

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет»

*на правах рукописи*

*Шашков Максим Сергеевич*

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК СЛОИСТЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ  
ТИТАНАТА-СТАНАТА БАРИЯ И ТИТАНАТА ВИСМУТА**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

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

Тверь – 2018 г.

## Оглавление

<b>Введение</b>	3
<b>Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b>	9
1.1 Иерархия перовскитоподобных кристаллов	9
1.2 Исследуемые материалы	24
1.2.1 Титанаты висмута со структурой типа слоистого перовскита	24
1.2.2 Титанаты висмута со структурой пирохлора	27
1.2.3 Свойства керамик на основе твердых растворов $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$	32
<b>Глава 2. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ, ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИЗА И ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ</b>	41
2.1 Феноменологическая теория поляризации в переменных полях	41
2.2 Эмпирическое описание диэлектрической релаксации	51
2.3 Экспериментальные методики	57
<b>Глава 3. ДИСПЕРСИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА ВИСМУТА СО СЛОИСТОЙ СТРУКТУРОЙ</b>	62
3.1 Экспериментальные результаты	62
3.2 Анализ результатов	68
3.2.1 Титанаты висмута со структурой типа слоистого перовскита	68
3.2.2 Титанаты висмута со структурой пирохлора	85
<b>ГЛАВА 4. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА - СТАНАТА БАРИЯ</b>	90
4.1 Сегнетоэлектрические свойства керамики BTS	91
4.1.1 Температурные зависимости диэлектрической проницаемости	91
4.1.2 Температурные зависимости остаточной поляризации	92
4.1.3 Температурные зависимости пирозлектрического коэффициента	92
4.1.4 Профиль поляризации слоистых структур на основе BTS	94
4.2 Дисперсия диэлектрической проницаемости керамики на основе BTS со слоистой структурой	98
4.2.1 Экспериментальные результаты	98
4.2.2 Анализ результатов	101
<b>Основные результаты и выводы</b>	113
<b>Список литературы</b>	117

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность

В настоящее время значительное внимание уделяется поиску пьезокерамических материалов, обладающих близкими к керамике ЦТС диэлектрическими характеристиками. В данной работе исследовано два типа керамических структур. Слоистые структуры на основе твердых растворов титаната-станната бария  $\text{BaTiO}_3\text{-BaSnO}_3$  и висмутсодержащие соединения.

Первые созданы на основе «классического» сегнетоэлектрика – титаната бария. Возможность их практического применения обусловлена сильной зависимостью температуры фазового перехода и диэлектрических характеристик от процентного содержания замещающего состава. В растворе титаната-станната бария  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  (BTS), основным является состав  $\text{BaTiO}_3$ , а  $\text{BaSnO}_3$  – замещающим. Наличие слоев с разной концентрацией олова, позволило получить систему с градиентом физических свойств по толщине образца. Наличие в образце пьезоэлектрической керамики градиента физических свойств, в частности спонтанной поляризации, приводит к возникновению изгибных пьезоэлектрических колебаний. Пьезопреобразователи на основе изгибных колебаний пьезокерамических элементов являются элементами пассивных интеллектуальных конструкций, которые регистрируют информацию о состоянии объекта. С их помощью возможно осуществление устройств и систем гашения вибраций, что чрезвычайно актуально, например, для прецизионного машиностроения, электротехнической промышленности (мощные трансформаторы), судостроения, летательных и ракетных аппаратов и др. Устройства и системы гашения вибрации могут быть диверсифицированы и использованы для подавления акустических волн в воздухе и воде.

Вторые представляют собой фазы Ауривиллиуса, что вызывает интерес к исследованию их диэлектрических свойств. Титанаты висмута со структурой типа слоистого перовскита, относящиеся к семейству фаз Ауривиллиуса,

являющиеся сегнетоэлектриками с высокими температурами Кюри [1], могут оказаться перспективными для использования в радио-, акусто- и оптоэлектронике, для изготовления радиотехнических конденсаторов, пьезоэлектрических преобразователей, фильтров, гидроакустических устройств, пироэлектрических приемников инфракрасного излучения. Соединения на основе фаз Ауривиллиуса, содержащие парамагнитные металлы, являются перспективными материалами для использования в создании электронных приборов и устройств хранения информации нового поколения. Легированные титанаты висмута на основе  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , проявляющего сегнетоэлектрические свойства, могут быть перспективны как бессвинцовые сегнето- и пьезоэлектрические материалы. Висмутсодержащие титанаты со структурой типа пироклора пригодны и экономически эффективны для практического применения, в частности, как материалы для микроволновых и радиочастотных устройств.

Таким образом, исследование катионзамещенных керамик титаната висмута и слоистых керамик на основе титаната–станната бария играет важную роль при создании материалов для различных технологических приложений и является **актуальным** вопросом исследования, как в прикладном, так и в теоретическом плане.

**Целью** данной работы являлось выявление особенностей диэлектрических свойств слоистых керамик на основе титаната–станната бария и титаната висмута.

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

1. Исследование диэлектрических спектров образцов висмутсодержащей керамики с атомами замещения железа, хрома, меди и слоистых структур на основе титаната–станната бария в диапазоне частот от 20 Гц до 1 МГц.

2. Провести анализ влияния концентрации и типа атомов замещения (Fe, Cr и Cu) на диэлектрические характеристики висмутсодержащей керамики.

3. Провести анализ влияния градиента состава на сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства слоистой керамики на основе BTS.

### **Научная новизна.**

Впервые на основе исследований дисперсии диэлектрической проницаемости проведен анализ релаксационных процессов в керамике на основе титанатов висмута со структурой слоистого перовскита и слоистого пироклора, а также в слоистой керамике на основе титаната–станната бария.

Показано влияние перовскитоподобных слоев и ионных радиусов легирующих атомов керамики на основе титанатов висмута со структурами типа слоистого перовскита на дисперсию комплексной диэлектрической проницаемости.

Выявлена зависимость профиля поляризации, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств градиентной керамики на основе титаната–станната бария от числа слоев с разной концентрацией олова.

**Теоретическая и практическая значимость** выполненной работы состоит в получении для пьезоэлектрической керамики на основе титаната–станната бария с градиентом состава новой информации (как экспериментальной, так и расширяющей теоретические представления) об особенностях диэлектрических и пьезоэлектрических свойств в зависимости от числа слоев с разной концентрацией олова.

Исследования диэлектрических свойств висмутсодержащей керамики, являются научной основой поиска новых соединений на основе титанатов висмута, стабильных в широком температурном и концентрационном интервале, разнообразных по составу, что расширяет возможности получения новых материалов, перспективных для многих критически важных приложений.

Предложенный способ получения линейного градиента поляризации по толщине образца сегнетоэлектрической керамики на основе титаната–станната бария состоящей из четырех слоев с разной концентрацией олова в результате

предварительного воздействия в виде выдержки в параэлектрической фазе (температура  $\sim 80^\circ\text{C}$ ), может быть использован при поляризации данных материалов для применения в качестве пьезокерамических элементов с изгибными колебаниями.

### **Методология и методы исследования**

Основным методом исследований являлся метод диэлектрической спектроскопии, в качестве дополняющих методов – динамический метод измерения пирокоэффициента и определения профиля поляризации (TSW метод), метод Соьера-Тауера по исследованию петель диэлектрического гистерезиса, и температурные измерения диэлектрической проницаемости.

### **Положения, выносимые на защиту**

- Характер дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости керамики на основе титаната висмута со слоистой структурой определяется ионным радиусом легирующих атомов, и в случае разной концентрации примесей зависит от числа слоев в перовскитоподобном блоке.
- Профиль поляризации в четырехслойных образцах керамики на основе титаната-станната бария не зависит от способа получения образца.
- Диэлектрические свойства (спонтанная поляризация, диэлектрическая проницаемость) керамики на основе BTS с градиентом состава определяются как числом слоев с разной концентрацией олова, так и видом межслойной границы – четкая или размытая.

**Достоверность результатов** диссертации обеспечивается корректной постановкой исследовательских задач; применением современных методов регистрации и обработки экспериментальных результатов; апробацией на международных и всероссийских конференциях; публикациями в рецензируемых изданиях.

**Апробация результатов.** Lithuanian-Ukrainian-Polisch Meeting on Ferroelectrics

Physics: Vilnius, Lithuania, 2010; Международной конференции, Физика диэлектриков «Диэлектрики-2011» Санкт-Петербург, 2011; European Meeting on Ferroelectricity (EMF-12<sup>th</sup>), Bordeaux, France, 2011; Школы ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния (ФКС–2012), С.–Петербург, 2012; международного симпозиума. «Бессвинцовая сегнетопъезокерамика керамика и родственные материалы: получение, свойства, применения (ретроспектива – современность – прогнозы). Ростов-на-Дону – п.Лоо, 2012г.; Joint International Symposium ISFD-11th-RCBJSF. Ural Federal University, Eketerinburg, Russia. 2012; Второго международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)» Ростов-на-Дону, 2013; International conference Functional materials and nanotechnologies, Tartu, Estonia. 2013.; VIII Всероссийской научной конференции «Керамика и композиционные материалы», Сыктывкар, 2013г; XIII международной конференции «Физика диэлектриков» (ДИЭЛЕКТРИКИ – 2014), С.–Петербург 2014; XX Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков. Красноярск, 2014; Japan Symposium on Ferroelectricity and 9th International Conference Functional Materials and Nanotechnologies. Institute of Solid State Physics, University of Latvia. Riga, 2014; 13th European Meeting on Ferroelectricity Porto, Portugal, 2015; Joint RCBJSF-IWRF Conference, Matsue, Japan, 2016.

**Основное содержание работы** опубликовано в 5 статьях во всероссийских и зарубежных реферируемых печатных изданиях, рекомендованных ВАК, и 2 статьях в рецензируемом издании.

**Личный вклад автора.** Настоящая работа выполнялась на кафедрах «Технической физики и инновационных технологий» и прикладной физики Тверского государственного университета. Диссертантом совместно с научным руководителем проводились выбор темы, планирование работы, постановка

задач и обсуждение полученных результатов. Автором лично выполнены измерения все представленные в работе эксперименты, проведены расчеты, обработаны полученные результаты. Анализ диаграмм дисперсии диэлектрической проницаемости проводился совместно с доцентом кафедры прикладной физики Барабановой Е.В.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 127 страниц основного текста, 73 рисунка, 9 таблиц, список литературы из 100 наименований.



## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1. Иерархия перовскитоподобных кристаллов

Фазы Ауривиллиуса (ФА) представляют собой достаточно большое семейство висмутсодержащих слоистых перовскитоподобных соединений, большинство из которых проявляют сегнетоэлектрические свойства [1-8]. Многие из этих соединений имеют очень высокую температуру фазовых переходов из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу (температуру Кюри), которая может достигать  $T_c = 940^\circ\text{C}$ , например, для ФА  $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$  [9]. В связи с этими свойствами ФА представляют большой интерес для различных технических приложений.

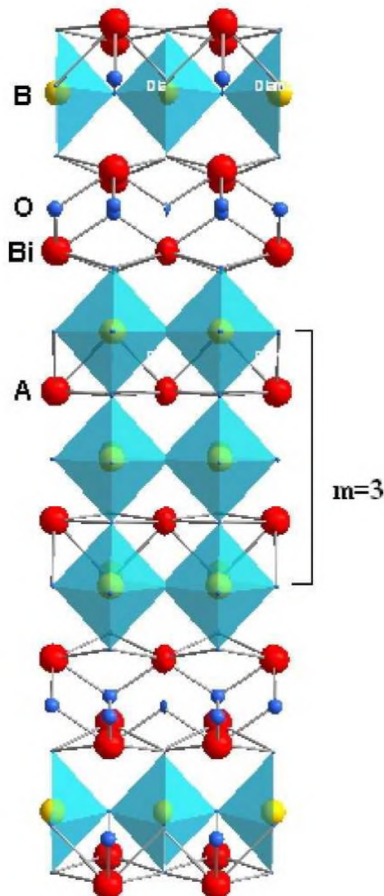


Рис.1.1 Кристаллическая структура ФА с  $m=3$ . Вид вдоль направления [110]

Химический состав ФА описывается общей формулой  $A_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ , где позиции **A** с кубооктаэдрическим окружением занимают одно-, двух- и трехвалентные катионы большого радиуса (Na, K, Ca, Sr, Ba, Pb, Bi и Ln (лантаниды)), а позиции **B** внутри кислородных октаэдров занимают высокочarged катионы с малыми радиусами (Al, Ti, Cr, Ga, Mn, Fe, Nb, Mo, Ta, и W). Значение  $m$  определяется количеством перовскитных слоев  $[\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$ , находящихся между флюоритоподобными слоями  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  и может принимать целые или полуцелые значения в интервале 1-5 (рис. 1.1). Если  $m$  – полуцелое число, то в решетке наблюдается чередование перовскитных слоев с  $m$ , различающимся на единицу. Например, при  $m = 1.5$  в решетке имеется равное число слоев с  $m = 1$  и  $m = 2$ . Однако такая идеальная упаковка перовскитных слоев ФА практически никогда не реализуется. Согласно прямым наблюдениям с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, в реальных

кристаллитах ФА происходят различного типа нарушения в чередовании перовскитных слоев.

Позиции **A** и **B** могут быть заняты одинаковыми или несколькими различными атомами. Как было показано в многочисленных исследованиях [10-12], замещения атомов в позициях **A** и **B** оказывает существенное влияние на электрофизические характеристики ФА.

В частности, происходят большие изменения величин диэлектрических констант, проводимости, кроме того, температура Кюри также может меняться в широких пределах. К настоящему времени синтезировано большое количество (>100) ФА различного состава. На основе замещения позиций ионов **A** и **B** различными ионами с близкими радиусами и соответствующими зарядами можно расширить семейство ФА в несколько раз.

Хорошо изученное семейство кристаллов  $ABX_3$  со структурой типа перовскита (рис. 1.2, а) характеризуется трехмерным каркасом из октаэдров  $BX_6$ , в пустотах которого располагаются крупные катионы **A** ( $Z_A = 12$ ). В этом семействе известны разнообразные типы искаженных структур за счет полярных, ротационных, ян-теллеровских смещений ионов, а также некоторые ВТСП.

К перовскитоподобным кристаллам принято относить такие соединения, в структурах которых сохраняется важная черта перовскита [13]: каркасы, слои или квадратные сетки из связанных вершинами октаэдров  $BX_6$ , пирамид  $BX_5$  и квадратов  $BX_4$ . Это свойство сохраняется, например, в эльпасолитах (часто называемых "упорядоченными перовскитами")  $A_2BB'X_6$  (рис. 1.2, b), где октаэдры  $BX_6$  и  $B'X_6$  чередуются во всех трех измерениях, а также в криолитах  $A_3BX_6$ , где катион **A** занимает две позиции с  $Z_A = 12$  и  $Z'_A = 6$ , а каркас построен из октаэдров  $A'X_6$  и  $BX_6$  (**A**, **A'**, **B**, **B'** — катионы, **X** — анион,  $Z_A$ ,  $Z'_A$  — координационные числа катионов).

С определенной оговоркой к числу ближайших "родственников" перовскита относятся кристаллы  $A_2BX_6$  типа  $K_2PtCl_6$  (рис. 1.2, c), где половина анионных октаэдров пуста и октаэдры  $BX_6$  изолированы. Общую формулу

кристаллов этого типа можно записать в виде  $A_2\Box BX_6$  (здесь и далее знак  $\Box$  обозначает позицию решетки кристалла, не занятую ионом, а при наличии нижнего индекса — число вакансий на формальную единицу). Катион-дефицитные структуры  $\Box BX_3$  типа  $ReO_3$  (рис. 1.2, d), а также  $\Box_2BB'X_6$  (рис. 1.2, e), подобные соответственно перовскитам и эльпасолитам без катионов А, также составляют близкие структурные типы. Эти типы структур являются простейшими примерами соединений с упорядоченными катионными вакансиями. В последние десятилетия было найдено множество других более сложных кристаллов с упорядоченными как катионными, так и анионными вакансиями. При этом структура типа перовскита порой изменяется до неузнаваемости.

К описанию структуры перовскита часто применяется другой подход [13], а именно как одного из вариантов возможных упаковок тригональных  $AX_3$  слоев из крупных А и X ионов (рис. 1.3). Октаэдрические анионные пустоты в упаковках из таких слоев (полностью или частично) заняты ионами В. Известно, что из двух основных способов наложения последовательных слоев: гексагонального  $abab\dots$  (h-упаковка) (рис. 1.3, b) и кубического  $abcabc\dots$  (c-упаковка) (рис. 1.3, a) – можно построить любое число сложных политипов (рис. 1.3, c-e).

На основании этого к числу перовскитоподобных кристаллов относят такие типы структур, как  $CsNiCl_3$  (h-упаковка,  $P63/mmc$ ,  $Z = 2$ ),  $BaRuO_3$  (hhc-упаковка,  $R\bar{3}m$ ,  $Z = 6$ ),  $CsMnF_3$  (hcc-упаковка,  $P63/mmc$ ,  $Z = 9$ ) и др. Если учесть еще и соединения с различной степенью заполнения октаэдрических пустот [14], то число таких кристаллов достаточно велико. Возможности синтеза новых соединений далеко не исчерпаны.

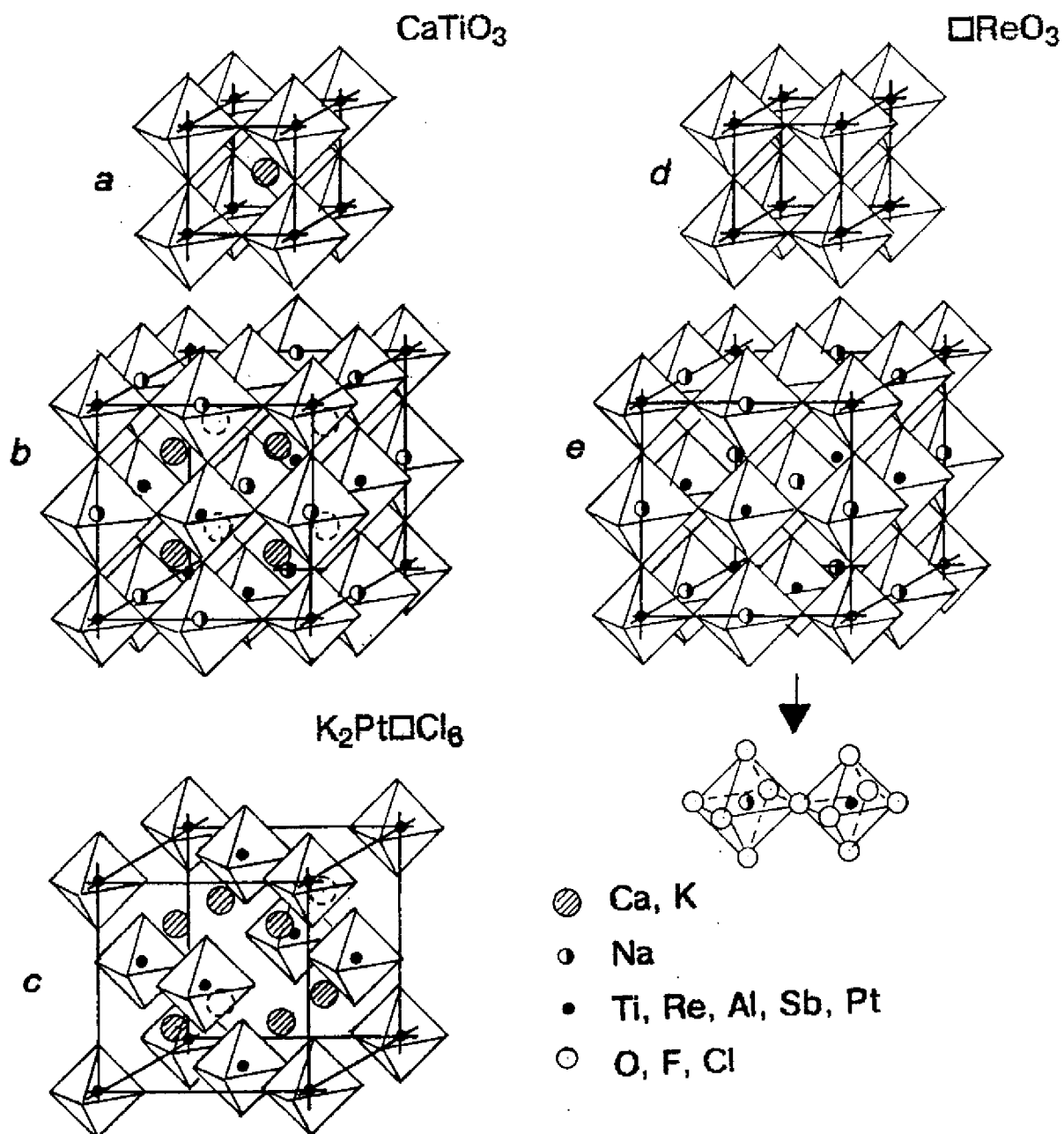


Рис. 1.2 Структуры типа перовскита  $\text{ABX}_3$  (a) и его ближайших родственных соединений: эльпасолита  $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$  (полностью упорядоченного перовскита) (b), типа  $\text{K}_2\text{Pt}\square\text{Cl}_6$  с упорядоченными вакансиями B' (c), типа  $\square\text{ReO}_3$  (d) и  $\square_2\text{NaSbF}_6$  (e) с вакансиями по катионам A [13].

