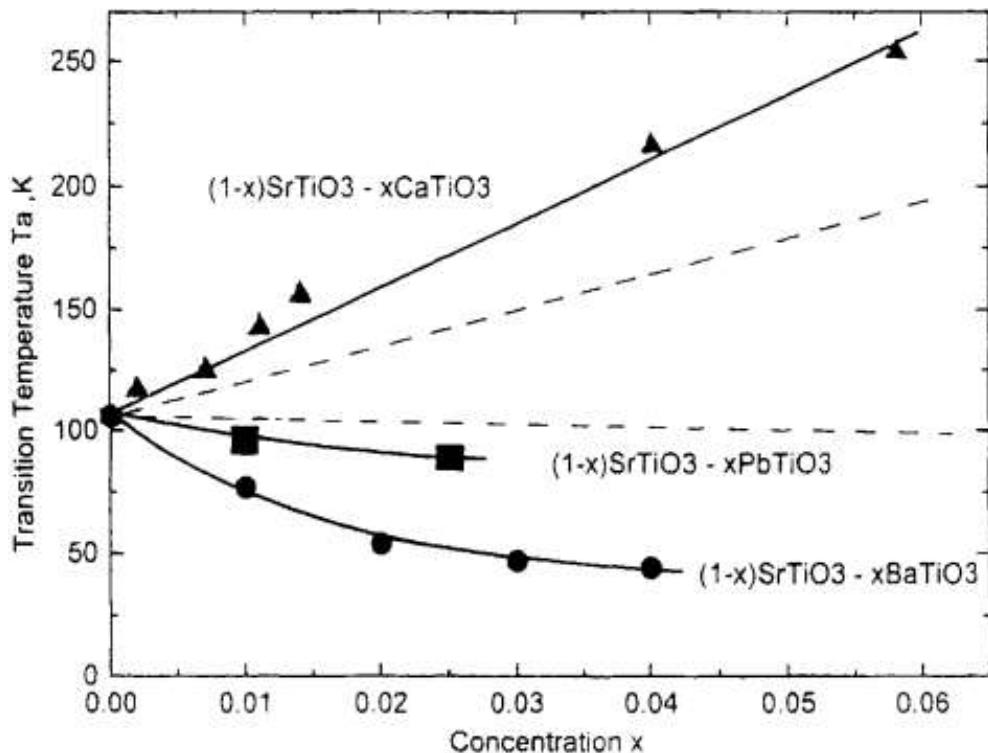


Рисунок 1.11 – Концентрационные зависимости температуры сегнетоэластического фазового перехода в твердых растворах  $Sr_{1-x}Ba_xTiO_3$ ,  $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$  и  $Sr_{1-x}Pb_xTiO_3$  [37]

Кроме того, в твердых растворах  $Sr_{1-x}Ba_xTiO_3$  и  $Sr_{1-x}Pb_xTiO_3$  существует сильное взаимодействие между сегнетоэлектрическим и сегнетоэластическим фазовыми переходами. При малых концентрациях, когда  $T_A > T_C$ , имеют место оба фазовых перехода. Но при  $x \approx 0,04$  температура сегнетоэластического фазового перехода и температура Кюри сходятся в одну точку, в результате чего сегнетоэлектрический фазовый переход подавляет несобственный сегнетоэластический фазовый переход [35].

Неизовалентное замещение в позиции A в твердом растворе  $Sr_{1-1,5x}Bi_xTiO_3$  ( $0 \leq x \leq 0,04$ ) приводит к появлению аномалий на температурных зависимостях действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости [39]. На зависимости  $\epsilon''(T)$  при частоте 100 Гц наблюдаются пики при температуре 18 и 30 К (рисунок 1.12).

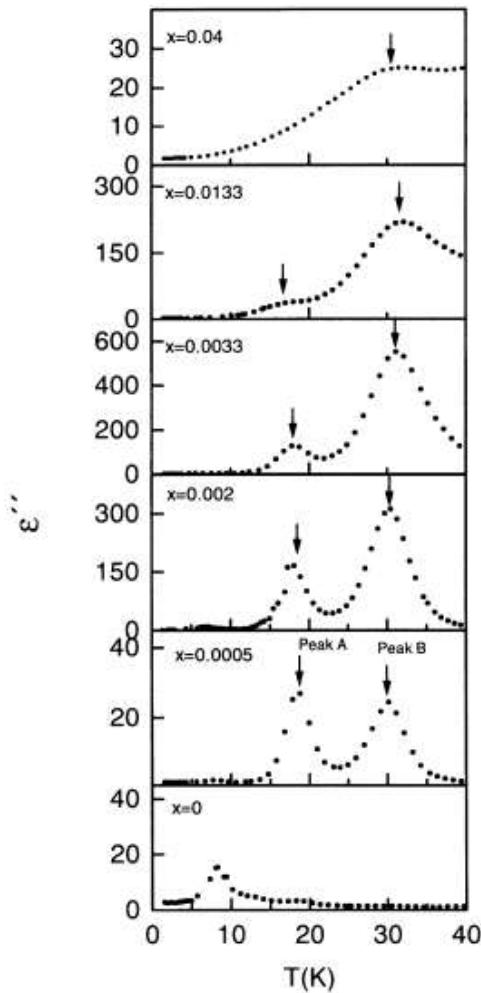


Рисунок 1.12 – Температурные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon''$  в твердом растворе  $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ , измеренные на частоте 100 Гц при разных значениях  $x$  [39]

Следует отметить, что рост концентрации атомов Bi не влияет на температурное положение пиков А и В (рисунок 1.12), а изменяет их величину: пик А подавляется, тогда как пик В проходит через максимум при  $x = 0,0067$ . Увеличение частоты измерительного поля смещает оба пика в сторону более высоких температур, свидетельствуя о наличии релаксационных процессов. Было установлено, что в обоих случаях температурная зависимость времени релаксации подчиняется закону Аррениуса с энергией активации  $E = 0,06$  эВ и предэкспоненциальным множителем  $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-13}$  с для пика А и  $E = 0,034$  эВ и  $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-13}$  с для пика В.

#### 1.4 Титанат бария-стронция

Обсудим более подробно твердый раствор титаната бария-стронция. В работе [40] методом рентгеновской дифракции были проведены исследования кристаллической структуры керамического твердого раствора  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  при  $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 0,9; 0,95$  и  $1$ . Результаты рентгеновских исследований, выполненных при комнатной температуре, показали, что во всем концентрационном интервале отсутствуют посторонние фазы и образуется твердый раствор. При  $x = 0$  и  $0,2$  в твердом растворе  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  реализуется тетрагональная структура, при  $x \geq 0,4$  – кубическая. С увеличением концентрации стронция дифракционные пики смещаются в сторону больших углов, что связано с уменьшением объема элементарной ячейки, причем зависимость постоянной решетки от концентрации Sr является линейной [40]. Уменьшение объема элементарной ячейки обусловлено замещением атомов  $\text{Ba}^{2+}$  с ионным радиусом  $1,61$  Å атомами Sr, имеющими меньшую величину ионного радиуса, равную  $1,44$  Å.

Измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости в твердом растворе  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  показали, что при  $x \leq 0,8$  пик, связанный с тетрагонально-кубическим фазовым переходом, имеет острый вид и его температурное положение не зависит от частоты измерительного поля, а при  $x = 0,9$  и  $0,95$  наблюдается размытие фазового перехода (рисунок 1.13).

При  $x \leq 0,6$  на зависимости  $\epsilon(T)$  наблюдаются три пика, связанные с тремя фазовыми переходами. С ростом  $x$  происходит уменьшение температур кубико-тетрагонального, тетрагонально-ромбического и ромбико-ромбоэдрического фазовых переходов со скоростью  $3,3, 2,3$  и  $1$  К/мол. %, соответственно. При дальнейшем увеличении Sr происходит объединение пиков, и при  $x = 0,8$  можно различить только один максимум диэлектрической проницаемости.

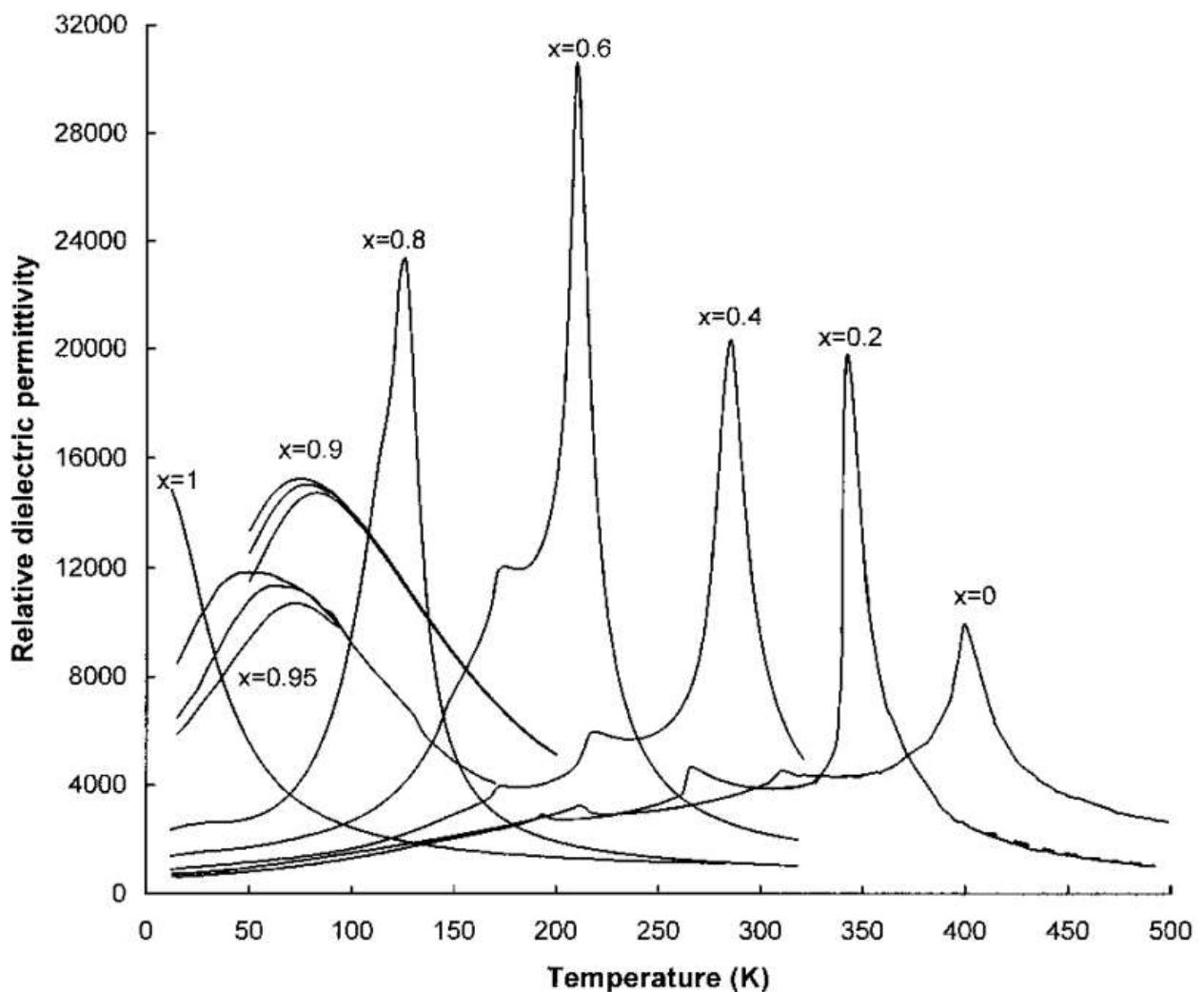


Рисунок 1.13 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрической керамики  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ . Для составов  $x = 0,9$  и  $x = 0,95$  верхние кривые соответствуют частоте 1 кГц, средние – 10 кГц, нижние – 100 кГц.

Для остальных составов частота равна 1 кГц [40]

Используя данные диэлектрических и ультразвуковых исследований, в работе [41] была получена фазовая диаграмма твердого раствора  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  (рисунок 1.14).

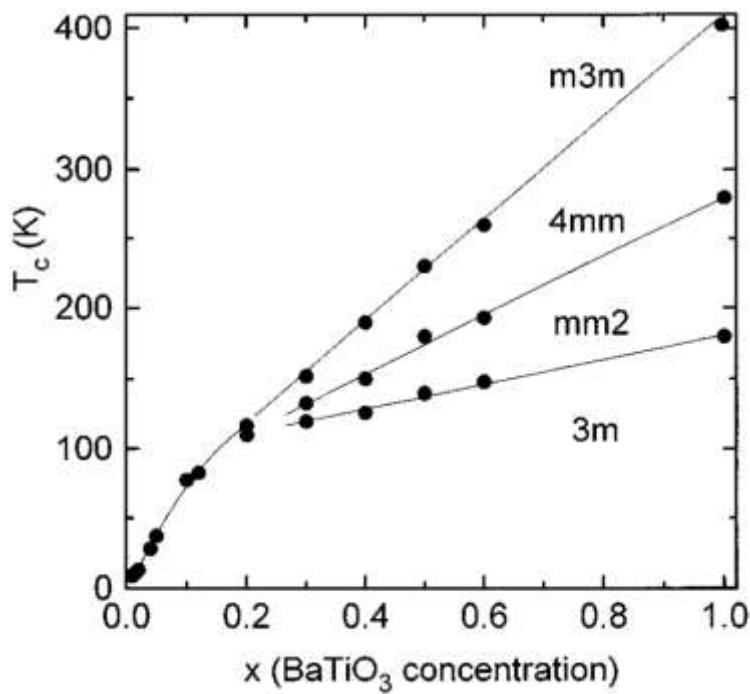


Рисунок 1.14 – Фазовая диаграмма твердого раствора  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  [41]

На концентрационной зависимости  $T_C(x)$  твердого раствора  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  выделяются три участка. В концентрационном интервале  $x = 0,15 \div 1$  температуры всех трех фазовых переходов линейно уменьшаются, в параэлектрической фазе температурная зависимость  $\epsilon(T)$  подчиняется закону Кюри-Вейсса. По мере увеличения концентрации атомов Sr температурный гистерезис  $\Delta T$  монотонно уменьшается (в чистом титанате бария  $\Delta T \approx 10$  °C [42]) и исчезает при  $x = 0,2 \div 0,25$ , т. е. происходит плавный переход от фазового перехода первого рода к фазовому переходу второго рода. В области концентраций  $x = 0,15 \div 0,2$  образуется точка, в которой в равновесии находятся кубическая, тетрагональная, ромбическая и ромбоэдрическая фазы.

При изменении  $x$  от 0,035 до 0,2 температура Кюри  $T_C$  изменяется уже не линейно (рисунок 1.15, сплошная линия), а подчиняется типичному для виртуальных сегнетоэлектриков соотношению  $T_C = A(x - x_c)^{1/2}$  [36], где  $A = 300$  К,  $x_c = 0,035$ . Критический показатель степени  $\gamma$  при  $x = 0,2$  равен 1 и при дальнейшем уменьшении концентрации  $x$  возрастает до 1,5. В интервале концентраций  $0,035 \leq x \leq 1$  при температурах ниже температуры максимума диэлектрической

проницаемости наблюдается сегнетоэлектрическая петля гистерезиса. Вблизи  $x = 0,15$  возникает дисперсия диэлектрической проницаемости, которая усиливается при уменьшении концентрации атомов бария.

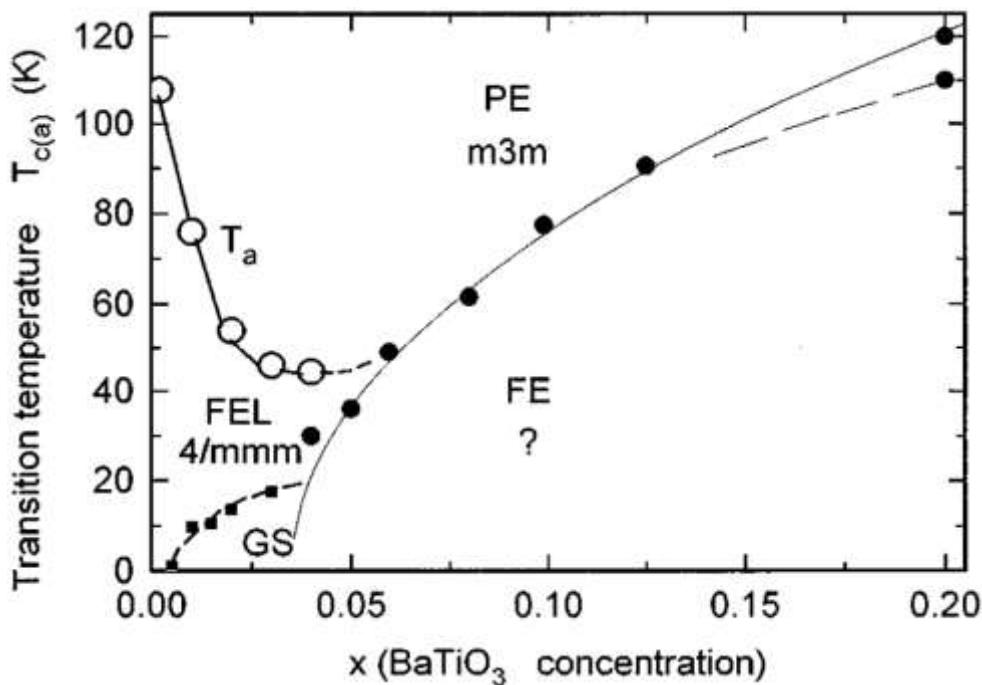


Рисунок 1.15 – Фазовая диаграмма твердого раствора  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  при  $x = 0 \div 0,2$  [41]

В твердом растворе  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  при  $x = 0 \div 0,035$  отсутствуют петли сегнетоэлектрического гистерезиса ниже  $T_m$ , максимумы диэлектрической проницаемости становятся более широкими. В образце с  $x = 0,02$  обнаружены временные зависимости диэлектрической проницаемости, полученные после охлаждения в поле напряженностью 1 кВ/см и его снятия при 10 К. Все это свидетельствует о реализации стеклоподобного состояния в этом интервале концентраций.

## 1.5 Релаксорные сегнетоэлектрики

Обычно размытие сегнетоэлектрического фазового перехода определяют несколько факторов, такие как неоднородность химического состава и дефектов,

неоднородные внутренние и внешние напряжения [43, 44], на наноструктурированные материалы (например, тонкие пленки) большое влияние оказывают размерные эффекты [45]. В случае макроскопически однородных материалов большое влияние на размытие фазового перехода оказывают точечные дефекты. Однако основная причина размытия фазового перехода, не связанная непосредственно с технологией получения материала, состоит в неупорядоченном распределении разных ионов по кристаллографически эквивалентным положениям [46, 47].

Классический релаксорный сегнетоэлектрик магнониобат свинца  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN) имеет широкий максимум диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , температурное положение которого зависит от частоты измерительного поля  $f$ . Первая модель, объясняющая релаксорное поведение в  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ , была предложена Исуповым и Смоленским [47–49]. В этой модели размытие фазового перехода объяснялось химической неоднородностью на микроскопическом уровне вследствие неоднородного распределения ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$  в позиции В исходной перовскитной ячейки  $\text{ABO}_3$ . Разное соотношение ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$  в разных микрообластях приводит к тому, что каждая микрообласть имеет свою температуру Кюри (рисунок 1.16).

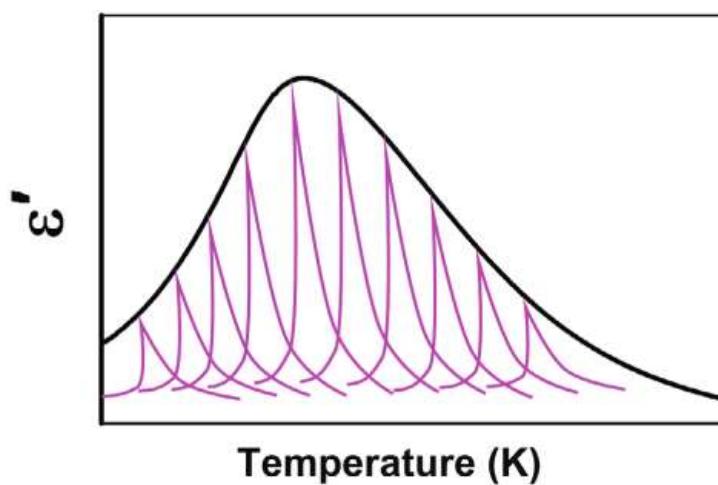


Рисунок 1.16 – Иллюстрация модели флюктуаций состава [50]

Таким образом, температура  $T_m$ , соответствующая максимуму диэлектрической проницаемости  $\epsilon_m$ , является усреднённым по объему значением локальных температур Кюри. В модели предполагается, что при охлаждении еще в паразелектрической фазе образуются полярные области с размерами  $\sim 10$  нм, которые являются зародышами сегнетоэлектрической фазы.

Согласно модели композиционного разупорядочения Бокова [51], флуктуации локальной температуры Кюри, которые приводят к размытию фазового перехода, возникают вследствие различия ионных радиусов исходных и замещающих атомов или появления дефектов (вакансий, междуузельных ионов, дислокаций и других). Неоднородности структуры влияют на искажение кислородных октаэдров, что сопровождается изменением положения сегнетоактивного иона. В этой модели можно рассматривать разные случаи:

1) При увеличении содержания атомов примеси сегнетоактивный ион не изменяется, что характерно для твердых растворов сегнетоэлектрика и несегнетоэлектрика или двух сегнетоэлектриков с одинаковыми сегнетоактивными ионами. В этом случае возможны следующие варианты:

а) монотонное увеличение размытия фазового перехода при увеличении концентрации примеси, замещающей сегнетоактивный катион (как, например, в твердых растворах  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  [14, 52] и  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  [16, 53]);

б) слабое размытие фазового перехода с максимальным значением параметра размытия при  $x \approx 0,5$  при замещении несегнетоактивного катиона, поскольку при этой концентрации искажение кислородных октаэдров будет наибольшим (как, например, в  $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ).

2) При увеличении концентрации атомов примеси происходит смена сегнетоактивного катиона, что возможно в области морфотропной фазовой границы в твердом растворе двух сегнетоэлектриков с разными сегнетоактивными катионами. В результате возможно следующее:

а) при  $x \rightarrow 0$  и  $x \rightarrow 1$  параметр размытия будет достигать минимальных значений, поскольку при малых и больших концентрациях примеси разные катионы будут являться сегнетоактивными, а максимум будет наблюдаться при кон-

центрациях, где происходит смена сегнетоактивного катиона (как, например, в  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ );

б) при некоторой концентрации происходит смена и сегнетоактивного катиона, и сегнетоактивной подрешетки, что может привести к скачку параметра размытия. В качестве примера реализации этого варианта служит твердый раствор  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ . В чистом титанате бария сегнетоактивным является катион  $\text{Ti}$ , а в чистом титанате стронция – катион  $\text{Sr}$ . При  $x < 0,8$  фазовый переход слабо размыт, поскольку замещение происходит в несегнетоактивной подрешетке А. При  $x \geq 0,8$  вместо  $\text{Ti}$ , по-видимому, сегнетоактивным становится катион  $\text{Sr}$ , в результате чего переход сильно размывается. Дальнейший рост концентрации  $\text{Sr}$  сопровождается уменьшением размытия, что связано с увеличением концентрации сегнетоактивного катиона.

Таким образом, согласно модели композиционного разупорядочения, в двойных твердых растворах при одинаковых концентрациях примеси размытие будет больше там, где больше разница ионных радиусов неупорядоченных атомов и/или замещаются сегнетоактивные ионы.

Позже Кросом была предложена суперпараэлектрическая модель [54], основанная на аналогии между полярными областями в релаксорах и спиновыми кластерами в суперпарамагнетиках и предполагающая существование полярных образований разных размеров. В суперпарамагнетиках упорядоченные спиновые кластеры возникают из-за малой величины энергии магнитокристаллической анизотропии, которая необходима для преодоления теплового движения. В релаксорах вследствие теплового возбуждения поляризация колеблется между эквивалентными полярными направлениями, приводя к возникновению релаксации диэлектрической проницаемости. При уменьшении температуры частота колебаний снижается, в результате чего наблюдается частотная зависимость диэлектрической проницаемости. В итоге, при низкой температуре, низких тепловых энергиях и некоторой частоте время релаксации становится слишком малым, чтобы реагировать на приложенное измерительное поле, и поляризация фактически «замораживается» в одном из направлений. Основная идея суперпараэлектрической мо-

дели схематично представлена на рисунке 1.17, где рассматривается перовскит типа  $\text{ABO}_3$  с ромбоэдрической симметрией.

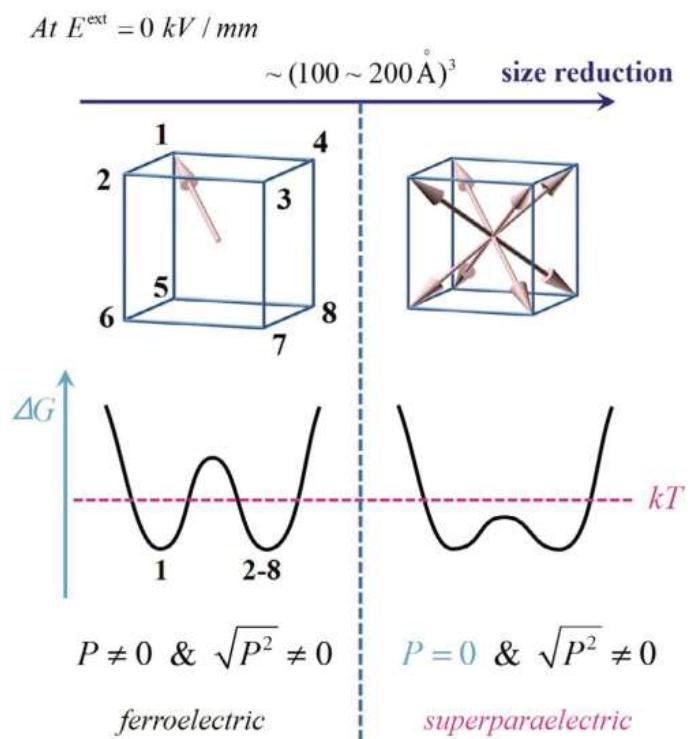


Рисунок 1.17 – Схематическая иллюстрация, изображающая основные идеи, лежащие в основе суперпараэлектрической модели [50]

По сути, суперпараэлектрическая модель является продолжением флюктуационной модели Исупова-Смоленского [47, 48] и дает более полную картину взаимосвязи между релаксорными свойствами и наличием суперпараэлектрических полярных нанообластей.

Применение суперпараэлектрической модели к экспериментальным данным приводит к выводу, что взаимодействия между полярными кластерами имеют решающее значение для объяснения релаксорного поведения и должны быть включены в модель. Позже была предложена модель дипольного стекла [55, 56], рассматривающая взаимодействие между полярными кластерами по аналогии с магнитными спиновыми стеклами и родственными им дипольными стеклами. Предполагается, что отдельные полярные области оказывают влияние друг на друга

посредством дипольных взаимодействий. С уменьшением температуры сила этих взаимодействий возрастает, и при некоторой достаточно низкой температуре  $T_{\text{VF}}$  [57] динамически неупорядоченные полярные области «замерзнут» в метастабильном состоянии и больше не будут изменять свою поляризацию из-за присутствия случайных полей, создаваемых структурным беспорядком. В результате было установлено, что в релаксорах реализуется недебаевская релаксация, подчиняющаяся первоначально выведенному для магнитных спиновых стекол закону Фогеля-Фулчера

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{k(T - T_{\text{VF}})}\right), \quad (1.2)$$

где  $\tau_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $E$  – энергия активации,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T_m$  – температура максимума диэлектрической проницаемости,  $T_{\text{VF}}$  – температура замораживания (температура Фогеля-Фулчера).

