

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский
технологический университет»

на правах рукописи

Гусева Ольга Сергеевна

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА
ОСНОВЕ НИОБАТА БАРИЯ – КАЛЬЦИЯ**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук,
профессор Малышкина О.В.

Москва – 2023 г.

Оглавление

Список основных обозначений	3
Введение	4
Глава 1. Литературный обзор,.....	9
1.1. Свойства монокристаллов на основе ниобатов со структурой типа тетрагональной вольфрамовой бронзы	9
1.1.1. Структура типа тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТТВ)	9
1.1.2. Кристаллическая структура кристаллов SBN и CBN	10
1.1.3. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов SBN и CBN	15
1.2. Керамика на основе тетрагональной вольфрамовой бронзы	23
1.3. Дисперсия диэлектрической проницаемости.....	27
1.3.1. Общие понятия	27
1.3.2. Анализ диаграмм дисперсии диэлектрической проницаемости ..	29
Постановка задачи	36
Глава 2. Изготовление керамики ниобата бария – кальция	37
2.1. Изготовление образцов $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с разным x	38
2.2. Сравнительное тестирование образцов $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с разным x	43
2.3. Изготовление твердых растворов на основе керамики CBN30.....	49
Глава 3. Экспериментальные исследования и анализ результатов	61
3.1. Температурные исследования дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости керамики на основе CBN30	61
3.2. Анализ релаксационных процессов комплексной диэлектрической проницаемости керамики на основе CBN30.....	73
3.3. Температурные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости керамики на основе CBN30.....	89
3.4. Исследование петель диэлектрического гистерезиса	94
3.5. Комплексная проводимость керамики на основе CBN30.....	106
Заключение	117
Список литературы	122

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ТТВ – тетрагональная вольфрамовая бронза;

SBN – ниобат бария – стронция;

CBN – ниобат бария–кальция;

CBN30 – материал $\text{Ca}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{Nb}_2\text{O}_6$

ЦТС (PZT) – цирконат – титанат свинца;

ε – относительная диэлектрическая проницаемость;

РЭМ – растровая электронная микроскопия, растровый электронный микроскоп;

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. В последние десятилетия были предприняты значительные усилия по исследованию бессвинцовых керамических материалов на основе ниобата калия-натрия (**KNN**) [1–3], и других ниобатов щелочных и щелочноземельных металлов со структурой типа перовскита [4, 5]. В улучшении свойств данных материалов имеется значительный прогресс, тем не менее, одним из основных недостатков этих систем является их температурные ограничения, особенно в материалах с высокими эксплуатационными характеристиками. Модифицированные материалы на основе KNN демонстрируют полиморфный фазовый переход между орторомбической и тетрагональной структурой от 200 °С до комнатной температуры. С другой стороны, в последнее время все большее внимание привлекают соединения тетрагональной вольфрамовой бронзы (**ТТВ**) из-за гибкости их состава [6, 7], что дает большие возможности в изменении структуры и улучшению пьезоэлектрических и пироэлектрических свойств. Наиболее исследуемой является керамика на основе ниобата бария – стронция (**SBN**). Увеличение концентрации стронция усиливает сегнетоэлектрические свойства в этой керамике, но и приводит к существенному уменьшению температуры Кюри данного материала, что затрудняет практическое использование керамики SBN [7, 8]. В тоже время общая формула для материалов со структурой ТТВ, имеющая вид $A_1A_2A_4C_4B_{10}O_{30}$, дает широкие возможности для получения различных модификаций твердых растворов на их основе [9]. Поскольку основным недостатком для практического применения керамики SBN является ее низкая температура фазового перехода (менее 100 °С), представляет интерес замена ионов стронция в структуре ТТВ другими ионами. Известно, что у монокристаллических твердых растворов, замена стронция кальцием (материал ниобат бария–кальция –**CBN**) значительно повышает температуру фазового перехода [10, 11], что определяет потенциальную возможность их практического применения.

Поскольку для улучшения пьезоэлектрических свойств керамики цирконата-титаната свинца (ЦТС) и ориентации их на применение в конкретных преобразователях в состав ЦТС вводят различные модифицирующие добавки, то, следовательно, и свойства других, в частности не содержащих свинец пьезокерамических материалов, должны зависеть от введения модификаторов. Все перечисленное выше определяет актуальность исследований диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств керамики твердых растворов на основе ниобата бария – кальция.

Цель работы: получение и исследование образцов бессвинцовых керамических твердых растворов на основе ниобата бария–кальция.

В соответствии с целью были поставлены следующие **задачи**.

1. Изготовить образцы керамики $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN) с различным x : 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 и 0.9;
2. Определить оптимальную температуру спекания образцов;
3. Исследовать структуру и диэлектрические свойства керамики CBN в зависимости от соотношения Ca/Ba и выбрать значения x для получения образцов с сегнетоэлектрическими свойствами;
4. Изготовить образцы керамики твердых растворов на основе $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с выбранным значением x , модифицированной SrTiO_3 , KTaO_3 или LiTaO_3 (5 массовых %).
5. Изучить влияние модифицирующих добавок на диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства керамики CBN.

Научная новизна. В ходе исследований, впервые

1. проведены сравнительные исследования структуры и диэлектрических свойств образцов $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, в зависимости от соотношения Ca/Ba;
2. получены трехкомпонентные твердые растворы на основе керамики $\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN30) с добавлением 5 массовых % SrTiO_3 , KTaO_3 или LiTaO_3 и проведены систематические исследования влияния модификаторов на диэлектрические свойства и проводимость.

3. установлено, что введение модифицирующих добавок в состав керамики твердого раствора CBN30
 - не изменяет ее кристаллическую структуру, все ионы примеси локализуются на соответствующих местах структуры типа ТТВ: катионы Ti и Ta занимают позиции Nb внутри кислородных октаэдров, а Sr, K, Li замещают позиции катионов Ca и Ba (т.е. 4-х и 5-ти угольные каналы) структуры CBN30. В связи с малым радиусом иона лития, возможна его локализация в 3-х угольных каналах структуры ТТВ;
 - увеличивает величину переключаемой поляризации;
4. показано, что отжиг образцов твердых растворов на основе керамики CBN30 при температуре параэлектрической фазы приводит к изменению механизма дисперсии диэлектрической проницаемости в области высоких частот с дисперсии резонансного типа (у образцов сразу после спекания) на релаксационную дисперсию (у отожженных образцов);
5. выявлено, что комплексная проводимость в исследуемых керамиках твердых растворов на основе CBN30, характеризуется не только механизмом прыжковой проводимости в области низких частот (до 10^4 Гц) и большими диэлектрическими потерями на высоких частотах, но и допускает существование суперионного механизма проводимости.

Теоретическая и практическая значимость выполненной работы состоит в получении для керамики ниобата бария–кальция новой информации о влиянии модифицирующих добавок SrTiO_3 , KTaO_3 или LiTaO_3 в количестве 5 массовых % на дисперсию комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости, а также процессы переключения керамики твердого раствора CBN30. Определение взаимосвязи этих процессов с отжигом образцов твердых растворов на основе CBN30 при температуре параэлектрической фазы позволяет определить не только роль модификаторов в формировании сегнетоэлектрических свойств керамики на основе CBN30, но и условия стабилизации диэлектрических параметров, необходимых для практического применения.

Методология и методы исследования. В работе использовались современные методы исследования и анализа экспериментальных результатов: диэлектрическая спектроскопия, растровая электронная микроскопия, осциллографический метод исследования петель диэлектрического гистерезиса.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Введение в твердый раствор CBN30 модификаторов SrTiO_3 , KTaO_3 или LiTaO_3 в количестве 5 массовых %, приводит к увеличению переключаемой поляризации за счет увеличения дипольного момента элементарной ячейки при внедрении в неё ионов модифицирующих добавок.
2. Аномалии на температурных зависимостях параметров петель диэлектрического гистерезиса и действительной части комплексной проводимости керамики модифицированных твердых растворов на основе CBN30, проявляющиеся в температурном интервале 205 – 220 °С не смотря на то, что температура максимума диэлектрической проницаемости керамики твердого раствора CBN30 составляет ~ 260 – 270 °С, обусловлены температурой Кюри монокристалла CBN30 (217 °С).
3. Присутствие суперионного механизма электропроводности у керамики модифицированных твердых растворов на основе CBN30, определяется как наличием 4-х, 5-ти и 3-х угольных каналов в структуре ТТВ, так и малым радиусом иона Li, который, может занимать вакантные позиции в треугольных каналах структуры ТТВ. Последнее приводит к существенному отличию дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости состава CBN30 + 5% LiTaO_3 , от составов CBN30, CBN30 + 5% SrTiO_3 и CBN30 + 5% KTaO_3 .

Достоверность результатов диссертации обеспечивается корректной постановкой исследовательских задач; применением современных методов регистрации и обработки экспериментальных результатов; соответствием полученных в эксперименте результатов известным теоретическим моделям.

Апробация результатов. Результаты диссертации докладывались на следующих конференциях: XXII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXII), август 2021 г. Екатеринбург; Международном семинаре «Фазовые переходы и неоднородные состояния в оксидах» International Workshop PTISO22, июль 2022 г., г. Казань; XV Международная конференция по релаксационным явления в твердых телах (RPS-XXV), сентябрь 2022 г., г. Воронеж; XXIII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXIII), октябрь 2023 г. Тверь.

Основное содержание работы опубликовано в 4 статьях в журналах, индексируемых в RSCI и Международных базах данных.

Личный вклад автора. Настоящая работа выполнялась в лаборатории твердотельной электроники Тверского государственного университета и на кафедре нанoeлектроники РТУ МИРЭА. Диссертантом совместно с научным руководителем проводились выбор темы, планирование работы, постановка задач и обсуждение полученных результатов. Автором лично выполнены все представленные в работе эксперименты, проведены расчеты и анализ полученных результатов. В обсуждениях анализа результатов по комплексной проводимости принимала участие Малышева Н.Е.. Исследования структуры на растровом электронном микроскопе проводились в ЦКП ТвГУ при участии А.И. Ивановой. Проведение рентгеноструктурного анализа и интерпретация полученных рентгенограмм были проведены на базе НИ физики ЮФУ при участии Куприной Ю.А. и Рудской А.Г. Работа выполнена в рамках выполнения Государственного задания для университетов №FSFZ-2023-0005 Министерства науки и высшего образования РФ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 138 страниц основного текста, 80 рисунков, 6 таблиц, список литературы из 148 наименований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Свойства монокристаллов на основе ниобатов со структурой типа тетрагональной вольфрамовой бронзы

1.1.1. Структура типа тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТТВ)

Одним из наиболее распространённых типов кислородно-октаэдрных структур сегнетоэлектриков, после структуры перовскита, является структура типа вольфрамовой бронзы. Такие соединения распространены не только для вольфрама, все эти структуры имеют дефицит кислорода. Их общая формула имеет вид $A_sB_kO_x$. Размеры иона A и значение x определяют симметрию кристалла, которой может относиться к кубической, гексагональной, тетрагональной, или моноклинной сингонии [12-15].

Большинство известных сегнетоэлектриков, со структурой типа вольфрамовой бронзы относятся к тетрагональной сингонии [12-21]. Все они являются твёрдыми растворами, по крайней мере двух компонент. Общая формула твердых растворов со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТТВ) $(A1)_2(A2)_4C_4B_{10}O_{30}$ или $(A1)_2(A2)_4B_{10}O_{30}$. Для этой структуры характерно объединение кислородных октаэдров связанных вершинами между собой сложным образом, таким что, они образуют три типа открытых каналов: пятиугольные, квадратные и треугольные [15-18]. Обычно два из этих типов каналов содержат катионы $A1$ и $A2$, как показано на рисунке 1.1. Позиции $A1$, $A2$ и C могут занимать различные катионами. Позицию B чаще всего занимают ионы Nb^{5+} или Ta^{5+} , которые, как правило, располагаются внутри кислородных октаэдров. Положение C может занимать только ионами небольшого радиуса, поэтому оно чаще всего не занято. Общая формула ниобатов со структурой ТТВ соответственно имеет вид $(A1)_2(A2)_4C_4Nb_{10}O_{30}$ [18].

Сегнетоэлектрические кристаллы со структурой ТТВ уже длительное время привлекают внимание исследователей, благодаря наличию электрооптических, фоторефрактивных, пьезоэлектрических и

пироэлектрических свойств, имеющих большие перспективы для практического использования [19-25]. Одним из наиболее исследуемых кристаллов со структурой ТТВ, имеющим большое практически применение в связи большим значением электрооптических коэффициентов, является кристалл ниобата бария-стронция (SBN) [6, 7, 19, 23- 28]. Его основным недостатком является сравнительно низкая температура фазового перехода, составляющая $\sim 90^\circ\text{C}$ [27] и неоднородность поляризованного состояния по объему образца [27-29] кристаллов SBN, делает актуальным поиск новых материалов со структурой ТТВ на основе ниобата бария. Известно [11], что замена ионов стронция ионами кальция в структуре ТТВ повышает температуру Кюри до $\sim 190 - 250^\circ\text{C}$, в зависимости от концентрации кальция. В связи с этим в последнее десятилетие внимание исследователей привлекают кристаллы ниобата бария-кальция (CBN) [11, 35-39].

1.1.2 Кристаллическая структура кристаллов SBN и CBN

Кристаллы на основе твердых растворов SBN, как уже упоминалось ранее, относятся к классу кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков с открытой структурой тетрагональной калий-вольфрамовой бронзы [32,40]. Основу такой структуры составляет трехмерная сетка октаэдров NbO_6 , сцепленных вершинами таким образом, что образуются чередующиеся пятичленные и четырехчленные циклы (рис. 1.1) [16, 25]. Пространства внутри циклов формируют три вида пустот, расположенных в структуре параллельно друг другу и тетрагональной оси c : тетрагональные (A1), пентагональные (A2) и тригональные (C).

Структурная формула соединения с учетом соотношения числа различных положений (пустот) и неравноценности октаэдров может быть записана в виде $(\text{A1})_2(\text{A2})_4(\text{C})_4(\text{B1})_2(\text{B2})_8\text{O}_{30}$. Положения A1 с координационным числом 9 и положения A2 с координационным числом 12 могут быть заняты ионами Sr и Ba (всего пять ионов на шесть A1 + A2 положений). В средних по размеру каналах, имеющих четырехугольное

сечение (A1), находятся атомы стронция Sr, которые для структур с разным соотношением Sr/Ba ($0.33 < x < 0.75$) статистически занимают свои позиции с вероятностью $\sim 72.0\%$. Широкие пятиугольные каналы статистически заселены атомами Ba и Sr [30, 31].

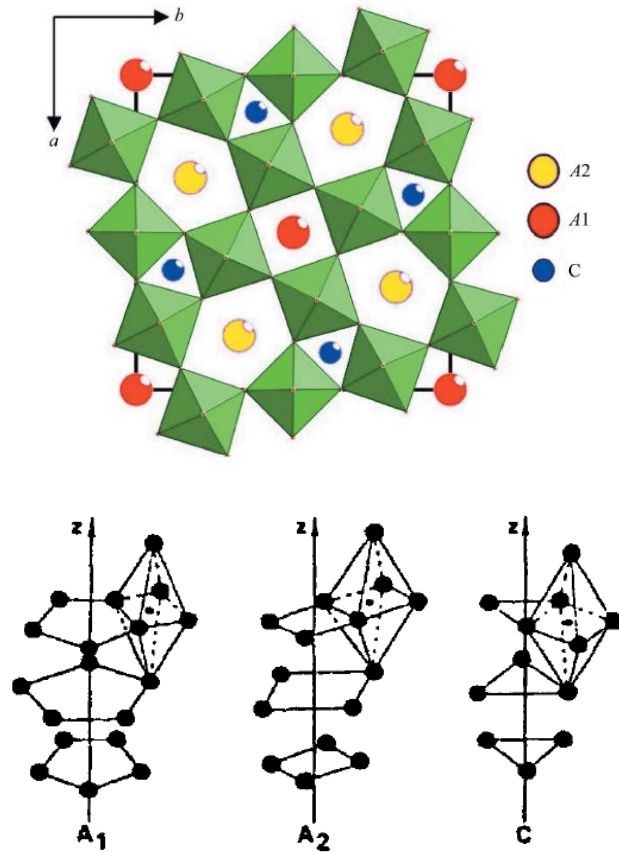


Рис.1.1. Проекция структуры типа тетрагональной вольфрамовой бронзы на ось (001) [16, 25].

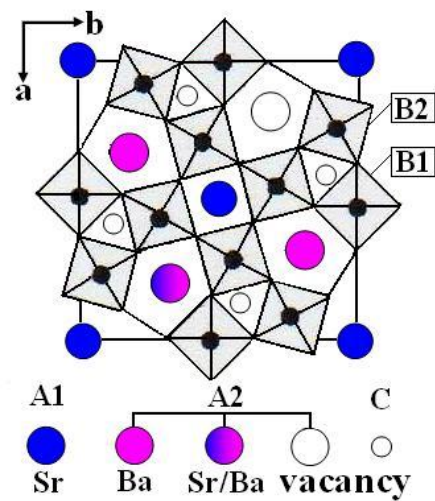


Рис.1.2. Проекция кристаллической структуры кристалла SBN на плоскость ab [34].

Если говорить о кристаллах $\text{SBN}: 0,33$ [32], то катионы Sr и Ba полностью разделены: все атомы Sr находятся в четырехугольных (узких) каналах, а все атомы Ba - в пятиугольных (широких) каналах структуры. Для состава $\text{SBN}:0,61$, соответствующего конгруэнтному расплаву, обнаружено расщепление позиций Sr в широких каналах: атомы Sr смещены вверх и вниз по отношению к плоскостям симметрии, на которых локализованы атомы Ba, на $0,32 \text{ \AA}$ [33]. Авторы работы [34], изучая структуру кристаллов $\text{SBN}:0,75$, установили, что часть Sr (82,2%) статистически заселяет одну кристаллофизическую позицию в каналах **A1**, каналы **A2** структуры заполнены на 50,3% ионами Sr и на 34,4% ионами Ba (рис.1.2). Узкие трехугольные каналы **C** с координационным числом 9 вакантны, что находится в соответствии с условием электронейтральности структуры. Десять NbO_6 -октаэдров, входящих в состав элементарной ячейки, содержат 8 ионов Nb в положениях **B2** и 2 иона Nb в положениях **B1**. При этом ионы Nb лежат в горизонтальной плоскости симметрии кислородных октаэдров. Пустоты **A1**, **A2** и **C** отстоят от плоскости, заполненной ионами ниобия, на расстоянии $c/2$. Максимальные нелинейные характеристики имеют место в кристаллах с минимальным содержанием стронция.

Неоднородное распределения ионов Sr и Ba в пятиугольных позициях (**A2**) в кристаллической решетке вызывает определенную структурную неупорядоченность, нарушает трансляционную инвариантность решетки и определяет релаксорные характеристики фазового перехода [31]. Исследования поверхностного распределения поляризации методом PFM, показало значительное уменьшение размеров полярных областей с увеличением концентрации стронция в кристалле (рис.1.3а) [34]. Согласно температурным исследованиям диэлектрической проницаемости (рис 1.3б), полученным на разных частотах, кристаллы SBN с $x \geq 0.5$ обладают релаксорными свойствами, тогда как образцы с $x < 0.5$ не являются релаксорами [10]. Таким образом, представленные изображения для $\text{SBN}40$ и $\text{SBN}50$ являются макроскопической доменной структурой, а для $\text{SBN} 61$ и

SBN75 – наноразмерными полярными кластерами. Как отмечают авторы [34], размеры полярных областей измельчаются с увеличением концентрации ионов Sr^{2+} . Авторы [16] также показали, что размеры элементарной ячейки кристалла SBN уменьшаются с увеличением концентрации стронция (рис. 1.4).

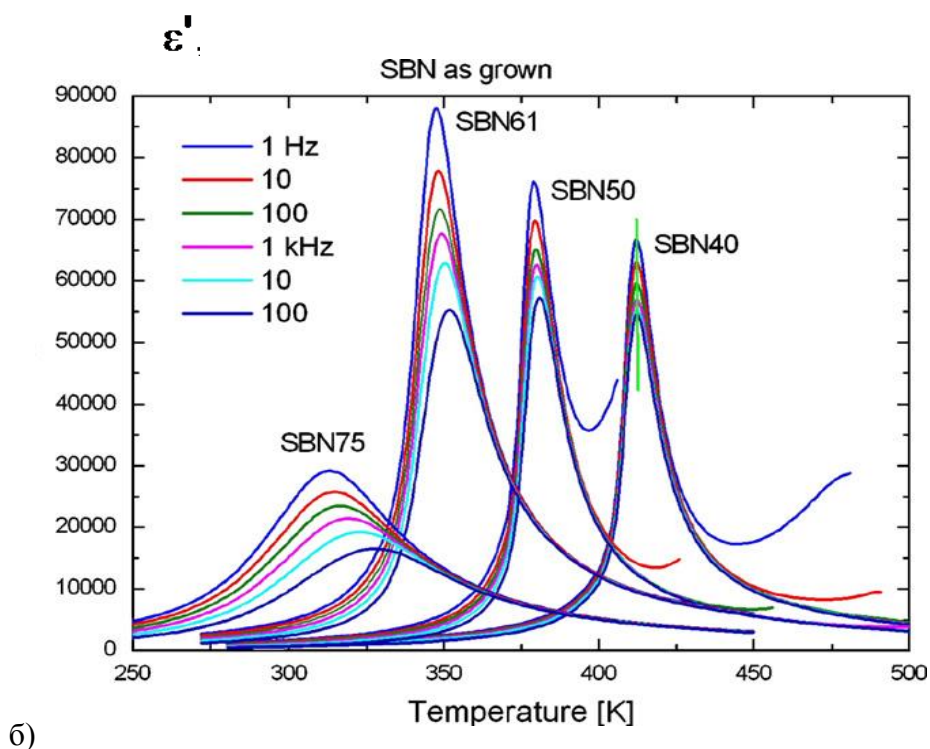
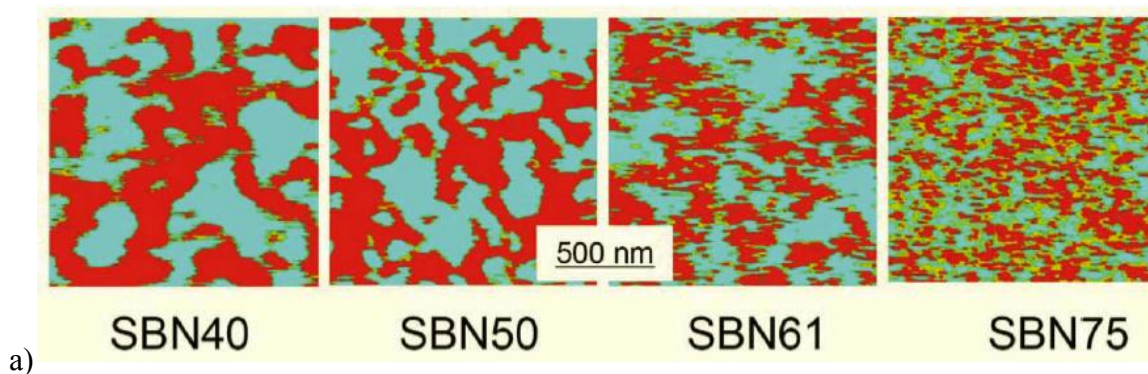


Рис. 1.3. Пространственное распределение поляризации на поверхности (001) для монокристаллов SBN разных составов [34] (а) и температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов SBN измеренные на разных частотах [10]

Согласно [44] Термический отжиг кристаллов SBN может изменить распределение ионов Sr в четырехугольных и пятиугольных каналах. Например, отжиг материала SBN:0,51 привел к перераспределению ионов Sr, а именно: в четырехугольных каналах заселенность позиции увеличилась от

54,1 до 61,9 %, а в пятиугольных уменьшилась от 36,5 до 32,6%, в то время как заселенность широкого канала ионами Ва от отжига не зависит.

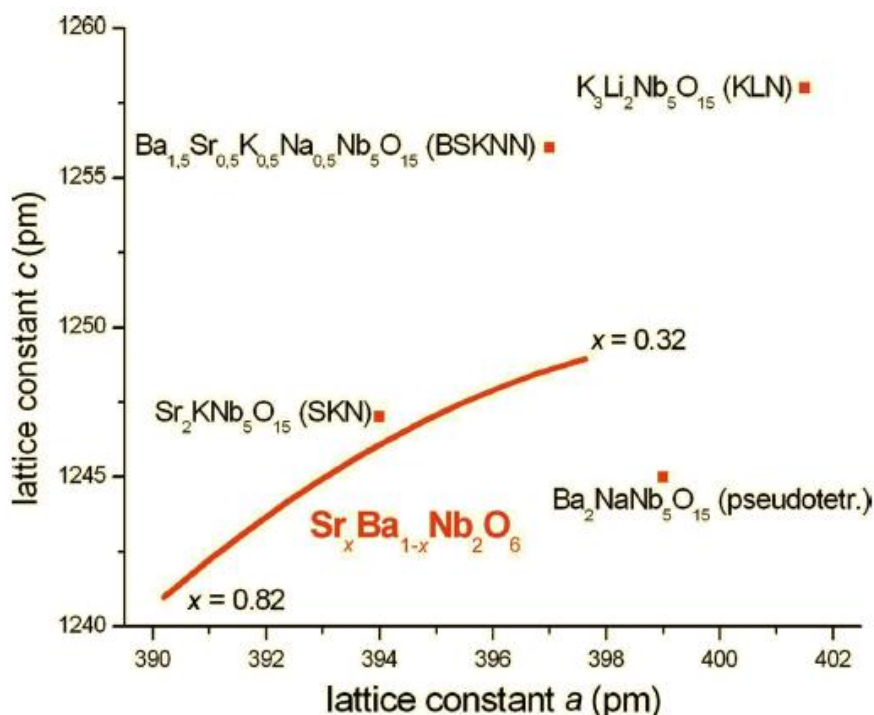


Рис. 1.4. Параметры элементарной ячейки кристалла SBN в сравнении с другими сегнетоэлектриками семейства тетрагональной вольфрамовой бронзы [16]

В отличие от кристаллов SBN, где ионы Sr могут занимать положения как в каналах имеющих квадратное сечение, так и пятиугольное (рис. 1.2) [40], у кристалла CBN, как видно из рисунка 1.5, иона Ca располагаются только в четырехугольных позициях. На рис. 1.5 представлено наиболее вероятное заполнение структуры типа вольфрамовой бронзы ионами Ca и Ba [12, 41]. В позициях Me1 преимущественно располагаются ионы Ca, а в позиции Me2 – ионы Ba. Позиции Me3 свободны. Такое расположение в структуре октаэдров ионов Ca и Ba, по всей видимости, и определяет достаточно узкий интервал существования как кристаллов, так и керамики CBN [35, 42]. Авторами [35] определены параметры решетки кристалла CBN28 методом Бонда (Bond) с использованием многократного измерения отражений 004 и 005 в плоскости (001) для значения *c* и отражений 804 и 14.00 в плоскостях (001) и (100) для значения *a*. Соответствующие значения

составляют: $a = 12,4491(5) \text{ \AA}$ и $c = 3,95858(7) \text{ \AA}$. Полярным направлением у кристалла CBN является направление $[001]$.

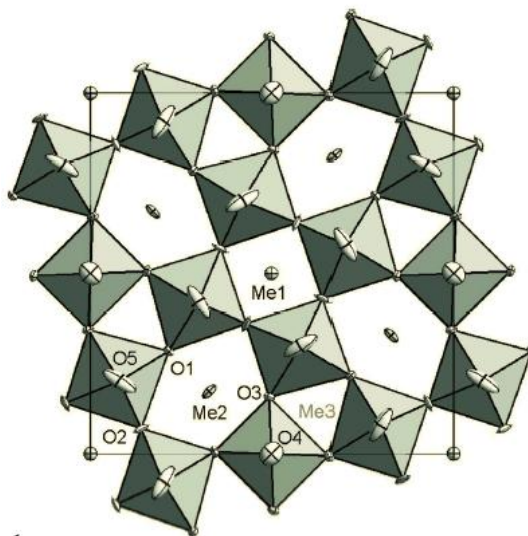


Рис. 1.5 Усредненная структура тетрагональной вольфрамовой бронза типа $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$, спроектированная вдоль оси c [41]

1.1.3. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов SBN и CBN

Кристаллы ниобата бария-стронция являются тетрагональными одноосными сегнетоэлектриками с размытым фазовым переходом [22], сопровождающимся изменением точечной симметрии $4/mmm \rightarrow 4mm$ [12]. Методом рассеяния нейтронов в работах [44-47] обнаружено существование несоразмерной структуры в различных по составу кристаллах SBN в широком интервале температур: от температуры максимума диэлектрической проницаемости ($T_{m\epsilon}$) до 700К. Исследования SBN при низких температурах выявляют существование еще одного фазового перехода: из тетрагональной фазы в моноклинную (предположительно $4mm \rightarrow m$) в диапазоне 60–100 К для SBN:0.61 [48]. На это указывают экстремальные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь вдоль оси a (ϵ_{11} и $tg\delta_{11}$), а также пироконффициента γ .

SBN является релаксором в интервале концентраций $0,50 < x < 0,75$ [25, 49]. Во всей области Кюри диэлектрические свойства исключительно нелинейны. Размытие фазового перехода определяется соотношением Sr/Ba, а наиболее четкий переход наблюдается для $x=0,48$ (рис 1.6) [50].

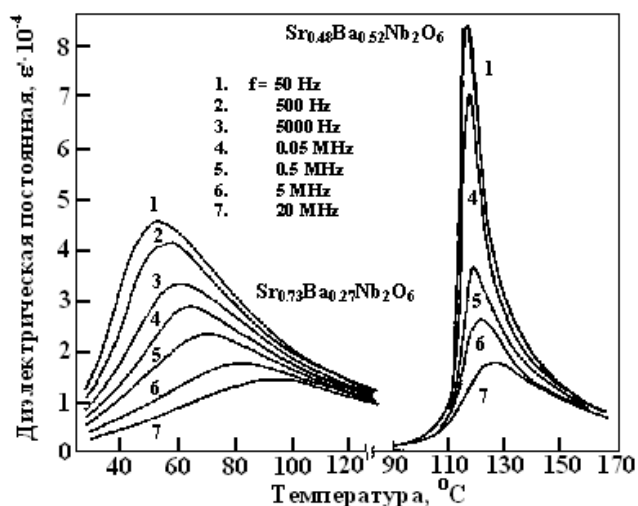


Рис. 1.6. Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости, измеренной на разных частотах [50]

Предполагается, что распределение областей с различающейся структурой по кристаллу SBN может быть причиной разброса локальных точек Кюри [19, 20, 22, 51, 52]. Действительная часть диэлектрической проницаемости ϵ' , как функция концентрации стронция и температуры на частоте 1 Hz, показана на рис.1.7. [50]. С увеличением концентрации Sr температура максимума диэлектрической проницаемости $T_{m\epsilon}$ понижается ($\sim 200^\circ\text{C}$ для $x=0,25$; 128°C для $x=0,5$; 80°C для $x=0,61$; 56°C для $x=0,75$) [25, 50] и значение ϵ_{33} при комнатной температуре возрастает [53]. Усиление релаксорных свойств с увеличением содержания Sr, несомненно, отражает увеличение разупорядочения структуры [59].

Релаксация диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектриках типа вольфрамовой бронзы описывается соотношением Фогеля-Фулчера [51, 54-56].

$$w = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \exp\left[\frac{-E_a}{k(T - T_f)}\right], \quad (1.1)$$

где E_a – поле активации, k – постоянная Больцмана, w – частота измерений, τ_0 – постоянная времени, T_f – температура перехода в стеклоподобное состояние или температура замерзания.

Важно отметить, что максимальное значение ε вдоль полярного направления (001) примерно в 100 раз больше, чем вдоль оси a (100). Анизотропия ε связана с анизотропией доменной структуры, по-видимому, с формами наблюдающихся иглообразных нанодоменов [49, 55].

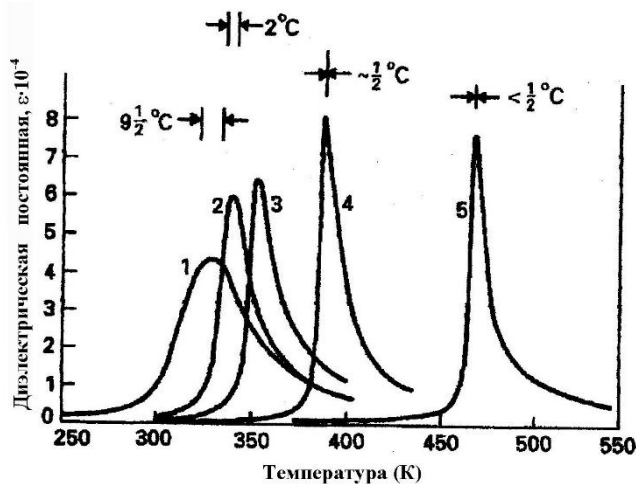


Рис. 1.7. Диэлектрическая проницаемость монокристалла $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, измеренная на частоте 1 Гц, как функция температуры и концентрации Sr: 1 – $x=0.73$, 2 - $x=0.67$, 3 – $x=0.60$, 4 – $x=0.48$, 5 – 0.25. Область Кюри показана над пиками ε [50]

Для кристаллов SBN выполняется закон Кюри-Вейсса [55, 57], и это является важным отличием их от других релаксорных сегнетоэлектриков. Приведем данные для кристалла SBN61, полученные в работе [57]. Обратная проницаемость имеет линейную зависимость:

$$\varepsilon_{33} = \frac{C_3}{T - \theta_3} \quad (T > \theta_3) \quad \varepsilon_{33} = \frac{C_{3f}}{\theta_{3f} - T} \quad (T < \theta_{3f}), \quad (1.2)$$

где в параэлектрической фазе $C_3 = 4,1 \cdot 10^5$ К и $\theta_3 = 75^\circ\text{C}$, а в сегнетоэлектрической фазе $C_{3f} = 4,5 \cdot 10^5$ К и $\theta_{3f} = 69^\circ\text{C}$. Значения константы Кюри практически не зависят от содержания стронция [55]. Общие свойства диэлектрической проницаемости предполагают фазовый переход, близкий ко II роду; тот факт, что $\theta_{3f} \neq \theta_3 \neq T_C$, по мнению авторов [57], вызван конечным распределением температур фазового перехода в кристаллах SBN. Выполнимость закона Кюри-Вейсса, по данным [22], может указать на то, что в SBN не существует корреляций между полярными нанообластями при

температурах, значительно больших температуры максимума диэлектрической проницаемости.

Величина поляризации, определенная квазистатическим методом, уменьшается с увеличением концентрации Sr (рис.1.14), а температура, при которой поляризация исчезает, смещается в область низких температур [50].

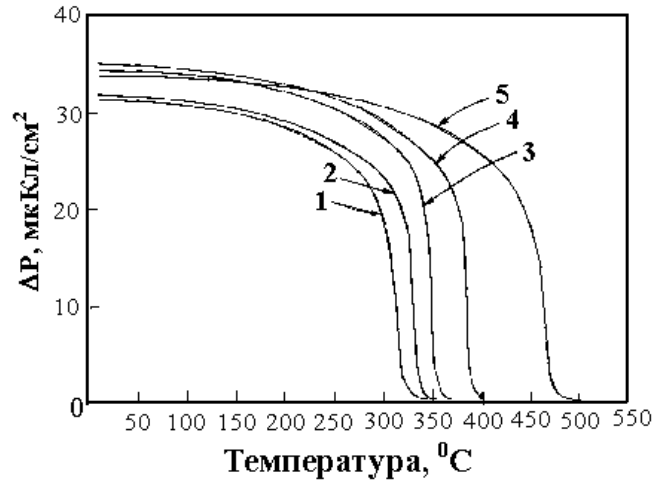


Рис. 1.8. Изменение температурной зависимости поляризации $[\Delta P]_T$ кристаллов $Sr_xV_{1-x}Nb_2O_6$, измеренное квазистатическим методом, с ростом концентрации Sr: 1 – $x=0.73$, 2 - $x=0.67$, 3 – $x=0.60$, 4 – $x=0.48$, 5 – 0.25. [50]

Температурные зависимости пирозлектрического тока, измеренные динамическим методом для пяти различных по составу кристаллов SBN [50] представлены на рис.1.9.

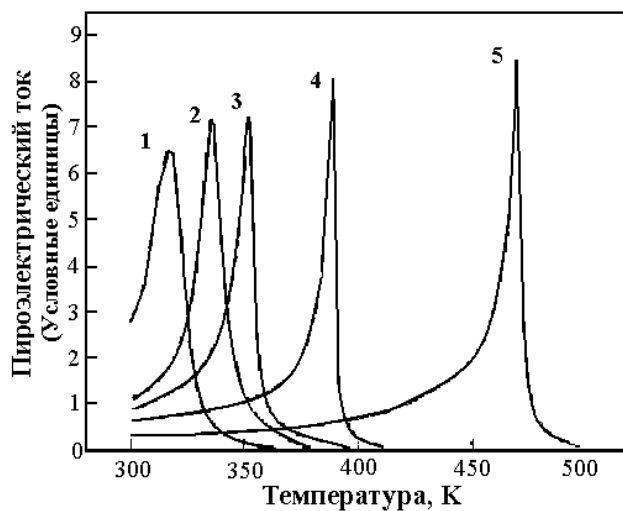


Рис.1.9. Пирозлектрический ток, как функция температуры, для различных по составу кристаллов $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_3$: 1 – $x=0.73$, 2 - $x=0.67$, 3 – $x=0.60$, 4 – $x=0.48$, 5 – 0.25. [50]

Поскольку, как было отмечено в работе [58], воздействие переменных полей оказывает существенное влияние на состояние полярных нанокластеров, то исследования процессов переключения в релаксорных сегнетоэлектриках имеет особый интерес. Диэлектрический гистерезис различных составов кристаллов SBN в переменных электрических полях изучался многими авторами [55, 59-68].

В работе [55] показано, что динамика петель диэлектрического гистерезиса кристаллов SBN отличается от динамики петель в модельных сегнетоэлектриках (рис.1.16). Петли гистерезиса имеют нестандартный вид, а первые циклы у всех разомкнуты. Воспроизводиться петли начинают только после нескольких циклов переключения. Аномальное поведение петель диэлектрического гистерезиса кристаллов SBN авторами [55] связывается с размытием по температуре максимума диэлектрической проницаемости.

Исследование петель диэлектрического гистерезиса на частотах 50 Гц, показало, что у кристаллов SBN61 существует порог внешнего поля 4,4 кВ/см, при достижении которого наблюдается резкий рост величины поляризации и уменьшение коэрцитивного поля [63, 67, 68].

Такое аномальное поведение петли диэлектрического гистерезиса, автор [67] связывает с поведением диэлектрической проницаемости в переменных электрических полях, а именно: увеличение значения диэлектрической проницаемости от 10^3 (в поле напряженностью 0,8 кВ/см) до 10^4 (в поле 4,8 кВ/см).

В работах [63,68] также показано, что петля диэлектрического гистерезиса для SBN61 вырождается в эллипс потерь при температуре порядка 60°C, что авторами объясняется резким увеличением проводимости данного материала (рис. 1.10).

В отличие от монокристаллов SBN, выращиваемых в широком диапазоне x [10, 12], материал CBN существует в кристаллической фазе только в достаточно узком интервале $0.2 < x < 0.4$ [35]. Авторы [69] исследовали монокристаллы CBN выращенные из расплава с номинальной

концентрацией кальция 28, 30 и 32% (CBN28, CBN30, CBN32). Согласно исследованиям температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, проведенных на разных частотах измеряемого электрического поля (рис.1.12), эти материалы не обладают релаксорными свойствами [11].

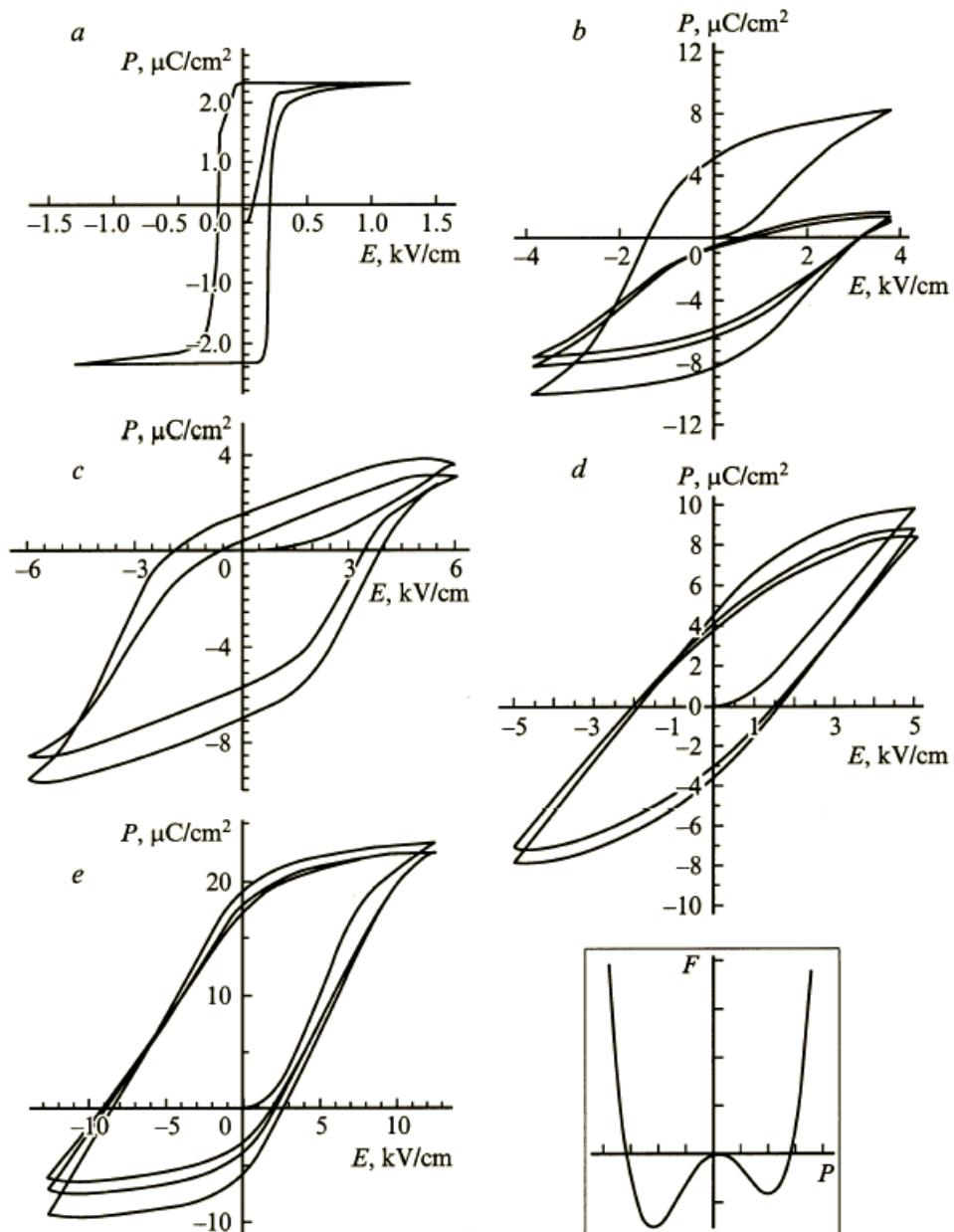


Рис. 1.10. Квазистатические петли диэлектрического гистерезиса кристаллов ТГС (а), SBN:(La+Ce) (b), SBN:Nd (c), SBN:Cr (d), PMN (e) при температурах 293, 274, 273, 206 и 210 К соответственно. На вставке – локальная свободная энергия как функция поляризации [59]

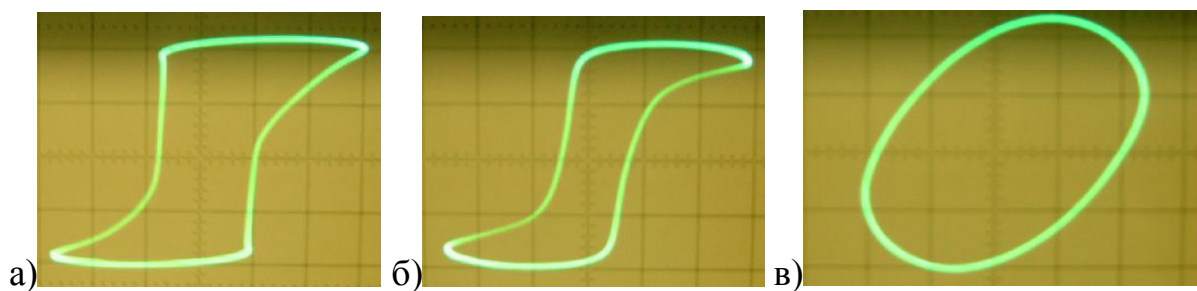


Рис. 1.11 Петли диэлектрического гистерезиса в беспримесном кристалле SBN при температурах 35⁰С (а), 52⁰С (б) и 65⁰С (в) [67]

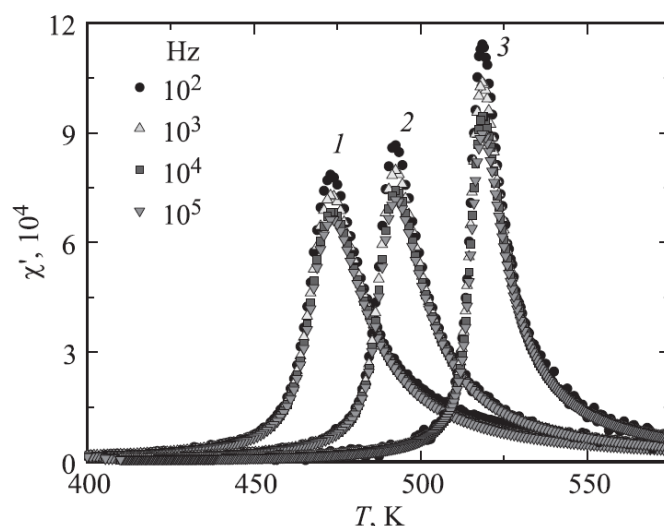


Рис. 1.12. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов CBN измеренные на разных частотах. Кривые 1 – CBN32, 2 – CBN30, 3– CBN28

Зависимость температуры Кюри кристаллов CBN от концентрации кальция (рис.1.12) [69] аналогична зависимости для кристаллов SBN (рис. 1.7), т.е. с увеличением концентрации Ca, фазовый переход смещается в область более низкотемператур.

Авторы [69] показали, что форма петель диэлектрического гистерезиса (рис. 1.13) не зависят от концентрации кальция и наблюдается уменьшение коэрцитивного поля (E_c) (рис. 1.14 а), сопровождающееся ростом переключаемой поляризации (P_r) (рис. 1.14б).

Таким образом, не смотря на обсуждение в литературе релаксорных свойств [38–40] кристалла CBN28, авторы [69] показали отсутствие релаксорных свойств у кристаллов CBN с различной концентрацией Ca. Так, одним из основных критериев, по которому материал относится к сегнетоэлектрику–релаксору [22], является зависимость температуры

максимума и величины диэлектрической проницаемости в максимуме от частоты измеряемого поля (рис. 1.6). В то же время, авторы [38] в качестве доказательства релаксорных свойств CBN28 приводят температурную зависимость диэлектрической проницаемости (рис. 1.15), на которой основной максимум при фазовом переходе от частоты не зависит. Частотную зависимость имеет только дополнительный максимум, присутствующий на высоких частотах и имеющий место при температуре параэлектрической фазы. Этот максимум может свидетельствовать только о наличии диэлектрических потерь.

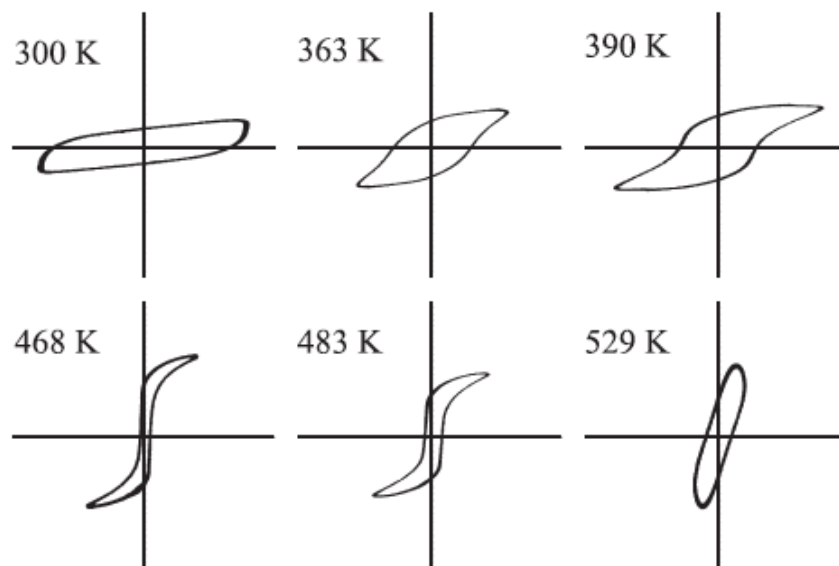


Рис. 1.13. Температурные зависимости петель диэлектрического гистерезиса кристалла CBN32

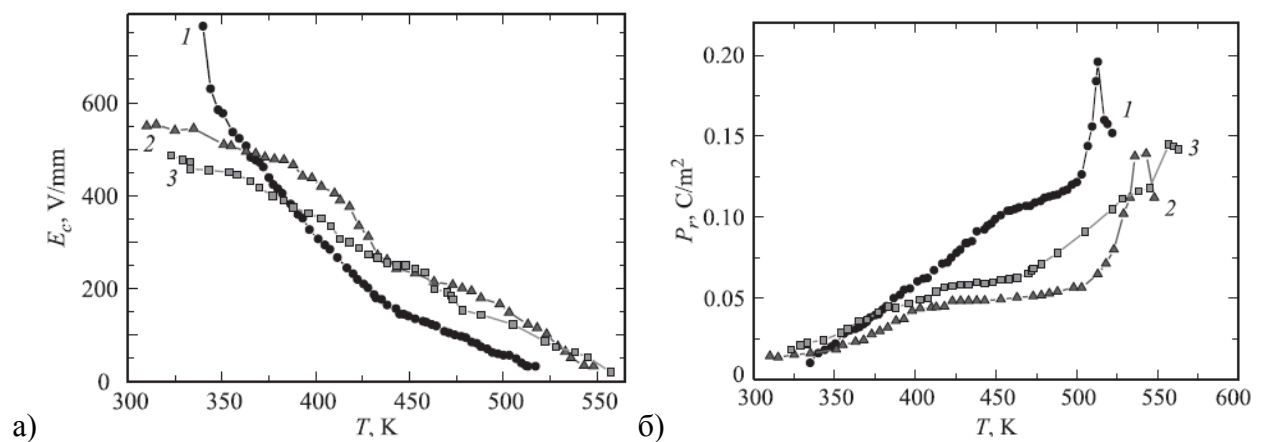


Рис. 1.14. Температурные зависимости коэрцитивного поля (а) и переключаемой поляризации (б) монокристаллов CBN. Кривая 1 – CBN32, 2 – CBN30, 3 – CBN28. [69]

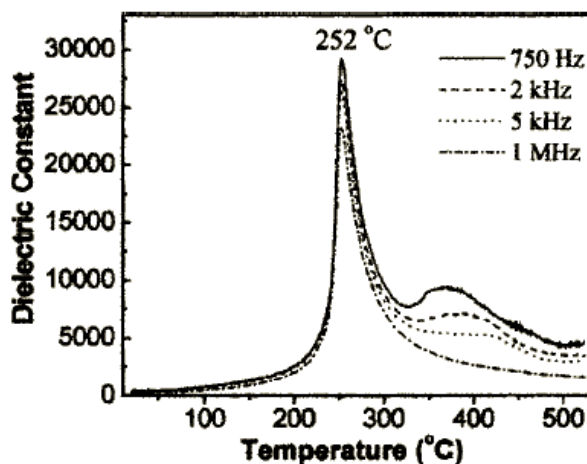


Рис. 1.15. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристалла CBN28 на разных частотах. [38]

1.2. Керамика на основе тетрагональной вольфрамовой бронзы

Сегнетоэлектрическая керамика привлекает внимание исследователей и разработчиков в различных областях науки и техники в связи с необычностью физических свойств и постоянно расширяющимися возможностями ее применения [70 – 84]. Появлению потребностей в сегнетоэлектрической керамике на рынке элементной базы современной пьезотехники и микроэлектроники предшествовали комплексные и прикладные исследования сегнетоэлектриков со структурой кислородно-октаэдрического типа, начавшиеся после открытия сегнетоэлектрических свойств титаната бария.