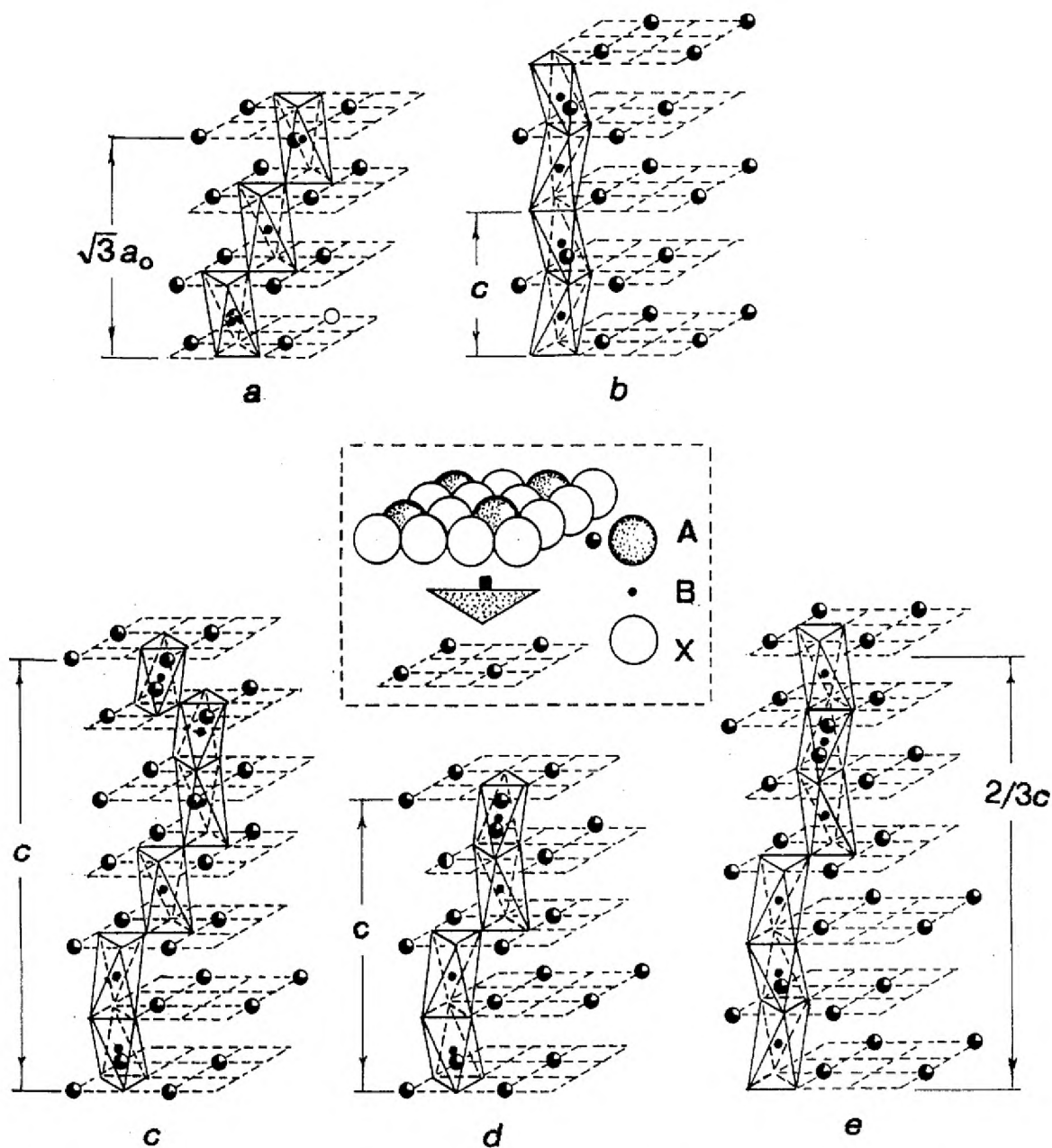


Рис. 1.3 Представление структуры перовскита как кубической  $c$ -упаковки тригональных  $AX_3$ -слоев (a) и другие поли типы  $ABX_3$  с гексагональной  $h$  (b) и смешанными упаковками слоев:  $hcc$  (c),  $hc$  (d) и  $hhc$  (e). Выделены способы сопряжения октаэдров  $BX_6$  в разных поли типах [13].

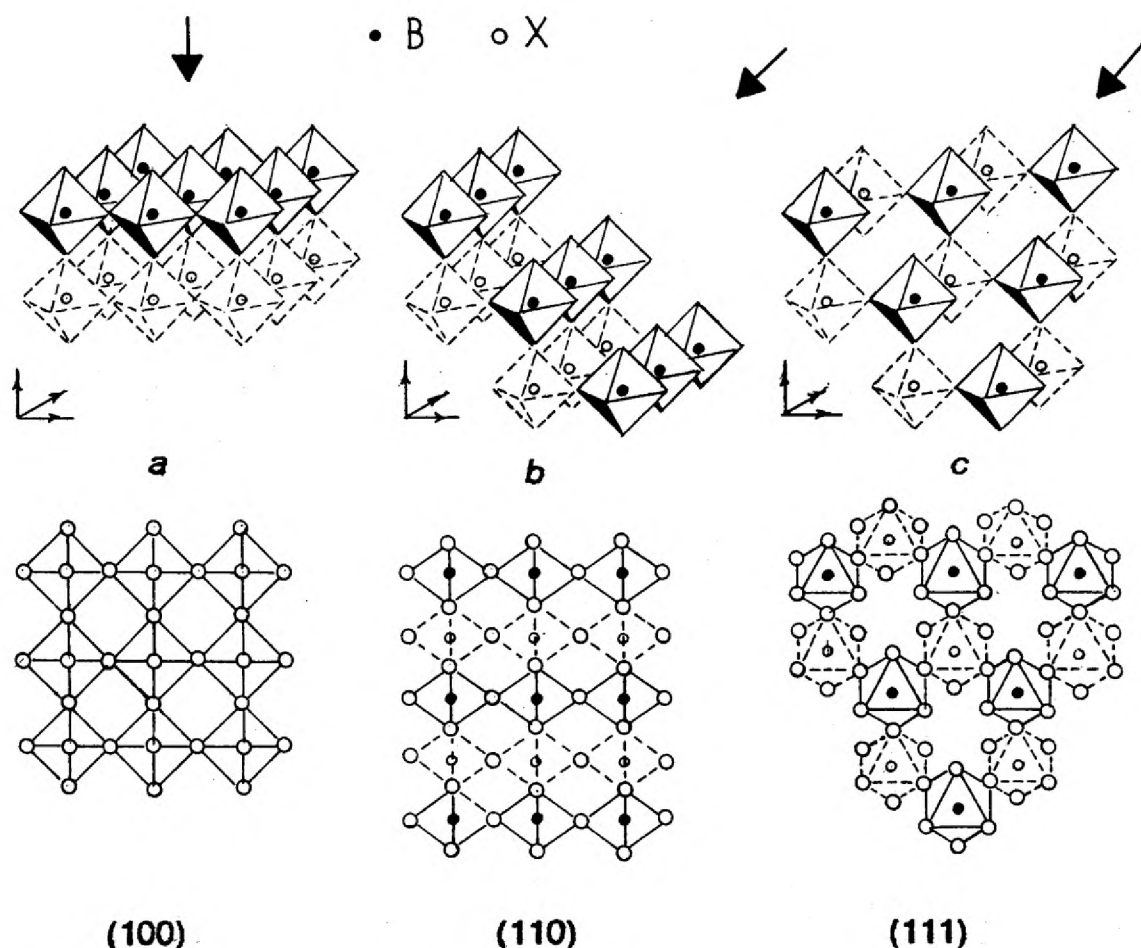


Рис. 1.4. Двумерные построения из связанных вершинами октаэдров, получаемых при сечении трехмерного октаэдрического каркаса  $[BX_6]_{\infty\infty\infty}$  плоскостями типа  $(100)_0$  (а),  $(110)_0$  (б) и  $(111)_0$  (с). Верхний ряд — аксонометрические проекции, нижний — проекции на секущие плоскости [13].

Особенно много типов структур среди слоистых перовскитоподобных кристаллов, где сохраняется основной признак структуры перовскита — бесконечная вязь связанных вершинами октаэдров (или их "остатков") в двух измерениях.

Трехмерный каркас из октаэдров в исходной структуре перовскита можно рассечь тремя способами: параллельными плоскостями типов  $(100)_0$ ,  $(110)_0$ ,  $(111)_0$ . Эти варианты иллюстрирует рис. 1.4. В одном из них (рис. 1.4, а) сохраняются квадратные одно-, двух-, ...,  $n$ -слойные перовскитоподобные пакеты, которые могут чередоваться со слоями (блоками) других типов,

образуя достаточно широкое многообразие структур. В другом варианте, выделяя из перовскитного каркаса два или  $2n$ -слоев октаэдров плоскостями типа  $(110)_0$  (рис. 1.4, b), приходим к гофрированным слоям, которые образуют семейство структурных типов, имеющих общую формулу  $A_nB_nX_{3n+2}$ , где  $n > 2$ . При  $n = 1$  октаэдры оказываются изолированными. Примерами таких кристаллов являются соединения группы  $BaMnF_4$  ( $Ba_2Mn_2F_4$ ,  $n = 2$ ) и  $Sr_2Ta_2O_7$  ( $Sr_4Ta_4O_{14}$ ,  $n = 4$ ). Число представителей этого семейства достаточно велико [15,16]. Наконец, при сечении трехмерного октаэдрического каркаса плоскостями  $(111)_0$  и вновь при  $n > 2$  образуются двумерные тригональные пакеты из "лежащих на грани" октаэдров, которые расположены на разных уровнях в направлении  $[111]_0$  исходного каркаса (рис. 1.4, c). Такие примеры встречаются в катион-дефицитных кристаллах.

Среди слоистых структур "(001)-среза" октаэдрического каркаса наиболее богаты представителями семейства кристаллов типа Руддлесдена-Поппера и Ауривиллиуса [17,18], к близким семействам принадлежат многие анион-дефицитные кристаллы ВТСП.

Попыток обобщения обширного экспериментального материала было сделано уже достаточно много [19-27], и среди этих работ можно почерпнуть ряд полезных идей, к числу которых в первую очередь следует отнести идею разделения слоистых перовскитоподобных структур на пакеты (или слои) из октаэдров или их дефицитных аналогов и промежуточные блоки (прослойки), служащие связующим звеном структур. Такой подход открыл множество новых возможностей и привел к обнаружению целого ряда семейств ВТСП.

В работе авторов [28] было рассмотрено строение перовскитоподобных кристаллов, что позволило с единых позиций представить архитектуру всего множества этих структур как систем прорастания ограниченного числа пакетов, состоящих из  $n$ -слоев связанных вершинами октаэдров  $BX_6$  ( $n = 1 - \infty$ ), включая анион-дефицитные пакеты, с известными вариантами промежуточных блоков, которые объединяют эти пакеты.

В использованном авторами [29] подходе к перовскитоподобным пакетам относятся такие построения из октаэдров или их остатков в анион-дефицитных структурах, которые можно достроить до пакетов из  $n$ -слоев октаэдров, вводя катионы или анионы на места соответствующих вакансий. На рис. 1.5 приведены четыре ряда таких пакетов в порядке нарастания числа катионов В, содержащихся в их элементарных "ячейках" (числа слоев  $n$ ). Формулы фрагментов приведены на рис. 1.5. При этом имеется в виду, что в реальных кристаллах позиции А, В и X могут быть заняты разными ионами, в том числе и гетеровалентными.

Для ясности последующего изложения далее будут использоваться обозначения типа пакетов, характеризующие его положение в ряду и в столбце на "шахматной доске" (рис. 1.5). Так, двухслойный пакет из октаэдров в ряду А обозначается как А2. Анион-дефицитный пакет, состоящий из слоев пирамид  $BX_5$  ( $P^+$  и  $P^-$  с вершинами к внешней поверхности пакета), двух слоев сеток из квадратов  $BX_4$  (Q), т. е.  $P^+—Q—Q—P^-$ , обозначается как В4 и т. д. На рис. 1.5 авторами [28] были введены еще два четырехслойных пакета  $B4'$  и  $B4''$ , составленные соответственно из  $O—P^+—P^-—O$  и  $P^+—P^-—P^+—P^-$ .

Первый из них встречался в реальных структурах. Каждый из рядов на рис. 1.5 можно было бы продолжить за счет многослойных пакетов. Так, ряд А при  $n = \infty$  приводит к октаэдрическому перовскитному каркасу, а в ряду В среди ВТСП известны соединения с пакетами  $P^+—Q_{n-2}—P^-$  до  $n = 8$ .

Варианты промежуточных блоков, объединяющих такие пакеты в структурах прорастания, ранее были приведены в [24]. Эти примеры показаны на рис. 1.6. При этом авторы сочли целесообразным, с одной стороны, сократить число типов блоков, приведенных в [24]. Блоки типа NaCl (R) и типа флюорита (F) в отличие от [24] рассматриваются вне зависимости от сорта входящих в них катионов А и возможных искажений. С другой стороны, многообразие блоков из [24] дополнено в [28] новыми примерами, которые были обнаружены в последние годы в структурах слоистых кристаллов.



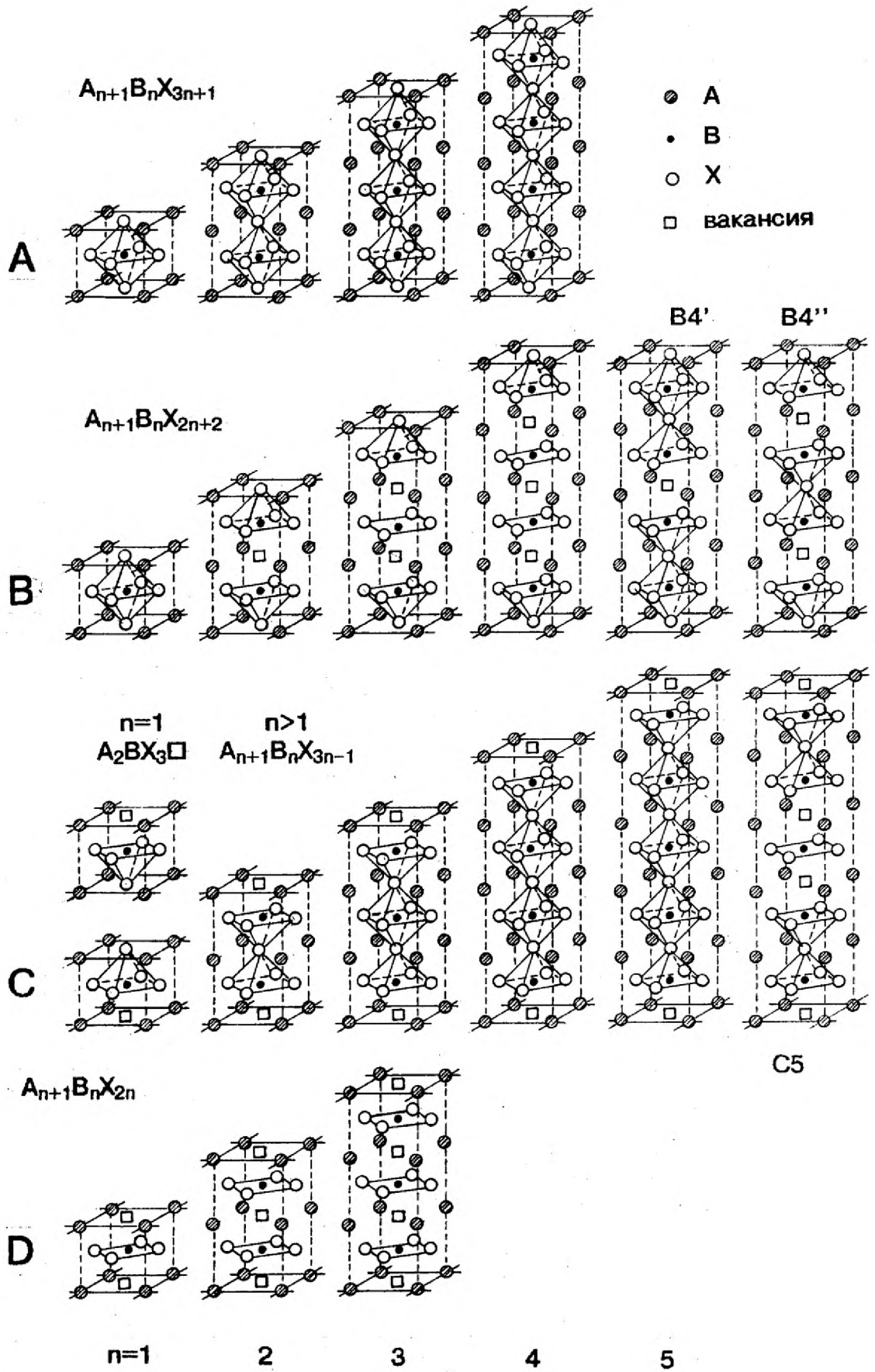


Рис. 1.5 Перовскитоподобные пакеты в слоистых структурах [13].

Важным условием при таком подходе к образованию структур прорастания является условие срастания пакетов (рис. 1.5) и блоков (рис. 1.6) только по их внешним поверхностям. Поэтому на рис. 1.6 были сохранены обозначения "+" и "-", а также  $\alpha$  и  $\beta$  из [24]. Блоки со знаком "+" содержат, а со знаком "-" не содержат анионов на их внешних поверхностях. Ясно, что блоки "плюс" могут образовывать структуры прорастания с пакетами из рядов А, В и С1 (рис. 1.5).

Блоки со знаком "минус" могут срастаться с анион-дефицитными поверхностями пакетов из рядов С и D. Символы  $\alpha$  и  $\beta$  характеризуют блоки, которые не сдвигают ( $\alpha$ ) и сдвигают ( $\beta$ ) соседние пакеты на  $(\bar{a} + \bar{b})/2$  в базисной плоскости слоистых структур, где  $\bar{a}$ ,  $\bar{b}$ ,  $\bar{c}$  — параметры элементарной ячейки неискаженной структуры. Правильные (неискаженные) структуры, содержащие только блоки  $\alpha$  одного типа, как правило, принадлежат к пространственной группе  $I4/mmm$ . Во многих случаях симметрия реальных кристаллов понижается за счет искажений различного рода в пакетах или блоках.

В [28] было показано, что из пакетов и блоков, представленных на рис. 1.5, 1.6, можно построить все известные структуры перовскитоподобных кристаллов и синтезировать множество новых, еще неизвестных, структур.

Ввиду многообразия типов рассматриваемых структур трудно выделить взаимосвязи между представителями разных гомологических рядов. Они оказываются сложными и порой запутанными, в том числе и из-за стремления многих авторов оригинальных работ вводить разные сокращенные обозначения для одного и того же типа структуры. Далее будут считаться родственными структуры, не только принадлежащие к одному гомологическому ряду, но и имеющие одинаковые перовскитоподобные пакеты, которые могут быть разделены разными промежуточными блоками.

Построение иерархии перовскитоподобных структур требует, можно сказать, многомерного изображения. Чтобы избежать этого, авторы решили воспользоваться принципом Windows, построив главную "панель" в виде

"окон" — подчиненных панелей, которые охватывают, как правило, целые семейства стехиометрических и дефицитных структур (рис.1.7).