Видно, что уравнение Аррениуса является частным случаем выражения (1.2), когда  $T_{\text{VF}} = 0$  К. Отметим, что описание релаксационного процесса аррениусской зависимостью в релаксоре магнониобата свинца PMN дает значение энергии активации  $E \approx 7$  эВ и предэкспоненциального множителя  $\tau_0 \sim 10^{-38}$  с [49], что не имеет физического смысла. Однако простая подстановка  $T_{\text{VF}}$  в уравнение Аррениуса приводит к весьма разумным значениям энергии активации  $E = 0,0786$  эВ и предэкспоненциального множителя  $\tau_0 \sim 10^{-12}$  с [58].

Исследования теплоемкости монокристаллов PMN или PMN-PT показали, что стеклоподобное поведение действительно существует в неэргодической релаксорной фазе, которое можно устранить приложением внешнего электрического поля, что сильно поддерживает модель дипольного стекла [59, 60].

Дальнейшие исследования показали [61], что зародыши полярных областей возникают при температурах, намного превышающих и температуру замораживания  $T_{\text{VF}}$  и температуру максимума диэлектрической проницаемости  $T_m$ . Суще-

ствование полярных нанообластей было подтверждено экспериментальными данными по исследованию оптического показателя преломления [62], нейтронной или рентгеновской дифракции, методом ядерного магнитного резонанса [63]. Методы, основанные на дифракции, позволяют оценить среднее значение корреляционной длины полярных нанообластей. Сравнение полученных значений с данными диэлектрической проницаемости ясно показывает (рисунок 1.18), что диэлектрический отклик релаксорного PMN тесно связан с изменениями корреляционной длины локальных полярных областей.

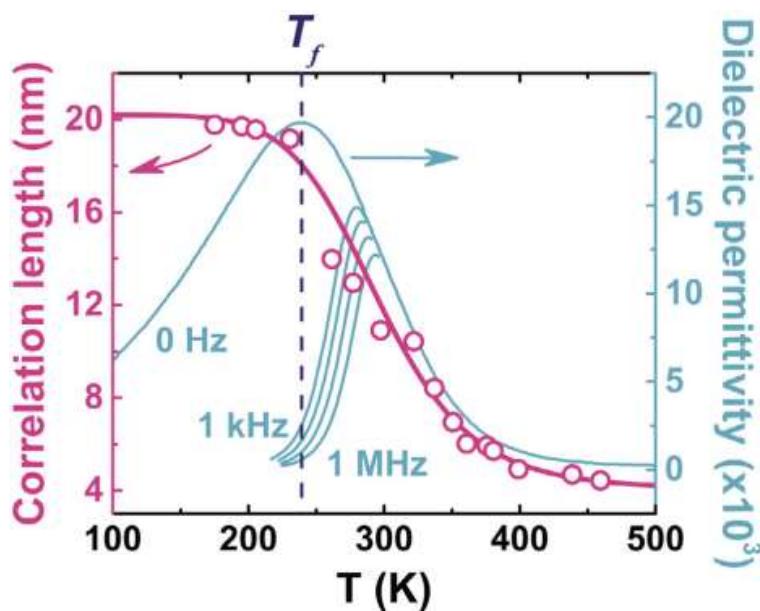


Рисунок 1.18 – Температурные зависимости корреляционной длины полярных нанообластей и диэлектрической проницаемости PMN, измеренной на разных частотах [50]

Диэлектрическая проницаемость растет с увеличением длины корреляции, достигая максимума, когда среднее значение корреляционной длины выходит на насыщение.

В работе [64] М. Д. Глинчук была предложена модель случайных полей, в которой предполагалось, что релаксорные свойства  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  могут быть обусловлены не только стеклоподобностью, но также могут характеризоваться

системой, в которой структурный фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние подавляется локальными случайными полями. Флуктуации ионов  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в позиции В являются источниками случайных электрических полей, что приводит к замораживанию сегнетоэлектрических доменов нанометрового масштаба. Согласно этой модели, полярные нанодомены имеют определенную поляризацию, в отличие от модели дипольного стекла. Считается, что эти случайные поля и случайные взаимодействия между дефектами и полярными нанодоменами приводят к замерзанию перехода в стеклообразное состояние, приводя к появлению частотной зависимости диэлектрической проницаемости. В доказательство модели случайных полей можно привести наблюдение скачков Баркгаузена полярных нанодоменов при исследовании оптического двойного лучепреломления в кристаллах  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  под действием приложенного электрического поля. Температурная зависимость двойного лучепреломления имеет разный вид при охлаждении в приложенном электрическом поле  $E_{\perp} = 3,3$  кВ/см (FC) и при охлаждении без поля (ZFC) (рисунок 1.19).

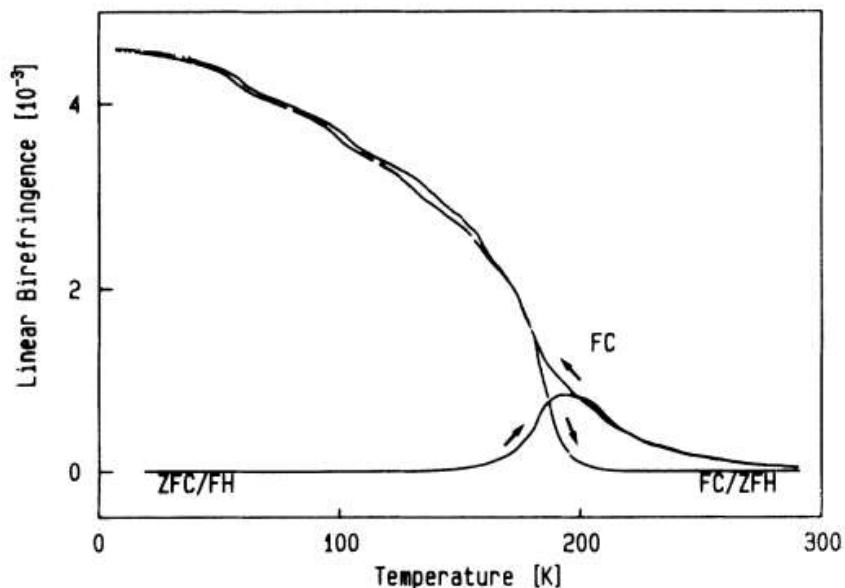


Рисунок 1.19 – Температурная зависимость двойного лучепреломления в кристалле  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  [64]

Похожее расщепление обычно происходит в стеклоподобных системах, таких как спиновые или дипольные стекла. Разный ход температурной зависимости двойного лучепреломления в режимах FC и ZFC указывает на то, что индуцированная электрическим полем полярная фаза может быть стабильна после снятия поля  $E_{\perp}$ . Таким образом, дипольное стекло можно перевести в сегнетоэлектрическое состояние приложением электрического поля выше некоторого критического значения  $E_C$ .

Модель случайных полей позволяет объяснить появление кроссовера перехода из сегнетоэлектрического в релаксорное состояние при изовалентном замещении атомов, например, в  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  [65] и  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  [66, 67]. С ростом концентрации ионов  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$  увеличивается доля несегнетоэлектрического окружения, которое препятствует коллективному выравниванию отдельных диполей, ответственных за сегнетоэлектрическое упорядочение. Степень искажения кислородных октаэдров зависит от концентрации ионов  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$ , замещающих ионы  $\text{Ti}^{4+}$ , поэтому механизм, ответственный за возникновение релаксорного состояния, может быть связан с ростом случайных локальных полей деформации, которые обусловлены сегнетоэластическим доменным состоянием.

Кроссовер перехода из сегнетоэлектрического в релаксорное состояние также объясняется в рамках сферической модели случайных полей-случайных связей [68], ставшей развитием модели случайных полей.

## 1.6 Релаксорные сегнетоэлектрики на основе титаната бария

Измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости в твердом растворе  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  показали [69], что при увеличении содержания  $\text{BaTiO}_3$  температура максимума диэлектрической проницаемости  $T_m$  постепенно уменьшается, а сам максимум  $\epsilon_m$  становится ниже. Температура максимума диэлектрической проницаемости  $T_m$  достигает своего минимального значения – 140 °С при  $x = 0,5$ , при дальнейшем увеличении содержания  $\text{BaTiO}_3$  температура  $T_m$  начинает расти. Таким образом, в твердом растворе

$(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$  наблюдается U-образная концентрационная зависимость  $T_m(x)$  (рисунок 1.20).

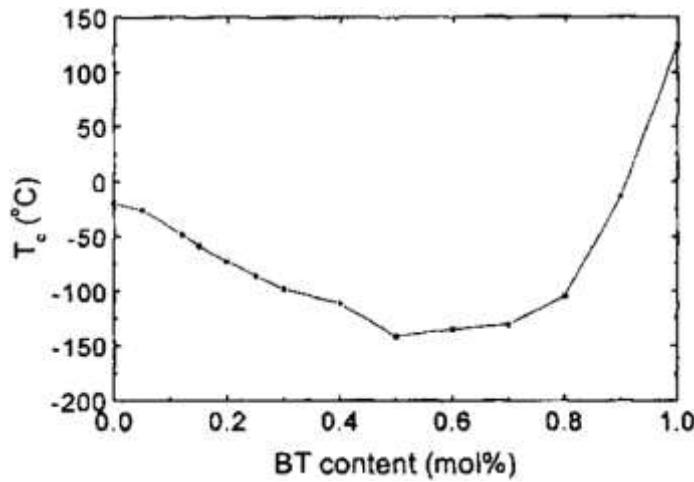


Рисунок 1.20 – Концентрационная зависимость температуры максимума диэлектрической проницаемости  $T_m$  в твердом растворе  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$  [69]

В работе [70] проведены исследования диэлектрических свойств в твердом растворе  $\text{BiFeO}_3 - \text{BaTiO}_3$ . Было обнаружено, что с ростом концентрации  $\text{BaTiO}_3$  усиливается размытие фазового перехода, а при содержании  $\text{BaTiO}_3$  более 30 мол. % наблюдается дисперсия диэлектрической проницаемости, свидетельствующая о наличии релаксорных свойств. В твердом растворе  $0,6\text{BiFeO}_3 - 0,4\text{BaTiO}_3$  максимальное значение диэлектрической проницаемости  $\epsilon_m$  практически не изменяется в области температур от 180 °C до 380 °C. Такой вид зависимости  $\epsilon_m(T)$  обычно связывают с существованием флюктуаций состава или случайных локальных электрических полей и индуцированных напряжением фазовых переходов, возникающих вследствие случайно распределенных катионов.

Сегнетоэлектрические свойства твердого раствора  $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{BaTiO}_3$  изучались с помощью петель гистерезиса  $P(E)$ , полученных при комнатной температуре на частоте 10 Гц (рисунок 1.21).

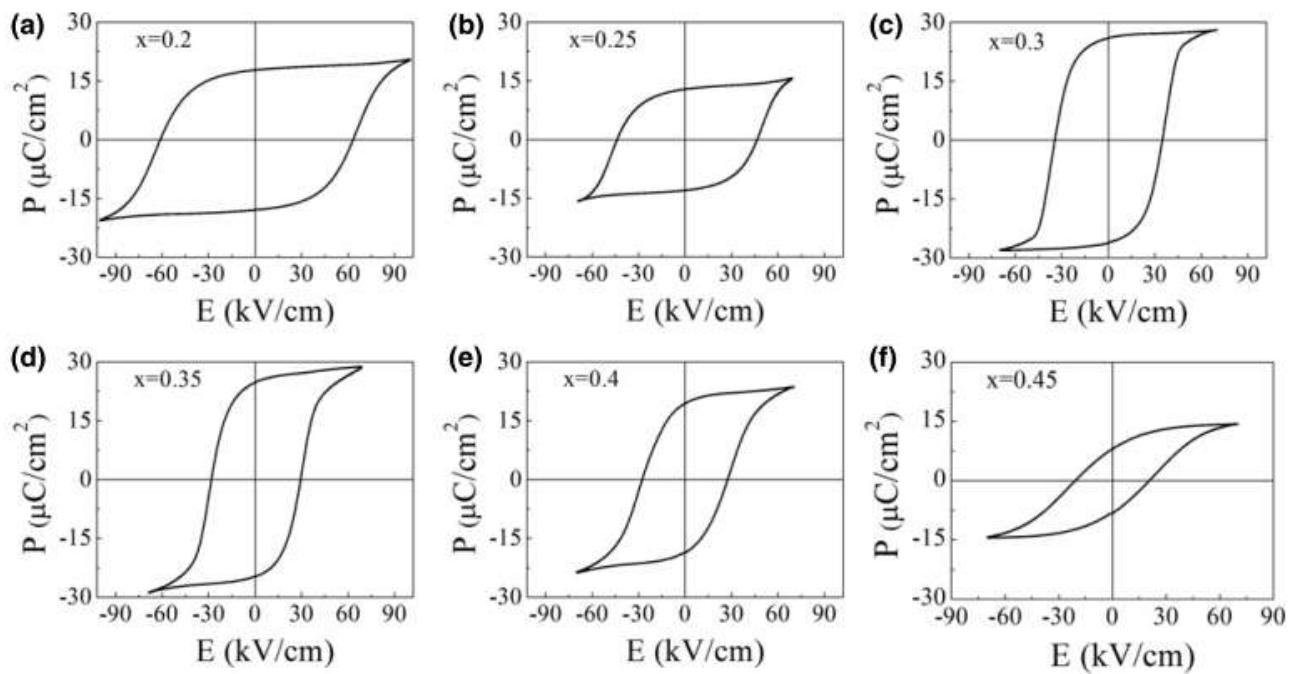


Рисунок 1.21 – Сегнетоэлектрические петли гистерезиса твердого раствора  $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ , полученные при разном значении  $x$ :

a) 0,2; b) 0,25; c) 0,3; d) 0,35; e) 0,4; f) 0,45 [70]

Все составы обладают сегнетоэлектрической петлей гистерезиса. С ростом концентрации титаната бария зависимость  $P(E)$  становится узкой, что характерно для релаксорных сегнетоэлектриков. Наибольшей величиной остаточной поляризации  $P_r = 26 \text{ мКл/см}^2$  обладает состав  $0,7\text{BiFeO}_3 - 0,3\text{BaTiO}_3$ , а наименьшей – состав  $0,55\text{BiFeO}_3 - 0,45\text{BaTiO}_3$  с  $P_r = 8,2 \text{ мКл/см}^2$ .

В твердом растворе  $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BiScO}_3$  уже при  $x = 0,005$  пики на зависимости  $\epsilon(T)$ , связанные с тетрагонально-ромбическим и ромбически-ромбоэдрическим фазовыми переходами, трудно различимы [72]. При  $x = 0,02$  начинает проявляться частотная зависимость диэлектрической проницаемости. Согласно рентгеноструктурным исследованиям переход из тетрагональной в псевдокубическую фазу происходит в интервале  $0,05 < x < 0,075$ .

Дефекты, в частности вакансии, вносят катионный беспорядок в решетку перовскита и фактически являются одной из основных движущих сил релаксорного поведения в сегнетоэлектриках на основе титаната бария. В работе [73] ис-

следовались моды комбинационного рассеяния, которые связаны с дефектами в позиции В. Были выбраны титанат бария (рисунок 1.22, а) и три твердых раствора:  $\text{BaTi}_{1-5x/4}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ , в которых предполагалось, что замещение будет приводить к вакансиям в позиции В, и  $\text{BaGa}_x\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_3$ , где за счет само-компенсации ожидалось резкое снижение концентрации вакансий (рисунок 1.22, б).

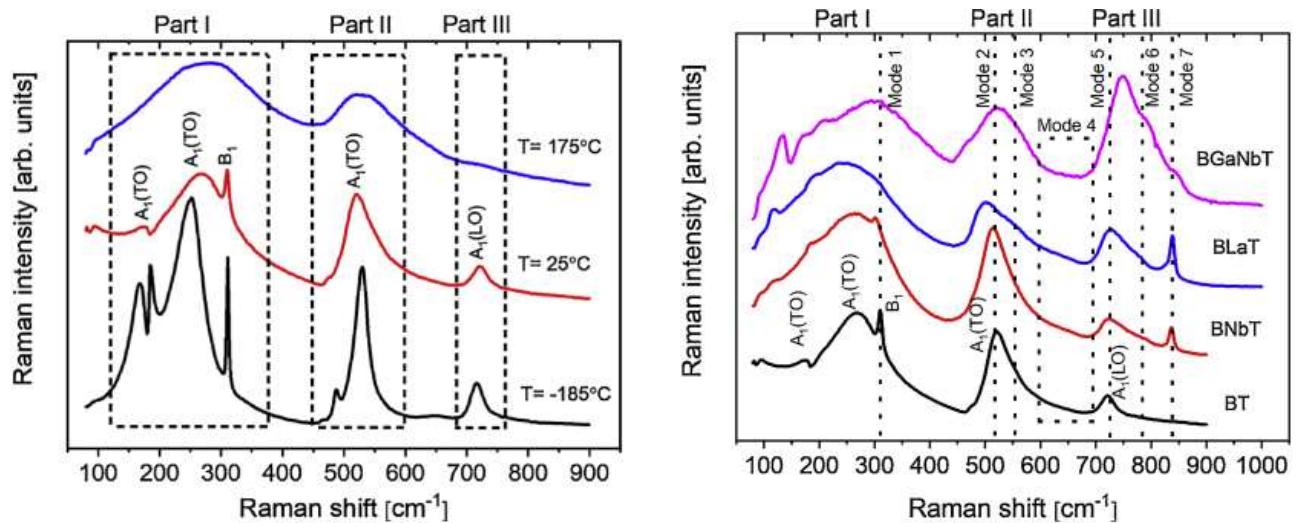


Рисунок 1.22 – Спектры комбинационного рассеяния в титанате бария при разных температурах (а) и в твердых растворах  $\text{BaTi}_{1-5x/4}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$  и  $\text{BaGa}_x\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_3$  при комнатной температуре (б) [73]

Видны некоторые изменения в спектрах комбинационного рассеяния по сравнению с чистым BaTiO<sub>3</sub> (рисунок 1.22, б). Все три группы мод, обнаруженных в чистом BaTiO<sub>3</sub>, присутствуют и в других составах. Важно отметить, что моды 1, 2 и 5, присутствующие во всех полярных материалах, являются индикаторами смещения ионов Ti<sup>4+</sup> в цепочках Ti–O, т.е. свидетельствуют о наличии сегнетоэлектрического упорядочения. При комнатной температуре BaTiO<sub>3</sub> и BaTi<sub>1-5x/4</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> являются сегнетоэлектриками, а Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>1-x/4</sub>O<sub>3</sub> слабо проявляет сегнетоэлектрические свойства, так как температура Кюри близка к комнатной температуре [74], а BaGa<sub>x</sub>Nb<sub>x</sub>Ti<sub>1-2x</sub>O<sub>3</sub> является сильно неупорядоченным диэлек-

трическим материалом [75]. Все исследуемые здесь твердые растворы на основе  $\text{BaTiO}_3$  разупорядочены, о чем свидетельствует значительное уширение пиков (как симметричное, так и асимметричное). Мода 3, появляющаяся как в  $\text{BaTiO}_3$ , так и в твердых растворах на его основе, вызвана беспорядком. Предполагается, что беспорядок возникает из-за дефектов решетки (например, кислородных вакансий) и присутствует также в чистом  $\text{BaTiO}_3$ , как видно из асимметричной формы спектральной линии при  $550\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ . Моды, обусловленные беспорядком, лучше заметны вблизи мод, связанных с более легкими ионами (кислород в случае  $\text{BaTiO}_3$ ). Интересно, что эта мода также присутствует в высокочистом монокристалле  $\text{BaTiO}_3$  [76]. Следовательно, можно предположить, что даже чистый  $\text{BaTiO}_3$  обладает этим типом беспорядка в своей кубической фазе, что согласуется с моделью порядок-беспорядок [42].

Мода 6 (рисунок 1.22) наблюдается во всех твердых растворах, что позволяет предположить, что она связана с замещением атомов, а не наличием вакансий. Считалось, что эта мода определяется исключительно несоответствием ионных радиусов  $\text{Ti}$  и гостевого атома, находящихся в позиции В [77, 78]. Позже было установлено, что эта мода проявляется и при замещении атомов в позиции А [79] и зависит от концентрации замещающих атомов [79, 80]. Таким образом, возникновение моды 6 может быть вызвано как присутствием постороннего атома, так и вакансией  $\text{Ti}$  в позиции В и связано, по существу, с колебаниями атомов кислорода в возмущенных октаэдрах (т. е. химическим давлением вокруг В-позиции). Мода 6 в  $\text{BaGa}_x\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_3$  связана с отсутствием моды 1, что указывает на то, что материал сильно разупорядочен и уже не является сегнетоэлектриком.

В твердых растворах  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$  и  $\text{BaTi}_{1-5x/4}\text{Nb}_x\text{O}_3$  реализуется один и тот же механизм компенсации заряда, несмотря на то, что замещение атомов происходит в позициях А и В, соответственно.  $\text{BaGa}_x\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_3$  является контрольным материалом, в котором отсутствуют вакансию титана за счет введения равного количества ионов Ga и Nb. Видно (рисунок 1.22, б), что мода 4 и мода 7 наблюдаются только в образцах, имеющих значительные вакансию в системе, и

полностью отсутствуют при всех температурах в  $\text{BaGa}_x\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_3$  и в чистом  $\text{BaTiO}_3$  [73].

### 1.7 Применение материалов на основе титаната бария

Титанат бария интересен не только с фундаментальной точки зрения, но и находит широкое применение во многих прикладных областях.

Высокие значения диэлектрической проницаемости титаната бария позволяют использовать керамику на ее основе в многослойных конденсаторах, которые начали изготавливать еще в 1950-х годах. В последние годы были созданы многослойные конденсаторы с никелевыми электродами, состоящие из более чем 500 тонких диэлектрических слоев титаната бария толщиной  $\sim 1$  мкм и обладающие высокой емкостью  $1 \div 100$  мкФ [83].

Титанат бария является диэлектрическим материалом, однако при легировании в небольшом количестве трехвалентными ионами в позиции A становится полупроводником с положительным температурным коэффициентом сопротивления [81, 82] и может использоваться в качестве нагревателей, поддерживающих постоянную температуру [84].

Титанат бария-стронция привлекателен для применения в СВЧ-устройствах из-за больших значений диэлектрической проницаемости (несколько сотен для тонких пленок), изменяющейся под действием электрического поля, и относительно низких диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta < 0,01$ ) [85]. Тонкие пленки титаната бария-стронция используются в микроволновых фазовращателях и линиях задержки, перестраиваемых переключателях, фильтрах и резонаторах [86].

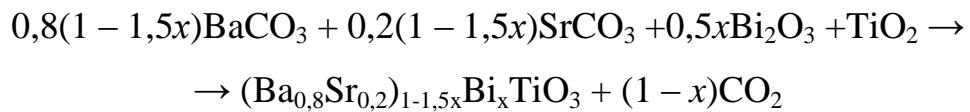
## ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

### 2.1 Получение образцов твердых растворов на основе титаната бария

Образцы  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  и  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3 + 0,2$  масс. % La были приготовлены по традиционной керамической технологии [87, 88]. Порошки  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$  были взяты в заданном стехиометрическом соотношении и затем тщательно перемешаны. Помол осуществлялся в планетарной мельнице в среде ацетона. Синтез проводился в атмосфере воздуха при температуре 1300 °C в течение 2 ч, спекание – при температуре 1360 °C в течение 4 ч.

Образцы твердого раствора  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ , где  $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,6$  и  $0,7$  изготовлены по традиционной керамической технологии. Порошки  $\text{BaCO}_3$  (99,5 %),  $\text{SrCO}_3$  (98 %) и  $\text{TiO}_2$  (99,5 %) брали в заданном стехиометрическом соотношении и тщательно перемешивали. Помол осуществляли в планетарной мельнице в среде ацетона. Синтез проводили в две стадии: при 1130 °C в течение 4 ч и при 1150 °C в течение 4 ч в атмосфере воздуха, спекание проводили при 1300 °C в течение 4 ч.

При получении образцов твердого раствора  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  с добавкой 2, 4, 6, 8, 10 и 12 ат. % Bi в качестве исходных компонентов для составления шихты использовали предварительно выдержаные в сушильном шкафу для удаления влаги при температуре ~ 90 °C в течение 10 ч порошки  $\text{BaCO}_3$  (99,5 %),  $\text{SrCO}_3$  (98 %)  $\text{TiO}_2$  (99,5 %) и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99,5 %), взятые в стехиометрическом соотношении в соответствии со следующей реакцией



для соблюдения принципа электронейтральности образцов при замещении двухвалентных ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ .

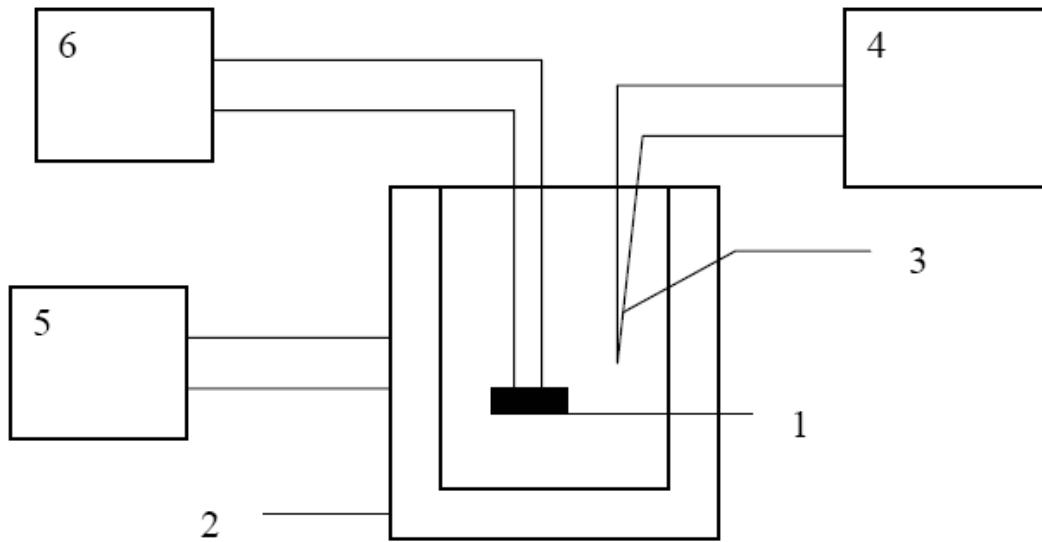
Порошки перемалывали с одновременным перемешиванием в шаровой мельнице с агатовыми мелющими шарами в среде ацетона в течение 2 ч, после чего полученную шихту высушивали в сушильном шкафу с целью удаления ацетона при температуре  $\sim 80$  °С в течение 3 ч. Далее высушеннную смесь в виде брикетов на первом этапе термической обработки подвергали обжигу в электрической печи при температурах от 840 °С до 1050 °С (чем больше содержание висмута, тем ниже температура синтеза) в течение 12 ч в атмосфере воздуха. После помола порошок прессовали и спекали при температурах от 1090 °С до 1300 °С в атмосфере воздуха в течение 2 ч.

При измерении внутреннего трения использовались образцы в форме прямоугольных пластин с геометрическими размерами  $17,2 \times 2,5 \times 0,5$  мм<sup>3</sup>. Для измерения диэлектрических параметров использовались образцы в форме диска толщиной 2 мм и диаметром 10 мм. Электроды получали путём вжигания серебряной пасты при температуре  $\sim 630$  °С в течение 30 минут.

Рентгеноструктурные исследования были выполнены с помощью двухосевого дифрактометра Bruker D2 Phaser с монохроматическим излучением CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418$  Å) и никелевым фильтром. Морфология поверхности образцов исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Mira 3.