Теоретические исследования физических свойств нового класса сегнетоэлектриков сопровождалось развернутым поиском новых материалов, разработкой новых методов выращивания сегнетоэлектрических кристаллов и способов получения сегнетоэлектрических керамик, а также созданием новых измерительных приборов и устройств с использованием уникальных свойств сегнетоэлектриков. Последние годы характеризуются активным поиском новых пьезоэлектрических материалов, которые обладают свойствами, превосходящими свойства уже известных и используемых на практике аналогами и, прежде всего, пьезокерамики цирконата-титаната свинца (PZT) [85, 86]. В последние десятилетия к одной из немаловажных

задач относят получение экологически чистых бессвинцовых материалов, не наносящих вреда окружающей среде и здоровью человека. В настоящее время сложилось несколько направлений в области получения и исследования новых перспективных диэлектрических и пьезоэлектрических материалов, которые не содержат в своем составе свинца и в то же время обладают высокими пьезоэлектрическими и диэлектрическими свойствами, близкими к свойствам керамики PZT. К ним относятся такие направления как синтез новых химических соединений полярных диэлектриков и исследование их структуры и свойств, получение и исследование твердых растворов на основе известных ранее химических соединений [87–93]; разработка способов получения наноструктурных объемных керамических и пленочных образцов диэлектриков, содержащих текстуры с выделенным направлением зерен [94–96]; выявление новых кристаллических фаз вблизи морфотропной фазовой границы в существующих бессвинцовых твердых растворах [97]. Основное практическое применение в качестве пьезокерамических материалов находят материалы со структурой перовскита.

Второе место по численности и практической значимости среди кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков, уступая лишь семейству перовскита, занимают сегнетоэлектрики со структурой типа ТТВ [98–125].

Как один из типичных многообещающих материалов соединений со структурой ТТВ, изучается керамика на основе $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) [7, 98–100], поскольку кристаллы SBN большие электрооптические и пироэлектрические коэффициенты [12–18], что актуально для практического применения. SBN представляет собой твердые растворы SrNb_2O_6 и BaNb_2O_6 , которые в интервале концентраций $x = 0,25 \dots 0,75$ являются однофазными и принадлежат к структуре незаполненных тетрагональных вольфрамовых бронз (ТВБ). В тоже время, сравнительно низкая температура Кюри T_c материала SBN, составляющая около 80°C , ограничивает его широкое применение.

В тоже время структура ТТВ, изначально имеющая вакансии в пяти или четырехугольных каналах, дает широкие возможности для использования модификаторов, [8, 9, 102–124].

В частности, авторы [9] отмечают, что ионы К могут замещать ионы Ва в структуре ТТВ, а в работе [7] упоминается о возможности замещения ионов Nb в центре кислородных октаэдров ионами Та и Тi. Существование вакантных треугольных каналов в структуре ТТВ делает интересным использование соединений Li в качестве модификаторов, поскольку имеется информация [8], что ионы Li, ввиду их малого радиуса, могут занимать эти позиции.

Соединение $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN), является аналогом SBN. Как, уже отмечалось ранее, его основным преимуществом является высокая температура Кюри. Встречаются отдельные работы, в которых исследуется керамика CBN, но авторы исследуют ограниченный диапазон по составу CBN с различными x ($x = 0.20, 0.22, 0.25, 0.28, 0.30, 0.35$) [107, 120–122] и не описывают технологию изготовления образцов. Однако микроструктура и электрические свойства керамики CBN с различным содержанием Ca еще недостаточно изучены.

Авторами [122] показано, что температура фазового перехода для исследуемых x (0.20, 0.22, 0.25, 0.28, 0.30, 0.35), снижается с увеличением содержания кальция (рис. 1.16 а), аналогично ведет себя и переключаемая поляризация, величина которой также уменьшается с увеличением содержания кальция (рис. 1.16 б). В частности, в работе [122] отмечено наличие диэлектрической дисперсии, появляющейся вблизи температуры Кюри, которая подтверждается температурными зависимостями диэлектрической проницаемости, полученными для разных частот измерительного поля (рис.1.17). Дисперсия диэлектрической проницаемости, согласно [122], зависит от соотношения Ca/Ba. С увеличением содержания кальция диэлектрическая дисперсия усиливается. Как и следовало ожидать,

релаксорных свойств у составов CBN30 и CBN38 авторами [122] обнаружено не было.

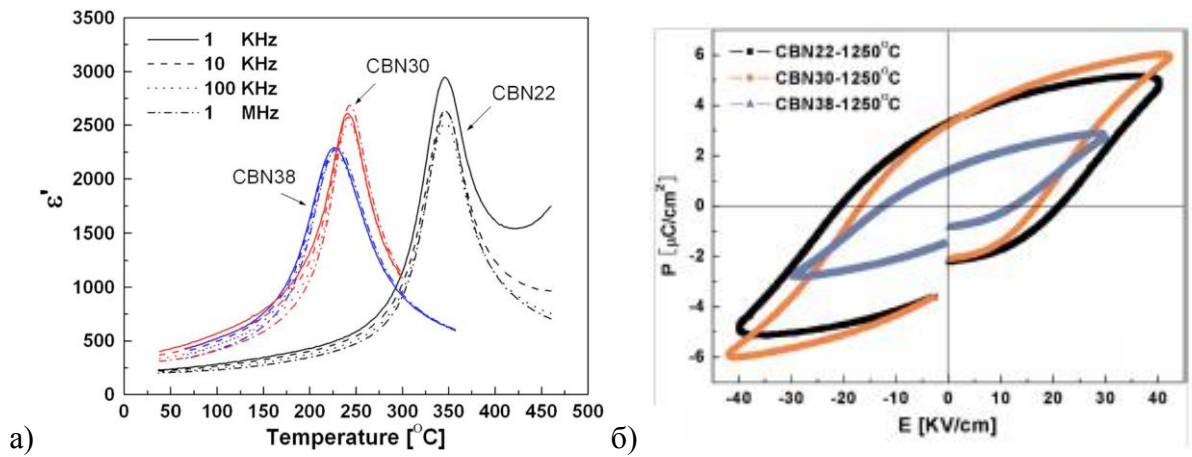


Рис. 1.16 Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и петли диэлектрического гистерезиса керамики CBN22, CBN30 и CBN38 [122]

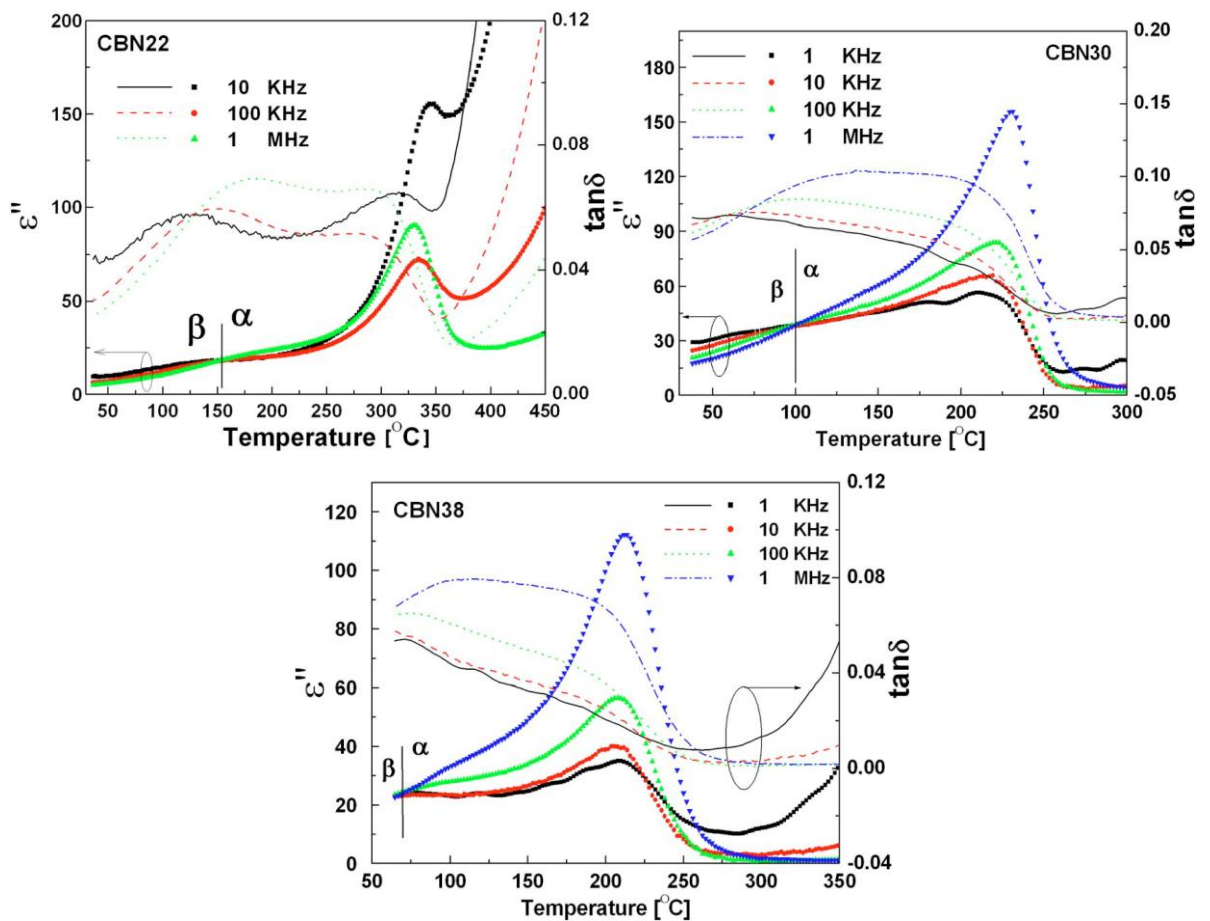


Рис. 1.17. Подтверждение диэлектрической дисперсии керамик CBN22, CBN30 и CBN38 авторами [122]

1.3. Дисперсия диэлектрической проницаемости

1.3.1. Общие понятия

Метод диэлектрической дисперсии широко применяется для изучения кристаллов и полимеров. Этим способом, несмотря на сложную структурную организацию большинства твердотельных объектов, можно обнаружить ряд общих закономерностей в поведении дисперсии в самом широком частотном диапазоне ($1 - 10^9$) Гц. Применительно к сегнетоэлектрикам метод позволяет выявить причины многочисленных особенностей диэлектрических свойств, в том числе и их зависимости от времени.

Экспериментальные исследования по диэлектрическим свойствам материалов начали проводиться более 100 лет назад. Эти исследования, включая процессы проводимости и процессы поляризации, получили первую систематическую интерпретацию в работе Дебая [126].

При описании поведения диэлектриков в переменном электрическом поле для удобства математической обработки и физической интерпретации экспериментальных данных вводится понятие комплексной диэлектрической проницаемости [127–129]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (1.3)$$

где ε' – действительная часть диэлектрической проницаемости, смысл которой – относительная диэлектрическая проницаемость (относительно диэлектрической проницаемости в вакууме), ε'' – ее мнимая часть, где:

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \cdot \operatorname{tg} \delta. \quad (1.4)$$

Поскольку в экспериментах измеряются ёмкость и тангенс угла диэлектрических потерь, величина действительной компоненты ε' рассчитывалась по формуле:

$$\varepsilon' = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S}. \quad (1.5)$$

Для получения более полной информации о поведении диэлектрика в переменном поле исследуют зависимости ε'' и ε' в определенном интервале

частот и температур. Зависимость от частоты электрического поля комплексной диэлектрической проницаемости называется дисперсией.

Отклик вещества на воздействие внешнего электромагнитного поля, меняющегося во времени по гармоническому закону, описывается уравнением:

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) E(\omega), \quad (1.6)$$

где D – электрическая индукция. Функция отклика зависит от характера теплового движения полярных молекул. Динамику молекул обычно связывают со временем релаксации. Время релаксации τ впервые было введено в качестве параметра в релаксационную теорию Дебая. Данный параметр в общем случае характеризует процесс самопроизвольного перехода неравновесной макроскопической системы в состояние термодинамического равновесия. Время релаксации зависит от температуры и потенциала межмолекулярного взаимодействия.

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (1.7)$$

где U – потенциальный барьер, преодолеваемый заряженными частицами при тепловых прыжках; τ_0 – предэкспоненциальный множитель, связанный с частотой колебаний частиц; k – постоянная Больцмана.

Эта величина определяется непосредственно из эксперимента и, в общем случае, соответствует частоте, при которой достигается максимум диэлектрических потерь в зависимости $\varepsilon'' = f(\omega)$. Обратное время релаксации

$$\frac{1}{\tau} = \omega = 2\pi f \quad (1.8)$$

характеризует скорость установления поляризации диполей за время действия электрического поля.

Наиболее оправдано использование термина релаксация при описании динамики молекулярных процессов как скорость установления равновесного состояния после снятия внешнего воздействия. Именно такой смысл

вкладывается в параметр релаксации, входящий в уравнение релаксационной теории Дебая.

1.3.2. Анализ диаграмм дисперсии диэлектрической проницаемости

Теория Дебая. [126] Исторически первой и широко известной физической моделью диэлектрического отклика была теория Дебая, исходящая из того, что единственной характеристикой диэлектрической среды является температурно-зависимая постоянная времени τ , определяющая релаксацию среды при наложении электрического поля.

В предположении (1.7) теория приводит к следующему соотношению:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau} \quad (1.9)$$

отсюда

$$\begin{aligned} \varepsilon'(\omega) &= \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + \omega^2\tau^2}, \\ \varepsilon''(\omega) &= (\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \end{aligned} \quad (1.10)$$

где $\varepsilon(0)$ и $\varepsilon(\infty)$ – диэлектрическая проницаемость соответственно на нулевой и бесконечной частотах; $\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$ – глубина дисперсии. Этим соотношениям соответствуют известные диаграммы (рис. 1.18 а, б).

Диэлектрический отклик, описываемый функцией Дебая, характерен для упорядоченных систем (имеющих дальний порядок). На практике чаще встречаются системы (разупорядоченные системы, полимеры, композиты, спиновые и дипольные стекла и др.), описываемые не одним, а несколькими временами релаксации. Спектр времен релаксации извлекается из наблюдаемой экспериментально частотной зависимости диэлектрической проницаемости. Для этого обычно используется модель суперпозиции нескольких релаксационных процессов с различными временами релаксации, описываемых законом Дебая. В такой модели динамические характеристики (частотная зависимость поляризации, диэлектрической восприимчивости и т.п.) могут быть рассчитаны путем усреднения с использованием функции распределения времен релаксации в предположении параллельных

(независимых) релаксационных процессов. Ключевой проблемой такого подхода остается отсутствие расчетов этой функции в рамках какой-либо физической модели. Функция распределения времен релаксации выводится из эмпирических законов Коула-Коула, Девидсона-Коула, Кольрауша-Вильяса-Ватса, Гаврильяка-Негами и др., описывающих реальный диэлектрический отклик.

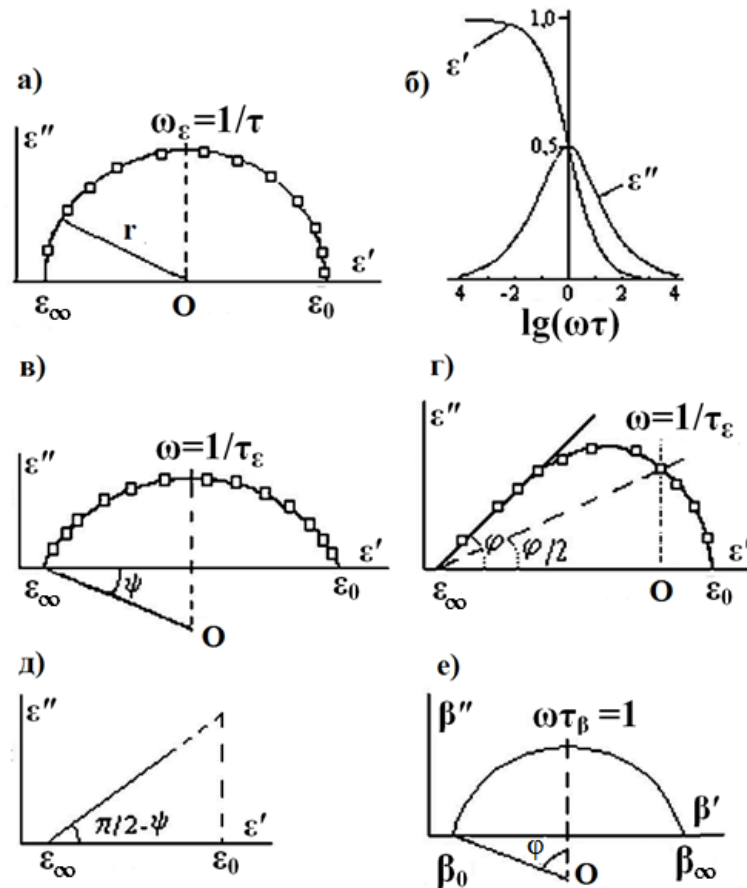


Рис. 1.18. Диаграммы диэлектрической дисперсии, следующие из теории Дебая (а, б), теории Коула-Коула (в), теории Гаврильяка-Негами (г), расчетного приема (д, е) [127].

Теория Коула-Коула [130] является модификацией теории Дебая. Модификация выражается в том, что предполагается существование в диэлектрической среде не одного фиксируемого температурнозависимого времени релаксации, а некоей функции распределения, симметричной относительно наиболее вероятного времени релаксации τ_ϵ :

$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon(\infty) = \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{1 + (i\omega\tau_\epsilon)^{1-\lambda}}, \quad (1.11)$$

где $\lambda = 2\psi/\pi$ – ширина спектра времен релаксации, ψ – угол раствора диаграммы, $\varepsilon(0)$ – статическая диэлектрическая проницаемость ($\omega = 0$), а $\varepsilon(\infty)$ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость ($\omega \rightarrow \infty$).

Отсюда диэлектрическая дисперсия имеет вид (рис. 1.18, в)

$$(\omega\tau_\varepsilon)^{1-\lambda} = \frac{\sqrt{(\varepsilon(0) - \varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2}}{\sqrt{(\varepsilon' - \varepsilon(\infty))^2 + (\varepsilon'')^2}}. \quad (1.12)$$

Теория Гаврильяка-Негами [131, 132] – это модифицированная теория Коула-Коула, в основе которой лежит асимметричность функции распределения времен релаксации, присущих диэлектрической среде:

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon(\infty) = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{\left[1 + (i\omega\tau_\varepsilon)^{1-\lambda}\right]^\alpha}, \quad (1.13)$$

где τ_ε – наиболее вероятное время релаксации, λ – ширина спектра времен релаксации; α – параметр асимметричности спектра времен релаксации. В явном виде выражение для функции $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ для этого случая достаточно сложно. Диаграмма диэлектрической дисперсии, полученная с помощью данной теории, представлена на рисунке 1.18, г.

Если в этом уравнении положить $\alpha = 1$, получим выражение для функции распределения Коула-Коула (1.11). При условии $\alpha = 1$ и $\lambda = 0$ получаем функцию Дебая (1.9).

Многочисленные эксперименты с разными типами диэлектриков, сегнетоэлектриков, полупроводников, полимеров и биологических объектов свидетельствуют о крайне редкой применимости соотношения Дебая (соответственно и диаграмм Коула-Коула) к реальным экспериментальным объектам. Вне сферы применимости этих соотношений, как правило, остаются диапазоны частот ниже звуковых и выше приблизительно 100 кГц.

Поэтому более полное и объективное описание дается в рамках других развитых представлений [133] и так называемого «универсального закона диэлектрической дисперсии», обоснованного в ряде работ [127] и

экспериментально подтвержденного применительно к сегнетоэлектрикам [134].

Эмпирический расчетный прием [133, 134]. Для экспериментально определяемых диаграмм типа линейной дисперсии (рис. 1.18, д) была предложена методика, позволяющая определить хотя бы один параметр диэлектрической среды (например, эффективное значение постоянной времени релаксационных процессов), который в дальнейшем рассматривается как объективная количественная мера диэлектрического отклика.

Методика основана на пренебрежении величиной диэлектрической проницаемости на низких частотах (на рис. 1.18, д она представлена как виртуальная величина), т. е. предметом анализа остается лишь высокочастотная область дисперсии. Суть приема состоит в переходе к величинам электрического модуля β^* , обратным компонентам комплексной диэлектрической проницаемости.

$$\beta^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = \beta' + i\beta'' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + i \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}, \quad (1.14)$$

где

$$\beta' = \frac{\varepsilon'}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} \quad (1.15)$$

$$\beta'' = \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2}. \quad (1.16)$$

Спектр ε^* имеет вид линейной зависимости между величинами ε'' и ε' , образующей угол φ с осью ε' . В логарифмических координатах графики зависимости величин ε'' и $\varepsilon' - \varepsilon(\infty)$ от $1/\omega$ являются прямыми с одинаковым тангенсом угла φ наклона $(1-\lambda)$. Величины $(1-\lambda)$ и φ взаимосвязаны, $\varphi \approx (1-\lambda)\pi/2$, причем угол φ также связан с углом раствора диаграммы дисперсии β^* (см. ниже): $\varphi = \pi/2 - \psi$.

Величина $\varepsilon(\infty)$ определяется при экстраполяции линейного участка $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ до пересечения с осью ε' . Отмеченные закономерности описанной

области дисперсии явились основанием для предлагаемого в [134] эмпирического уравнения:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(\infty)}{(i\omega\tau_\varepsilon)^{1-\lambda}} \quad (1.17)$$

где λ – ширина спектра времен релаксации $\left(\lambda = \psi \frac{2}{\pi}\right)$, τ_ε – наиболее вероятное время релаксации. В соответствии с этой формулой действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости равны:

$$\begin{aligned} \varepsilon' &= \frac{\varepsilon(\infty)}{(\omega\tau_\varepsilon)^{1-\lambda}} \left(1 + \cos \frac{(1-\lambda)\pi}{2}\right) \\ \varepsilon'' &= \frac{\varepsilon(\infty)}{(\omega\tau_\varepsilon)^{1-\lambda}} \left(\sin \frac{(1-\lambda)\pi}{2}\right) \end{aligned} \quad (1.18)$$

Вводя обратные величины $\beta_\infty = 1/\varepsilon(\infty)$ и $\tau_\varepsilon = \tau_\beta$, автор [133] получает соотношение:

$$\beta^*(\omega) = \beta_\infty - \frac{\beta_\infty}{1 + (i\omega\tau_\beta)^{1-\lambda}}, \quad (1.19)$$

которое формально подобно соотношению Коула-Коула для одного времени релаксации. Соответствующая диаграмма диэлектрической дисперсии (рис. 1.18 е) позволяет количественно определить постоянную времени τ_β и сделать предположение о ее физическом механизме.

Согласно [127–129], на диаграмме дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости возможно присутствие окружности, что свидетельствует о присутствии в материале в данном частотном диапазоне дисперсии резонансного типа, которая соответствует частотному участку резонанса – антирезонанса (рис. 1.19), и для неё имеют место сильные инерционные эффекты. Параметр k (рис. 1.19) измеряет силу демпфирования – чем больше k , тем сильнее инерционные эффекты (очень малое затухание). Случай Дебая соответствует $k = 0$, инерционные эффекты отсутствуют (бесконечно сильное затухание, аperiodический процесс). $0 \leq k \sim 1$ – случай релаксационной дисперсии. $k \gg 1$ – резонансная дисперсия (сильные

инерционные эффекты, т.е. слабозатухающие колебания). Для конечного k график диаграмм дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости касается горизонтальной оси в начале координат, где $\omega \rightarrow \infty$. График образует прямой угол с действительной осью при $\omega \rightarrow 0$. Для случая Дебаевской релаксации (когда диаграммы дисперсии имеют вид полуокружности или дуг окружности), инерционные эффекты отсутствуют. При увеличении инерционных эффектов, диаграммы дисперсии плавно трансформируются из дуги окружности (Дебаевская дисперсия) в окружность (дисперсия резонансного типа).

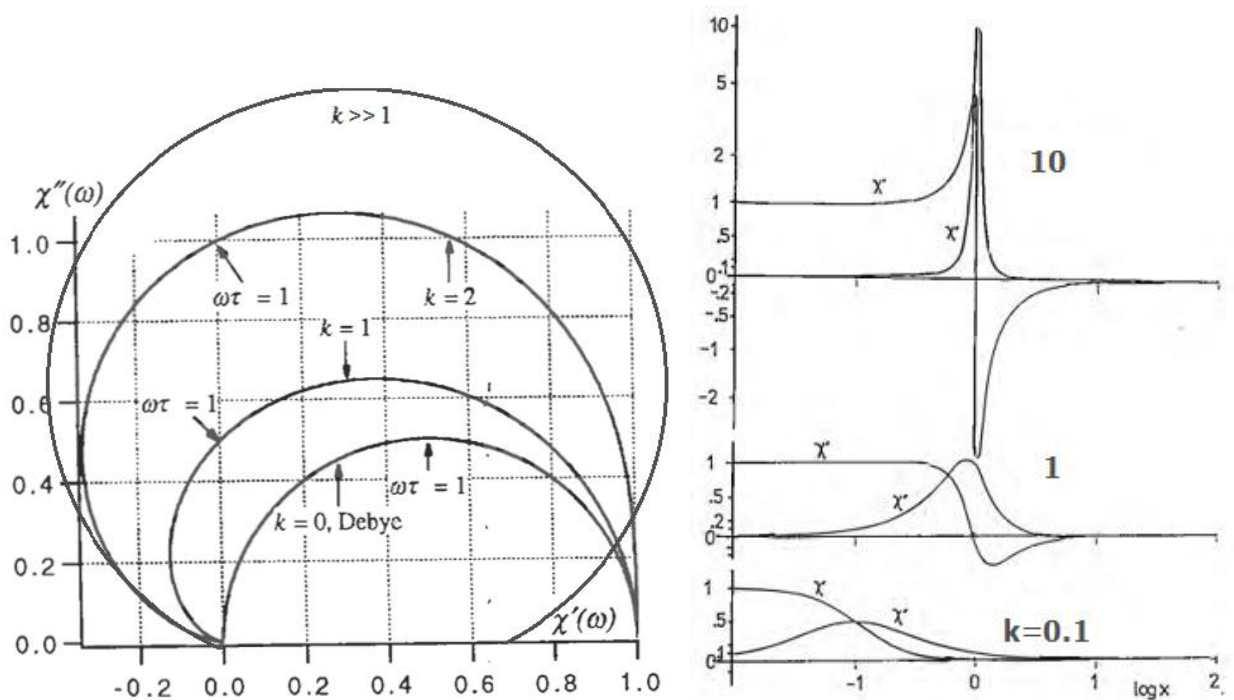


Рис. 1.19 [127]. Диаграммы дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости. Показаны положения $\omega\tau = 1$ для релаксационной дисперсии (случай Дебая) и при наличии резонансных эффектов.

Дисперсия резонансного типа сопровождается появлением в экспериментах отрицательной емкости. Это можно объяснить тем, что с увеличением температуры происходит уменьшение потенциального барьера приводящего к росту проводимости. и как следствие, диэлектрическое проницаемости, на сравнительно низких частотах. Согласно [129] сильное возрастание действительной части диэлектрической проницаемости на низких частотах подразумевает конечное и обратимое накопление заряда на

границах раздела (границы зерен). В результате имеет место прохождение гетерозаряда через образец, происходящее с временной задержкой, и в переменном электрическом поле возникают токовые колебания, совершающиеся в противофазе с управляющим электрическим полем, и дающие вклад в общий диэлектрический отклик системы. При измерении диэлектрического отклика системы, данный процесс фиксируется как дисперсия резонансного типа.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Из приведенного литературного обзора видно, что структура ТТВ имеет широкие возможности для введения различных модификаторов, как в центры кислородных октаэдров, так и в внутрь трех-, пяти- и четырехугольных пустот, сформированных внутри циклов.

В тоже время на настоящий момент широко изучены только кристаллические сегнетоэлектрики со структурой ТТВ, в первую очередь SBN и его различные модификации. Керамикам на основе твердых растворов со структурой ТТВ уделяется значительно меньше внимания.

Имеются только разрозненные работы по исследованию керамических твердых растворов на основе SBN и CBN. Керамика CBN является более интересной с практической точки зрения, поскольку температура фазового перехода у неё ~ 200– 250 °С, тогда как у SBN меньше 100 °С.

В связи с этим, создание и систематическое исследование двух и трех компонентных твердых растворов на основе керамики CBN с использованием в качестве модификаторов SrTiO_3 , KTaO_3 или LiTaO_3 является актуальной научно–практической задачей.

ГЛАВА 2. ИЗГОТОВЛЕНИЕ КЕРАМИКИ НИОБАТА БАРИЯ – КАЛЬЦИЯ

Для изготовления пьезокерамических материалов наиболее распространенным и стандартным методом считается классическая керамическая технология твердофазного синтеза. Согласно этой технологии, в качестве начальных составляющих компонент используют порошкообразные твердотельные вещества. Обычно это оксиды, карбонаты или карбиды металлов, входящих в состав керамики.

Для того чтобы материал отвечал выбранному химическому составу, согласно формуле, шихту составляют в конкретных соотношениях. Шихта качественно измельчается и перемешивается. Это необходимо для полноценного твердофазного взаимодействия или, как его ещё называют, твердофазному синтезу. Сам синтез, по сути, представляет собой химическое превращение составляющих, находящихся в твердом состоянии. Поскольку диффузия в твердотельных веществах мала, важно особо тщательно перемешать и измельчить шихту, для того чтобы увеличить число зародышей нужной новой фазы. Также, для увеличения площади контакта, смесь перед нагревом спрессовывают в таблетку.

Главным, финальным, этапом изготовления керамики считается спекание образцов. Он определяет электрофизические и механические характеристики образцов. В процессе спекания происходят процессы рекристаллизации зерен, оказывающие влияние на физические свойства и структуру керамического материала [82, 97, 135].

В отличие от керамики цирконата–титаната свинца, шихта для синтеза которого состоит только из оксидов металлов [82], что позволяет проводить смешение всех компонент на стадии синтеза, ниобаты щелочных и щелочноземельных металлов получают в результате твердофазного синтеза из оксида ниобия и карбонатов соответствующих металлов. Поскольку температура разложения карбонатов сильно зависит от атомной массы

составляющего его металла [136], для получения твердых растворов со структурой типа тетрагональных вольфрамовых бронз (ТТВ), все компоненты, включая модифицирующие добавки необходимо синтезировать отдельно. Смешение компонент в определенных пропорциях осуществляется только на конечной стадии, перед прессованием заготовки.

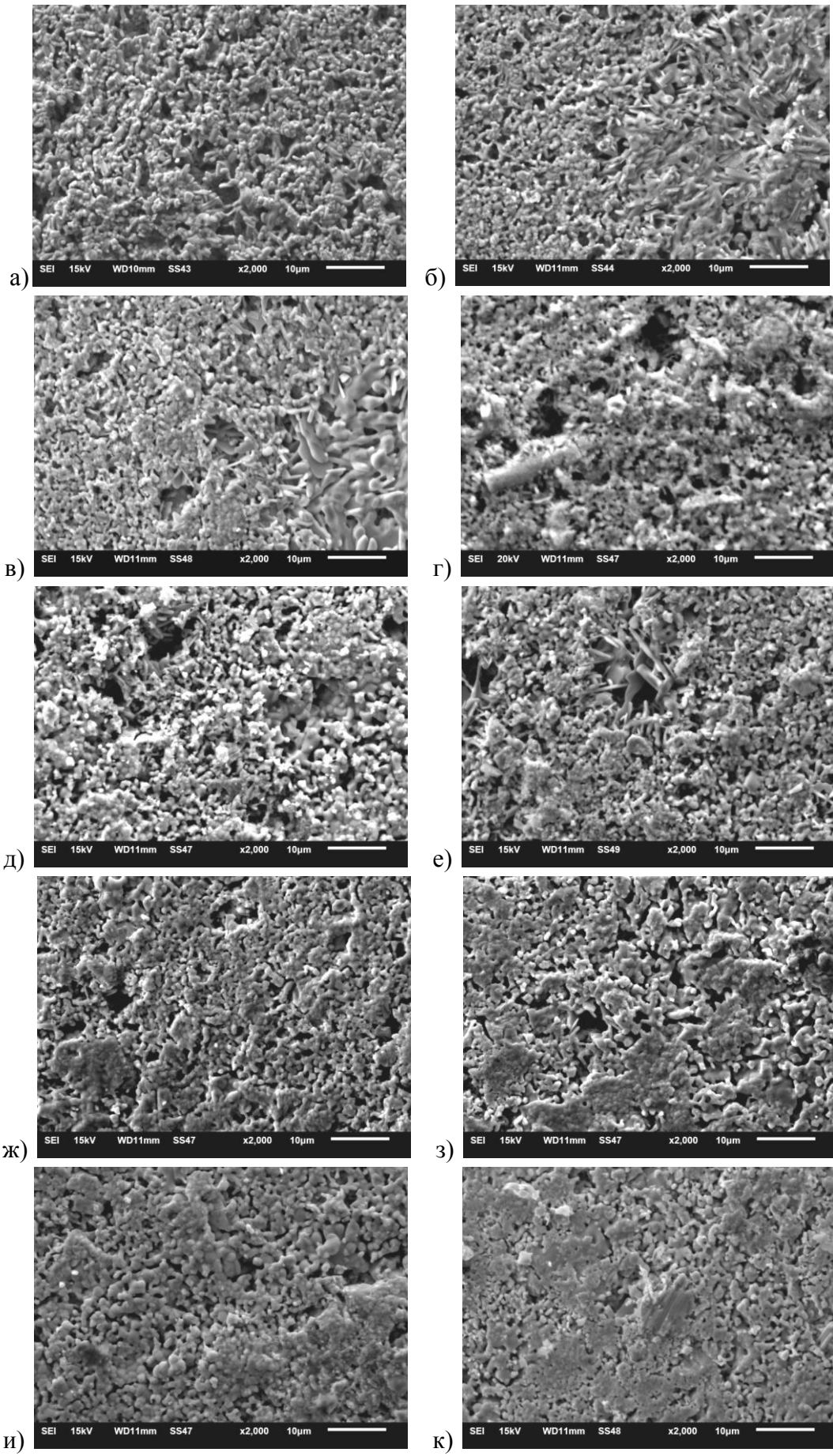
В настоящей работе твердофазный синтез основных составов BaNb_2O_6 и CaNb_2O_6 для получения керамики ниобата бария – кальция (CBN) осуществлялся при температурах 1300 и 700°C соответственно. Модифицирующей добавки SrTiO_3 – при температуре 1100°C, KTaO_3 и LiTaO_3 – при температуре 700°C. Смешивание в определенных пропорциях происходило перед прессованием образцов (под давлением 600 атмосфер).

2.1. Изготовление образцов $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с разным x

Согласно авторам [35], кристаллы ниобата бария – кальция $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ существуют в кристаллической фазе только в интервале $0.2 < x < 0.4$, в тоже время на первом этапе исследований было решено осуществить изготовление образцов керамики твердого раствора $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ в различных процентных соотношениях бария и кальция (с $x = 1; 0,9; 0,8; 0,7; 0,6; 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1$ и 0). Целью подобного исследования являлось проверка выполнения данного ограничения для керамических образцов CBN.

Первая партия образцов спекалась при температуре 1100°C (по аналогии с температурой спекания керамики на основе ниобата натрия).

Исследования структуры (рис. 2.1), проведенные на растровом электронном микроскопе JEOL 6510LV Центра коллективного пользования Тверского государственного университета, показали, что этой температуры не достаточно для формирования структуры зерен, типичной для пьезоэлектрических керамик. Так, у образцов, спеченных при температуре 1100°C, присутствует большой процент агломератов «сырой» заготовки, что свидетельствует о том, что при данной температуре процесс рекристаллизации зерен находится в начальной стадии.



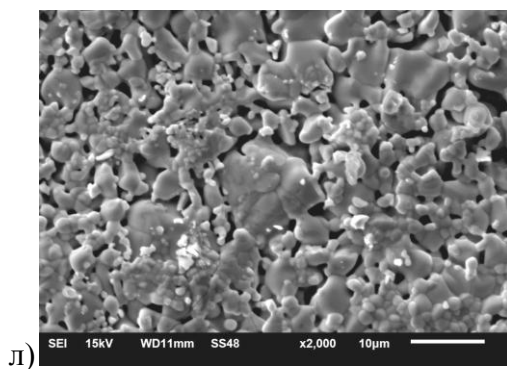
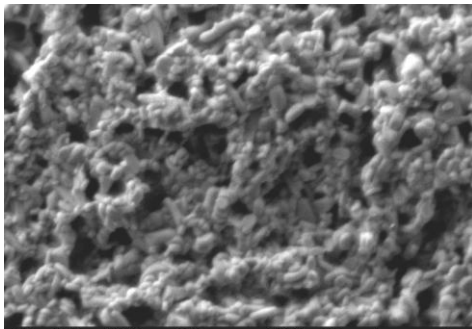


Рис. 2.1. РЭМ изображения поверхности образцов керамики $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с $x = 1$ (а); 0,9 (б); 0,8 (в); 0,7 (г); 0,6 (д); 0,5 (е); 0,4 (ж); 0,3 (з); 0,2 (и); 0,1 (к) и 0 (л), спеченных при 1100°C . Масштабная метка 10 мкм

В связи с этим, вторая партия образцов керамики $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ спекалась при температуре 1250°C . У этих образцов (рис. 2.2), уже наблюдалась структура из плотно прилегающих друг к другу зерен, характерная для сегнетоэлектрических керамик [137]. Интересно отметить, что у всех образцов, представляющих твердый раствор ниобата кальция и ниобата бария (т.е. у всех образцов кроме образцов с $x = 0$ и 1), наблюдается два типа зерен (рис. 2.2): зерна сравнительно небольшого размера и крупные зерна. Все зерна достаточно плотно прилегают друг к другу, без видимых пустот. Среди крупных зерен, встречаются зерна с неправильной, достаточно вытянутой формой. Такая форма не является обычной для пьезоэлектрических керамик, но монокристаллы ниобата бария кальция, как и ниобата бария стронция, имеют именно такую форму [10].

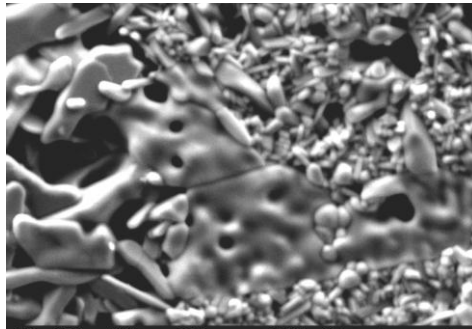
Все заготовки имели диаметр 10,4 мм, после спекания наблюдалось существенное различие размера и плотности образцов, спеченных при разных температурах. Если образцы CBN, спеченные при 1100°C , имели незначительную усадку (Таблица 2.1), но их плотность при этом различалась достаточно существенно (от 2,5 до $3,7 \text{ г/см}^3$), то образцы CBN, спеченные при 1250°C , дали существенную усадку (до 9,0 мм в диаметре), и, соответственно, имели большую плотность. Зависимости величины усадки и плотности от соотношения Ba/Ca выявлено не было, но максимальную плотность, согласно проведенным исследованиям, имел образец $\text{Ca}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Для этого состава были проведены измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости.



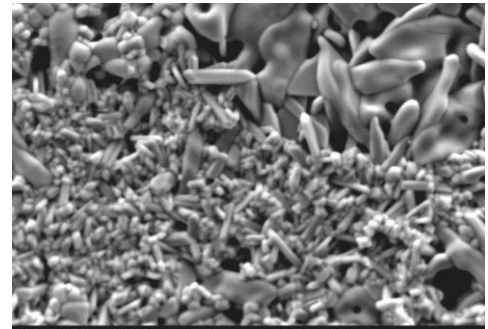
a)



б)



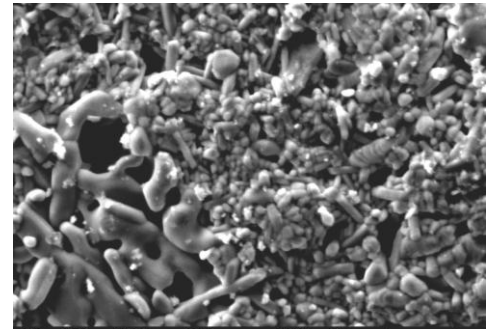
B)



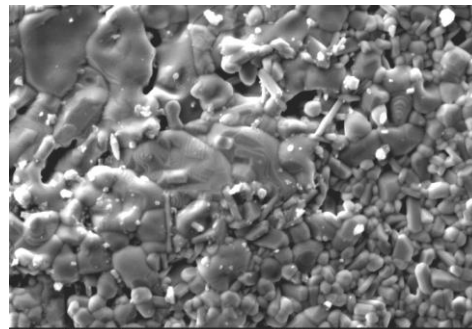
Г)



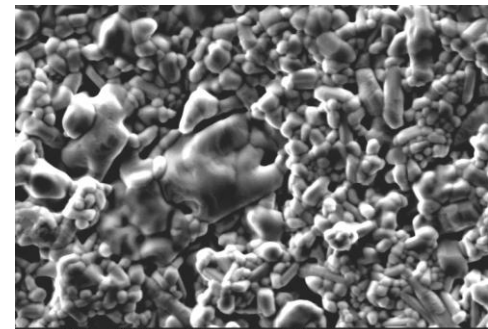
Д)



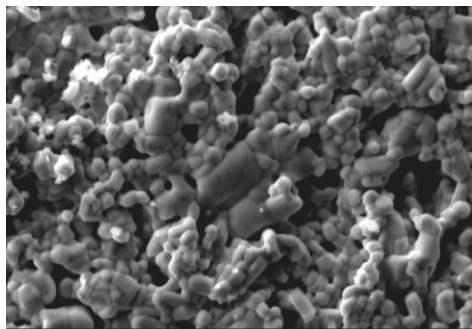
e)



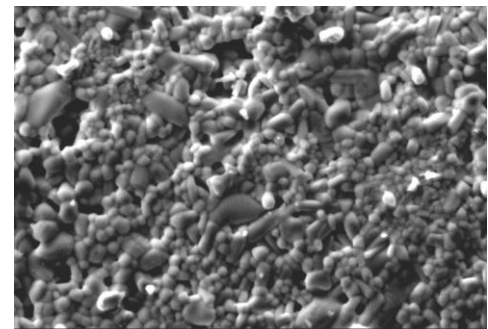
Ж)



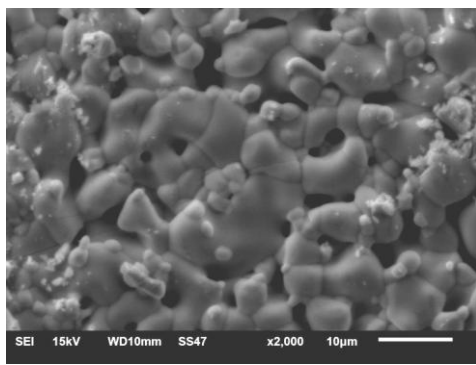
з)



И)



К)



л)

Рис. 2.2. РЭМ изображения поверхности образцов керамики $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с $x = 1$ (а); 0,9 (б); 0,8 (в); 0,7 (г); 0,6 (д); 0,5 (е); 0,4 (ж); 0,3 (з); 0,2 (и); 0,1 (к) и 0 (л), спеченных при 1250°C . Масштабная метка 10 мкм

Таблица 2.1. Геометрические размеры и плотность образцов керамики $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, спеченных при разных температурах.

x	$T_{\text{спек}} 1100^\circ\text{C}$		$T_{\text{спек}} 1250^\circ\text{C}$	
	Диаметр, мм	Плотность, г/см ³	Диаметр, мм	Плотность, г/см ³
0	10,3	3,7	9,9	3,9
0.1	10,3	3,7	9,9	4,2
0.2	10,3	3,4	10,0	3,6
0.3	10,3	3,5	9,7	4,5
0.4	10,0	3,6	9,4	4,0
0.5	10,1	3,4	9,5	4,0
0.6	10,0	3,2	9,2	4,3
0.7	10,0	3,1	9,0	4,2
0.8	10,0	3,0	9,0	4,3
0.9	9,8	2,9	9,3	3,6
1	10,1	2,5	9,8	3,0

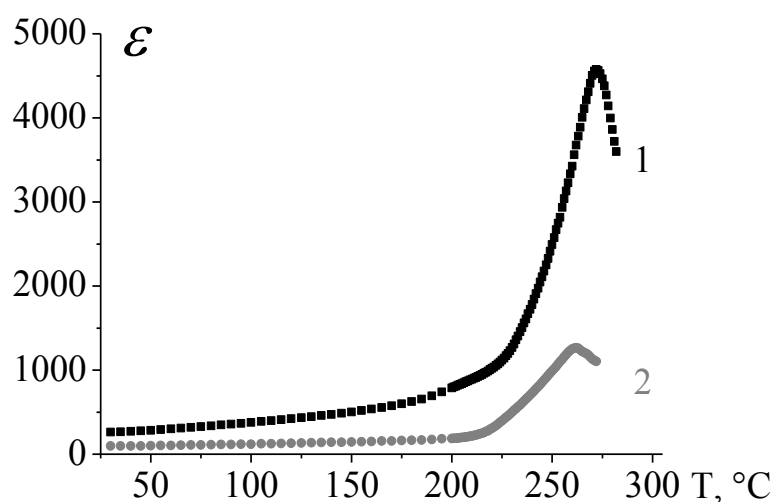


Рис. 2.3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов СВН с $x=0,3$, спеченных при 1250 (кривая 1) и 1100 (кривая 2) $^\circ\text{C}$

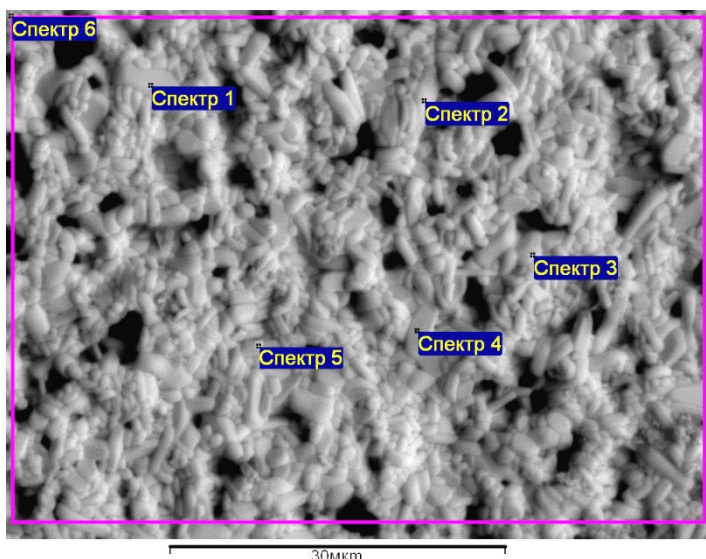
Сравнительные исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости образцов $\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$, спеченных при 1100°C и 1250°C , показали (рис. 2.3), что во втором случае образцы CBN имеют диэлектрические характеристики, наиболее приближенные к диэлектрическим свойствам сегнетоэлектрических материалов.

Таким образом, сравнение образцов CBN, спеченных при температурах 1100 и 1250°C показало, что первая температура не достаточна для получения образцов керамики CBN, имеющих сегнетоэлектрические свойства.

2.2. Сравнительное тестирование образцов $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с разным x

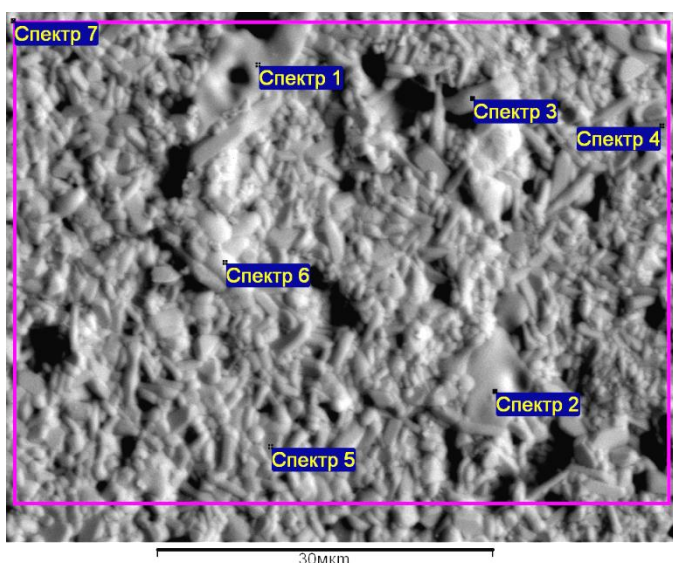
Для получения информации о равномерности (неравномерности) вхождения элементов в зернах изготовленных образцов керамики $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, были проведены исследования элементного состава образцов, спеченных при 1250°C . Элементный состав определялся в аналитическом комплексе растрового электронного микроскопа (РЭМ), оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Oxford INCA Energy 350 Oxford Instruments в режиме отраженных электронов (ВЕС). В ходе эксперимента нами были получены и обработаны спектры, полученные с поверхности образцов в отдельных зернах и суммарный по прямоугольной области (рис. 2.4). Обнаружено, что у образцов с содержанием кальция 0,5 и более, барий наблюдается не во всех зернах, а в образце с $x = 0,9$ наблюдается только в отдельных областях (см. рис.2.4б). В тоже время кальций, даже при $x = 0,1$, входит равномерно по всему образцу.

Данный результат означает, что ограничения по соотношению барий – кальций справедливы не только при выращивании монокристаллов. Он также может служить доказательством того, что структура изготовленной керамики CBN является поликристаллической, а не аморфной. О том, что зерна изготовленной керамики, по всей видимости, являются монокристаллами CBN, свидетельствует и их вытянутая форма, соответствующая форме монокристаллов CBN [10].