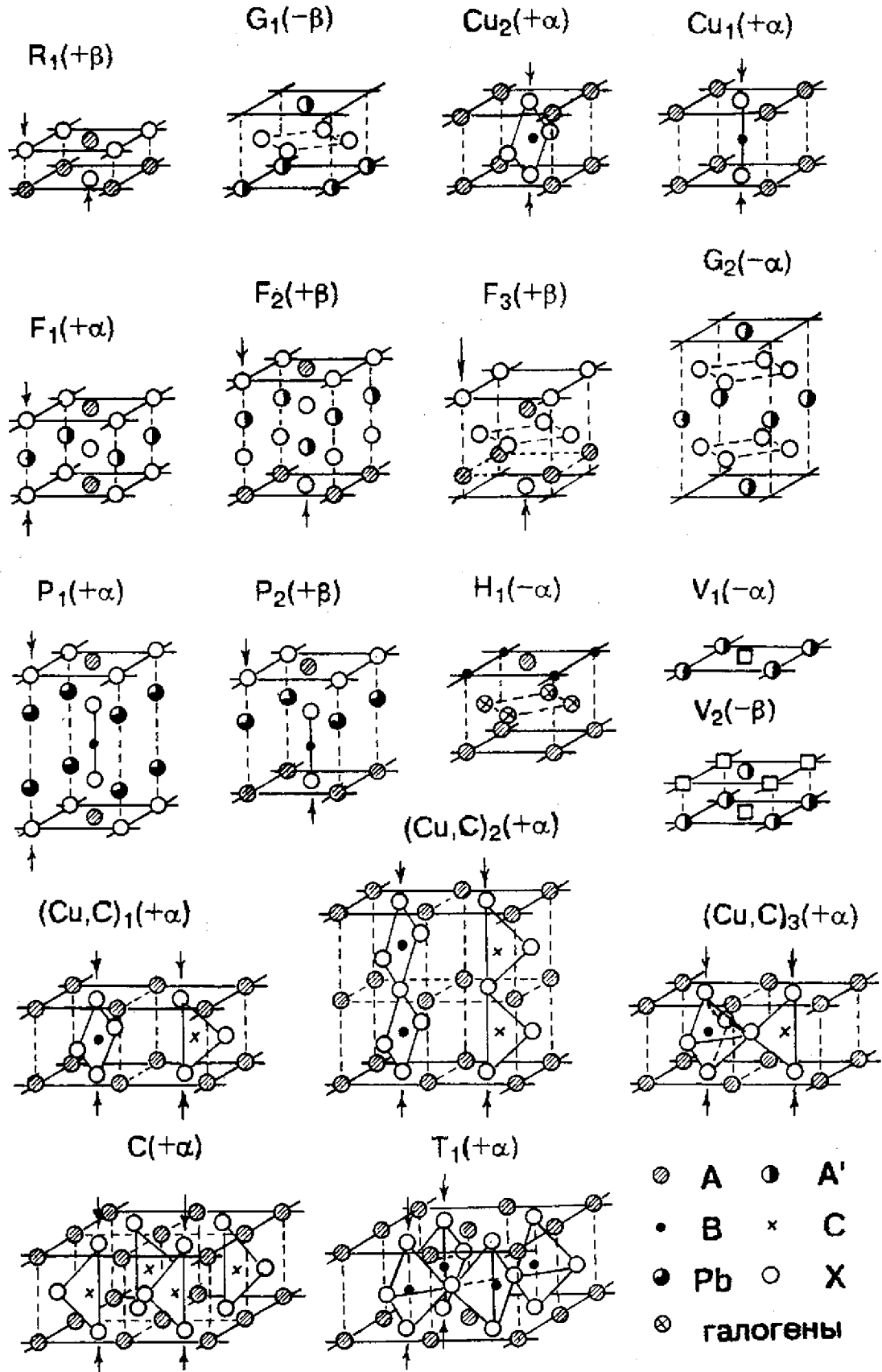


Рис. 1.6 Типы промежуточных блоков [13].



Рис. 1.7 Основные "окна" в иерархии перовскитоподобных кристаллов [13]. Ряд  $A_n B_n X_{3n+1}$ , имеет другой тип пакета (см. рис.1.4, b).

Последовательное раскрытие этих "окон" с учетом вариантов нестехиометрии, типов пакетов и блоков позволяет проследить многочисленные взаимосвязи между представительными типами структур из разных подчиненных панелей.

Фазы Ауривиллиуса,  $Tl_2$ - и  $Bi_2$ - ряды ВТСП имеют много общего как между собой, так и с другими гомологическими рядами. Взаимосвязи между ними иллюстрирует рис. 1.8. В разделе (7.1) этого рисунка представлены стехиометрические соединения типа фаз Ауривиллиуса (7.1.1-7.1.4) в порядке нарастания числа слоев в октаэдрических пакетах ряда  $A_n$  на рис. 1.5, дефицитных по катиону А со стороны блоков типа  $G_1(-\beta)$  (рис. 1.6)



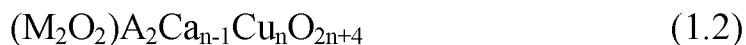
Кристаллы этого семейства с  $B = Ti, Zr, Nb, Ta$ , как правило, имеют при комнатной температуре искаженные и чаще всего полярные структуры, а также один или несколько СФП при высоких температурах. Сведения о высокотемпературных фазах этих кристаллов ограничены и часто

противоречивы. Дальнейшее изучение СФП в этом семействе кристаллов представляется целесообразным. Для ряда кристаллов  $A_2BX_6$  с парамагнитными ионами известны также ФП, связанные с магнитным упорядочением и искажениями типа Яна-Теллера. Многослойные аналоги таких кристаллов до  $n = 8$  приведены в [15,16].

Относительно редки в этом семействе катион-дефицитные соединения. Попытки создания анион-дефицитных структур, например, в  $Bi_2 \square W_2O_9$  [29] успехом не увенчались. В то же время возможности синтеза новых соединений на основе твердых растворов в этом ряду достаточно широки, и при выборе подходящей технологии могут быть получены многие новые кристаллы с полезными для практики свойствами. Ярко выраженная слоистость, особенно в многослойных ( $n > 1$ ) представителях этого ряда, делает актуальными попытки создания технологии получения более или менее изометричных кристаллов и слоистых композитных структур [30].

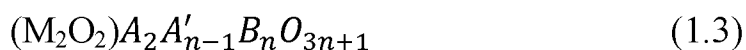
Близки к фазам ряда Ауривиллиуса некоторые оксигалогениды, например  $(Bi_2O_2)_2NbO_4Cl$  [31]. В этой структуре дефицитные по иону А пакеты А1 также прорастают с блоками  $G_1(-\beta)$  так, что фрагменты А1— $G_1$  и  $G_1$ —А1 разделены слоем атомов хлора. Эта структура сильно искажена. Известны также многие другие соединения, которые являются структурами прорастания перовскитных пакетов, блоков  $G_1$  и слоев галоидов (Cl, Br) [31]. Такие висмутовые соединения близки к фазам Силлена (7.1.6 на рис. 1.8) и их часто называют соединениями "випокс" [31-33].

В ряду



известны таллиевые, где  $A=Tl$  (7.2 на рис. 1.8), висмутовые  $A = Bi$  (7.3 на рис. 1.8) и ртутные ВТСП-соединения [34,35]. Лишь первый член таллиевого ряда (1.2)  $Tl_2Ba_2CuO_6$  (7.2.1 на рис. 1.8) является стехиометрическим соединением; оно обладает сверхпроводимостью с  $T_{ON} \approx 90K$  лишь при закалке или замещении бария на ион  $B^{3+}$  [36,37].

Общая формула стехиометрических соединений ряда (1.2) имеет вид



Возникает вопрос: можно ли получить новые соединения этого ряда? Если проанализировать соотношение формальных валентностей соединений ряда (1.3) с  $n = 2$  и 3, то можно видеть, что в  $M_2A_2A'B_2O_9$  ион В должен быть, во-первых, трехвалентным и, во-вторых, иметь склонность к октаэдрическому окружению. Поэтому вероятно, что соединения с  $n = 2$  могут быть синтезированы с такими ионами, как  $Sc^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$  или  $Fe^{3+}$ . Что касается третьих членов, то в  $Tl_2A_2A'B_3O_{12}$  на долю трех ионов В остается суммарная валентность +10, т.е. возможны комбинации из двух типов этих ионов, такие как  $(2B^{3+} + B^{4+})$  или  $(2B^{4+} + B^{2+})$  (7.2.2 и 7.2.3 на рис. 1.8).

Все остальные представители гомологического ряда (1.2) (рис. 1.8) являются купратами с неупорядоченными  $(Tl_2Ba_{1-x}Ln_xCuO_{6-\delta})$  или упорядоченными анионными вакансиями. При  $n \geq 1$  их структуры составлены из пакетов ряда В и блоков  $F_2(+\beta)$  (рис. 1.6).

В отличие от предыдущего  $Tl_2$ -ряда для соединений гомологического ряда (1.3) с  $Vi_2O_2$ -промежуточными блоками  $F_2(+\beta)$  имеются сведения о трех первых стехиометрических представителях. Первый из них  $Vi_2Sr_2CuO_6$  (7.3.1 на рис. 1.8) имеет несоразмерно модулированную структуру и склонен к искажениям за счет периодических сдвигов, смещающих вдоль главной оси  $c$  равные части октаэдрических слоев [38]. Родственные соединения, содержащие ионы  $Mn^{3+}$  вместо  $Cu^{3+}$ , имеют полярные искажения [39]. Последующие члены известны среди ферратов (см. 7.3.2 и 7.3.3 на рис. 1.8) и содержат неупорядоченные анионные вакансии. В их структурах существуют пакеты из двух и трех слоев октаэдров [40,41].

Остальные соединения  $Vi_2$ -ВТСП относятся к анион-дефицитным аналогам ряда (1.2) и содержат плоскости типа  $(001)_t$  из анионных вакансий (ряд В на рис. 1.5). Они также имеют несоразмерную модуляцию, и их средние структуры по разным данным описывались и примитивными, и непримитивными пространственными группами.

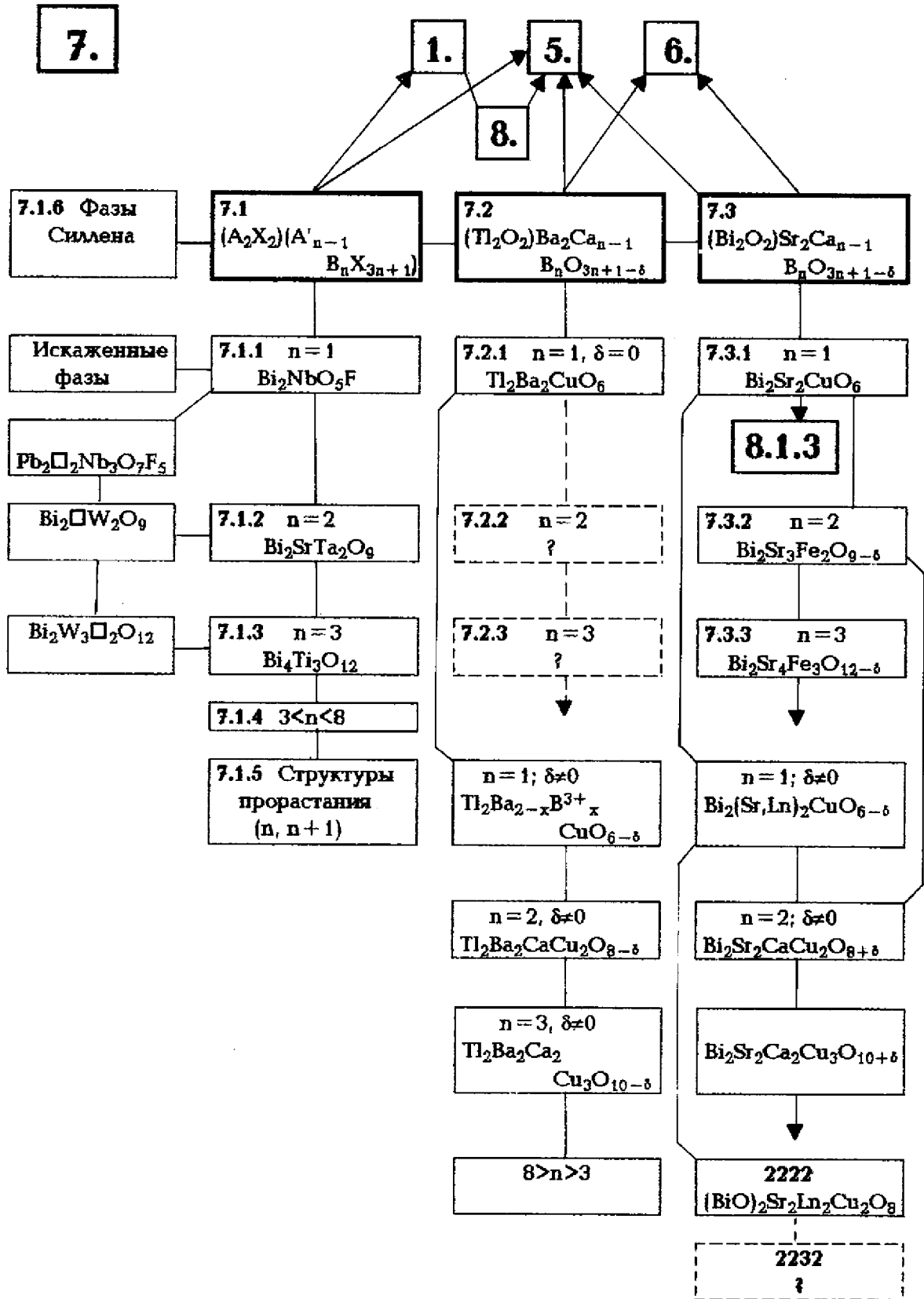


Рис. 1.8. Фазы Ауривиллиуса  $(A_2X_2)(A'_{n-1}B_nX_{3n+1})$  и родственные гомологические ряды [13].

## 1.2. Исследуемые материалы

В работе были изучены составы сложных перовскитоподобных оксидов на основе титанатов висмута со структурами типа слоистого перовскита и пирохлора с различными концентрациями атомов замещения Cr, Fe и Cu, которые можно подразделить на две большие группы:

1) Со структурой перовскита.

$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{11.99}$  (**Fe0.02**),  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11.75}$  (**Fe0.5**),  $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Fe}_1\text{O}_{11.5}$  (**Fe1**),  
 $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.98}\text{Cr}_{0.02}\text{O}_{11.99}$  (**Cr0.02**),  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{11.75}$  (**Cr0.5**),  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}\text{O}_{11.4}$  (**Cr1.2**),  
 $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.99}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{11.99}$  (**Cu0.01**),  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{11.5}$  (**Cu0.5**),  $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Cu}_1\text{O}_{11}$  (**Cu1**).

2) Со структурой пирохлора.

$\text{Bi}_2\text{Ti}_{2.5}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{8.9}$  (**Bi2Fe**),  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{8.3}$  (**Bi2Cr**),  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{2.5}\text{Cu}_1\text{O}_9$  (**Bi2Cu**).

Исследования топологии поверхности образцов висмутсодержащей керамики на атомно-силовом микроскопе показали, что структура висмутсодержащей керамики представляет собой зерна малых размеров (порядка 0,6 – 1 мкм), спеченных в крупные конгломераты [А-4].

Также в работе изучались слоистые структуры на основе керамики титаната–станната бария с общей химической формулой  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  (**BTS**), подразделяемые на две группы, представляющие интерес с точки зрения реализации градиента концентрации олова:

1) Образцы, в которых градиент концентрации олова создавался путем послойного склеивания материалов с различной концентрацией олова.

2) Образцы, в которых градиент концентрации олова реализовывался посредством послойного формования порошковых масс с различной концентрацией олова, затем образец прессовался и спекался.

### 1.2.1. Титанаты висмута со структурой типа слоистого перовскита

Титанат висмута  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  относится к ФА с числом октаэдрических слоев в перовскитоподобном блоке  $m = 3$  (рис. 1.9).



Из литературы известно, что замещение атомов титана атомами хрома в  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  и образование твердых растворов  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$  при  $0 \leq x \leq 0,50$  приводит к уменьшению параметров ячейки вследствие распределения атомов хрома в  $B$ -позициях перовскитоподобных блоков несмотря на то, что ионные радиусы хрома  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  мало отличаются друг от друга ( $r(\text{Cr}^{3+}) = 0,62 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Ti}^{4+}) = 0,61 \text{ \AA}$ ) [42].

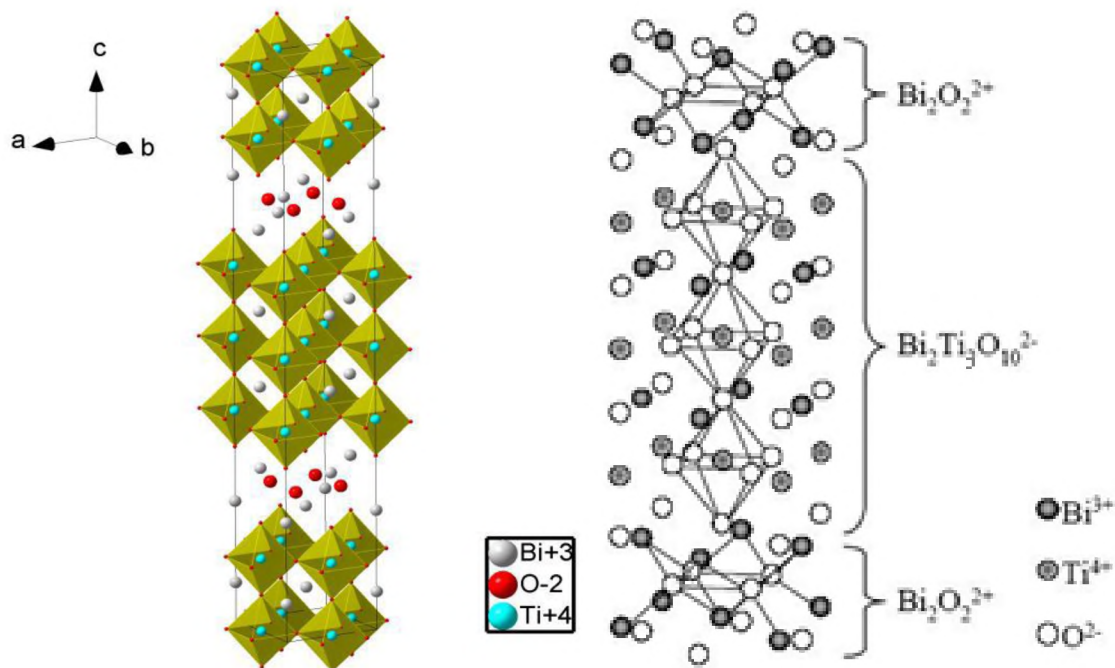


Рис. 1.9. Структура  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  [42].

В работе [43] была определена максимальная толщина перовскитоподобных блоков  $m$  в фазах Ауривиллиуса. Количество слоев не должно превышать 13. Однако получены только соединения с  $3 \leq m \leq 9$ .

В соединениях, относящихся к структурному типу слоистого перовскита, атомы переходных элементов хрома, железа, занимающие октаэдрические позиции титана преимущественно находятся в степени окисления  $3+$ .

Исследуемые в настоящей работе соединения отличаются как числом слоев в перовскитоподобном блоке, так и пространственной группой. Данные отличия представлены в таблице 1.1. Согласно данным в таблице,

исследуемые соединения с максимальной концентрацией примеси, отличаются от соответствующих соединений с меньшей концентрацией не только структурной симметрией, но и числом слоев в перовскитоподобном блоке.

Диапазон концентраций ( $x$ ) хрома, в котором образуются твердые растворы  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$  слоистой перовскитоподобной структуры определяется областью  $x \leq 0,98$ . Увеличение содержания хрома в  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$  для  $x > 0,98$  приводит к образованию примесных фаз  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$  [44].

Таблица 1.1 Исследуемые в работе соединения на основе титаната висмута со структурой типа слоистого перовскита

Атом замещения	Соединение	Пространственная группа	Число слоев в перовскитоподобном блоке
Fe	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}_{11,99}$	<i>B2cb</i>	3
	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{11,75}$	<i>B2cb</i>	3
	$\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Fe}_1\text{O}_{11,5}$	<i>Fmm2</i>	4
Cr	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,98}\text{Cr}_{0,02}\text{O}_{11,99}$	<i>B2cb</i>	3
	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_{11,75}$	<i>B2cb</i>	3
	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{1,8}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_{11,4}$	<i>Fmm2</i>	4
Cu	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,99}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{11,99}$	<i>B2cb</i>	3
	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{11,5}$	<i>B2cb</i>	3
	$\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Cu}_1\text{O}_{11}$	<i>Fmm2</i>	4

Твердые растворы  $\text{Bi}_4\text{Fe}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12-\delta}$  со слоистой перовскитоподобной структурой образуются при  $x \leq 1,7$ . Обнаружены дополнительные фазы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{BiFeO}_3$  для  $x > 1,7$  [45].