## 2.2 Установка для исследования диэлектрических параметров

Для измерения температурных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^* = \epsilon' + j\epsilon''$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $tg\delta$  на различных частотах использовалась установка, схематическое изображение которой показано на рисунке 2.1. Исследуемые образцы помещали в измерительную ячейку и производили измерения емкости  $C_{изм}$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $tg\delta$  с использованием измерителя имmittанса E7-20 в диапазоне частот от 25 Гц до 1 МГц.



1 – исследуемый образец; 2 – электрическая печь; 3 – дифференциальная хромель-алюминелевая термопара; 4 – мультиметр универсальный APPA-109N; 5 – регулятор температуры «термодат16Е3»; 6 – измеритель иммитанса Е7-20

Рисунок 2.1 – Структурная схема установки для измерения температурных зависимостей диэлектрических параметров на переменном токе

По следующим формулам рассчитывались такие параметры, как действительная  $\epsilon'$  и мнимая  $\epsilon''$  компоненты комплексной диэлектрической проницаемости, а также тангенс угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg}\delta$ :

$$\epsilon' = \frac{(C_{u3m} - C_{och})d}{\epsilon_0 S}, \quad (2.1)$$

$$\operatorname{tg}\delta = (\operatorname{tg}\delta_{u3m} - \operatorname{tg}\delta_{och}) \frac{C_{u3m}}{C_{u3m} - C_{och}}, \quad (2.2)$$

$$\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg}\delta, \quad (2.3)$$

где  $C_{\text{осн}}$  и  $tg\delta_{\text{осн}}$  – емкость и проводимость оснастки измерительного оборудования, соответственно;  $S$  – площадь наибольшей поверхности образца;  $d$  – толщина образца;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная.

### 2.3 Установка для исследования внутреннего трения

Конструкция установки для измерения внутреннего трения при изгибных колебаниях образца представлена на рисунке 2.2.

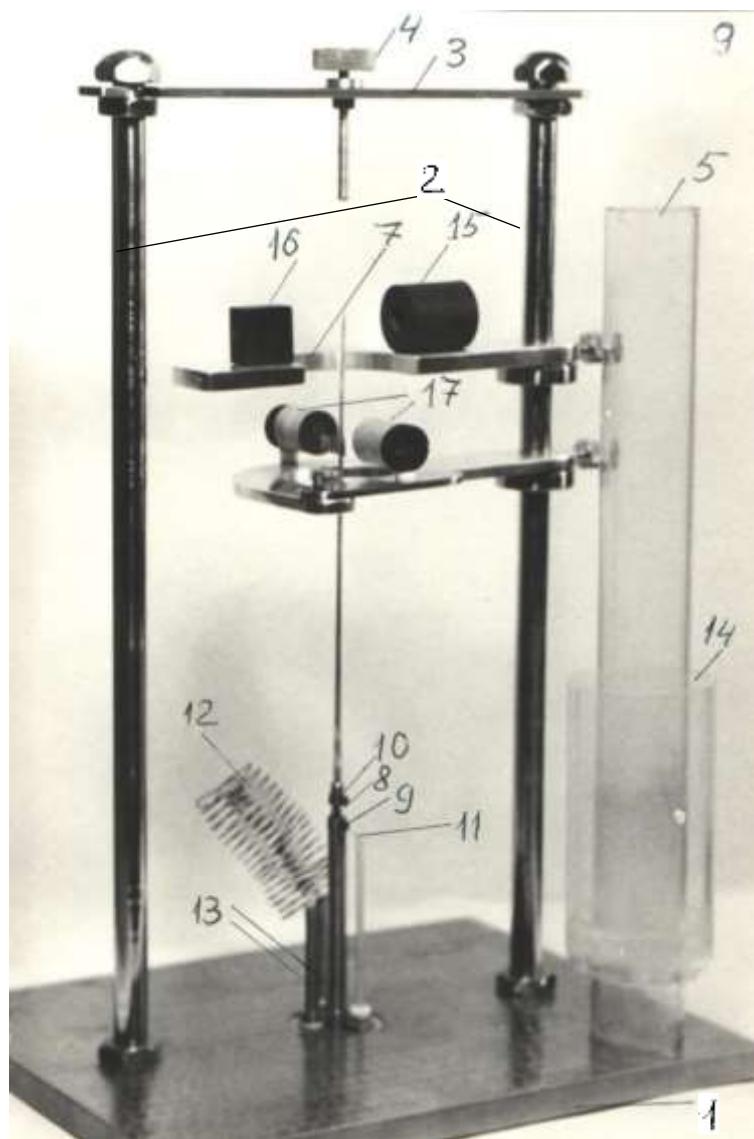


Рисунок 2.2 – Установка для измерения внутреннего трения

На основании 1 закреплены стойки 2, которые соединены между собой за-жимной планкой 3 с винтовым зажимом 4. Измеряемый образец 8 фиксируется с одной стороны в неподвижной цанге 9, а с другой стороны – в цанге, соединенной с подвижным маятником 10. Для возбуждения колебаний маятника с образцом к верхней части маятника прикреплена ферромагнитная пластина, которая взаимодействует с электромагнитами 17, расположенными симметрично относительно ферромагнитной пластины. Чтобы преобразовать колебания маятника в электрическое напряжение, используется источник света 16 (лампа, питаемая от блока стабилизированного напряжения) и фоторезистор 15. Верхняя часть маятника расположена между лампой и фоторезистором, за счет чего часть секторов фоторезистора находится в тени, а другая часть освещается лампой, поэтому ток через фоторезистор пропорционален колебаниям маятника.

Для уменьшения влияния атмосферного воздуха на затухание колебаний маятника с образцом, устранения конденсации влаги, образец 8 вместе с маятником 10, нагревателем 12 и термопарой 11 помещается в кварцевый цилиндр 5, в котором создается вакуум до 10 Па. Охлаждение происходит за счет поглощения теплового излучения образца жидким азотом, заливаемым в специальный резервуар 14. Нагреватель изготовлен из никромовой проволоки и закреплен на изолированных токовводах 13. Нагрев образца с заданной скоростью поддерживается регулятором температуры Термодат-14Е5. Температура образца контролируется с помощью дифференциальной термопары хромель-алюмель 11 с погрешностью менее  $\pm 0,5$  °C.

Установка работает следующим образом. На электромагниты подается переменное напряжение с частотой, близкой к резонансной частоте колебательной системы, состоящей из образца, зажима, маятника и ферромагнитной пластины. Механические колебания маятника и, как следствие, изгибные колебания в образце возбуждаются в результате взаимодействия магнитного поля электромагнитов с ферромагнитной пластиной. Переменное освещение фоторезистора приводит к возникновению напряжения, пропорционального амплитуде деформации. Это напряжение подается на амплитудный дискриминатор, к которому подключен

электронный счетчик. При достижении верхнего порога амплитудного дискриминатора электромагниты выключаются, в результате чего устанавливается режим свободно затухающих колебаний. Электронный счетчик включается и считает количество колебаний между верхним и нижним порогами амплитудного дискриминатора.

Величина внутреннего трения определяется по формуле

$$Q^{-1} = \frac{1}{\pi N} \ln \frac{A_1}{A_N}, \quad (2.4)$$

где  $N$  – число колебаний образца при изменении амплитуды от  $A_1$  до  $A_N$ .

Если отношение амплитуд верхнего и нижнего порогов дискриминатора  $A_1/A_N = 5$ , то формула (2.4) приобретает вид

$$Q^{-1} = \frac{0,51}{N}. \quad (2.5)$$

Относительная погрешность измерения определяется следующим выражением [89]

$$\frac{\Delta Q^{-1}}{Q^{-1}} = \frac{2\Delta A}{A \ln \frac{A_1}{A_2}} + \frac{\Delta N}{N}. \quad (2.6)$$

Как видно из формулы (2.6), погрешность  $\Delta Q^{-1}/Q^{-1}$  зависит от числа колебаний между фиксированными амплитудами и возрастает с увеличением  $Q^{-1}$  (с уменьшением  $N$ ) (рисунок 2.3). Зависимость  $\Delta Q^{-1}/Q^{-1}$  от величины  $Q^{-1}$  показана на рис. 2.6.

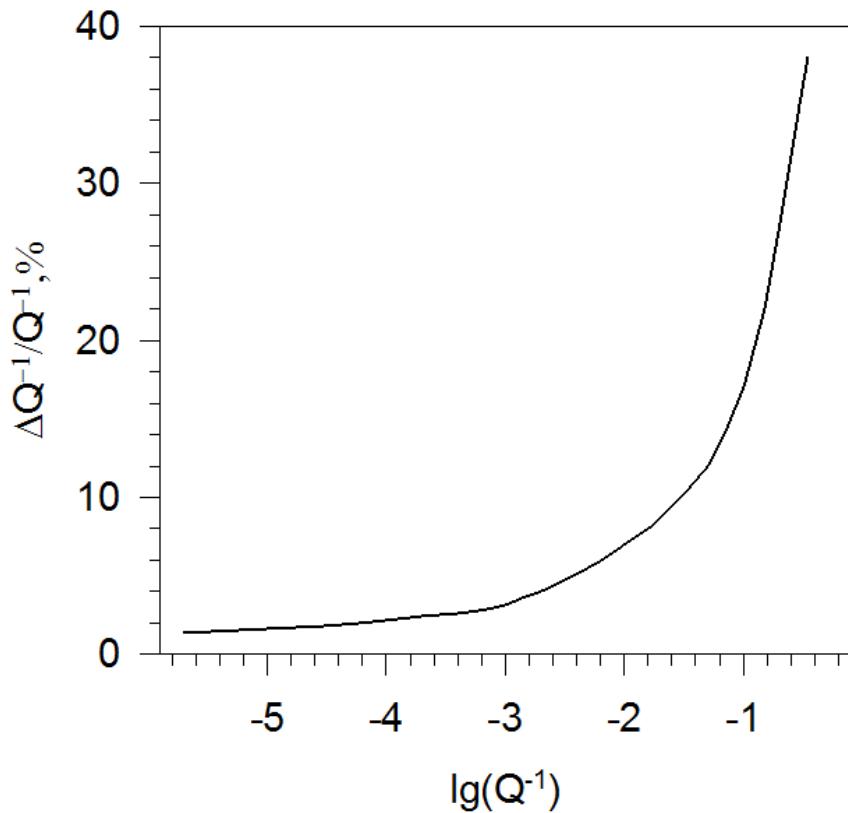


Рисунок 2.3 – Зависимость относительной погрешности измерений  $\Delta Q^{-1}/Q^{-1}$  от величины внутреннего трения в режиме свободно затухающих колебаний

Быстрый рост погрешности при увеличении  $Q^{-1}$  связан с дискретностью подсчета числа колебаний.

Установка для измерения внутреннего трения позволяет также определять частоту резонансных изгибных колебаний маятниковой системы, состоящей из образца и ферромагнитной пластины, которая использовалась для определения модуля упругости в соответствии с выражением

$$E = K l^2 f_r^2 \rho (1 - \sigma^2), \text{ т.е. } E \sim f^2. \quad (2.7)$$

где  $l$  – длина образца,  $f_r$  – резонансная частота изгибных колебаний,  $\rho$  – объемная плотность материала,  $\sigma$  – коэффициент Пуассона,  $K$  – коэффициент, определяемый отношением частоты первого обертона к резонансной частоте.

Установка отрегулирована на измерение  $Q^{-1}$  при амплитуде деформации  $\sim 10^{-4}$ .

## 2.4 Аттестация образцов

Результаты рентгеноструктурных исследований образцов  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  и  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3 + 0,2$  масс. % La представлены на рисунке 2.4. Для идентификации пиков полученных рентгенограмм использовали карточку PDF2# 44-0093 для состава  $\text{Ba}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{TiO}_3$ , наиболее близко подходящего к нашему составу, из кристаллографической базы данных ICDD PDF-2 Release 2012. Основные пики принадлежат тетрагональной симметрии  $P4mm$ . Наличие двух пиков (002)/(200) вблизи  $45^\circ$  в легированных и нелегированных La образцах указывает на наличие тетрагональной симметрии. С помощью программного пакета Topas V4.2 для полно-профильного анализа методом Ритвельда были получены следующие значения параметров решётки основной фазы  $a = 3,976 \text{ \AA}$  и  $c = 3,997 \text{ \AA}$  для  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  и  $a = 3,975 \text{ \AA}$  и  $c = 3,995 \text{ \AA}$  для  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3 + 0,2$  масс. % La.

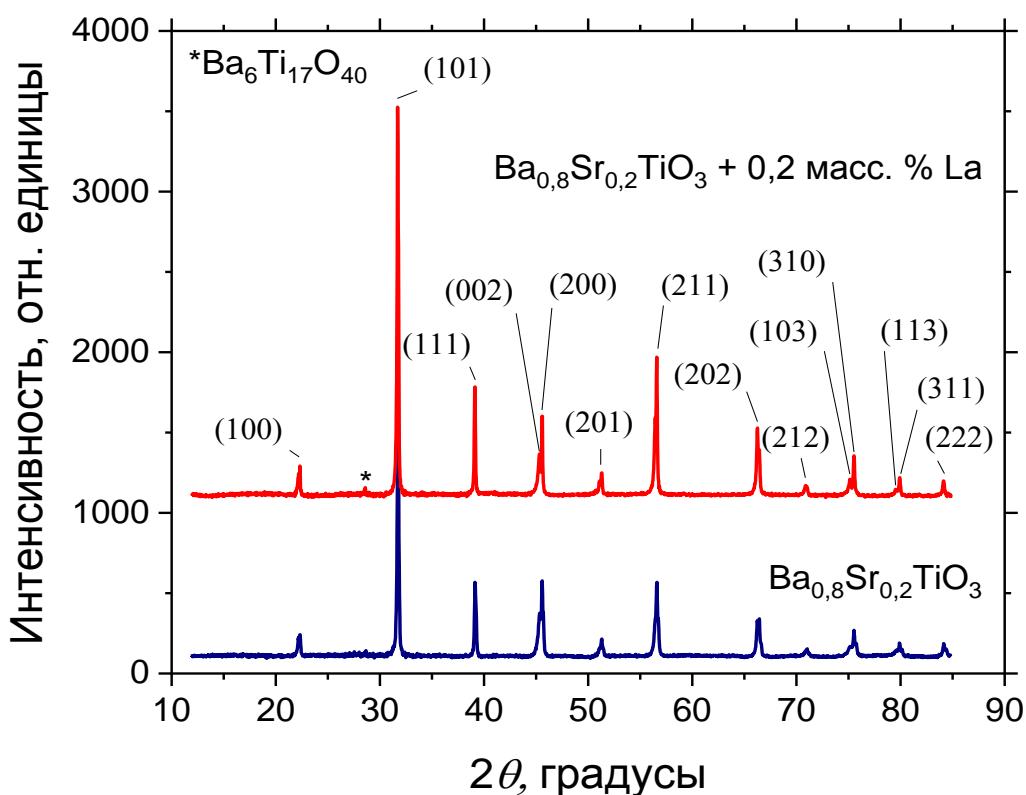


Рисунок 2.4 – Рентгенограммы образцов  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  без добавки La и с добавкой 0,2 масс. % La

В твердом растворе  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  увеличение концентрации атомов стронция приводит к смещению дифракционных пиков в сторону больших углов (рисунок 2.5), что вызвано уменьшением размера элементарной ячейки. В образцах с  $x \leq 0,3$  вблизи  $45^\circ$  присутствуют два пика (002)/(200), свидетельствующие о наличии тетрагональной симметрии  $P4mm$ . При дальнейшем увеличении концентрации стронция остается только один пик (200) вблизи  $45^\circ$  и в образцах наблюдается кубическая  $Pm\bar{3}m$  симметрия.

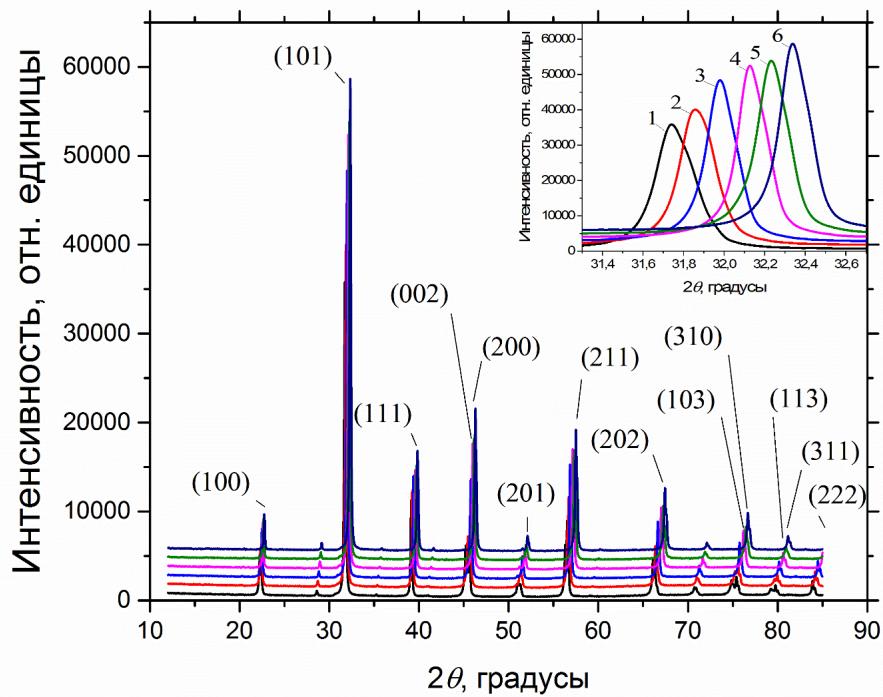


Рисунок 2.5 – Рентгеновская дифракционная картина твердого раствора  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  с различным содержанием  $x$ :  
 $1 - 0,1; 2 - 0,2; 3 - 0,3; 4 - 0,5; 5 - 0,6; 6 - 0,7$

Результаты рентгеноструктурных исследований образцов твердого раствора  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  с добавкой 2, 4, 6, 8, 10 и 12 ат. % Bi показали (рисунок 2.6), что обнаруженные на рентгенограмме пики принадлежат структуре перовскита. Образцы с содержанием Bi  $\leq 4$  ат. % имеют тетрагональную симметрию  $P4mm$ , что подтверждается двумя пиками (002)/(200) вблизи  $45^\circ$ . При содержании Bi  $\geq 6$  ат. % вблизи  $45^\circ$  остается лишь один пик (200), свидетельствуя о реализации в образцах кубической  $Pm\bar{3}m$  симметрии.

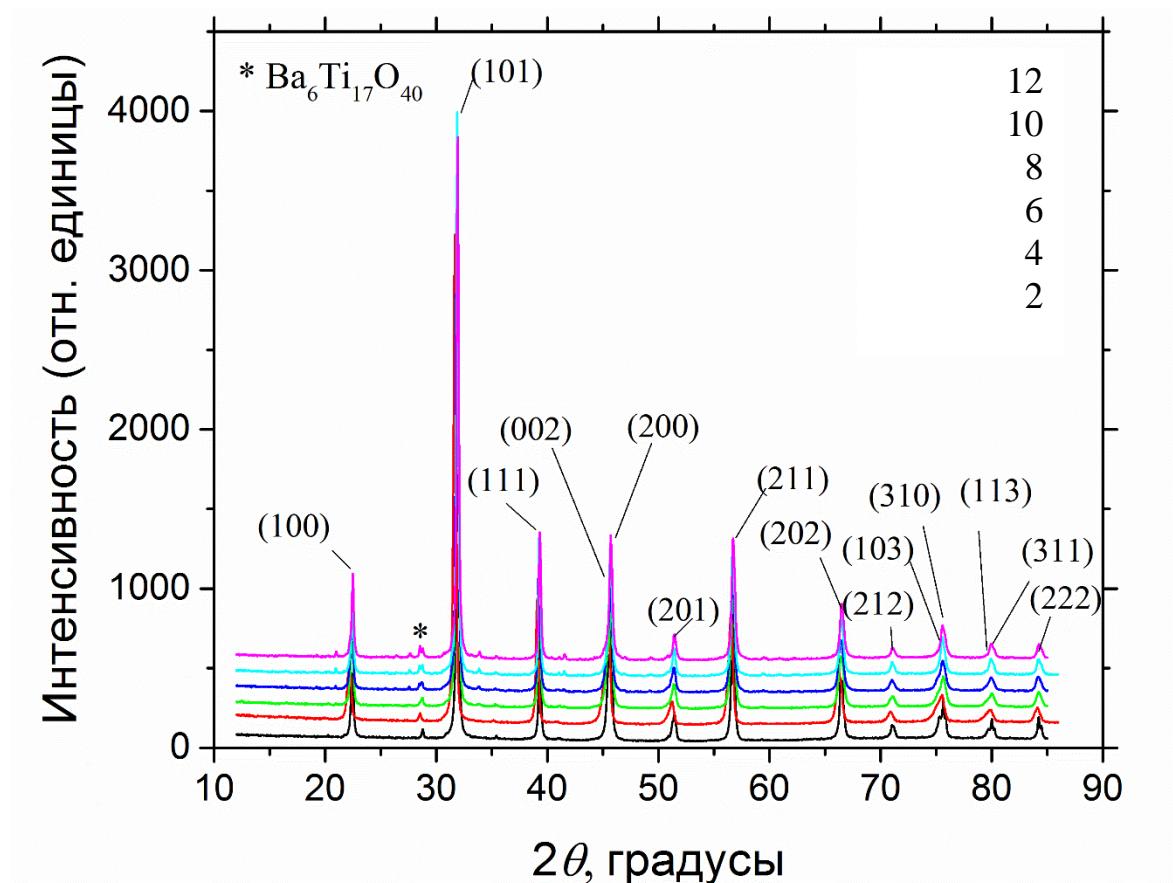


Рисунок 2.6 – Рентгеновская дифракционная картина твердого раствора  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  с различной добавкой Ві, ат. %

На дифрактограммах всех полученных образцов присутствует пик вблизи  $29^\circ$ , который не принадлежит перовскитной структуре и связан с присутствием вторичных фаз, возможно  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  [90, 91].

## ГЛАВА 3. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 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

Твердые растворы на основе титаната бария изучаются довольно давно, однако большинство работ направлено на изучение влияния замещения катиона титана. В данной главе представлены результаты по исследованию диэлектрических свойств твердых растворов на основе  $\text{BaTiO}_3$  при изовалентном и неизовалентном замещении в позиции А исходной перовскитной ячейки  $\text{ABO}_3$ .

### 3.1 Размытие фазового перехода в твердом растворе $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$

В образцах твердого раствора  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  происходит изовалентное замещение иона  $\text{Ba}^{2+}$ , имеющего ионный радиус  $r = 1,61 \text{ \AA}$ , на ионы  $\text{Sr}^{2+}$  с меньшим ионным радиусом  $r = 1,44 \text{ \AA}$ . Однаковая валентность и отличия в ионных радиусах позволяют предположить, что в данном случае основной вклад в разупорядочение структуры будут давать 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  $\text{Sr}^{2+}$  максимальное значение диэлектрической проницаемости  $\epsilon_m$  уменьшается (рисунок 3.1), температура максимума  $\epsilon_m$  снижается, а сам максимум становится шире, т. е. происходит размытие фазового перехода [92, 93].

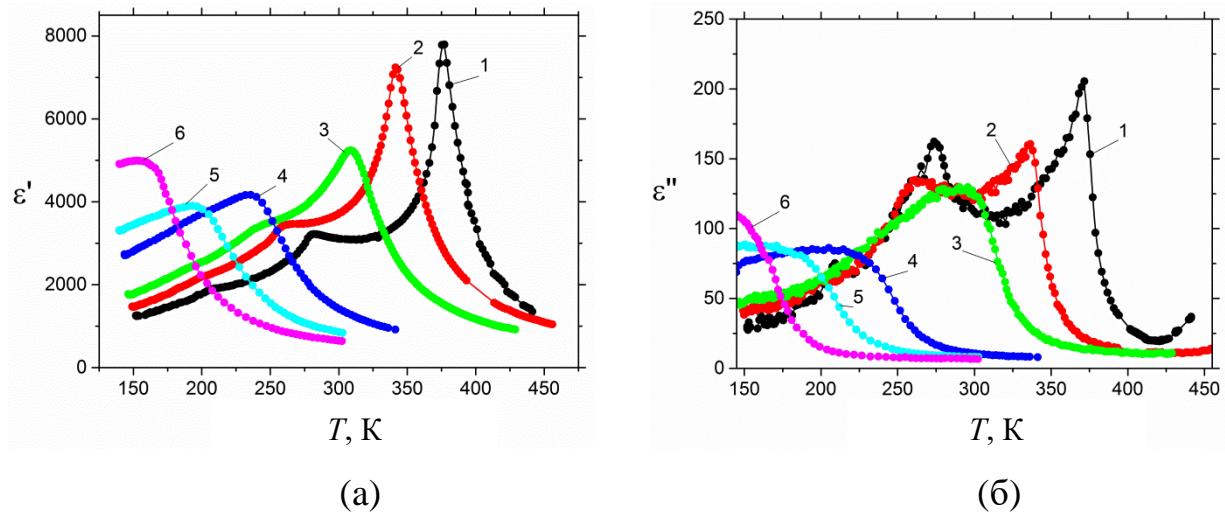


Рисунок 3.1 – Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости в твёрдом растворе  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ , измеренные на частоте 1 кГц при разных значениях  $x$ :

1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3; 4 – 0,5; 5 – 0,6; 6 – 0,7

Во многих работах уменьшение максимального значения диэлектрической проницаемости связывается с размером зерен [94]. Чтобы оценить средний размер зерна, были получены микрофотографии поверхностей скола образцов (рисунок 3.2).

Используя микрофотографии, была рассчитана концентрационная зависимость среднего размера зерна (рисунок 3.3).

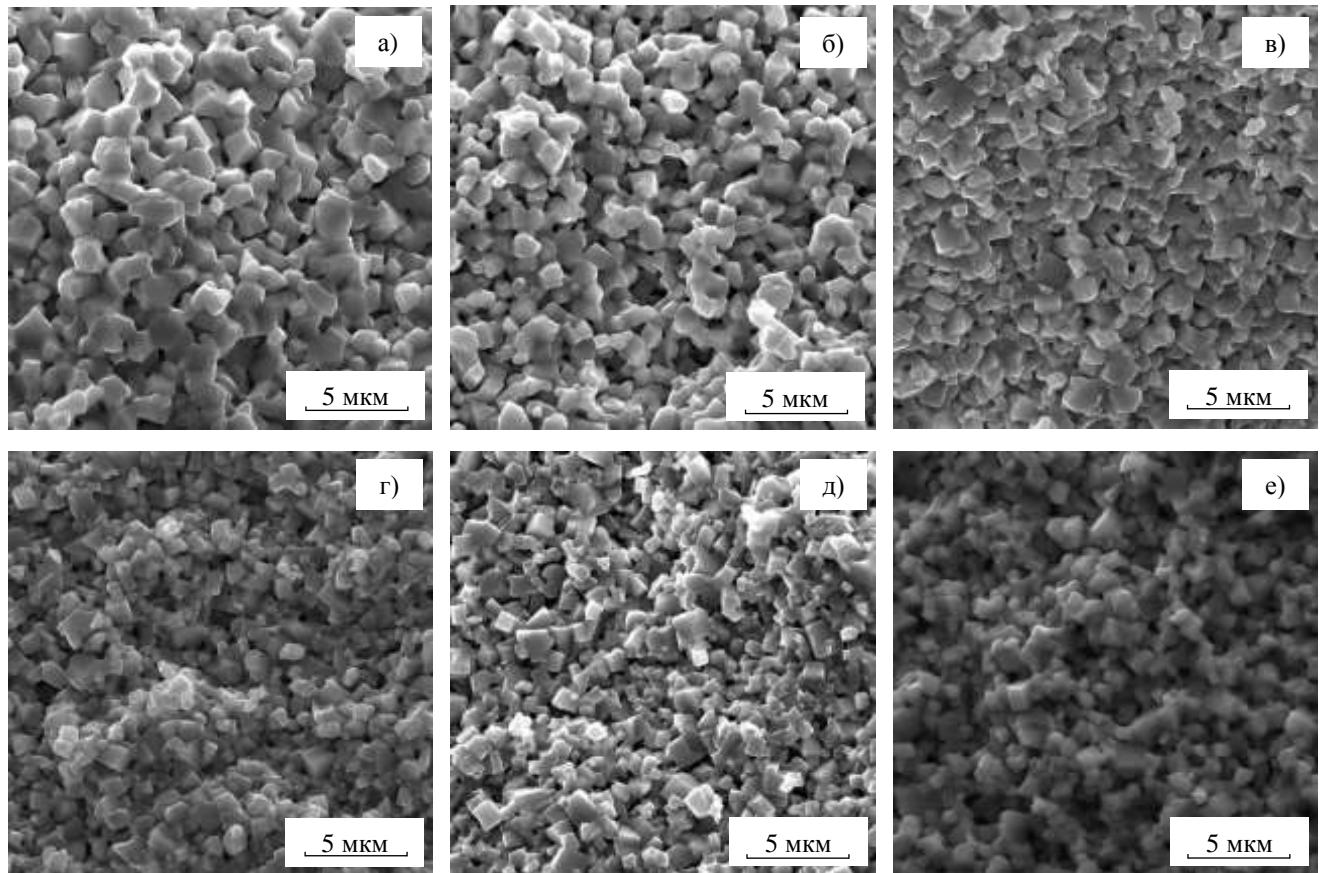


Рисунок 3.2 – Микрофотографии поверхностей скола образцов твердого раствора

$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ , полученные при разном значении  $x$ :

а) 0,1; б) 0,2; в) 0,3; г) 0,5; д) 0,6; е) 0,7

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.