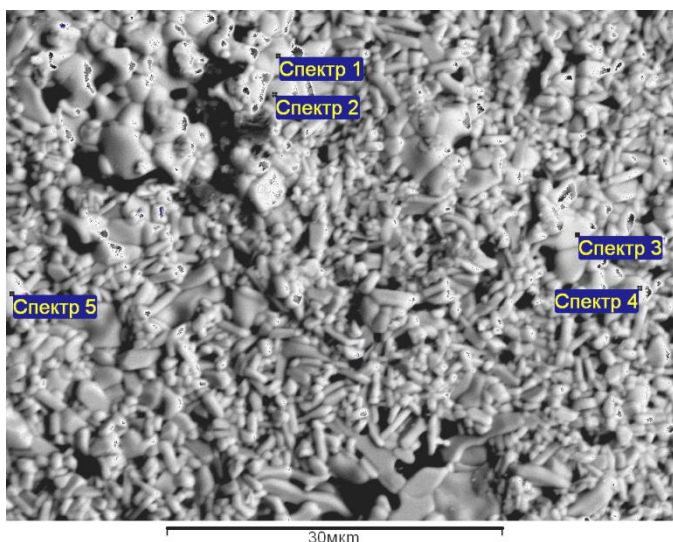


Спектр	O	Ca	Nb
Спектр 1	85.8	2.9	11.3
Спектр 2	87.8	2.3	9.9
Спектр 3	87.5	2.3	10.2
Спектр 4	87.6	2.4	10.0
Спектр 5	88.1	2.1	9.8
Спектр 6	88.4	2.2	9.4

а)

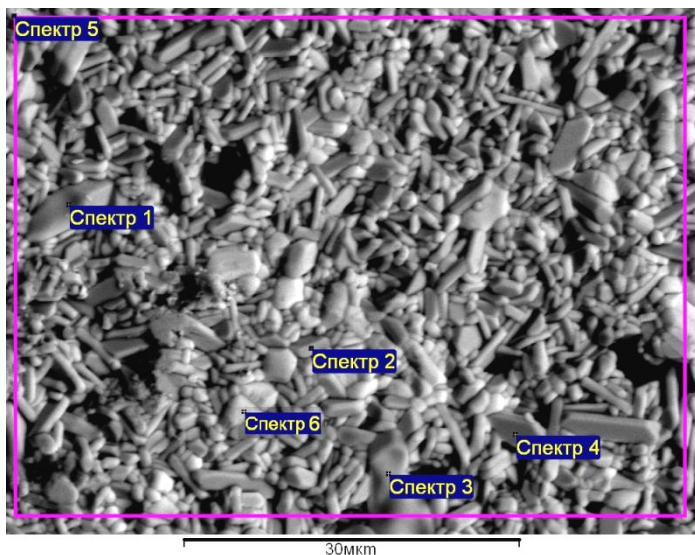


Спектр	O	Ca	Nb
Спектр 1	87.2	3.0	9.8
Спектр 2	88.7	1.6	9.7
Спектр 3	89.8	2.1	8.1
Спектр 4	84.0	2.9	13.1
Спектр 5	92.6	0.9	6.5
Спектр 6	91.9	1.5	6.6
Спектр 7	91.0	1.9	7.1



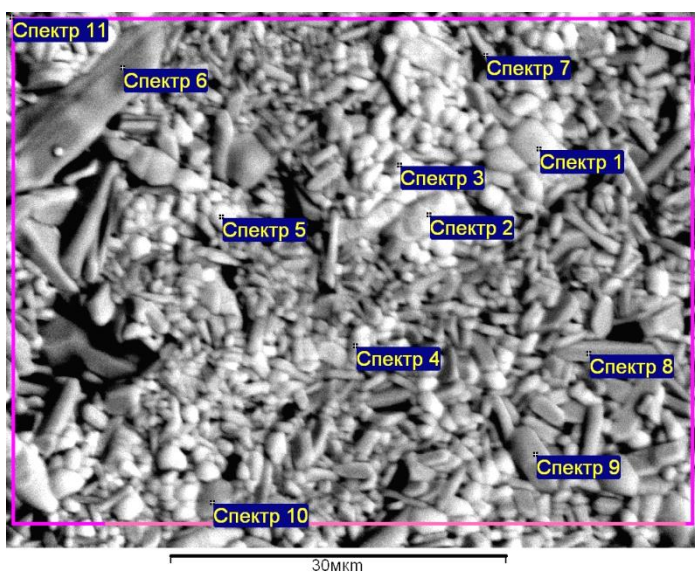
Спектр	O	Ca	Nb	Ba
Спектр 1	83.3	1.6	12.3	2.8
Спектр 2	76.2	5.3	13.3	5.2
Спектр 3	76.9	5.4	16.6	1.1
Спектр 4	72.8	7.7	19.5	–
Спектр 5	84.0	4.3	11.7	–

б)



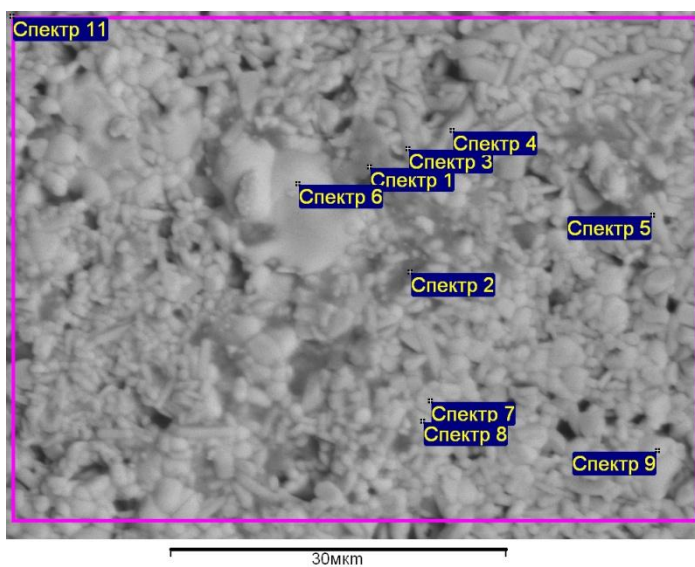
В)

Спектр	O	Ca	Nb	Ba
Спектр 1	83.3	4.5	12.2	–
Спектр 2	62.5	3.4	25.7	8.4
Спектр 3	85.3	3.9	10.8	–
Спектр 4	70.1	8.1	21.8	–
Спектр 5	82.3	4.2	13.1	0.4
Спектр 6	40.3	9.4	50.3	



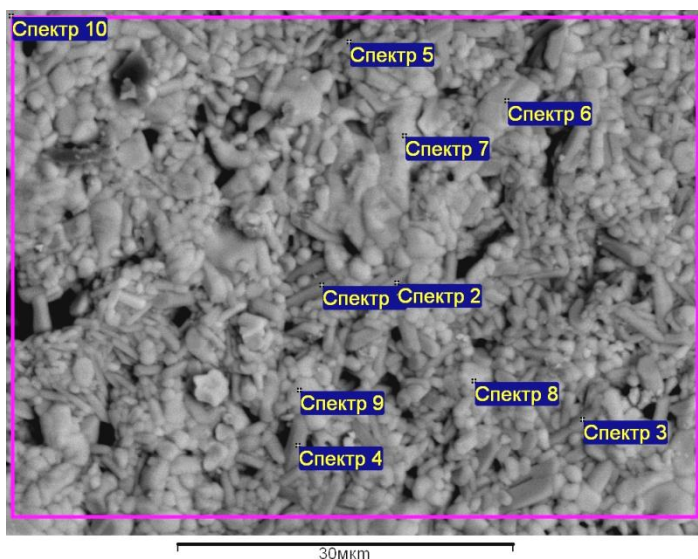
Г)

Спектр	O	Ca	Nb	Ba
Спектр 1	45.0	6.3	34.9	13.8
Спектр 2	49.8	4.9	32.7	12.6
Спектр 3	72.6	2.3	18.6	6.5
Спектр 4	66.9	3.5	22.5	7.1
Спектр 5	46.3	16.4	37.3	–
Спектр 6	77.9	6.8	15.3	–
Спектр 7	74.8	2.2	17.3	5.7
Спектр 8	72.3	2.6	19.1	6.0
Спектр 9	75.6	7.3	17.1	–
Спектр 10	79.0	5.4	14.8	0.8
Спектр 11	75.4	5.9	17.4	1.3



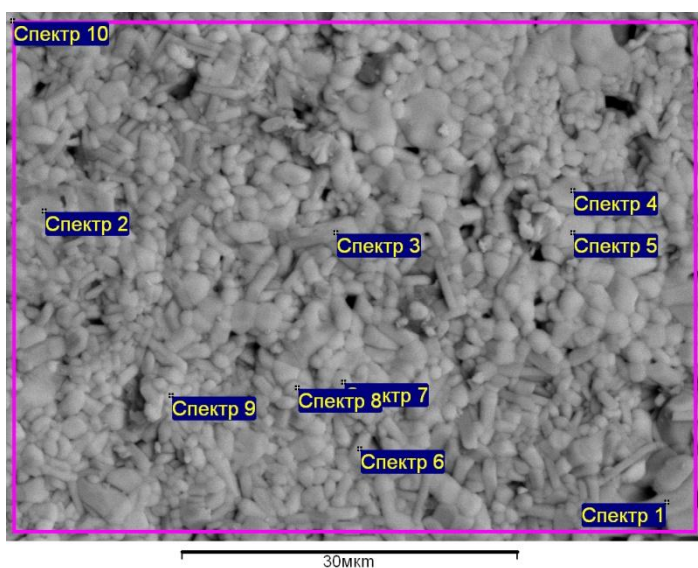
Д)

Спектр	O	Ca	Nb	Ba
Спектр 2	59.9	13.2	26.9	–
Спектр 3	54.5	14.7	30.8	–
Спектр 4	54.2	14.0	31.8	–
Спектр 5	58.2	7.3	28.0	6.5
Спектр 6	57.7	3.6	28.3	10.4
Спектр 7	47.9	17.2	34.9	–
Спектр 8	63.9	12.0	24.1	–
Спектр 9	73.6	4.6	17.7	4.1
Спектр 10	73.2	8.7	18.1	–
Спектр 11	69.4	7.6	20.9	2.1



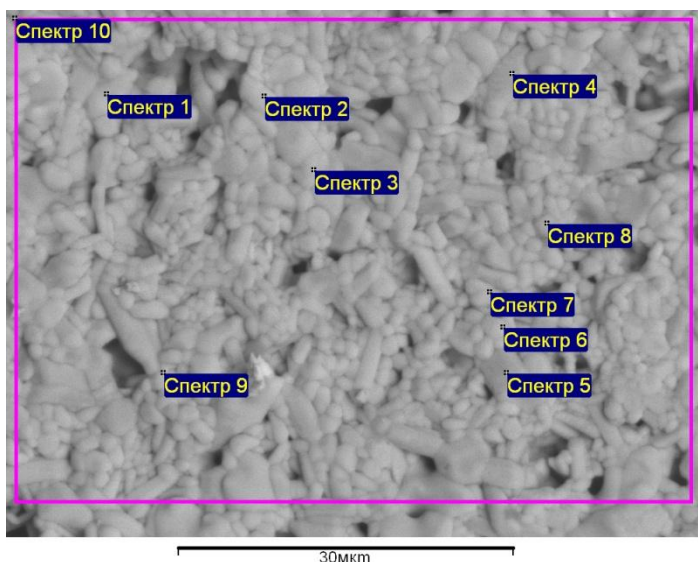
Спектр	O	Ca	Nb	Ba
Спектр 1	76.1	7.4	16.5	—
Спектр 2	72.4	6.1	19.1	2.4
Спектр 3	68.0	9.8	22.2	—
Спектр 4	63.7	5.7	24.3	6.3
Спектр 5	68.5	10.2	21.3	—
Спектр 6	75.1	6.7	17.3	0.9
Спектр 7	59.6	7.8	27.4	5.2
Спектр 8	55.1	13.5	29.8	1.6
Спектр 9	48.5	11.8	32.8	6.9
Спектр 10	70.3	5.5	20.2	4.0

е)



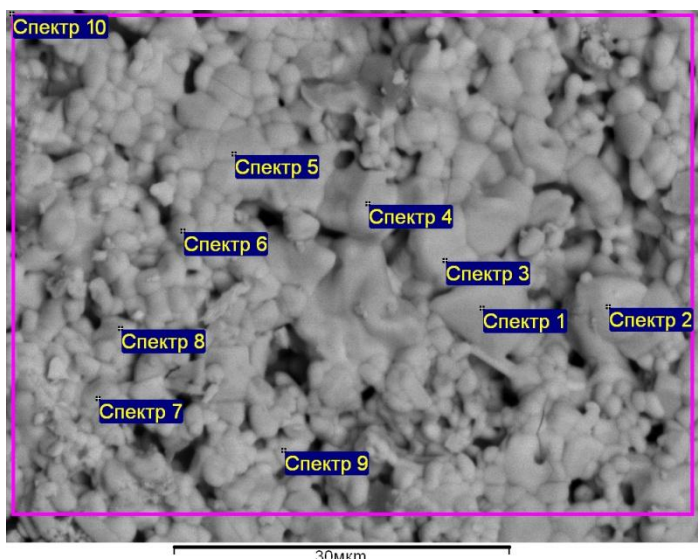
Спектр	O	Ca	Nb	Ba
Спектр 1	68.5	10.5	21.4	—
Спектр 2	56.7	8.9	29.0	5.4
Спектр 3	58.9	10.7	26.7	3.7
Спектр 4	50.3	5.3	29.7	14.7
Спектр 5	66.1	3.8	22.7	7.4
Спектр 6	72.0	2.5	18.7	6.8
Спектр 7	67.9	3.1	21.2	7.8
Спектр 8	61.5	8.8	22.7	7.0
Спектр 9	65.4	8.1	23.6	2.9
Спектр 10	67.9	5.3	21.2	5.6

ж)



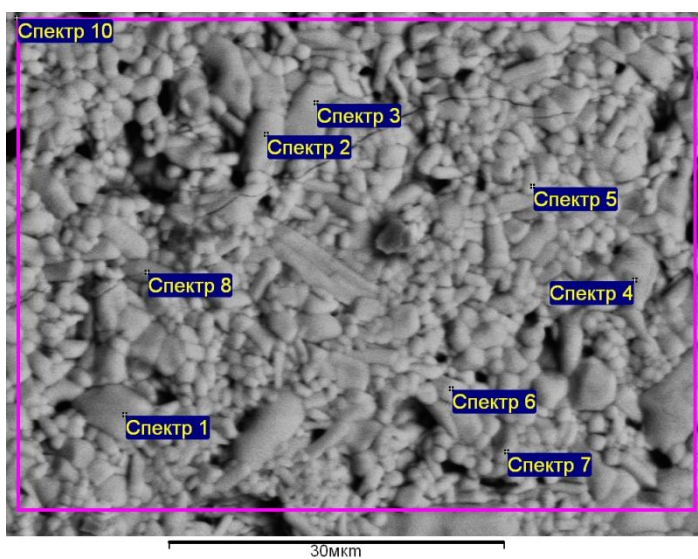
Спектр	O	Ca	Nb	Ba
Спектр 1	62.5	3.2	24.9	9.4
Спектр 2	60.1	3.8	25.5	10.6
Спектр 3	39.3	5.3	33.3	22.1
Спектр 4	72.0	2.4	18.8	6.8
Спектр 5	70.4	2.7	19.4	7.5
Спектр 6	49.9	4.7	32.5	12.9
Спектр 7	51.6	4.0	31.8	12.6
Спектр 8	59.3	3.8	26.2	10.7
Спектр 9	74.1	2.2	17.4	6.3
Спектр 10	68.0	2.8	20.9	8.3

з)



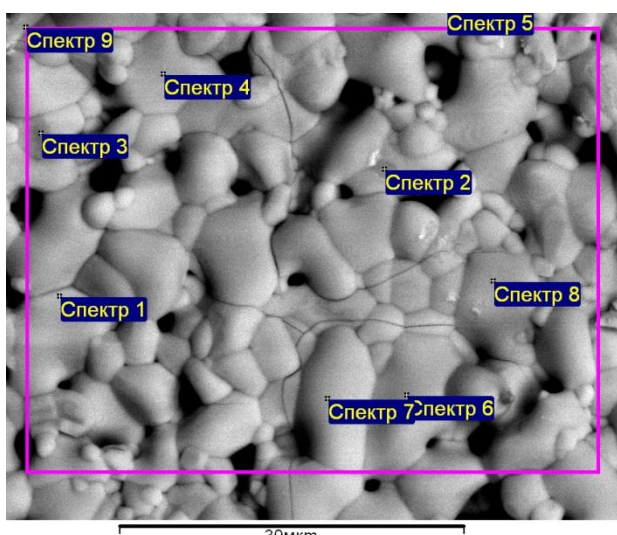
и)

Спектр	O	Ca	Nb	Ba
Спектр 1	58.5	1.9	27.6	12.0
Спектр 2	55.6	3.0	29.0	12.4
Спектр 3	53.5	3.0	30.0	13.5
Спектр 4	62.7	2.8	24.7	9.8
Спектр 5	56.3	3.2	27.8	12.7
Спектр 6	50.0	3.6	33.1	13.3
Спектр 7	68.2	2.3	21.2	8.3
Спектр 8	65.3	2.6	22.8	9.3
Спектр 9	57.2	3.1	28.2	11.5
Спектр 10	67.6	2.2	20.8	9.4



к)

Спектр	O	Ca	Nb	Ba
Спектр 1	70.7	1.7	19.6	8.0
Спектр 2	75.1	1.2	17.1	6.6
Спектр 3	77.4	1.2	15.4	6.0
Спектр 4	72.9	1.1	18.6	7.4
Спектр 5	62.7	1.6	24.1	11.6
Спектр 6	66.9	1.8	20.9	10.4
Спектр 7	72.7	1.4	18.6	7.3
Спектр 8	34.2	4.0	35.7	26.1
Спектр 9	63.2	0.9	23.8	12.1
Спектр 10	70.4	1.8	19.3	8.5



л)

Спектр	O	Nb	Ba
Спектр 1	49.7	22.1	28.2
Спектр 2	73.7	17.5	8.7
Спектр 3	38.5	31.7	29.8
Спектр 4	13.5	57.0	29.5
Спектр 5	25.8	43.9	30.3
Спектр 6	64.0	23.6	12.4
Спектр 7	63.8	23.5	12.7
Спектр 8	76.6	15.9	7.5
Спектр 9	69.7	19.9	10.4

Рис. 2.4. Результаты измерений молярных концентраций элементов (таблица) и области, по которым брался спектр (изображение), для образцов керамики $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с $x = 1$ (а); 0,9 (б); 0,8 (в); 0,7 (г); 0,6 (д); 0,5 (е); 0,4 (ж); 0,3 (з); 0,2 (и); 0,1 (к) и 0 (л), спеченных при 1250°C . Масштабная метка 30 мкм.

Одним из критериев наличия сегнетоэлектрических свойств является существование температуры фазового перехода из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую, определяемое по температурной зависимости диэлектрической проницаемости. В связи с этим было проведено исследование температурной зависимости диэлектрической проницаемости изготовленных образцов CBN (рис. 2.5). Максимум на температурной зависимости диэлектрической проницаемости, который можно отождествить с температурой Кюри, имеют образцы с x от 0,1 до 0,5. Образцы с $x = 0,7$ и 0,6 проявляют слабые сегнетоэлектрические свойства. Причем наибольшее изменение диэлектрической проницаемости при температуре фазового перехода наблюдается у образца $\text{Ca}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Этот результат коррелирует с тем, что согласно [35] кристаллы CBN существуют в кристаллической фазе только в достаточно узком интервале $0,2 < x < 0,4$.

Наличие незначительного максимума на температурной зависимости диэлектрической проницаемости у образцов, с x больше или меньше 0,3 более чем на 0,1, можно, по всей видимости, объяснить неоднородностью вхождения кальция. То есть в этих образцах существуют локальные области, в которых $x = 0,3$ и которые обладают сегнетоэлектрическими свойствами.

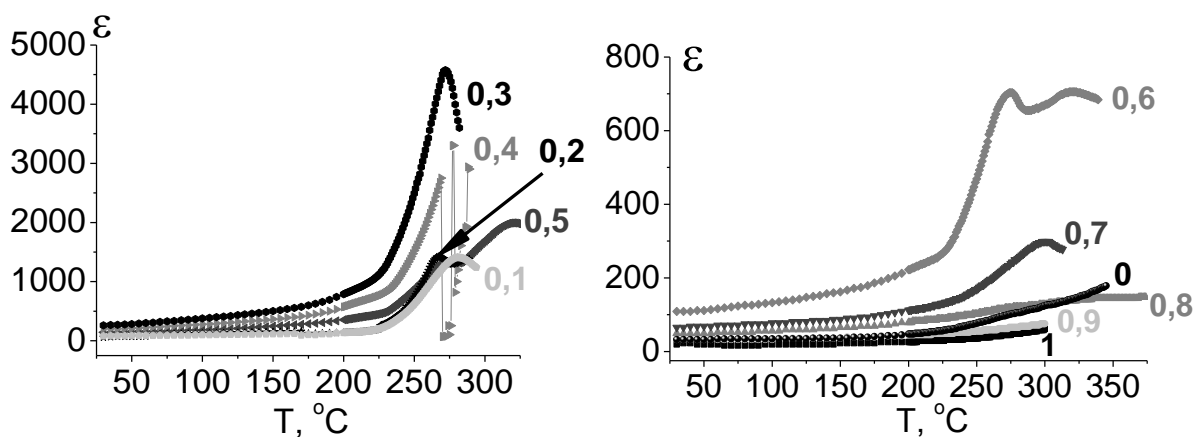


Рис. 2.5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамики $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с различными x

Интересно отметить, что образец $\text{Ca}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}\text{Nb}_2\text{O}_6$ при первом нагреве (Рис. 2.6) имел достаточно высокое значение диэлектрической

проницаемости, но нестабильное поведение в максимуме, которое при повторном нагреве исчезло, но и значения диэлектрической проницаемости уменьшились в несколько раз.

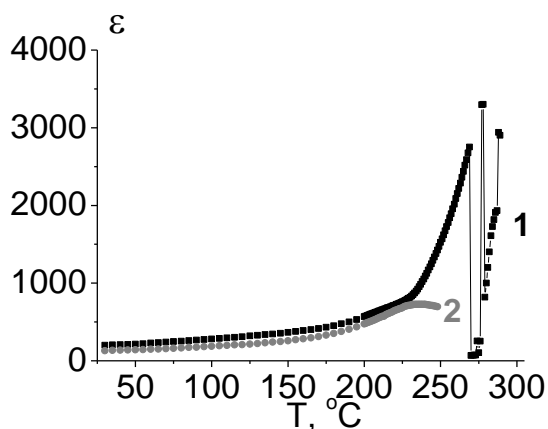


Рис. 2.6. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамики $\text{Ca}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Кривая 1 – первый нагрев, кривая 2 – второй

Поскольку из всех исследуемых составов материала CBN максимальную плотность и оптимальные диэлектрические характеристики имел состав $\text{Ca}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN30), то именно этот состав был выбран для более детальных исследований диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств.

2.3. Изготовление твердых растворов на основе керамики CBN30

В работе были изготовлены образцы керамики CBN30, модифицированные SrTiO_3 , KTaO_3 или LiTaO_3 (5 массовых %). Поскольку, не смотря на то, что образцы, спеченные при 1250 °С, имеют структуру из плотно прилегающих друг к другу зерен, у них еще остаются области с «рыхлой» структурой, было решено повысить температуру спекания еще на 50 градусов. Спекание образцов твердых растворов на основе CBN30 осуществлялось при температуре 1300 °С.

Действительно, образец чистого CBN30, спеченный при 1300 °С имел более плотную структуру зерен (ср. рис. 2.2з и 2.7а) и большую плотность (4,5 г/см³ (см. табл.2.1) и 4,7 г/см³ (см. табл. 2.2) соответственно).

При выборе модифицирующих добавок мы руководствовались следующим. Большинство промышленных составов ЦТС содержат от 3 до 5 % SrTiO_3 . Литий благодаря малому ионному радиусу, один из немногих металлов, ионы которого могут занимать вакантные позиции С в структуре ТТВ [8]. Существует информация о возможности замены ионов бария ионами калия [9]. Катионы ниобия, тантала и титана взаимозаменяемы в структуре ТТВ [7]. Таким образом, представляло интерес проверить влияние добавок SrTiO_3 , KTaO_3 или LiTaO_3 на структуру и диэлектрические свойства керамики CBN30.

Несмотря на то, что все заготовки имели диаметр (D) 10,4 мм, после спекания размер образцов различался (Табл. 2.2). Добавление как 5% KTaO_3 так и 5% LiTaO_3 привело к незначительному уменьшению размера, по сравнению с беспримесным CBN30. Изменение плотности при введении в CBN30 5% LiTaO_3 или 5% SrTiO_3 оказалось более существенным. Если добавление 5% LiTaO_3 привело к увеличению плотности на 4 %, то введение 5% SrTiO_3 уменьшило плотность на 10% (Табл. 2.2).

Таблица 2.2. Характеристики образцов модифицированной керамики CBN30.

Образец	Диаметр, мм	Плотность, кг/м ³
CBN30	9,30	4700
CBN30 + 5% KTaO_3	9,30	4700
CBN30 + 5% LiTaO_3	9,45	4900
CBN30 + 5% SrTiO_3	9,45	4200

Исследования структуры и элементного состава проводились на растровом электронном микроскопе JEOL 6510LV в ЦКП ТвГУ. Образцы всех изготовленных составов имели достаточно однородную структуру зерен (рис. 2.7). На поверхности керамики большую часть составляют округлые гладкие зерна, без острых углов, плотно прилегающие друг к другу, но имеющие различный размер. Внешний вид зерен образцов CBN30 и CBN30 + 5% KTaO_3 очень схож (рис. 2.7 а, б). Они имеют зёрна двух типов: зерна в форме скругленных кубов, сравнительно не большого размера, и значительно

более крупные зерна вытянутой формы. Зёрна материала CBN30+ 5% SrTiO₃ также разделяются на более мелкие и более крупные, но при этом все имеют достаточно сильно вытянутую форму (рис. 2.7 г).

Добавление в керамику CBN30 5% LiTaO₃ приводит к измельчению зерен, но, как и у составов CBN30 и CBN30 + 5% KTaO₃, можно выделить более мелкие зерна округлой форм и сильно вытянутые зерна (рис. 2.7 в). Интересно отметить, что образец CBN30 + 5% LiTaO₃, с самой мелкой структурой зерен, имеет максимальную, по сравнению с другими образцами плотность. Это, по всей видимости, связано с более плотной упаковкой зёрен, которая возможна именно для зерен маленьких размеров.

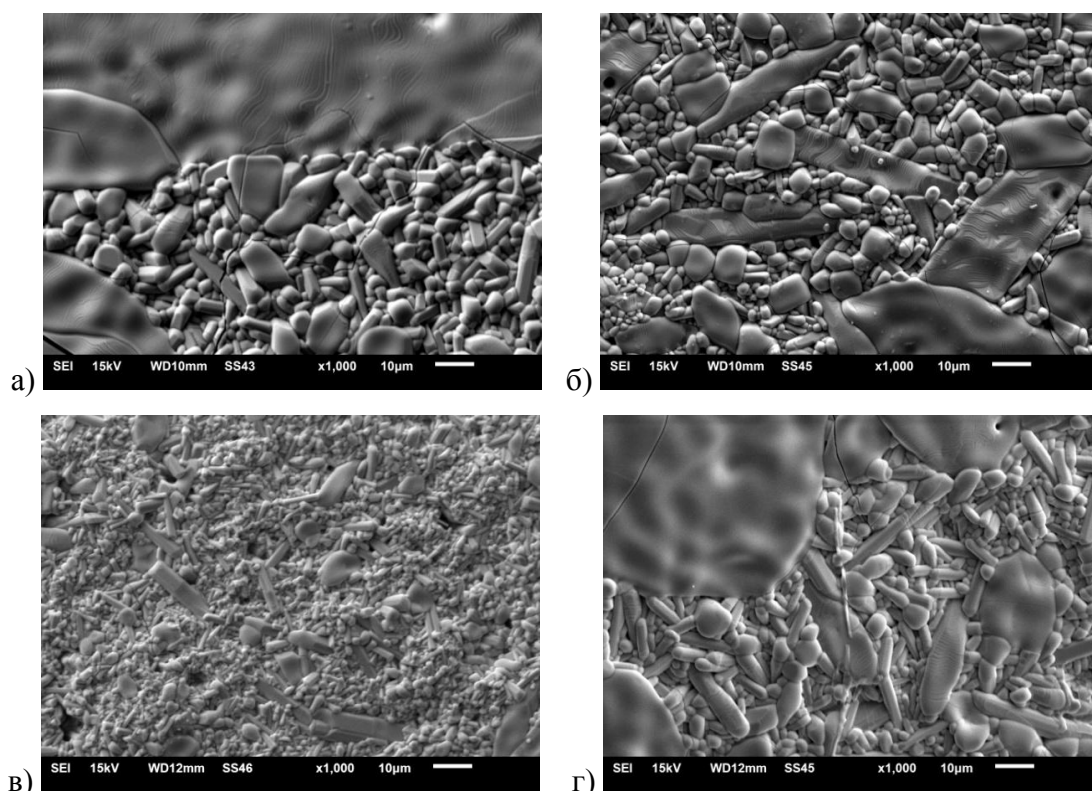


Рис. 2.7. РЭМ изображения образцов керамики CBN30 (а), CBN30 + 5% KTaO₃ (б), CBN30 + 5% LiTaO₃ (в), CBN30 + 5% SrTiO₃ (г). Масштабная метка 10 мкм.

У зерен всех исследуемых составов присутствуют слои роста (рис. 2.8). Их вид позволяет предположить, что наиболее крупные зерна образуются в результате срастания более мелких. Вытянутая форма зерен связана с тем, что рост происходит в одном направлении.

Как можно видеть по представленным изображениям структуры (рис. 2.7 и 2.8), у всех исследуемых образцов изображения зерен имеют одинаковый композиционный контраст, из чего следует однородность элементного состава у этих образцов. Для определения присутствия в образцах модифицирующих добавок и однородности их вхождения, было проведено исследование элементного состава.

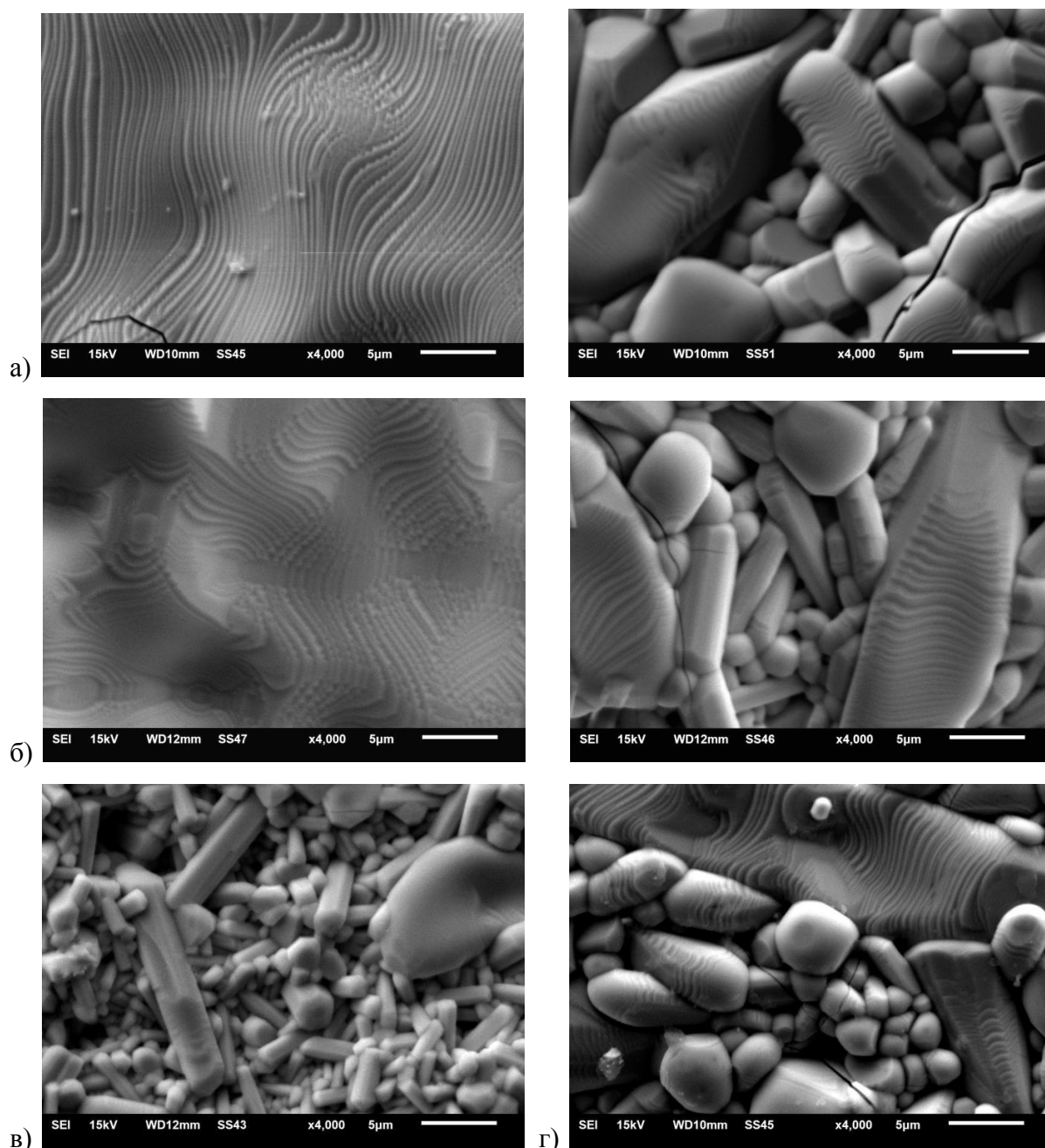


Рис. 2.8. Слои роста, наблюдаемые на зернах керамики CBN30 (а), CBN30 + 5% KTaO₃ (б), CBN30 + 5% LiTaO₃ (в), CBN30 + 5% SrTiO₃ (г). Масштабная метка 5 мкм.

Элементный состав определялся в аналитическом комплексе растрового электронного микроскопа (РЭМ), оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Oxford INCA Energy 350 Oxford Instruments в режиме отраженных электронов (BSE). В ходе эксперимента были получены и обработаны спектры в отдельных зернах и суммарный по прямоугольной области. Результаты в молярных процентах, полученные на поверхности образцов, представлены на рисунках 2.9 – 2.12. Поскольку рентгеновский энергодисперсионный спектрометр не позволяет фиксировать присутствие легких элементов, литий в представленных (рис. 2.12) спектрах отсутствует.

В результате проведенного анализа элементного состава установлено, что модификаторы входят в образцы равномерно по объему (рис. 2.9 – 2.12). Для образца CBN30 + 5% LiTaO₃ такой вывод позволило сделать равномерное распределение тантала.

Спектр	O	Ca	Nb	Va
Спектр 1	76,1	1,9	17,1	4,9
Спектр 2	77,1	1,7	16,9	4,3
Спектр 3	76,3	1,6	17,4	4,7
Спектр 4	78,2	1,6	15,9	4,3
Спектр 5	77,6	1,7	16,3	4,4
Спектр 6	78,5	1,5	15,9	4,1
Спектр 7	82,2	1,3	13,1	3,4
Спектр 8	78,3	1,6	15,9	4,2
Среднее	78,0	1,6	16,1	4,3
<i>по химической формуле</i>	66,7	3,3	22,2	7,8

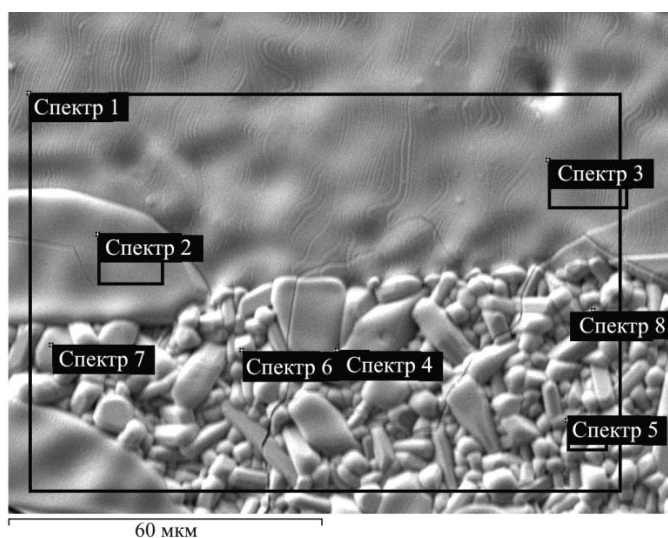


Рис. 2.9. Результаты измерений молярных концентраций элементов (таблица) керамики CBN30 и области, по которым брался спектр (изображение)

В таблицах (рис. 2.9 – 2.12) также представлено среднее значение для каждого элемента, рассчитанное программно INCA Energy 350 и значение, рассчитанное согласно химической формуле. Избыток кислорода, наблюдаемый у немодифицированного CBN30, соответствует результатам,

полученным ранее для соответствующих монокристаллов [138]. Именно вхождением в структуру ТТВ избытка кислорода объясняется то, что остальные элементы (Nb, Ca, Ba) наблюдаются в недостатке.

Спектр	<i>O</i>	<i>Ca</i>	<i>Nb</i>	<i>Ba</i>	<i>Ta</i>	<i>K</i>
Спектр 1	69,5	2,2	20,3	6,9	0,6	0,5
Спектр 2	68,7	2,5	21,1	6,7	0,4	0,6
Спектр 3	67,5	2,5	21,8	7,1	0,7	0,4
Спектр 4	71,1	2,1	19,2	6,3	0,7	0,5
Спектр 5	69,1	2,2	20,5	6,9	0,6	0,7
Спектр 6	76,2	1,5	16,2	5,1	0,5	0,5
Спектр 7	40,7	4,4	35,2	17,4	1,1	1,2
Спектр 8	77,5	1,6	15,1	4,7	0,8	0,4
Среднее	67,6	2,4	21,2	7,6	0,6	0,6
<i>по химической формуле</i>	<i>66,4</i>	<i>3,1</i>	<i>21,1</i>	<i>7,4</i>	<i>1</i>	<i>1</i>

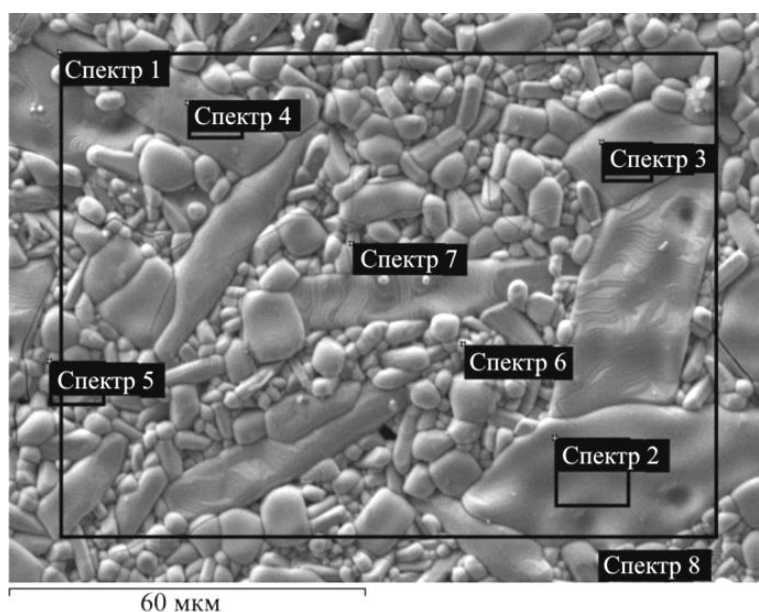


Рис. 2.10. Результаты измерений молярных концентраций элементов (таблица) керамики $\text{CBN30} + 5\% \text{KTaO}_3$ и области, по которым брался спектр (изображение).

Интересно отметить, что у модифицированных составов $\text{CBN30} + 5\% \text{KTaO}_3$ и $\text{CBN30} + 5\% \text{SrTiO}_3$ избыток по кислороду не такой значительный, а у $\text{CBN30} + 5\% \text{LiTaO}_3$ наблюдается его недостаток. Здесь, по всей видимости, можно предположить, что модифицирующие добавки могут занимать те вакантные места в элементарной ячейке структуры ТТВ, которые в не модифицированном составе занимают атомы кислорода.

Спектр	<i>O</i>	<i>Ca</i>	<i>Nb</i>	<i>Ba</i>	<i>Ti</i>	<i>Sr</i>
Спектр 1	67,5	2,2	20,1	7,5	1,5	1,2
Спектр 2	70,5	2,4	18,8	6,3	0,9	1,1
Спектр 3	69,0	2,3	19,4	6,9	1,7	0,7
Спектр 4	69,3	2,1	19,7	6,5	1,1	1,3
Спектр 5	73,1	2,0	16,9	5,2	1,4	1,4
Спектр 6	64,4	2,6	22,7	8,2	0,8	1,3
Среднее	69,0	2,3	19,6	6,7	1,2	1,2
<i>по химической формуле</i>	<i>66,4</i>	<i>3,1</i>	<i>21,1</i>	<i>7,4</i>	<i>1</i>	<i>1</i>

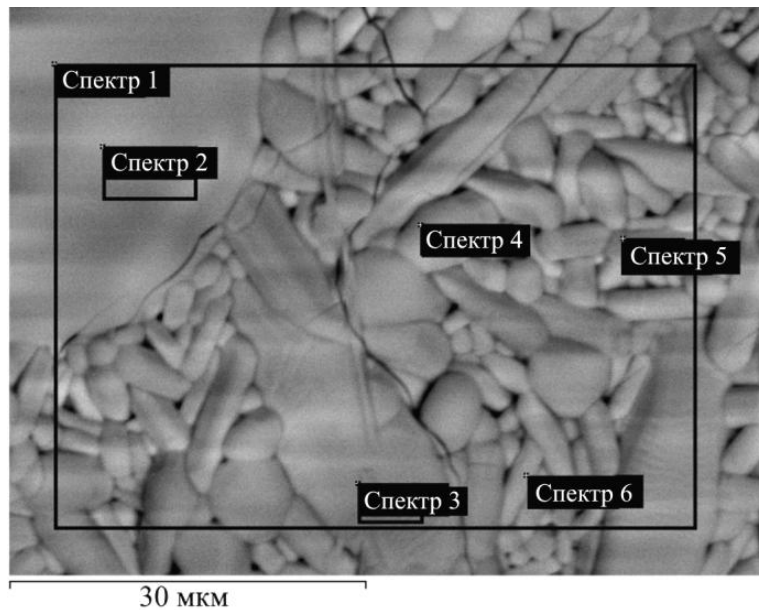


Рис. 2.11. Результаты измерений молярных концентраций элементов (таблица) керамики $\text{CBN30} + 5\% \text{SrTiO}_3$ и области, по которым брался спектр (изображение)

Соотношение Ba/Ca как для не модифицированного состава CBN30 , так и для модифицированного, на 10% превышает аналогичное соотношение, полученное из химической формулы. Это, возможно, связано с более низкой температурой плавления CaNb_2O_6 и его частичным испарением в процессе твердофазного синтеза.

У модифицированных составов $\text{CBN30} + 5\% \text{LiTaO}_3$ и $\text{CBN30} + 5\% \text{SrTiO}_3$ вхождение примесей превышает соответствующее значение по химической формуле (здесь необходимо учитывать, что в случае LiTaO_3 имеются в виду только ионы Ta, так как Li в связи с малым атомным номером не фиксируется энергодисперсионным спектрометром). В тоже время у керамики состава $\text{CBN30} + 5\% \text{KTaO}_3$ элементы K и Ta наблюдаются в значительном (почти 50%) недостатке.

Спектр	<i>O</i>	<i>Ca</i>	<i>Nb</i>	<i>Ba</i>	<i>Ta</i>
Спектр 1	70,1	2,5	20,2	6,1	1,1
Спектр 2	60,2	3,3	26,5	8,9	1,1
Спектр 3	48,5	4,5	32,1	13,1	1,8
Спектр 4	70,5	2,5	20,2	5,9	0,9
Спектр 5	75,5	2,0	16,9	4,6	1,0
Спектр 6	66,0	2,8	22,2	7,8	1,2
Среднее	65,2	2,9	23,0	7,7	1,2
<i>по химической формуле</i>	<i>66,4</i>	<i>3,1</i>	<i>21,1</i>	<i>7,4</i>	<i>1</i>

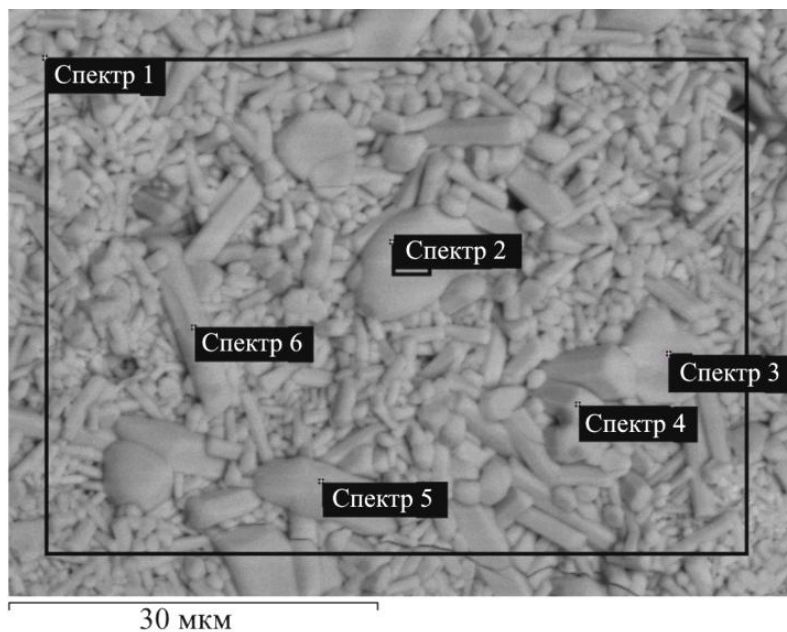


Рис. 2.12. Результаты измерений молярных концентраций элементов (таблица) керамики $\text{CBN30} + 5\% \text{LiTaO}_3$ и области, по которым брался спектр (изображение)

Для выявления структурной однородности / неоднородности изготовленных образцов были проведены рентгеноструктурные исследования в НИИ Физики ЮФУ. Измерения проводились на рентгеновском дифрактометре Ultima IV Rigaku, CuK_α излучение, $5 \leq 2\theta \leq 100^\circ$. Константы решетки и степень текстурирования для всех образцов определялись с помощью метода полнопрофильного анализа Ритвельда.

Рентгенографические исследования (рис. 2.13) показали, что у всех образцов сформированная структура соответствует структуре тетрагональной вольфрамовой бронзы с пространственной группой симметрии $P4bm$ (соответствует точечному классу симметрии $4mm$). Для уточнения структуры использовалась модель, предложенная авторами [139] для керамики SBN.

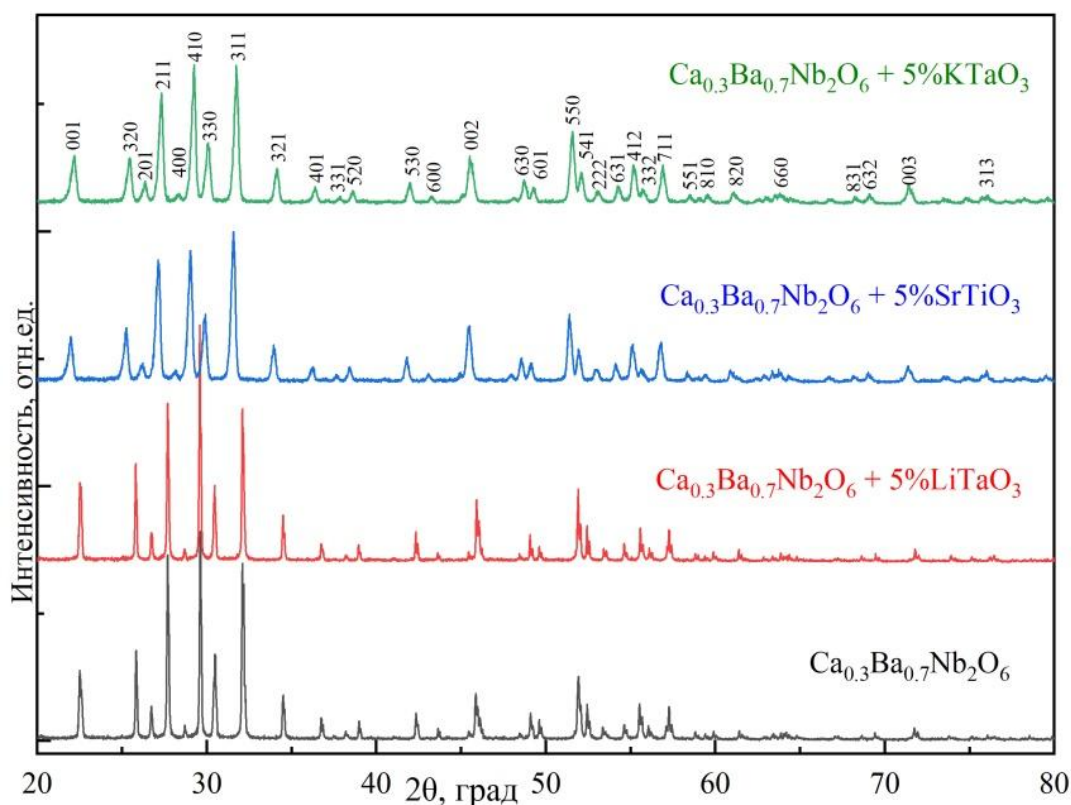


Рис. 2.13. Рентгенодифракционные профили образцов твердых растворов на основе CBN30. На верхней рентгенограмме над дифракционными рефлексами проставлены индексы Миллера для ячейки тетрагональной вольфрамовой бронзы с пространственной группой симметрии $P4bm$ № 100

При рентгенографических исследованиях во всех образцах наблюдалось перераспределение электронной плотности: интенсивность отражения вдоль направления $[001]$ (вдоль оси c ячейки тетрагональной бронзы) была выше, чем для эталонного (модельного) образца.

Со структурной точки зрения, это означает присутствие в образце текстуры, т.е. на рентгенограмме, которая, по сути, представляет собой распределение электронной плотности, наблюдаются отражения, у которых относительная интенсивность (интенсивность относительно самой сильной со структурной точки зрения линии) отличается от эталонной. Если на профиле какой-то рефлекс (и его порядки дифракции) обладает большей относительной интенсивностью по отношению к этому же отражению, являющемуся идеальным для данной стехиометрии образца, то, можно сделать вывод, что в этом направлении в образце присутствует больше

отражающих плоскостей. То есть происходит «перекос» распределения электронной плотности для данного образца по отношению к идеальному, в котором количество всех отражающих плоскостей должно быть одинаковым.