Медьсодержащие титанаты висмута  $\text{Bi}_4\text{M}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{12-8}$  образуются при  $x(\text{Cu}) \leq 0,4$ . При большем содержании атомов примеси присутствие оксидов марганца или меди в примесных количествах установлено авторами [46].

### 1.2.2. Титанаты висмута со структурой пироклора

Материалы на основе структурного типа пироклора с широким химическим составом показывают разнообразие областей их практического использования, включая ферромагнетизм [47], диэлектрические свойства [48-53] и ионную проводимость [54, 55].

Используется несколько подходов к представлению структуры пироклора. Кубический пироклор,  $Z = 8$  описывается как производная от структуры флюорита, получающаяся путем удаления  $1/8$  от анионов в упорядоченном виде, так, что в половине «кубических» полиэдров не хватает двух противоположных вершин [56, 57]. Другой вариант структурного представления предложен Сабраманианом с коллегами [58]. Идеальная структура пироклора описывается формулой  ${}^8A_2{}^6B_2{}^4X_6{}^4Y$ , где  $A, B$  – катионы ( $A$  – крупный),  $X, Y$  – анионы ( $\text{O}^{2-}, \text{F}^-, \text{S}^{2-}$ ). Координация ионов в идеальном случае соответствует  $AX_6Y_2, BX_6, XA_2B_2, YA_4$ . При удалении  $A$  и  $Y$  ионов могут образоваться дефектные структуры, составы которых описываются как  $A_{1-2}B_2X_6Y_{0-1}$ , вплоть до полного отсутствия этих катионов в соответствующих позициях, что реализуется в структуре  $\text{WO}_3$ . Все атомы в элементарной ячейке пироклора занимают кристаллографические позиции, соответствующие пространственной группе  $Fd\bar{3}m$  (№ 227, начало координат –  $16c, 3m$ ):  $A - 16c, B - 16d, X - 48f, Y - 8a$ . Расположение атомов определено полностью, за исключением  $x$  – координаты позиции  $48f$ . Основные межатомные расстояния могут быть выражены как функции координаты  $X(x)$  и параметра элементарной ячейки ( $a$ ).

Изменения в величинах  $x$ -координаты приводит к изменению формы координационных полиэдров  $A$  и  $B$  катионов. Для  $x = 0,375$  анионы  $X$  расположены как в аниондефицитном флюорите. При этом значении  $x$

кислородные полиэдры, окружающие  $A$  и  $B$  катионы, представляют собой соответственно правильный куб и тригонально уплощенный октаэдр. Когда  $x$ -координата возрастает до 0,4375 полиэдрическое окружение  $B$ -позиции становится правильным октаэдром, тогда как полиэдр  $A$ -позиции искажается до тригонального скаленоэдра. По мере дальнейшего увеличения позиционного параметра  $x$  полиэдр, соответствующий  $B$ -позиции, удлиняется вдоль оси третьего порядка, а полиэдр  $A$ -позиций становится гексагональной бипирамидой.

При соблюдении модели плотнейших упаковок, размер катиона будет определяться кратчайшим расстоянием в аксиальной связи  $A-Y$  (для  $x > 0,375$ ). Однако разумные результаты были получены только для усредненных (средневзвешенных) значений длины связи в кубе, т.е. относительно сумм длины связей, прогнозируемых на основании радиусов. Наблюдаемые расстояния  $A-Y$  оказываются короче, а наблюдаемые расстояния  $A-X$  длиннее рассчитанных величин. Константы Маделунга, которые были рассчитаны для наиболее общих комбинаций видов ионов, образующих соединения со структурой пирохлора, предполагают, что  $x$  координата должна быть несколько выше по значению, чем 0,437, соответствующая максимальной электростатической энергии. Это привело авторов [59] к идее, что включение энергии электронного отталкивания в выражение для энтальпии образования имеет решающее значение в определении относительной устойчивости соединений со структурой пирохлора. Энергия отталкивания будет наибольшей для наименьшего расстояния между анионами. С целью выяснения степени индивидуального влияния  $A$  (условно кубического) и  $B$  (условно октаэдрического) катионов на параметр ячейки, для большого числа пирохлоров выполнен регрессионный анализ зависимости  $x(a)$ , с использованием ионных радиусов по Шеннону [60]. Было показано, что влияние величин радиусов  $A$  и  $B$  практически равнозначно. Этот результат предполагает, что описание структуры пирохлора как взаимопроникновение двух подрешеток ( $B_2X_6$  и  $YA_2$  или  $B_2O_6$  и  $A_2O'$  в случае оксидных соединений)

более обосновано (рис. 1.10), чем представление о стабильной подрешетке  $B_2X_6$  с ионами  $A$  и  $Y$ , заполняющими междоузлия [59].

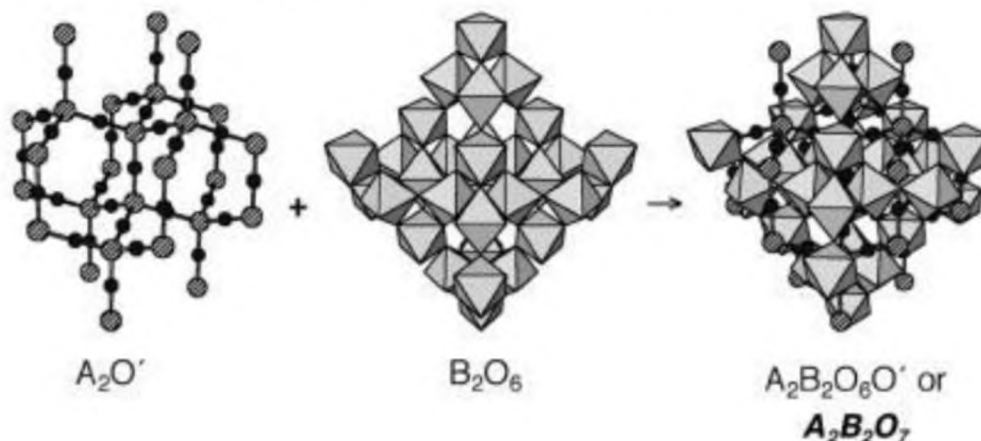


Рис. 1.10. Структура оксидного пирохлора в виде двух подрешеток  $A_2O'$  и  $B_2O_6$  [61].

В результате проведенных дополнительных исследований структуры стехиометрического  $Bi_2Ti_2O_7$  Гектором с сотрудниками предложена структура этого соединения. Структура  $Bi_2Ti_2O_7$  и полиэдрическое окружение катионов показаны на рис. 1.11 и 1.12. Высокую вероятность смещения атомов висмута и кислорода  $O'$  из их позиций для идеального пирохлора  $A$ . Гектор обосновал и подтвердил результатами моделирования структуры  $Bi_2Ti_2O_7$  с использованием разных методов, представленных им в совместной работе с коллегами [62].

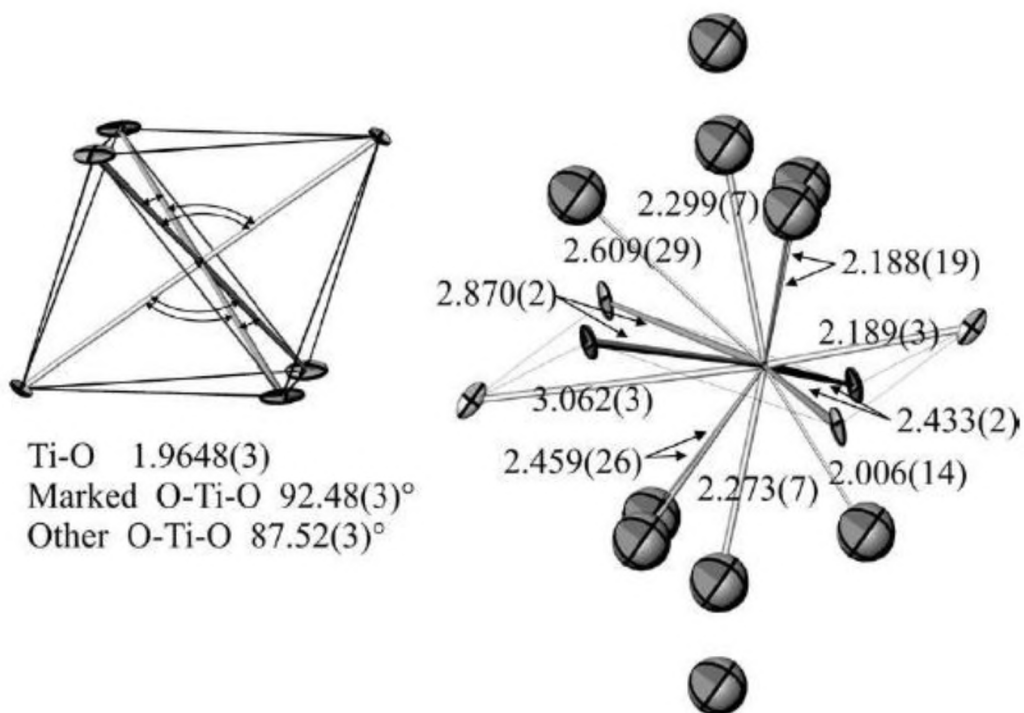


Рис. 1.11. Координационные сферы катионов в  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ : слева –  $\text{TiO}_2$ , справа –  $\text{BiO}_6\text{O}'_2$ . Для Bi показана одна из шести разупорядоченных (смещенных) позиций, а для O' показаны все возможные позиции, длина связей в Å [63].

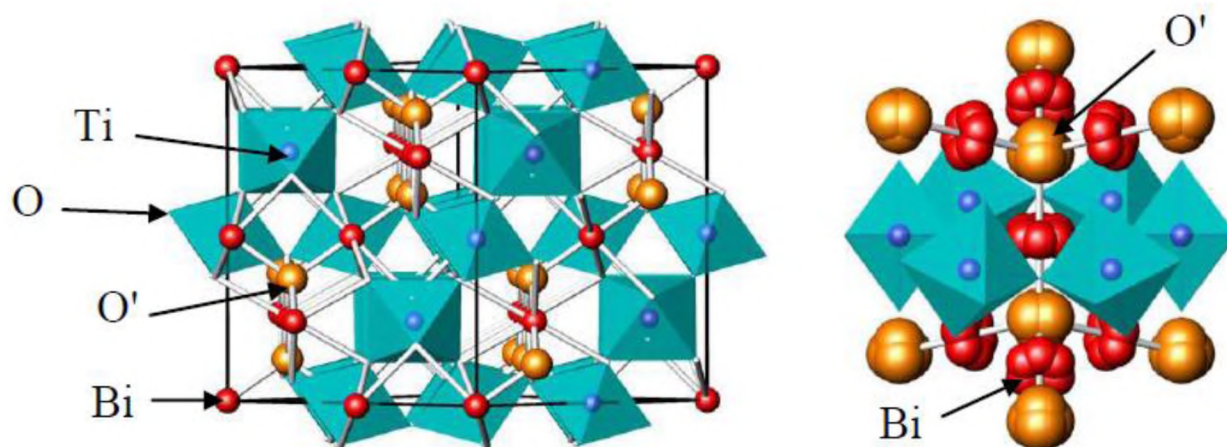


Рис. 1.12. Структура пирохлора  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (слева) и фрагмент окружения висмута с учетом смещения атомов висмута из позиций идеального пирохлора 16d в позиции 96g, и смещения атомов O' из позиций 8a в позиции 32e (справа). В центре октаэдров располагаются B-катионы [63].

Сведения о легированных титанатах висмута со структурой типа пирохлора довольно малочисленны. В работах [64-67] представлено исследование диэлектрических свойств титанатов висмута, легированных иттрием и неодимом. Соединения со структурой типа пирохлора, например  $(\text{Fe}_{0,2}\text{Bi}_{0,8})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [68] и с содержанием железа до 3 моль% [69] получены и исследовались как фотокатализаторы. Ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) была рассчитана по спектрам диффузного отражения в диапазоне  $\lambda = 300-600$  нм [69]. Показано, что легирование титаната висмута атомами железа приводит к уменьшению величины  $E_g$  от 2,83 эВ для  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  до 2,43 эВ ( $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  с добавлением 1 % Fe). Уменьшение величины энергии запрещенной зоны объясняется тем, что атомы железа могут распределяться в обе позиции. За счет распределения их в позициях титана уменьшается мобильность дырок и электронов. Теоретический расчет ширины запрещенной зоны, плотности состояний и парциальных плотностей состояний для ряда соединений с общей формулой  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$  легированных  $d$ -элементами (где  $M - \text{V, Cr, Mn, Fe, Ni,}$ ) был выполнен в работе [70]. На примере состава с  $x = 0,5$  установлено, что при распределении атомов  $3d$ -элементов в позициях титана в запрещенной зоне появляется дополнительный примесный уровень. При легировании атомами железа дополнительный уровень располагается ближе к потолку валентной зоны, при легировании атомами хрома – ближе ко дну зоны проводимости. В легированных железом и хромом соединениях структурного типа пирохлора, атомы примеси пребывают в наиболее стабильной для этих элементов степени окисления  $3+$ , независимо от занимаемых ими позиций. Преимущественно, атомы железа и хрома расположены в позициях висмута. В титанатах висмута – пирохлорах, содержащих медь, атомы меди могут занимать позиции висмута и титана. Основным состоянием меди в медьсодержащих титанатах висмута является  $\text{Cu}^{2+}$ . Однако определенная доля меди, по данным [46], может присутствовать в подрешетке висмута в виде  $\text{Cu}^+$ . Гетеровалентное замещение  $\text{Bi}^{3+}$  на  $\text{Cu}^{2+}$  обеспечивает дефектность в позициях O'.

Исследуемые соединения со структурным типом пирохлора обладают структурной симметрией  $Fd\bar{3}m$ .

Следует отметить, что систематические исследования легированных титанатов висмута структурного типа пирохлора отсутствуют. Однако, эта группа соединений может быть потенциально востребованной в качестве основы материалов для, электронных устройств нового поколения вследствие относительно невысоких температур синтеза и значительного повышения их термической стабильности. Возможность распределения атомов примеси по двум эквивалентным кристаллографическим позициям увеличивает возможность варьировать свойства данных соединений, обусловленную различной природой легирующего элемента, влияющей на дефектность катионной и анионной подрешеток и транспортные свойства ионов.

### 1.2.3. Свойства керамик на основе твердых растворов $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$

Монокристаллы титаната бария  $BaTiO_3$  являются типичными представителями семейства перовскитов. В параэлектрической фазе (выше  $120^\circ\text{C}$ ) они имеют кубическую структуру. Ионы Ba расположены в вершинах куба, Ti в центре куба, O – в центре граней. Переход в сегнетоэлектрическую фазу осуществляется за счет смещения ионов Ti от центра куба к одному из атомов кислорода. Кроме сегнетоэлектрического структурного фазового перехода при  $T_c = 120^\circ\text{C}$ , титанат бария имеет еще два структурных фазовых перехода из сегнетоэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую при температурах  $5^\circ\text{C}$  и  $-70^\circ\text{C}$ . Кристаллическая структура при понижении температуры меняется следующим образом: кубическая – тетрагональная – ромбическая – ромбоэдрическая.

Замещение в структуре титаната бария ионов титана ионами олова приводит к размытию максимумов диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) при сегнетоэлектрических фазовых переходах (рис.1.13) [15]. Степень размытости фазового перехода зависит от процентного содержания замещающего состава. В твердом растворе  $BaTiO_3$ - $BaSnO_3$ ,  $BaTiO_3$  - основной состав, а  $BaSnO_3$  -



замещающий. Так, например, для твердого раствора  $\text{BaTi}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_3$  ширина области Кюри согласно расчетам составляет  $6,4^\circ\text{C}$ .

Симметрия титаната-станната бария изменяется при комнатной температуре в зависимости от содержания олова.  $\text{BaTi}_{0.925}\text{Sn}_{0.075}\text{O}_3$ , (BTS7.5) имеет ромбоэдрическую структуру. Керамика с 15 мол% Sn (BTS15) на фазовой диаграмме, являющуюся функцией концентрации Sn в мол.% и температуры для  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ , находится на границе раздела фаз между ромбоэдрической и кубической (рис. 1.14) [71, 72]. Соответственно, диэлектрические свойства изменяются от сегнетоэлектрических до электрострикционных.

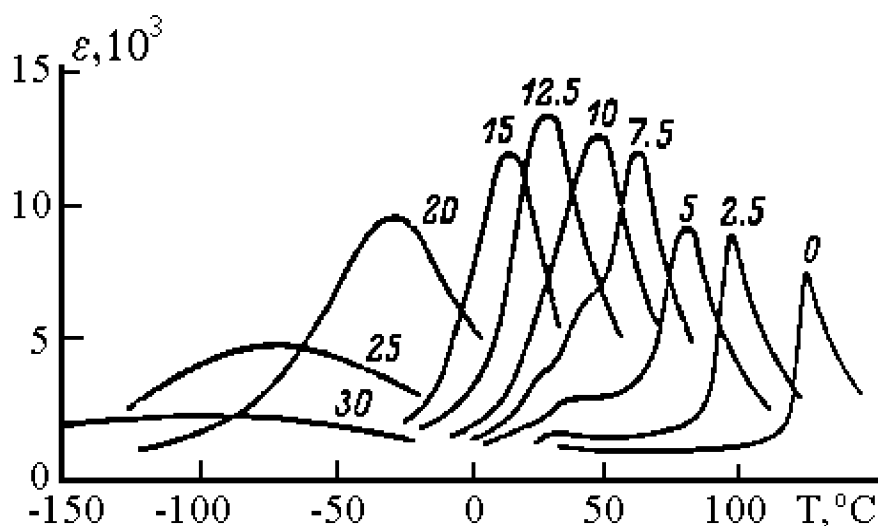


Рис. 1.13. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости твердого раствора  $\text{BaTiO}_3\text{-BaSnO}_3$  при различном процентном содержании  $\text{BaSnO}_3$ . Цифры у кривых – содержание  $\text{BaSnO}_3$ , мол.% [15].

Температурные зависимости действительной части ( $\epsilon'_r$ ) относительной диэлектрической проницаемости и  $\left(\frac{1}{\epsilon'_r}\right)$  для твердых растворов  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  при 100 кГц при различных концентрациях  $x$ , показана на рис.1.15(а) и рис.1.15(б), соответственно [71]. Для  $x \leq 0.1$  как и для чистого  $\text{BaTiO}_3$ , твердые растворы BTS при охлаждении из параэлектрической фазы испытывают три фазовых перехода, один сегнетоэлектрический (из кубической в

тетрагональную фазу) и два структурных (из тетрагональной в ромбическую, а потом в ромбоэдрическую) [15, 73]. Три температуры, при которых происходят фазовые переходы, обозначены на рис. 1.15 как  $T_c$ ,  $T_1$ , и  $T_2$ . Острый пик диэлектрической проницаемости появляется при  $T_c$ , и его значение растет с увеличением  $x$  ( $\epsilon_r' = 28000$  для  $x=0.1$ ). Температуры  $T_c$  уменьшается, с увеличением  $x$ , в отличие от температур  $T_1$ , и  $T_2$ , которые увеличиваются и приближаются друг к другу. Так эти три температуры объединяются в одну при  $x=0.1$  (рис.1.15 (а)). Для  $x>0.1$  тетрагональная и ромбическая фазы исчезают. Как представлено на рис.1.15 (б), закон Кюри-Вейсса выполняется для параэлектрической фазы с  $x \leq 0.1$ . С увеличением  $x$ , температура Кюри ( $T_c$ ) и температура Кюри-Вейсса ( $T_0$ ) стремятся к друг другу и становятся равными при  $x=0.1$ , то есть, сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода может измениться на переход второго рода. В интервале  $0.1 < x < 0.2$  наблюдаются отклонения от закона Кюри-Вейсса в узкой температурной области выше  $T_c$  (рис.1.15,б). Для  $x > 0.2$  обнаружено размытие максимума диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_r'$ ), и  $\epsilon_r'$  в параэлектрической фазе не может быть описана законом Кюри-Вейсса, как показано при  $x=0.3$  на рис.1.15 (б).