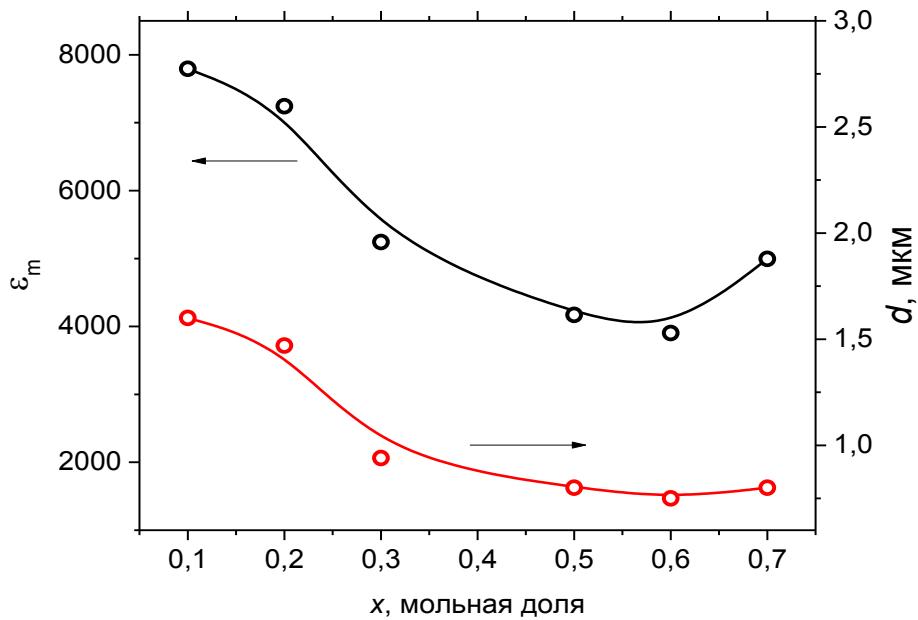


Рисунок 3.3 – Концентрационные зависимости высоты максимума диэлектрической проницаемости и среднего размера зерна в твердом растворе  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$

При низких концентрациях Sr на зависимостях  $\epsilon'(T)$  и  $\epsilon''(T)$  видны максимумы, связанные при охлаждении с кубически-тетрагональным, тетрагонально-ромбическим и ромбически-ромбоэдрическим фазовыми переходами. При  $x > 0,3$  аномалии, вызванные тетрагонально-ромбическим и ромбически-ромбоэдрическим фазовыми переходами, слабо различимы и на зависимостях  $\epsilon'(T)$  и  $\epsilon''(T)$  наблюдается лишь один максимум. Поэтому далее будем рассматривать и обсуждать только особенности диэлектрических свойств при кубически-тетрагональном фазовом переходе.

Характерной особенностью материалов с размытым фазовым переходом является образование локальных полярных областей при температурах выше  $T_m$  (температуре Бернса  $T_d$ ) [54]. Поэтому в отличие от обычных сегнетоэлектриков с фазовым переходом 1-го рода, в которых двухфазное состояние из полярных и неполярных областей реализуется между температурами  $T_C = T_m$  и температурой Кюри-Вейсса  $T_0$ , в сегнетоэлектриках с размытым фазовым оно имеет место между  $T_d$  и  $T_0$ , т.е. в более широком температурном интервале.

В рамках подхода [95] релаксорные сегнетоэлектрики характеризуют с помощью индуцированной полем макроскопической поляризации  $P$ , а каждая нанополярная область  $i$  определяется номером позиции в решетке  $n_i$  и локальной поляризацией  $P_i$ . Свободная энергия Ландау-Девоншира такой системы будет иметь следующий вид

$$F = \frac{1}{2} N \alpha(T) P^2 + \frac{1}{2} n_i \alpha_i(T) P_i^2 + \frac{1}{4} N \beta P^4 + \frac{1}{4} \beta' n_i P_i^4 + \frac{1}{2} \gamma P^2 n_i P_i^2 + \dots \quad (3.1)$$

где  $N$  – общее число позиций в решетке,  $n_i$  – номер позиции в решетке нанополярной области,  $P_i$  – компонента вектора индуцированной макроскопической поляризации,  $\beta$ ,  $\beta'$  и  $\gamma$  – термодинамические коэффициенты,  $\alpha(T)$  и  $\alpha_i(T)$  – параметры в разложении  $F$  по Ландау, зависящие от общей и локальной температур по закону Кюри-Вейсса

$$\alpha(T) = \frac{T - T_0}{\varepsilon_0 C_W}, \quad \alpha_i(T) = \frac{T - T_{0i}}{\varepsilon_0 C_{Wi}}, \quad (3.2)$$

где  $C_W$  и  $C_{Wi}$  – константы Кюри-Вейсса,  $T_0$  и  $T_{0i}$  – температуры Кюри-Вейсса,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная.

Если в уравнении (3.1) использовать равновесное значение замороженной поляризации  $P_i$  (при условии  $\partial F / \partial P_i = 0$ ), то средняя величина свободной энергии будет определяться следующим образом

$$\bar{F} = \frac{1}{2} N a(T) P^2 + \frac{1}{4} N b P^4 + \text{const}, \quad (3.3)$$

где  $a(T)$  и  $b(T)$  – перенормированные коэффициенты Ландау, определяемые уравнениями

$$\begin{cases} a(T) = \alpha(T) + \gamma q(T) \\ b(T) = \beta - \frac{\gamma^2}{\beta'} n(T) \end{cases}, \quad (3.4)$$

где  $n(T)$  – плотность эквивалентных позиций  $n_i$  в решетке с замороженной поляризацией,  $q(T)$  – локальный параметр порядка:

$$\begin{aligned} n(T) &= \frac{1}{N} \sum_i n_i \\ q(T) &= \frac{1}{N} \sum_i n_i P_{i0}^2 \end{aligned}, \quad (3.5)$$

где  $P_{i0}$  – замороженная поляризация в равновесном неполярном состоянии, когда макроскопическая поляризация  $P = 0$ .

Таким образом, согласно подходу [96], температурная зависимость диэлектрической проницаемости в слабом электрическом поле будет иметь следующий вид

$$\varepsilon^{-1}(T) = \frac{\varepsilon_0 E}{P} \Big|_{E=0} = \varepsilon_0 a(T) = \frac{T - T_0}{C_W} + \varepsilon_0 \gamma q(T). \quad (3.6)$$

Видно, что отклонение от закона Кюри-Вейсса в случае размытого фазового перехода обусловлено возникновением локального параметра порядка, имеющего смысл среднеквадратичной поляризации. Для построения температурной зависимости локального параметра порядка необходимо знать значение термодинамического коэффициента  $\gamma$ . Однако напрямую определить  $\gamma$  из диэлектрических измерений невозможно, поэтому поступим следующим образом. Локальный параметр порядка определяет отклонение от закона Кюри-Вейсса вблизи фазового перехода, т.е. из (3.6) имеем

$$q(T) = \frac{1}{\varepsilon_0 \gamma} \left( \varepsilon^{-1}(T) - \frac{T - T_{0+}}{C_{W+}} \right). \quad (3.7)$$

Предполагается, что при уменьшении температуры до 0 К сохраняется линейная зависимость обратной диэлектрической проницаемости от температуры [97]. Поэтому при температурах ниже температуры Кюри выполняется соотношение

$$\varepsilon^{-1}(T \ll T_C) = \frac{T - T_{0-}}{C_{W-}}, \quad (3.8)$$

где  $C_{W-}$ ,  $T_{0-}$  – коэффициенты, определённые по температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости при  $T \ll T_C$ .

Полагая, что  $q(0) = 1$ , с учётом (3.8) получим:

$$q(0) = \frac{1}{\varepsilon_0 \gamma} \left( \varepsilon^{-1}(T \rightarrow 0) + \frac{T_{0+}}{C_{W+}} \right) = \frac{1}{\varepsilon_0 \gamma} \left( \frac{T_{0+}}{C_{W+}} - \frac{T_{0-}}{C_{W-}} \right) = 1, \quad (3.9)$$

откуда получаем выражение для  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{1}{\varepsilon_0} \left( \frac{T_{0+}}{C_{W+}} - \frac{T_{0-}}{C_{W-}} \right). \quad (3.10)$$

Объединяя (3.7) и (3.10), получаем выражение, описывающее температурную зависимость локального параметра порядка (среднеквадратичной поляризации)

$$q(T_i) = \frac{\varepsilon_i^{-1} - \frac{T_i - T_{0+}}{C_{W+}}}{\frac{T_{0+} - T_{0-}}{C_{W+} - C_{W-}}}. \quad (3.11)$$

Используя результаты измерений диэлектрической проницаемости и формулу (3.11), были получены температурные зависимости локального параметра порядка для твёрдого раствора  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  (рисунок 3.4) .

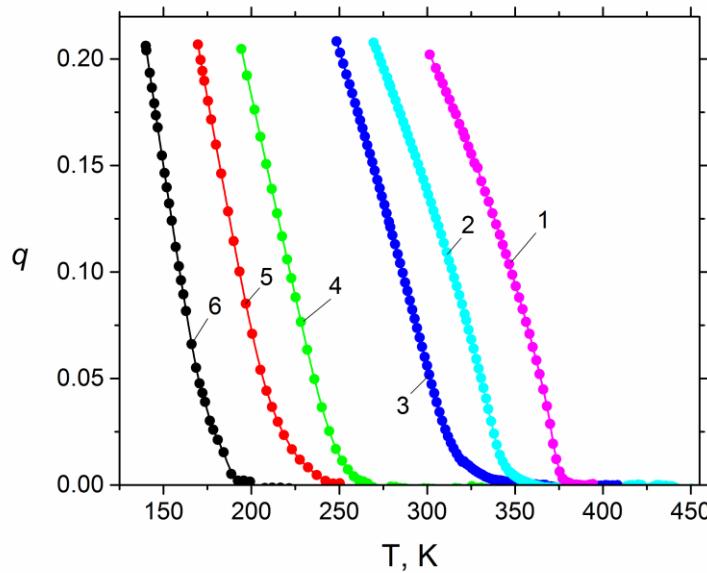


Рисунок 3.4 – Температурные зависимости локального параметра порядка в твёрдом растворе  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ , измеренные на частоте 1 кГц, при разных значениях  $x$ :

1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3; 4 – 0,5; 5 – 0,6; 6 – 0,7

Увеличение концентрации Sr приводит к смещению температуры возникновения локального параметра порядка  $q$  (температуры фазового перехода) в сторону более низких температур. Это вызвано увеличением доли  $\text{SrTiO}_3$ , являющегося виртуальным сегнетоэлектриком [98]. Кроме того, с ростом концентрации стронция увеличивается неоднородность твердого раствора, что сопровождается увеличением температурного интервала между  $T_m$  и температурой Бёрнса  $T_d$  (рисунок 3.5).

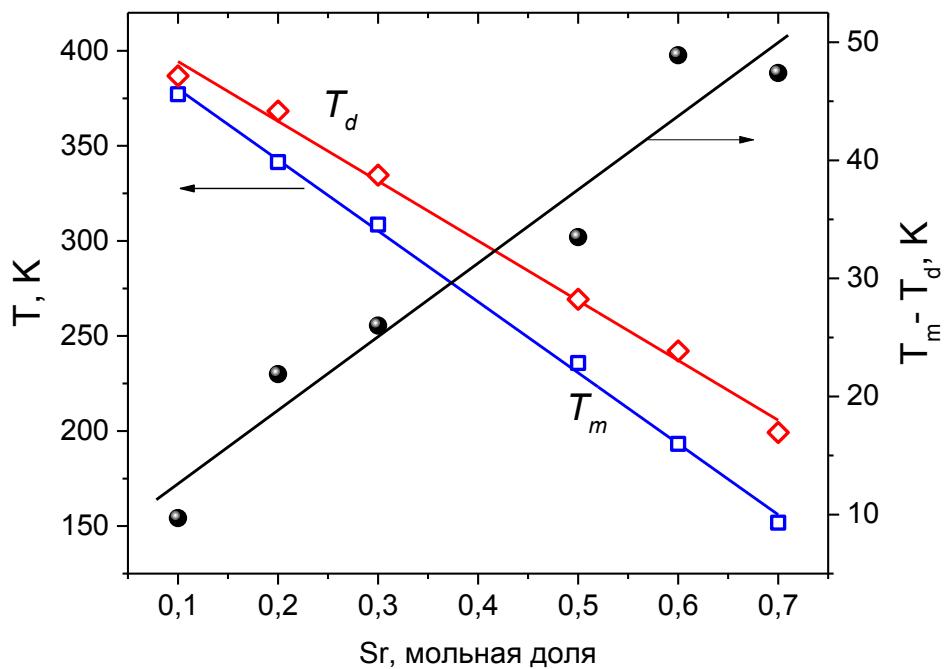


Рисунок 3.5 – Зависимость температурного интервала между  $T_m$  и  $T_d$  от концентрации атомов стронция в твердом растворе  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$

Видно, что выше  $T_C$  существует ненулевая локальная поляризация, приводящая к ненулевому локальному параметру порядка. Этот факт показывает, что локальные замороженные поляризации не могут вызвать резкого перехода, и наблюдается лишь постепенное увеличение  $q$  при понижении температуры. При понижении температуры корреляции между полярными областями развиваются за счет увеличения объемной доли полярных областей и уменьшения эффекта термического разупорядочения. Взаимодействие между полярными областями приводит к тому, что часть из них замораживается [99]. По мере дальнейшего снижения температуры замерзает большая объемная доля полярных областей. Однако полученные результаты позволяют наблюдать эволюцию исследуемой системы из слабо упорядоченного состояния в сильно упорядоченное сегнетоэлектрическое состояние.

Таким образом, модифицированная кластерная модель, основанная на теории Ландау-Девоншира, может объяснить отклонение от поведения Кюри-Вейсса.

Однако интерпретация и определение параметров локального порядка в разных работах различаются. В работах [96, 100] предполагается, что отклонение от закона Кюри-Вейсса может быть объяснено суммированием отдельных фазовых переходов второго рода в областях с однородными поляризациями. Рассматриваемая здесь модель предполагает, что отклонение возникает за счет корреляций между этими отдельными областями.

### 3.2 Размытие фазового перехода в твердом растворе $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ , легированном висмутом

В твердом растворе  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ , легированном висмутом ( $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ : Bi), ионы  $\text{Ba}^{2+}$  ( $r = 1,61 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Sr}^{2+}$  ( $r = 1,44 \text{ \AA}$ ) замещаются ионами  $\text{Bi}^{3+}$  ( $r = 1,45 \text{ \AA}$ ) [101], поэтому ожидается, что разупорядочение структуры будет вызвано не только искажениями элементарной ячейки, но и образованием кислородных вакансий, необходимых для компенсации избыточного заряда висмута.

На разных частотах измерены температурные зависимости действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  частей диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрического твердого раствора  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  с добавками 2, 4, 6, 8, 10 и 12 ат. % Bi (рисунки 3.6 – 3.11). Видно, что с ростом содержания ионов висмута происходит увеличение размытия фазового перехода и уменьшение максимального значения диэлектрической проницаемости [102]. Для образцов с добавками 2 и 4 ат. % Bi (рисунки 3.6 и 3.7) максимальное значение диэлектрической проницаемости уменьшается с ростом частоты, а температура этого максимума  $T_m$  заметно не изменяется. Отметим, что уже при добавлении 2 ат. % Bi на зависимостях  $\epsilon'(T)$  и  $\epsilon''(T)$  отсутствуют аномалии, связанные с тетрагонально-ромбическим и ромбически-ромбоэдрическим фазовыми переходами.

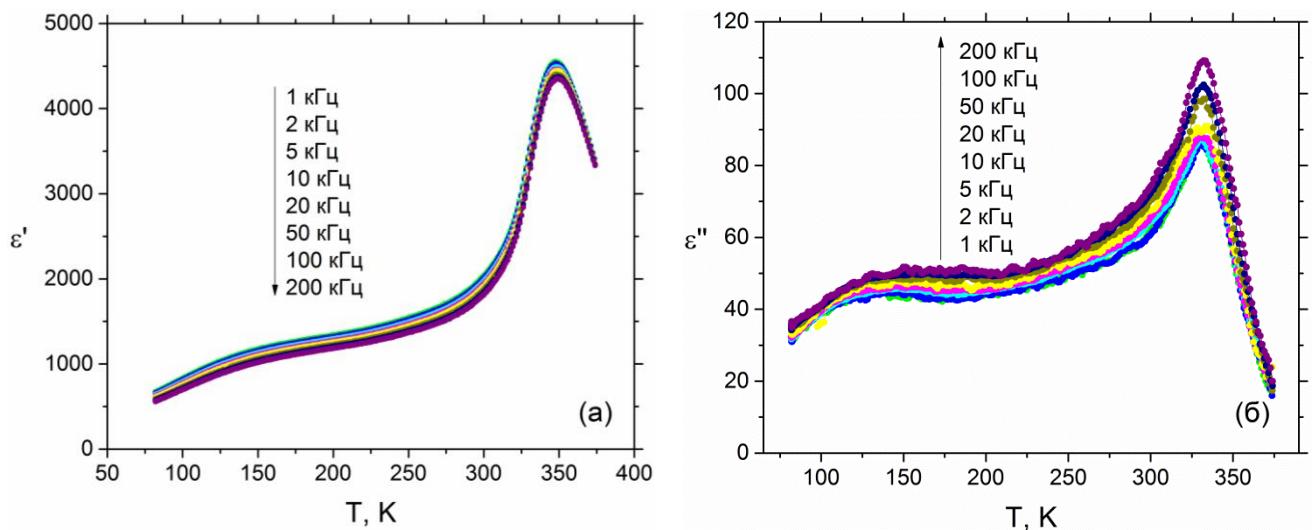


Рисунок 3.6 – Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости в твердом растворе  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ : 2 ат. % Bi, измеренные на разных частотах

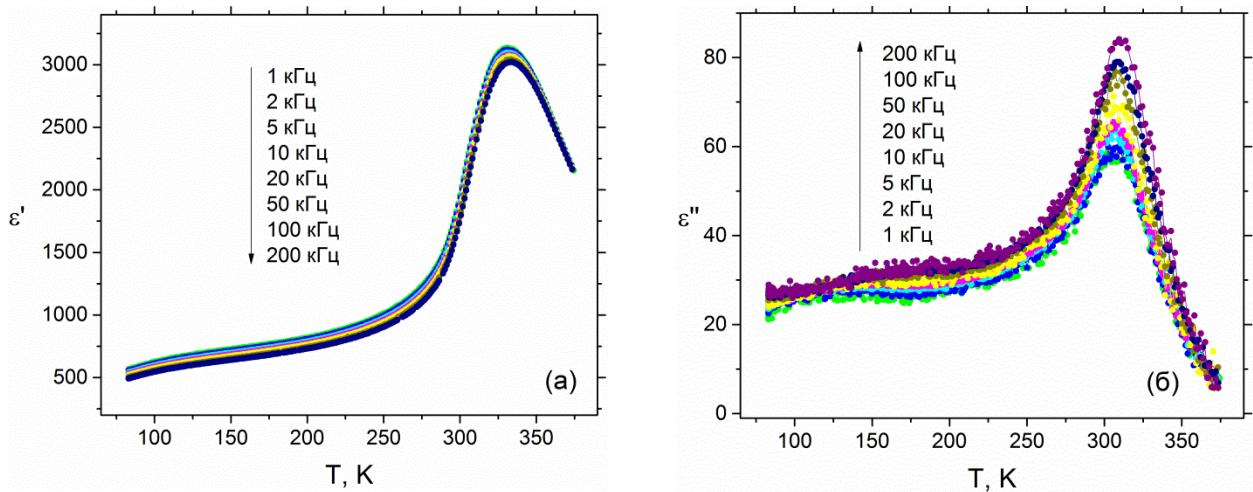


Рисунок 3.7 – Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости в твердом растворе  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ : 4 ат. % Bi, измеренные на разных частотах

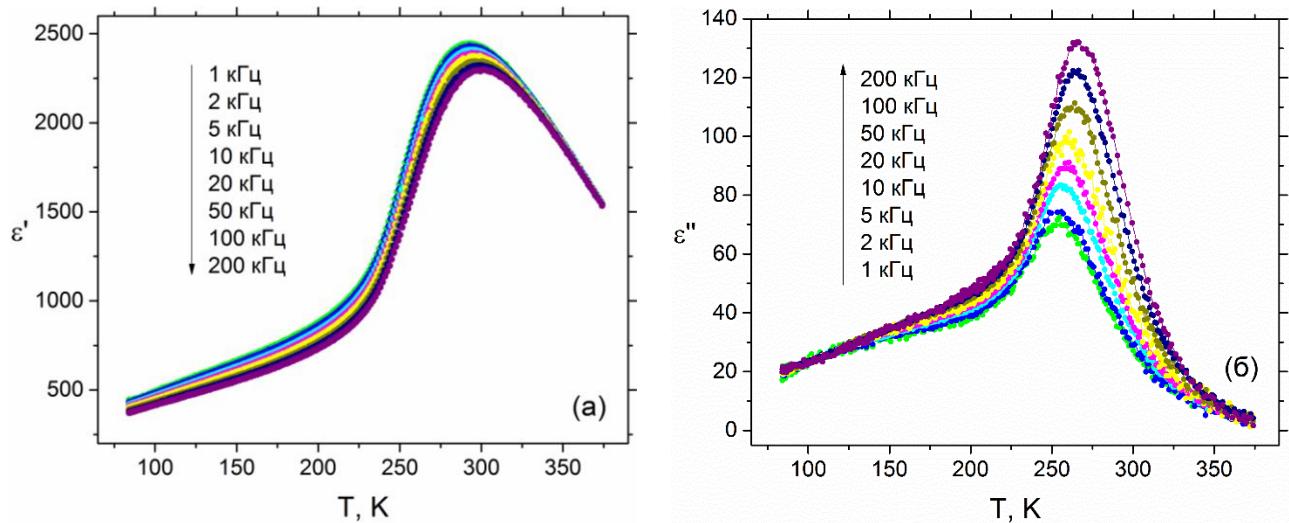


Рисунок 3.8 – Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости в твердом растворе  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ : 6 ат. % Bi, измеренные на разных частотах

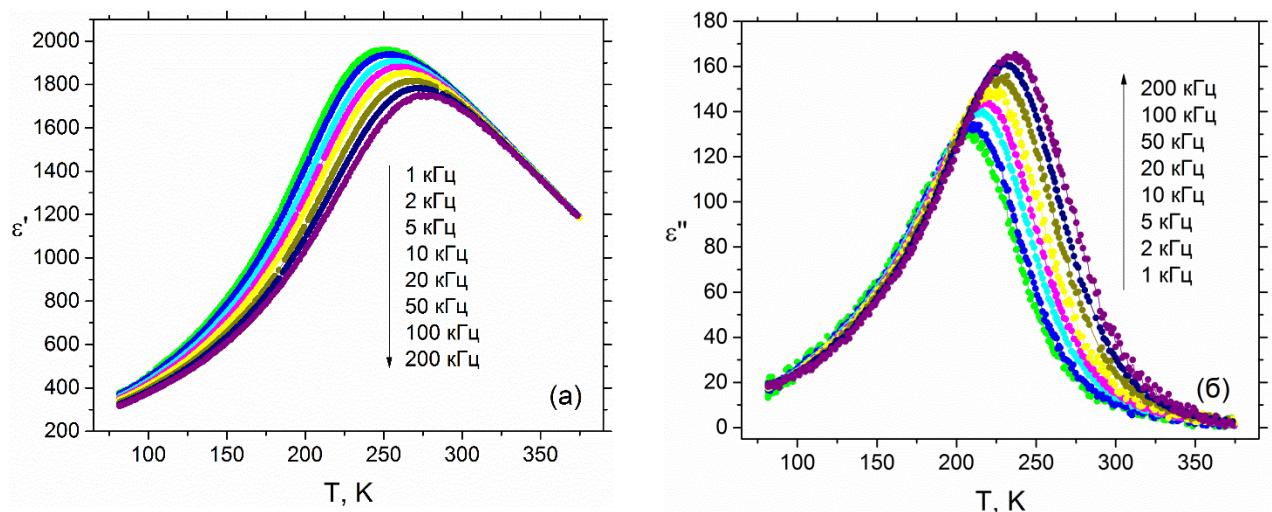


Рисунок 3.9 – Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости в твердом растворе  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ : 8 ат. % Bi, измеренные на разных частотах

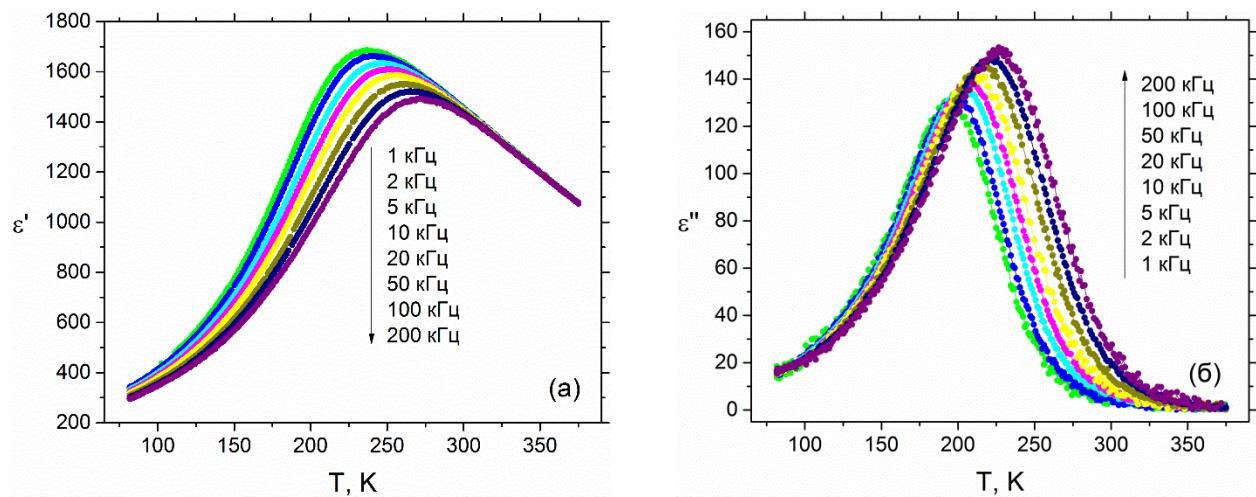


Рисунок 3.10 – Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости в твердом растворе  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ : 10 ат. % Bi, измеренные на разных частотах

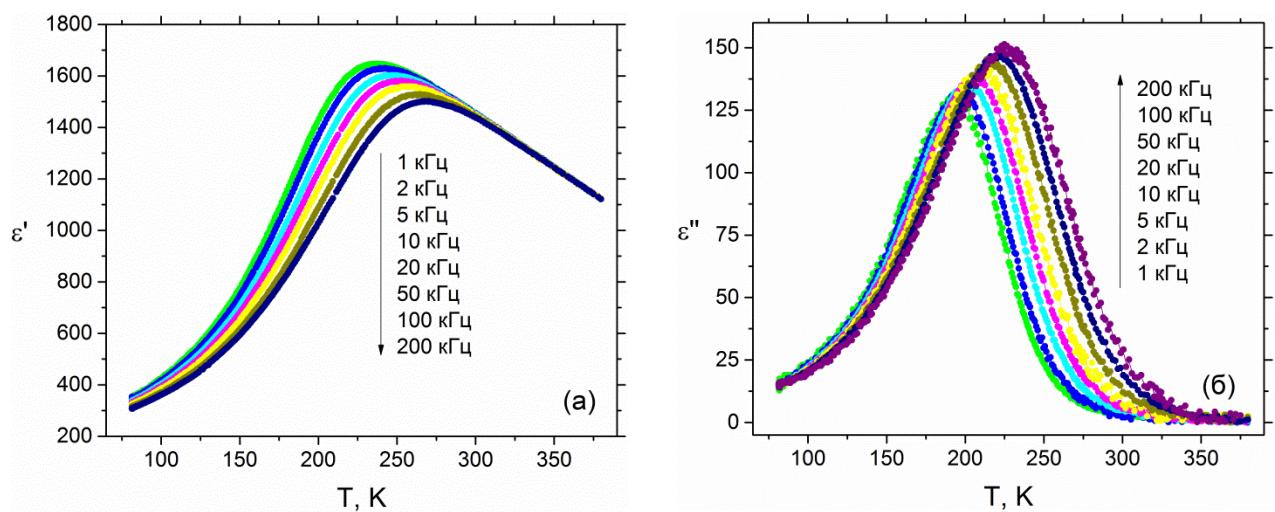


Рисунок 3.11 – Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости в твердом растворе  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ : 12 ат. % Bi, измеренные на разных частотах

Добавление атомов Bi снижает температуру максимума диэлектрической проницаемости  $T_m$  в твердом растворе  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ :  $x$  ат. % Bi (рисунок 3.12).