Уточнение структуры проведено (в НИИ Физики ЮФУ) полнопрофильным методом Ритвельда в программе FullProf. Выявлено, что направление и степень текстуры для всех образцов не зависит от состава образцов. По интегральным интенсивностям определено направление текстуры [001]. Оно одинаково для всех исследуемых образцов твердых растворов на основе CBN30. Для каждого образца создавалась модель, учитывающая его состав. Катионы модификаторов размещали в разрешенных данной группой симметрии позициях и следили за распределением интенсивностей и степенью сходимости экспериментальной и теоретической рентгенограмм. Все ионы примеси «вписались» в соответствующие места структуры типа вольфрамовой бронзы. Так, поскольку все модификаторы имеют структуру типа перовскита ABO_3 , то катионы Ti и Ta занимают позиции Nb внутри кислородных октаэдров, а Sr, K, Li, являясь катионами типа A и B структуры ТТВ, замещают позиции катионов Ca и Ba (т.е. 4-х и 5-ти угольные каналы) в структуре CBN30. В тоже время, в связи с малым радиусом иона лития, нельзя исключить его локализацию в 3-х угольных каналах структуры ТТВ.

С макроскопической точки зрения, присутствие в образцах текстуры означает, что кристаллиты растут вдоль оси *c* (являющейся полярной для сегнетоэлектриков со структурой типа тетрагональной вольфрамовой бронзы). То есть получается столбик с квадратным основанием, который как кирпичи «выстраивают» элементарные ячейки CBN. Это подтверждают исследования, проведенные на растровом электронном микроскопе, согласно которым, как отмечалось выше, зерна керамик твердых растворов на основе CBN30, имеют сильно вытянутую форму (рис. 2.7).

Параметры элементарных ячеек тетрагональной вольфрамовой бронзы для составов CBN30 различного состава с точностью $0,004 \text{ \AA}$ и их объемы с

точностью $0,02 \text{ \AA}^3$ представлены в таблице 2.3 и на рисунке 2.14. Как можно видеть из полученных данных, введение в состав LiTaO_3 приводит к незначительному уменьшению объема ячейки $\text{Ca}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{Nb}_2\text{O}_6$, в то время как добавление KTaO_3 и SrTiO_3 приводит к увеличению параметров ячеек (рис. 2.14).

Таблица 2.3. Параметры решетки и объем элементарных ячеек образцов модифицированной керамики CBN30.

Образец	$c, \text{ \AA}$	$a=b, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$
$\text{Ca}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{Nb}_2\text{O}_6 + 5\%\text{LiTaO}_3$	3.946	12.435	610.17
$\text{Ca}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{Nb}_2\text{O}_6$	3.953	12.439	611.64
$\text{Ca}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{Nb}_2\text{O}_6 + 5\%\text{KTaO}_3$	3.969	12.440	612.82
$\text{Ca}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{Nb}_2\text{O}_6 + 5\%\text{SrTiO}_3$	3.993	12.448	618.73

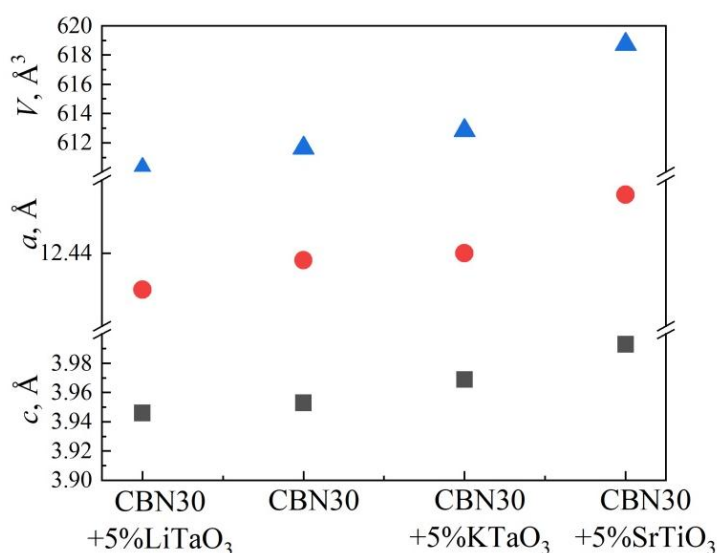


Рис. 2.14. Параметры решетки (a и c) и объем V элементарных ячеек всех составов твердых растворов на основе CBN30 при комнатной температуре

По полуширинам рентгеновских отражений были рассчитаны области когерентного рассеяния (ОКР) – это те области, в которых реализована правильная кристаллическая структура кристаллитов. Как оказалось, что для образца CBN30 без модификатора и модифицированного LiTaO_3 область когерентности составляет более 600 \AA , тогда как для CBN30 + 5% SrTiO_3 ОКР составляет уже 300 \AA , а CBN30 + 5% KTaO_3 200 \AA , то есть происходит

уменьшение области когерентности, и, соответственно, уменьшаются и размеры кристаллитов.

Сопоставление результатов рентгенографических исследований по относительному размеру кристаллитов в составах твердых растворов на основе CBN30 с результатами структуры, проведенными на РЭМ приводит к следующему выводу. Составы CBN30 + 5%SrTiO₃ и CBN30 + 5%KTaO₃ имеют меньший размер кристаллитов, по сравнению с кристаллитами составов CBN30 и CBN30 + 5% LiTaO₃. При этом размер зерен меньше у состава CBN30 + 5% LiTaO₃. Это должно означать, что зерна состава CBN30 + 5% LiTaO₃ состоят из меньшего количества кристаллитов (т.е. меньшее число моно кристаллитов сливается в процессе спекания в одно зерно).

Фазовый анализ так же подтвердил отсутствие примесных фаз, следовательно, образцы имеют однофазную структуру. Рентгенографические исследования были проведены на двух партиях образцов. Результаты полностью идентичные.

Глава 3. Экспериментальные исследования и анализ результатов

Для исследования был выбран материал $\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN30), поскольку, было показано выше, керамика CBN30 имеет наиболее ярко выраженные сегнетоэлектрические свойства по сравнению с керамикой CBN с другими значениями x . Исследовались дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости и процессы переключения образцов не модифицированной керамики CBN30, и керамики CBN30 модифицированной SrTiO_3 , KTaO_3 или LiTaO_3 (5 массовых %) в температурном интервале от комнатной, до 300 °С (температура Кюри монокристалла CBN30 ~ 217 °С).

3.1. Температурные исследования дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости керамики на основе CBN30

Диэлектрические спектры снимались с использованием фазочувствительного измерителя иммитанса Вектор-175. Частотный диапазон измерителя Вектор-175, согласно паспорту, от 0,001 Гц до 34 МГц. На практике, рабочий диапазон несколько уже – от 0,01 Гц до 20 – 30 МГц (в зависимости от особенностей исследуемого материала). При измерениях в режиме непрерывного нагрева образца со скоростью не более 1 градуса в минуту Вектор-175 позволяет записывать диэлектрические спектры в диапазоне 1 Гц – 30 МГц за время, не превышающее нагрев образца на один градус. Поскольку измерения проводились в температурном интервале до 300°С, точность в 1 градус является достаточно высокой.

Современные измерители иммитанса, работающие в низкочастотной области измеряют амплитуду и фазу сигнала (т.е. импеданс в комплексной форме), по которому программно рассчитываются основные диэлектрические параметры, считываемые на выходе прибора. Вектор-175 имеет интерфейс выхода на компьютер и возможность записывать в текстовый файл

следующий набор параметров: частота, добротность, тангенс угла диэлектрических потерь, импеданс, фаза, индуктивность, ёмкость, активное сопротивление.

Поскольку все исследуемые образцы имели форму плоскопараллельных дисков, расчет диэлектрической проницаемости осуществлялся по формуле плоского конденсатора. Измерения проводились на неполяризованных образцах.

На начальном этапе обработки полученных с помощью измерителя иммитанса Вектор-175 экспериментальных данных, были построены частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь при различных температурах измерения (рис. 3.1 - 3.4).

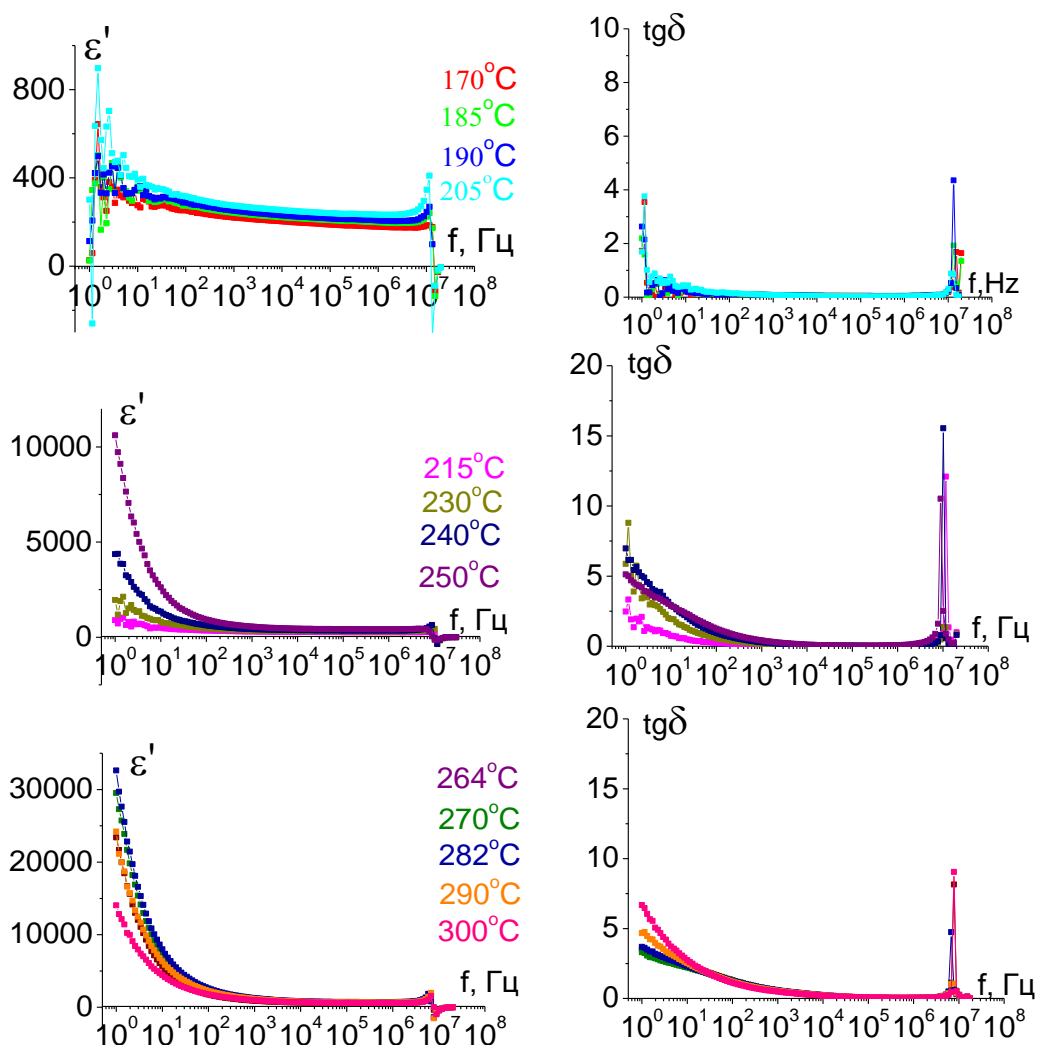


Рис. 3.1. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (слева) и тангенса угла диэлектрических потерь (справа) керамики CBN30. Первичный нагрев.

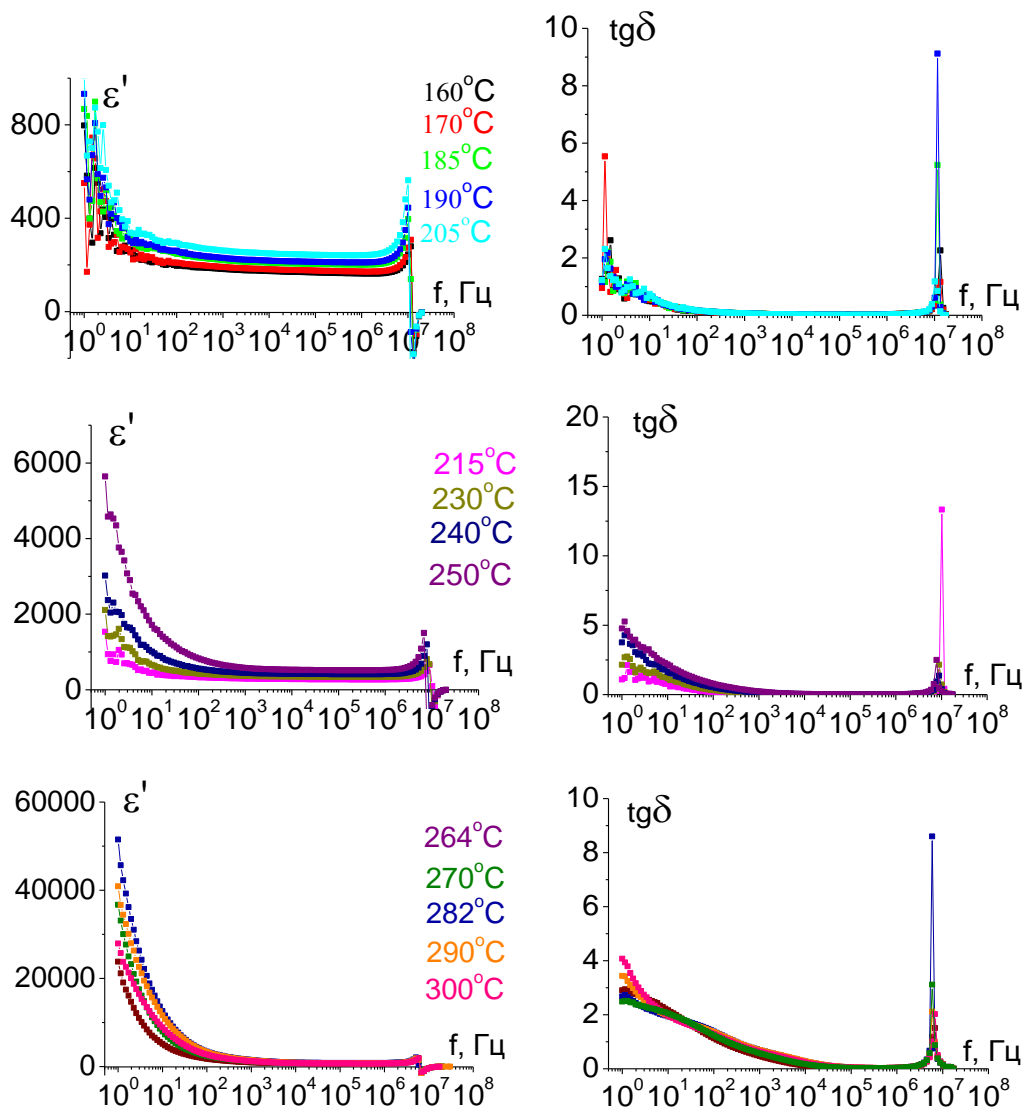


Рис. 3.2. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (слева) и тангенса угла диэлектрических потерь (справа) керамики CBN30 + 5% KTaO₃. Первичный нагрев.

Исследования дисперсии диэлектрической проницаемости показали, что при температурах 240°C и ниже, на частотах до 10 Гц у всех исследуемых образцов наблюдается сильный разброс значений диэлектрической проницаемости, свойственный пьезоэлектрическим керамикам на низких частотах. Исключение составляет состав CBN30 + 5% SrTiO₃, у которого такие колебания исчезают уже при температуре ~210°C. Подобное поведение диэлектрической проницаемости керамик на низких частотах обычно связывают с миграцией свободных зарядов по границам зерен, что приводит к значительным диэлектрическим потерям. Действительно, тангенс угла диэлектрических потерь достигает в этом частотном диапазоне значительно

больших значений, чем на частотах выше 10 Гц. Интересно отметить, что у керамики CBN30 модифицированной SrTiO₃, при комнатной температуре (рис. 3.5а), не смотря на присутствие разброса значений диэлектрической проницаемости, увеличение тангенса угла диэлектрических потерь в частотном диапазоне до 10 Гц отсутствует. В тоже время, при повышении температуры, у состава CBN30 + 5% SrTiO₃ тангенс угла диэлектрических потерь начинает расти (рис. 3.3, 3.5б – г), тогда как у остальных составов он уменьшается (рис. 3.1, 3.2 и 3.4). Значения диэлектрической проницаемости у данного состава до температур 215°С (рис. 3.5а, б) выше, чем у других составов, во всем частотном диапазоне, а начиная с 240°С, они больше только на частотах ниже 1кГц (рис. 3.5в, г).

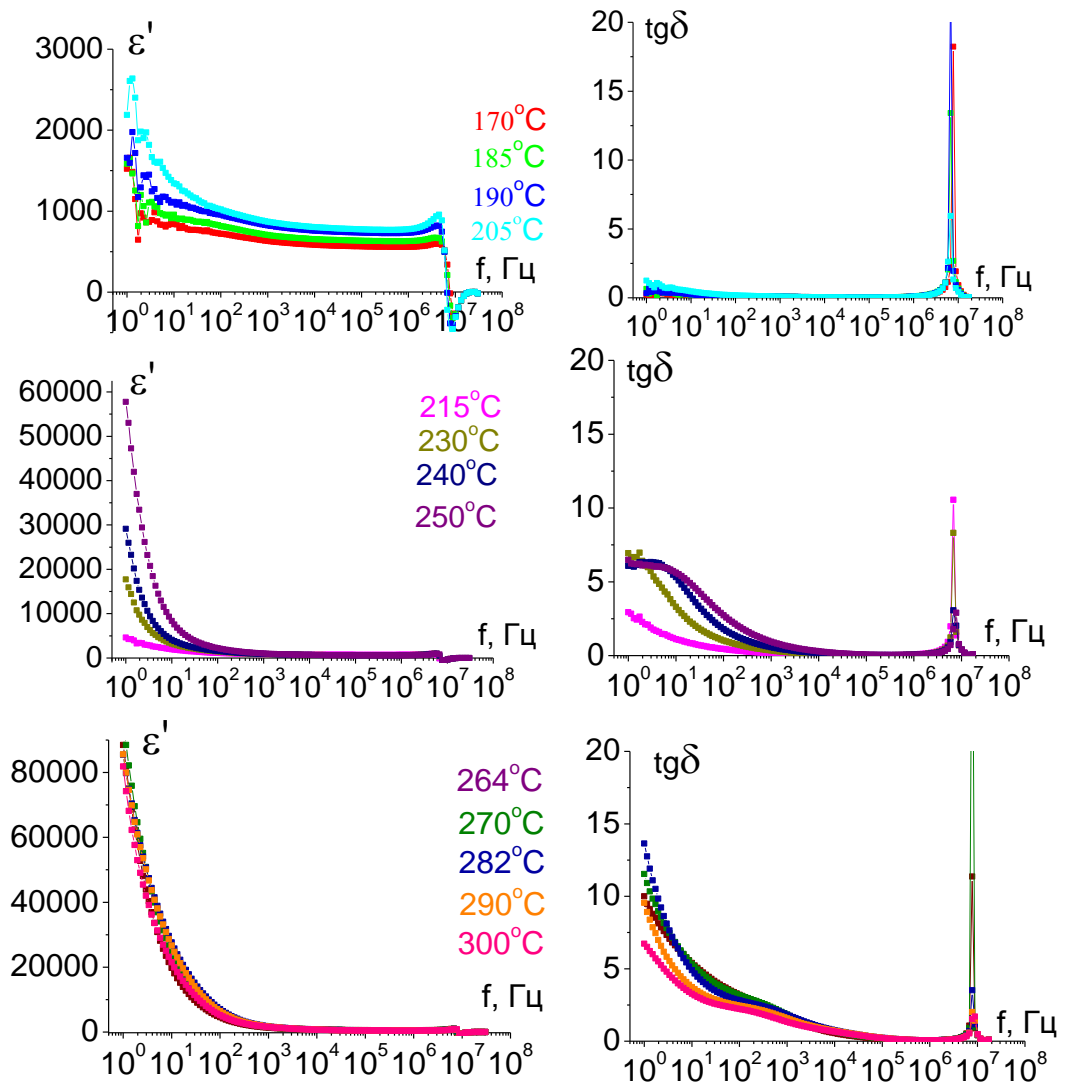


Рис. 3.3. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (слева) и тангенса угла диэлектрических потерь (справа) керамики CBN30 + 5% SrTiO₃. Первичный нагрев.

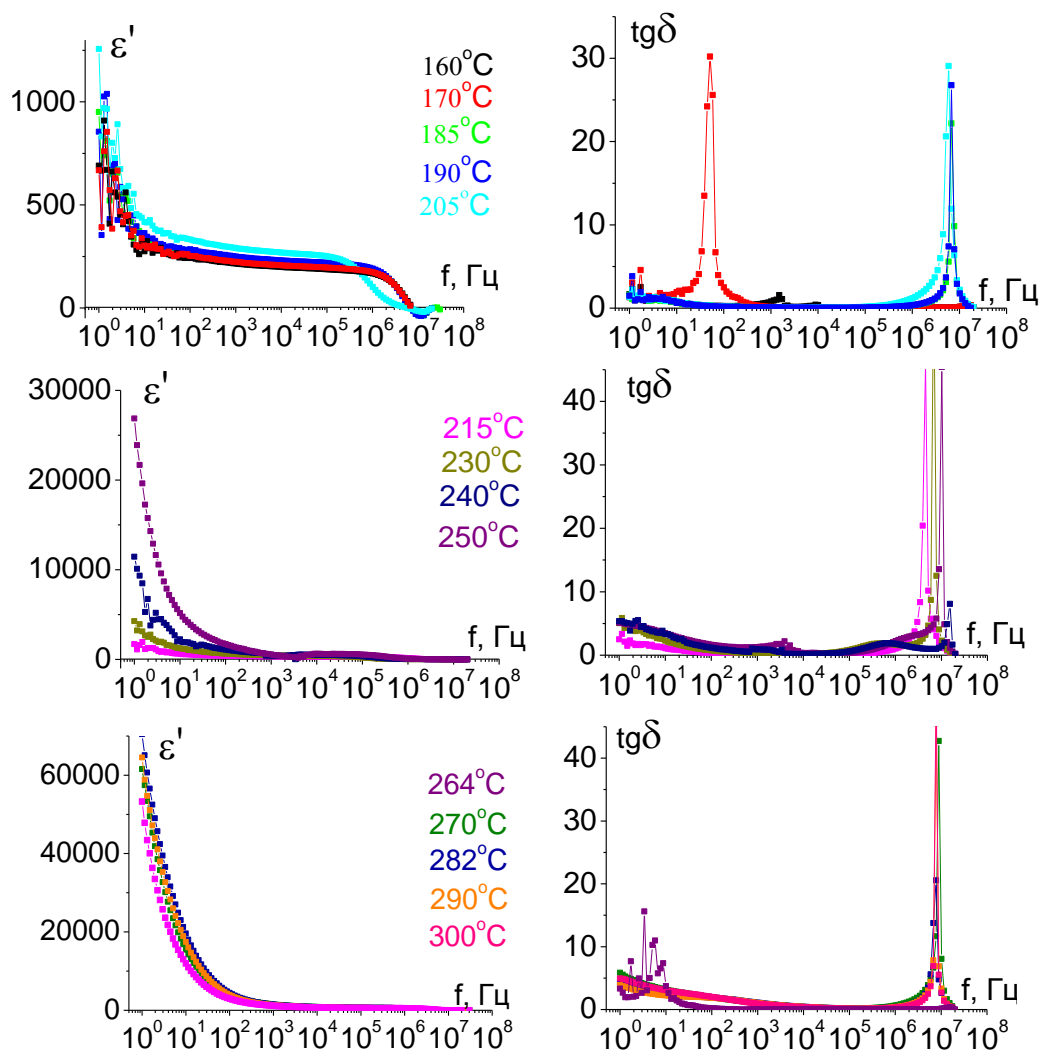


Рис. 3.4. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (слева) и тангенса угла диэлектрических потерь (справа) керамики CBN30 + 5% LiTaO₃. Первичный нагрев.

У образца керамики состава CBN30 + 5% LiTaO₃ на определенной частоте, зависящей от температуры (рис. 3.4 и 3.5а), наблюдается резкое уменьшение диэлектрической проницаемости. Для комнатной температуры это частота 450 кГц (рис. 3.5а), затем, с ростом температуры до ~160 °С эта частота плавно снижается до 200 кГц (рис. 3.5б, в), и после прохождения диэлектрической проницаемостью максимума, опять возрастает до ~900 кГц (рис. 3.5г). Такое отличие состава CBN30 + 5% LiTaO₃ от остальных составов, по всей видимости, связано со спецификой иона Li, который, благодаря малому ионному радиусу, может занимать вакантные позиции С в структуре ТТВ [8]. Состав CBN30 + 5% LiTaO₃ отличается от остальных составов и характером поведения диэлектрической проницаемости на

высоких частотах (рис. 3.5). У него отсутствует резонансный отклик, имеющий место у остальных составов при температурах 170°C и выше (рис. 3.5).

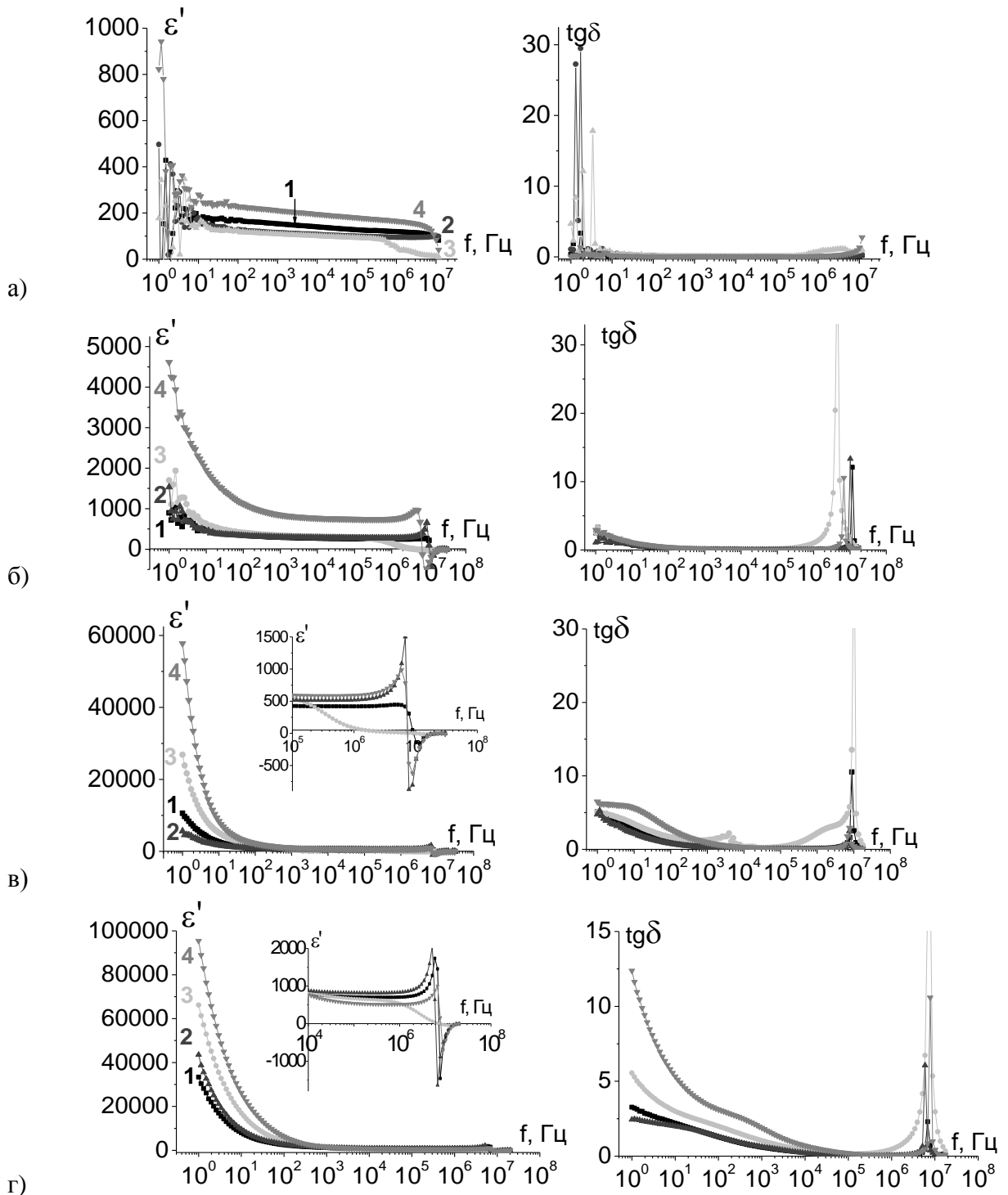


Рис. 3.5. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (слева) и тангенса угла диэлектрических потерь (справа) керамик CBN30 чистого (кривая 1) и модифицированного KTaO_3 (кривая 2), LiTaO_3 (кривая 3), SrTiO_3 (кривая 4). Температура измерения 27 °С (а), 215 °С (б), 250 °С (в) и 272 °С (г). Первичный нагрев.

Одновременное присутствие на частотной зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости отклика типа «резонанс – антирезонанс» и максимума тангенса диэлектрических потерь на частотах резонанса, свидетельствует, согласно [127–129], о наличии инерционных эффектов в диэлектрическом отклике системы на внешнее воздействие переменного электрического поля. Авторами [140] на основе сравнения расчетных и экспериментальных диэлектрических откликов показано, что за сильный рост диэлектрической проницаемости в области частот ниже 500 Гц и за присутствие резонансных эффектов в частотном диапазоне 1 – 30 МГц, отвечает резонансная проводимость, характеризующаяся прыжковым механизмом электронного переноса. Таким образом, естественно предположить, что в исследуемых твердых растворах на основе CBN30 на характер релаксации диэлектрического отклика оказывает влияние прыжковый механизм поляризационных процессов.

Повторные (т.е. на этих же образцах, после нагрева и выдержки при температуре ~ 300°C, соответствующей температуре параэлектрической фазы) температурные измерения дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости привели к исчезновению резонансного отклика на высоких частотах (сравнить рис. 3.5 и рис. 3.6 – 3.10) у всех составов на основе твердых растворов CBN30. Также уменьшилась температура, при которой исчезают флуктуации значений диэлектрической проницаемости на низких частотах. У состава CBN30 + 5% SrTiO₃ с 210°C до 190°C, у остальных составов с 240°C до ~ 125°C.

Если при первичном измерении образцов керамики на основе CBN30 только состав CBN30 + 5% LiTaO₃ имел резкое уменьшение действительной части комплексной проницаемости в определенном частотном диапазоне зависящем, как говорилось ранее, от частоты измерительного электрического поля (рис. 3.4), то, после отжига в параэлектрической фазе при температуре ~ 300°C, такое поведение частотной зависимости диэлектрической проницаемости имеют все исследуемые составы на основе CBN30 (рис. 3.6 –

3.10). Частотному диапазону спада диэлектрической проницаемости соответствует наличие максимума на частотных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 3.10).

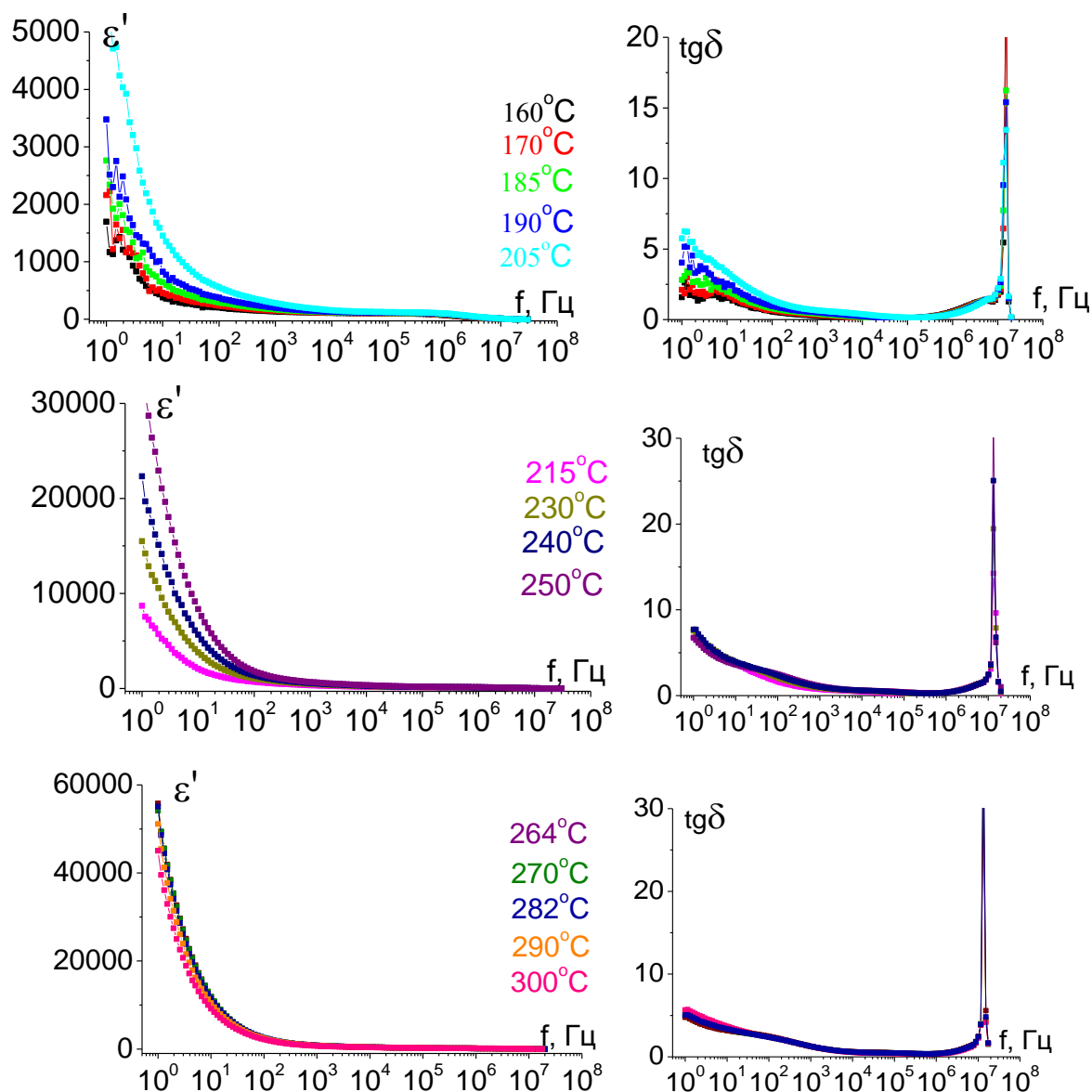


Рис. 3.6. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (слева) и тангенса угла диэлектрических потерь (справа) керамики CBN30. Повторный (после отжига при 300°C) нагрев.

Такое поведение дисперсионных зависимостей диэлектрического отклика свидетельствует, согласно [127, 128], присутствию в материале релаксационных процессов поляризации. Таким образом, отжиг образцов в параэлектрической фазе привел к изменению характера дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости на высоких частотах, а именно

с дисперсии резонансного типа на «классическую» релаксационную, описываемую теорией Коула-Коула.

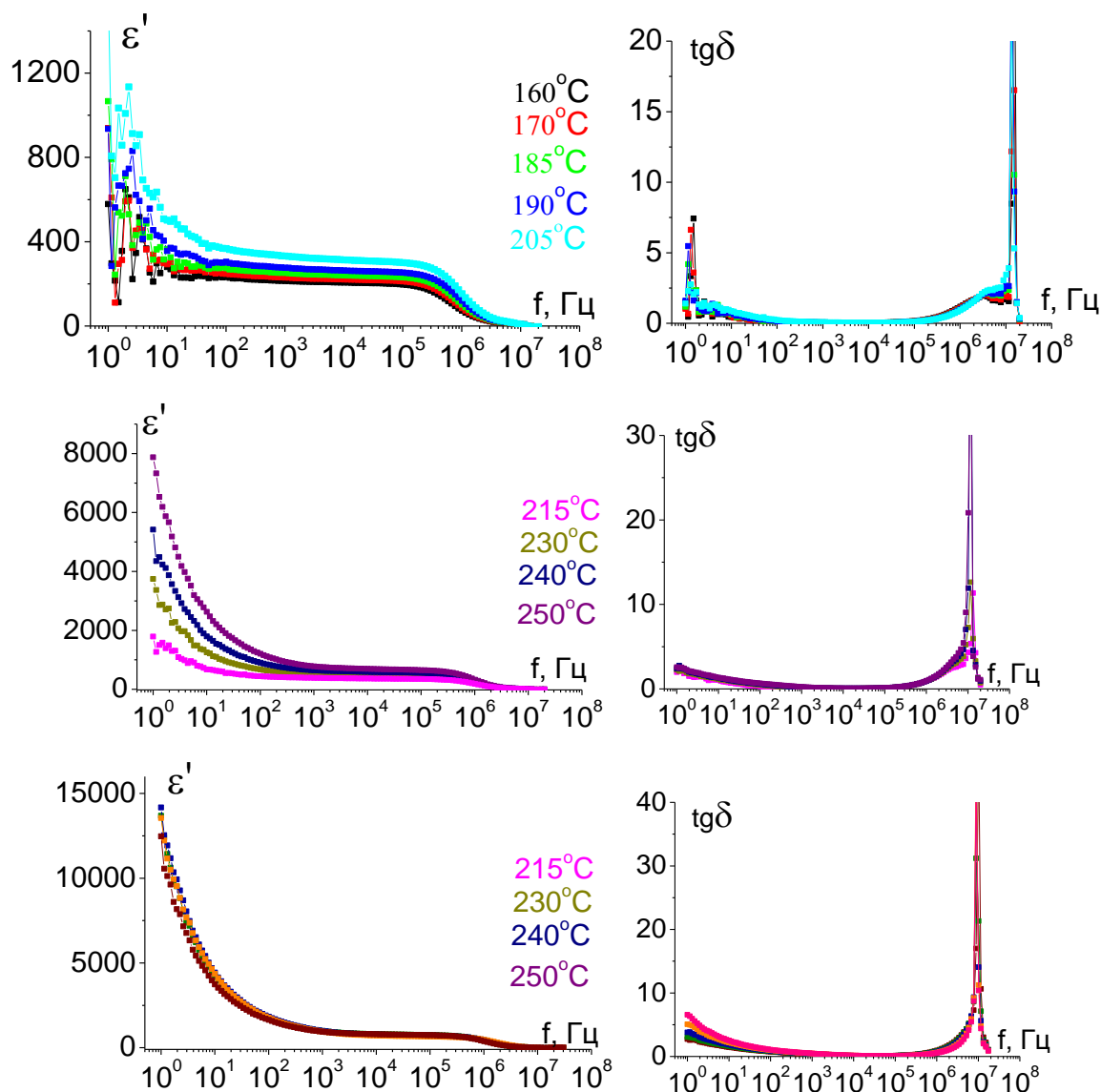


Рис. 3.7. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (слева) и тангенса угла диэлектрических потерь (справа) керамики CBN30 + 5% KTaO₃. Повторный (после отжига при 300°C) нагрев.

Если при комнатной температуре частотный интервал, в котором наблюдается резкое уменьшение диэлектрической проницаемости, составляет для составов CBN30, CBN30 + 5% LiTaO₃ и CBN30 + 5% KTaO₃ ~ 30 – 100 кГц, то для CBN30 + 5% SrTiO₃ имеет место два таких интервала – первый в частотном диапазоне 5 – 10 кГц, второй выше 10 МГц. Анализ частотных зависимостей показал, что частотный диапазон проявления релаксационной дисперсии зависит не только от состава твердого раствора на

основе CBN30, но и от температуры измерения диэлектрического спектра (рис. 3. 10).

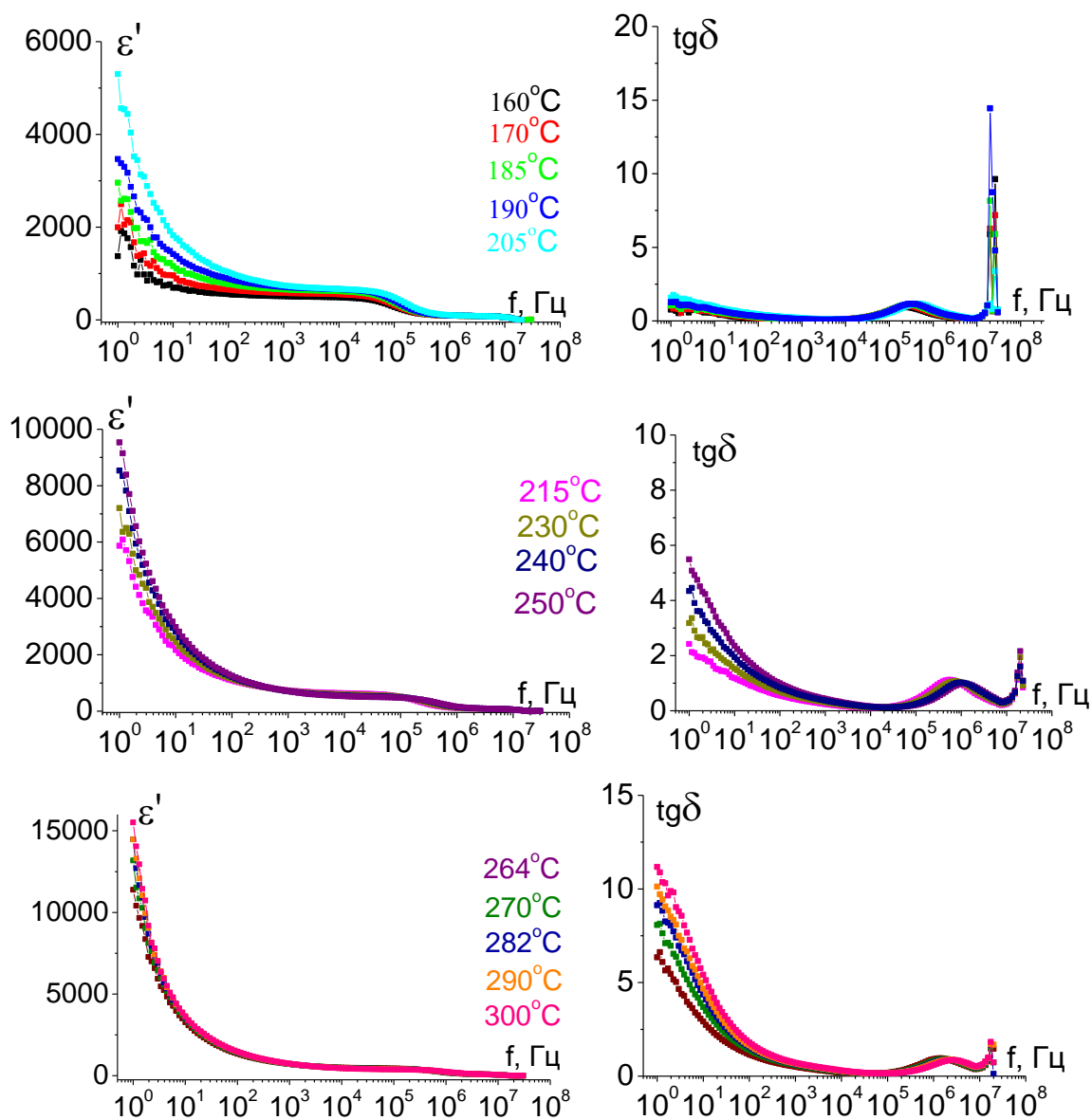


Рис. 3.8. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (слева) и тангенса угла диэлектрических потерь (справа) керамики CBN30 + 5% SrTiO₃. Повторный (после отжига при 300°C) нагрев.

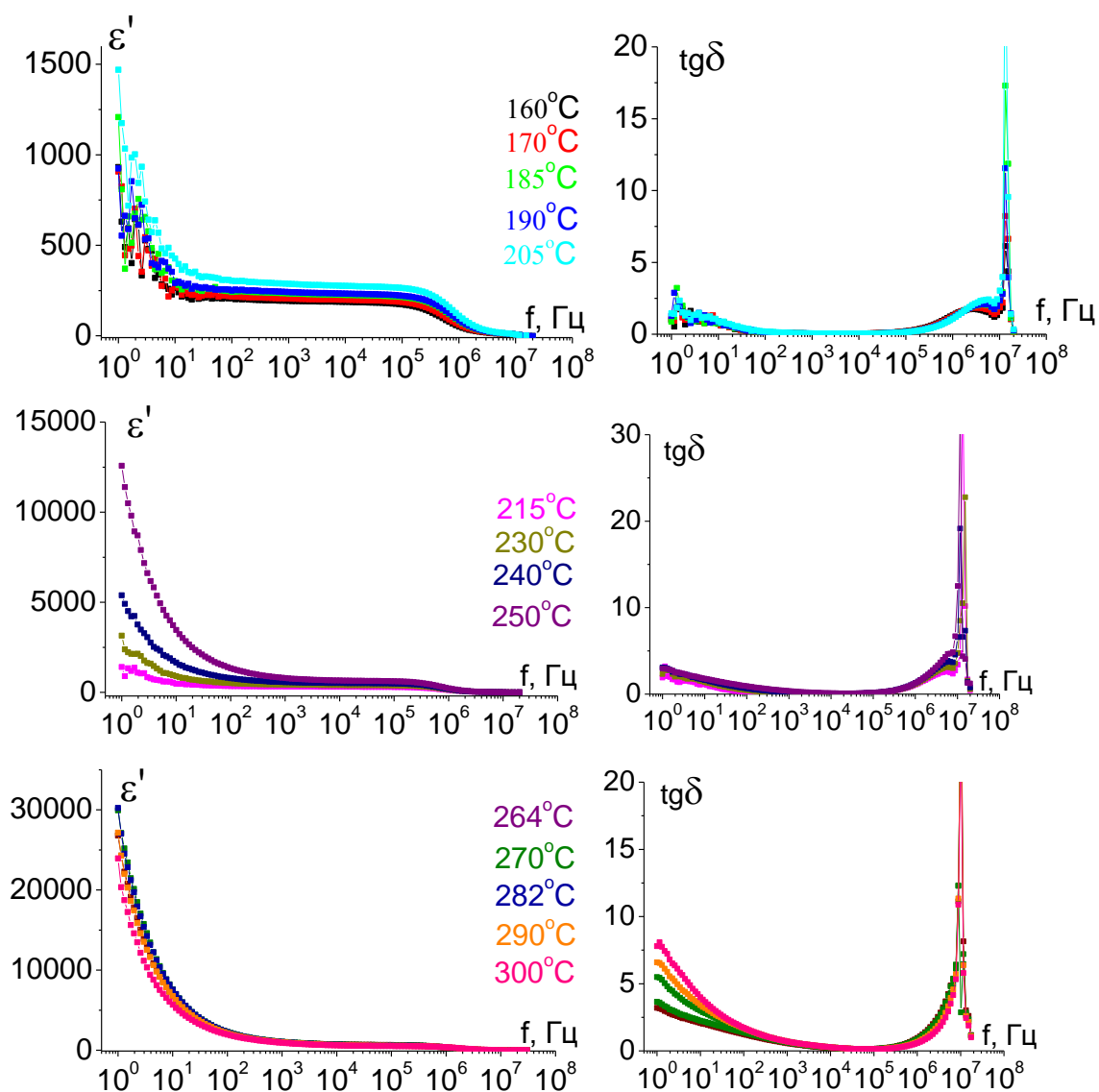


Рис. 3.9. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (слева) и тангенса угла диэлектрических потерь (справа) керамики CBN30 + 5% LiTaO₃. Повторный (после отжига при 300°C) нагрев.

Для более детального анализа релаксационных процессов, происходящих в керамических образцах твердых растворов на основе CBN30, необходимо провести с использованием математического аппарата построение и анализ диаграмм дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости и расчет с их использованием наиболее вероятных времен релаксации, и, при возможности, энергии активации.

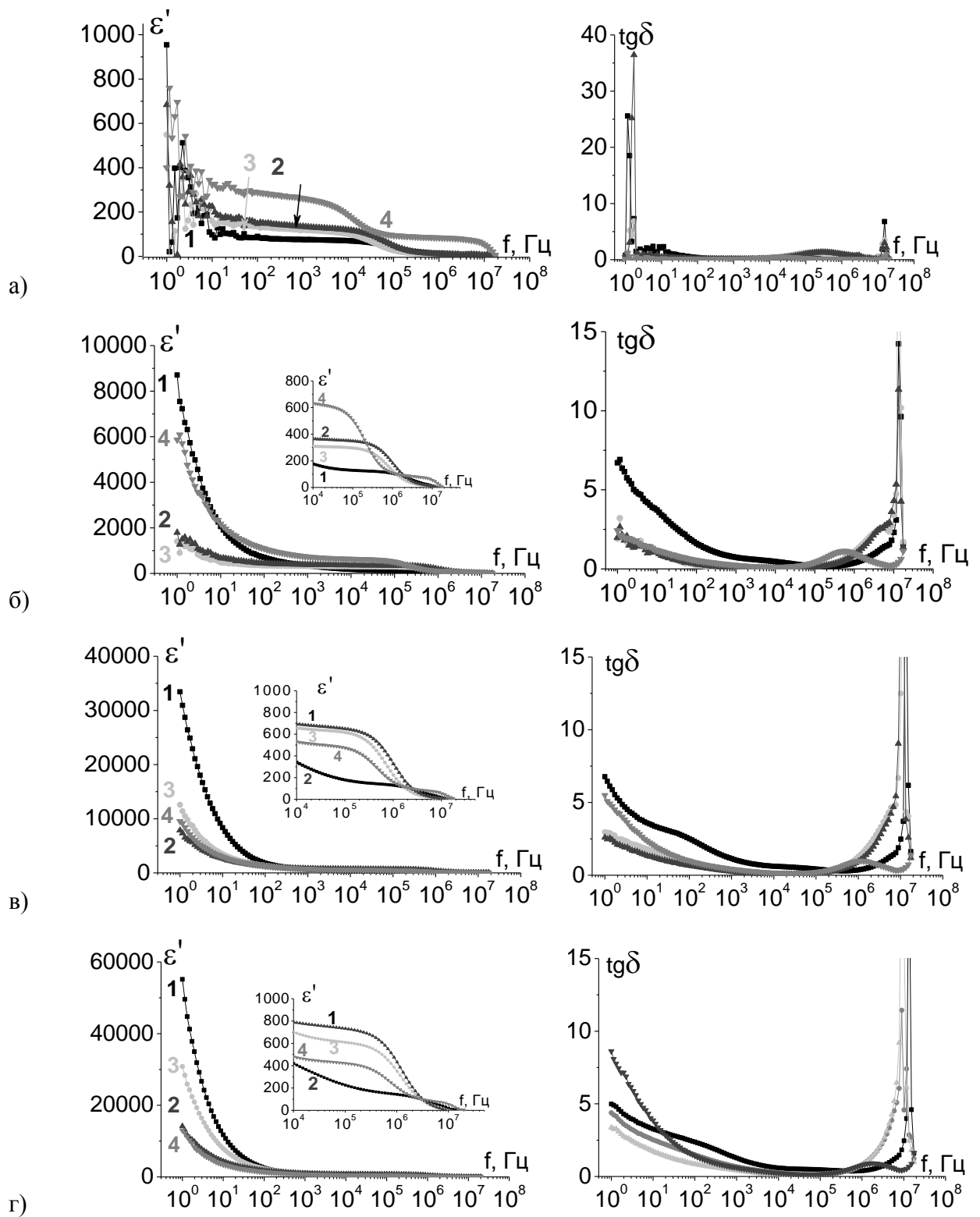


Рис. 3.10. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (слева) и тангенса угла диэлектрических потерь (справа) керамик CBN30 чистого (кривая 1) и модифицированного KTaO_3 (кривая 2), LiTaO_3 (кривая 3), SrTiO_3 (кривая 4). Температура измерения 27 (а), 215 (б), 250 (в) и 272 (г) °С. Повторный (после отжига при 300°С) нагрев.