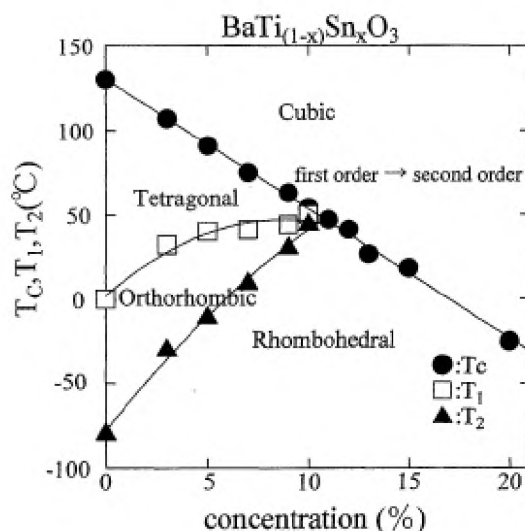


Рис. 1.14. Фазовая диаграмма твердых растворов  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  как функция температуры и состава [71].

Температурная зависимость действительной  $\epsilon_r'$  и мнимой части  $\epsilon_r''$  комплексной диэлектрической проницаемости  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  при  $x=0.3$  для различных частот показана на рис. 1.16. Действительная часть диэлектрической проницаемости достигает максимального значения  $\epsilon_{m}'$  при температуре  $T_m$  на каждой частоте. С увеличением частоты,  $T_m$  растет. Мнимая часть  $\epsilon_r''$  также имеет максимум при температуре  $T_m''$  ниже чем  $T_m$ . С увеличением частоты  $T_m''$  увеличивается. Такие диэлектрические спектры характерны для релаксоров и описываются соотношением Фогеля-Фулчера.

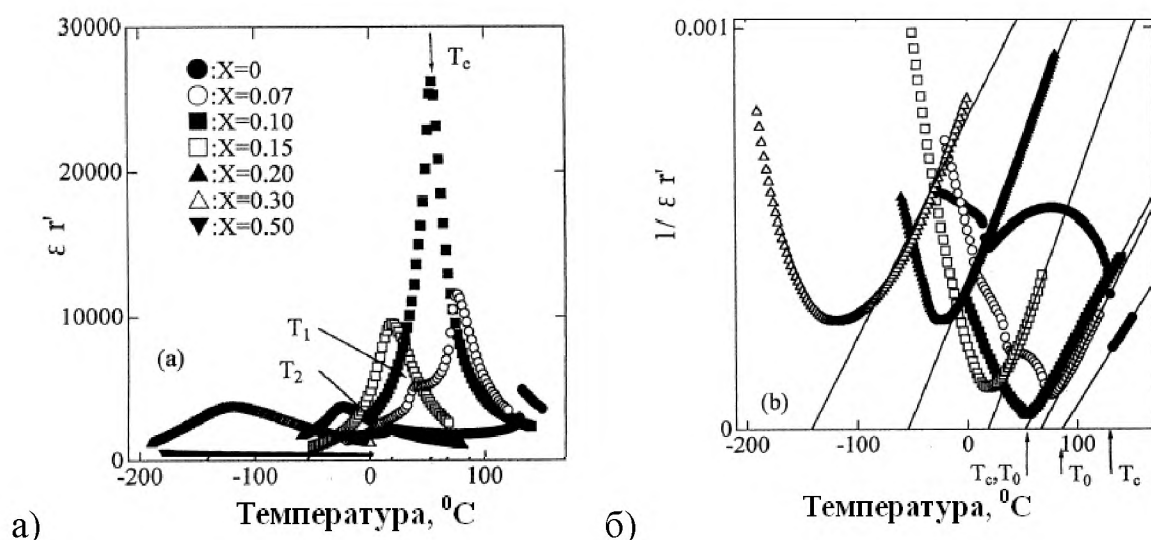


Рис. 1.15. Температурная зависимость (а) действительной части относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_r'$  и (б) ее обратной величины  $1/\epsilon_r'$  твердых растворов  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  для различных концентраций Sn [71].

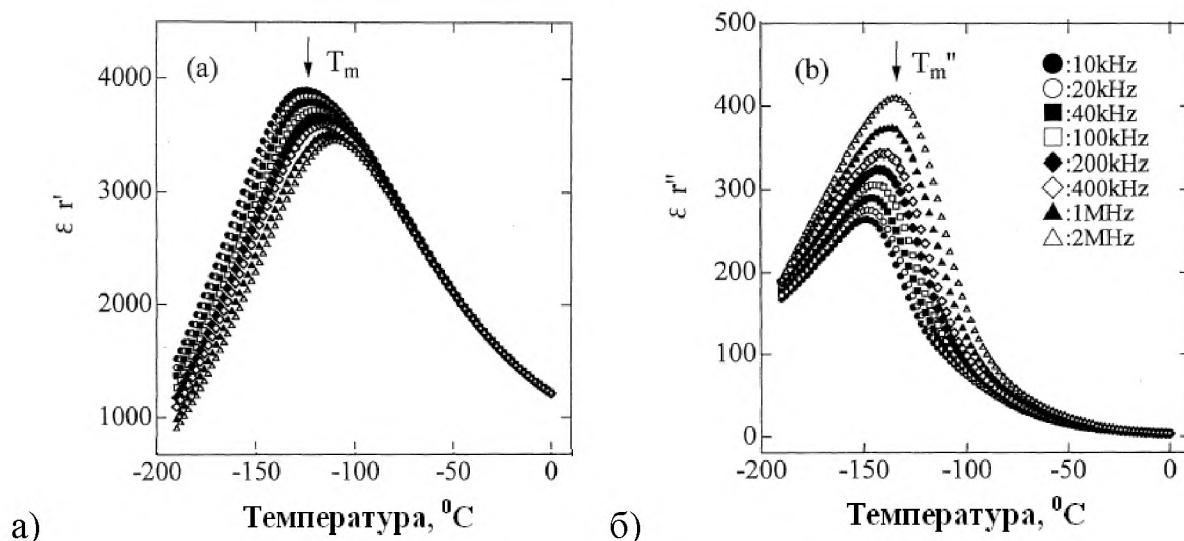


Рис.1.16 Температурные зависимости (а) действительной  $\epsilon_r'$  и (б) мнимой части  $\epsilon_r''$  комплексной диэлектрической проницаемости твердого раствора  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{O}_3$  на различных частотах [71]

Петли диэлектрического гистерезиса твердых растворов  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  для  $x=0.2$  ( $-160^\circ\text{C}$ ), наблюдаемые при температуре ниже  $T_c$ , подтверждают, что фаза, ниже  $T_c$  – сегнетоэлектрическая (рис.1.17.а). Для твердых растворов  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  с  $x=0.3$  ( $-188^\circ\text{C}$ ) наблюдались округленные, ненасыщенные диэлектрические петли при температурах намного выше, чем температура максимума  $\epsilon_r'$ (рис.1.17,б). Такие петли диэлектрического гистерезиса характерны для релаксоров.

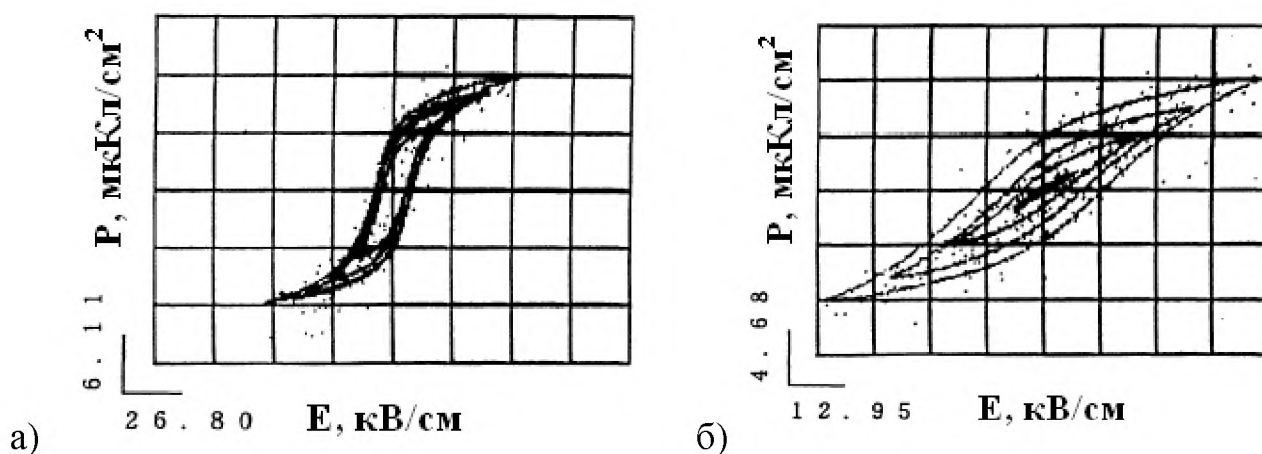


Рис. 1.17. Гистерезис P-E петель с различной амплитудой электрического поля на частоте 30Гц для твердых растворов  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ : (а)  $x=0.2$  при  $T=-160^\circ\text{C}$ , (б)  $x=0.3$  при  $T=188^\circ\text{C}$  [71].

При комнатной температуре петли  $P(E)$  для керамики BTS с различным содержанием Sn показаны на рис.1.18. [74]. Сегнетоэлектрический состав  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.925}\text{Sn}_{0.075})\text{O}_3$  (**BTS7.5**) достигает более высокой максимальной поляризации. Кривая  $P(E)$  имеет гистерезисную форму. Зависимость поляризации  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.15})\text{O}_3$  (**BTS15**) от поля также нелинейная, но почти негистерезисная.

Из вышесказанного следует, что преобразование фазового перехода из сегнетоэлектрического в релаксорный у твердых растворов  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  может возникать при  $x=0.25$  [71, 75- 77].

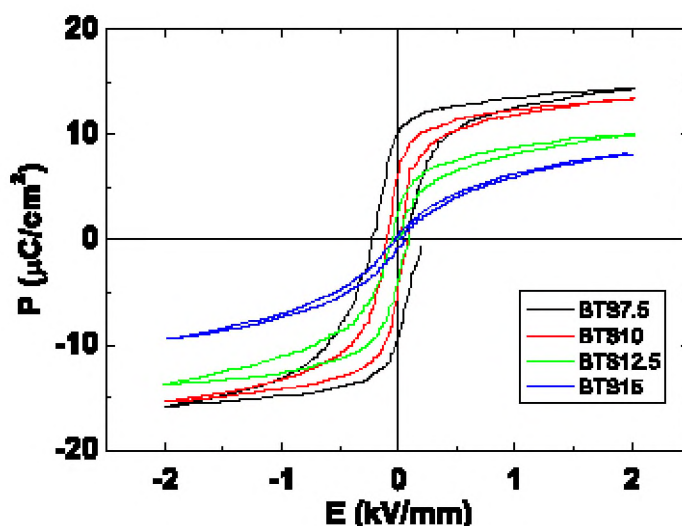


Рис.1.18. Петли поляризации  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  в зависимости от концентрации олова [74].

В настоящей работе в качестве материала исследований использовалась слоистая керамика  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  (BTS), произведенная в университете им. Мартина Лютера г. Halle (Германия). В работе исследовались однородные по составу образцы BTS с  $x=0,075$  (**BTS7.5**); 0,10 (**BTS10**); 0,125 (**BTS12.5**) и 0,15 (**BTS15**), а также образцы с градиентом олова  $0,075 \leq x \leq 0,15$ , состоящие из двух (составы BTS7.5 и BTS15), трех (BTS7.5; BTS10; BTS15) и четырех (BTS7.5; BTS10; BTS12.5 и BTS15) слоев с разной концентрацией олова.

Приготовления образцов с градиентом концентрации олова осуществлялось двумя разными способами:

*1. Прессование и спекание слоев порошка с разной концентрацией олова*

Синтезировались составы керамики BTS с различным содержанием олова, затем производилось послойное формование гранулированного порошка с разной концентрацией олова с дальнейшим прессованием и последующим спеканием в течение одного часа при температуре 1400 °С под одноосным давлением приблизительно 1кПа. Данная технология позволяет получить материал с градиентом химического состава по толщине образца. Более подробно технология изготовления образцов описана в [74].

В работе исследованы диэлектрические и пьезоэлектрические свойства функциональной керамики BTS с различной концентрацией олова по толщине (рис.1.19) [74]. Образцы получены спеканием двух (биморфные, **Z1** и **Z2**): верхний – состав BTS7.5, нижний – BTS15; трех (триморфные, **D**) добавлен промежуточный слой BTS10 и четырех (тетраморфные, **V**) – промежуточные слои BTS10 и BTS12.5, слоев с разной концентрацией олова. Образцы **Z1** и **Z2** были изначально поляризованы в противоположном направлении.

На рис. 1.20 показан градиент олова полученных таким образом образцов после изготовления. Полная толщина образцов была около 1.1 мм. Электроды наносились на обе стороны образцов. Концентрации олова были измерены электронно-зондовый микроанализом (EPMA) [74]. По результатам электронно-зондового микроанализа видно, что профиль концентрации олова, приближенный к линейному, имеют четырехслойные образцы (рис. 1.20).

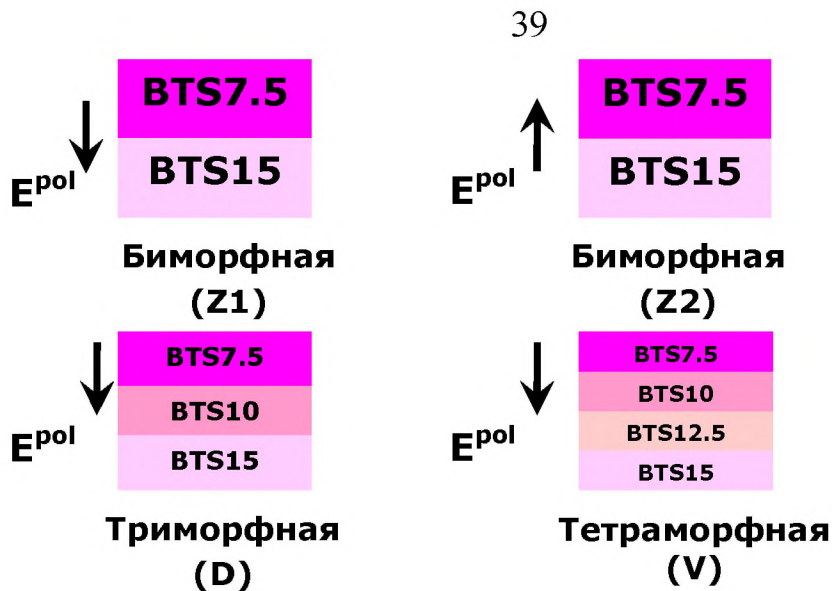


Рис. 1.19 Функционально градиентная керамика BTS [74].

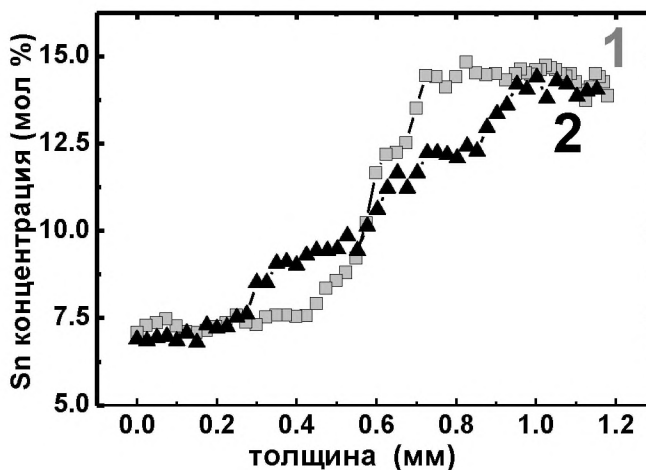


Рис. 1.20. Профиль концентрации олова в биморфной и четырехморфной функционально градиентной керамики  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  [74]. Кривая 1 – двухслойный образец, 2 – четырехслойный.

## 2. Склеивание образцов с разной концентрацией олова

Четыре образца керамики BTS, содержащие 7,5; 10; 12,5 и 15 % олова склеиваются в один (образец **PG**), после чего осуществлялась поляризация образца. Поле прикладывалось аналогично поляризации образца **V**. Полученный таким способом образец имеет распределение концентрации олова по толщине и профиль поляризации, представленные на рис. 1.21.

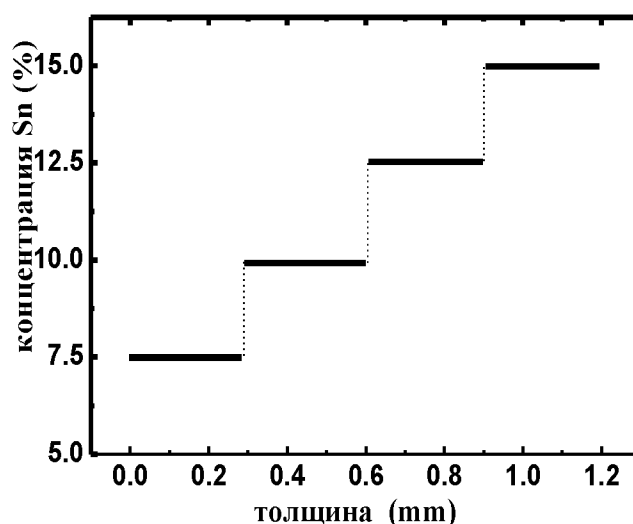


Рис. 1.21. – Профиль концентрации олова в четырехслойной функционально-градиентной керамике  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ , полученной путем склеивания.

Предварительная поляризация при получении образцов керамики осуществлялась в полях 2 кВ/мм (для образцов однородного состава) и 5 кВ/мм (для образцов с градиентом состава). Направление прикладываемого электрического поля показано на рис. 1.19. После температурных измерений проводилась дополнительная поляризация образцов в полях 0,6 кВ/мм. Необходимо отметить, что сразу после поляризации появляется значительная постоянная составляющая тока, текущего с образца через операционный усилитель. Она релаксирует до нуля в течение 10-15 минут. Естественно предположить, что постоянный ток, быстро релаксирующий во времени, обусловлен перераспределением свободного экранирующего заряда во внешней цепи.



## Глава 2. Методики исследования, теоретические основы анализа и обработки результатов

### 2. 1. Феноменологическая теория поляризации в переменных полях

Поляризационные процессы в переменных полях в общем случае рассматривают как неравновесные, однако при достаточно медленных изменениях электрических полей  $E(t)$ , существенно меньших по сравнению с характерными движениями микроскопических частиц, электрическую поляризацию  $P(t)$ , вызванную этим электрическим полем, в каждый момент времени можно считать равновесной с  $E(t)$ . В таком случае справедливо соотношение:

$$P(t) = \varepsilon_0 \chi E(t), \quad (2.1)$$

где  $\chi$  – диэлектрическая восприимчивость, зависящая от параметров состояния вещества, но не зависящая от времени. Уравнение для электрической индукции в квазистатическом случае можно записать следующим образом:

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon E(t), \quad (2.2)$$

где  $\varepsilon = 1 + \chi$  – диэлектрическая проницаемость, имеющая смысл в квазистатических полях.

При высоких частотах поля, движение микроскопических частиц не успевает за изменениями поля и квазистатические соотношения (2.1) и (2.2) применять нельзя. Вводя в электрическую индукцию фазовый сдвиг, учитывающий запаздывание движения микрочастиц, получим, согласно [78], следующее выражение:

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon'(\omega) E_0 \cos \omega t + \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega) E_0 \sin \omega t. \quad (2.3)$$

Здесь  $\varepsilon'$  – обобщение диэлектрической проницаемости для синусоидальных полей.  $\varepsilon''$  – мера амплитуды компонента  $D(t)$ , отличающегося по фазе от  $E(t)$  на  $\frac{\pi}{2}$ . Этот компонент определяет энергетические потери в диэлектрике, поэтому его часто называют фактором потерь.

Явления поляризации для линейных диэлектриков, благодаря выполнению принципа суперпозиции, можно описать с помощью функции

отклика релаксации. Мгновенное изменение Максвеллова поля от  $E_1$  до  $E_2$  в момент времени  $t$  описывается соотношением:

$$E(t) = E_1 + (E_1 - E_2)S(t - t'), \quad (2.4)$$

где  $S$  – единичная ступенчатая функция, удовлетворяющая условиям:  $S(t) = 0$  при  $t \leq 0$  и  $S(t) = 1$  при  $t > 0$ . Поле  $E(t)$ , согласно (2.4), может рассматриваться как суперпозиция статического поля  $E_2$  и зависящего от времени поля  $E'$ , которое можно представить в виде:

$$E'(t) = (E_1 - E_2)(1 - S(t - t')). \quad (2.5)$$

В таком случае поляризация  $P$  при  $t \geq t'$  обусловлена одновременным действием равновесной поляризации  $\varepsilon_0\chi E_2$  и откликом поляризации на изменение поля  $(E_1 - E_2)$ :

$$P(t) = \varepsilon_0\chi E_2 + \varepsilon_0\chi(E_1 - E_2)F_p(t - t'), \quad (2.6)$$

где  $F_p$  – ступенчатая функция отклика или функция спадания поляризации.