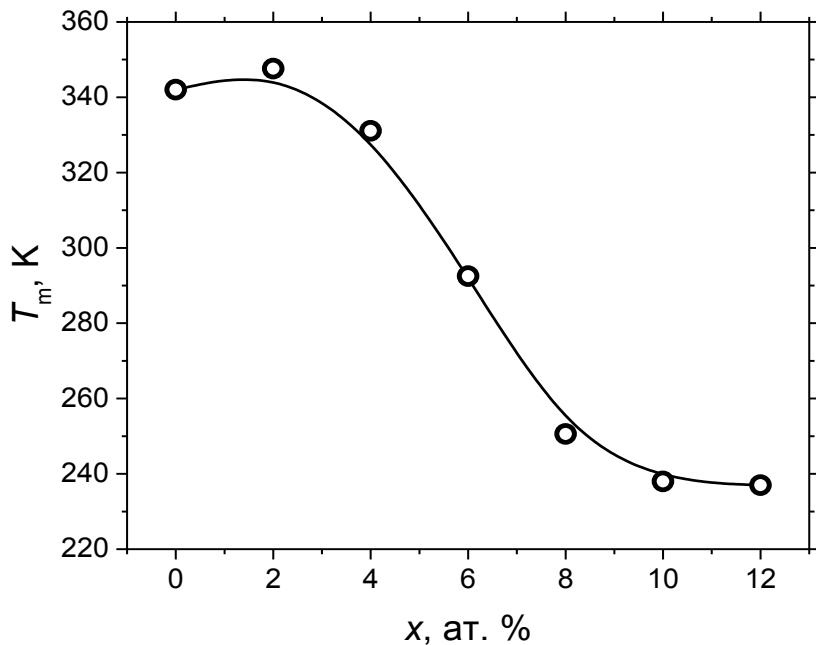


Рисунок 3.12 – Концентрационная зависимость температуры максимума диэлектрической проницаемости в твердом растворе  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ :  $x$  ат. % Bi

Замещение ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  ионами  $\text{Bi}^{3+}$  ( $r = 1,45 \text{ \AA}$ ) вызывает уменьшение объема элементарной ячейки, приводит к меньшему смещению иона  $\text{Ti}^{4+}$  от центра октаэдра и, следовательно, к уменьшению  $\Delta z$ , что способствует снижению  $T_c$ . Слабая концентрационная зависимость  $T_c$  при содержании висмута  $> 8$  ат. % обусловлена, вероятно, достижением предела растворимости атомов Bi [112].

При содержании  $\text{Bi} \geq 6$  ат. % температуры максимумов действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  частей диэлектрической проницаемости смещаются в сторону более высоких температур при увеличении частоты  $f$  (рисунки 3.8 – 3.11), что свидетельствует о термоактивированной природе релаксации поляризации [103]. Часто при описании релаксационных процессов пользуются аррениусовой зависимостью

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right), \quad (3.12)$$

где  $\tau$  – время релаксации,  $\tau_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $E$  – энергия активации релаксационного процесса,  $k$  – постоянная Больцмана. Однако температурная зависимость времени релаксации  $\tau$ , 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 3.13, а), имеет нелинейный характер, что говорит о недебаевском типе релаксации. Поэтому для описания диэлектрической релаксации был использован закон Фогеля-Фулчера [104]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{k(T - T_{VF})}\right), \quad (3.13)$$

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

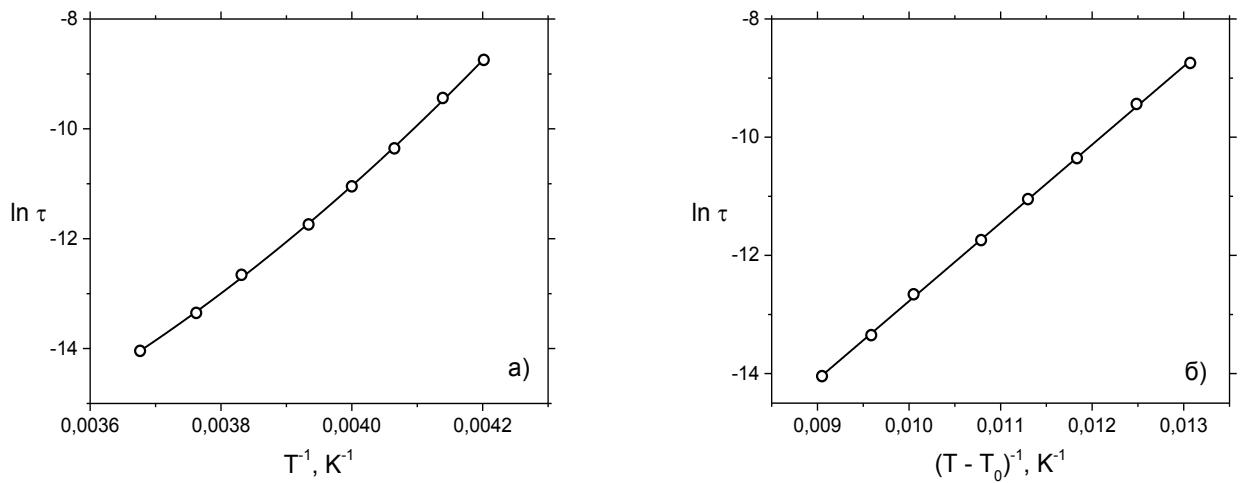


Рисунок 3.13 – Зависимости  $\ln \tau$  от  $1/T$  (а) и  $\ln \tau$  от  $1/(T - T_{VF})$  (б) для образца  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ : 10 ат. % Bi

Экспериментальные диэлектрические данные находятся в хорошем согласии с законом Фогеля-Фулчера (рисунок 3.13, б), что характерно для сегнетоэлектриков, проявляющих релаксорные свойства. Определенные в соответствии с законом Фогеля-Фулчера значения параметров  $\tau_0$ ,  $E$  и  $T_{VF}$  для образцов с содержанием висмута от 6 до 12 ат. % приведены в таблице.

Значения параметров  $\tau_0$ ,  $E$  и  $T_{VF}$  для легированного висмутом твердого раствора  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ , полученные с помощью уравнения Фогеля-Фулчера

Параметр	Концентрация атомов Bi, ат. %			
	6	8	10	12
$\tau_0$ , 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 должна быть плоской, т.е. не должна зависеть от частоты. В случае широкого спектра времен релаксации функция распределения релаксаторов по частотам приближенно описывается выражением [110]

$$g(\tau, T) \approx \frac{2\epsilon''(1/2\pi, T)}{\pi[\epsilon_{cm}(T) + \epsilon_\infty]}, \quad (3.14)$$

где  $\epsilon_{ct}$  – статическая диэлектрическая проницаемость,  $\epsilon_\infty$  – диэлектрическая проницаемость, обусловленная вкладом быстрых процессов переполяризации.

Используя выражение (3.14), 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 3.14).

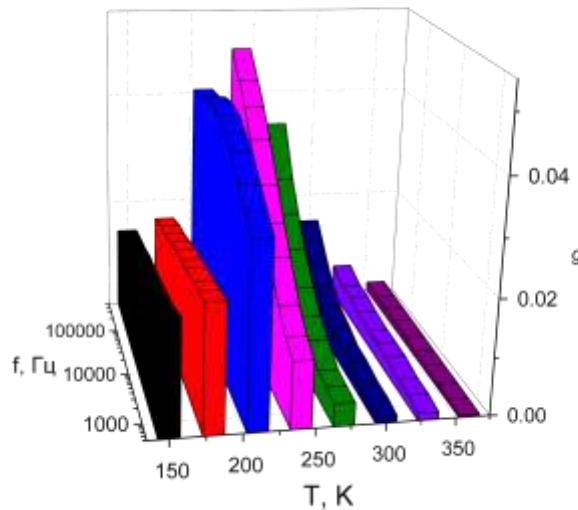


Рисунок 3.14 – Температурно-частотная зависимость функции распределения времен релаксации для образца  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ : 10 ат. % Bi

При охлаждении функция распределения времен релаксации уширяется, а при уменьшении температуры ниже  $T_{\text{VF}} = 161$  К становится практически плоской, что характерно для материалов, проявляющих стеклоподобные свойства [111].

В настоящее время нет детального понимания того, каким образом возникает релаксорное состояние в системах на основе  $\text{BaTiO}_3$  в ответ на различные типы замещений атомов. Большинство моделей, описывающих релаксорные свойства сегнетоэлектриков, направлены на изучение релаксоров, содержащих в своем составе свинец. В  $\text{BaTiO}_3$  сегнетоэлектрические свойства объясняются смещением атомов Ti, поэтому ожидается, что релаксорные свойства будут определяться атомами в позиции B, в то время как в классических релаксорах диэлектрические свойства обусловлены смещением атома свинца в позиции A.

В случае изовалентного замещения основной вклад в разупорядочение структуры будут давать искажения элементарной ячейки, связанные с разной величиной ионных радиусов исходного и гостевого атомов. Например, в твердом растворе  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  катионы  $\text{Zr}^{4+}$  с большим ионным радиусом в позиции B способствуют образованию кубической элементарной ячейки и выступают в качестве центров разрыва цепи Ti–O–Ti [77], приводя к разделению доменов на более мелкие

полярные области. В результате твердые растворы  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  переходят в релаксорное состояние при  $x = 0,2$ .

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  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  ионами  $\text{Bi}^{3+}$  приводит к возникновению релаксорных свойств уже при 6 ат. %  $\text{Bi}$ . 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  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$  и появлении релаксорных свойств при замещении в позиции А в твердых растворах на основе  $\text{BaTiO}_3$  оказывают кислородные ваканси.

### 3.3 Моделирование температурной зависимости диэлектрической проницаемости в твердом растворе $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ , легированном висмутом

Для характеристики сегнетоэлектрических фазовых переходов часто используют температурную зависимость диэлектрической проницаемости. Первая модель, описывающая размытый фазовый переход, была предложена Смоленским и Исуповым [48, 49]. 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

$$\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon} = 1 + \frac{(T - T_m)^2}{2\delta^2}, \quad (3.15)$$

где  $\varepsilon_m$  – значение диэлектрической проницаемости при температуре  $T_m$ , а  $\delta$  может быть использован в качестве параметра, характеризующего степень размытия фазового перехода.

Выражение (3.15) хорошо описывает температурную зависимость диэлектрической проницаемости в релаксорах с полностью размытым фазовым переходом. Для оценки степени размытия фазового перехода была предложена формула

$$\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon} = 1 + \frac{(T - T_m)^\gamma}{2\delta_\gamma^2}, \quad (3.16)$$

где  $1 \leq \gamma \leq 2$  – показатель размытия.

При  $\gamma = 1$  уравнение (3.16) представляет собой закон Кюри-Вейсса, а при  $\gamma = 2$  описывает полностью размытый фазовый переход.

Позже было предложено другое эмпирическое выражение для описания зависимости  $\varepsilon(T)$

$$\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon} = 1 + \frac{(T - T_m)^\xi}{\Delta}, \quad (3.17)$$

где  $\xi = 1$  характеризует обычный сегнетоэлектрический фазовый переход,  $\xi = 2$  свидетельствует о полностью размытом фазовом переходе,  $1 < \xi < 2$  говорит о степени размытия фазового перехода,  $\Delta$  – эмпирический параметр размытия.

Выражение (3.17) хорошо описывает зависимость  $\varepsilon(T)$  вблизи и выше температуры  $T_m$ .

Результаты обработки температурных зависимостей диэлектрической проницаемости легированного висмутом твердого раствора  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$  с помощью формул (3.15) и (3.16) представлены на рисунке 3.15.

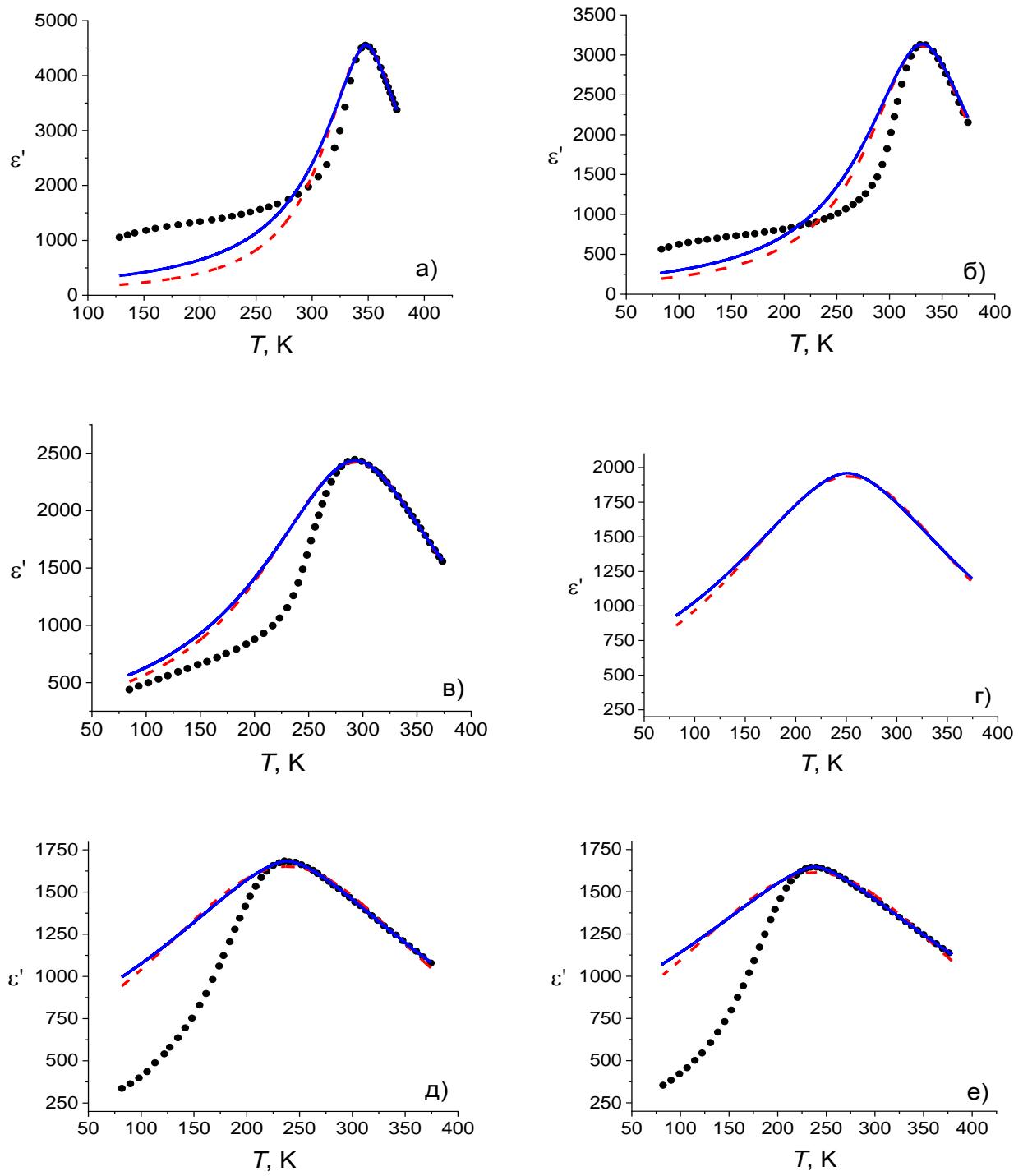


Рисунок 3.15 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектрическом твердом растворе  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ :  $x$  ат. % Bi (точки) и аппроксимация экспериментальных зависимостей с помощью формул (3.15) (штриховая линия) и (3.16) (сплошная линия): а)  $x = 2$ ; б)  $x = 4$ ; в)  $x = 6$ ; г)  $x = 8$ ; д)  $x = 10$ ; е)  $x = 12$

Видно, что кривые, построенные по формулам (3.15) и (3.16), дают лишь качественное согласие с экспериментом и хорошо описывают зависимости  $\varepsilon(T)$  только при температурах выше  $T_m$ . В работе [105] используется макроскопический и феноменологический подход для описания диэлектрической проницаемости релаксоров при температурах как выше, так и ниже  $T_m$ . В рамках данного 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, величина которого связана с размером полярных нанообластей. В результате происходит разделение диполей на две группы, дающие разный вклад в диэлектрическую проницаемость.

Согласно статистике Максвелла-Больцмана, вероятность того, что часть диполей имеет при температуре  $T$  кинетическую энергию  $E_{kin}$ , равна

$$f(E_{kin}) = 2N \sqrt{\frac{E_{kin}}{\pi}} \left( \frac{1}{kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{kin}}{kT}\right), \quad (3.18)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $N$  – общее число диполей.

Если считать, что выражение  $f(E_{kin})dE_{kin}$  описывает количество диполей с энергией от  $E_{kin}$  до  $E_{kin} + dE_{kin}$ , то число диполей с кинетической энергией, превышающей некоторый средний потенциальный барьер  $E_b$ , определяется выражением

$$N_1(E_b, T) = N \sqrt{\frac{4}{\pi}} \sqrt{\frac{E_b}{kT}} \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right) + N \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{E_b}{kT}}\right), \quad (3.19)$$

где  $\operatorname{erfc}$  – дополнительная функция ошибок. Тогда число диполей, ограниченных потенциальной ямой, будет равно

$$N_2(E_b, T) = N - N_1(E_b, T). \quad (3.20)$$

Таким образом, получены две группы диполей, каждая из которых дает свой вклад в общую диэлектрическую проницаемость

$$\varepsilon(T, \nu) = \varepsilon_1(T, \nu)P_1(E_b, T) + \varepsilon_2(T, \nu)P_2(E_b, T), \quad (3.21)$$

где  $P_1(E_b, T) = N_1(E_b, T)/N$  и  $P_2(E_b, T) = N_2(E_b, T)/N$  учитывают долю диполей каждой группы, а  $\varepsilon_1(T, \nu)$  и  $\varepsilon_2(T, \nu)$  описывают отклики каждой дипольной группы.

В итоге была получена формула для описания температурной зависимости диэлектрической проницаемости релаксоров в области размытого фазового перехода

$$\varepsilon(T) = \frac{\varepsilon_1}{w_1} P_1(E_b, T) + \varepsilon_2 P_2(E_b, T), \quad (3.22)$$

где

$$w_1(T) = 1/[1 + b \exp(\theta/T)] \quad (3.23)$$

определяет диэлектрический вклад диполей с кинетической энергией выше потенциального барьера,  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $b$  и  $\theta$  являются постоянными при заданной частоте.

С помощью формулы (3.22) были построены температурные зависимости диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрического твердого раствора  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ , легированного  $\text{Bi}$  [106]. Кривые, полученные с помощью этой формулы, достаточно хорошо совпадают с экспериментальными зависимостями  $\varepsilon(T)$ , показанными точками на рисунке 3.16.

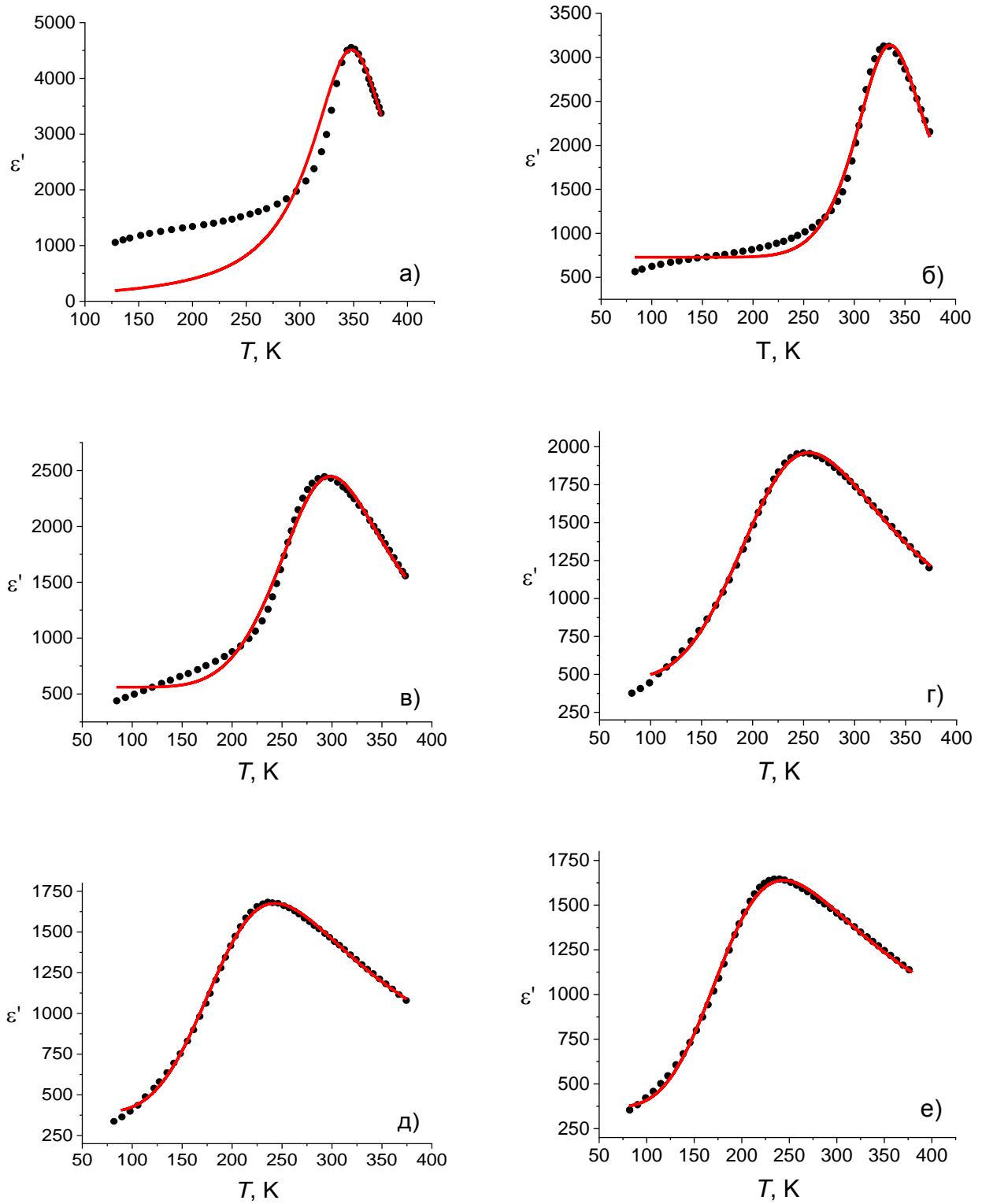


Рисунок 3.16 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектрическом твердом растворе  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ :  $x$  ат. %  $\text{Bi}$  (точки) и аппроксимация экспериментальных зависимостей с помощью статистического моделирования (линия): а)  $x = 2$ ; б)  $x = 4$ ; в)  $x = 6$ ; г)  $x = 8$ ; д)  $x = 10$ ; е)  $x = 12$

Для наглядности на рисунке 3.17 отдельно приведены зависимости  $P_1(T)$  и  $P_2(T)$ .