3.2. Анализ релаксационных процессов комплексной диэлектрической проницаемости керамики на основе CBN30

Понятие комплексной диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (3.1)$$

где ε' – относительная диэлектрической проницаемостью (относительно диэлектрической проницаемости в вакууме), а $\varepsilon'' = \varepsilon' \cdot \operatorname{tg}\delta$ вводится для описания поведения диэлектриков в переменном электрическом поле для удобства математической обработки и физической интерпретации экспериментальных данных.

Для получения более полной информации о поведении диэлектрика в переменном поле исследуют расчетные зависимости $\varepsilon''(\varepsilon')$, называемые диаграммами дисперсии диэлектрической проницаемости, в определенном интервале частот и температур.

Диаграммы дисперсии $\varepsilon''(\varepsilon')$ для образцов керамики твердых растворов на основе CBN30, были построены на основе экспериментальных результатов, представленных в п.3.1, для образцов нагреваемых сразу после спекания (рис. 3.11 – 3.14), и после отжига в параэлектрической фазе (рис. 3.15 – 3.18).

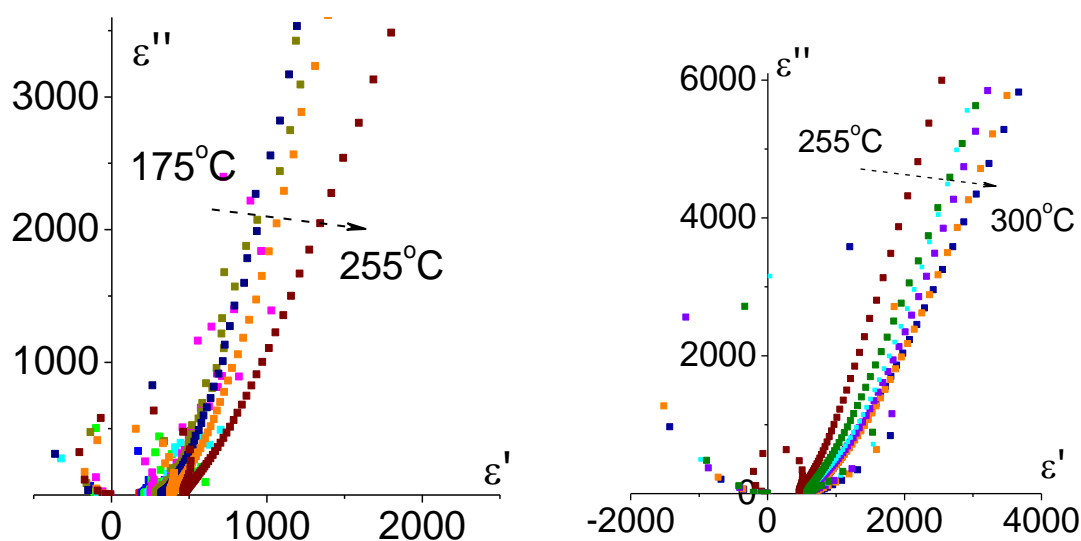


Рис. 3.11. Диаграммы $\varepsilon''(\varepsilon')$ образца CBN30. Пунктирными стрелками показано направление трансформации диаграмм дисперсии при увеличении температуры образца. Первичный нагрев.

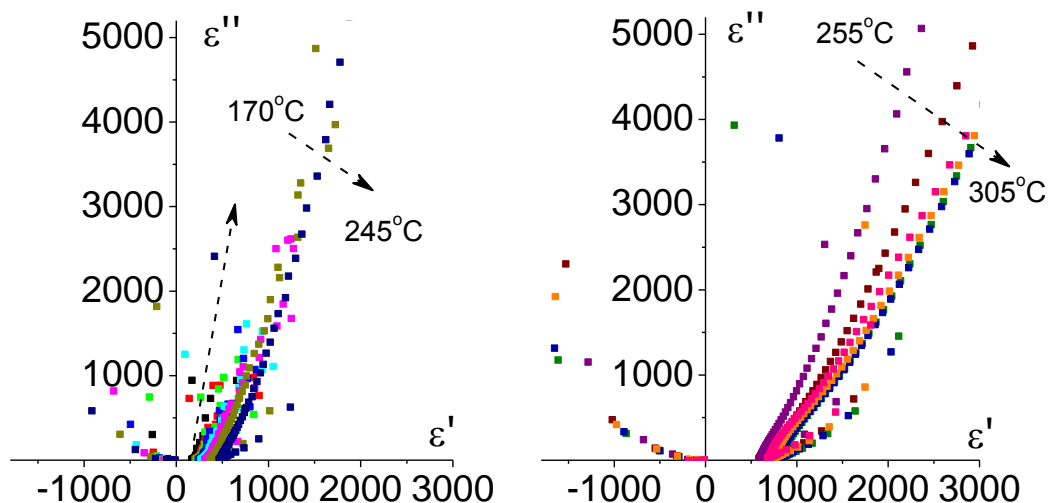


Рис. 3.12. Диаграммы $\varepsilon''(\varepsilon')$ образца CBN30 + 5% KTaO₃. Пунктирными стрелками показано направление трансформации диаграмм дисперсии при увеличении температуры образца. Первичный нагрев.

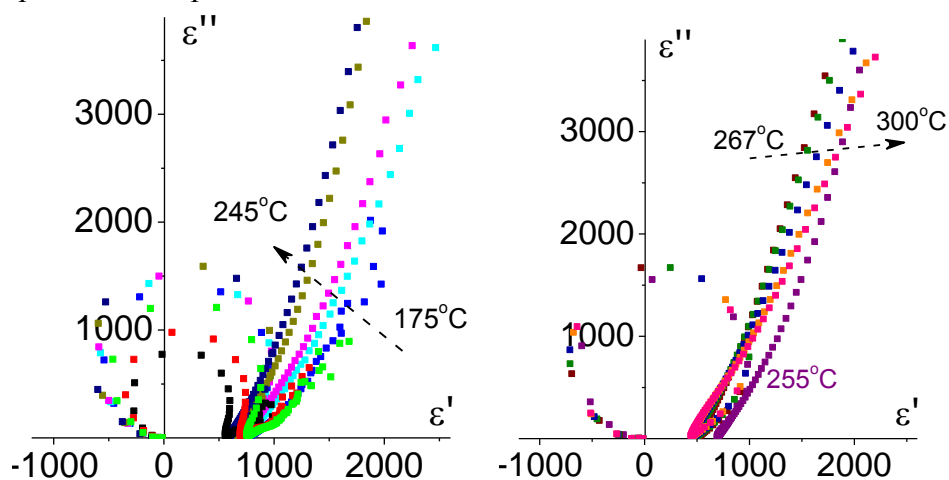


Рис. 3.13. Диаграммы $\varepsilon''(\varepsilon')$ образца CBN30 + 5% SrTiO₃. Пунктирными стрелками показано направление трансформации диаграмм дисперсии при увеличении температуры образца. Первичный нагрев.

Как и следовало ожидать, в высокочастотной области вид зависимостей $\varepsilon''(\varepsilon')$ в области высоких частот полученных на основании измерений отоженных образцов и в процесс первичного нагрева принципиально различен. При первичном нагреве диаграммы дисперсии имеют вид окружностей (рис. 3.11 – 3.14), что, согласно [127, 128], характерно для дисперсии резонансного типа. В этом случае, частота для определения наиболее вероятного времени релаксации, характеризующего данный процесс, по формуле (1.8), находится, согласно [128], как показано на

рисунке 3.19. В тоже время на линейную дисперсию, имеющую место в низкочастотной области, отжиг влияния не оказал.

Вид диаграмм дисперсии у образцов керамики на основе CBN30, отожженных в параэлектрической фазе, представляет собой «классическую» дугу окружности (рис. 3.15 – 3.18), свидетельствующую о присутствии в образцах релаксационных процессов, описываемых теорией Дебая. Частота для расчета наиболее вероятного времени релаксации, в данном случае, находится по верхней точке дуги (рис. 1.19)

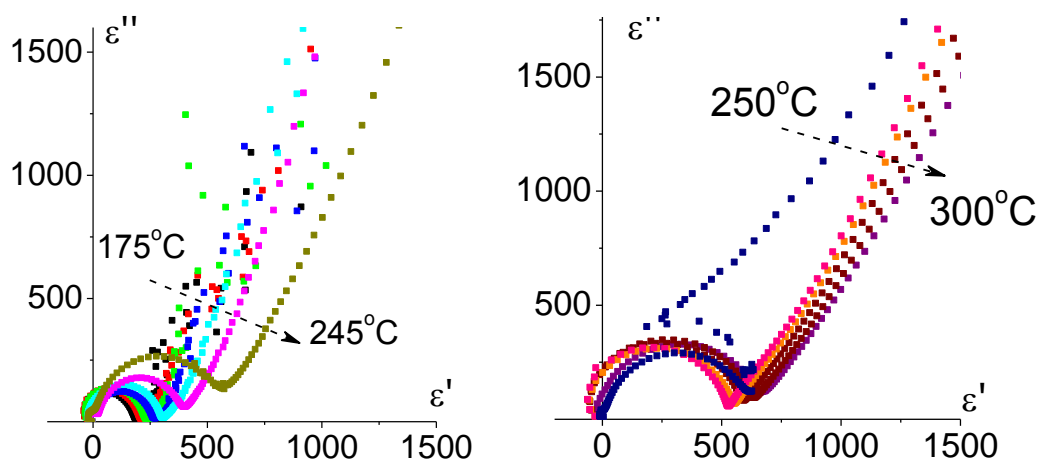


Рис. 3.14. Диаграммы $\epsilon''(\epsilon')$ образца CBN30 + 5% LiTaO₃. Пунктирными стрелками показано направление трансформации диаграмм дисперсии при увеличении температуры образца. Первичный нагрев.

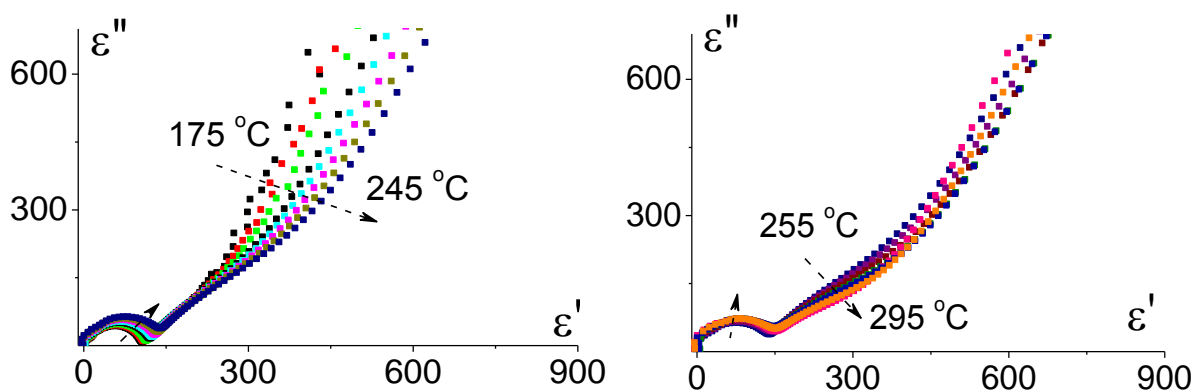


Рис. 3.15. Диаграммы $\epsilon''(\epsilon')$ образца CBN30. Пунктирными стрелками показано направление трансформации диаграмм дисперсии при увеличении температуры образца. Повторный (после отжига при 300°C) нагрев.

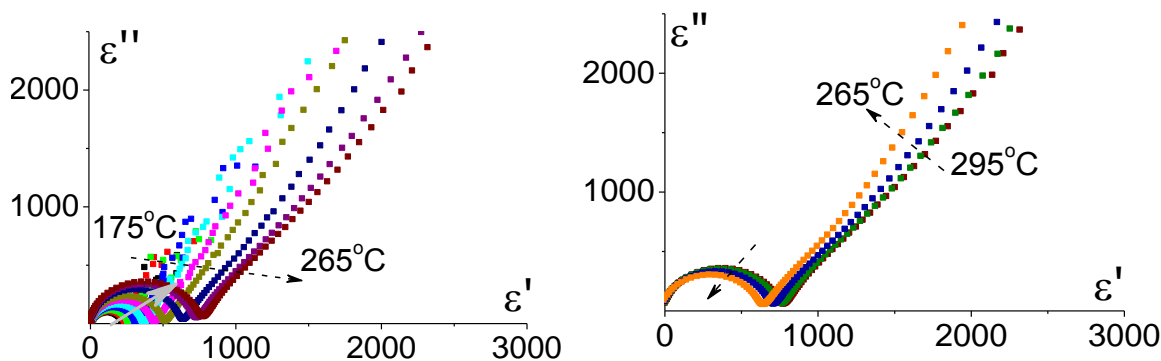


Рис. 3.16. Диаграммы $\epsilon''(\epsilon')$ образца CBN30 + 5% KTaO₃. Пунктирными стрелками показано направление трансформации диаграмм дисперсии при увеличении температуры образца. Повторный (после отжига при 300°C) нагрев.

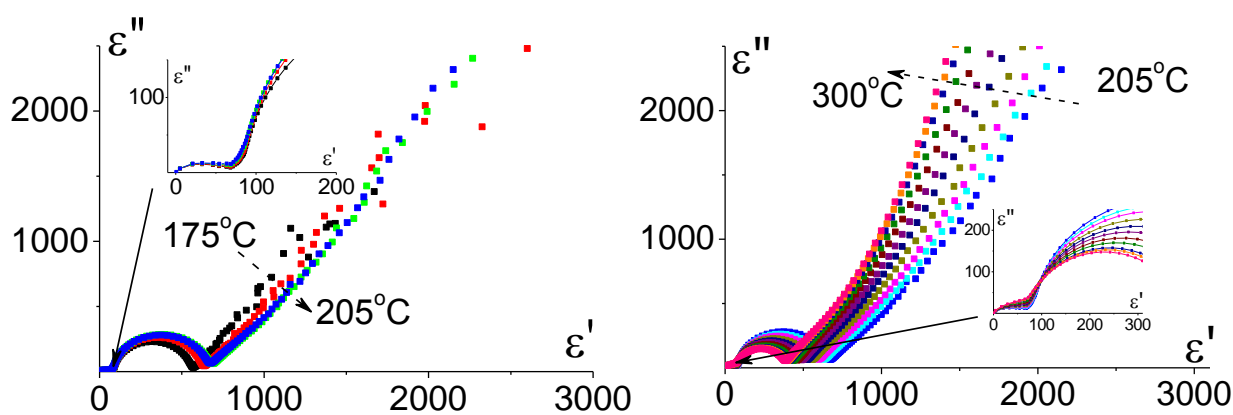


Рис. 3.17. Диаграммы $\epsilon''(\epsilon')$ образца CBN30 + 5% SrTiO₃. Пунктирными стрелками показано направление трансформации диаграмм дисперсии при увеличении температуры образца. Повторный (после отжига при 300°C) нагрев.

Обращает на себя внимание, вторая дуга окружности, присутствующая у состава CBN30 + 5% SrTiO₃ (рис. 3.17, 3.19). Её частотный диапазон и «высота» не зависят от температуры до ~ 240 °С. Тогда как «основная» дуга, наблюдаемая у всех составов «расширяется» с ростом температуры. Для CBN30 во всем температурном интервале, для составов CBN30 + 5% LiTaO₃ и CBN30 + 5% KTaO₃ до 265°C, для CBN30 + 5% SrTiO₃ до 205 °С.

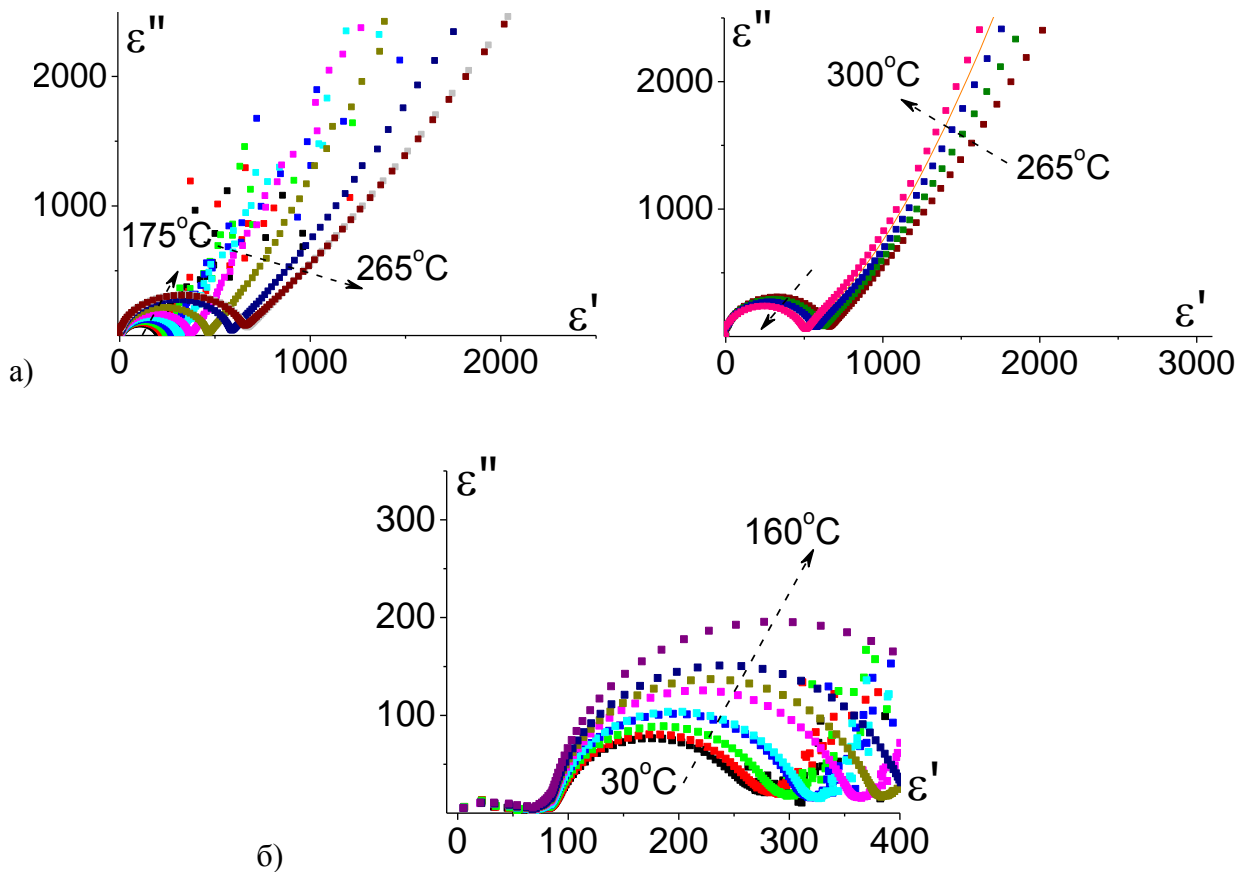


Рис. 3.18. Диаграммы $\varepsilon''(\varepsilon')$ образца CBN30 + 5% SrTiO₃ для температурного интервала выше (а) и ниже (б) 175°C. Пунктирными стрелками показано направление трансформации диаграмм дисперсии при увеличении температуры образца. Повторный (после отжига при 300°C) нагрев.

Расчет наиболее вероятного времени релаксации (τ_ε) производился по формуле (1.8). Частота для расчета наиболее вероятного времени релаксации, в случае релаксационной (Дебаевской) дисперсии, находится по верхней точке дуги (рис. 1.19 и 3.19а). Для точного определения наиболее вероятного времени релаксации, использовалось графическое решение, с использованием диаграмм дисперсии и формулы (1.12). Для этого графики были дополнены окружностями, построенными на дуге высокочастотной области (рис. 3.19б). Пересечения окружности с осью ε' дают значения $\varepsilon(0)$ и $\varepsilon(\infty)$. Радиус этой окружности с осью ε' составляет угол ψ [127]:

$$\psi = \arccos \frac{a}{2R}, \quad (3.2)$$

$$\lambda = \psi \frac{2}{\pi}. \quad (3.3)$$

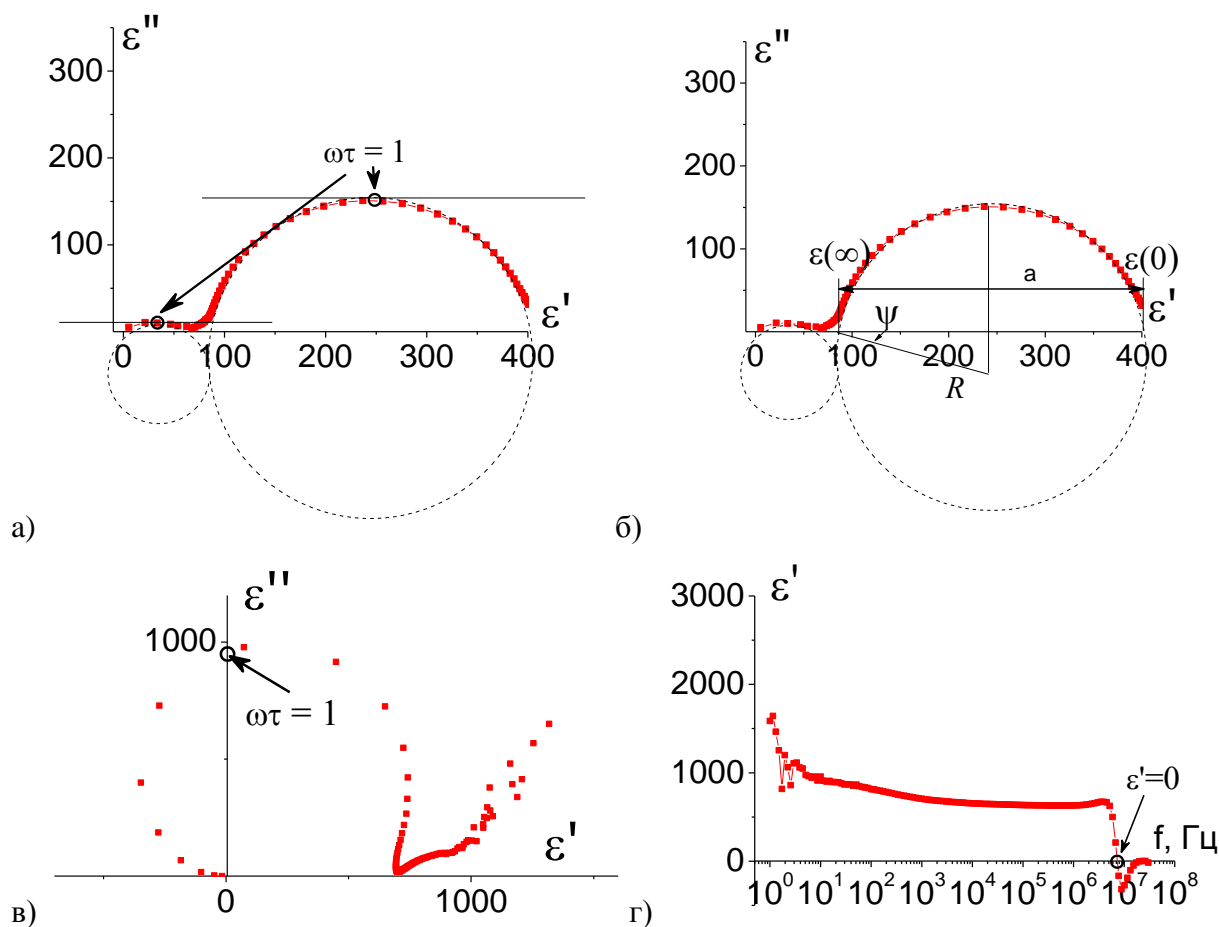


Рис. 3.19. Графики алгоритмов расчета времени релаксации для резонансной дисперсии (а) и релаксационного типа дисперсии (б)

В случае резонансной дисперсии частота находится по точке пересечения окружности с осью OY (рис. 1.19 и 3.19в). Для точного определения частоты, по которой рассчитывается наиболее вероятное время релаксации, в данном случае, использовались частотные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости (рис. 3.19г).

Результаты для первичного нагрева и для отожженных при температуре параэлектрической фазы (2 нагрев) образцов представлены в таблице 3.1. Как можно видеть, для чистого $CBN30$ и твердого раствора $CBN30 + 5\% KTaO_3$ первичный нагрев показал незначительное (в 2 раза) увеличение наиболее вероятного времени релаксации с ростом температуры. Тогда как после отжига оно с ростом температуры уменьшается (в 3 раза),

причем при начальной температуре измерения (~ 170 °С) оно после отжига увеличивается почти на порядок.

Таблица 3.1 (начало). Наиболее вероятное время релаксации τ_{ε} образцов керамики твердых растворов на основе CBN30 (в секундах).

T, °C	CBN30		CBN30 + 5% KTaO ₃		CBN30 + 5% LiTaO ₃	
	1 нагрев,	2 нагрев	1 нагрев	2 нагрев	1 нагрев	2 нагрев
175	$1.6 \cdot 10^{-08}$	$13.3 \cdot 10^{-08}$	$1.9 \cdot 10^{-08}$	$3.5 \cdot 10^{-07}$	$3.3 \cdot 10^{-08}$	$4.0 \cdot 10^{-07}$
185	$1.6 \cdot 10^{-08}$	$11.7 \cdot 10^{-08}$	$1.9 \cdot 10^{-08}$	$3.0 \cdot 10^{-07}$	$3.4 \cdot 10^{-08}$	$3.5 \cdot 10^{-07}$
190	$1.6 \cdot 10^{-08}$	$10.2 \cdot 10^{-08}$	$2.1 \cdot 10^{-08}$	$2.6 \cdot 10^{-07}$	$3.4 \cdot 10^{-08}$	$3.5 \cdot 10^{-07}$
205	$1.9 \cdot 10^{-08}$	$8.9 \cdot 10^{-08}$	$2.1 \cdot 10^{-08}$	$2.6 \cdot 10^{-07}$	$3.5 \cdot 10^{-08}$	$3.5 \cdot 10^{-07}$
215	$2.2 \cdot 10^{-08}$	$8.9 \cdot 10^{-08}$	$2.3 \cdot 10^{-08}$	$2.3 \cdot 10^{-07}$	$4.6 \cdot 10^{-08}$	$3.5 \cdot 10^{-07}$
235	$2.1 \cdot 10^{-08}$	$7.8 \cdot 10^{-08}$	$2.5 \cdot 10^{-08}$	$2.3 \cdot 10^{-07}$	$3.0 \cdot 10^{-08}$	$3.0 \cdot 10^{-07}$
245	$2.3 \cdot 10^{-08}$	$6.8 \cdot 10^{-08}$	$2.8 \cdot 10^{-08}$	$2.3 \cdot 10^{-07}$		$3.0 \cdot 10^{-07}$
250	$2.6 \cdot 10^{-08}$	$6.8 \cdot 10^{-08}$	$3.2 \cdot 10^{-08}$	$2.3 \cdot 10^{-07}$		$2.6 \cdot 10^{-07}$
264	$3.1 \cdot 10^{-08}$	$5.9 \cdot 10^{-08}$	$3.7 \cdot 10^{-08}$	$2.3 \cdot 10^{-07}$	$2.6 \cdot 10^{-08}$	$2.3 \cdot 10^{-07}$
275	$3.2 \cdot 10^{-08}$	$5.2 \cdot 10^{-08}$	$3.8 \cdot 10^{-08}$	$2.0 \cdot 10^{-07}$	$3.2 \cdot 10^{-08}$	$2.0 \cdot 10^{-07}$
285	$3.3 \cdot 10^{-08}$	$5.2 \cdot 10^{-08}$	$3.8 \cdot 10^{-08}$	$2.0 \cdot 10^{-07}$	$3.1 \cdot 10^{-08}$	$1.5 \cdot 10^{-07}$
295	$3.2 \cdot 10^{-08}$	$4.5 \cdot 10^{-08}$	$3.7 \cdot 10^{-08}$	$1.8 \cdot 10^{-07}$	$3.0 \cdot 10^{-08}$	$1.3 \cdot 10^{-07}$
300	$3.0 \cdot 10^{-08}$	$4.5 \cdot 10^{-08}$	$3.6 \cdot 10^{-08}$	$1.5 \cdot 10^{-07}$	$3.4 \cdot 10^{-08}$	$1.3 \cdot 10^{-07}$

У составов CBN30 + 5% LiTaO₃ и CBN30 + 5% SrTiO₃ наиболее вероятные времена релаксации, рассчитанные для первичного нагрева, не зависят от температуры, но имеют разброс значений $(2,6 - 4,6) \cdot 10^{-08}$ с для CBN30 + 5% SrTiO₃ и $(2,8 - 3,6) \cdot 10^{-08}$ с для CBN30 + 5% LiTaO₃. Для отожженного образца CBN30 + 5% LiTaO₃, зависимость наиболее вероятного времени релаксации от температуры аналогична наблюдаемой для состава CBN30 + 5% KTaO₃.

Поскольку у состава CBN30 + 5% SrTiO₃, как было показано выше (рис. 3.17), наблюдалось две дуги окружности, следовательно, у него имеет

место два релаксационных процесса, для каждого из которых был проведен расчет наиболее вероятного времени релаксации (Табл. 3.1 *продолжение*). Как можно видеть, для процесса, дуга окружности на диаграмме $\epsilon''(\epsilon')$ которого лежит в том же частотном диапазоне, что и у других составов (основная дуга), зависимость наиболее вероятного времени релаксации от температуры аналогична наблюдаемой для составов CBN30 + 5% KTaO₃ и CBN30 + 5% LiTaO₃. Если в «основной» области увеличение, по сравнению с первичным нагревом, наиболее вероятного времени релаксации в температурном интервале до 245 °С наблюдалось более, чем на порядок, то в высокочастотной области оно увеличилось всего в 2 раза, а интервале температур 215 – 245 °С оказалось даже меньше.

Таблица 3.1 (*продолжение*).

Т, °С	CBN30 + 5% SrTiO ₃		
	1 нагрев	2 нагрев (основная дуга)	2 нагрев высокочастотная дуга
175	$3.0 \cdot 10^{-08}$	$23.1 \cdot 10^{-07}$	$6.8 \cdot 10^{-08}$
185	$3.2 \cdot 10^{-08}$	$23.1 \cdot 10^{-07}$	$6.8 \cdot 10^{-08}$
190	$3.5 \cdot 10^{-08}$	$17.6 \cdot 10^{-07}$	$6.8 \cdot 10^{-08}$
205	$3.6 \cdot 10^{-08}$	$15.3 \cdot 10^{-07}$	$6.8 \cdot 10^{-08}$
215	$3.5 \cdot 10^{-08}$	$11.7 \cdot 10^{-07}$	$1.7 \cdot 10^{-08}$
235	$3.3 \cdot 10^{-08}$	$7.8 \cdot 10^{-07}$	$1.7 \cdot 10^{-08}$
245	$3.2 \cdot 10^{-08}$	$6.8 \cdot 10^{-07}$	$2.0 \cdot 10^{-08}$
250	$3.2 \cdot 10^{-08}$	$4.5 \cdot 10^{-07}$	$2.3 \cdot 10^{-08}$
264	$3.0 \cdot 10^{-08}$	$3.0 \cdot 10^{-07}$	$2.3 \cdot 10^{-08}$
275	$2.9 \cdot 10^{-08}$	$3.0 \cdot 10^{-07}$	$2.3 \cdot 10^{-08}$
285	$2.8 \cdot 10^{-08}$	$2.6 \cdot 10^{-07}$	$2.3 \cdot 10^{-08}$
295	$2.8 \cdot 10^{-08}$	$2.3 \cdot 10^{-07}$	$2.3 \cdot 10^{-08}$
300	$2.8 \cdot 10^{-08}$	$2.0 \cdot 10^{-07}$	$2.3 \cdot 10^{-08}$

Несмотря на индивидуальные особенности дисперсионных зависимостей диэлектрической проницаемости и значений наиболее вероятного времени релаксации, его порядок для всех составов твердых растворов на основе CBN30, как до, так и после отжига в параэлектрической фазе, составляет $10^{-8} - 10^{-7}$ с. Это соответствует тепловому ионному механизму поляризации [128].

Анализ линейной дисперсии (низкочастотный диапазон) проводился с использованием эмпирического расчетного приема [133] по диаграммам дисперсии комплексного электрического модуля, расчет производился по формулам (1.15) и (1.16). Диаграммы дисперсии комплексного электрического модуля $\beta''(\beta')$ представлены на рисунках 3.20 – 3.23 для первичного и 3.24 – 3.27 для повторного нагрева. Как и следовало ожидать по виду частотных зависимостей диэлектрической проницаемости, на температурах до $\sim 215^\circ\text{C}$ на диаграммах $\beta''(\beta')$ имеет место разброс значений. В тоже время, при повторном нагреве флуктуации комплексного электрического модуля значительно меньше.

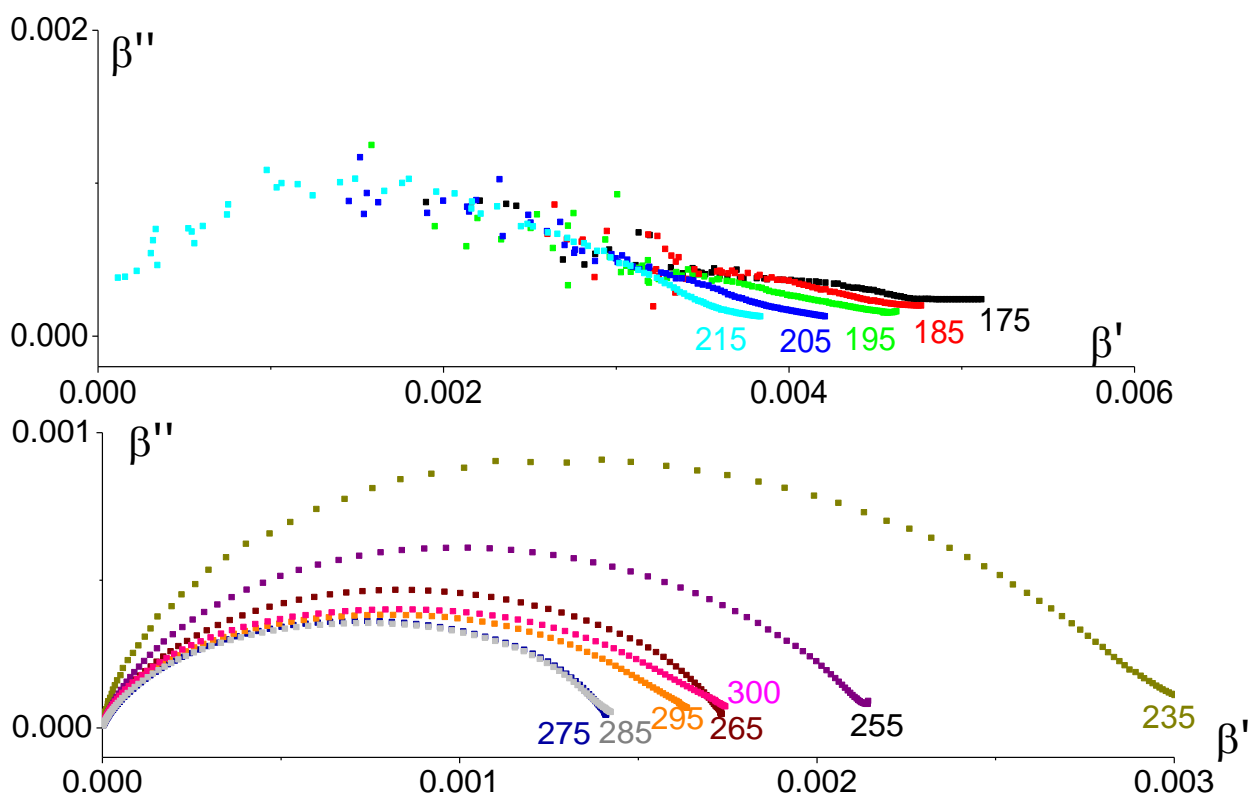


Рис. 3.20. Диаграммы $\beta''(\beta')$ образца CBN30. Температура показана в $^\circ\text{C}$. Первичный нагрев.

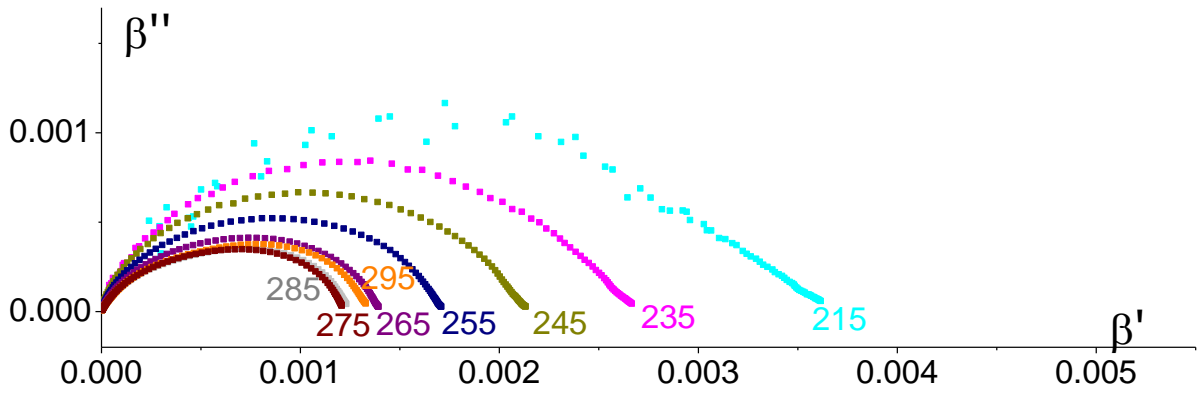
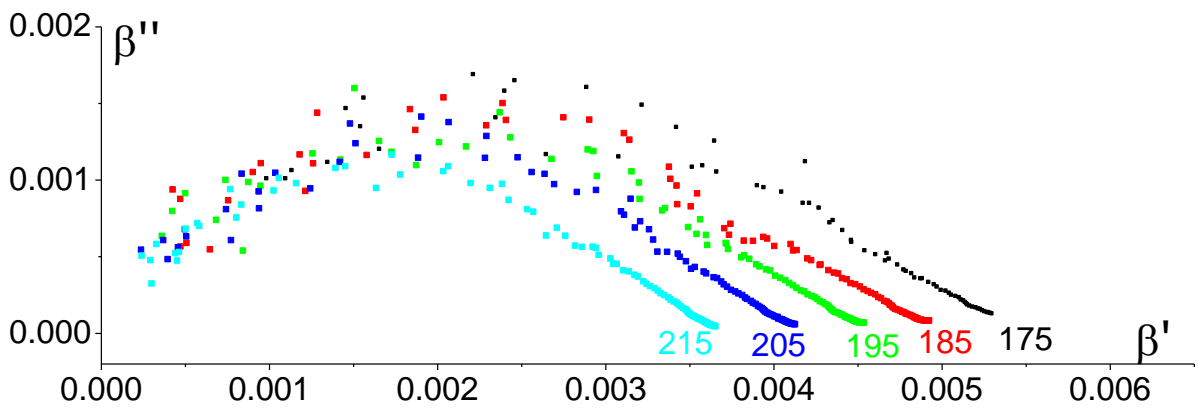


Рис. 3.21. Диаграммы $\beta''(\beta')$ образца CBN30 + 5% KTaO₃. Температура показана в °C. Первичный нагрев.

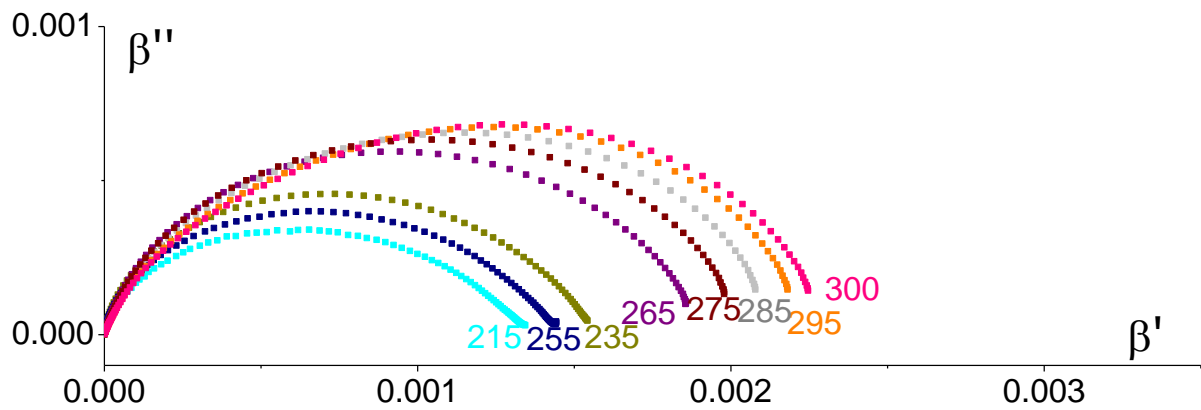
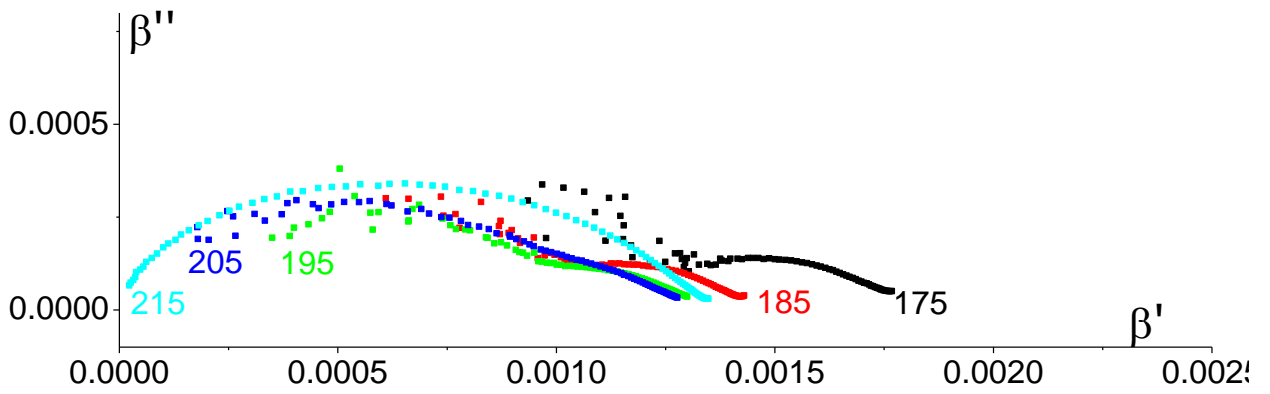


Рис. 3.22. Диаграммы $\beta''(\beta')$ образца CBN30 + 5% SrTiO₃. Температура показана в °C. Первичный нагрев.

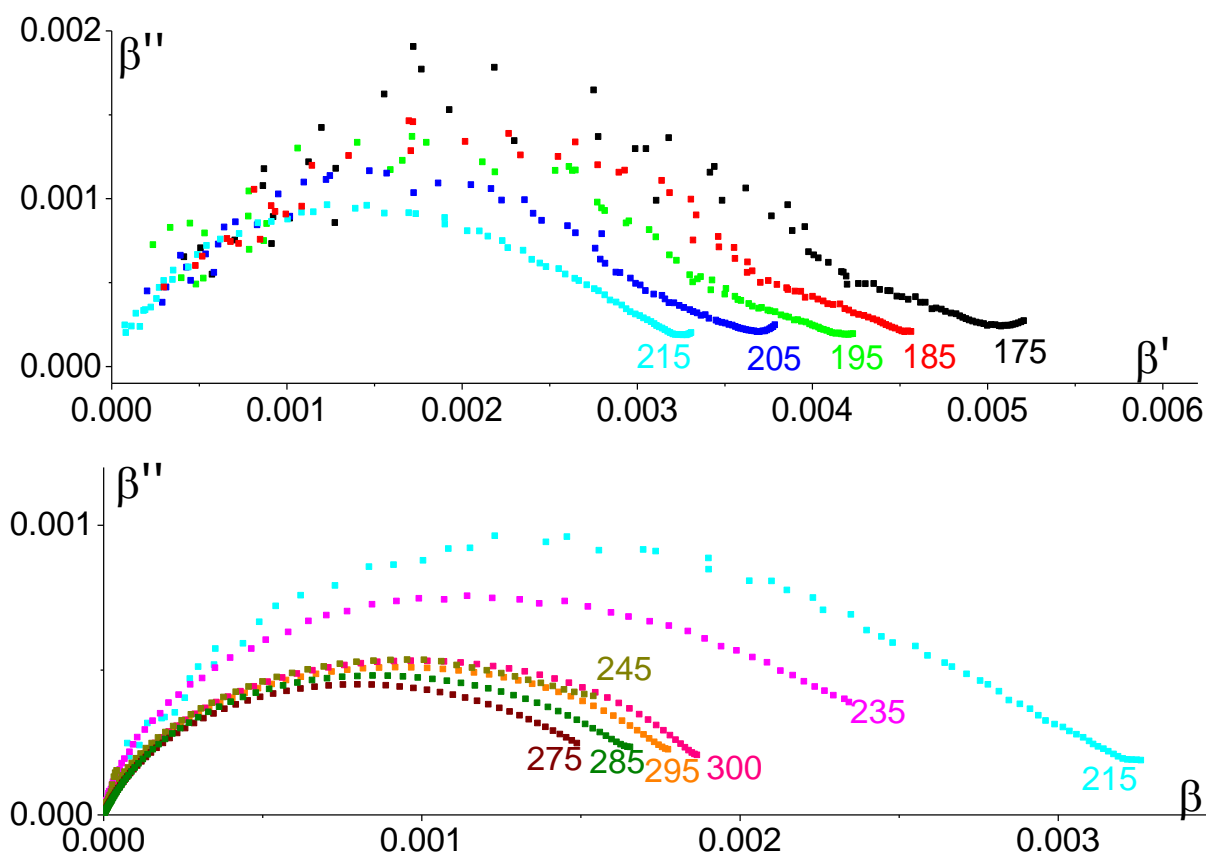


Рис. 3.23. Диаграммы $\beta''(\beta')$ образца CBN30 + 5% LiTaO₃. Температура показана в °C. Первичный нагрев.

У всех образцов диаграммы имеют вид дуг окружности, по которым по методике, описанной в п. 1.3, был проведен расчет наиболее вероятного времени релаксации низкочастотного релаксационного процесса τ_β . Результаты расчетов в виде температурных зависимостей τ_β представлены на рисунке 3.28.

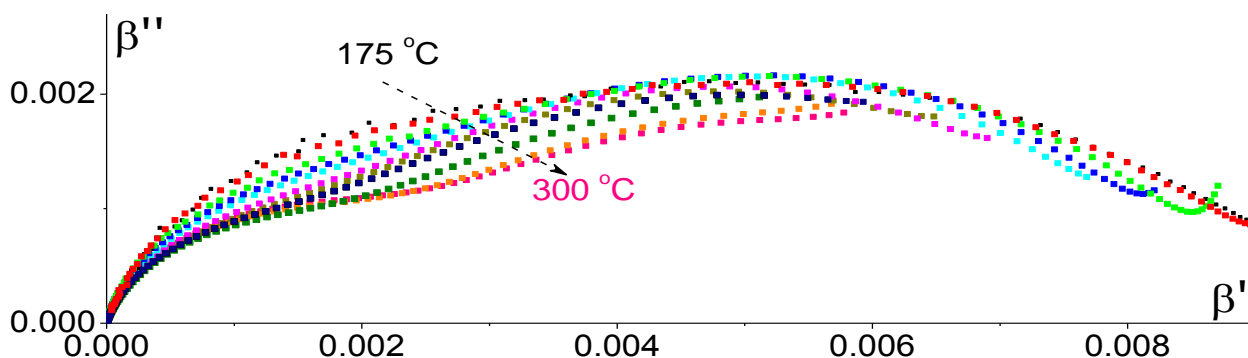


Рис. 3.24. Диаграммы $\beta''(\beta')$ образца CBN30. Пунктирной стрелкой показано направление трансформации диаграмм дисперсии при увеличении температуры образца. Повторный (после отжига при 300°C) нагрев.

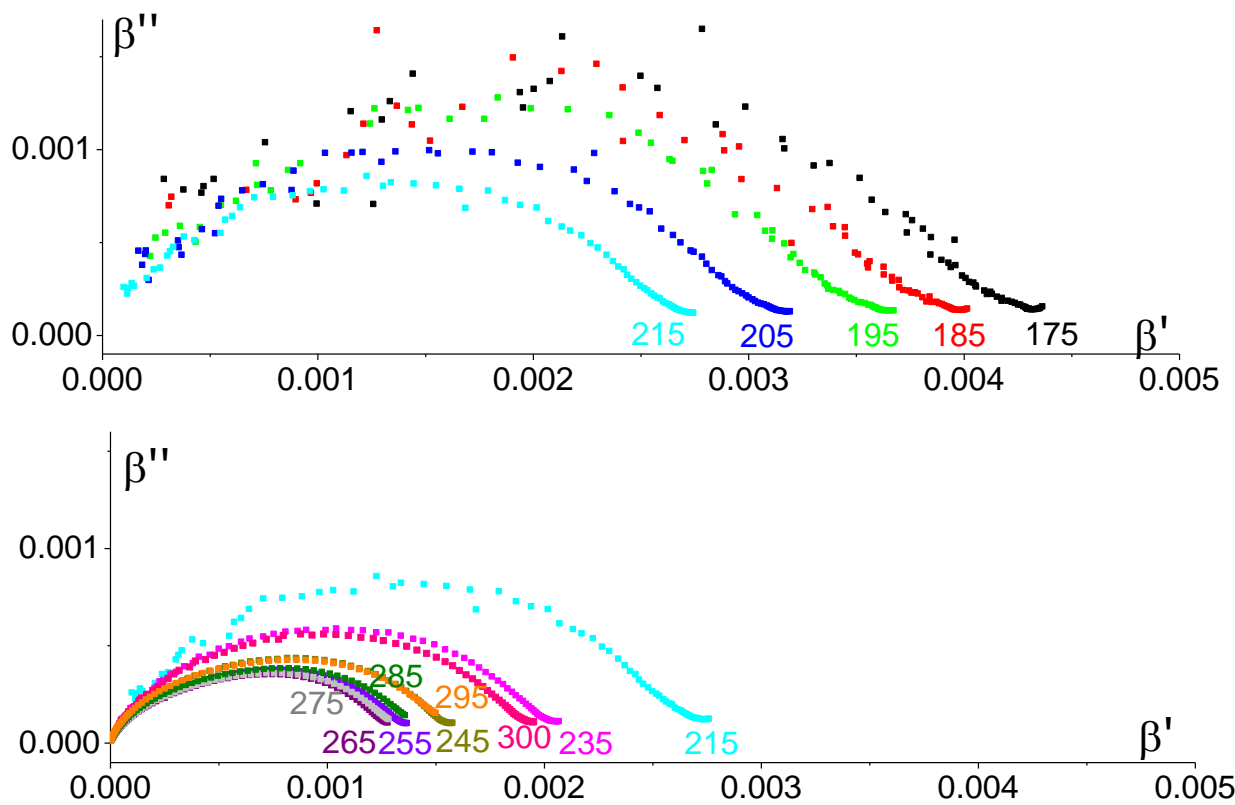


Рис. 3.25. Диаграммы $\beta''(\beta')$ образца CBN30 + 5% KTaO₃. Температура показана в °C. Повторный (после отжига при 300°C) нагрев.