При больших временах  $t$  поляризация  $P$  стремится к равновесному значению, обусловленному статическим полем  $E_2$ . Поэтому  $F_p(\infty) = 0$ . Произвольная временная зависимость поляризации  $P$  от поля  $E$  может быть представлена соотношением:

$$P(t) = \varepsilon_0\chi \int_{-\infty}^t E(t') \left[ \frac{-\partial F_p(t-t')}{\partial(t-t')} \right] dt' = \varepsilon_0\chi \int_{-\infty}^t E(t') f_p(t-t') dt', \quad (2.7)$$

где функция

$$f_p(t-t') = \frac{-\partial F_p(t-t')}{\partial(t-t')} = -\frac{\partial}{\partial t} F_p(t-t') \quad (2.8)$$

называется импульсной функцией отклика. Уравнением (2.7) задается общее выражение поляризации для случая изменяющегося во времени внешнего поля. Интегрирование (2.8) с учетом  $F_p(0) = 1$  и  $F_p(\infty) = 0$  дает

$$\int_0^{\infty} f_p(t) dt = 1. \quad (2.9)$$

Известно, что

$$D = \varepsilon_0 E + P. \quad (2.10)$$

Запишем выражение для электрической индукции в виде, аналогичном (2.6):

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon E_2 + \varepsilon_0 \varepsilon (E_1 - E_2) F_D(t - t'), t \geq t', \quad (2.11)$$

и  $F_D(0) = 1$  и  $F_D(\infty) = 0$ .

Временную зависимость индукции  $D(t)$  можно представить в виде, подобном виду уравнения (2.7)

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon \int_{-\infty}^t E(t') f_D(t - t') dt', \quad (2.12)$$

где

$$f_D(t - t') = -\frac{\partial}{\partial t} F_D(t - t'). \quad (2.13)$$

Связь между ступенчатыми функциями отклика  $F_D(t - t')$  и  $F_P(t - t')$  можно получить, подставляя уравнения (2.6) и (2.11) в (2.10):

$$\varepsilon F_D(t - t') = (1 - S(t - t')) + \chi F_P(t - t'), \quad (2.14)$$

а связь между импульсными функциями отклика  $f_D(t - t')$  и  $f_P(t - t')$  получается, если подставить (2.8) и (2.13) в (2.10):

$$\varepsilon f_D(t - t') = \delta(t - t') + \chi f_P(t - t'), \quad (2.15)$$

где  $\delta(t - t')$  - дельта-функция.

Единичная ступенчатая функция в уравнении (2.14) предполагает мгновенное уменьшение функции  $F_D(t - t')$  при  $t = t'$  от величины  $F_D(0) = 1$  до величины

$$\lim_{t \rightarrow t'} F_D(t - t') = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon}. \quad (2.16)$$

Ступенчатая функция отклика поляризации не может отобразить мгновенные перепады, так как поляризация обусловлена ориентацией микроскопических частиц, имеющих конечные скорости движений.

Процессы индуцированной поляризации устанавливаются значительно быстрее процессов ориентационной поляризации. Ориентационная поляризация не проявляется на достаточно высоких частотах из-за ее инерционности, и вклад в поляризацию дают только индуцированные электрические моменты молекул:

$$P_{\text{инд}}(t) = \varepsilon_0 (\varepsilon_\infty - 1) E(t), \quad (2.17)$$

где  $\varepsilon_\infty$  - квазиоптическая диэлектрическая проницаемость, а уравнение (2.10) принимает вид:

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty E(t) + P_{op}(t). \quad (2.18)$$

Поведение ориентационной поляризации в зависимости от переменного электромагнитного поля удобно описывать с помощью функций  $F_P^{op}$  и  $f_P^{op}$ , которые определяются из уравнений, аналогичных (2.6) и (2.7). Приравнивая полученные выражения уравнениям (2.11) и (2.12), можно получить

$$F_D(t - t') = \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon} [1 - S(t - t')] + \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{\varepsilon} F_P^{op}(t - t'), \quad (2.19)$$

$$f_D(t - t') = \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon} \delta(t - t') + \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{\varepsilon} f_P^{op}(t - t'). \quad (2.20)$$

Учитывая (2.19), уравнение (2.16) должно быть скорректировано

$$\lim_{t \rightarrow t'} F_D(t - t') = \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{\varepsilon}. \quad (2.21)$$

Уравнения для соответствующих функций отклика поляризации можно получить, сравнивая (2.19) и (2.20) с (2.14) и (2.15):

$$F_P(t - t') = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon - 1} \left[ 1 - S(t - t') + \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon - 1} F_P^{op}(t - t') \right], \quad (2.22)$$

$$f_P(t - t') = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon - 1} \delta(t - t') + \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{\varepsilon - 1} f_P^{op}(t - t'). \quad (2.23)$$

Из (2.22) следует, что

$$\lim_{t \rightarrow t'} F_P(t - t') = \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{\varepsilon - 1}. \quad (2.24)$$

В случае синусоидальных полей  $E \cos \omega t'$  уравнение (2.12), согласно [79], можно представить в виде:

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon E_0 \cos \omega t \int_0^\infty \cos \omega t' f_D(t') dt' + \varepsilon_0 \varepsilon E_0 \int_0^\infty \sin \omega t' f_D(t') dt'. \quad (2.25)$$

С учетом (2.3) из (2.25) следует:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon \int_0^\infty \cos \omega t' f_D(t') dt' \quad (2.26)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon \int_0^\infty \sin \omega t' f_D(t') dt'. \quad (2.27)$$

То есть функция  $D(t)$  запаздывает во времени от функции  $E(t)$ . Это связано с инерционностью поляризационных процессов. Тогда комплексную диэлектрическую проницаемость можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \varepsilon^*(\omega) &= \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \\ \varepsilon \left[ \int_0^\infty \cos\omega t' f_D(t') dt' - i \int_0^\infty \sin\omega t' f_D(t') dt' \right] &= \varepsilon \int_0^\infty \exp(-i\omega t') f_D(t') dt' = \\ &= \varepsilon \mathcal{L}_{i\omega}(f_D), \end{aligned} \quad (2.28)$$

где  $\mathcal{L}_{i\omega}(f_D)$  - преобразование Лапласа функции  $f_D$ . Тогда  $\varepsilon'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega)$  примут вид:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon \operatorname{Re}(\mathcal{L}_{i\omega}(f_D)) \quad (2.29)$$

$$\varepsilon''(\omega) = -\varepsilon \operatorname{Im}(\mathcal{L}_{i\omega}(f_D)), \quad (2.30)$$

представляя связь  $\varepsilon'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega)$  с импульсной функцией отклика электрической индукции. Комплексную диэлектрическую проницаемость можно выразить через импульсную функцию отклика поляризации  $f_P$ :

$$\varepsilon^*(\omega) = 1 + (\varepsilon - 1) \mathcal{L}_{i\omega}(f_P). \quad (2.31)$$

Ориентационная составляющая  $\varepsilon^*(\omega)$  связана с соответствующей функцией отклика соотношением:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_c - \varepsilon_\infty) \mathcal{L}_{i\omega}(f_P^{\text{op}}), \quad (2.32)$$

где  $\varepsilon_\infty$  – высокочастотная диэлектрическая проницаемость, соответствующая вкладу индуцированной поляризации.

Используя уравнения аналогичные (2.29) и (2.30), для комплексной поляризуемости можно получить следующее соотношение:

$$\frac{\alpha^*(\omega)}{\alpha'(0)} = 1 - i\omega \int_0^\infty R(t) \exp(-i\omega t) dt, \quad (2.33)$$

где  $R(t) = \frac{b(t)}{b(0)}$ ;  $b(t) = \alpha(\infty) - \alpha(t)$  – функция последствия. Уравнение (2.33) является результатом теории линейного отклика.

Взаимосвязанность и взаимообусловленность действительной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости отражают уравнения Крамерса-Кронига:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} \cdot v. p. \int_0^\infty \frac{\omega \varepsilon''(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega, \quad (2.34)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{2}{\pi} \omega_0 \cdot v. p. \int_0^\infty \frac{\varepsilon'(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega. \quad (2.35)$$

Эти соотношения являются следствием причинной связи между поляризацией  $P$  и напряженностью поля  $E$ .

Поляризационные процессы, зависящие от времени, могут быть разделены на резонансные и релаксационные. Резонансным процессам соответствуют индуцированные типы поляризации, а релаксационным – ориентационная поляризация. Если имеется поляризация в отсутствие поля, созданная ранее внешним полем, то уменьшение поляризации, согласно [80], зависит только от величины ориентационной поляризации в данный момент, которой это уменьшение пропорционально. В таком случае дифференциальное уравнение для ориентационной поляризации в отсутствие электрического поля имеет вид:

$$\dot{P}_{op}(t) = \frac{1}{\tau} P_{op}(t), \quad (2.36)$$

где  $\frac{1}{\tau}$  - коэффициент пропорциональности. Решение данного уравнения приводит к следующему выводу: ступенчатая функция отклика ориентационной поляризации спадает экспоненциально

$$F_P^{op}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (2.37)$$

где  $\tau$  – константа, называемая временем релаксации. Импульсная функция отклика ориентационной поляризации примет вид

$$f_P^{op}(t) = -\frac{\partial}{\partial t} F_P^{op}(t) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (2.38)$$

Подставляя этот результат в (2.32), получим:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}. \quad (2.39)$$

Из (2.39) следует выражение для действительной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_c - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (2.40)$$

Уравнения (2.40) называются формулами Дебая. Они описывают свойства диэлектриков в переменных полях в предположении экспоненциального закона установления равновесия функции  $F_P^{op}(t)$ .

Формулы Дебая позволяют по экспериментальным данным  $\varepsilon'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega)$  определить время релаксации  $\tau$ :

$$\tau = \frac{\varepsilon_c - \varepsilon'(\omega)}{\omega \varepsilon''(\omega)} = \frac{1}{\omega} \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty}. \quad (2.41)$$

Эти уравнения устанавливают возможность экспериментального определения времени релаксации  $\tau$  с привлечением одночастотной измерительной аппаратуры.

Уравнения (2.37) – (2.41) удовлетворительно описывают поведение ориентационной поляризации большого числа конденсированных систем. Однако для многих систем эти уравнения неприменимы. Для них наблюдается более чем один максимум  $\varepsilon''(\omega)$  или большее уширение кривой  $\varepsilon''(\omega)$ .

Более общее описание поведения поляризации можно получить исходя из кинетического уравнения диффузии:

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial f}{\partial\theta} \right) + \beta \left[ \frac{\partial U}{\partial\theta} \frac{\partial f}{\partial\theta} - \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial U}{\partial\theta} \right) f \right] = \beta W \frac{\partial f}{\partial t}. \quad (2.42)$$

В этом уравнении функция распределения  $f(\theta, \dot{\theta})$  зависит от одного параметра – угла вращения  $\theta$ , так же, как и потенциальная энергия взаимодействия  $U = -\rho E \cos\theta$ . В линейном приближении решение кинетического уравнения диффузии имеет вид [81]:

$$f(\theta, \dot{\theta}, 0) = A \exp\left(\frac{pE}{kT} \cos\theta\right) = A \left(1 + \frac{pE}{kT} \cos\theta + \dots\right), \quad (2.43)$$

где  $A$  – некоторая постоянная.

Наличие углового множителя  $\cos\theta$  приводит к существенной зависимости дипольного отклика от угловой скорости молекул, обуславливая его релаксационный, либо резонансный характер.

Уравнение для среднего дипольного момента молекулы имеет вид:

$$\langle \vec{p}(t) \cdot \vec{e} \rangle = \frac{p^2 E}{2kT} \exp\left[-\frac{kT}{I\beta^2} (\beta t - 1 + e^{-\beta t})\right], t > 0 \quad (2.44)$$

$I$  – момент инерции;  $\beta$  – коэффициент трения, соответствующий Винеровским процессам, для которых  $\frac{d\omega}{dt} = -\beta\omega$ . Комплексную поляризуемость можно найти, используя уравнение (2.33):

$$\frac{\alpha(\omega)}{\alpha'(0)} = 1 - i\omega \int_0^{\infty} R(t) \exp(-i\omega t) dt, \quad (2.45)$$

где  $\alpha'(0) = \frac{p^2}{2kT}$ ,  $R(t) = \frac{\langle \overline{p(t)} \cdot \vec{e} \rangle}{\langle \overline{p(0)} \cdot \vec{e} \rangle}$ .

Подставляя (2.44) в уравнение (2.45) имеем следующий результат:

$$\frac{\alpha(\omega)}{\alpha'(0)} = 1 - \frac{i\omega}{\beta} \left[ \frac{1}{i\omega/\beta} + \frac{\gamma}{1+i\omega/\beta} + \frac{2\gamma}{2+i\omega/\beta} + \frac{3\gamma}{3+i\omega/\beta} + \dots \right], \quad (2.46)$$

где  $\gamma = kT/I\beta^2$ .

Первое приближение данного разложения является релаксационной формулой Дебая:

$$\frac{\alpha(\omega)}{\alpha'(0)} = \frac{1}{1+i\omega\tau_0}, \quad (2.46a)$$

где  $\tau_0 = I\beta/kT$ .

Последующее приближение, кроме релаксационного вклада, содержит и резонансный вклад:

$$\frac{\alpha(\omega)}{\alpha'(0)} = \frac{1}{1+i\omega\tau_0 - \omega^2\tau_0/\beta}. \quad (2.46b)$$

Представим уравнение для среднего дипольного момента молекулы (2.44) в более наглядном виде

$$\langle \overline{p(t)} \cdot \vec{e} \rangle = \frac{p^2 E}{2kT} \left\{ \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) - \frac{\gamma}{1!} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) + \dots \right\} e^\gamma. \quad (2.44a)$$

Оно позволяет сделать анализ влияния параметра  $\gamma$  на дипольный момент  $\langle \overline{p(t)} \cdot \vec{e} \rangle$ .

Во-первых, инерционный эффект приводит к дискретному ряду времен релаксации в отличие от единственного времени релаксации в теории Дебая. Однако на больших временных интервалах (когда  $t \gg \beta^{-1}$ ) это уравнение переходит в уравнение Дебая  $\langle \overline{p(t)} \cdot \vec{e} \rangle = \frac{p^2 E}{2kT} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right)$ . С другой стороны, на малых временных интервалах (когда  $t \ll \beta^{-1}$ )  $\langle \overline{p(t)} \cdot \vec{e} \rangle = \frac{p^2 E}{2kT} \exp\left(-\frac{kt}{2I} t^2\right)$ .

Такой же результат может быть получен из кинетической теории.

При описании поведения отклика частотной области, первое приближение ряда (2.46) содержит определенную долю уравнения Дебая. Второе приближение содержит вклад в функцию отклика, описываемый



моделью, подобной модели затухающего осциллятора. Представление различных вкладов в дипольную поляризацию с помощью ряда разложения допустимо при условии  $\gamma \leq 0.05$ . Для больших значений  $\gamma$  необходимо учитывать последующие члены разложения (2.46).

Поведение индуцированной поляризации в переменных полях так-же можно описать феноменологически. Индуцированная поляризация проявляется в резких абсорбционных линиях при частотах  $\omega_k$ , соответствующих характерным временам движения микрочастиц. Данное явление обусловлено дискретностью энергетических уровней этих микрочастиц. В первом приближении линии поглощения соответствуют дельта-функциям в частотной зависимости  $\varepsilon''(\omega) = \sum A_k \delta(\omega - \omega_k)$  [82]. Применяя уравнение Крамерса-Кронига, можно получить следующее выражение для  $\varepsilon'(\omega)$ :

$$\varepsilon'(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \sum \frac{\omega_k A_k}{\omega_k^2 - \omega^2}. \quad (2.47)$$

Из (2.47) следует, что при резонансе  $\omega_k = \omega$  функция  $\varepsilon'(\omega)$  обращается в бесконечность. Это значит, что по макроскопическому отклику  $\varepsilon'(\omega)$  могут быть определены динамические переменные соответствующих микрочастиц. Функции откликов, соответствующих различным линиям поглощения, определяются как:

$$F_p^k(t) = \cos(\omega_k t); \quad (2.48)$$

$$f_p^k(t) = \omega_k \cos(\omega_k t). \quad (2.49)$$

Уравнение (2.48) можно получить, предполагая, что в отсутствие поля, поведение поляризации подчиняется дифференциальному уравнению:

$$\ddot{P}(t) = -\omega_k^2 P(t), \quad (2.50)$$

которое является уравнением движения гармонического осциллятора в отсутствие затуханий. В реальных системах всегда имеют место потери энергии, что приводит к конечной ширине отклика системы на внешнее воздействие. Конечная ширина отклика реальной системы может быть отображена введением в (2.50) члена  $P(t)$  или приближенной функции  $\varepsilon''(\omega)$ ,

описывающей поведение отклика вблизи резонанса  $\omega_k$ . Тот факт, что функция  $\varepsilon''(\omega)$  симметрична относительно  $\omega_k$ , позволяет ввести фактор затухания в (2.49):

$$f_p^k(t) = \frac{2}{\pi \Delta \varepsilon_k} \sin \omega_k t \int_{\max k} \varepsilon''(\omega) \cos(\omega - \omega_k) t d\omega. \quad (2.51)$$

Для бесконечно узкого пика интеграл в (2.47) дает постоянный коэффициент и (2.51) сводится к (2.49). При конечной ширине интеграл дает функцию спадания, которая равна ступенчатой функции отклика. Затухание в диэлектрике приводит к характерной зависимости  $\varepsilon'(\omega)$  (дисперсии) в области резонансной частоты.

Релаксационные и резонансные явления, описываемые с помощью функций откликов, могут быть рассмотрены в модели, принятой в теории Друде–Лорентца. В соответствии с этой моделью частица с массой  $m$  и зарядом  $e$  упруго связана с ее положением равновесия и в отсутствие затухания совершает гармонические колебания с собственной частотой  $\omega$ . При наличии затуханий колебаний за счет рассеяния энергии в среде и при ступенчатом воздействии электрического поля  $E$  уравнение движения частицы описывается следующим образом:

$$m\ddot{r} + m\Gamma\dot{r} + m\omega_0^2 r = eE, \quad (2.52)$$

где  $\Gamma$  – коэффициент затухания.

Это уравнение описывает гармонические колебания, амплитуда которых во времени уменьшается. В момент включения поля  $E$  начинаются затухающие колебания поляризации  $P$  относительно стационарного положения  $P_c = N(e^2 E / m\Gamma)$ . Время установления стационарного состояния тем меньше, чем больше коэффициент затухания  $\Gamma$ . При очень больших  $\Gamma$  наблюдается аperiодический процесс установления поляризации  $P$ . Тогда первым слагаемым в (2.52) можно пренебречь, а решение уравнения  $m\Gamma\dot{r} + m\omega_0^2 r = eE$  приводит к  $P = P_c(1 - e^{-t/\tau})$ , где  $P_c = N \frac{e^2 E}{m\Gamma}$ ,  $\tau = \frac{\Gamma}{\omega^2}$  – время релаксации (время установления равновесного состояния). Для объяснения затухания в системе предполагается наличие взаимодействия частиц между

собой или окружающей средой [83]. Обычно предполагается, что взаимодействие проявляется в виде столкновений достаточно малой продолжительности. Это означает, что уравнение движения (2.52) справедливо все время, за исключением времени столкновения. Если предположить, что время столкновений мало, по сравнению с временем движения частицы, то это, фактически, означает, что каждый осциллятор удовлетворяет уравнению (2.50) гармонических колебаний (в отсутствие затуханий), но в результате столкновения частицы переходят в состояние с другой энергией (и фазой). Это приводит, в соответствии со статистической механикой к некоторой определенной энергии, усредненной по интервалу времени, превышающему время между столкновениями. Столкновения могут происходить не только между осцилляторами, как в газе осцилляторов, но и в непрерывной жидкой или твердой среде. Столкновения приводят к изменению фазы движения частицы и стремятся подавить всякие колебания поляризации. Этим объясняется тот факт, что равновесие поляризации после включения внешнего поля  $E$  достигается постепенно, если среднее время между двумя столкновениями мало по сравнению с периодом колебаний поля. В противном случае возникают затухающие колебания, продолжающиеся в течение времени, сравнимого со временем между двумя столкновениями.