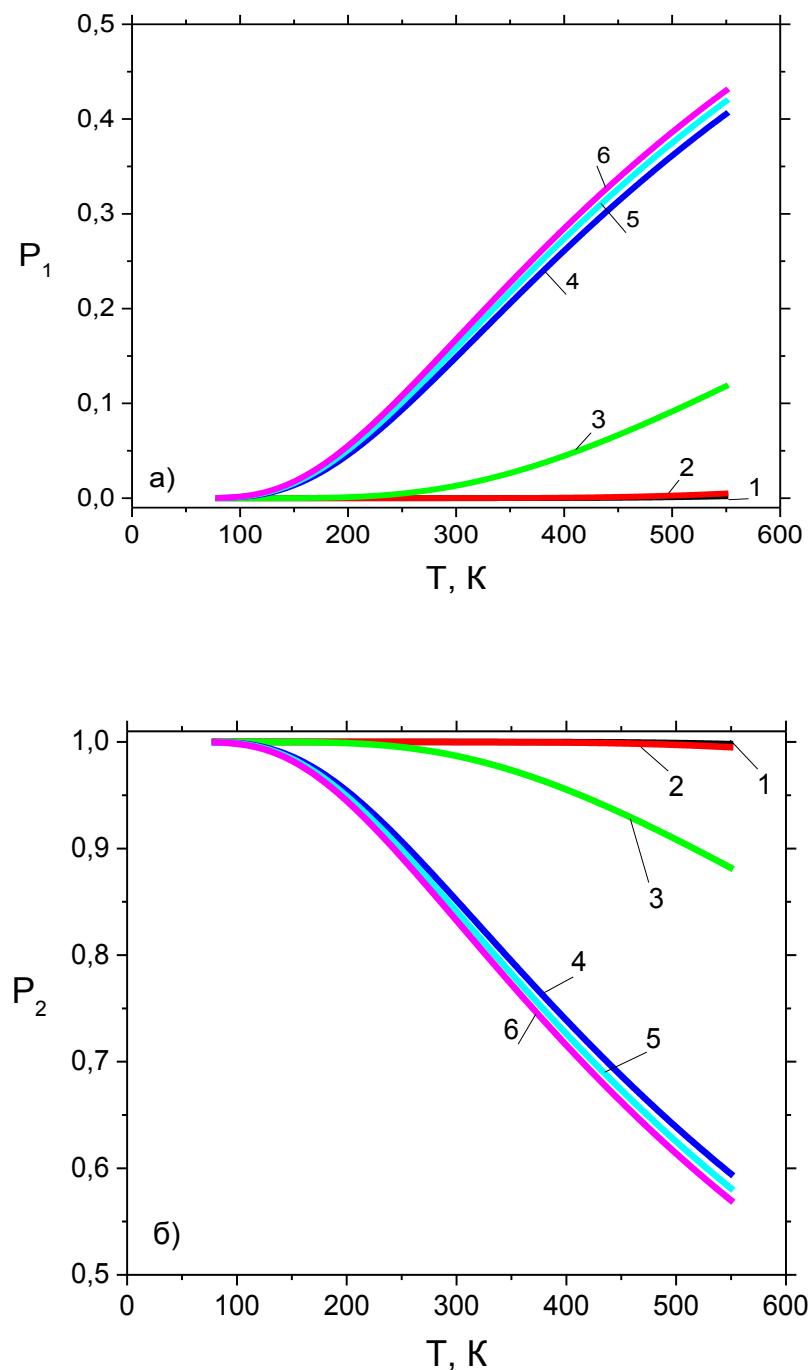


Рисунок 3.17 – Температурные зависимости параметров  $P_1$  и  $P_2$

При увеличении температуры параметр  $P_1$  увеличивается, а  $P_2$  – уменьшается. Это означает, что с ростом температуры количество диполей, которые могут преодолеть потенциальный барьер, возрастает, в то время как количество дипо-

лей, ограниченных потенциальным барьером, падает [107]. Кривые  $P_1$  и  $P_2$  для образцов с добавкой 2 и 4 ат. % Bi слабо зависят от температуры, что свидетельствует о малом количестве диполей, способных преодолеть высокий потенциальный барьер  $E_b$ . Однако эти диполи могут давать большой вклад в общую диэлектрическую проницаемость, поскольку  $\varepsilon_1$  имеет большую величину ( $\sim 10^7$ ) [108]. У образцов, содержащих 8, 10 и 12 ат. % Bi, наоборот, зависимости  $P_1$  и  $P_2$  сильно зависят от температуры и начинают сильно изменяться в области фазового перехода. Эти образцы обладают низкой величиной потенциального барьера, в результате чего большее количество диполей могут его преодолеть.

Значение функции  $w_1(T)$ , описывающей способность преодолевших потенциальный барьер диполей выравниваться друг с другом, при низких температурах близко к единице (рис. 2, б), а при высоких температурах стремится к нулю. Отметим, что резкое уменьшение функции  $w_1(T)$  происходит вблизи температуры максимума диэлектрической проницаемости.

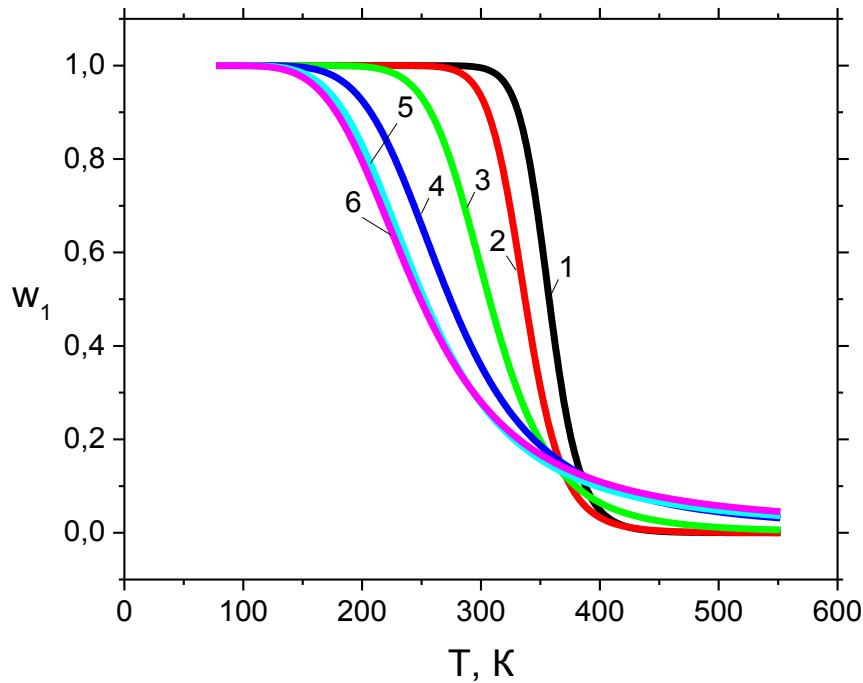


Рисунок 3.18 – Температурная зависимость  $w_1$

Видно, что величина потенциального барьера  $E_b$  уменьшается с ростом концентрации Bi. В статистической модели  $E_b$  является критическим параметром и помогает понять процесс перехода сегнетоэлектрика в релаксорное состояние. Согласно этой модели диполи, имеющие энергию выше  $E_b$ , перескакивают из одного положения равновесия в другое во внешнем электрическом поле. На это движение оказывают влияние как тепловые флюктуации, так и частота внешнего электрического поля [109]. Поэтому при низких значениях потенциального барьера (когда диполей с кинетической энергией выше  $E_b$  больше) изменение частоты измерительного поля приводит к заметному изменению диэлектрического отклика, что характерно для образцов с добавкой 8, 10 и 12 ат. % Bi. С ростом потенциального барьера  $E_b$  снижение концентрации Bi ведет к увеличению потенциального барьера  $E_b$  и, соответственно, к уменьшению количества диполей, участвующих в процессе, в результате чего наблюдается ослабление частотной зависимости диэлектрических свойств.

**ГЛАВА 4. НИЗКОЧАСТОТНЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И  
МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ  
КЕРАМИКЕ  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$**

4.1 Потери, обусловленные кинетикой фазового превращения

На рисунке 4.1 представлены температурные зависимости внутреннего трения  $Q^{-1}$  и модуля упругости  $E$ , пропорционального квадрату частоты колебаний образца  $f^2$  в маятниковой системе, измеренные на частоте  $\sim 12$  Гц при скорости нагрева  $1$   $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  для керамики  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ .

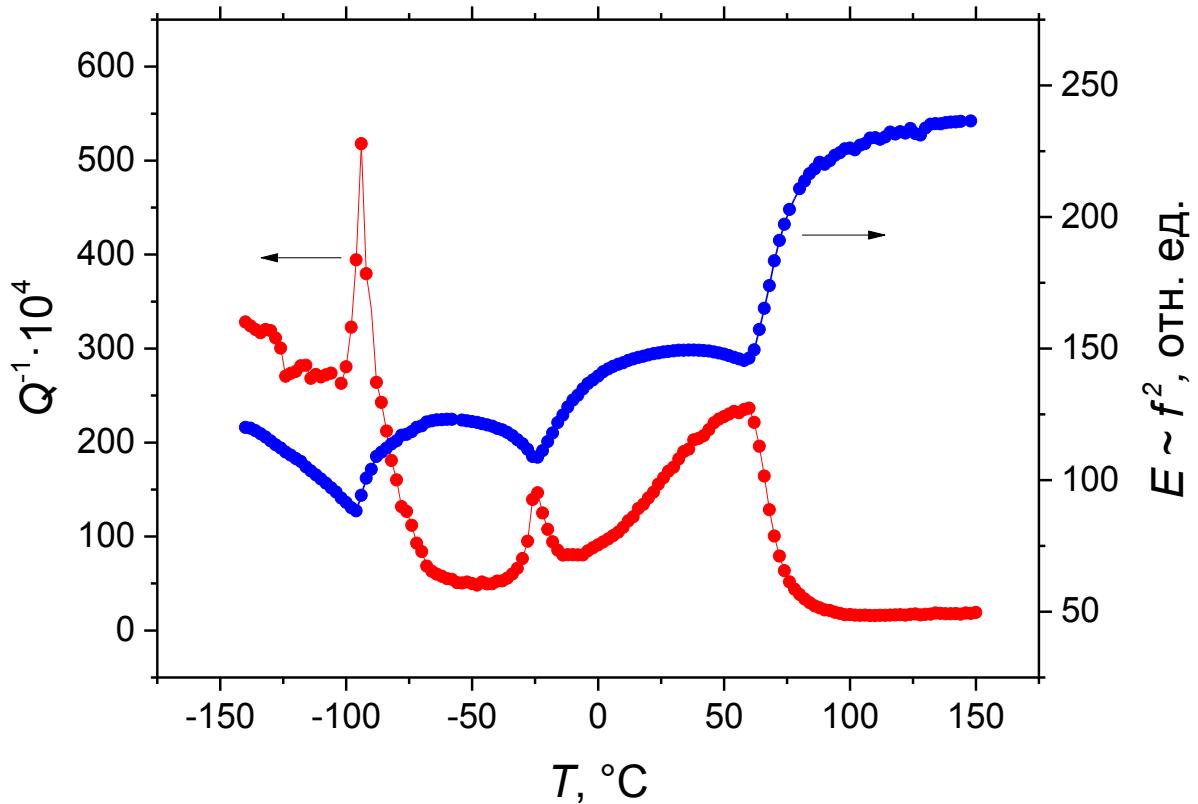


Рисунок 4.1 – Температурные зависимости  $Q^{-1}$  и  $E \sim f^2$  на частоте  $\sim 12$  Гц при скорости нагрева  $1$   $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  для  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$

Максимумы  $Q^{-1}$  и аномалии  $E$  соответствуют при охлаждении кубическому тетрагональному ( $m3m \leftrightarrow 4mm$ ) при  $59$   $^{\circ}\text{C}$ , тетрагонально-ромбическому

( $4mm \leftrightarrow mm2$ ) при  $-24$   $^{\circ}\text{C}$  и ромбически-ромбоэдрическому ( $mm2 \leftrightarrow 3m$ ) при  $-96$   $^{\circ}\text{C}$  фазовым переходам. Видно, что уровень  $Q^{-1}$  во всех сегнетоэлектрических фазах выше, чем в паразелектрической фазе, что связано с влиянием доменной структуры на величину внутреннего трения. Тетрагональное искажение ( $4mm$ ) (когда одно из рёбер исходной кубической решётки удлиняется, а два других уменьшаются) приводит к образованию 90- и 180-градусных доменных стенок. Удлинение одной диагонали грани и сокращение другой диагонали грани связано с образованием ромбической фазы ( $mm2$ ) и, в результате, 60-, 90-, 120- и 180-градусных доменных стенок. Удлинение пространственной диагонали ведёт к образованию ромбоэдрической фазы с 71-, 109- и 180-градусными доменными стенками [114]. Таким образом, более высокий уровень  $Q^{-1}$  в сегнетоэлектрической фазе по сравнению с паразелектрической фазой связан с образованием доменных стенок разного типа.

Изменение модуля упругости  $E$  в форме ступеньки при переходе из сегнетоэлектрической в паразелектрическую фазу связано с несобственным сегнетоэластическим фазовым переходом [115], при котором, в отличие от собственного сегнетоэластического перехода, упругий модуль  $E$  проходит не через минимум в  $T_C$ , а испытывает скачкообразное изменение [116]. Увеличение  $E$  при переходе в паразафазу объясняется тем, что кубическая фаза является более жесткой и труднее деформируется по сравнению с тетрагональной фазой.

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 4.2, а), а также на разных измерительных частотах при постоянной скорости нагрева (рисунок 4.2, б).

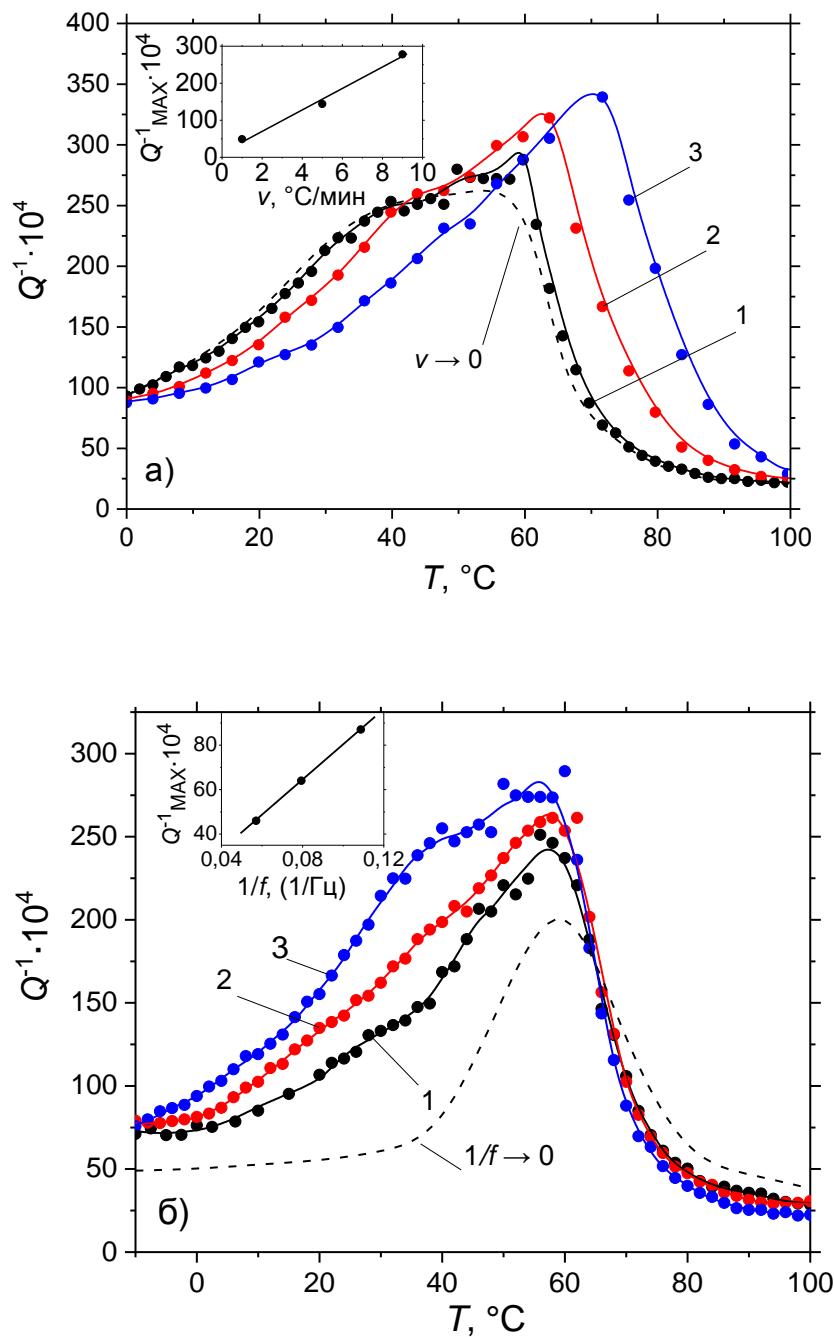


Рисунок 4.2 – Температурные зависимости  $Q^{-1}$ , измеренные в двух режимах: (а) на частоте  $f = 9,2$  Гц при разных скоростях нагрева  $v, {}^\circ\text{C}/\text{мин}$ : 1) 1; 2) 5; 3) 9 (на вставке – зависимость высоты пика  $Q^{-1}$  от скорости нагрева  $v$ ) и (б) при скорости нагрева  $v = 1$   ${}^\circ\text{C}/\text{мин}$  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 внутреннего трения увеличивается с ростом скорости нагрева  $v$  и уменьшается при увеличении измерительной частоты  $f$ . Полученные зависимости можно объяснить с помощью флюктуационной модели образования зародышей новой фазы вещества при фазовом переходе 1-го рода [113]. 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. Время образования зародыша экспоненциально зависит от энергии критического зародыша, являющейся функцией внешних механических напряжений. Под действием внешних напряжений изменяется величина и энергия критического зародыша, что приводит к изменению скорости образования новой фазы и возникновению неупругой деформации, приводящей к внутреннему трению. Флюктуационная модель потерь даёт следующее выражение для максимума внутреннего трения

$$Q^{-1} = \frac{Ea^2V}{kT} \cdot \frac{m}{2\pi f}, \quad (4.1)$$

где  $E$  – модуль упругости,  $a$  – величина неупругой деформации в точке Кюри  $T_C$ ,  $V$  – объём критического зародыша,  $m$  – скорость фазового превращения,  $f$  – частота. Согласно (4.1) 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 4.2, а и 4.2, б). Это говорит о том, что помимо флюктуационного механизма большой вклад во внутреннее трение вносят и другие механизмы. В частности, это может быть взаимодействие доменных стенок с точечными дефектами.

На вставках рисунка 4.2 показаны зависимости  $Q^{-1}(v)$  и  $Q^{-1}(1/f)$  после вычитания  $Q^{-1}$ , не связанного с флюктуационным механизмом. Видно, что эксперимен-

тальные зависимости  $Q^{-1}(v)$  и  $Q^{-1}(1/f)$  достаточно хорошо аппроксимируются прямыми линиями, что согласуется с уравнением (4.1).

Уравнение (4.1) позволяет оценить объем критического зародыша по экспериментальным данным:  $Q_{\text{MAX}}^{-1} \approx 6,4 \cdot 10^{-3}$ ,  $E \approx 10^{11}$  ГПа,  $a \approx 0,005$  [116],  $T \approx 330$  К,  $f = 12$  Гц,  $m \approx 5 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>. Полученное значение  $V \approx 1,77 \cdot 10^{-24}$  м<sup>3</sup> [117] по порядку величины совпадает с объемом области Кенцига [118], характеризующим размер зародыша новой фазы, возникающей в процессе фазового превращения.

Полученные экспериментальные данные позволяют заключить, что рассмотренный флюктуационный механизм механических потерь является существенно низкочастотным, так как согласно (4.1) высота пика  $Q^{-1}$  изменяется обратно пропорционально частоте, и уже на частоте порядка 10<sup>3</sup> 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 тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  на частоте измерительного поля  $f = 25$  Гц при скоростях нагрева 1, 3, 5, 7 и 9 °С/мин (рисунок 4.3, а) и на частотах 25, 60, 100 и 120 Гц при постоянной скорости нагрева  $v = 1$  °С/мин (рисунок 4.3, б) [119]. В случае диэлектрических измерений флюктуационная модель дает следующее выражение для максимального значения тангенса угла диэлектрических потерь [120]

$$\text{tg}\delta_{\text{max}} = \frac{(\Delta P_s)^2 V \cdot v}{\epsilon \epsilon_0 2\pi f \cdot kT \cdot \Delta T}, \quad (4.2)$$

где  $\Delta P_s$  – скачок спонтанной поляризации в точке Кюри,  $V$  – объем критического зародыша новой фазы,  $v$  – скорость изменения температуры,  $f$  – частота измерительного поля,  $T$  – температура пика  $\text{tg}\delta$ ,  $\Delta T$  – полуширина пика  $\text{tg}\delta$ .

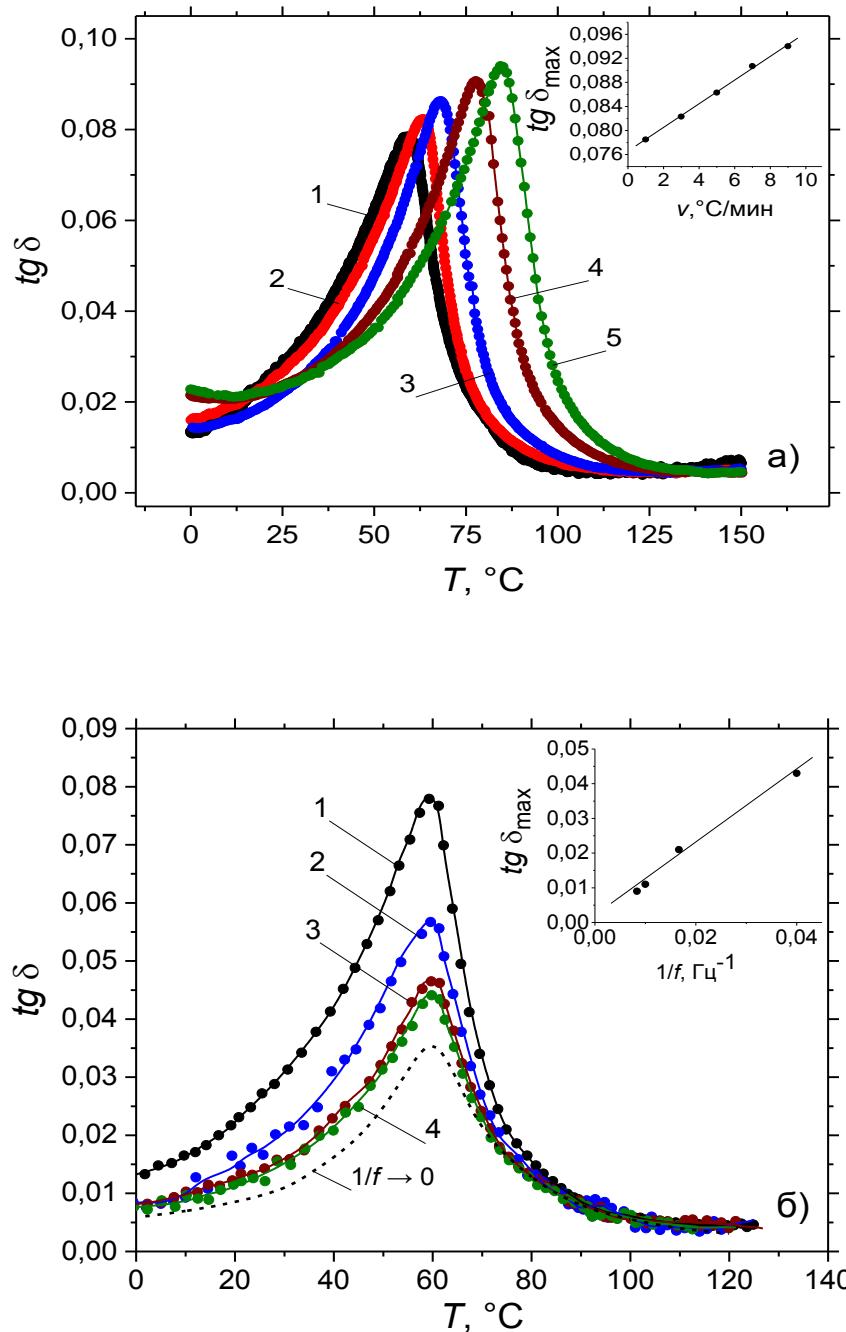


Рисунок 4.3 – Температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  на частоте  $f = 25$  Гц при разных скоростях нагрева  $v$ , °C/мин: 1) 1; 2) 3; 3) 5; 4) 7; 5) 9 (на вставке – зависимость высоты пика  $\text{tg}\delta$  от скорости нагрева  $v$ ) (а) и при скорости нагрева  $v = 1$  °C/мин на разных частотах  $f$ , Гц: 1) 25; 2) 60; 3) 100; 4) 120 (на вставке – зависимость высоты пика  $\text{tg}\delta$  от обратной частоты  $1/f$ ) (б)

На основе экспериментальных данных  $\Delta P_s = 25 \cdot 10^{-2}$  Кл/м<sup>2</sup>,  $v \approx 0,017$  К/с,  $\operatorname{tg}\delta \approx 0,043$ ,  $\varepsilon \approx 6300$ ,  $T \approx 331$  К,  $f = 25$  Гц,  $\Delta T \approx 30$  К, было получено значение объема критического зародыши  $V \approx 4,86 \cdot 10^{-23}$  м<sup>3</sup> [121], что по порядку величины близко к объему критического зародыши, определенному методом внутреннего трения. Некоторое несогласие в величинах объема зародыши, оцененного методами диэлектрических потерь и внутреннего трения может быть связано с наличием упрощающих предположений (не учитывались влияние амплитуды измерительного поля, флюктуаций состава, релаксационных процессов на образование критического зародыши), которые были сделаны при выводе формулы. Учет этих особенностей мог привести к более точному определению объема зародыши новой фазы.

Измерения температурных зависимостей внутреннего трения  $Q^{-1}$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg}\delta$  проводились при постоянной скорости нагрева, что приводило к градиенту температур между внешними и внутренними слоями образца. Оценить величину запаздывания фазового перехода, связанную с неравномерным распределением температуры по толщине образца, можно по формуле

$$\Delta T \approx \frac{vr^2\rho C}{2\lambda}, \quad (4.3)$$

где  $v$  – скорость нагрева,  $r$  – половина толщины образца,  $\lambda$  – теплопроводность,  $\rho$  – плотность,  $C$  – теплоемкость.

Подставив в формулу (4.3) экспериментальные данные  $v = 9$  °С/мин = 0,15 °С/с,  $r = 2,5 \cdot 10^{-4}$  м и табличные данные [122] для чистого титаната бария  $\lambda = 2,5$  Вт/(м·К),  $C = 500$  Дж/(кг·К),  $\rho = 5,7 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, получаем  $\Delta T \approx 5,3 \cdot 10^{-3}$  °С. Полученное значение  $\Delta T$  намного меньше ширины пика  $Q^{-1}$ , что свидетельствует о незначительном влиянии запаздывания фазового перехода на вид зависимостей  $Q^{-1}(T)$  и  $\operatorname{tg}\delta(T)$ .

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 флюктуационным зарождением новой фазы вещества.

#### 4.2 Влияние постоянного электрического поля

Одним из способов, с помощью которого можно влиять на взаимодействие доменных стенок с дефектами структуры, является приложение постоянного электрического поля [123]. На рисунке 4.4 приведены температурные зависимости внутреннего трения и модуля упругости в образце  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  в отсутствие и при воздействии внешнего постоянного электрического поля  $E_{\pm}$  [124].

Приложенное постоянное электрическое поле увеличивает внутреннее трение в сегнетоэлектрической фазе. В области фазового перехода увеличение  $E_{\pm}$  вплоть до 4 кВ/см вызывает рост  $Q^{-1}$ , дальнейший рост  $E_{\pm}$  приводит к уменьшению внутреннего трения. В параэлектрической фазе электрическое поле не оказывает заметного влияния, что свидетельствует о доминирующем вкладе доменного механизма потерь во внутреннее трение.

После приложения постоянного электрического поля к сегнетоэлектрической керамике  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  наблюдаются временные зависимости внутреннего трения, которые представлены на рисунке 4.5.