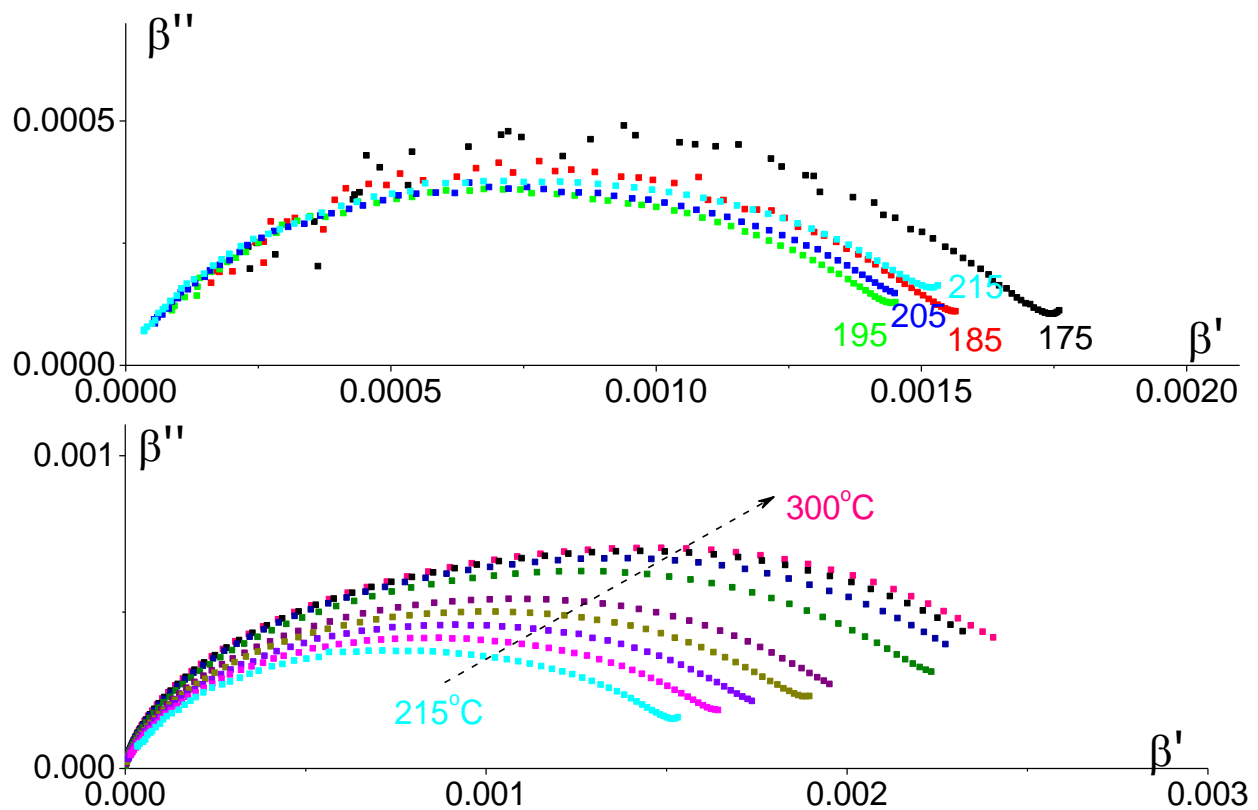


Рис. 3.26. Диаграммы $\beta''(\beta')$ образца CBN30 + 5% SrTiO₃. Температура показана в °C. Пунктирной стрелкой показано направление трансформации диаграмм дисперсии при увеличении температуры образца. Повторный (после отжига при 300°C) нагрев.

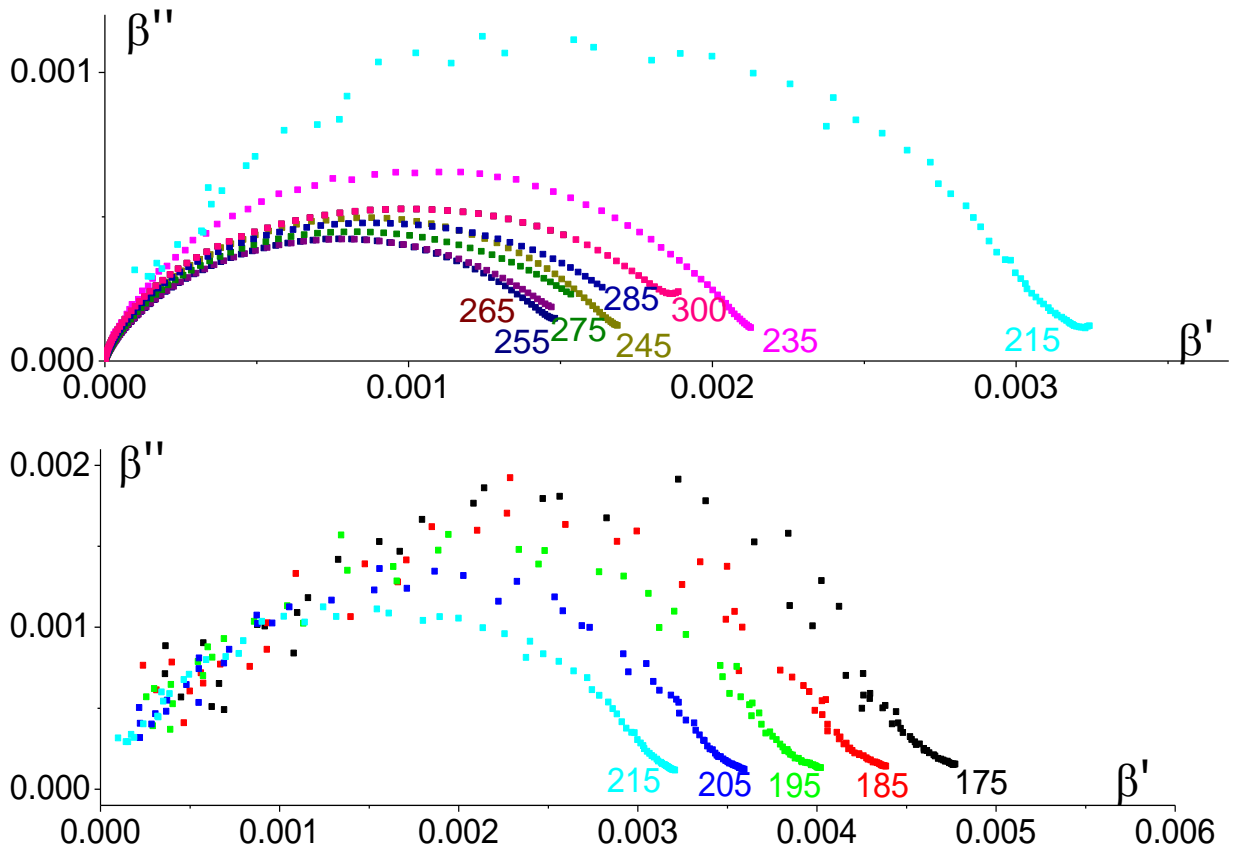


Рис. 3.27. Диаграммы $\beta''(\beta')$ образца CBN30 + 5% LiTaO₃. Температура показана в °C. Повторный (после отжига при 300°C) нагрев.

Как можно видеть, из представленных результатов (рис.3.28), порядок наиболее вероятного времени релаксации для низкочастотных релаксационных процессов, характеризующие линейную дисперсию, составляет от 10^{-2} секунды на температурах ~ 220 °C, до 10^{-5} секунд при более высоких температурах, что соответствует, согласно [128], миграционной (объемно-зарядовой) поляризации. В случае керамических материалов эти процессы отождествляют с поляризацией, индуцированной движением зарядов по границам зерен. В тоже время, поскольку кристаллы на основе CBN имеют структуру типа ГТВ, в которой присутствуют вакантные места в системе четырех- и пятиугольных каналов, то нельзя исключить и «перескоки» ионов, между этими каналами. В случае следуемых в диссертации составов эти места в кристаллической решетке занимают ионы Ca, Ba, K, Sr и Li. Причем в случае Li, ввиду его малого ионного радиуса,

должны быть возможны и «перескоки» по треугольным каналам структуры ТТВ.

Интересно отметить, что при температуре $\sim 240 - 250$ °С начинается резкое уменьшение τ_β (рис. 3.28), а для отожженного образца чистого твердого раствора CBN30, τ_β практически не зависит от температуры.

При рассмотрении температурной зависимости наиболее вероятного времени релаксации в низкочастотной области, более информативными являются зависимости τ_β от обратной температуры, т.е. построенные в координатах Аррениуса (рис. 3.29).

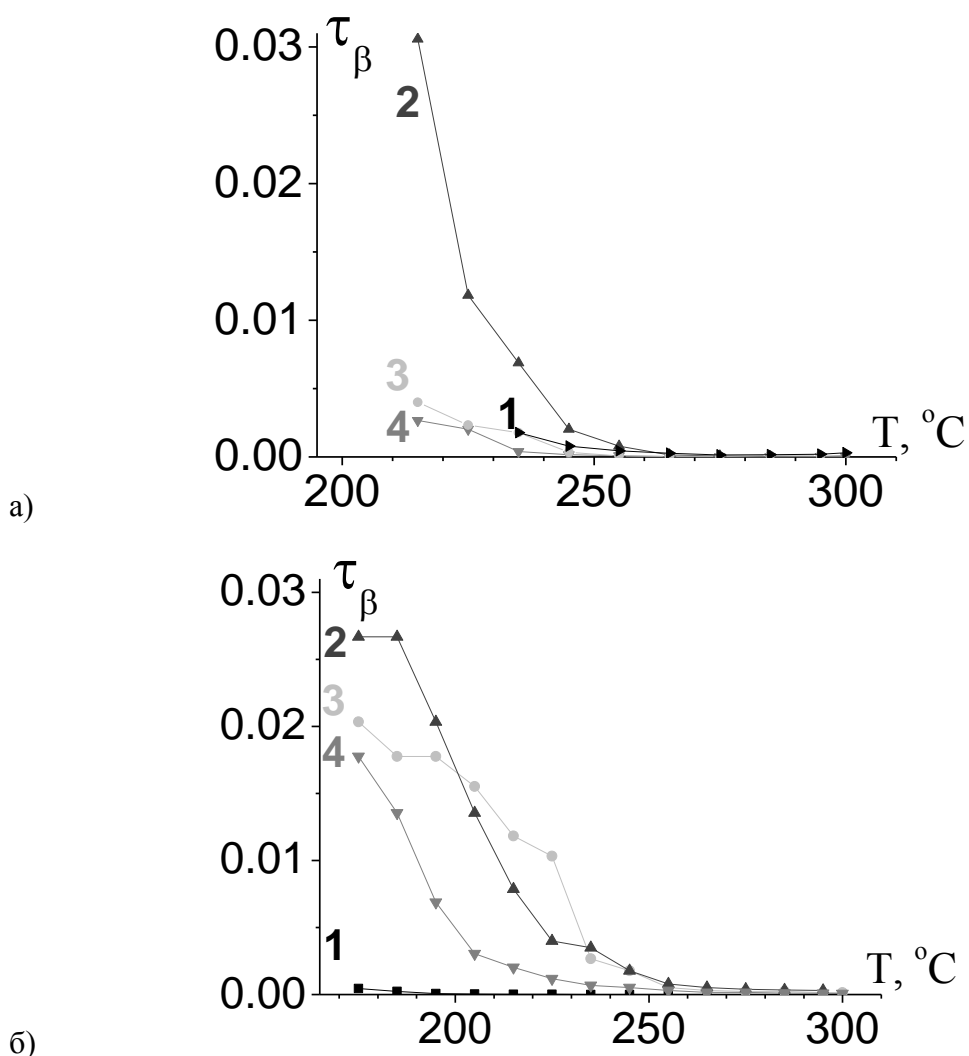
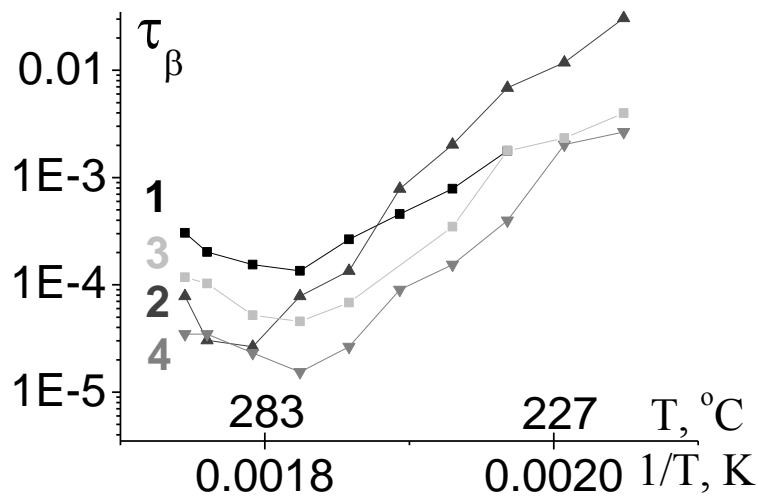
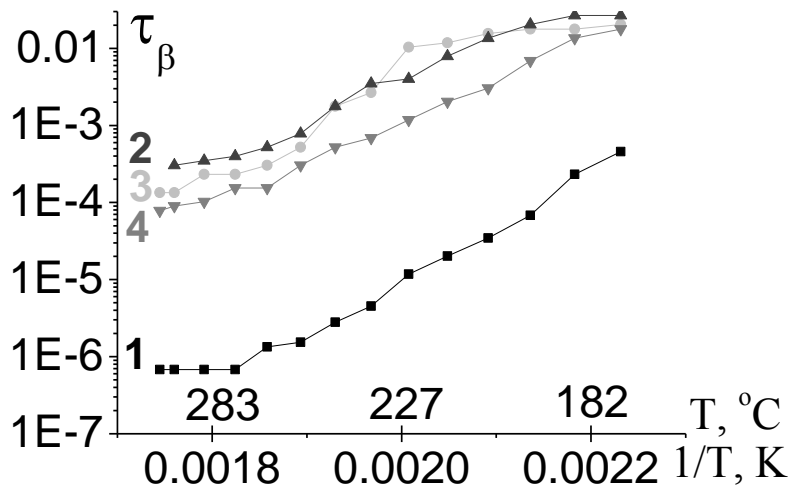


Рис. 3.28. Температурные зависимости τ_β керамик CBN30 чистого (кривая 1) и модифицированного KTaO_3 (кривая 2), LiTaO_3 (кривая 3), SrTiO_3 (кривая 4). Первичный (а) и повторный (б) нагревы.



а)



б)

Рис. 3.29. Зависимости τ_β от обратной температуры в координатах Аррениуса для керамик CBN30 чистого (кривая 1) и модифицированного KTaO_3 (кривая 2), LiTaO_3 (кривая 3), SrTiO_3 (кривая 4). Первичный (а) и повторный (б) нагревы.

В координатах Аррениуса (рис. 3.29) на графиках четко прослеживаются прямолинейные участки (в интервале температур до $\sim 283^\circ\text{C}$), следовательно, можно рассчитать энергию активации низкочастотного релаксационного процесса, используя формулу [141]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (3.4)$$

где E_a – энергия активации релаксационного процесса, τ_0 – предэкспоненциальный множитель, k – постоянная Больцмана. Результаты представлены в таблице 3.2.

Обращает на себя внимание, что, при повторном нагреве, у состава CBN30 + 5% LiTaO₃ можно выделить две прямые с разным углом наклона (рис. 3.29 б (кривая 3)). Следовательно, у него имеют место два релаксационных процесса. Причем значение энергии активации при более низких температурах (до 225 °С) почти на порядок меньше (см. табл. 3.2). Меньшее значение энергии активации при низких температурах, означает присутствие в образце релаксационных процессов, «выключающихся» на высоких температурах. Поскольку дополнительные релаксационные процессы имеют место только у состава с литием, естественно предположить, что они обусловлены особенностью данного иона, а именно его возможностью занимать позицию в треугольных каналах структуры ТТВ. По всей видимости, эти процессы обусловлены «перескоками» иона Li по вакантным местам в треугольных и пятиугольных каналах в переменном электрическом поле, т.е. наличием ионной проводимости. В тоже время вопрос, почему эти процессы «выключаются» при температурах порядка температуры Кюри монокристалла CBN30, остается открытым и требует отдельного рассмотрения, выходящего за рамки данной диссертационной работы.

Таблица 3.2. Энергия активации в низкочастотном поле керамики твердых растворов на основе CBN30.

образец	E_a , эВ		
	1 нагрев 200°C < T < 280°C	2 нагрев	
		235°C < T < 280°C	180°C < T < 225°C
CBN30	1,5	1,4	
CBN30 + 5% KTaO ₃	2,4	1,1	
CBN30 + 5% LiTaO ₃	1,9	1,8	0,3
CBN30 + 5% SrTiO ₃	2,1	1,0	

3.3. Температурные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости керамики на основе CBN30

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь были построены на основании описанных выше исследований, проведенных на измерителе иммитанса Вектор-175.

Поскольку, как было показано в п. 3.1, значения диэлектрической проницаемости на низких частотах значительно превышают значения, полученные на других частотах, графики температурных зависимостей диэлектрической проницаемости строились отдельно для разных частотных диапазонов. Измерения проводились как на образцах сразу после спекания (рис. 3.30), так и после отжига при 300°C (рис. 3.31).

Как можно видеть, до температур 230°C диэлектрическая проницаемость слабо зависит от температуры. Затем начинается рост значений диэлектрической проницаемости, обусловленный приближением к температуре сегнетоэлектрического фазового перехода (рис. 3.30). Величина диэлектрической проницаемости в максимуме сильно зависит от частоты измерения, уменьшаясь с ростом частоты. В тоже время, зависимость положения максимума от частоты измерительного электрического поля отсутствует, что свидетельствует об отсутствии у керамических твердых растворов на основе CBN30 релаксорных свойств. На частотах выше 100 кГц ход температурной зависимости не зависит от частоты измерения для всех материалов, кроме CBN30 модифицированного LiTaO₃ (Рис. 3.30 в).

Необходимо отметить, что температура максимума диэлектрической проницаемости керамического CBN30 на 60 градусов выше, чем у монокристалла [11], для которого она составляет 217°C. Такое различие в температурах Кюри монокристалла и керамики CBN30, по всей видимости, обусловлено наличием у керамики механических напряжений между кристаллитами. Так, согласно расчетам Н.А. Перцева (например, [142, 143]) внутренние источники механических напряжений в керамиках, возникающие

на границах зерен могут быть причиной различия в поведении диэлектрической проницаемости керамики и соответствующего монокристалла.

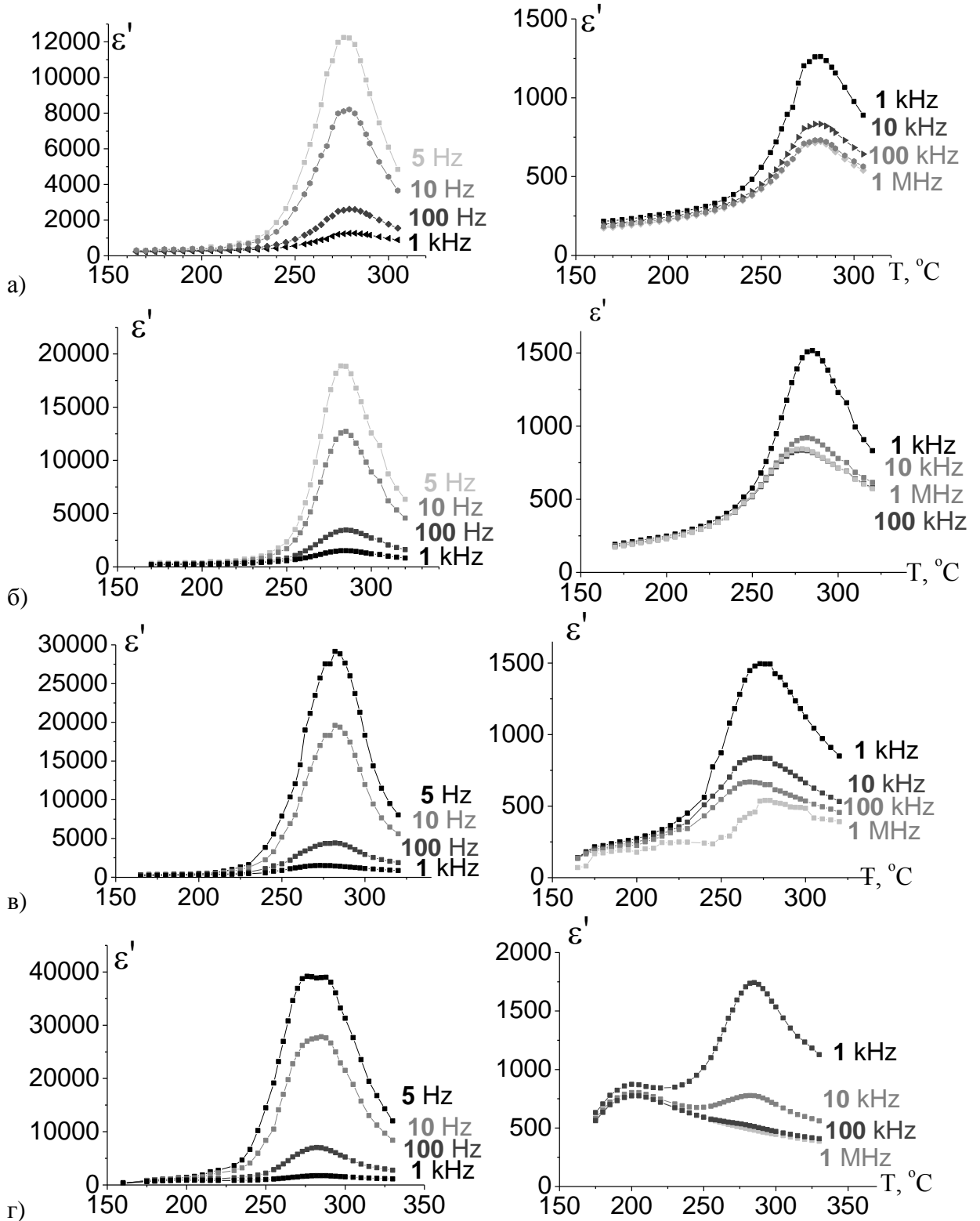


Рис. 3.30. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамик СВN30 чистого (а) и модифицированного KTaO_3 (б), LiTaO_3 (в), SrTiO_3 (г). Первичный нагрев.

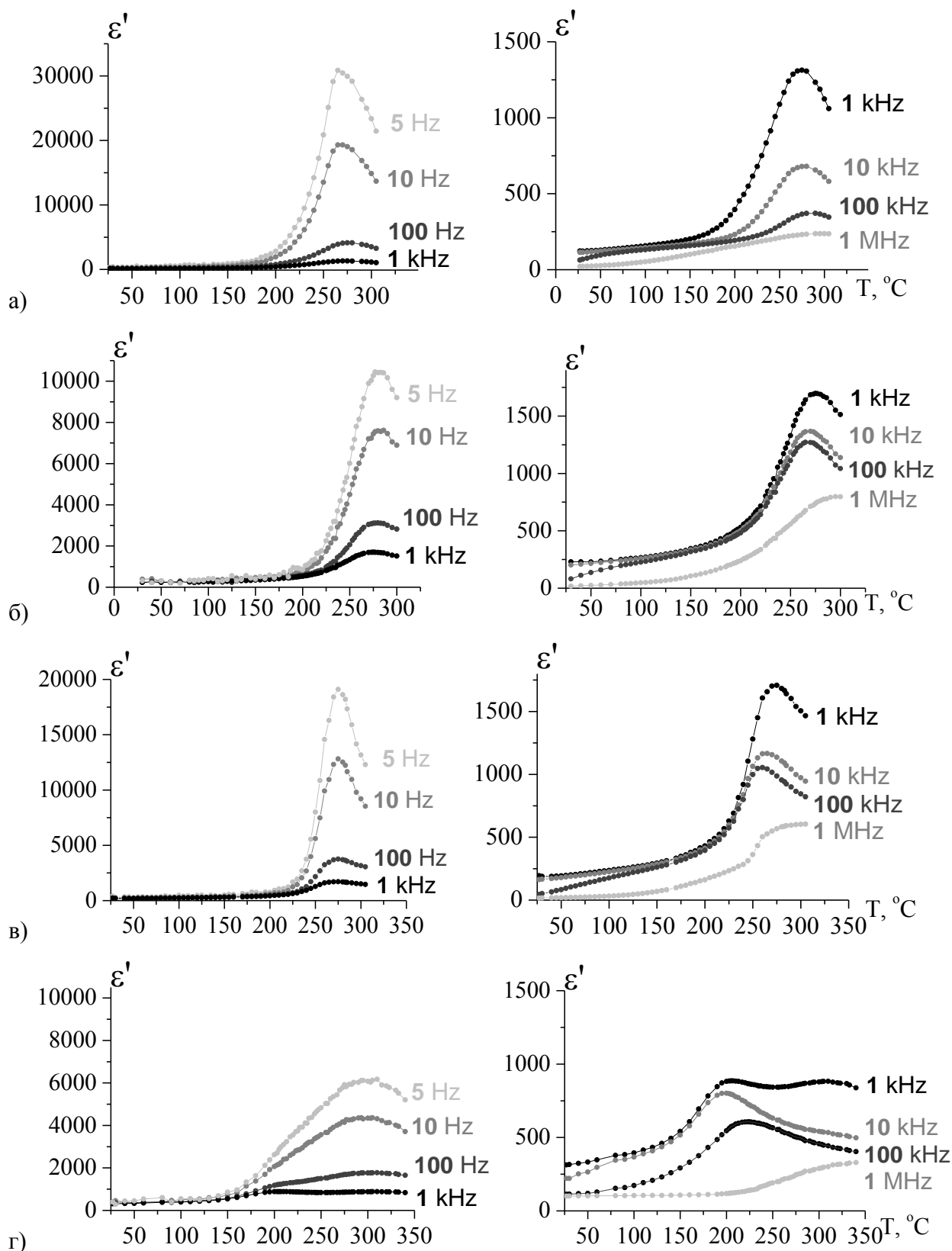


Рис. 3.31. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамик CBN30 чистого (а) и модифицированного KTaO_3 (б), LiTaO_3 (в), SrTiO_3 (г). Повторный (после отжига при 300°C) нагрев.

Здесь выделяется материал CBN30 модифицированный SrTiO_3 . Если все составы имеют максимум при температуре 278°C , который не зависит ни

от частоты измерения, ни от вида модификатора, то у образца CBN30 модифицированного SrTiO_3 присутствует дополнительный максимум при температуре 200°C (рис. 3.30 г). Поскольку рентгеноструктурный анализ показал отсутствие в образцах второй структурной фазы (см. п. 2.3), естественно предположить, что один из максимумов не связан со структурным фазовым переходом.

Действительно, при повторных измерениях температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, у состава CBN30 + 5% SrTiO_3 на частотах выше 1кГц полностью исчез второй максимум (рис. 3.31 г). Следовательно, для него максимумом, который отвечает за структурный фазовый переход (т.е. соответствующий точке Кюри), является первый максимум. Это также подтверждается выполнением для первого максимума и невыполнением для второго закона Кюри-Вейса (рис. 3.32 г), а также согласуется с тем, что введение Sr в структуру ниобата бария понижает температуру Кюри. Проявление ярко выраженной зависимости положения максимума от частоты измерительного поля (рис. 3.31г) на частотах выше 1кГц, свидетельствует о существовании у состава CBN30 + 5% SrTiO_3 релакторных свойств, которые присущи как монокристаллам SBN, так и керамикам на его основе [22].

Второй максимум состава CBN30 + 5% SrTiO_3 , по всей видимости, связан с ростом диэлектрических потерь на высоких температурах. Причем наиболее сильно этот рост проявляется на низких частотах, что соответствует, согласно [127], вкладу в диэлектрический отклик низкочастотной составляющей действительной части комплексной проводимости.

О том, что, в образцах изначально (т.е. после спекания) присутствуют зарядовые состояния с высокой подвижностью в переменном электрическом поле, которые являются причиной роста диэлектрических потерь, свидетельствует следующее. После отжига в параэлектрической фазе, у всех

составов, кроме чистого CBN30, значения диэлектрической проницаемости в максимуме на частотах, ниже 1кГц, значительно уменьшились (рис. 3.31).

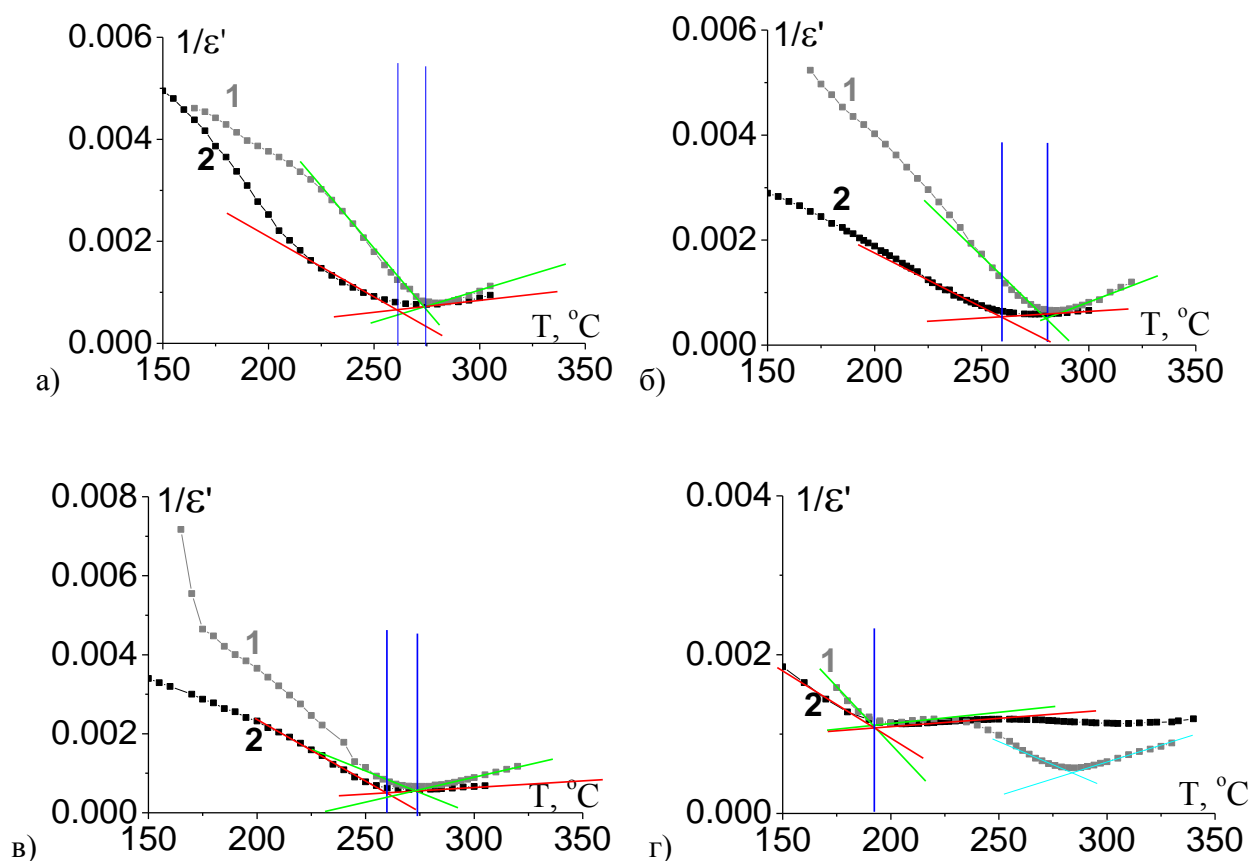


Рис. 3.32. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамик CBN30 чистого (а) и модифицированного KTaO₃ (б), LiTaO₃ (в), SrTiO₃ (г). Кривая 1 –первичный нагрев; 2 – повторный.

Следует отметить, что для остальных составов, имеющих один максимум, закон Кюри–Вейса выполняется (рис. 3.32). Выполнение закона Кюри-Вейса, согласно [128], свидетельствует о том, что все исследуемые керамики твердых растворов на основе CBN30 имеют фазовый переход 2 рода. В этом случае температура, соответствующая точке пересечения касательных, проведенных к функции $1/\varepsilon(T)$ вблизи точки минимума, есть температура Кюри, т.е. температура сегнетоэлектрического фазового перехода. Как можно видеть (рис. 3.32), для всех составов, за исключением CBN30 + 5% SrTiO₃, эта температура после отжига образцов понижается. Здесь, по всей видимости, проявляется как вклад диэлектрических потерь,

уменьшающийся после отжига образцов, так и частичное снятие механических напряжений между зёрнами в процессе отжига.

3.4. Исследование петель диэлектрического гистерезиса

Исследование процессов переключения осуществлялось осциллографическим методом изучения петель диэлектрического гистерезиса. Для наблюдения петель диэлектрического гистерезиса была использована стандартная схема Сойера-Тауэра (рис. 3.33) [82, 144]. Переменное напряжение с генератора подавалось на соединённые последовательно исследуемый образец сегнетоэлектрика (ёмкостью $C_{c-э}$) и эталонный конденсатор $C_{эм}$. Затем, напряжение $U_э$ с эталонного конденсатора $C_{эм}$ подаётся на вход Y осциллографа. Это напряжение пропорционально заряду q на эталонном конденсаторе:

$$q = C_{эм} U_э = C_{c-э} U_x, \quad (3.5)$$

где U_x – напряжение на образце. Поскольку заряд q связан с поверхностной плотностью заряда σ соотношением

$$q = \sigma \cdot S, \quad (3.6)$$

где S – площадь поверхности образца, то в случае, когда вектор поляризации \vec{P} перпендикулярен поверхности кристалла, имеем

$$\sigma = P. \quad (3.7)$$

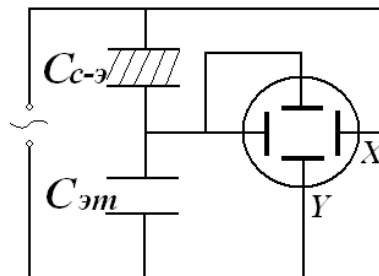


Рис. 3.33. Схема для наблюдения петель диэлектрического гистерезиса [144]

Подставляя (3.6) и (3.5) в (3.7), получаем для переключаемой поляризации

$$P = C_{эм} U_э / S. \quad (3.8)$$

Если вектор \vec{P} ориентирован в образце произвольным образом, то вклад в переключаемую поляризацию дают проекции вектора \vec{P} на нормаль к поверхности образца.

Таким образом, на экране осциллографа можно видеть изображение петли гистерезиса $q = q(U)$ – зависимость заряда (или переключаемой поляризации) от напряжения U_x на его обкладках. В теории сегнетоэлектричества рассматривают зависимость переключаемой поляризации ($P_r = P_r(E)$) от напряжённости электрического поля

$$E = \frac{U_x}{d}, \quad (3.9)$$

где d – толщина образца. Данный метод позволяет измерять как величину поляризации сегнетоэлектрического материала, так и коэрцитивное поле.

В диссертационной работе в качестве источника синусоидального поля применялся генератор Г6-28, имеющий выходной сигнал напряжения до 10 В и частотой от 0.001 Гц до 1 МГц. Генератор был соединен с высоковольтным неинвертирующим усилителем мощности TREK 677В, способным усиливать подаваемое на него напряжение с фиксированным коэффициентом усиления 200 В/В в диапазоне выходных напряжений от 0 до ± 2 кВ по пикам переменного тока и выходных токов от 0 до ± 5 мА. Измерения температурных зависимостей петель диэлектрического гистерезиса образцов керамики на основе СВN30 проводились на неполяризованных образцах в поле напряженностью 1кВ/мм.

При комнатной температуре, у всех исследуемых составов, на частоте 50 Гц, наблюдались только частные петли гистерезиса (рис. 3.34 а). Поскольку авторами [145] было показано, что у сегнетоэлектрических материалов с большими коэрцитивными полями петли гистерезиса формируются в процессе саморазогрева (за счет переключения доменов) образца в переменном поле частотой более 50 Гц, нами проведены измерения в частотном интервале до 400 Гц. Для температурных исследований была

выбрана частота 300 Гц, поскольку на этой частоте наблюдалось раскрытие петель диэлектрического гистерезиса (рис. 3.34 в). У чистого CBN30 на частоте 200 Гц, раскрытие петли диэлектрического гистерезиса было не полное (рис. 3.34 б). На 400 Гц в процессе формовки петли (рис. 3.34 г) в образце возникала проводимость, что фиксировалось как падение напряжения на образце. Для модифицированных твердых растворов на основе CBN30, петли раскрывались на частотах 200 – 300 Гц, без падения напряжения при выдержке во времени в синусоидальном электрическом поле.

В результате для всех образцов, кроме чистой керамики CBN30 (рис. 3.35) удалось зафиксировать процесс формовки петли во время нагрева (рис. 3.36 – 3.38). у чистого CBN30 трансформация петли диэлектрического гистерезиса ограничивалась только частной петлей (рис.3.35 з – к).

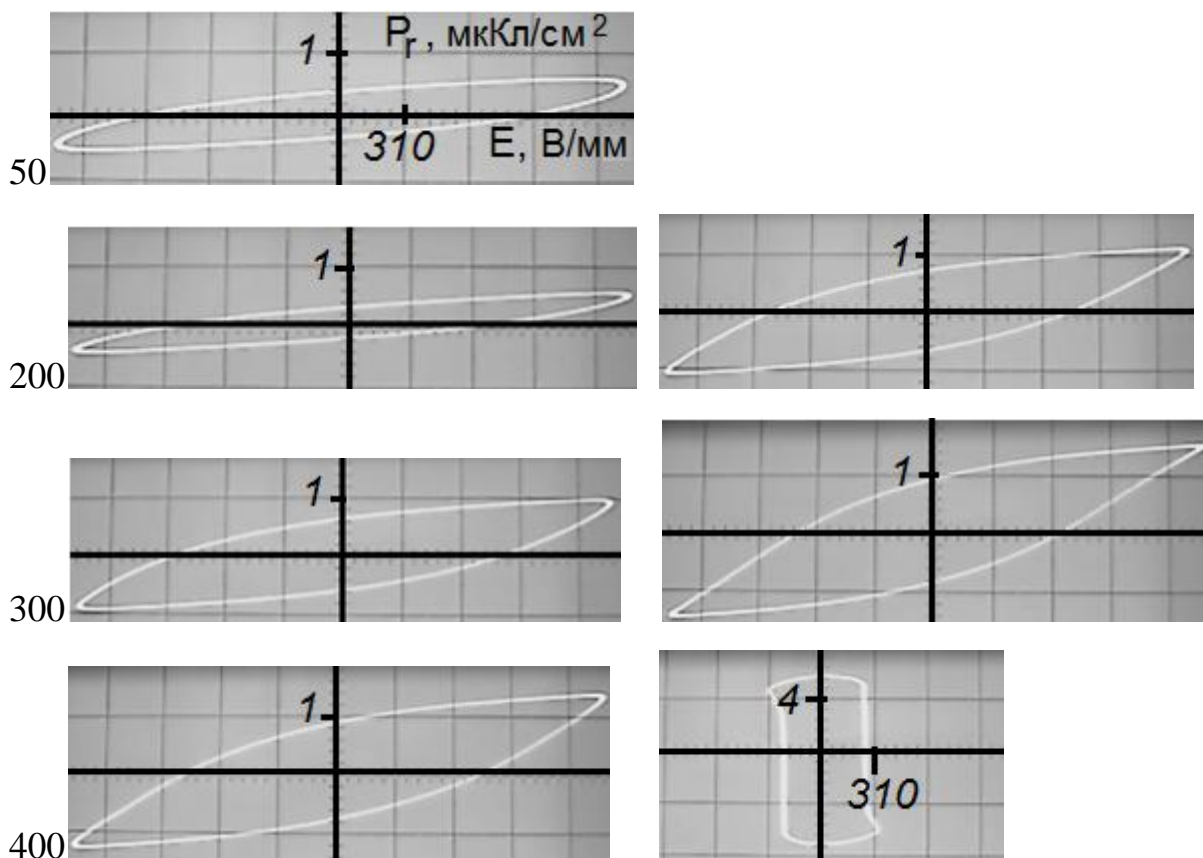


Рис. 3.34. Петли диэлектрического гистерезиса керамики CBN30 кривая при комнатной температуре, измеренные при разной частоте синусоидального электрического поля. а – 50, б – 200, в – 300 и г – 400 Гц.

Погрешность осциллографического метода исследования петель диэлектрического гистерезиса, согласно [144], составляет 20%, поэтому на графиках температурных зависимостей переключаемой поляризации (P_r) и коэрцитивного поля (E_c) нами приведены доверительные интервалы (рис. 3.39).

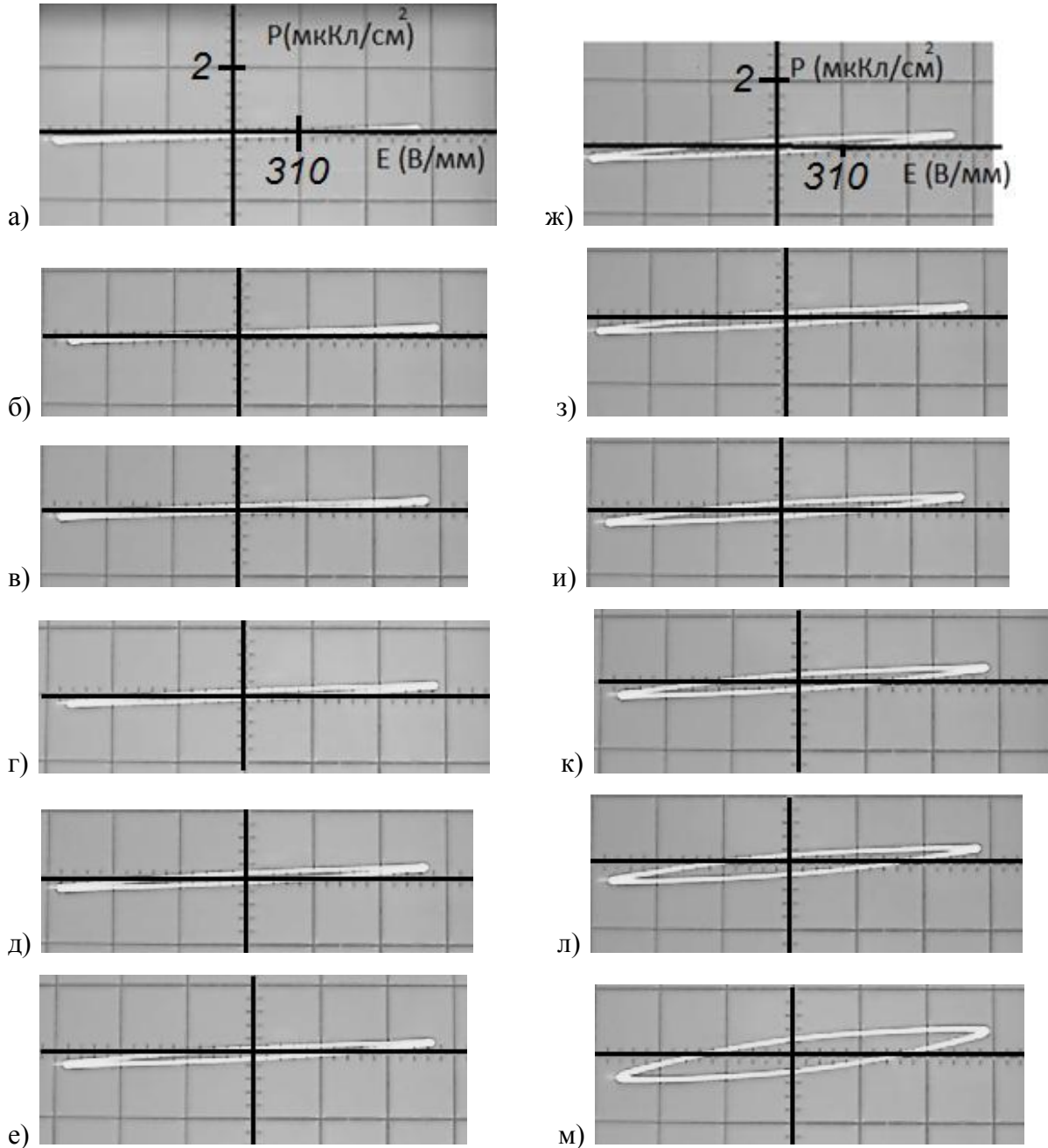


Рис. 3.35. Петли диэлектрического гистерезиса керамики CBN30. Измерительное поле 300 Гц. а) 27, б) 70, в) 110, г) 130, д) 160, е) 170, ж) 185, з) 195, и) 205, к) 215, л) 230, м) 265 °С.

У чистой керамики CBN30 при увеличении температуры наблюдалось общее расширение петель диэлектрического гистерезиса (рис. 3.35), вплоть

до температур выше температуры максимума диэлектрической проницаемости (рис. 3.31а). Поскольку уширение петель сопровождалось ростом коэрцитивного поля (рис. 3.39а), естественно предположить, что мы наблюдали только частные петли диэлектрического гистерезиса, т.е. напряженности электрического поля 1 кВ/мм для полного раскрытия петель у поликристаллического (керамического) образца CBN30, в отличие от монокристалла CBN30 [11], не достаточно.

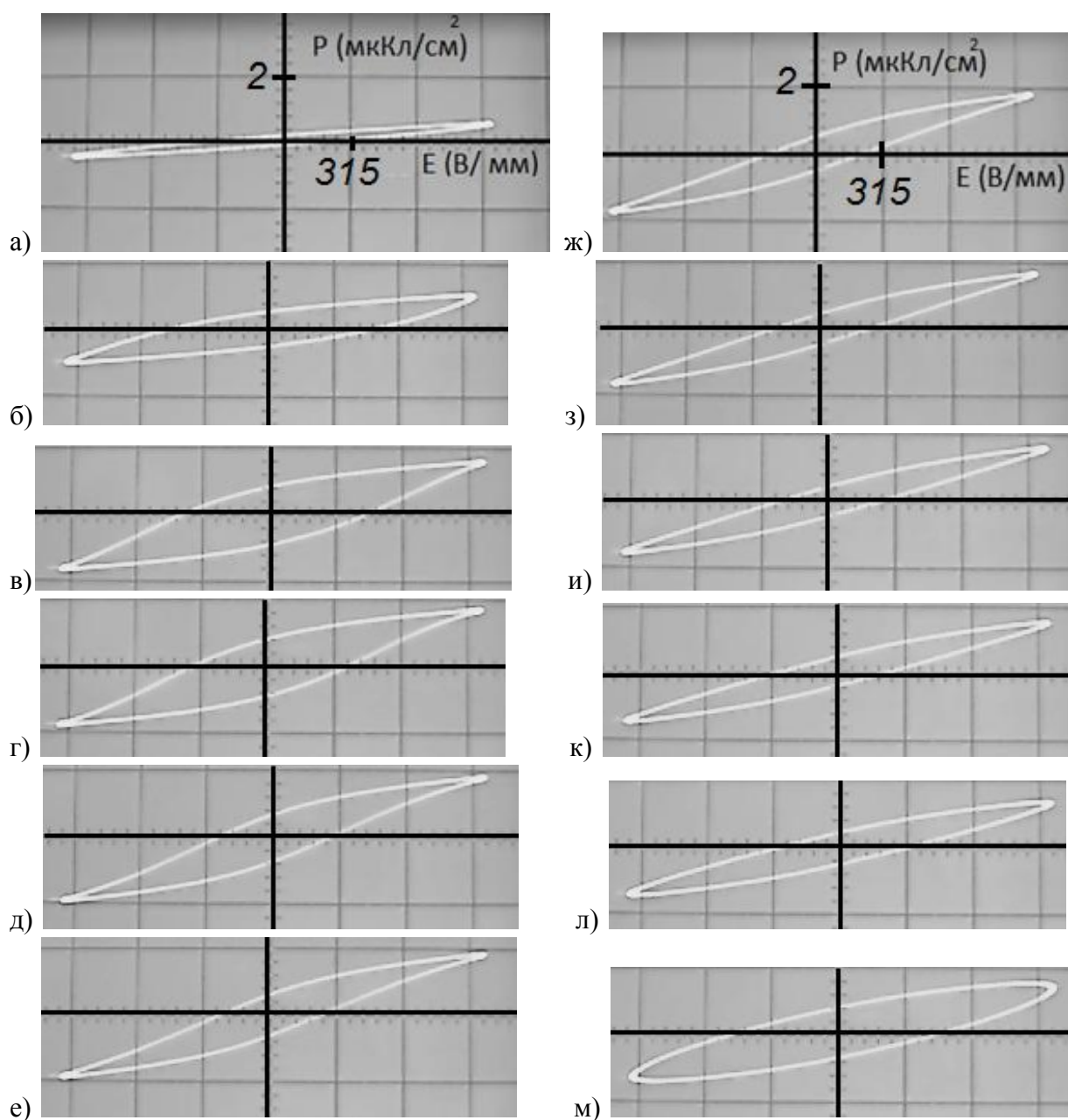


Рис. 3.36. Петли диэлектрического гистерезиса керамики CBN30 + 5% KTaO₃. Измерительное поле 300 Гц. а) 27, б) 70, в) 110, г) 130, д) 160, е) 170, ж) 185, з) 195, и) 205, к) 215, л) 230, м) 265 °С.

Добавление в керамику CBN30 в качестве модификаторов 5% SrTiO₃, KTaO₃ или LiTaO₃ привело к тому, что, при увеличении температуры выше 100°C, имело место раскрытие петель диэлектрического гистерезиса (рис. 3.36 – 3.38).