## 2.2. Эмпирическое описание диэлектрической релаксации

В общем случае, вклад в статическую диэлектрическую проницаемость может быть обусловлен группой диполей, имеющих собственные времена релаксации в интервале от  $\tau$  до  $\tau + d\tau$ . Предполагая, что диполи не взаимодействуют между собой, их различные вклады в диэлектрическую проницаемость можно представить линейной суперпозицией [82]:

$$\varepsilon_c - \varepsilon_\infty = \int_0^{\infty} g(\tau) d\tau, \quad (2.53)$$

где  $g(\tau)$  – функция распределения времен релаксации. Диполи с временами релаксации, лежащими в интервале от  $\tau$  до  $\tau + d\tau$ , дают вклад в функцию  $F_p^{op}(t)$ , пропорциональный  $g(\tau)$ , то есть  $d(\varepsilon_c - \varepsilon_\infty) = g(\tau)d\tau$  значит

$$F_p^{op}(t) = \int_0^{\infty} \exp(-t/\tau) \frac{g(\tau)}{\tau} d\tau. \quad (2.54)$$

Подставляя (2.53) и (2.54) в (2.39) имеем

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \int_0^{\infty} \frac{g(\tau)d\tau}{1 + i\omega\tau}. \quad (2.55)$$

Используя логарифмическую функцию распределения  $G(\ln\tau)$  можно представить уравнение (2.55) следующим образом:

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = (\varepsilon_c - \varepsilon_\infty) \int_0^{\infty} \frac{G(\ln\tau)d\ln\tau}{1 + i\omega\tau} \quad (2.56)$$

с учетом того, что  $\int_0^{\infty} G(\ln\tau)d\ln\tau = 1$ .

На базе уравнения (2.56) можно рассматривать релаксационные явления, которые соответствуют эмпирическим моделям описания диэлектрической релаксации. По заданной зависимости  $\varepsilon^*(\omega)$  можно определить функцию распределения  $G(\ln\tau)$  методом Фурье-преобразования. Решение этой задачи в общем виде представляет значительные трудности. Поэтому при обработке массива экспериментальных данных прибегают к различным приближениям в выборе функции распределения.

Одним из наиболее широко применяемых методов представления экспериментальных данных является графический метод Коула-Коула. Для веществ, у которых времена релаксации близки друг к другу, зависимость  $\varepsilon'' = \varepsilon''(\varepsilon')$  имеет вид дуги окружности, опирающейся на отрезок  $\varepsilon_c - \varepsilon_\infty$ . В случае единственного времени релаксации  $\varepsilon'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega)$  задаются

уравнениями (2.40) и (2.41), а точки  $(\varepsilon', \varepsilon'')$  укладываются на полуокружность дуги с радиусом  $\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_\infty}{2}$ , которая пересекает ось абсцисс в точках  $\varepsilon' = \varepsilon_c$  и  $\varepsilon' = \varepsilon_\infty$ . Это следует из равенства, получаемого из (2.40) [82]

$$[\varepsilon''(\omega)]^2 = [\varepsilon_c - \varepsilon'(\omega)][\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty]. \quad (2.57)$$

При наличии распределения времен релаксации можно определить отклонения от (2.41):

$$\begin{aligned} & [\varepsilon_c - \varepsilon'(\omega)][\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty] - [\varepsilon'(\omega)]^2 = \\ & = \frac{1}{2}(\varepsilon_c - \varepsilon_\infty)\omega^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{(\tau_1 - \tau_2)^2 G(\ln\tau_1)G(\ln\tau_2)}{(1 + \omega^2\tau_1^2)(1 + \omega^2\tau_2^2)} d\ln\tau_1 d\ln\tau_2 \end{aligned} \quad (2.58)$$

Левая часть (2.58) всегда больше нуля, если  $G(\ln\tau)$  отличается от единицы. Отклонения (2.58) наблюдаемого релаксационного процесса от дебаевского удобно наблюдать на диаграмме Коула-Коула. Например, методом Коула-Коула можно получить информацию о симметричности функции распределения  $G(\ln\tau)$ . Углы, образуемые кривой  $\varepsilon''(\varepsilon')$  с осью  $\varepsilon'$  при  $\omega = 0$  и  $\omega = \infty$ , позволяют получить сведения об асимптотическом поведении функции распределения времен релаксации для  $\tau \rightarrow \infty$  и  $\tau \rightarrow 0$  соответственно.

При относительно широких распределениях времен релаксации, функцию распределения можно рассчитать приближенно, исходя из поведения  $\varepsilon'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega)$ . Первое приближение для  $G(\ln\tau)$  может быть принято при рассмотрении  $\varepsilon''(\omega)$  в соответствии с (2.56), когда выполняется непрерывное распределение времен релаксации. Если оно имеет такую функцию распределения, что ее изменения несущественны на всем протяжении, где  $\frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$  отстоит далеко от нуля, то  $G(\ln\tau)$  можно заменить постоянной величиной  $G(\ln 1/\omega)$ , в таком случае

$$\begin{aligned}\varepsilon''(\omega) &= (\varepsilon_C - \varepsilon_\infty) \int_{t=0}^{\infty} G\left(\ln \frac{1}{\omega}\right) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} d\ln\tau = (\varepsilon_C - \varepsilon_\infty) G\left(\ln \frac{1}{\omega}\right) \int_0^{\infty} \frac{\omega\tau d\ln\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \\ &= \frac{(\varepsilon_C - \varepsilon_\infty) G\left(\ln \frac{1}{\omega}\right)}{2}\end{aligned}\quad (2.59)$$

Уравнение (2.45) дает приближенное выражение для функции распределения

$$G_{\text{пр}}\left(\ln \frac{1}{\omega}\right) = \frac{2\varepsilon''(\omega)}{\pi(\varepsilon_C - \varepsilon_\infty)}.\quad (2.60)$$

Если ввести весовую функцию, называемую функцией интенсивности

$$h(\omega, \tau) = \frac{2\omega\tau}{\pi(1 + \omega^2\tau^2)},$$

то выражение (2.60) можно связать с действительной функцией распределения (2.56), то есть

$$G_{\text{пр}}\left(\frac{1}{\omega}\right) = \int_0^{\infty} G(\ln\tau)h(\omega\tau)d\ln\tau.\quad (2.61)$$

Возможны и другие приближения  $G(\ln\tau)$ , которые отличаются выбором вида функции интенсивности  $h(\omega, \tau)$ .

Наиболее простое выражение для описания экспериментальных данных релаксации соответствует единственному времени релаксации, когда (2.56) переходит в уравнение Дебая. В этом случае диаграмма Коула-Коула представляется полуокружностью в координатах  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$ .

Уравнение Коула-Коула является наиболее распространенным эмпирическим уравнением. Его графическое представление имеет вид дуги окружности, опирающейся на отрезок  $(\varepsilon_C - \varepsilon_\infty)$ . Радиус этой окружности, проведенный в точку  $\varepsilon_C$  или  $\varepsilon_\infty$  составляет с осью абсцисс некоторый угол  $\frac{\alpha\pi}{2}$ .

Уравнение Коула-Коула имеет вид

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_C - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}.\quad (2.62)$$

Параметр распределения времен релаксации  $\alpha$  характеризует ширину спектра времен релаксации. При  $\alpha = 0$  соотношение (2.62) переходит в формулу Дебая. Функция распределения времени релаксации, соответствующая уравнению Коула-Коула, которую получают в результате определения  $\varepsilon'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega)$  из уравнения (2.62), имеет колоколообразный вид.

$$G(\ln\tau) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\sin\pi\alpha}{\cosh[1 - \alpha \ln(\tau_0/\tau)] - \cos\pi\alpha}. \quad (2.63)$$

Как следует из (2.63) функция симметрична относительно частоты  $\omega = \frac{1}{\tau}$ . В тех случаях, когда различные диполи вносят различный вклад в величину  $(\varepsilon_c - \varepsilon_\infty)$ , диаграммы Коула-Коула перестают быть симметричными относительно  $\omega = \frac{1}{\tau_0}$ . Например, если в распределении времени релаксации преобладают низкочастотные диполи, то диаграмма комплексной диэлектрической проницаемости принимает вид скошенной дуги. Такие диаграммы описываются уравнениями Дэвидсона-Коула, предложившими эмпирическое уравнение

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)^\beta}, \quad 0 \leq \beta \leq 1. \quad (2.64)$$

Уравнению Дэвидсона-Коула соответствует асимметричная функция распределения:

$$G(\ln\tau) = \frac{1}{\pi} \cdot \left( \frac{\tau}{\tau_0 - \tau} \right)^\beta \sin\pi\beta$$

при  $\tau < \tau_0$ ;  $G = 0$  при  $\tau > \tau_0 = \frac{\pi t g \delta}{2(\beta+1)\omega_0}$ . Более сложную функциональную зависимость предложили Гаврильяк и Негами:

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_\infty}{(1 + (i\omega_0\tau)^{1-\alpha})^\beta}. \quad (2.65)$$

Фуосс и Кирквуд предложили уравнение для случая одного времени релаксации

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_c - \varepsilon_\infty)\omega\tau_0}{1 + \omega^2\tau_0^2} - \varepsilon_m'' \operatorname{sech} \ln \omega\tau_0, \quad (2.66)$$

где  $\varepsilon_m''$  – максимальное значение функции  $\varepsilon''(\omega)$  – равняется  $\varepsilon_m'' = \frac{1}{2}(\varepsilon_c - \varepsilon_\infty)$ .

Уравнение Фуосса-Кирквуда достаточно простое для объяснения экспериментальных результатов, а его параметры связаны с параметрами уравнений Коула-Коула, Дэвидсона-Коула, которые несут определенный физический смысл.

Модификацией уравнения Фуосса-Кирквуда является уравнение Йоншера [84]:

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{A}{(\omega/\omega_1)^{-m} + (\omega/\omega_2)^{1-n}}, \quad (2.67)$$

где  $0 \leq m \leq 1, 0 \leq n \leq 1$ . Уравнение (2.67) имеет максимум  $\varepsilon_m''$  при  $\omega_m =$

$\left[ \frac{m}{1-n} \omega_1^m \omega_2^{1-n} \right]^{\frac{1}{m-n+1}}$ . Величины  $\omega_1$  и  $m_1$  и  $\omega_2$  и  $n$  соответственно характеризуют поведение диэлектрической проницаемости при высоких и низких частотах, причем  $\varepsilon''(\omega) = A \left( \frac{\omega}{\omega_1} \right)^m, \omega \rightarrow 0; \varepsilon''(\omega) = A \left( \frac{\omega}{\omega_2} \right)^{n-1}, \omega \rightarrow \infty$ .

Эмпирические уравнения, описывающие релаксационные процессы в диэлектрике остаются наиболее приемлемыми для практического применения с целью интерпретации получаемых экспериментальных данных. Достоинство метода описания диэлектрической релаксации с помощью эмпирических уравнений заключается в относительной простоте аппарата и в «локальной» интерпретации объекта исследования в сравнении с некоторой принятой моделью. Недостаток данного подхода состоит в отсутствии теоретического обоснования, построенного на механической природе явления.



## 2.3. Экспериментальные методики

### 2.3.1 Измерения диэлектрической проницаемости.

Частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости исследовались методом диэлектрической спектроскопии с использованием фазочувствительного анализатора «Вектор–175». Измерения выполнялись в режиме измерения импеданса (LCR), запись диэлектрического отклика (частота, емкость образца, тангенс угла диэлектрических потерь, активное сопротивление, импеданс, фазовый сдвиг) производилась на компьютер через АЦП. Обработка отклика осуществлялась в программе OriginPro; анализ с использованием теоретического подхода, описанного в п.2.2.

Значения действительной  $\varepsilon'$  и мнимой  $\varepsilon''$  компонент комплексной диэлектрической проницаемости рассчитывались по формулам:

$$\varepsilon' = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S}. \quad (2.68)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg} \delta. \quad (2.69)$$

Частотный диапазон проводимых измерений от 20 Гц до 1 МГц. Измерения проводились при комнатной температуре.

Динамическая проводимость, в отличие от проводимости на постоянном токе также представляется комплексной величиной [84]. Действительная часть которой вычисляется по формуле:

$$\sigma'(\omega) = \omega \cdot \varepsilon''(\omega). \quad (2.70)$$

Для анализа экспериментально определяемых диаграмм типа линейной дисперсии (такого же типа диаграммы были получены нами в результате эксперимента) существует эмпирический расчетный прием [85–89]. Этот прием позволяет определить хотя бы один параметр диэлектрической среды (некое эффективное значение постоянной времени релаксационных процессов), который в дальнейшем рассматривается как объективная количественная мера диэлектрического отклика.

Суть приема состоит в оперировании комплексным диэлектрическим модулем, компоненты которого являются величинами, обратными компонентам комплексной диэлектрической проницаемости:

$$\beta' = \frac{\varepsilon'}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2}, \quad (2.71)$$

$$\beta'' = \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} \quad (2.72)$$

### 2.3.2 Исследования спонтанной поляризации

Измерения проводились в интервале температур от 20°C до 100°C. Поляризация определялась по петле диэлектрического гистерезиса методом Сойера-Тауэра [90, 91]. Исследовались образцы керамики титаната-станата бария; у висмутсодержащей керамики процессов переключения в переменном электрическом поля выявлено не было.

Принципиальная схема этого метода представлена на рис. 2.1. Переменное напряжение с генератора или трансформатора подаётся на соединённые последовательно исследуемый образец сегнетоэлектрика (ёмкостью  $C_{c-э}$ ) и эталонный конденсатор  $C_{эм}$ . Напряжение  $U_э$  с эталонного конденсатора  $C_{эм}$  подаётся на вход Y осциллографа. Это напряжение пропорционально заряду  $q$  на эталонном конденсаторе. Заряд  $q$  можно определить из соотношения

$$q = C_{эм}U_э = C_{c-э}U_x, \quad (2.73)$$

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

$$q = \sigma \cdot S, \quad (2.74)$$

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

$$\sigma = P. \quad (2.75)$$

Подставляя (2.71) и (2.70) в (2.72), получаем для поляризации

$$P = \frac{C_{эм} U_э}{S}. \quad (2.76)$$

Отсюда следует, что напряжение на эталонном конденсаторе  $U_э$  прямо пропорционально поляризации  $P$ .

На вход  $X$  осциллографа подаётся напряжение с сегнетоэлектрического материала (при использовании в эксперименте большой величины напряженности электрического поля применяется делитель, состоящий из двух последовательно соединённых сопротивлений  $R_1$  и  $R_2$ ), пропорциональное величине электрического поля, приложенного к образцу.

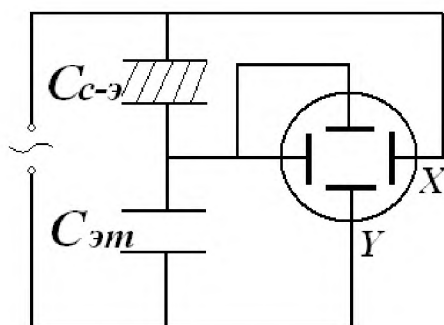


Рис. 2.1. Схема для наблюдения петель диэлектрического гистерезиса

Таким образом, на экране осциллографа (при выключенном генераторе развёртки горизонтального отклонения) можно видеть изображение петли гистерезиса  $q = q(U)$  – зависимость заряда  $q$  (или поляризации  $P = q/S$ ) от напряжения  $U_x$  на его обкладках (или напряжённости электрического поля  $E = U_x/d$ , где  $d$  – толщина образца). Данный метод позволяет измерять как величину поляризации сегнетоэлектрического материала, так и коэрцитивное поле.

### 2.3.3 Пирозлектрические исследования

Пирозлектрические свойства керамики BTS исследовались динамическим методом с использованием прямоугольной модуляции теплового потока [91]. Образец освещалась прямоугольно модулированным тепловым потоком

частотой 10 Гц, источником которого являлся ИК-светодиод ( $\lambda=920-960$  нм,  $W=11$  мВт). Образцы освещались со стороны BTS7.5, поскольку в исследуемом интервале температур этот состав находится в сегнетоэлектрической фазе, а состав BTS15 – в параэлектрической. В процессе исследований температурных зависимостей пирокоэффициента, пиронапряжения ( $U$ ) фиксировалось вольтметром средних значений. Поскольку в этом случае (с учетом толщины исследуемых образцов  $d > 1$  мм) частота модуляции много больше обратного времени термической релаксации [92], пирокоэффициент определялся по формуле [91]:

$$\gamma = \frac{2Ucd}{SW_0R_{OY}}, \quad (2.77)$$

где  $W_0$  – плотность мощности теплового потока,  $S$  – площадь образца,  $c$  – теплоемкость единицы объема,  $d$  – толщина образца,  $R_{OY}$  – сопротивление обратной связи операционного усилителя.

Глубина проникновения тепловой волны в образец при использовании частоты модуляции теплового потока 10 Гц для этих материалов согласно формуле [93]

$$D = \sqrt{\alpha / \pi f}, \quad (2.78)$$

где  $f$  – частота модуляции,  $\alpha$  – коэффициент тепловой диффузии, составляет порядка 80 мкм. Таким образом, сканируется только состав с концентрацией олова 7,5%.

Направление вектора поляризации вблизи поверхности образца определялось путем сравнения на экране осциллографа фазы опорного сигнала (подаваемого с генератора на ИК-диод) с фазой пироэлектрического сигнала (рис. 2.2).

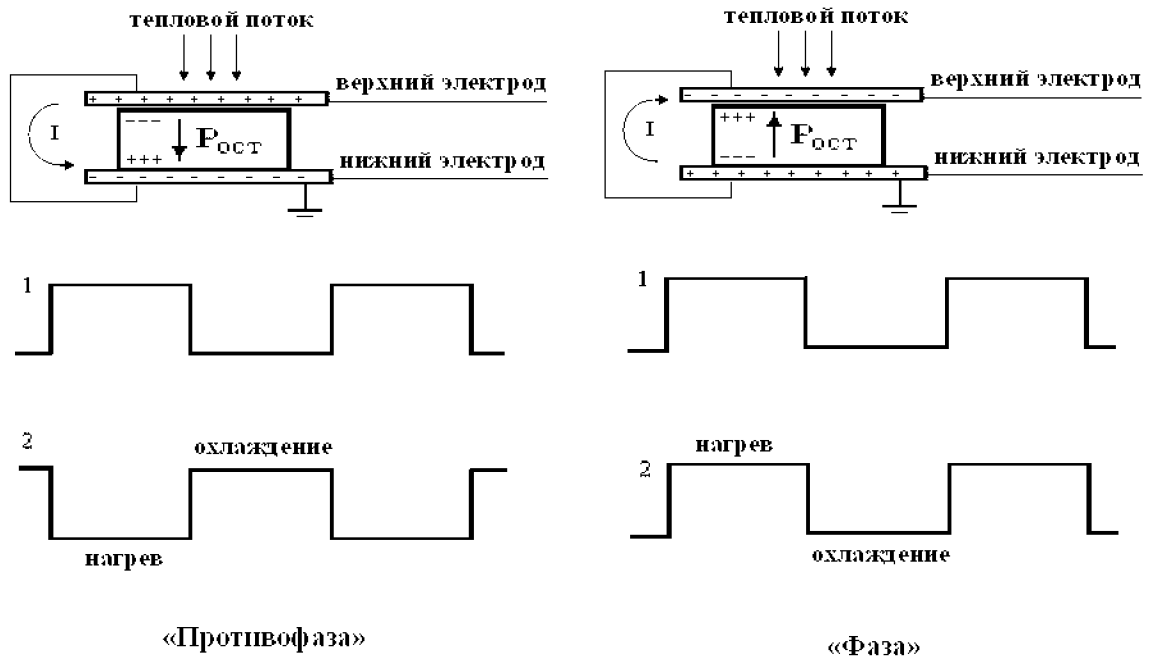


Рис. 2.2. Определение направление поляризации в образце: 1 – опорный сигнал осциллографа, 2 – сигнал с операционного усилителя.