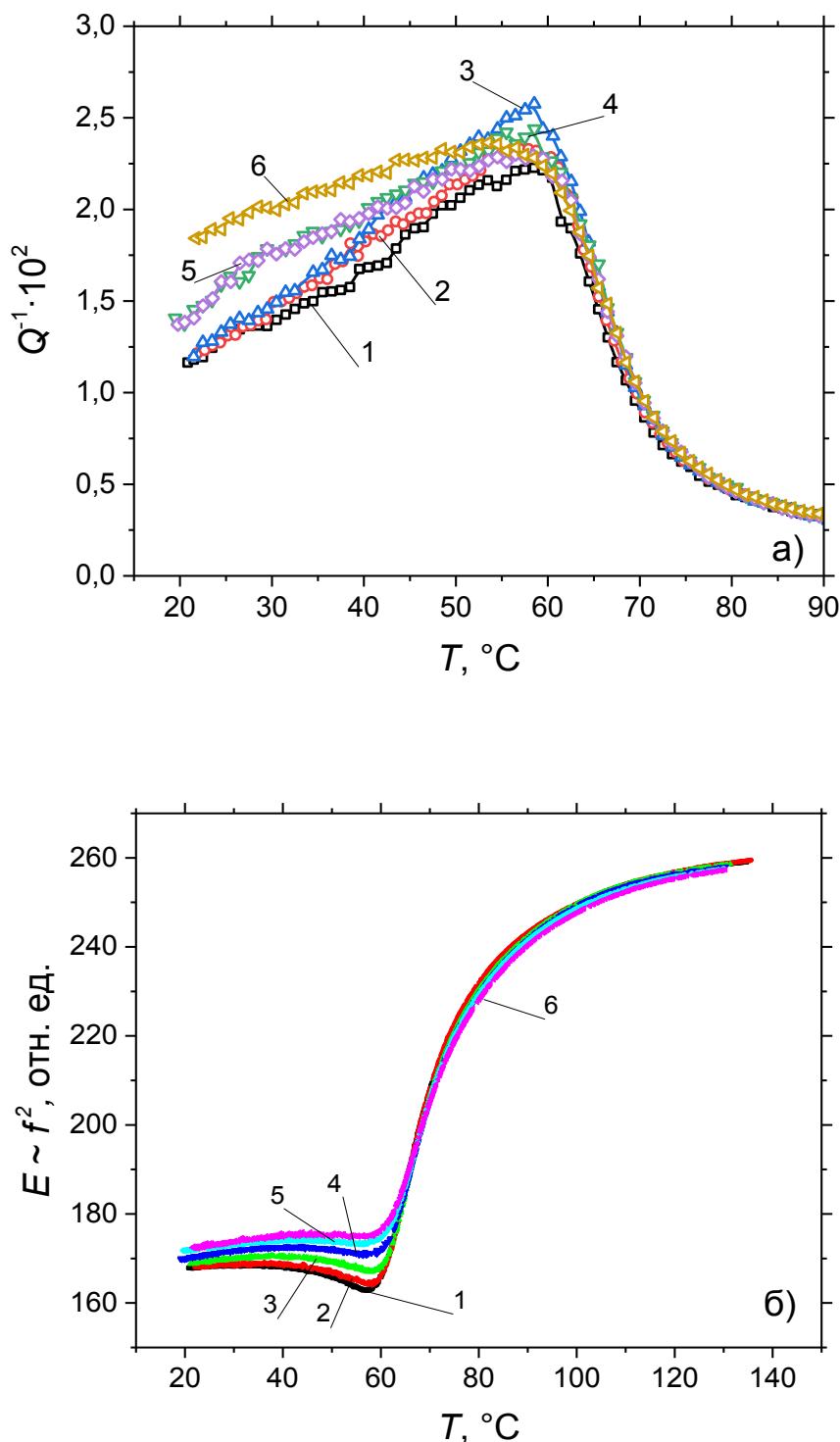


Рисунок 4.4 – Температурные зависимости внутреннего трения  $Q^{-1}$  (а) и модуля упругости  $E$  (б) в сегнетоэлектрическом твердом растворе  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ , измеренные на частоте  $\sim 13 \text{ Гц}$  при разных значениях внешнего электрического поля  $E_0$ , кВ/см: 1) 0; 2) 2; 3) 4; 4) 6; 5) 8; 6) 10

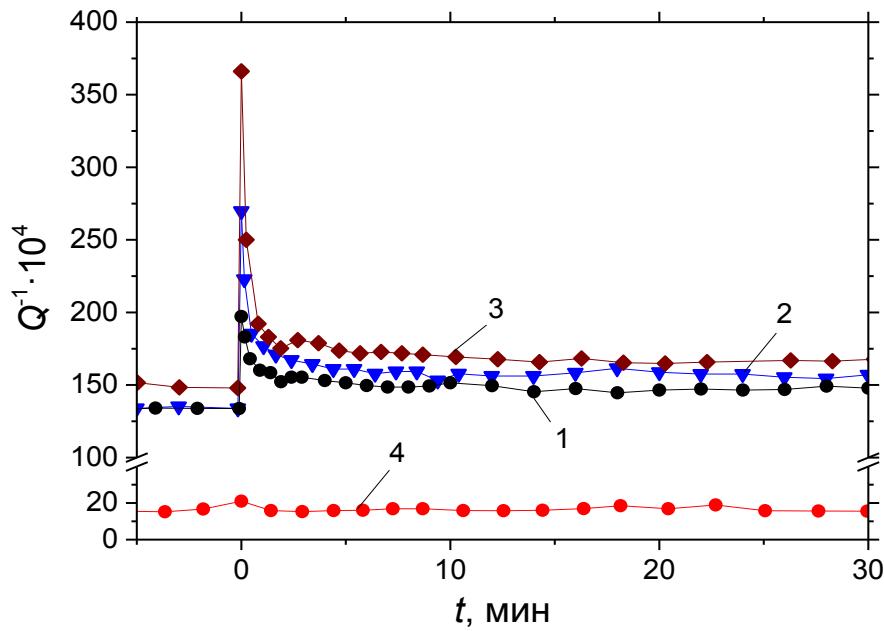


Рисунок 4.5 – Временные зависимости внутреннего трения после подачи внешнего постоянного электрического поля различной напряженности  $E_{\perp}$ : 1) 2 кВ/см ( $T = 20$  °C); 2) 6 кВ/см ( $T = 20$  °C); 3) 10 кВ/см ( $T = 20$  °C); 4) 6 кВ/см ( $T = 100$  °C)

Время  $t = 0$  соответствует моменту включения электрического поля. Видно, что при подаче электрического поля происходит резкий скачок внутреннего трения, причём максимальное значение внутреннего трения растёт при увеличении напряжённости постоянного электрического поля. Установившееся во времени значение внутреннего трения после приложения электрического поля выше, чем значение внутреннего трения в отсутствие электрического поля. В паразлектрической фазе при подаче  $E_{\perp}$  внутреннее трение практически не изменяется, что указывает на вклад динамики доменной структуры во внутреннее трение в сегнетоэлектрической фазе. Отметим, что аналогичные зависимости наблюдались и после снятия  $E_{\perp}$ .

Временные зависимости внутреннего трения можно аппроксимировать с помощью экспоненциальной функции

$$Q^{-1} = Q_{\infty}^{-1} + [Q_0^{-1} - Q_{\infty}^{-1}] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (4.4)$$

где  $Q_0^{-1}$  – значение внутреннего трения при  $t = 0$ ,  $Q_{\infty}^{-1}$  – установившееся значение внутреннего трения,  $t$  – время,  $\tau$  – время релаксации.

После логарифмирования формулы (4.4) получаем

$$\ln \gamma = \ln \frac{Q_0^{-1} - Q_{\infty}^{-1}}{Q^{-1} - Q_{\infty}^{-1}} = \frac{t}{\tau}. \quad (4.5)$$

Спрямление временных зависимостей внутреннего трения в координатах  $\ln \gamma(t)$  свидетельствует о применимости формулы (4.4) к описанию экспериментальных зависимостей  $Q^{-1}(t)$  (рисунок 4.6).

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

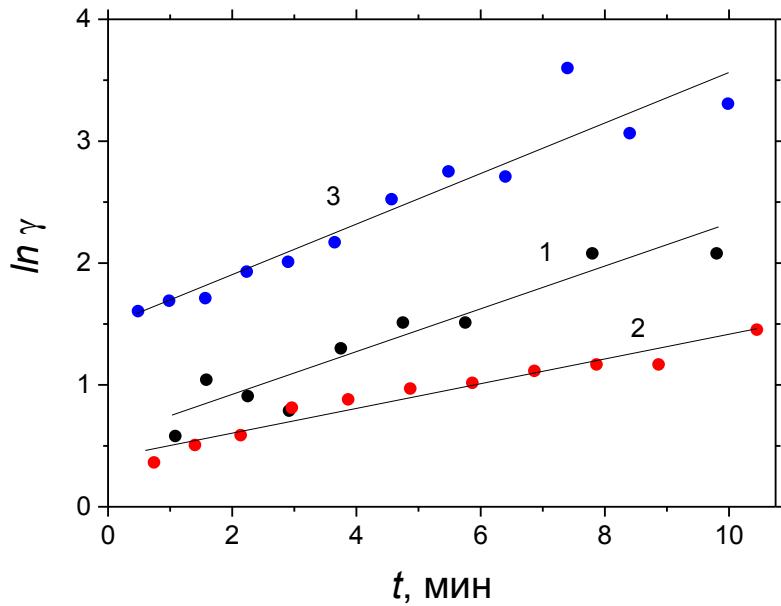


Рисунок 4.6 – Временные зависимости внутреннего трения при температуре  $T = 20$  °C, построенные в координатах  $\ln \gamma(t)$  после подачи внешнего постоянного электрического поля различной напряженности  $E_0$ , кВ/см: 1) 2; 2) 6; 3) 10

Более высокое значение установившегося внутреннего трения по сравнению со значением до подачи поля объясняется взаимодействием доменных границ с точечными дефектами. Приложенное поле  $E_0$  приводит к возникновению наведённой поляризации и увеличению модуля упругости, в результате чего происходит уменьшение энергии взаимодействия доменной стенки с точечными дефектами, что ведёт к увеличению внутреннего трения.

Результаты диэлектрических измерений показали [125], что приложенное электрическое поле подавляет максимумы диэлектрической проницаемости (рисунок 4.7, а) и тангенса угла диэлектрических потерь (рисунок 4.7, б) и смещает их в сторону более высоких температур, причем зависимость температуры максимума диэлектрической проницаемости  $T_m$  от напряженности постоянного электрического поля  $E_0$  близка к линейной до поля  $E_0 = 6$  кВ/см, а при более высоких полях линейность нарушается (рисунок 4.8).

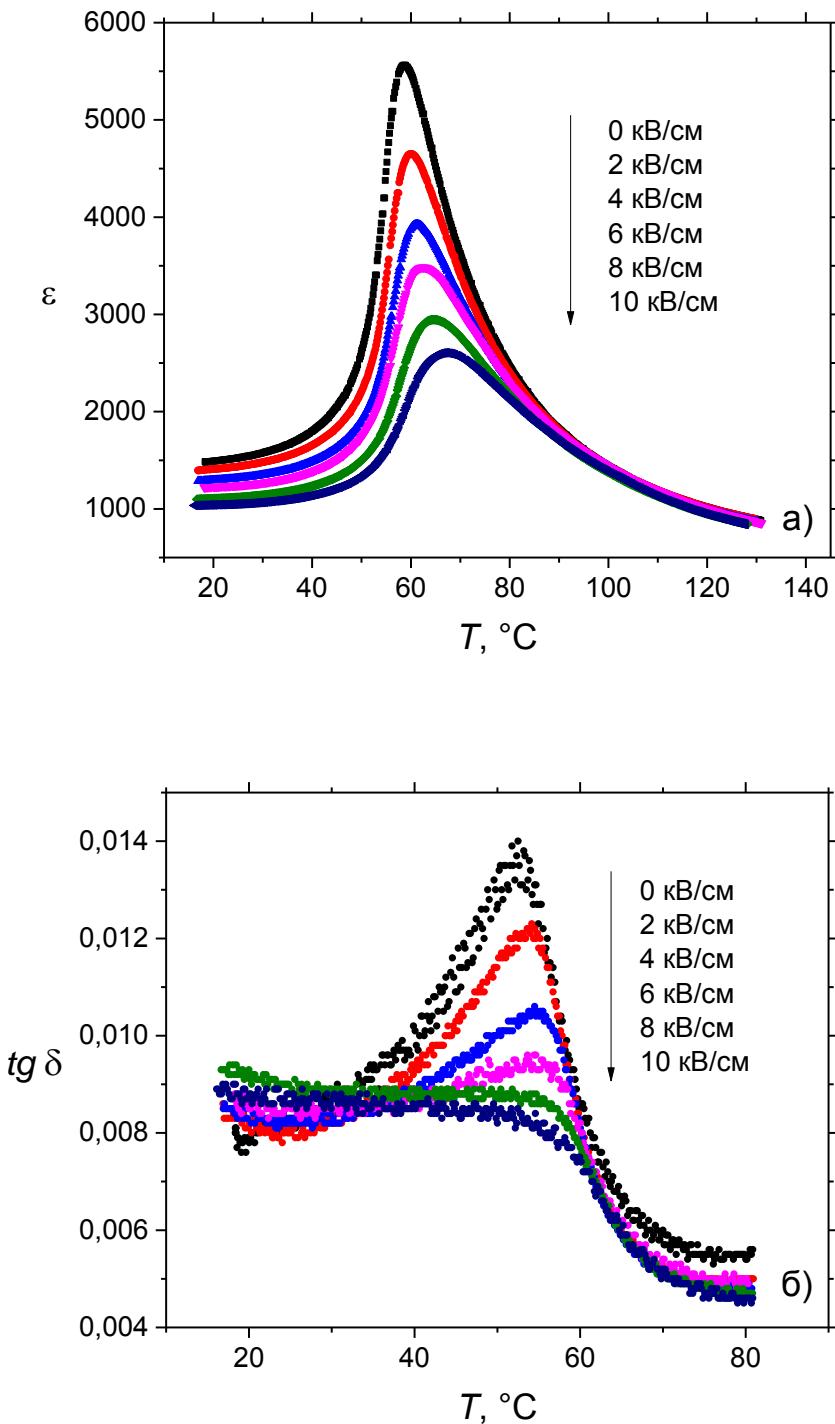


Рисунок 4.7 – Температурные зависимости: (а) диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и (б) тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  сегнетоэлектрического твердого раствора  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ , измеренные на частоте 1 кГц при разных значениях внешнего постоянного электрического поля

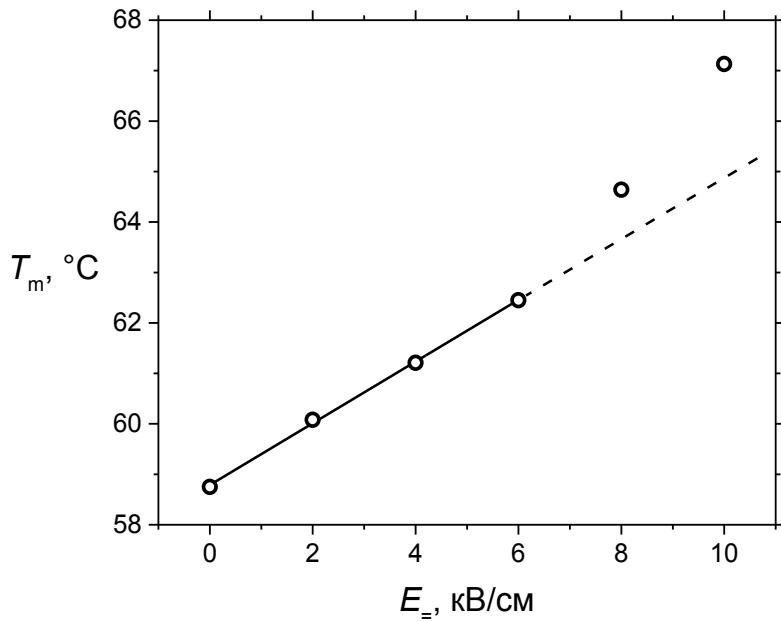


Рисунок 4.8 – Зависимость температуры максимума диэлектрической проницаемости от внешнего постоянного электрического поля  $E_0$  в сегнетоэлектрическом твёрдом растворе  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$

Такое поведение  $T_m$  от  $E_0$  можно объяснить следующим образом. Согласно термодинамике, в сегнетоэлектриках с фазовым переходом 1-го рода смещение температуры Кюри определяется выражением

$$\Delta T_C = E_0 / (P_S \alpha_0), \quad (4.6)$$

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/м<sup>2</sup> [30] и определив по результатам диэлектрических измерений  $\alpha_0 \approx 7 \cdot 10^5$  м<sup>2</sup>·Н/Кл<sup>2</sup>, была сделана оценка изменения температуры максимума диэлектрической проницаемости при  $E_0 = 10$  кВ/см. Полученное в соответствии с выражением (4.6) 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  $T_m(E_0)$  при  $E_0 > 6$  кВ/см (рисунок 4.8) может объясняться тем, что силь-

ное электрическое поле размывает фазовый переход, и он теряет черты фазового перехода 1-го рода, в результате чего переход из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу происходит не в точке, а занимает некоторую область температур.

#### 4.3 Влияние электрической проводимости на внутреннее трение в сегнетоэлектрической керамике $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$

Поскольку одним из механизмов, дающих вклад во внутреннее трение, является электростатическое взаимодействие заряженных дефектов с доменными стенками [113], 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  $ABO_3$  неизовалентными атомами  $\text{La}^{3+}$  должно приводить к значительному увеличению концентрации электронов. Видно (рисунок 4.9), что уровень  $Q^{-1}$  ниже  $T_C$  намного выше в керамике  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3 + 0,2$  масс. % La по сравнению образцом  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ , а увеличение  $Q^{-1}$  при охлаждении связано с приближением к тетрагонально-ромбическому переходу.

Легирование 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. 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 составляет  $3 \cdot 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ , а легированного образца –  $3,6 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ .

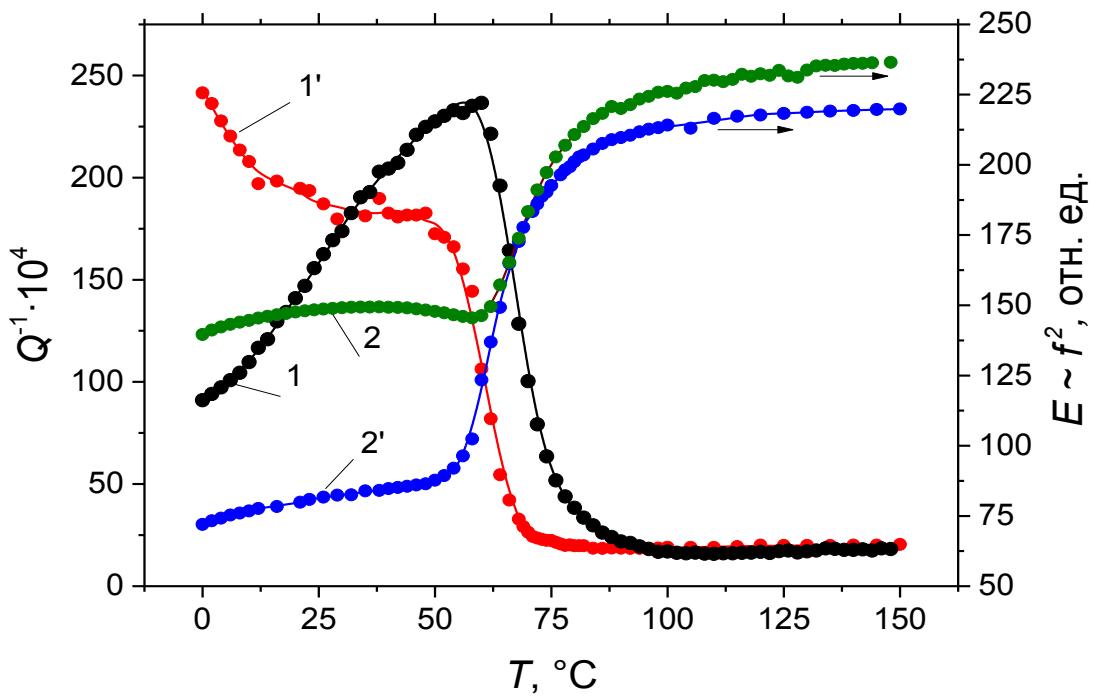


Рисунок 4.9 – Температурные зависимости внутреннего трения  $Q^{-1}$  (кривые 1 и 1') и модуля упругости  $E$  (кривые 2 и 2') для керамики  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  (кривые 1 и 2) и для керамики  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3 + 0,2$  масс. % La (кривые 1' и 2')

Смещение  $T_C$  находит объяснение в работе [126], где рассматривается релаксационный механизм внутреннего трения, обусловленный экранированием электрического поля, возникающего при деформации в сегнетоэлектрическом кристалле класса  $4mm$ , легированном донорами и акцепторами, причем концентрация доноров была больше концентрации акцепторов. При деформации образца под действием сдвиговых напряжений в домене возникает электрическое поле, что приводит к перераспределению электронов в зоне проводимости. В результате свободные от электронов доноры могут захватывать неравновесные электроны в зоне проводимости, создавая связанный заряд, величина которого при определенных условиях намного превышает заряд подвижных неравновесных носителей. С использованием уравнения непрерывности и уравнения Пуассона, описывающих изменение электрического поля в домене при образовании объемного заряда, бы-

ло установлено, что с ростом концентрации донорной примеси время релаксации уменьшается, а максимум  $Q^{-1}$  смещается в область более низких температур.

Более высокий уровень внутреннего трения 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  $\text{La}^+$  [127]. В работе [128] была получена формула, позволяющая оценить энергию взаимодействия доменной стенки с заряженным дефектом

$$U = -\frac{3}{4\pi^{3/2}} \cdot \frac{e^2 \alpha}{\kappa^{1/2} ch^2(x_s/\delta)} \ln \sqrt{\frac{8\pi}{\alpha}}, \quad (4.7)$$

где  $e$  – электрический заряд,  $\alpha$  – термодинамический коэффициент в разложении свободной энергии по Ландау,  $\kappa$  – корреляционная постоянная,  $x_s$  – координата, характеризующая положение границы домена,  $\delta$  – ширина доменной границы.

Численная оценка по формуле (4.7) 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

$$U = -\frac{3}{4\pi^{3/2}} \cdot \frac{e^2 \alpha}{\kappa^{1/2} ch^2(x_s/\delta)} \left( \sqrt{\frac{1}{\delta k_D}} + \frac{1}{2\delta k_D} \right), \quad (4.8)$$

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 (4.8) и данные  $T = 50$  °C,  $N \approx 10^{18}$  см<sup>-3</sup>,  $k = 10^{-15}$  см<sup>2</sup>,  $\delta = 5 \cdot 10^{-7}$  см для образца  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3 + 0,2$  масс. % La

была определена энергия  $U \approx 1,3 \cdot 10^{-3}$  эВ, которая намного меньше, чем  $U$  для образца  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ . Используя энергию  $U$ , можно определить силу взаимодействия доменных стенок с заряженными дефектами

$$F \approx \frac{2U}{\delta}. \quad (4.9)$$

Были получены следующие значения:  $F = 4,5 \cdot 10^{-7}$  дин для  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  и  $F = 8,3 \cdot 10^{-9}$  дин для  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3 + 0,2$  масс. % La [129]. Уменьшение силы взаимодействия доменных стенок с заряженными дефектами должно приводить к увеличению внутреннего трения, что и наблюдалось в образцах  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3 + 0,2$  масс. % La.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследовано влияние изовалентного замещения ионов  $\text{Ba}^{2+}$  ионами  $\text{Sr}^{2+}$  на диэлектрические свойства керамического твёрдого раствора  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  в интервале концентраций  $0,1 \leq x \leq 0,7$ . При увеличении концентрации  $\text{Sr}^{2+}$  максимальное значение диэлектрической проницаемости уменьшается, температура максимума  $\epsilon_m$  снижается, а сам максимум  $\epsilon$  на температурной шкале становится шире, т. е. происходит размытие фазового перехода, которое связывается с ростом структурной неоднородности вследствие замены ионов  $\text{Ba}^{2+}$  ионами  $\text{Sr}^{2+}$ , имеющими меньший ионный радиус. Снижение величины  $\epsilon_m$  при увеличении концентрации атомов  $\text{Sr}$  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  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ . Увеличение концентрации ионов  $\text{Sr}^{2+}$  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  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  ионами  $\text{Bi}^{3+}$  в керамическом твёрдом растворе  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  происходит размытие фазового перехода. 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. %  $\text{Bi}$  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  $\text{Bi}^{3+}$ .

4. Анализ температурных зависимостей диэлектрической проницаемости в твёрдом растворе  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ :  $x$  ат. % Bi 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  $\epsilon(T)$  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. % Bi. 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. При охлаждении функция распределения времен релаксации уширивается, 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 флюктуационного 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 флюктуационного 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 растет 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 внут-

реннее 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 уменьшается 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.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Гуфан, Ю. М. Структурные фазовые переходы / Ю. М. Гуфан. – М.: Наука, 1982. – 304 с.
- 2 Schmid, H. Multi-ferroic magnetoelectrics / H. Schmid // Ferroelectrics. – 1994. – V. 162. – №. 1. – P. 317-338.
- 3 Wul, B. Barium titanate: a new ferro-electric / B. Wul // Nature. – 1946. – V. 157. – №. 3998. – P. 808-808.
- 4 Veerapandian, V. Strategies to improve the energy storage properties of perovskite lead-free relaxor ferroelectrics: a review / V. Veerapandian, F. Benes, T. Gindel, M. Deluca // Materials. – 2020. – V. 13. – №. 24. – P. 5742 (47 pp).
- 5 Shvartsman, V. V. Lead-free relaxor ferroelectrics / V. V. Shvartsman, D. C. Lupascu // J. Am. Ceram. Soc. – 2012. – V. 95. – №. 1. – P. 1-26.
- 6 Buscaglia, V. Size and scaling effects in barium titanate. An overview / V. Buscaglia, C. A. Randall // J. Eur. Ceram. Soc. – 2020. – V. 40. – №. 11. – P. 3744-3758.
- 7 Glinchuk, M. D. Influence of impurities on the properties of rare-earth-doped barium-titanate ceramics / M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, S. M. Kornienko, V. V. Laguta, A. M. Slipenyuk, A. G. Bilous, O. I. V'yunov, O. Z. Yanchevskii // J. Mater. Chem. – 2000. – V. 10. – №. 4. – P. 941-947.
- 8 Zhang, K. The self-compensation mechanism in barium titanate ceramics with colossal permittivity / K. Zhang, L. Li, M. Wang, W. Luo, W. Wang // J. Alloys Compd. – 2021. – V. 851. – P. 156856 (8 pp).
- 9 Amin, R. Optimization of Pb content in enhancing ferroelectricity and shifting the  $T_c$  of  $\text{BaTiO}_3$  to a higher temperature / R. Amin, N. Khatun, S. Sen // J. Appl. Phys. – 2019. – V. 126. – №. 17. – P. 174105-1–174105-10.
- 10 Ravez, J. Chemical bonding, a relevant tool for designing new perovskite-type ferroelectric materials / J. Ravez, M. Pouchard, P. Hagenmuller // Ferroelectrics. – 1997. – V. 197. – №. 1. – P. 161-173.

11 Ravez, J. Ferroelectricity in solid state chemistry / J Ravez // C. R. Acad. Sci. Series IIc-Chemistry. – 2000. – V. 3. – №. 4. – P. 267-283.

12 Arshad, M. Fabrication, structure, and frequency-dependent electrical and dielectric properties of Sr-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics / M. Arshad, H. Du, M. S. Javed, A. Maqsood, I. Ashraf, S. Hussain, W. Ma, H. Ran // Ceram. Int. – 2020. – V. 46. – №. 2. – P. 2238-2246.

13 Chawla, A. Structural, surface morphological and ferroelectric properties of Ca doped BaTiO<sub>3</sub> solid solutions / A. Chawla, K. Kaur, A. Singh, M. Singh // AIP Conf. Proc. – 2018. – V. 2009. – №. 1. – P. 020016 (4 pp).

14 Maiti, T. Evaluation of experimental resume of BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> with perspective to ferroelectric relaxor family: an overview / T. Maiti, R. Guo, A. S. Bhalla // Ferroelectrics. – 2011. – V. 425. – №. 1. – P. 4-26.

15 Curecheriu, L. P. Investigation of the ferroelectric–relaxor crossover in Ce-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics by impedance spectroscopy and Raman study / L. P. Curecheriu, M. Deluca, Z. V. Mocanu, M. V. Pop, V. Nica, M. T. Buscaglia, M. Van Bael, A. Hardy, N. Horchidan, L. Mitoseriu // Phase Transit. – 2013. – V. 86. – №. 7. – P. 703-714.