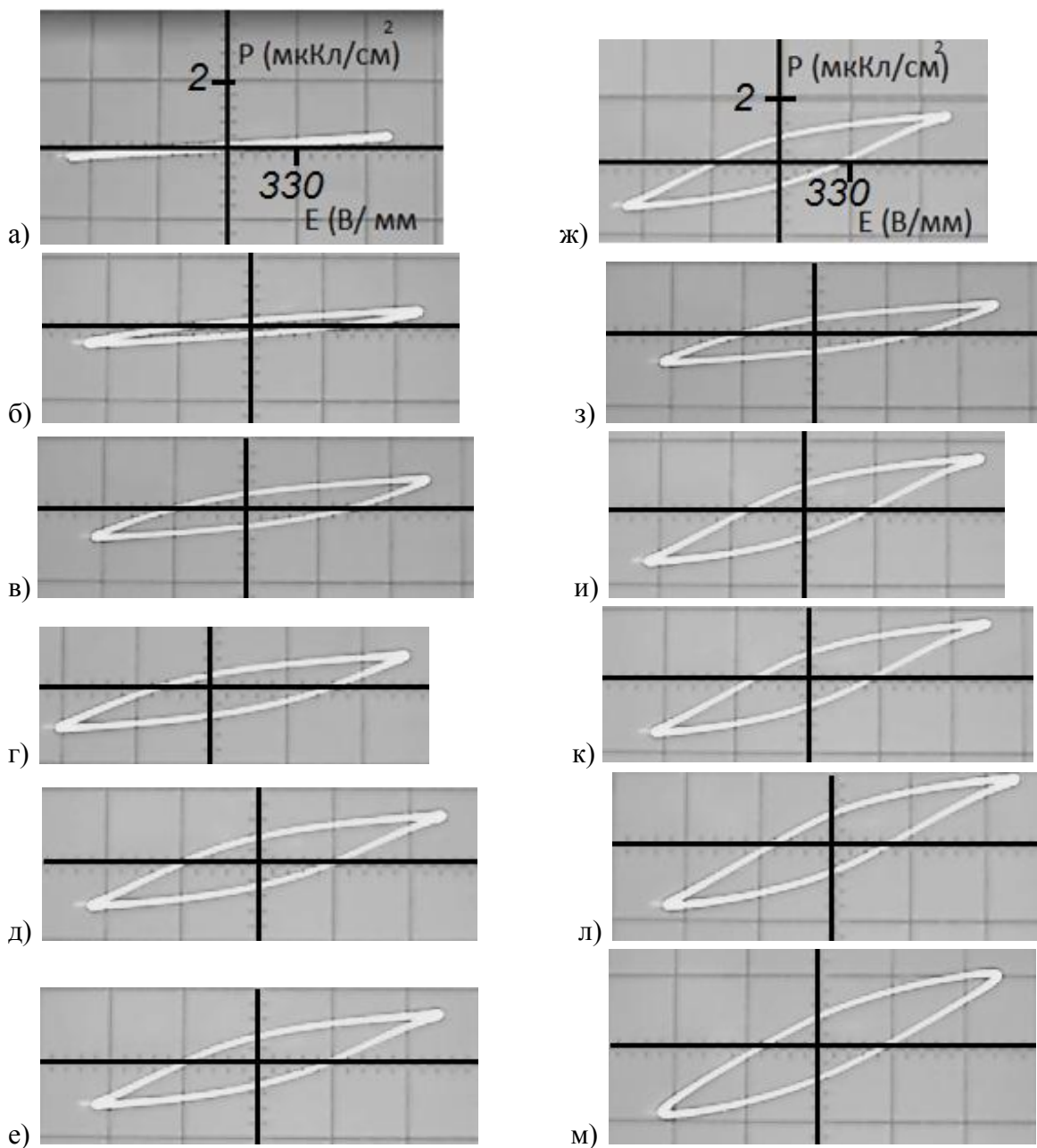


Рис. 3.37. Петли диэлектрического гистерезиса керамики CBN30 + 5% SrTiO₃. Измерительное поле 300 Гц. а) 27, б) 70, в) 110, г) 130, д) 165, е) 170, ж) 185, з) 195, и) 205, к) 215, л) 230, м) 260 °С.

Обнаружено несколько принципиальных различий между керамикой (т.е. поликристаллическим состоянием) и монокристаллом в температурном поведении таких параметров, определяемых по петлям диэлектрического

гистерезиса и характеризующих процессы переключения, как переключаемая поляризация и коэрцитивное поле.

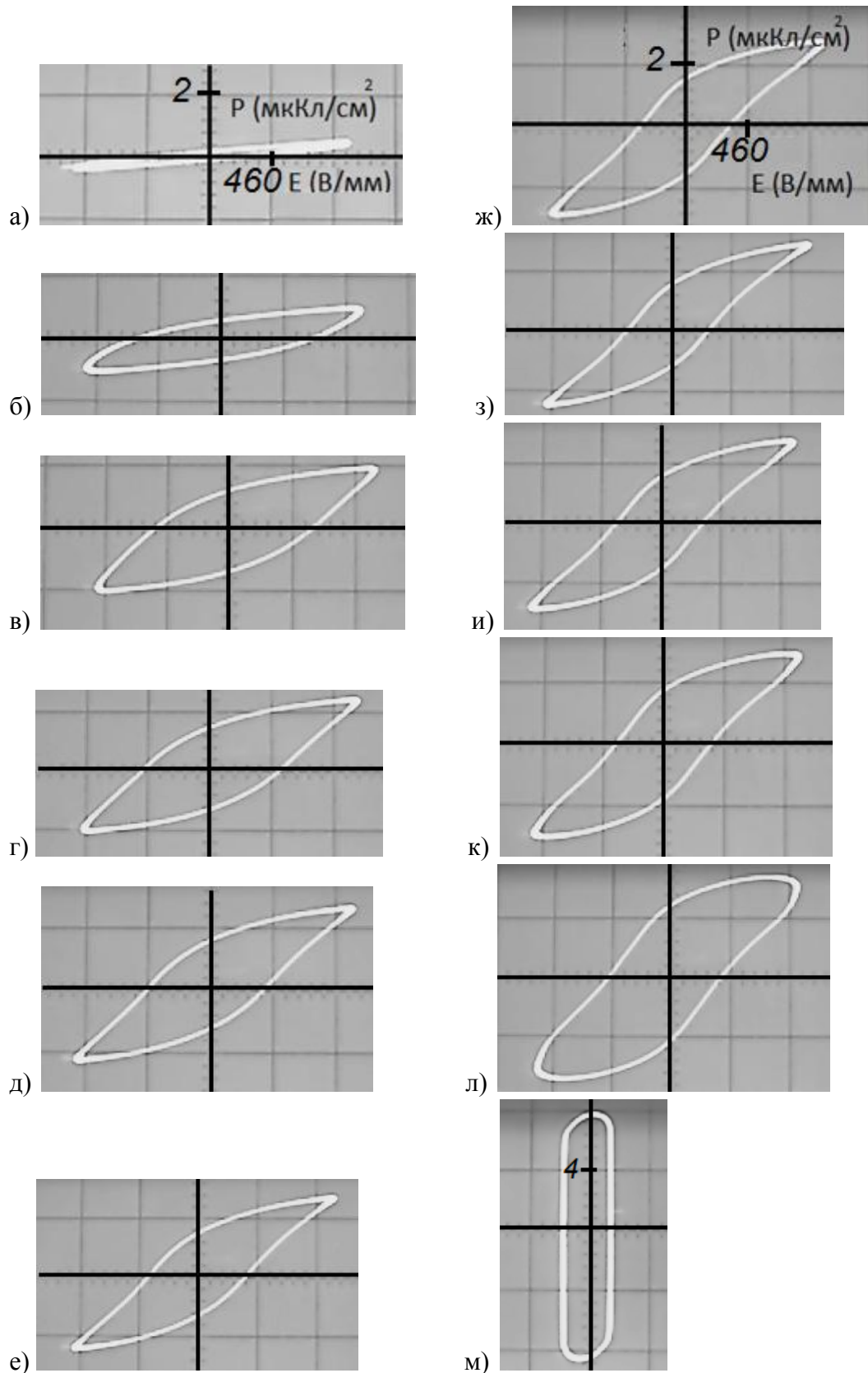


Рис. 3.38. Петли диэлектрического гистерезиса керамики $\text{CBN30} + 5\% \text{LiTaO}_3$. Измерительное поле 300 Гц. а) 27, б) 70, в) 110, г) 130, д) 160, е) 170, ж) 180, з) 195, и) 205, к) 210, л) 215, м) 230°C.

Так, в процессе формовки петли, сопровождающейся увеличением переключаемой поляризации (P_r) (рис. 3.35 – 3.38, 3.39а), на начальном этапе у всех составов наблюдался рост коэрцитивного поля (E_c) (рис. 3.35 – 3.38, 3.39б), затем, у модифицированных составов, его уменьшение. В тоже время, согласно [11], у монокристалла CBN30 рост переключаемой поляризации в процессе нагрева сразу сопровождался резким уменьшением коэрцитивного поля и значительно более резким ростом переключаемой поляризации. В тоже время температура (~ 100 °С), при которой начинается увеличение переключаемой поляризации у керамики CBN30, совпадает с соответствующей температурой для монокристалла CBN30.

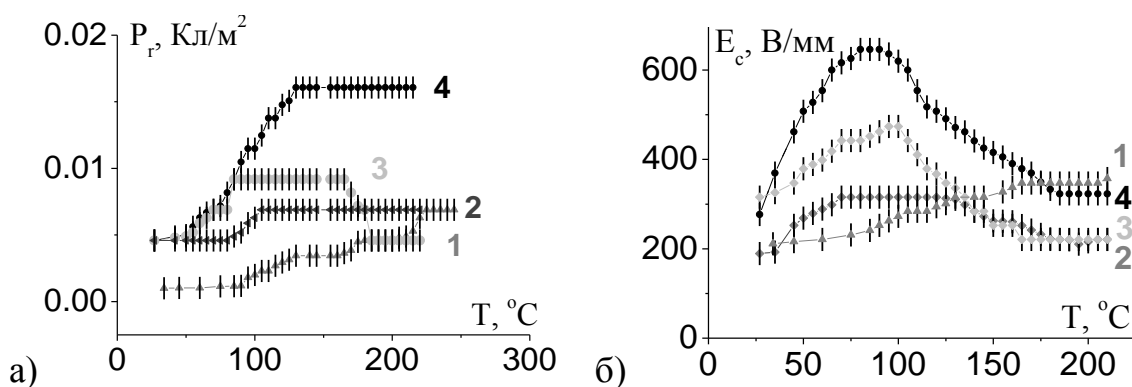


Рис. 3.39 Температурные зависимости остаточной поляризации (а) и коэрцитивного поля (б) образцов керамики CBN30 (кривая 1), CBN30+5%SrTiO₃ (кривая 2), CBN30+5%KTaO₃ (кривая 3) и CBN30+ 5%LiTaO₃ (кривая 4).

Необходимо отметить, что при подходе к температуре максимума диэлектрической проницаемости, определенной ранее (п. 3.2) по температурной зависимости диэлектрической проницаемости, только у керамики состава CBN30+5%KTaO₃ наблюдалось незначительное падение переключаемой поляризации (рис. 3.39а кривая 3). При этом выше температуры 210 °С (температура Кюри монокристалла CBN30, согласно [11], ~ 217 °С) начиналось «округления» петли диэлектрического гистерезиса (рис. 3.35 л, м), что может быть связано с резким ростом диэлектрических потерь. У керамики состава CBN30 + 5% LiTaO₃ при данной температуре фиксировался резкий рост проводимости, что в экспериментах проявлялось

как сужение петли (рис. 3.38 м) и переход усилителя мощности TREK 677В в режим стабилизации по току (5 мА).

Поскольку при исследовании петель диэлектрического гистерезиса существенный вклад могут вносить диэлектрические потери, с использованием результатов, полученных при исследовании температурных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости (п. 3.1), были построены графики температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для частоты 300 Гц (рис. 3.40).

Проведенные исследования показали (рис. 3.40), что диэлектрические потери у керамики чистого CBN30 уже при низких температурах превышают диэлектрические потери модифицированных составов, и их резкий рост начинается после 100 °С. В тоже время у образцов CBN30 + 5% SrTiO₃ и CBN30 + 5% KTaO₃ увеличение диэлектрических потерь происходит выше температуры 160 °С, а у образца CBN30 + 5% LiTaO₃ – выше 200 °С. По всей видимости, начиная с соответствующих температур, петли диэлектрического гистерезиса для всех составов плавно переходят в эллипс диэлектрических потерь. В связи с этим по виду петель диэлектрического гистерезиса нельзя определить температуру исчезновения в образцах спонтанной поляризации.

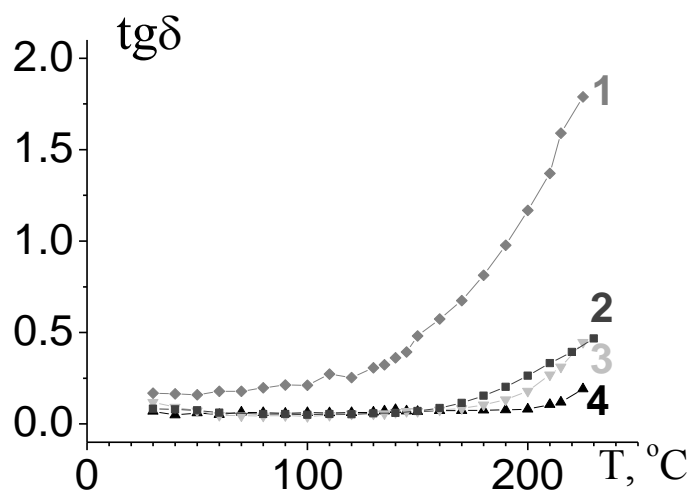


Рис. 3.40. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (частота измерения 300 Гц) образцов керамики CBN30 (кривая 1), CBN30 + 5% SrTiO₃ (кривая 2), CBN30 + 5% KTaO₃ (кривая 3) и CBN30 + 5% LiTaO₃ (кривая 4).

Сравнение величины переключаемой поляризации исследуемой керамики CBN30 с соответствующим монокристаллом [11] проводилось для температур, при которых вклад диэлектрических потерь в диэлектрический гистерезис незначителен. Полученное для керамики CBN30 значение переключаемой поляризации на порядок меньше, чем для соответствующего монокристалла ($0,015 \text{ Кл/м}^2$ [11]) (исследования проводились при одинаковой напряженности внешнего синусоидального электрического поля). Кристаллы CBN являются одноосными сегнетоэлектриками, тогда как керамика является поликристаллическим материалом. Если предположить, что ориентация полярной кристаллической оси в каждом отдельно взятом зерне (монокристаллите) с равной вероятностью может быть направлена в любую сторону, относительно прямой, перпендикулярной плоскостям образца, к которым прикладывается внешнее электрическое поле, то коэффициент (k) понижения суммарной переключаемой поляризации образца керамики относительно монокристалла можно рассчитать по формуле:

$$k = \frac{\iint_{\substack{x^2+y^2+z^2=1 \\ z \geq 0}} z ds}{\iint_{\substack{x^2+y^2+z^2=1 \\ z \geq 0}} ds}. \quad (3.10)$$

Здесь за направление прикладываемого электрического поля выбрана ось Z. Суммируем все возможные направления полярной оси по всем кристаллитам. Интегрирование осуществляется по полусфере, поскольку считаем, что при приложении поля спонтанные дипольные моменты будут переориентироваться в направлении, максимально приближенном к направлению электрического поля. Предполагаем данное предположение верным и для случая, когда полярное направление в конкретном зерне направлено под большим углом к направлению поля.

В результате имеем $k = \pi/4 \approx 0.785$. Тогда, согласно оценки керамический образец должен иметь переключаемую поляризацию $0,011$

Кл/м². На практике (рис. 3.39а кривая 1) она в 10 раз меньше. Причина, по всей видимости, состоит в следующем. Габитус кристаллов CBN30 вытянут вдоль полярной оси, такую же форму имеют и зерна керамики CBN30 (рис. 3.41а), и, следовательно, полярная ось в зернах направлена вдоль их длинной оси. Когда такие зерна располагаются под большим углом к нормали к поверхности образца, переключение спонтанной поляризации внешним переменным полем в них затруднено. Оценим угол ориентации зерен, при котором происходит переключение диполей, с учетом коэффициента k в десять раз меньше рассчитанного, т.е. $k = \pi/40$. Для нахождения угла ориентации зерен интегрирование по формуле (3.10) будем осуществлять не по полусфере, а по конусу с вершиной в центре сферы. Угол между образующей конуса и нормалью к его основанию в данном случае та неизвестная, которую мы ищем. В результате искомая величина составляет ~ 4 градусов. Следовательно, на практике, только процессы переключения в незначительном количестве зерен, ориентированных под углом 86 – 90 градусов к плоскости образца, дают вклад в макроскопическую переключаемую поляризацию керамики CBN30.

У керамики твердого раствора CBN30, модифицированной 5% SrTiO₃, 5% KTaO₃ или 5% LiTaO₃, значение переключаемой поляризации при комнатной температуре в несколько раз выше, чем у чистого твердого раствора CBN30 (рис. 3.39а). Поскольку зерна у модифицированных твердых растворов на основе CBN30 (рис. 3.41 б – г) имеют такую же вытянутую форму (только у CBN30 + 5% LiTaO₃ размер зерен в несколько раз меньше, чем у других составов), как и у керамики чистого CBN30, естественно предположить, что, увеличение переключаемой поляризации происходит за счет увеличения дипольного момента элементарной ячейки при внедрении в ней ионов модифицирующих добавок (Li, K, Sr, Ti или Ta).

Таким образом, сравнительные исследования процессов переключения керамики на основе Ca_{0.3}Ba_{0.7}Nb₂O₆ чистой и модифицированной 5% SrTiO₃, KTaO₃ или LiTaO₃ показали, что внедрение ионов замещения в структуру

ТТВ приводит как к увеличению переключаемой поляризации, так и к увеличению коэрцитивного поля в модифицированных образцах, по сравнению с чистым CBN30. При этом для чистого поликристаллического материала CBN30, по сравнению с монокристаллом, полное раскрытие петель диэлектрического гистерезиса (при одинаковом значении переменного электрического поля ~ 1 кВ/мм) не наблюдалось, что, по всей видимости, связано как с увеличением коэрцитивного поля, так и достаточно резким ростом диэлектрических потерь при температуре выше 100°C .

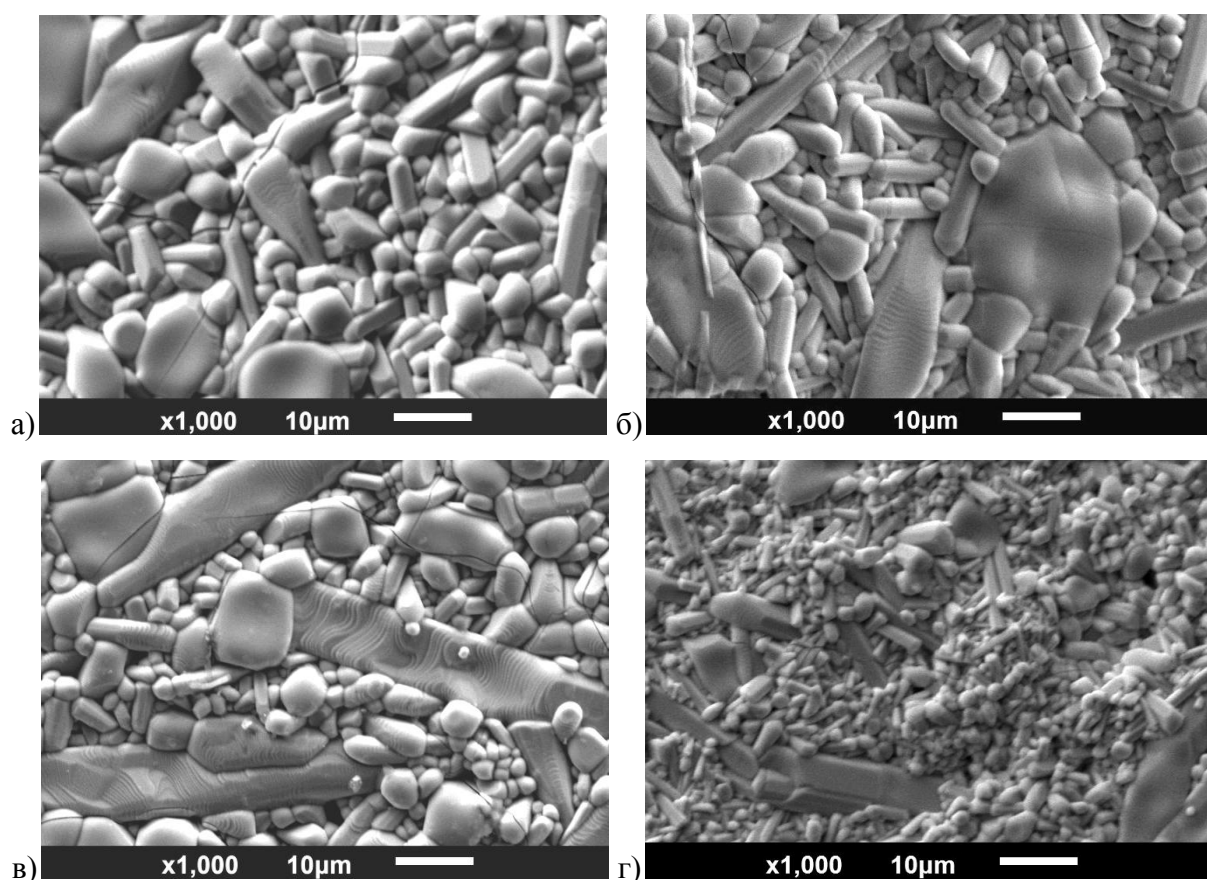


Рис. 3.41. Изображения структуры зерен образцов керамики CBN30 (а), CBN30 + 5% SrTiO₃ (б), CBN30 + 5% KTaO₃ (в) и CBN30 + 5% LiTaO₃ (г), полученные на растровом электронном микроскопе.

Если при комнатной температуре, в случае частных петель диэлектрического гистерезиса, для всех исследуемых модифицированных твердых растворов на основе CBN30 значение переключаемой поляризации ($\sim 0,0045$ Кл/м²) в несколько раз больше, чем у чистой керамики CBN30 ($\sim 0,001$ Кл/м²), то затем, в процессе увеличения температуры, начиная с

70 °С, у составов CBN30 + 5% KTaO₃ и CBN30 + 5% LiTaO₃ наблюдается ее резкий рост: у образца CBN30 + 5% KTaO₃ в 2 раза (~ до 0,009 Кл/м²), а у CBN30 + 5% LiTaO₃ в 4 раза (~ до 0,018 Кл/м²). В тоже время у состава CBN30 + 5% SrTiO₃, рост переключаемой поляризации начинается при температуре ~90 °С, а само увеличение не столь значительно. По всей видимости, такое поведение свидетельствует о различном вкладе ионов замещения в дипольный момент в структуре ТТВ. Так, ионы Та, замещающие, согласно [6], ионы Nb в центре кислородного октаэдра, дают более существенный вклад в спонтанный дипольный момент элементарной ячейки, чем ионы Ti, так же замещающий ионы Nb. Здесь нельзя исключить тот факт, что введение в структуру ТТВ ионов Sr, который может занимать оба типа каналов (как четырехугольные, занимаемые в CBN только Ca, так и пятиугольные, занимаемые исключительно Ba), увеличивает спонтанную поляризацию [7]. Таким образом, рост величины переключаемой поляризации материала CBN30 + 5% SrTiO₃, по сравнению с переключаемой поляризацией чистого CBN30, может быть вызван вкладом ионов Sr, а не ионов Ti.

Разницу значений переключаемой поляризации при повышении температуры у составов CBN30 + 5% KTaO₃ и CBN30 + 5% LiTaO₃ можно объяснить следующим. Согласно [9], ионы К занимают в структуре ТТВ позиции ионов Ba, и их вклад в дополнительный (по сравнению с беспримесной керамикой CBN30) дипольный момент незначителен. Ион Li, благодаря его малому радиусу, может занимать вакантные треугольные каналы в структуре ТТВ [6], что, по всей видимости, приводит к созданию дополнительного смещения зарядовых состояний в элементарной ячейке, и, как следствие к увеличению макроскопической переключаемой поляризации.

3.5. Комплексная проводимость керамики на основе CBN30

Для проверки вопроса о вкладе проводимости в дисперсионные зависимости диэлектрической проницаемости и её возможном влиянии на

процессы переключения, по данным, полученным с помощью фазочувствительного измерителя иммитанса ВЕКТОР-175, были построены и проанализированы с использованием математического аппарата частотные (рис. 3.42, 3.43) и температурные (рис. 3.44, 3.45) зависимости действительной части комплексной проводимости $\sigma'(f)$.

Как и ранее, анализ проводился для экспериментов, проведенных на образцах сразу после спекания (рис. 3.42, 3.44) и после отжига при температурах параэлектрической фазы (рис. 3.43, 3.45). Причем температурные зависимости действительной части проводимости $\sigma'(1/T)$ строились от обратной температуры в логарифмическом масштабе (т.е. в координатах Аррениуса), для расчета энергии активации процессов проводимости.

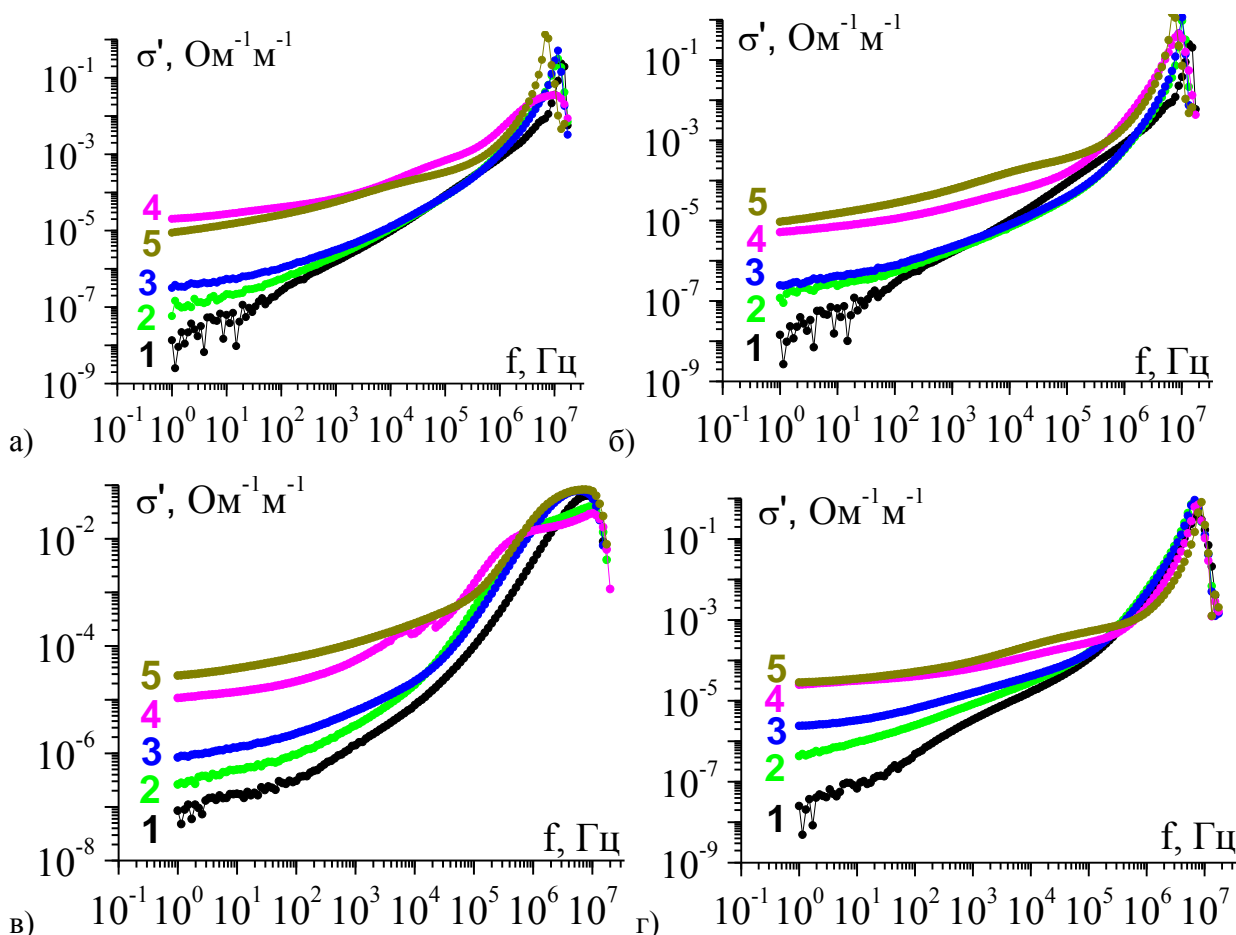


Рис. 3.42. Частотные зависимости действительной части комплексной проводимости керамик SBN30 чистого (а) и модифицированного KTaO_3 (б), LiTaO_3 (в), SrTiO_3 (г). Температура измерения 175 (кривая 1), 210 (кривая 2), 220 (кривая 3), 250 (кривая 4) и 270 (кривая 5) °С. Первичный нагрев.

Как можно видеть (рис. 3.42, 3.43), частотные зависимости $\sigma'(f)$ для всех составов практически аналогичны, что свидетельствует об одинаковом механизме переноса заряда. Зависимость имеет нелинейный и линейные участки, один из которых практически параллелен горизонтальной оси и приходится на область низких частот до $\sim 200 - 500$ Гц («низкочастотное плато»). Незначительно выделяются кривые, полученные при первичном измерении на температурах до 200 °С у составов CBN30, CBN30 + 5% SrTiO₃ и CBN30 + 5% KTaO₃. Для них вместо «низкочастотного плато» имеет место линейный рост действительной части комплексной проводимости в области частот до 1 МГц (рис. 3.42). Такое поведение, согласно [127], свидетельствует о том, что эти материалы в данном диапазоне температур являются «классическими» диэлектриками. При температуре 220 °С и выше у всех составов существует проводимость, аналогичная проводимости на постоянном токе, о чем свидетельствует наличие «низкочастотного плато». Интересно отметить, что у отожженных образцов всех модифицированных составов «низкочастотное плато» проявляется на температурах уже со 150 °С (рис. 3.43). Максимум на нелинейной зависимости $\sigma'(f)$ приходится на частотный интервал 1 МГц – 10 МГц (рис. 3.42, 3.4). Частота, на которой наблюдается максимум нелинейной зависимости $\sigma'(f)$, зависит от температуры и совпадает с частотой максимума тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 3.1 – 3.4, 3.6 – 3.9). Значение проводимости в максимуме также зависит от температуры. В области средних частот наблюдается линейная зависимость, представленная несколькими линейными участками с разным углом наклона.

При рассмотрении комплексной проводимости неупорядоченных систем [127, 129], угол наклона линейных участков зависимости вещественной части проводимости $\sigma'(f)$ в логарифмическом масштабе характеризуется параметром s , который описывается универсальной степенной частотной зависимостью:

$$\sigma' = \text{Re}(\sigma) \propto A\omega^s, \quad (3.11)$$

где A , s – постоянные, $\omega = 2\pi f$ – циклическая частота. Согласно [127, 129], $0 \leq s \leq 1$ свидетельствует о прыжковом механизме проводимости, $s > 1$ – о росте диэлектрических потерь, а участок с практически неизменным значением σ' ($s \approx 0$) рассматривают как аналог проводимости на постоянном токе. В таблице 3.3 приведена оценка (больше или меньше 1) параметра s для исследуемых составов. Как можно видеть для всех образцов, на частотах до 10^4 Гц включительно имеет место прыжковый механизм проводимости ($s < 1$).

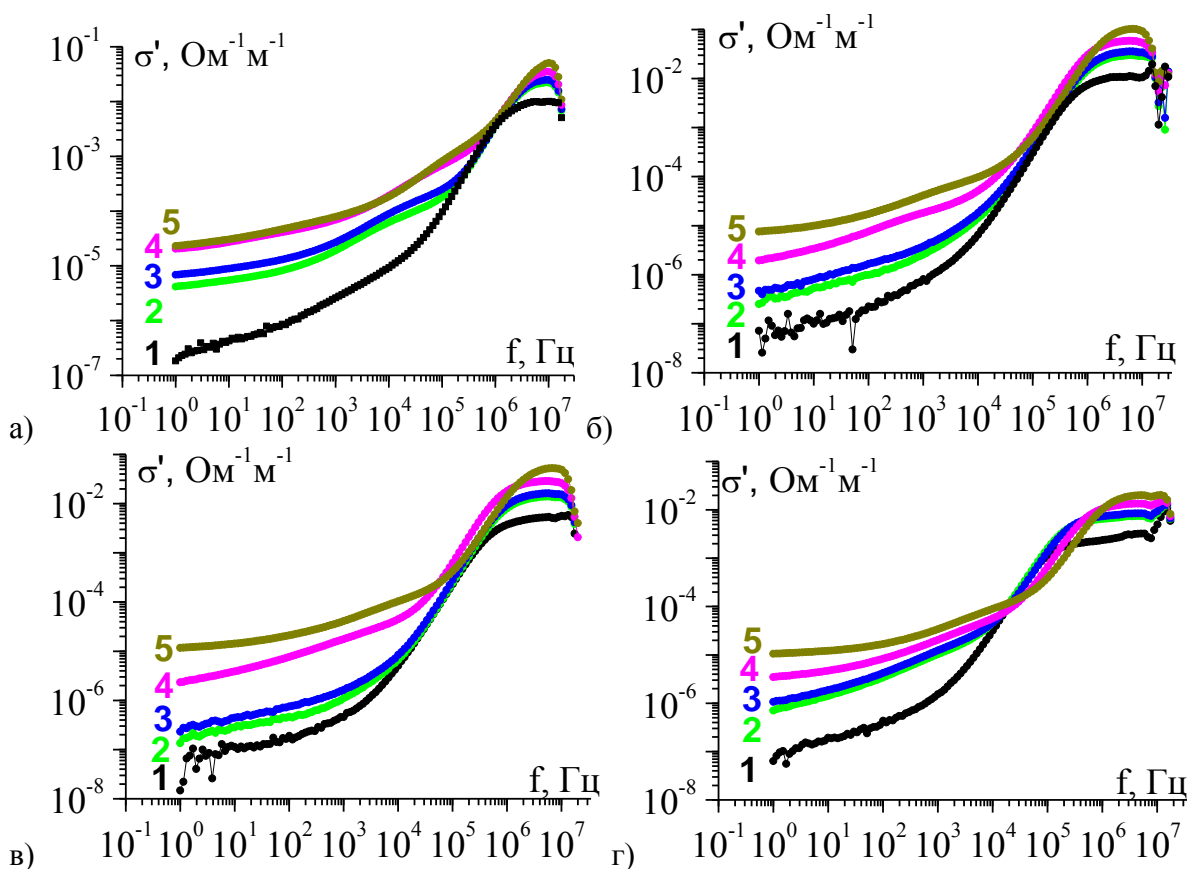


Рис. 3.43. Частотные зависимости действительной части комплексной проводимости керамик SBN30 чистого (а) и модифицированного KTaO_3 (б), LiTaO_3 (в), SrTiO_3 (г). Температура измерения 150 (кривая 1), 210 (кривая 2), 220 (кривая 3), 250 (кривая 4) и 295 (кривая 5) °C. Повторный (после отжига при 300°C) нагрев.

С ростом частоты значения параметра s меняются, но по-разному для разных составов и зависят от влияния отжига. Следовательно, в частотном диапазоне более 10 кГц поведение диэлектрических потерь в образцах

керамики на основе твердого раствора CBN30 не является стабильным. Расчет не выявил четкой зависимости параметра s от температуры. Только в отдельных случаях (см. таблицу 3.3) присутствовало изменение значения параметра s с больше 1 на меньше 1. Это изменение наблюдалось в температурном интервале 190 – 205 °С.

Таблица 3.3. Оценка параметра s для керамики твердых растворов на основе CBN30

Частотный интервал, Гц	<i>CBN30</i>			
	1 нагрев		2 нагрев	
	T < 190°C	T > 190 °C	T < 190°C	T > 190 °C
1 – 10 ⁴	< 1			
10 ⁴ – 10 ⁵	< 1		> 1	< 1
10 ⁵ – 10 ⁶	< 1	> 1	> 1	
10 ⁶ – 5·10 ⁶	> 1		< 1	> 1

Частотный интервал, Гц	<i>CBN30 + 5% KTaO₃</i>			
	1 нагрев		2 нагрев	
	T < 205°C	T > 205 °C	T < 205°C	T > 205 °C
1 – 10 ⁴	< 1			
10 ⁴ – 10 ⁵	< 1		> 1	
10 ⁵ – 10 ⁶	< 1	> 1	> 1	
10 ⁶ – 5·10 ⁶	> 1		< 1	

Частотный интервал, Гц	<i>CBN30 + 5% LiTaO₃</i>			
	1 нагрев		2 нагрев	
	T < 190°C	T > 190 °C	T < 190°C	T > 190 °C
1 – 10 ⁴	< 1			
10 ⁴ – 10 ⁵	> 1			
10 ⁵ – 10 ⁶	> 1			
10 ⁶ – 5·10 ⁶	> 1	< 1	< 1	

Частотный интервал, Гц	<i>CBN30 + 5% SrTiO₃</i>			
	1 нагрев		2 нагрев	
	T < 205°C	T > 205 °C	T < 205°C	T > 205 °C
1 – 10 ⁴	< 1			
10 ⁴ – 10 ⁵	< 1		> 1	
10 ⁵ – 10 ⁶	> 1		< 1	
10 ⁶ – 5·10 ⁶	> 1		< 1	

Таким образом, связать поведение петель диэлектрического гистерезиса, когда выше определенной температуры они начинают трансформироваться в эллипс диэлектрических потерь, только с характером механизма проводимости нельзя. В тоже время, на графиках температурной зависимости действительной части комплексной проводимости (рис. 3.44, 3.45) четко наблюдается резкое увеличение проводимости при температурах 200–210 °С в случае первичного нагрева (рис. 3.44) для частот 10 и 100 Гц (кривые 1 и 2). Таким образом, естественно предположить, что именно резкий рост проводимости при температуре ~ 200 – 210 °С является причиной искажения петель диэлектрического гистерезиса и их трансформации в эллипс диэлектрических потерь

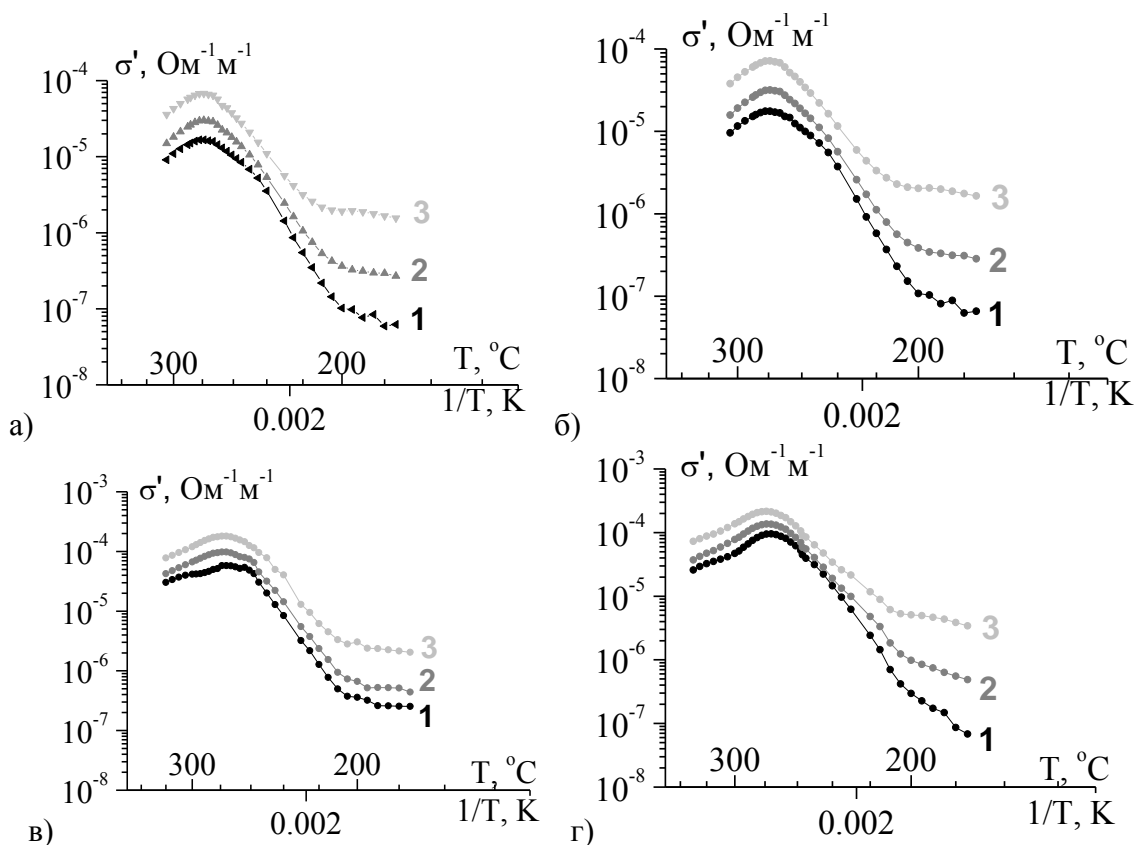


Рис. 3.44. Температурные зависимости действительной части комплексной проводимости керамик СВN30 чистого (а) и модифицированного КТaO₃ (б), LiTaO₃ (в), SrTiO₃ (г). Частота измерения 10 (кривая 1), 100 (кривая 2) и 1000 (кривая 3) Гц. Первичный нагрев.

При повторном нагреве только у состава СВN30 + 5% LiTaO₃ изменение наклона прямолинейных участков на логарифмической зависимости $\sigma'(T)$ наблюдалось при той же температуре (рис. 3.44в и 3.45в).

У остальных составов температура «излома» понизилась на ~ 20 градусов (ср. рис. 3.44 а,б,г и 3.45 а,б,г), а у состава CBN30 + 5% SrTiO₃ изменение наклона прямых при данной температуре стало незначительным, но наблюдается ещё дополнительный «излом» при температуре 110 °С. Все вышесказанное справедливо для частотного интервала, соответствующего «низкочастотному плато» (рис. 3.42 и 3.44), т.е. для области частот, в которой имеет место только проводимость на постоянном токе. Необходимо отметить, что низкотемпературная область представлена только для повторного нагрева, поскольку при первичном нагреве наблюдались сильные флуктуации, делающие не возможным корректное представление результатов.

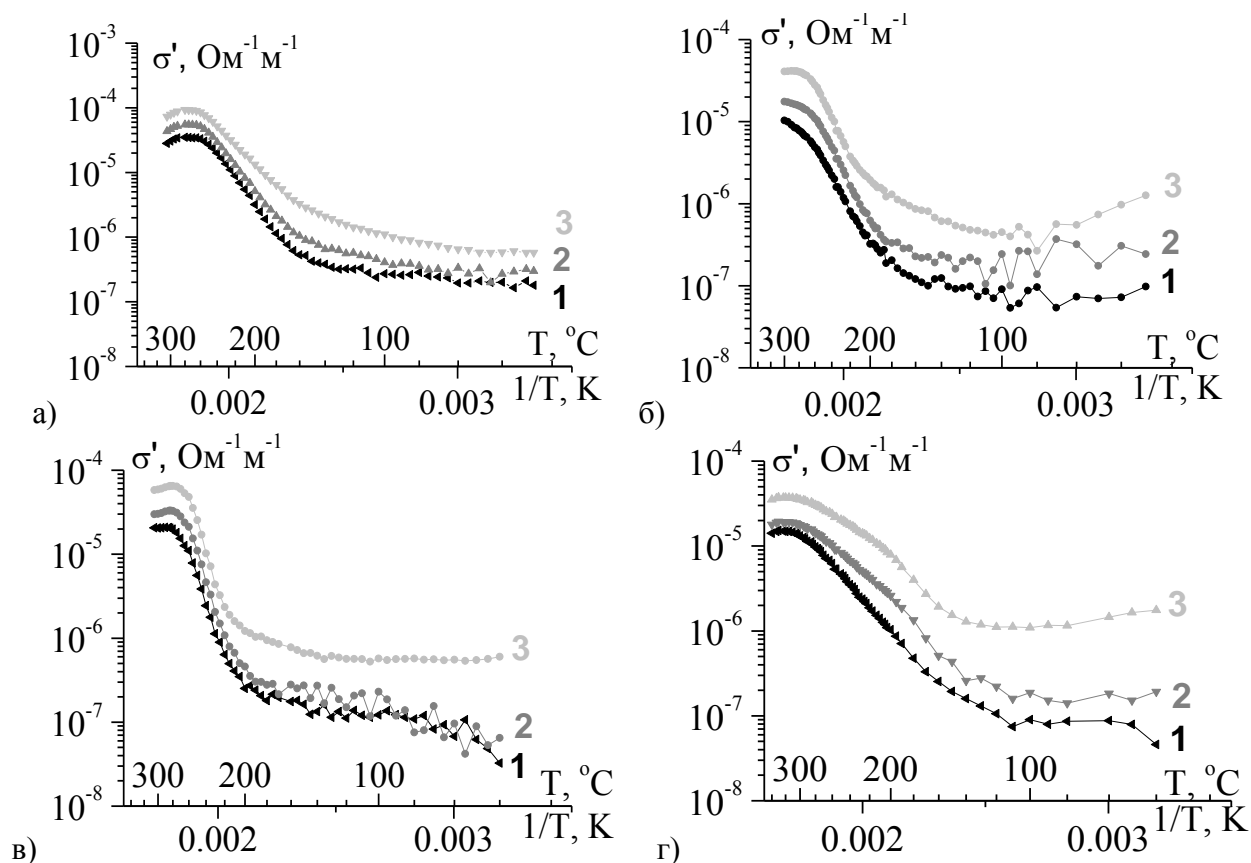


Рис. 3.45. Температурные зависимости действительной части комплексной проводимости керамик CBN30 чистого (а) и модифицированного KTaO₃ (б), LiTaO₃ (в), SrTiO₃ (г). Частота измерения 10 (кривая 1), 100 (кривая 2) и 1000 (кривая 3) Гц. Повторный (после отжига при 300°С) нагрев.

При повышении частоты измерительного электрического поля до 1 кГц (рис. 3.44 и 3.45 кривые 3) и выше, в суммарную проводимость начинает

давать вклад проводимости по переменному току, и, как можно видеть, ход логарифмической зависимости $\sigma'(T)$ в низкотемпературной области изменяется.

По наклонным прямолинейным участкам температурных зависимостей действительной части комплексной проводимости, которые описываются законом Аррениуса:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (3.12)$$

где E_a – энергия активации, σ_0 – предэкспоненциальный множитель, k – постоянная Больцмана, можно рассчитать энергию активации релаксационных процессов проводимости для исследуемых образцов. Поскольку энергия активации процессов проводимости считается только для проводимости на постоянном токе, для расчета была выбрана частота 100 Гц. На рисунках 3.46 и 3.47 показаны рассчитанные с использованием формулы (3.12) значения энергии активации исследуемых образцов и температуры, при которых происходит изменение энергии активации, для первичного и повторного нагрева соответственно.

При первичном нагреве четко прослеживаются два «излома», разделяющие три прямые на графике действительной части комплексной проводимости в логарифмическом масштабе от обратной температуры (рис. 3.46). Первый «излом» для всех образцов, соответствует температуре $\sim 202 - 206$ °С, при которой происходит резкий рост проводимости в процессе нагрева. И именно при этой температуре, при исследовании петель диэлектрического гистерезиса (см. п. 3.4), петли начинают преобразовываться в эллипс диэлектрических потерь.

При повторном нагреве данный «излом» сохраняется, но переход к быстрому росту проводимости происходит более плавно (рис. 3.47), поэтому не представляется возможным точная оценка температуры изменения проводимости, у составов CBN30, CBN30 + 5% KTaO₃ и CBN30 + 5% LiTaO₃ она лежит в интервале от 140 до 210 °С. Для состава CBN30 + 5% SrTiO₃,

имеющего, как было показано выше, более низкую температуру Кюри, температура данного «излома» составляет ~ 135 °С.

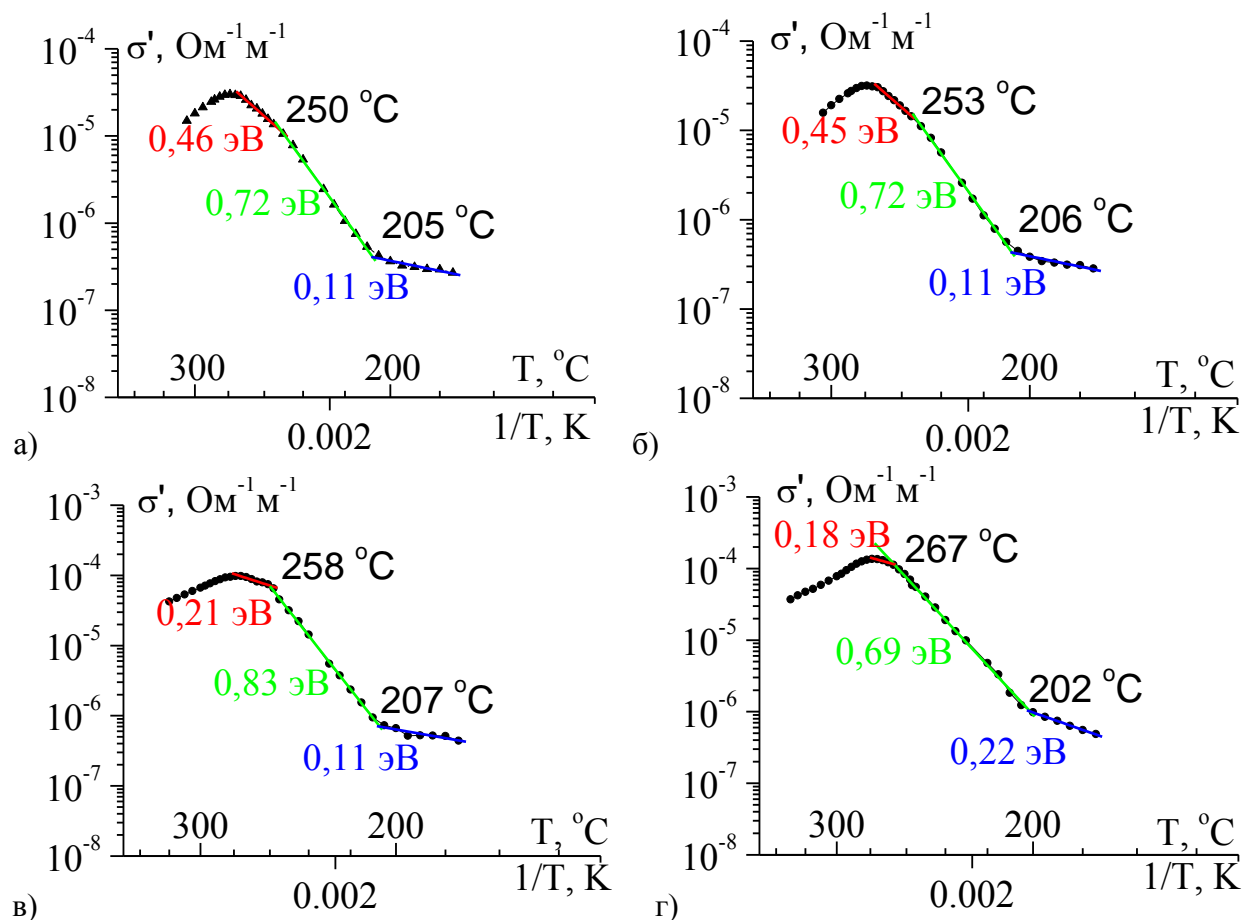


Рис. 3.46. К расчету энергии активации. (а) CBN30, (б) CBN30 + 5% KTaO₃, (в) CBN30 + 5% LiTaO₃ и (г) CBN30 + 5% SrTiO₃. Частота измерения 100 Гц. Первичный нагрев. Показаны температуры изменения наклона прямолинейных участков и E_a для каждого из участков.

Температура второго, высокотемпературного «излома», в котором происходит уменьшение проводимости, практически не изменяется после отжига образца в параэлектрической фазе (рис. 3.46, 3.47) и составляет ~ 250 – 260 °С, что соответствует температуре максимума диэлектрической проницаемости. Исключение опять составляет состав CBN30 + 5% SrTiO₃, у которого это температура выше на 20 градусов.

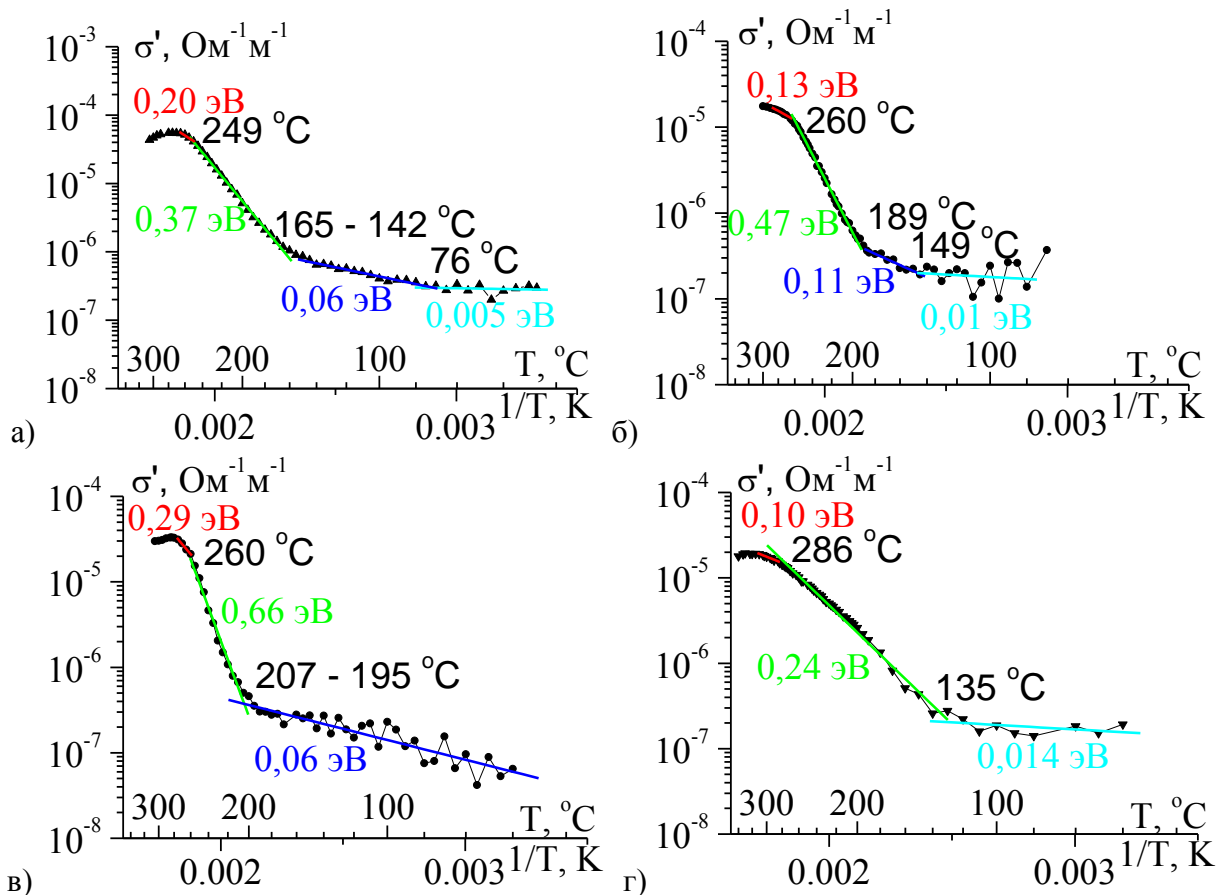


Рис. 3.47. К расчету энергии активации. (а) CBN30, (б) CBN30 + 5% KTaO₃, (в) CBN30 + 5% LiTaO₃ и (г) CBN30 + 5% SrTiO₃. Частота измерения 100 Гц. Повторный (после отжига при 310 $^{\circ}\text{C}$) нагрев. Показаны температуры изменения наклона прямолинейных участков и E_a для каждого из участков.

Обращают на себя внимание малые значения энергии активации в области сравнительно низких температур (менее 150 $^{\circ}\text{C}$). Именно при этих температурах наблюдались сильные флуктуации значений действительной части комплексной диэлектрической проницаемости и комплексной проводимости (рис. 3.1 – 3.4, 3.45). По всей видимости, именно малые значения энергии активации процессов проводимости являются причиной колебания зарядов в переменных электрических полях. В тоже время, поскольку значение проводимости при этих (до ~ 190 $^{\circ}\text{C}$) температурах также мало, естественно предположить, что движение зарядов осуществляется только внутри элементарной ячейки, не выходя за ее пределы.

С повышением температуры повышается энергия колебательных движений атомов, а с учетом наличия в структуре ТТВ вакантных каналов,

есть вероятность перескока отдельных ионов в соседние элементарные ячейки. Здесь так же необходимо учитывать переменную валентность ионов Nb (а при наличии модификаторов и ионов Ti и Ta), которая может изменяться с ростом температуры, приводя к уничтожению (или появлению) кислородных вакансий, что способствует появлению дополнительных свободных носителей зарядов. Все перечисленные факторы и являются причиной достаточно резкого увеличения проводимости в интервале температур от 140 до 210 °С и дальнейшего ее роста до 260 °С.

Структурный фазовый переход, соответствующий для ТТВ, при повышении температуры перестройке структуры с изменением симметрии $4mm \rightarrow 4/mmm$, приводит к «блокировке» некоторых зарядовых перемещений, что и является причиной прекращения роста, и даже уменьшения проводимости с дальнейшим ростом температуры.

Заключение

На основании проведенных сравнительных исследований изготовленных в работе образцов керамики на основе ниобата бария – кальция $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$, с различным процентным соотношением бария и кальция (с $x = 1; 0,9; 0,8; 0,7; 0,6; 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1$ и 0) показано, что по диэлектрическим свойствам существенно выделяется образец с $x = 0,3$ (CBN30). Также установлено, что при температуре спекания $1100\text{ }^\circ\text{C}$ процесс рекристаллизации зерен не завершен и этой температуры не достаточно для получения хороших сегнетоэлектрических свойств керамики CBN. Образцы, спеченные при $1250\text{ }^\circ\text{C}$, показали значительно лучшие диэлектрические характеристики, но внешний вид их зёрненной структуры свидетельствовал о незавершенности процессов рекристаллизации, поэтому спекание модифицированных твердых растворов на основе керамики CBN30 осуществлялось при температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$.

Проведенные исследования керамики на основе твердого раствора $Ca_{0,3}Ba_{0,7}Nb_2O_6$ чистого и с модифицирующими добавками (5%) $SrTiO_3$, $KTaO_3$ или $LiTaO_3$, полученных методом твердофазного синтеза, показали существование как общих тенденций в поведении диэлектрического отклика и макроскопической сегнетоэлектрической поляризации системы твердого раствора на основе CBN30, так и наличия индивидуальных особенностей, вызванных присутствием модифицирующих добавок.

Общими для всех исследуемых составов является, во-первых, резкий рост диэлектрической проницаемости на низких частотах, который не отражает диэлектрические свойства материала, а обусловлен движением носителей заряда. В случае керамических материалов его традиционно связывают с объёмно-зарядовой (миграционной) поляризацией на границах зерен. О том, что данный механизм инициирован именно проводимостью, свидетельствует проведенный авторами [140] анализ дисперсионной зависимости диэлектрического отклика, на основании которого показано, что совпадение в области низких частот (менее 100 Гц) расчетного

диэлектрического отклика с экспериментально наблюдаемым имеет место только при учете дополнительной составляющей комплексной проводимости.

Во-вторых, у всех материалов при температурах 210 °С и выше наблюдается резкий рост проводимости, приводящий к трансформации петель диэлектрического гистерезиса в эллипс потерь. Здесь необходимо отметить, что сам характер температурной зависимости комплексной проводимости керамики твердых растворов на основе CBN30 , имеющих структуру ТТВ, отличен от соответствующих зависимостей у керамик твердых растворов со структурой типа перовскита. Так, если у керамических сегнетоактивных материалов со структурой типа перовскита существует только одна критическая температура, в которой происходит изменение энергии активации процессов проводимости (см., например, [146]), то в случае твердых растворов на основе CBN30 таких температур несколько (рис. 3.47 и 3.48). Таким образом, можно сделать вывод о существовании в структуре ТТВ дополнительных, по сравнению со структурой типа перовскита, механизмов проводимости. О существовании различных механизмов релаксационных процессов проводимости в структуре ТТВ свидетельствует и различие (на порядок) в значениях энергии активации, рассчитанных для низкочастотной области по диэлектрическому модулю и соответствующих, как отмечалось выше, объемно-зарядовой поляризации и для процессов проводимости. Как отмечалось авторами [147], наличие ряда значений энергий активации у процессов проводимости может свидетельствовать о присутствии механизма ионного (или протонного) транспорта, чувствительного к изменению температуры. Применяя предположение о возможности существования механизмов проводимости ионного транспорта в исследуемых составах, мы опять возвращаемся к специфике структуры ТТВ, имеющей три типа каналов – пятиугольные, четырех угольные. Ионы Ba, Ca, Sr и K могут занимать каналы двух первых типов, причем, согласно валентности элементов в химической формуле, одно

место остается вакантным. Также, согласно [138], в структуре ТТВ треугольные каналы могут занимать ионы кислорода, а согласно проведенным в работе исследованиям элементного состава, все твердые растворы на основе CBN30 имеют избыток по кислороду.

Таким образом, естественно заключить, что комплексная проводимость в исследуемых керамиках твердых растворов на основе CBN30, характеризуется не только механизмом прыжковой проводимости и большими диэлектрическими потерями на высоких частотах, но и допускает существование суперионного механизма проводимости. Это предположение подтверждается, во-первых, малыми значениями энергии активации, которые в случае присутствия в материале суперионной проводимости, согласно [148] принимают значения $< 0,4$ эВ. И, во-вторых, рядом особенностей в поведении диэлектрического отклика и комплексной проводимости состава CBN30 + 5% LiTaO₃, по сравнению с другими составами. Эти особенности могут быть обусловлены тем, что, как неоднократно отмечалось в настоящей работе, радиус ионов Li позволяет ему занимать вакантные треугольные позиции в структуре ТТВ, и, следовательно, ионы Li также могут принимать участие в ионном транспорте.

На основании проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Из всех составов твердых растворов Ca_xBa_{1-x}Nb₂O₆, максимальную плотность и диэлектрическую проницаемость имеет состав Ca_{0,3}Ba_{0,7}Nb₂O₆ (CBN30).
2. Согласно рентгенографическим исследованиям, модификаторы SrTiO₃, KTaO₃ и LiTaO₃ входят в твердый раствор CBN30 равномерно по объему, все ионы примеси занимают соответствующие места структуры типа вольфрамовой бронзы (ТТВ): катионы Ti и Ta – позиции Nb внутри кислородных октаэдров; Sr, K, Li – позиции катионов Ca и Ba (т.е. 4-х и 5-ти угольные каналы), также возможна локализация Li в 3-х угольных

каналах. Структура всех образцов является однофазной и соответствует структуре ТТВ с пространственной группой симметрии $P4bm$ (точечный класс симметрии $4mm$).

3. Внедрение ионов замещения (Li, K, Sr, Ti или Ta) в структуру ТТВ керамики на основе CBN30 приводит как к увеличению значения переключаемой поляризации, так и к увеличению коэрцитивного поля в модифицированных образцах, по сравнению с аналогичной величиной чистой керамики CBN30.
4. Отжиг образцов твердых растворов на основе CBN30 (как чистого, так и с добавлением 5 массовых % $SrTiO_3$ или $KTaO_3$) в параэлектрической фазе при температуре $\sim 300^\circ C$ приводит к изменению характера дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости на высоких частотах, с дисперсии резонансного типа на релаксационную. Для состава CBN30 + 5% $LiTaO_3$ изначально присутствовала только релаксационная дисперсия, а в случае отожженных образцов CBN30 + 5% $LiTaO_3$, в низкочастотной области, существуют два релаксационных процесса, значение энергия активации (0,3 эВ) которого при низких температурах ($< 225^\circ C$) свидетельствует о возможном существовании механизма суперионной проводимости.
5. Введение $SrTiO_3$ в состав твердого раствора CBN30, в отличие от модификаторов $KTaO_3$ и $LiTaO_3$, приводит к уменьшению температуры Кюри и к появлению у состава CBN30 + 5% $SrTiO_3$ релаксорных свойств.
6. Несмотря на индивидуальные особенности дисперсионных зависимостей диэлектрической проницаемости и значений наиболее вероятного времени релаксации, его порядок для всех составов твердых растворов на основе CBN30, как до, так и после отжига в параэлектрической фазе, составляет $10^{-8} - 10^{-7}$ с (в области высоких частот) и $10^{-2} - 10^{-5}$ с (в области низких частот), что соответствует тепловому ионному механизму поляризации и миграционной (объемно-зарядовой) поляризации соответственно.

7. Резкий рост проводимости при температуре $\sim 210^\circ\text{C}$, близкой к температуре Кюри монокристалла CBN30 (217°C), приводит к трансформации петель диэлектрического гистерезиса в эллипс диэлектрических потерь.
8. Электропроводность керамики модифицированных твердых растворов на основе CBN30 характеризуется механизмом прыжковой проводимости, большими диэлектрическими потерями на высоких частотах и присутствием суперионного механизма проводимости.

Основные результаты диссертации опубликованы в журналах, индексируемых в RSCI и международных базах данных:

- A1. О.С. Гусева, О.В. Малышкина. Процессы переключения в керамике твердых растворов на основе $\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$ // Физика твердого тела, 2023, том 65, вып. 9, С.1544–1549. DOI: 10.21883/ФТТ.2023.09.56250.166
- A2. О.С. Гусева, О.В. Малышкина, А.С. Митченко. Влияние модификаторов на структуру керамики ниобата бария - кальция // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2022. Вып. 14. С.572–582. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.572
- A3. О.В. Малышкина, О.С. Гусева, А.С. Митченко, И.Л. Кислова Влияние модификаторов SrTiO_3 , KTaO_3 и LiTaO_3 на диэлектрические свойства керамики $\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$ // Физика твердого тела, 2022, том 64, вып. 7. С.810–815. DOI: 10.21883/ФТТ.2022.07.52565.313.
- A4. О.С. Гусева, О.В. Малышкина, А.И. Иванова, К.Н. Бойцова. Особенности структуры керамики на основе ниобата бария - кальция // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. Вып. 13. С.85–95. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.085

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Malic B. Lead-free piezoelectrics based on alkaline niobates: synthesis, sintering and microstructure / B.Malic, A. Bencan, T. Rojac, M. Kosec // *Acta chimica slovenica*. – 2008. – Т. 55. – №. 4.
2. Zhao J.-Q. Preparation, characterisation, and electrical properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics / J.-Q. Zhao, Y.-G. Liu, M.-H. Fang, Z.-H. Huang, T.-H. Zhang // *Journal of Electroceramics*. – 2014. – Т. 32. – С. 255-259.
3. Политова Е. Д. Получение и свойства модифицированных керамик ниобата калия-натрия / Е. Д. Политова, Г. М. Калева, А. В. Мосунов, Н. В. Садовская, Т. С. Ильина, Д. А. Киселев, В. В. Шварцман // *Журнал неорганической химии*. – 2021. – Т. 66. – №. 8. – С. 1156-1162.
4. Резниченко Л.А. Бессвинцовые сегнетопьезоэлектрические поликристаллические материалы на основе ниобатов щелочных металлов: история, технология, перспективы / Л.А. Резниченко, И.А. Вербенко, К.П. Андриюшин // *Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы*. – 2013. – № 11. – С. 30-46.
5. Saito, Y. Lead-free piezoceramics / Y. Saito, H. Takao, T. Tani, et al. // *Nature*. – 2004. – V. 432. – I. 7013. – P. 84-87.
6. Es'kov A.V., Investigation of the electrocaloric effect in strontium barium niobate (SBN) ceramics with rare-earth dopants / A.V. Es'kov, A.S. Anokhin, M.T. Bui, O.V. Pakhomov, Semenov A.A., Belyavskiy P.Yu., Ustinov. A.B. // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2018. – Т. 1038. – №. 1. – С. 012115.
7. Chena H. Induced anisotropic behavior and enhanced electrical properties on hotpressed strontium barium niobate ceramics / H. Chena, Sh. Ch. Mao, G. Wang // *Ceramics International*. – 2017. – Т. 43. – №. 4. – С. 3610-3615.
8. Yao Y. Pyroelectric properties of calcium doped strontium barium niobate ceramics $Sr_{0.65-x}Ca_xBa_{0.35}Nb_2O_6$ ($x = 0.05-0.425$) / Y. Yao, K. Guo, D. Bi, T. Tao, B. Liang, C. L. Mak, S. G. Lu // *Journal of Materials Science: Materials*

- in Electronics. – 2018. – Т. 29. – С. 17777-17785.
9. Li B. Effect of K:Ba ratio on energy storage properties of strontium barium potassium niobate glass ceramics / B. Li, D. Wang, G. Chen, X. Liu, Ch. Yuan // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2019. – Т. 30. – С. 19262-19269.
 10. Lukasiewicz T. Strontium–barium niobate single crystals, growth and ferroelectric properties / T.Lukasiewicz, M. A. Swirkowicz, J.Dec, W. Hofman, W. Szyrski // Journal of Crystal Growth. – 2008. – Т. 310. – №. 7-9. – С. 1464-1469.
 11. Malyshkina O.V., Pyroelectric and dielectric properties of calcium barium niobate single crystals/ O.V. Malyshkina, V.S. Lisitsin, J. Dec, T. Łukasiewicz // Physics of the Solid State. – 2014. – Т. 56. – С. 1824-1827.
 12. Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением / Ю.С. Кузьминов - М. : Наука, 1982. - 400 с.
 13. Isupov V. A. Some crystal chemical aspects of ferroelectrics with structure of the hexagonal tungsten bronze type / V. A Isupov //Ferroelectrics. – 1998. – Т. 211. – №. 1. – С. 209-232
 14. Neurgaonkar, R. R. Ferroelectric properties of tetragonal tungsten bronze single crystals / R.R. Neurgaonkar, J. R. Oliver, L. E. Cross. // Ferroelectrics - 1984. - Vol. 56, P. 31-36
 15. Neurgaonkar R. R. Growth and optical properties of ferroelectric tungsten bronze crystals / R. R. Neurgaonkar, W. K. Cory, J. R. Oliver, G. L. Wood, G. J. Salamo // Ferroelectrics - 1992 - V.142 - P. 167.
 16. Podlozhenov S. Structure of strontium barium niobate $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN) in the composition range $0.32 \leq x \leq 0.82$ / S. Podlozhenov, H. Graetsch, J. Schneider, M.Ulex, M. Wohlecke, K. Betzler. // Acta Crystallographica Section B. - 2006 - B62 - P.960
 17. Pacek P. Precise Lattice Parameters of the $Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb_2O_6$ single crystal. / P. Pacek, K. Wokulska, J. Dec, T. Lukasiewicz. // Solid state phenomena. - 2007 - V.130 - pp.73-76.

18. Ainger F. W. The search for new ferroelectrics with the tungsten bronze structure // W. F. Ainger, W. P. Bickley, G. V. Smith // Proc. Brit. Ceram. - 1970 - Soc. 18 - pp. 221-237
19. Смоленский Г.А. Физика сегнетоэлектрических явлений / А.Г. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин. - Л. : Наука, 1985 - 396 с.
20. Isupov V.A. Crystal chemistry of phases related to hexagonal tungsten bronzes: Probable new ferroelectrics / V.A. Isupov. // Ferroelectrics. - 1985. - V 65. - P. 181-199.
21. Neurgaonkar R.R. Growth and applications of ferroelectric tungsten bronze family crystals / R. R. Neurgaonkar, W.K. Cory, J.R. Oliver. // Ferroelectrics. - 1983 - V 51. - P. 3 - 8.
22. Cross L.E. Relaxor ferroelectrics: an overview / L.E. Cross // Ferroelectrics - 1994. - V 151. - P. 305 - 320.
23. Kleemann W. The relaxor enigma - charge disorder and random field in ferroelectrics / W. Kleemann // J. Materials Science. - 2006 - 41 - pp.129-136.
24. Волк Т.Р. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов ниобата бария-стронция с примесями некоторых редкоземельных металлов / Т.Р. Волк, В.Ю. Салобутин, Л.И. Ивлева, Н.М. Полозков, Р. Панкрат, М. Велеке. // ФТТ. – 2000. – Т. 42. – №. 11. – С. 2066.
25. Baetzold R.C. Calculations of defect properties important in photorefractive $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ / R.C. Baetzold // Physical Review B. – 1993. – Т. 48. – №. 9. – С. 5789.
26. Волк Т.Р. Особенности электрооптических свойств кристаллов ниобата бария-стронция и их связь с доменной структурой / Т.Р. Волк, Н.Р. Иванов, Д.В. Исаков, Л.И. Ивлева, П.А. Лыков // ФТТ. – 2005. – Т. 47. – №. 2. – С. 293-299.
27. Malyshkina O. The pyroelectric properties of SBN crystals with different composition / O. Malyshkina, V. Lisitsin, A. Movchikova, J. Dec, T.

- Lukasiewicz. // *Ferroelectrics* - 2012. - V. 426 - P. 230.
28. Малышкина О.В. Метод тепловых волн как способ определения профиля поляризации в сегнетоэлектрических материалах / О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова // *ФТТ*. – 2009. – Т. 51. – №. 7. – С. 1307-1309.
29. Kleemann W. Random fields in Relaxor Ferroelectrics – A Jubilee Review / W. Kleemann // *Journal of Advanced Dielectrics*. - 2012. - V.2, - No. 2. - P. 1241001 (13 pages)
30. Kleemann W. Dynamics of nanodomains in relaxor ferroelectrics / W. Kleemann // *J. Korean Phys. Soc.* – 1998. - V.32. - P. S939-S941.
31. Андрейчук, А. Е. Квадратичная оптическая восприимчивость и структура кристаллов $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$ / А.Е. Андрейчук, Л.М. Дорожкин, Ю.С. Кузьминов // *Кристаллография*. - 1984. - Т.20. - С. 1094.
32. Черная, Т.С. Уточнение кристаллической структуры монокристаллов $Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb_2O_6:Ce$ / Т.С. Черная // *Кристаллография*. – 1997. - Т.42. - С. 421-426.
33. Jamieson P.B. Ferroelectric Tungsten Bronze-Type Crystal Structures. I Barium Strontium Niobate $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Nb_5O_{5.78}$ / P.B. Jamieson, S.C. Abrahams, J.L. Bernstein // *J. Chem. Phys.* – 1968, V.48. - P.5048.
34. Kleemann, W. The cluster glass route of relaxor ferroelectrics. / W. Kleemann, J. Dec, S. Miga // *Phase Transitions: A Multinational Journal*. - 2015. - V.88:3. - P. 234–244.
35. Esser M. Single crystal growth of the tetragonal tungsten bronze $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (x=28; CBN-28) / M. Esser, M. Burianek, D. Klimm, M. Muhlberg. // *J. of Crystal Growth* - 2002 - V. 240. - P. 1.
36. Song H. Growth and properties of $Ca_{0.28}Ba_{0.72}Nb_2O_6$ single crystals. /H. Song, H. Zhang, X. Xu, X. Cheng, J. Wang, M. Jiang. // *Materials Research Bulletin* - 2005 - V.40 - P. 643.
37. Qia Y.J. Ferroelectric and dielectric properties of $Ca_{0.28}Ba_{0.72}Nb_2O_6$ single crystals of tungsten bronzes structure / Y.J. Qi, C.J. Lu, J. Zhu, X.B. Chen,

- H.L. Song, H.J. Zhang, X.G. Xu. // Applied Physics Letters - 2005 V. 87 - P. 082904-1.
38. Heine U. The ferroelectric phase transition of calcium barium niobate: experimental evidence of Smolenskii's model for diffuse phase transitions? / U. Heine, U. Voelker, K. Betzler, M. Burianek, M. Muehlberg. // New Journal of Physics - 2009 - V.11, 083021-1.
39. Pandey Ch. SH. Anomalous elastic behavior of relaxor ferroelectric $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Ce}$ studied by resonant ultrasound spectroscopy / Ch.Sh. Pandey, J. Schreuer, M. Burianek, M. Muehlberg. // Physical Review B - 2011 - V.84, 174102-1.
40. Chernaya T.S. VI: X-ray Diffraction Study of Cerium- and Thulium-Doped $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ Single Crystals / T.S. Chernaya, T.R. Volk, B.A. Maksimov, M.K. Blomberg, L.I. Ivleva, I.A. Verin, Simonov // Crystallography Reports -2003 - V. 48 - P. 933-938.
41. Graetsch H. A. Incommensurate modulation of calcium barium niobate (CBN28 and Ce:CBN28) / H. A. Graetsch, Ch. Sh. Pandey, J. Schreuer, M. Burianek, M. Muehlberg. // Acta Cryst. - 2012. - B68. - P. 101–106.
42. Shanming Ke. Dielectric, ferroelectric properties, and grain growth of $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramics with tungsten-bronzes structure / Ke Shanming, F. Huiqing, H. Haitao, H. L. W. Chan, Yu Shuhui // Journal of applied physics - 2008. - V.104. - P. 024101
43. Ji H. Structural and mechanical properties of CBN composites by regulating particle size distribution and holding time / H. Ji, Z. Li, M. Liu // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2021. – T. 100. – C. 105635
44. Trubelja M.P. A study of positional disorder in strontium barium niobate / M.P. Trubelja, E. Ryba, D.K. Smith // J. Mater. Sci. – 1996. - V.31. - P. 1435-1443.
45. Woike T.H. Instrumental neutron activation and absorption spectroscopy of photorefractive strontium barium-niobate single crystals doped with cerium /

- Th. Woike, G. Weckwerth, H. Palme, R. Pankrath // Solid St. Commun. – 1997. - V.102. - P. 743.
46. Scheneck J. Incommensurate phases in barium sodium niobate / J. Scheneck, F. Denoyer // Phys. Rev. - 1981, V.B23. - P. 383-388.
47. Savenko B.N. Neutron diffraction studies on $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ single crystals with $x=0.75, 0.70, 0.61, 0.50$ and 0.46 / B.N. Savenko, D. Sangaa, F. Prokert // Ferroelectrics. - 1990, V.107. - P. 207-212.
48. Wittler N. Dielectric Measurements on SBN:Ce / N. Wittler, G. Greten, S. Kapphan, R. Pankrath, J. Seglins // Phys. Stat. Sol. (B). – 1995. - V.189. - P.K37-K40.
49. Viehland D. Structure–property relationships in strontium barium niobate. I. Needle-like nanopolar domains and the metastably-locked incommensurate structure / D. Viehland, Z. Xu, W.H. Huang // Philos. Mag. A. – 1995. - V.71(2). - P.205-217.
50. Glass A.M. Investigation of the Electrical Properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{NbO}_6$ with Special Reference to Pyroelectric Detection / A.M. Glass // J. Appl. Phys. – 1969. - V.40. - P.4699-4713.
51. Cross L. E. Relaxor ferroelectrics. / L. E. Cross // Ferroelectrics. - 1987 - V. 76, pp. 241-267
52. Delgado M. Phase Transitions in Relaxor Ferroelectrics / M. Delgado // Ph. Thesis. – 2005.
53. Буш А.А. Исследование монокристаллов барий стронциевых ниобатов / А.А. Буш // Изв. АН СССР: Сер. Неорган. Материалы. – 1997. - Т.13. - С. 2214-2219.
54. Viehland D. The glassy behavior of Relaxor ferroelectrics / D. Viehland, M. Wuttig, L.E. Cross // Ferroelectrics. – 1991. – V.120. – P.71-77.
55. Huang W.H. Anisotropic glasslike characteristics of strontium barium niobate relaxors / W.H. Huang, D. Viehland, R.R. Neurgaonkar // J. Appl. Phys. – 1994. – V.76(1). – P. 490-496.
56. Pova J.M. Phase transition and dielectric characteristics of tungsten bronze

- relaxors / J.M. Povoа, E.N. Moreira, D. Garcia, D. Spinola, C. Carmo, J.A. Eiras // J. Korean Phys. Soc. – 1998. - V.32, - P. S1046-S1047.
57. Oliver J.R. A thermodynamic phenomenology for ferroelectric tungsten bronze $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN:60) / J.R. Oliver, R.R. Neurgaonkar, L.E. Cross // J. Appl. Phys. – 1988. - V.64(1). - P.37-47.
58. Исупов В.А. Поляризационно-деформационные состояния сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом / В. А. Исупов // ФТТ.- 1996 - том 38, выпуск 5. - С.1326–1330
59. Гладких В.В. Процессы медленной поляризации в релаксорных сегнетоэлектриках / В.В. Гладких, В.А. Кириков, Т.Р. Волк // ФТТ. – 2002. - Т.44. - С. 351-358.
60. Гладкий, В.В. Аномалии поляризации сегнетоэлектрического релаксора. / В.В. Гладкий, В.А. Кириков, С.В. Нехлюдов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева. // Письма в ЖЭТФ - 2000 - Т.71. - №1 - С.328
61. Гладкий В.В. Поляризация и деполяризация релаксорного сегнетоэлектрика ниобата бария-стронция. / В.В.Гладкий, В.А.Кириков, С.В.Нехлюдов, Т.Р.Волк, Л.И.Ивлева. // ФТТ. -2000. -Т.42. -№7 - С.1296
62. Гладкий, В.В. Аномалии медленной кинетики поляризации релаксорного сегнетоэлектрика в температурной области размытого фазового перехода / В. В. Гладкий, В. А.Кириков, Е. В. Пронина, Т. Р. Волк, Р. Панкрат, М. Вёлеке, // ФТТ. – 2001. - Т.43, - С. 2052-2057.
63. Малышкина, О. В. Влияние внешнего электрического поля на диэлектрические свойства кристалла SBN конгруэнтного состава / О.В. Малышкина, И.Л. Кислова, Б.Б. Педько, З. Капхан // Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. – 2004. - №4. - С. 40-42.
64. Бурханов А.И. Влияние внешних воздействий на релаксационные явления в монокристалле $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ / А.И. Бурханов, А.В. Шильников, Р.Э. Узаков // Кристаллография. – 1997. - Т.42. - С.1069-1075.
65. Гладкий В. В. О диэлектрической проницаемости фоточувствительного

- релаксорного сегнетоэлектрика ниобата бария-стронция / В. В. Гладкий, В. А. Кириков, Е. С. Иванова, Т. Р. Волк // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – №. 10. – С. 1817-1819.
66. Niemann R. XPS study of photorefractive $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$: Ce crystals / R. Niemann, K. Buse, R. Pankrath, M. Neumann // Solid state communications. – 1996. – Т. 98. – №. 3. – С. 209-213.
67. Моргушка И.В. Диэлектрические свойства кристаллов SBN с примесями Cr, Ce, Rh : маг.дисс. : 01.04.07 / И.В. Моргушка ; Твер. гос. ун-т. – Тверь : ТвГУ, 2006. – 106 с.
68. Малышкина О.В. Влияние примеси Rh на диэлектрические свойства кристаллов ниобата бария-стронция / О.В. Малышкина, И.Л. Кислова, И.В. Моргушка, Б.Б. Педько // Вестник ТГУ. Серия "Физика".- 2005. - №9(15). - С.76-79.
69. Малышкина О. В. Дисперсия процессов поляризации в кристаллах $\text{Ca}_{0.32}\text{Ba}_{0.68}\text{Nb}_2\text{O}_6$ / О. В. Малышкина, А. Ю. Елисеев, Д. Дец. // Кристаллография. – 2017. – Т. 62. – №. 3. – С. 440-443.
70. Shivashankar P., Review on the use of piezoelectric materials for active vibration, noise, and flow control / P. Shivashankar, S. Gopalakrishnan // Smart Materials and Structures. – 2020. – Т. 29. – №. 5. – С. 053001.
71. Abraham, T. Piezoelectric ceramic, polymer and ceramic. Polymer composite devices – types, materials, applications, new developments, industry structure and global markets / T. Abraham, B.L. Gupta. - Report ET-107. - iRAP Innovative Research and Products Inc.- 2008.
72. Borboni A. Meso- to Micro- Actuators. A Theoretical and Practical Approach / A. Borboni, R. Vaco. - CRC Press, 2008. - P. 416
73. Choi S.B. Piezoelectric Actuators. Control Applications of Smart Materials / S.B. Choi, B. Choi, Y.M. Han. - CRC Press, 2010. - P. 280
74. Shibata K. Applications of lead-free piezoelectric materials / K. Shibata, R. Wang, T. Tou, J. Koruza, // Mrs Bulletin. –2018. –Т. 43. –№8. – С. 612-616.

75. Gusev E. Advanced Materials and Technologies for Micro/Nano-Devices / E. Gusev, E. Garfunkel, A. Dideikin. - Sensors and Actuators. Series.: NATO Science for Peace and Security Series B.: Physics and Biophysics, 2010. – Germany.: Springer Verlag. – P. 313
76. Ikeda T. Fundamentals of Piezoelectric Materials Science / T. Ikeda. - Tokyo.: Ohm Publication Company, 1984. - P. 83
77. Jalili N. Piezoelectric-Based Vibration Control: From Macro to Micro/Nano Scale Systems / N. Jalili, M. Afshari. - New York.: Springer, 2010. - P. 517
78. Jha A.R. MEMS and Nanotechnology-Based Sensors and Devices for Communications, Medical and Aerospace Applications / A.R. Jha. - Boca Raton.: CRC Press, 2008. - P. 432
79. Sharapov V. Piezoceramic Sensors. Series: Microtechnology and MEMS / V. Sharapov. – Berlin.: Springer-Verlag, 2011. – P. 570
80. Silva C.W. Sensors and Actuators. Control System Instrumentation / C.W. Silva. - Boca Raton.: CRC Press, 2007. - P. 698
81. Uchino K. Advanced Piezoelectric Materials. Science and Technology / K. Uchino. - Boca Raton.: CRC Press, 2010. - P. 688
82. Головнин В.А. Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов / В.А. Головнин, И.А. Каплунов, Б.Б. Педько, О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова. - монография. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2013. – 272 с.
83. Aboubakr S. A high dielectric composite for energy storage application./ S. Aboubakr, A. Hajjaji, M. Rguiti, K. Benkhouja, C. Courtois. - International Journal of Hydrogen Energy. - 2017 vol. - 42, pp. - 19504-19511.
84. Смотраков В.Г. Высокотемпературная пьезокерамика ЦТС / В.Г. Смотраков, В.В. Еремкин, А.Г. Лутохин. - Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. - Т. 18, №2. - 2018. - С. 384–387
85. Zhang N. Dependence of the magnetoelectric coupling in NZFO–PZT laminate composites on ferrite compactness./ N. Zhang, W. Ke, T. Schneider, G. Srinivasan, // Journal of Physics: Condensed Matter. –2006. –

18. – P.11013-11019.
86. Zhai J. Magnetic-dielectric properties of NiFe₂O₄/PZT particulate composites. / J.Zhai, N. Cai, Z. Shi, Y. Lin, C. W. Nan, // Journal of Physics D, Applied Physics.- 2004. –37. – P.823-827.
87. Wang Y. Electrical properties and temperature stability of a new kind of lead-free piezoelectric ceramics / Y. Wang, J. Wu, D. Xiao, B. Zhang, W. Wu, W. Shi, J. Zhu //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2008. – Т. 41. – №. 24. – С. 245401.
88. Xie R. J., Lead-free piezoelectric ceramics in the (1– x) Sr₂NaNb₅O₁₅– xCa₂NaNb₅O₁₅ (0.05≤ x≤ 0.35) system / R. J. Xie, Y. Akimune // Journal of Materials Chemistry. – 2002. – Т. 12. – №. 10. – С. 3156-3161.
89. Yasuda N. Electrical properties of lead-free relaxor ferroelectric solid solution single crystal (Na_{1/2}Bi_{1/2}) TiO₃–BaTiO₃ grown by Bridgman method / N. Yasuda, S. Hashimoto, H. Ohwa, O. Sakurada, K. Fujita Y. Yamashita, M. Iwata, Y. Ishibashi // Jap. J. Appl. Phys. – 2009. – 48. – P.09KC06(5pp).
90. Олехнович Н.М. Диэлектрические свойства перовскитной керамики Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ по данным импеданс-спектроскопии / Н.М. Олехнович, А.Н. Салак, А.В. Пушкарев, Ю.В. Радюш, Н.Р. Вышатко, Д.Д. Халявин // ФТТ. – 2009. – 51;3. – С.547-553.
91. Gao D. Microstructure and electrical properties of La-modified K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics / D. Gao, K.W. Kwok, D. Lin, H.L.W. Chan // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. –42. – P.035411(6pp).
92. Juan D.U. KNN based lead-free piezoceramics with improved thermal stability / D.U. Juan, J. F. Wang, L. M. Zheng, C. M. Wang, Q.I. Peng // Chin. Phys. Lett. –2009. – 26;2. – P.027701(4pp).
93. Zhao W. Fabrication of lead-free piezoelectric ceramics by (reactive) templated grain growth / W. Zhao, J. Ya, Y. Xin, Z. Liu, D. Zhao // Recent Patents of Materials Science. –2008. – 1. – P.241-248.
94. Швецова Н. А. Новые методы и конструкции фокусирующих пьезопреобразователей для ультразвуковой диагностики и терапии / Н.

- А. Швецова, Д. И. Макарьев, И. А. Швецов, С. А. Щербинин, А. Н. Рыбьянец // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2018. – Т. 82. – №. 3. – С. 293-298.
95. Макарьев Д. И. Возможность создания цифровых пьезоматериалов на основе смесевых композитов" пьезокерамика-полимер" / Д. И. Макарьев, А. Н. Рыбьянец, Г. М. Маяк / Возможность создания цифровых пьезоматериалов на основе смесевых композитов" пьезокерамика-полимер" // Письма в Журнал технической физики. – 2015. – Т. 41. – №. 7. – С. 22-27.
96. Рыбьянец А. Н. Упругие, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамических композитов цирконат-титанат свинца/ α - Al_2O_3 / А. Н. Рыбьянец, Г. М. Константинов, А. А. Науменко, Н. А. Швецова, Д. И. Макарьев, М. А. Луговая // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – №. 3. – С. 515-518.
97. Яффе Б. Пьезоэлектрическая керамика / Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. – М: Мир, 1974. – 288 с.
98. Павленко А. В. Диэлектрические свойства керамики SBN-75 / А. В. Павленко // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2018. – Т. 18. – №. 2. – С. 404-406.
99. Said M. The structural and electrical properties of $\text{Sr}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) ceramic with varied composition / M. Said, T. S. Velayutham, W. C. Gan, W. H. Abd Majid // Ceramics International. – 2015. – Т. 41. – №. 5. – С. 7119-7124.
100. Yang B. Remarkable energy storage performances of tungsten bronze $\text{Sr}_{0.53}\text{Ba}_{0.47}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -based lead-free relaxor ferroelectric for high-temperature capacitors application / B. Yang, Y. Gao, S. Sun // Energy Storage Materials. – 2023. – Т. 55. – С. 763-772.
101. Venet M. Texturing and properties in hot forged SBN63/37 ceramics / M. Venet, A. Vendramini, I. A. Santos, J. A. Eiras, D. Garcia // Materials Science and Engineering: B. – 2005. – Т. 117. – №. 3. – С. 254-260.

102. Xiao S. Optimization of the dielectric properties and energy storage density in $(\text{K}_2\text{O}, \text{SrO})\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics / S. Xiao, S. Xiu, S. Xue, B. Shen, J. Zhai, //Journal of materials science. – 2016. – T. 51. – C. 5880-5888.
103. Balakt A. M. The effects of Ba^{2+} content on depolarization temperature and pyroelectric properties of lead-free $0.94\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.06 \text{Ba}_{1+x}\text{TiO}_3$ ceramics / A. M. Balakt, C. P. Shaw, Q. Zhang //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2016. – T. 27. – C. 12947-12954.
104. Xiu S. The effects of MnO_2 addition on the structure and dielectric properties of the strontium barium niobate glass-ceramics/ Xiu S., Shen B., Zhai J //Materials Research Bulletin. – 2017. – T. 95. – C. 349-353.
105. Wang S. Crystallization kinetics behavior and dielectric energy storage properties of strontium potassium niobate glass-ceramics with different nucleating agents / Wang, S., Tian, J., Yang, K., Liu, J., Zhai, J., & Shen, B. //Ceramics International. – 2018. – T. 44. – №. 7. – C. 8528-8533.
106. Zhang C. High electrocaloric effect in barium titanate-sodium niobate ceramics with core-shell grain assembly / C. Zhang, Q. Du, W. Li, D. Su, M. Shen, X. Qian, G. Zhang, //Journal of Materiomics. – 2020. – T. 6. – №. 3. – C. 618-627.
107. Xiu S. The Structure, Dielectric and Energy Storage Properties of Strontium Barium Niobate-Based Glass-Ceramics Doped with La_2O_3 / S. Xiu, S. Xiao, B. Shen, J. Zhai, //Journal of Electronic Materials. – 2017. – T. 46. – C. 4557-4561.
108. Anokhin A. S. Electrocaloric effect and dielectric properties in ferroelectric ceramics based on solid solution of barium-calcium titanate / A. S. Anokhin, A. V. Es'kov, O. V. Pakhomov, A. A. Semenov, E. Lähderanta, //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – T. 1400. – №. 7. – C. 077004.
109. Jiang T. Enhanced energy-storage density in sodium-barium-niobate based glass-ceramics realized by doping CaF_2 nucleating agent / T. Jiang, K.

- Chen, B. Shen, J. Zhai, //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2019. – Т. 30. – С. 15277-15284.
110. Sekhar C.B. Structural and electrical properties of Nd³⁺ doped ferroelectric barium sodium niobate ceramics / B. C. Sekhar, B. Dhanalakshmi, B. Srinivasa Rao, S. Ramesh, P. S. V. Subba Rao, B. Parvatheeswara Rao //Ferroelectrics. – 2020. – Т. 572. – №. 1. – С. 158-163.
111. Chen H. Ca_xSr_{0.3-x}Ba_{0.7}Nb₂O₆ lead-free pyroelectric ceramics with high depoling temperature / H. Chen, S. Guo, X. Dong, F. Cao, C. Mao, G. Wang, //Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Т. 695. – С. 2723-2729
112. Liu H. The influence of sintering temperature on structural and electrical properties of x (Ca_{0.28} Ba_{0.72}) Nb₂O_{6-(1-x)} (Sr_{0.61}Ba_{0.39}) Nb₂O₆ ceramics / H. Liu, Y. Xu // Journal of the Australian Ceramic Society. – 2020. – Т. 56. – С. 1405-1411.
113. Резниченко Л.А. Кристаллографический сдвиг в ниобиевых оксидах различного состава / Л. А. Резниченко, Л.А. Шилкина, Е. С. Гагарина, Ю.И. Юзюк, О.Н. Разумовская, А. В. Козинкин // Кристаллография. – 2004. – Т. 49. – №. 5. – С. 909-916.
114. Резниченко Л.А. Особенности дефектообразования в титанатах щелочных металлов, кадмия и свинца / Л. А. Резниченко, Л.А. Шилкина, С. В. Титов, О.Н. Разумовская, В. В. Титов, С. И. Шевцева //Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41. – №. 5. – С. 573-584.
115. Yao Y. B. Effects of Ca-dopant on the pyroelectric, piezoelectric and dielectric properties of (Sr_{0.6}Ba_{0.4})₄Na₂Nb₁₀O₃₀ ceramics / Y. B. Yao, C. L. Mak //Journal of alloys and compounds. – 2012. – Т. 544. – С. 87-93
116. Pati B. Pyroelectric and dielectric properties of lead-free ferroelectric Ba₃Nb₂O₈ ceramic / B. Pati, R. N. P. Choudhary, P. R. Das, B. N. Parida, R. Padhee //Journal of alloys and compounds. – 2014. – Т. 592. – С. 6-11
117. Rao K. S. Piezoelectric and ferroelectric properties of rare-earth modified filled tungsten bronze barium silver niobate ceramics / K. S. Rao, C. Satyanarayana, A. V. Prasada Rao, A. I. Robin, R. P. Tandon

- //Ferroelectrics. – 1994. – T. 154. – №. 1. – C. 195-200.
118. Rao K. S. Dielectric and pyroelectric properties of BSNN ceramics: effect of Ba/Sr ratio and La_2O_3 addition / K. S. Rao, T. N. V. K. V. Prasad, A. S. V. Subrahmanyam, J. H. Lee, J. J. Kim, S. H. Cho //Materials Science and Engineering: B. – 2003. – T. 98. – №. 3. – C. 279-285.
119. Zhang Q. Influence of sintering temperature on energy storage properties of $\text{BaTiO}_3(\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x)\text{TiO}_3$ ceramics / Q. Zhang, Y. Zhang, X. Wang, T. Ma, Z. Yuan // Ceramics International. – 2012. – T. 38. – №. 6. – C. 4765-4770.
120. Han X. Phase formation, dielectric and ferroelectric properties of $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramics / X. Han, L. Wei, Z. Yang, T. Zhang, //Ceramics International. – 2013. – T. 39. – №. 5. – C. 4853-4860.
121. Song J. Dielectric behavior and energy storage properties in $\text{BaO-SrO-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ system glass-ceramics with Gd_2O_3 addition / J. Song, G. Chen, // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2014. – T. 25. – C. 349-354
122. Ke S. Dielectric, ferroelectric properties, and grain growth of $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramics with tungsten-bronzes structure / S. Ke, H. Fan, H. Huang, H. L. W. Chan, S. Yu //Journal of applied physics. – 2008. – T. 104. – №. 2.
123. Wang H. Ultra high energy-storage density in the barium potassium niobate-based glass-ceramics for energy storage applications / H. Wang, J. Liu, J. Zhai, B. Shen //Journal of the American Ceramic Society. – 2016. – T. 99. – №. 9. – C. 2909-2912.
124. Subba Rao P. S. V. Structural and electrical properties of Dy-doped barium sodium niobate ceramics / P. S. V. Subba Rao, K. Sambasiva Rao //Ferroelectrics. – 1990. – T. 102. – №. 1. – C. 183-190.
125. Chao X. Phase transition and improved electrical performance of $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3\text{-Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramics with high Curie temperature / X. Chao, J. Wang, P. Liang, T. Zhang, L. Wei, Z. Yang, //Materials & Design. – 2016. – T. 89. – C. 465-469.

126. Debye P. Polar Molecules. / P Debye The Chemical Catalogue Company, New York. // BookReader. 1929. URL: <http://bookre.org/reader?file=498626>
127. Jonscher A.K. Universal relaxation law / Jonscher A.K. //London: Chelsea Dielectrics Press Ltd., 1996. 415 pp.
128. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков/ Ю.М. Поплавко// Киев: «Вища школа», 1980. 400 с.
129. Jonscher, A.K. Dielectric relaxation in solids / A.K. Jonscher // London.-1983. P. 400 Chelsea Dielectrics Press Limited. 983.– 400 p
130. Cole K.S. Dispersion and absorption in dielectric. 1. Alternating currents characteristics/ K. S. Cole., R. H . Cole. // J. Chem. Phys. 1941. Vol. 9. No. 4. pp. 341-351.
131. Havriliak S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation process in some polymers / S..Havriliak, S. Hegami. // Polymer. 1967. Vol. 8. No. 4. pp. 161-310.
132. Гаврильяк С Анализ α -дисперсии в некоторых полимерных системах методом комплексных переменных / С. Гаврильяк., С. Негами // В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968. С. 118-137.
133. Галиярова Н.М. Эмпирическое описание областей диэлектрической дисперсии с линейной зависимостью между проницаемостью и потерями / Н.М. Галиярова. // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Тверь: ТвГУ. 1991. С. 98-104.
134. Галиярова Н.М. Медленная релаксация поляризации и особенности низкочастотного диэлектрического спектра триглицинсульфата в области фазового перехода / Н.М. Галиярова. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 11. С. 248.
135. Окадзаки, К. Технология керамических диэлектриков / К. Окадзаки; пер. с японского М.М. Богачихина, Л.Р. Зайонца. – М.: Энергия, 1976. – 336 с.

136. Реми Г. Курс неорганической химии / Г. Реми. // М.: Изд-во «Мир». Т.1, 1972. 824 с., Т.2. 1966. 836 с.
137. Пугачев, С.И. Экспериментальное исследование СВЧ-металлизации пьезокерамики / С.И. Пугачев, И.А. Эмбиль, О.В. Малышкина, А.А. Топчийёв // Морские интеллектуальные технологии. – 2014 –Т.2, №2.– С.72–78.
138. Malyshkina O. Effect of Ca, Sr and Ba distribution on the relaxor properties of CSBN single crystals / O. Malyshkina, A. Ivanova, Y. Malyshkin, A. Folomeeva, M. Shashkov, J. Dec // *Ferroelectrics*. – 2017. – V. 211. – I. 1. – P. 76-81.
139. Luna-López J.A. Structural study of $\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$ and $\text{La}_{0.030}\text{Sr}_{0.255}\text{Ba}_{0.700}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramic systems / J.A. Luna-López, J. Portelles, O. Raymonda, J.M. Siqueiros. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2009. – T. 118. – №. 2-3. – С. 341-348.
140. Малышева Н.Е. Моделирование диэлектрического отклика пьезоэлектрической керамики / Н.Е. Малышева, Е.В. Дьякова, О.В. Малышкина. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2023. Вып. 15. С. XXX-XXX (в печати)
141. Wubbenhorst M. Analysis of complex dielectric spectra. I. One-dimensional derivative techniques and three-dimensional modeling / M. Wubbenhorst, J. van Turnhout // *J. Non-Cryst. Solids*.–2002.–V.305, № (1–3) – P.40–49.
142. Pertsev N.A. Theory of the banded domain structure in coarse-grained ferroelectric ceramics/ N.A. Pertsev, G. Arlt // *Ferroelectrics*. – 1992. – V. 132(1). – P. 27-40.
143. Zembilgotov A.G. Phase states of nanocrystalline ferroelectric ceramics and their dielectric properties / A.G. Zembilgotov, N.A. Pertsev, R. Waser // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 97. – P. 114315 (9)
144. Sawyer C.B. Rochell salt as a dielectric. / C.B. Sawyer, C.H. Tower

Phys. Rev, - 1930 - Vol. 35 - pp. 269

145. Malyshkina O. V. Dispersion of Switching Processes in Ferroelectric Ceramics / O. V. Malyshkina, A. Yu. Eliseev, R. M. Grechishkin // Advances in Condensed Matter Physics. –2017.– V.2017, ID 2507808, 5 pages.
146. Малышева Н.Е. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости керамики ниобата натрия-лития . Н.Е. Малышева, О.В. Малышкина // Известия РАН. Серия физическая, 2023, том 87, № 9, С. 1332–1336.
147. Малышкина И. А. Диэлектрические свойства и проводимость монокристаллов $(\text{KNH}_4)_3\text{h}(\text{SO}_4)_2$ при малых концентрациях калия / И. А. Малышкина, Е. В. Селезнева, И. П. Макарова, Н. Д. Гаврилова // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2019. – №. 4. – С. 52-58
148. Иванов-Шиц А.К -Ионика твердого тела./ А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин Т.1. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2000. – 616 с.