16 Kleemann, W. Non-linear permittivity study of the crossover from ferroelectric to relaxor and cluster glass in BaTi<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0.175 – 0.30) // Appl. Phys. Lett. – 2014. – V. 104. – №. 18. – P. 182910 (4 pp).

17 Anwar, S. Crossover from classical to relaxor ferroelectrics in BaTi<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ceramics / S. Anwar, P. R. Sagdeo, N. P. Lalla // J. Phys. Condens. Matter. – 2006. – V. 18. – №. 13. – P. 3455-3468.

18 Elorika, P. Synthesis conditions induced disorder and its role in affecting structural, dielectric, piezoelectric, optical behavior and enhancing energy storage efficiency in (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramics / P. Elorika, S. Jayasri, A. Sharmistha, S. Anwar // Ceram. Int. – 2022. – V. 48. – №. 13. – P. 19324-19335.

19 Li, W. Structure and dielectric behavior of La-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics / W. Li, Z. J. Xu, R. Q. Chu, P. Fu // Adv. Mat. Res. – 2010. – V. 105. – P. 252-254.

20 Lu, D. Y. Structural and dielectric properties, electron paramagnetic resonance, and defect chemistry of Pr-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics / D.-Y. Lu, X.-Y. Sun, B. Liu, J.-L. Zhang, T. Ogata // *J. Alloys Compd.* – 2014. – V. 615. – P. 25-34.

21 Masó, N. Polymorphism and dielectric properties of Nb-doped BaTiO<sub>3</sub> / N. Masó, H. Beltrán, E. Cordoncillo, D. C. Sinclair, A. R. West // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – V. 91. – №. 1. – P. 144-150.

22 Veerapandian, V. Origin of relaxor behavior in barium-titanate-based lead-free perovskites / V. Veerapandian, M. N. Popov, F. Mayer, J. Spitaler, S. Svirskas, V. Kalendra, J. Lins, G. Canu, M. T. Buscaglia, M. Pasciak, J. Banys, P. B. Groszewicz, V. Buscaglia, J. Hlinka, M. Deluca // *Adv. Electron. Mater.* – V. 8. – 2022. – P. 2100812 (11 pp).

23 Kinoshita, K. Grain-size effects on dielectric properties in barium titanate ceramics / K. Kinoshita, A. Yamaji // *J. Appl. Phys.* – 1976. – V. 47. – №. 1. – P. 371-373.

24 Ihlefeld, J. F. Scaling effects in perovskite ferroelectrics: fundamental limits and process-structure-property relations / J. F. Ihlefeld, D. T. Harris, R. Keech, J. L. Jones, J. P. Maria, S. Trolier-McKinstry // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2016. – V. 99. – №. 8. – P. 2537-2557.

25 Tian, H. Y. Preparation and characterization of hafnium doped barium titanate ceramics / H. Y. Tian, Y. Wang, J. Miao, H. L.W. Chan, C. L. Choy // *J. Alloys Compd.* – 2007. – V. 431. – №. 1-2. – P. 197-202.

26 Dechakupt, T. Microstructure and electrical properties of niobium doped barium titanate ceramics / T. Dechakupt, J. Tangsritrakul, P. Ketsuwan, R. Yimnirun // *Ferroelectrics.* – 2011. – V. 415. – №. 1. – P. 141-148.

27 Yang, L. Perovskite lead-free dielectrics for energy storage applications / L. Yang, X. Kong, F. Li, H. Hao, Z. Cheng, H. Liu, J.-F. Li, S. Zhang // *Prog. Mater. Sci.* – 2019. – V. 102. – P. 72-108.

28 Hsiang, H. I. Effects of porosity on dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub> ceramics / H.-I. Hsiang, F.-S. Yen, C.-Y. Huang // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1995. – V. 34. – №. 4R. – P. 1922-1925.

29 Spanier, J. E. Ferroelectric phase transition in individual single-crystalline BaTiO<sub>3</sub> nanowires / J. E. Spanier, A. M. Kolpak, J. J. Urban, I. Grinberg, L. Ouyang, W. S. Yun, A. M. Rappe, H. Park // Nano Lett. – 2006. – V. 6. – №. 4. – P. 735-739.

30 Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс. – М.: Мир, 1981. – 736 с.

31 Aschauer, U. Competition and cooperation between antiferrodistortive and ferroelectric instabilities in the model perovskite SrTiO<sub>3</sub> / U. Aschauer, N. A. Spaldin // J. Phys. Condens. Matter. – 2014. – V. 26. – №. 12. – P. 122203 (8 pp).

32 Ang, C. Effect of electric field and post-treatment on dielectric behavior of SrTiO<sub>3</sub> single crystal / C. Ang, R. Guo, A. S. Bhalla, L. E. Cross // J. Appl. Phys. – 2000. – V. 87. – №. 8. – P. 3937-3940.

33 Linnik, E. D. Raman response of quantum critical ferroelectric Pb-doped SrTiO<sub>3</sub> / E. D. Linnik, A. S. Mikheykin, D. Rubi, V. B. Shirokov, D. Mezzane, S. V. Kondovych, I. A. Lukyanchuk, A. G. Razumnaya // Crystals. – 2021. – V. 11. – №. 12. – P. 1469 (11 pp).

34 Jaffari, G. H. Development of ferroelectric correlations in the quantum paraelectric and antiferrodistortive regimes in Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> (x ≤ 0.10) / G. H. Jaffari, Z. Mehmood, A. M. Iqbal, S. K. Hasanain, S. I. Shah // J. Appl. Phys. – 2014. – V. 116. – №. 8. – P. 084101 (7 pp).

35 Lemanov, V. V. Phase transitions and dielectric relaxation in incipient ferroelectrics with the perovskite structure / V. V. Lemanov // Ferroelectrics. – 2007. – V. 346. – №. 1. – P. 97-109.

36 Квятковский, О. Е. Квантовые эффекты в виртуальных и низкотемпературных сегнетоэлектриках (Обзор) / О. Е. Квятковский // ФТТ. – 2001. – Т. 43. – №. 8. – С. 1345-1362.

37 Lemanov, V. V. Phase transitions in SrTiO<sub>3</sub> quantum paraelectric with impurities / V. V. Lemanov // Ferroelectrics. – 1999. – V. 226. – №. 1. – P. 133-146.

38 Марковин, П. А. Термооптические и диэлектрические исследования сегнетоэлектрической фазы, индуцированной кальцием, в виртуальном сегнетоэлек-

трике  $\text{SrTiO}_3$  / П. А. Марковин, В. А. Трепаков, М. Е. Гужва, А. Dejneka, А. Г. Раздобарин, О. Е. Квятковский // ФТТ. – 2018. – Т. 60. – №. 9. – С. 1748-1760.

39 Chen, A. Dielectric polarization processes in Bi:  $\text{SrTiO}_3$  / A. Chen, Z. Yu, J. Scott, A. Loidl, R. Guo, A. S. Bhalla, L. E. Cross // J. Phys. Chem. Solids. – 2000. – V. 61. – №. 2. – P. 191-196.

40 Zhou, L. Dependence of the structural and dielectric properties of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  ceramic solid solutions on raw material processing / L. Zhou, P. M. Vilarinho, J. L. Baptista // J. Eur. Ceram. Soc. – 1999. – V. 19. – №. 11. – P. 2015-2020.

41 Lemanov, V. V. Phase transitions and glasslike behavior in  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  / V. V. Lemanov, E. P. Smirnova, P. P. Syrnikov, E. A. Tarakanov // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 54. – №. 5. – P. 3151-3157.

42 Гриднев, С. А. Основы физики полярных диэлектриков / С. А. Гриднев. – Саарбрюккен: Palmarium Academic Publishing, 2014. – 219 с.

43 Мамин, Р. Ф. Феноменологическая модель релаксорного поведения / Р. Ф. Мамин, Д. А. Таюрский // Известия РАН. Серия физическая. – 2016. – Т. 80. – №. 9. – С. 1141-1144.

44 Bokov, A. A. Dielectric relaxation in relaxor ferroelectrics / A. A. Bokov, Z. G. Ye // J. Adv. Dielectr. – 2012. – V. 2. – №. 02. – P. 1241010 (24 pp).

45 Saremi, S. Defect-induced (dis) order in relaxor ferroelectric thin films // Phys. Rev. Lett. – 2019. – V. 123. – №. 20. – P. 207602 (6 pp).

46 Полушкина, А. Д. Исследование диэлектрического отклика, проводимости и тока термостимулированной деполяризации в релаксорном сегнетоэлектрике  $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  / А. Д. Полушкина, Е. Д. Обозова, В. Г. Залесский, Т. А. Смирнова, С. Г. Лушников // ФТТ. – 2021. – Т. 63. – №. 9. – С. 1382-1386.

47 Смоленский, Г. А. Физика сегнетоэлектрических явлений / Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов, Н. Н. Крайник, Р. Е. Пасынков, А. И. Соколов, Н. К. Юшин – Л.: Наука, 1985. – 396 с.

48 Смоленский, Г. А. Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом / Г. А. Смоленский, В. А. Исупов, А. И. Аграновская, С. Н. Попов // ФТТ. – 1960. – Т. 11. – № 11. – С. 2906-2918.

49 Kirillov, V. V. Relaxation polarization of  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN) – A ferroelectric with a diffused phase transition / V. V. Kirillov, V. A. Isupov // Ferroelectrics. – 1973. – V. 5. – №. 1. – P. 3-9.

50 Ahn, C. W. A brief review on relaxor ferroelectrics and selected issues in lead-free relaxors / C. W. Ahn, C. H. Hong, B. Y. Choi, H. P. Kim, H. S. Han, Y. Hwang, W. Jo, K. Wang, J. F. Li, J. S. Lee, I. W. Kim // J. Korean Phys. Soc. – 2016. – V. 68. – №. 12. – P. 1481-1494.

51 Боков, А. А. Закономерности влияния беспорядка в кристаллической структуре на сегнетоэлектрические фазовые переходы / А. А. Боков // ЖЭТФ. – 1997. – Т. 111. – №. 5. – С.1817-1832.

52 Maiti, T. Structure-property phase diagram of  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  system / T. Maiti, R. Guo, A. S. Bhalla // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – V. 91. – №. 6. – P. 1769-1780.

53 Смоленский, Г. А. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов станината бария в титанате бария / Г. А. Смоленский, В. А. Исупов // Журнал технической физики. – 1954. – Т. 24. – №. 8. – С. 1375-1386.

54 Cross, L. E. Relaxor ferroelectrics: an overview / L. E. Cross // Ferroelectrics. – 1994. – V. 151. – №. 1. – P. 305-320.

55 Viehland, D. Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors / D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross, M. Wuttig // J. Appl. Phys. – 1990. – V. 68. – №. 6. – P. 2916-2921.

56 Viehland, D. Dipolar-glass model for lead magnesium niobate / D. Viehland, J. F. Li, S. J. Jang, L. E. Cross, M. Wuttig // Phys. Rev. B. – 1991. – V. 43. – №. 10. – P. 8316-8320.

57 Pirc, R. Vogel-Fulcher freezing in relaxor ferroelectrics / R. Pirc, R. Blinc // Phys. Rev. B. – 2007. – V. 76. – №. 2. – P. 020101 (3 pp).

58 Viehland, D. The glassy behavior of relaxor ferroelectrics / D. Viehland, M. Wuttig, L. E. Cross // Ferroelectrics. – 1991. – V. 120. – №. 1. – P. 71-77.

59 Tachibana, M. Thermal conductivity and heat capacity of the relaxor ferroelectric  $[\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3]_{1-x}[\text{PbTiO}_3]_x$  / M. Tachibana, E. Takayama-Muromachi // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 79. – №. 10. – P. 100104 (4 pp).

60 Novak, N. High-resolution calorimetric study of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  single crystal / N. Novak, R. Pirc, M. Wencka, Z. Kutnjak // Phys. Rev. Lett. – 2012. – V. 109. – №. 3. – P. 037601 (5 pp).

61 Burns, G. Ferroelectrics with a glassy polarization phase / G. Burns, F. H. Dacol // Ferroelectrics. – 1990. – V. 104. – №. 1. – P. 25-35.

62 Cowley, R. A. Relaxing with relaxors: a review of relaxor ferroelectrics / R. A. Cowley, S. N. Gvasaliya, S. G. Lushnikov, B. Roessli, G. M. Rotaru // Adv. Phys. – 2011. – V. 60. – №. 2. – P. 229-327.

63 Blinc, R. Polar nanoclusters in relaxors / R. Blinc, V. V. Laguta, B. Zalar, J. Banys // Frontiers of ferroelectricity. – Boston: Springer, 2006. – P. 27-30.

64 Westphal, V. Diffuse phase transitions and random-field-induced domain states of the “relaxor” ferroelectric  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  / V. Westphal, W. Kleemann, M. D. Glinchuk // Phys. Rev. Lett. – 1992. – V. 68. – №. 6. – P. 847-850.

65 Shvartsman, V. V. Crossover from ferroelectric to relaxor behavior in  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  solid solutions / V. V. Shvartsman, J. Dec, Z. K. Xu, J. Banys, P. Keburis, W. Kleemann // Phase Transit. – 2008. – V. 81. – №. 11-12. – P. 1013-1021.

66 Shvartsman, V. V. The dielectric relaxation in solid solutions  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  / V. V. Shvartsman, J. Zhai, W. Kleemann // Ferroelectrics. – 2009. – V. 379. – №. 1. – P. 77-85.

67 Laulhé, C. Random local strain effects in the relaxor ferroelectric  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ : experimental and theoretical investigation / C. Laulhé, F. Hippert, J. Kreisel, A. Pasturel, A. Simon, J.-L. Hazemann, R. Bellissent, G. J. Cuello // Phase Transit. – 2011. – V. 84. – №. 5-6. – P. 438-452.

68 Pirc, R. Spherical random-bond-random-field model of relaxor ferroelectrics / R. Pirc, R. Blinc // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 60. – №. 19. – P. 13470-13478.

69 Li, Z. Dielectric properties and transition temperature of ceramics in the  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-BaTiO}_3$  system / Z. Li, Q. Li, L. Zhang, X. Yao // Ferroelectrics. – 2001. – V. 262. – №. 1. – P. 47-52.

70 Wei, Y. Dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of  $\text{BiFeO}_3$ – $\text{BaTiO}_3$  ceramics / Y. Wei, X. Wang, J. Zhu, X. Wang, J. Jia // J. Am. Ceram. Soc. – 2013. – V. 96. – №. 10. – P. 3163-3168.

71 Hu, Q. Abnormal phase transition and polarization mismatch phenomena in  $\text{BaTiO}_3$ -based relaxor ferroelectrics / Q. Hu, X. Wei // J. Adv. Dielectr. – 2019. – V. 9. – №. 5. – P. 1930002-1-1930002-27.

72 Ogihara, H. Weakly coupled relaxor behavior of  $\text{BaTiO}_3$ – $\text{BiScO}_3$  ceramics / H. Ogihara, C. A. Randall, S. Trolier-McKinstry // J. Am. Ceram. Soc. – 2009. – V. 92. – №. 1. – P. 110-118.

73 Veerapandian, V. K. B-site vacancy induced Raman scattering in  $\text{BaTiO}_3$ -based ferroelectric ceramics / V. K. Veerapandian, S. Khosravi, G. Canu, A. Feteira, V. Buscaglia, K. Reichmann, M. Deluca // J. Eur. Ceram. Soc. – 2020. – V. 40. – №. 13. – P. 4684-4688.

74 Morrison, F. D. Novel doping mechanism for very-high-permittivity barium titanate ceramics / F. D. Morrison, D. C. Sinclair, J. M. Skakle, A. R. West // J. Am. Ceram. Soc. – 1998. – V. 81. – №. 7. – P. 1957-1960.

75 Feteira, A. Structure–property relationships of  $\text{BaTi}_{1-2y}\text{Ga}_y\text{Nb}_y\text{O}_3$  ( $0 \leq y \leq 0.35$ ) ceramics / A. Feteira, D. C. Sinclair, I. M. Reaney, M. T. Lanagan // J. Am. Ceram. Soc. – 2005. – V. 88. – №. 11. – P. 3055-3062.

76 Wada, S. Change of macroscopic and microscopic symmetry of barium titanate single crystal around curie temperature / S. Wada, T. Suzuki, M. Osada, M. Kakihana, T. Noma // Jpn. J. Appl. Phys. – 1998. – V. 37. – №. 9S. – P. 5385-5393.

77 Buscaglia, V. Average and local atomic-scale structure in  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x = 0.10, 0.20, 0.40$ ) ceramics by high-energy x-ray diffraction and Raman spectroscopy / V. Buscaglia, S. Tripathi, V. Petkov, M. Dapiaggi, M. Deluca, A. Gajović, Y. Ren // J. Phys. Condens. Matter. – 2014. – V. 26. – №. 6. – P. 065901 (13 pp).

78 Farhi, R. A Raman and dielectric study of ferroelectric ceramics / R. Farhi, M. El Marssi, A. Simon, J. Ravez // Eur. Phys. J. B. – 1999. – V. 9. – №. 4. – P. 599-604.

79 Pokorný, J. Use of Raman spectroscopy to determine the site occupancy of dopants in BaTiO<sub>3</sub> / J. Pokorý, U. M. Pasha, L. Ben, O. P. Thakur, D. C. Sinclair, I. M. Reaney // J. Appl. Phys. – 2011. – V. 109. – №. 11. – P. 114110 (5 pp).

80 Farhi, R. Relaxor-like and spectroscopic properties of niobium modified barium titanate / R. Farhi, M. El Marssi, A. Simon, J. Ravez // Eur. Phys. J. B. – 2000. – V. 18. – №. 4. – P. 605-610.

81 Chen, Y. L. PTCR effect in donor doped barium titanate: review of compositions, microstructures, processing and properties / Y. L. Chen, S. F. Yang // Adv. Appl. Ceram. – 2011. – V. 110. – №. 5. – P. 257-269.

82 Rowlands, W. Additive manufacturing of barium titanate based ceramic heaters with positive temperature coefficient of resistance (PTCR) / W. Rowlands, B. Vaidhyanathan // J. Eur. Ceram. Soc. – 2019. – V. 39. – №. 12. – P. 3475-3483.

83 Yoon, D. Tetragonality of barium titanate powder for a ceramic capacitor application // J. Ceram. Process. Res. – 2006. – V. 7. – №. 4. – P. 343-354.

84 Полупроводники на основе титаната бария: пер. с яп. И. Б. Реута. – М.: Энергоиздат, 1982. – 328 с.

85 Bao, P. Barium strontium titanate thin film varactors for room-temperature microwave device applications // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2008. – V. 41. – №. 6. – P. 063001 (21 pp).

86 Григорьев, Л. В. Температурные свойства диэлектрической проницаемости и оптические свойства многослойной структуры вариозонного титаната бария-стронция / Л. В. Григорьев, А. А. Семенов, А. А. Иванов, Е. А. Седых // ФТТ – 2021. – Т. 63. – №. 1. – С. 91-95.

87 Глозман, И. А. Пьезокерамика / И. А. Глозман. – М.: Энергия, 1972. – 288 с.

88 Окадзаки, К. Технология керамических диэлектриков: пер. с англ. / К. Окадзаки. – М.: Энергия, 1976. – 336 с.

89 Постников, В. С. Внутреннее трение в металлах / В. С. Постников. – М.: Металлургия, 1974. – 352 с.

90 Su, B. Microstructure and dielectric properties of Mg-doped barium strontium titanate ceramics / B. Su, T.W. Button // J. Appl. Phys. – 2004. – V. 95. – №. 3. – P. 1382-1385.

91 Morrison, F.D. An alternative explanation for the origin of the resistivity anomaly in La-doped  $\text{BaTiO}_3$  / F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West // J. Am. Ceram. Soc. – 2001. – V. 84. – №. 2. – P. 474-76.

92 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. Тезисы докладов VIII Международной молодежной научной конференции. Екатеринбург: УрФУ, 2021. С. 873-874.

93 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. – V. 2466. – №. 1. – P. 060018 (4 pp).

94 Petzelt, J. Dielectric grain-size effect in high-permittivity ceramics / J. Petzelt // Ferroelectrics. – 2010. – V. 400. – №. 1. – P. 117-134.

95 Liu, Z. R. The proportion of frozen local polarization in relaxor ferroelectrics / Z. R. Liu, Y. Zhang, B. L. Gu, X. W. Zhang // J. Phys. Condens. Matter. – 2001. – V. 13. – №. 5. – P. 1133-1139.

96 Mitoseriu, L. Analysis of the composition-induced transition from relaxor to ferroelectric state in  $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ – $\text{PbTiO}_3$  solid solutions / L. Mitoseriu, A. Stancu, C. Fedor, P. M. Vilarinho // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 94. – №. 3. – P. 1918-1925.

97 Камынин, А. А. Влияние неоднородностей структуры на свойства мультиферроиков  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  и  $(1-x)\text{BiFeO}_3$ - $x\text{MgFe}_2\text{O}_4$ : дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Камынин Алексей Александрович. - Воронеж, 2020. – 112 с.

98 Lemanov, V. V. Improper ferroelastic  $\text{SrTiO}_3$  and what we know today about its properties / V. V. Lemanov // Ferroelectrics. – 2002. – V. 265. – №. 1. – P. 1-21.

99 Pirc, R. Freezing in relaxor ferroelectrics and dipolar glasses / R. Pirc, Z. Kutnjak // Phase Transitions. – 2014. – V. 88. – №. 3. – P. 222-233.

100 Kirsch, B. Local polarization in PLZT with diffuse phase transition / B. Kirsch, H. Schmitt, H. E. Müser // Ferroelectrics. – 1986. – V. 68. – №. 1. – P. 275-280.

101 Okawa, T. Site occupancy of Bi ions and microwave dielectric properties in  $\text{Ba}_{6-3x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  solid solutions / T. Okawa, M. Imaeda, H. Ohsato // Mater. Sci. Eng. B. – 2002. – V. 88. – №. 1. – P. 58-61.

102 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.

103 Bokov, A. A. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure / A. A. Bokov, Z. -G. Ye // Progress in Advanced Dielectrics. – 2020. – P. 105-164.

104 Tagantsev A. K. Vogel-Fulcher relationship for the dielectric permittivity of relaxor ferroelectrics / A.K. Tagantsev // Phys. Rev. Lett. – 1994. – V. 72. – №. 7. – P. 1100-1103.

105 Liu, J. Insights into the dielectric response of ferroelectric relaxors from statistical modeling / J. Liu, F. Li, Y. Zeng, Z. Jiang, L. Liu, D. Wang, Z.-G. Ye, C.-L. Jia // Phys. Rev. B. – 2017. – Vol. 96. – №. 5. – P. 054115 (11 pp).

106 Гриднев, С. А. Моделирование температурной зависимости диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектрической керамике  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Bi}_{0,1}\text{TiO}_{2,85}(\text{V}_\text{O})_{0,05}$  / С. А. Гриднев, И. И. Попов // Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах: сборник трудов международной конференции. Махачкала, 2021. С. 100-101.

107 Liu, L. Revisiting the temperature-dependent dielectric permittivity of  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  / L. Liu, S. Ren, J. Zhang, B. Peng, L. Fang, D. Wang // J. Am. Ceram. Soc. – 2018. – V. 101. – №. 6. – P. 2408-2416.

108 Liu, L. Localized polarons and conductive charge carriers: understanding  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  over a broad temperature range / L. Liu, S. Ren, J. Liu, F. Han, J. Zhang, B. Peng, D. Wang, A. A. Bokov, Z.-G. Ye // Phys. Rev. B. – 2019. – V. 99. – №. 9. – P. 094110 (8 pp).

109 Hu, Q. Symmetry changes during relaxation process and pulse discharge performance of the  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  ceramic / Q. Hu, J. Bian, P. S. Zelenovskiy, Y. Tian, L. Jin, X. Wei, Z. Hu, V. Y. Shur // J. Appl. Phys. – 2018. – V. 124. – №. 5. – P. 054101 (11 pp).

110 Тимонин, П. Н. Стекольная релаксация в кристаллах магнониобатитаната свинца / П. Н. Тимонин, Ф. И. Савенко, Е. М. Емельянов, Л. П. Панченко // Письма в ЖЭТФ. – 1995. – Т. 61. – №. 2. – С. 117-121.

111 Kleemann, W. Relaxor ferroelectrics: Cluster glass ground state via random fields and random bonds / W. Kleemann // Phys. Status Solidi (b). – 2014. – V. 10. – №. 251. – P. 1993-2002.

112 Bahri, F. Classical or relaxor ferroelectric behaviour of ceramics with composition  $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{TiO}_3$  / F. Bahri, A. Simon, H. Khemakhem, J. Ravez // Phys. Status Solidi A. – 2001. – V. 184. – №. 2. – P. 459-464.

113 Gridnev, S. A. The investigation of low-frequency acoustic properties of ferroelectrics and ferroelastics by torsion pendulum technique / S. A. Gridnev // Ferroelectrics. – 1990. – V. 112. – P. 107-127.

114 Современная кристаллография. В 4 т. Т. 4. Физические свойства кристаллов / Л. А. Шувалов, А. А. Урусовская, И. С. Желудев, А. В. Залесский, С. А. Семилетов, Б. Н. Гречушников, И. Г. Чистяков, С. А. Пикин; под общ. ред. Б. К. Вайнштейна. – М.: Наука, 1981. – 496 с.

115 Гриднев, С. А. Эффективная упругая нелинейность чистого собственного сегнетоэластика  $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$  / С. А. Гриднев, И. И. Попов // Вестник ВГТУ. – 2018. – Т. 14. – №. 5. – С. 172-175.

116 Струков, Б. А. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах: учебное пособие / Б. А. Струков, А. П. Леванюк. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Наука: Физматлит, 1995. – 300 с.

117 Gridnev, S. A. 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. – V. 889. – P. 161764 (7 pp).

118 Käenzig, W. Röntgenuntersuchungen über die seignettelektrizität von bariumtitanat / W. Käenzig // *Helv. Phys. Acta.* – 1951. – V. 24. – P. 175-216.

119 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 международной конференции. Воронеж: ВГТУ, 2019. С. 99-100.

120 Gridnev, S. A. Dielectric relaxation in disordered polar dielectrics / S. A. Gridnev // *Ferroelectrics.* – 2002. – V. 266. – P. 171-209.

121 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. – V. 561. – P. 127-134.

122 Физическая акустика. Т. 1. Ч. А. Методы и приборы ультразвуковых исследований: под ред У. Мэзона. – М.: Мир, 1966. – 592 с.

123 Gridnev S. A. Ultralow-frequency internal friction mechanisms in ferroelectrics / S. A. Gridnev, V. S. Postnikov // *Ferroelectrics.* – 1980. – V. 29. – №. 1. – P. 157-162.

124 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 / Материалы 10 (15) Международного семинара по физике сегнетоэластиков. Воронеж: ВГТУ, 2022. С. 49-50.

125 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 // Материалы XXV Международной конференции по релаксационным явлениям в твердых телах. Воронеж: ВГТУ, 2022. С. 87-88.

126 Турков, С. К. Влияние электронной проводимости на внутреннее трение полидоменных сегнетоэлектрических кристаллов / С. К. Турков, А. П. Котов, В. С. Постников // *ФТТ.* – 1973. – Т. 15. – Вып. 8. – С. 2521-2523.

127 Gridnev, S. A. 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 // Abstracts of the 19th International conference on in-

ternal friction and mechanical spectroscopy (ICIFMS-19). Rome: CNR-ISM, 2022. P. 54.

128 Gridnev, S. A. Influence of electron conductivity on internal friction of semi-conductive barium titanate / S. A. Gridnev, B. M. Darinskii, V. N. Netchaev // Ferroelectrics. – 1983. – V. 46. – №. 1. – P. 5-11.

129 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. – V. 543. – P. 130-136.