Состояние поляризации анализировалось по координатным зависимостям эффективного значения пирокоэффициента с использованием TSW-метода (Thermal Square Wave Method at single-frequency) [91, 94–96]. Образцы сканировались прямоугольной тепловой волной частотой 0,1 Гц. Частота, используемая в эксперименте, определялась тепловыми условиями [91, 95, 96]. Запись сигнала осуществлялась 12 битным аналого-цифровым преобразователем с частотой дискретизации 14 кГц. Расчёт пирокоэффициента производился по формуле [96]:

$$\gamma(x) = \frac{U(t)kT}{4R_{OY}\beta_0W} \operatorname{Re} \left\{ \left( \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \frac{i}{\varphi_n^2 \cdot 2t\sqrt{\alpha\pi f}} (1 - \exp[\varphi_n(-x)]) \right)^{-1} \right\}. \quad (2.79)$$

Здесь:  $\omega = 2\pi f$ ,  $T=1/f$  - период,  $\varphi_n = (1+i)\sqrt{n\omega/2\alpha}$ ,  $\tau$  - длительность светового промежутка,  $k$  - коэффициент теплопроводности,  $U(t)$ - пиронапряжение регистрируемое посредством АЦП в течении одного периода,  $t$  - время, за которое тепловая волна проходит на глубину  $x$ , равную:

$$x = \sqrt{\frac{2\alpha t}{\pi}}. \quad (2.80)$$

### Глава 3. Дисперсия диэлектрической проницаемости керамики на основе титаната висмута со слоистой структурой

#### 3.1. Экспериментальные результаты

Исследование частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости образцов слоистых керамик на основе титаната висмута проводилось методом диэлектрической спектроскопии на фазочувствительном измерителе иммитанса ВЕКТОР-175. Полученные в результате измерений частотные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'(f)$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta(f)$ ) приведены на рисунках. 3.1 – 3.4.

Как можно видеть из полученных зависимостей, соединение с максимальной концентрацией замещающих атомов железа **Fe1** обладает более высокой ( $\epsilon' = 125$ ), по сравнению с соединениями **Fe0.02** и **Fe0.5** ( $\epsilon' = 75$ ), действительной частью комплексной диэлектрической проницаемости (рис. 3.1 а). У составов **Fe0.02** и **Fe0.5** практически отсутствует зависимость действительной части комплексной диэлектрической проницаемости от частоты измеряемого поля во всем частотном диапазоне. Тогда как соединение **Fe1** в низкочастотной области отличается поведением действительной части комплексной диэлектрической проницаемости от составов **Fe0.02** и **Fe0.5**. С уменьшением частоты измеряемого поля с 200 Гц до 30 Гц у него наблюдается рост величины  $\epsilon'$  с 125 до 230. В частотном диапазоне от 200 Гц до  $10^6$  Гц действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости состава с максимальной концентрацией замещающих атомов железа ведет себя также, как и в составах **Fe0.02** и **Fe0.5**, то есть выходит на плато и практически не зависит от частоты измеряемого поля.

Поведение частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) для состава **Fe1** также отличается от аналогичных зависимостей

составов **Fe0.02** и **Fe0.5** (рис. 3.1 б). Значения  $\text{tg}\delta$  для составов **Fe0.02** и **Fe0.5** находятся в диапазоне от 0.005 до 0.13 и практически не меняются во всем частотном диапазоне. Величина  $\text{tg}\delta$  для состава с максимальной концентрацией замещающих атомов железа в низкочастотной области спектра обнаруживает рост с 0.01 до 0.9 при уменьшении частоты измеряемого поля с  $2 \cdot 10^3$  Гц до 30 Гц.

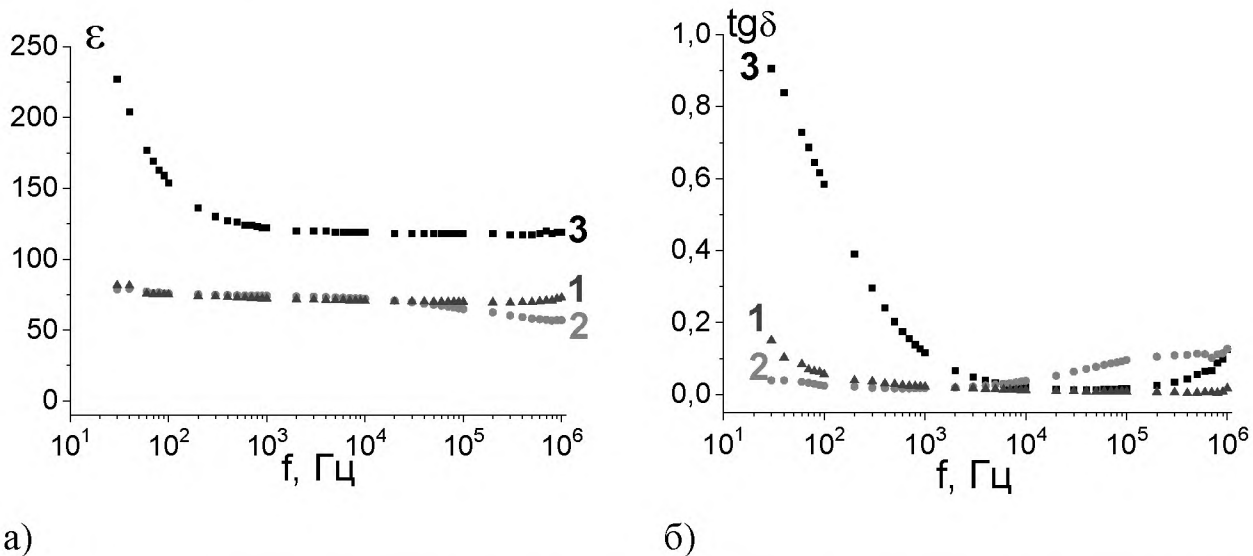
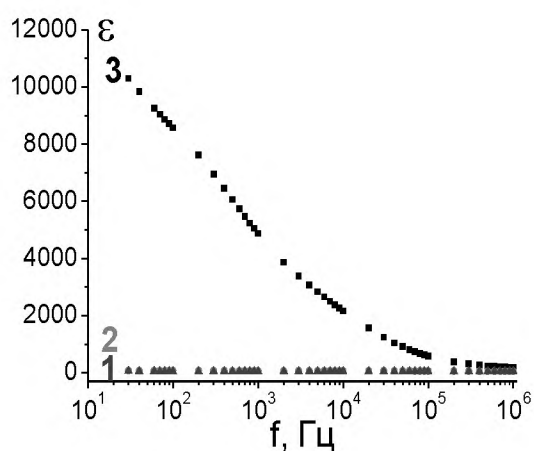


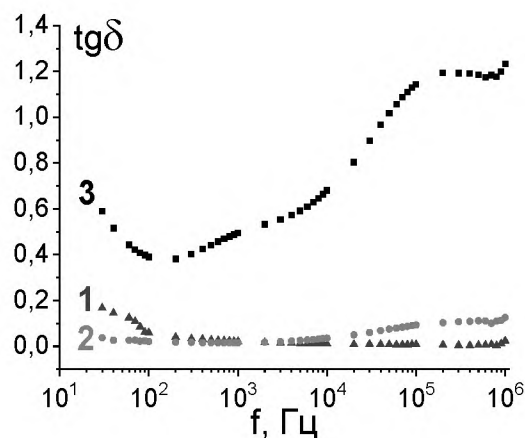
Рис. 3.1. Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для составов: 1 -  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{11.99}$ , 2 -  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11.75}$ , 3 -  $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Fe}_1\text{O}_{11.5}$ .

Поведение действительной части комплексной диэлектрической проницаемости соединения с максимальной концентрацией замещающих атомов хрома **Cr1.2** отличается от составов с меньшими концентрациями замещающих атомов хрома **Cr0.02** и **Cr0.5** (рис. 3.2 а). С увеличением частоты измеряемого поля значения действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости уменьшается в диапазоне от 10300 до 170. Составы **Cr0.02** и **Cr0.5** ведут себя идентично: практически не зависят от частоты измеряемого поля. Величины действительной части комплексной диэлектрической проницаемости для соединений **Cr0.02** и **Cr0.5** находятся в диапазоне от 44 до 74.

Значения тангенса угла диэлектрических потерь для соединения **Cr1.2** находится в диапазоне от 0.38 до 1.23 (рис. 3.2 б). Данный диапазон существенно отличается от диапазона, в котором находятся значения тангенса угла диэлектрических потерь соединений **Cr0.02** и **Cr0.5**:  $\text{tg}\delta = 0.01 \div 0.17$ . Поведение тангенса угла диэлектрических потерь для соединений **Cr0.02** и **Cr0.5** идентично и, в целом, слабо зависит от частоты измеряемого поля, тогда как поведение тангенса угла диэлектрических потерь соединения с максимальной концентрацией замещающих атомов хрома имеет сложный характер: с увеличением частоты измеряемого поля от начального значения в 30 Гц до 200 Гц величина тангенса угла диэлектрических потерь уменьшается от значения 0.59 до 0.38; дальнейшее увеличение частоты измеряемого поля от 200 Гц до значения  $2 \cdot 10^5$  Гц приводит к плавному росту величины  $\text{tg}\delta$  от 0.38 до 1.19. Увеличение частоты от  $2 \cdot 10^5$  до  $6 \cdot 10^5$  приводит к уменьшению величины тангенса угла диэлектрических потерь от 1.19 до 1.17. На участке с граничными частотами  $6 \cdot 10^5$  Гц,  $10^6$  Гц величина тангенса угла диэлектрических потерь растет от 1.17 до 1.23. Таким образом, для величины тангенса угла диэлектрических потерь состава **Cr1.2** на рис. 3.2 б наблюдаются два минимума 0.38 и 1.17 на частотах 200 Гц и  $6 \cdot 10^5$  Гц соответственно и один максимум 1.19 на частоте  $2 \cdot 10^5$  Гц.



а)



б)



Рис. 3.2. Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для составов: 1 -  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.98}\text{Cr}_{0.02}\text{O}_{11.99}$ , 2 -  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{11.75}$ , 3 -  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}\text{O}_{11.4}$ .

Действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости для соединений с различной концентрацией легирующего атома меди, в зависимости от частоты, ведет себя по-разному (рис. 3.3 а). Для соединения **Cu0.01** наблюдается минимальная величина действительной части комплексной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon' = 82$ ) на минимальной частоте измерения. Величина действительной части комплексной диэлектрической проницаемости состава **Cu0.01** находится в диапазоне от 71 до 82. Более высоким значением величины действительной части комплексной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon' = 270$ ) обладает соединение **Cu0.5**. Величина действительной части комплексной диэлектрической проницаемости состава **Cu0.5** находится в диапазоне от 86 до 270. Наибольшим значением действительной части комплексной диэлектрической проницаемости обладает соединение **Cu1** ( $\epsilon' = 370$ ). Величина действительной части комплексной диэлектрической проницаемости состава **Cu1** находится в диапазоне от 96 до 370.

Величина тангенса угла диэлектрических потерь на минимальной частоте измерения для соединения **Cu0.01** минимальна среди составов с замещающим атомом меди и составляет  $\text{tg}\delta = 0.06$ . Тангенс угла диэлектрических потерь соединения **Cu0.01** находится в диапазоне  $\text{tg}\delta = 0.01 \div 0.06$ . В целом, тангенс угла диэлектрических потерь соединения **Cu0.01** практически не зависит от частоты измеряемого поля. Максимальным значением тангенса угла диэлектрических потерь на минимальной частоте измерения обладает соединение **Cu0.5** ( $\text{tg}\delta = 0.41$ ). Величина тангенса угла диэлектрических потерь на минимальной частоте измерения для состава с максимальной концентрацией легирующих атомов меди составляет  $\text{tg}\delta = 0.23$ .

На рис. 3.3 б видно, что тангенс угла диэлектрических потерь состава **Cu1** имеет минимум ( $\text{tg}\delta = 0.13$ ) на частоте 800 Гц и максимум ( $\text{tg}\delta = 0.3$ ) на частоте  $10^5$  Гц.

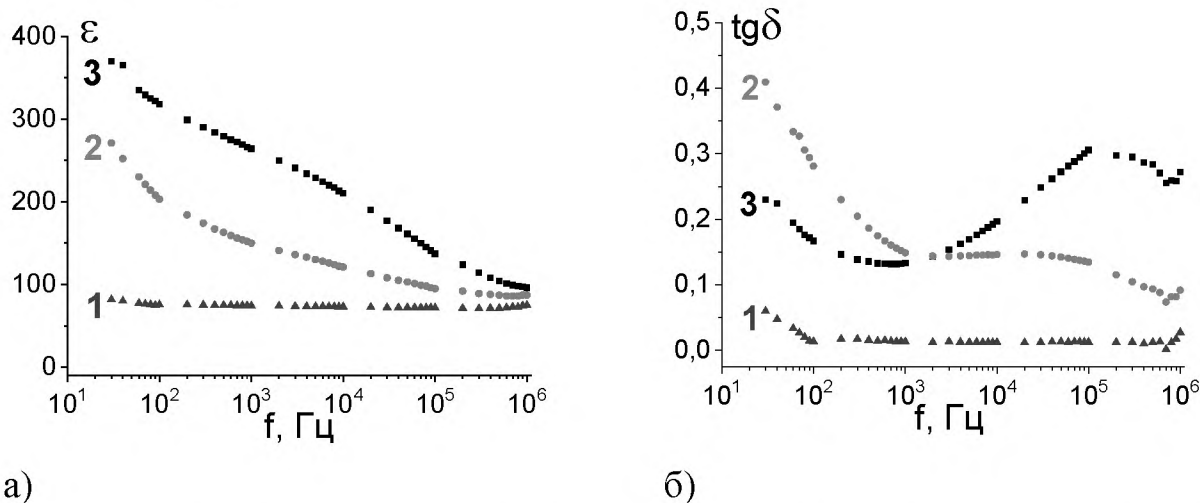


Рис. 3.3. Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для составов: 1 -  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.99}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{11.99}$ , 2 -  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{11.5}$ , 3 -  $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Cu}_1\text{O}_{11}$ .

Действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости соединения **Bi2Fe** находится в диапазоне значений  $\epsilon' = 100 \div 15300$  и на минимальной частоте измерений составляет  $\epsilon' = 15300$  (рис. 3.4 а). С увеличением частоты измеряемого поля от значения 30 Гц до  $10^6$  Гц действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости соединения **Bi2Fe** плавно уменьшается от максимального значения  $\epsilon'_{\text{max}} = 15300$  до минимального  $\epsilon'_{\text{min}} = 100$ . Соединения **Bi2Cr** и **Bi2Cu** обладают идентичными величинами действительной части комплексной диэлектрической проницаемости, находящимися в диапазоне значений  $\epsilon' = 35 \div 300$ . По сравнению с зависимостью  $\epsilon'(f)$  состава **Bi2Fe** действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости соединений **Bi2Cr** и **Bi2Cu** практически не зависит от частоты измеряемого поля.

Величина тангенса угла диэлектрических потерь состава **Bi2Fe** находится в диапазоне значений  $\text{tg}\delta = 0.23 \div 1.35$  и максимальна на частоте

измерения 30 кГц (рис 3.4 б). Тангенсы угла диэлектрических потерь соединений **Bi2Cr** и **Bi2Cu** ведут себя идентично и находятся в диапазоне значений  $\text{tg}\delta = 0.01 \div 1.16$ .

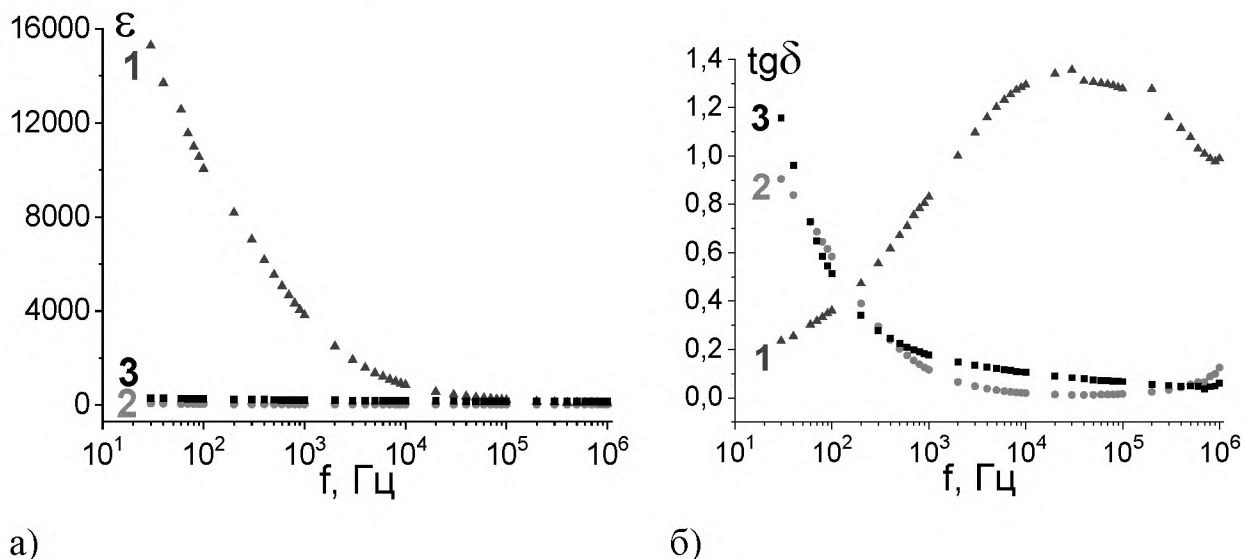


Рис. 3.4. Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для составов: 1 -  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{2.5}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{8.9}$ , 2 -  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{8.3}$ , 3 -  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{2.5}\text{Cu}_1\text{O}_9$ .

На основе проведенных экспериментов можно сделать вывод о корреляции концентрации замещающих атомов и величины действительной части комплексной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь висмутсодержащей керамики. Для составов со структурой типа слоистого перовскита при увеличении концентрации атома примеси, в области низких и средних частот имеет место рост величины действительной части комплексной диэлектрической проницаемости. Диэлектрические потери всех соединений со структурой типа перовскита с наименьшей концентрацией примесных атомов слабо изменяются во всем частотном диапазоне.

## 3.2. Анализ результатов

### 3.2.1 Титанаты висмута со структурой слоистого перовскита

На основе полученных экспериментальных данных, был произведен расчет комплексной диэлектрической проницаемости по формулам (2.68) – (2.72). Построенные на основе расчетов частотные зависимости мнимой компоненты диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''(f)$ , диаграммы  $\varepsilon''(\varepsilon')$  и частотные зависимости действительной компоненты проводимости  $\sigma'(f)$  представлены на рисунках 3.5 – 3.27. Интегральные диэлектрические параметры исследуемых соединений представляют собой степенные функции частоты, поэтому анализ данных параметров проводился, исходя из положений теории Йоншера [84] о низкочастотной дисперсии, согласно которой, отсутствие максимума на графике зависимости  $\varepsilon''(f)$  может интерпретироваться двояко:

- В системе сосуществуют два независимых параллельных процесса, один из которых преобладает на высоких частотах благодаря обычному диэлектрическому отклику материала, в то время как другой, сильно диспергирующий, доминирует на низких частотах.
- В процессы релаксации в системе вносит существенный вклад проводимость на постоянном токе.

В любом случае, более полную информацию о характере релаксации можно получить из анализа диаграмм  $\varepsilon''(\varepsilon')$ . Если на диаграмме наблюдаются дуги полуокружностей, то это свидетельствует о наличии двух релаксационных процессов в различных областях частотного спектра. Если на диаграмме наблюдается прямая линия, расположенная под углом к оси абсцисс, то это свидетельствует о сильном вкладе проводимости на постоянном токе в процессы релаксации, проходящие в соединении. В случае обнаружения дуг полуокружностей можно определить наиболее вероятные времена релаксации исследуемых соединений, как величины, обратные частотам на которых наблюдается максимум на диаграмме  $\varepsilon''(\varepsilon')$ . Также можно

определить частоту, при которой происходит смена преобладающего в низкочастотном диапазоне релаксационного процесса другим, высокочастотным. Частота смены релаксационного процесса соответствует точке, в которой одна дуга полуокружности переходит в другую.

У соединений **Fe0.02**, **Fe0.5** и **Fe1** на графике зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости (характеризующей диэлектрические потери) от частоты измеряемого поля (рис. 3.5) отсутствует максимум. Поведение и значения диэлектрических потерь соединений **Fe0.02** и **Fe0.5** идентичны. Диэлектрические потери этих соединений практически не зависят от частоты измеряемого поля и находятся в диапазоне от 0 до 10. Диэлектрические потери соединения с максимальной концентрацией замещающих атомов железа на минимальной частоте измеряемого поля составляют  $\varepsilon'' \sim 200$ . С увеличением частоты измеряемого поля до 2 кГц величина диэлектрических потерь уменьшается до значения  $\varepsilon'' \sim 10$ . При дальнейшем увеличении частоты измеряемого поля величина диэлектрических потерь состава **Fe1** практически не меняется, как и у соединений **Fe0.02** и **Fe0.5**.

В ходе анализа диаграмм  $\varepsilon''(\varepsilon')$  (рис. 3.5, 3.6) установлено, что состав **Fe0.02** обнаруживает существенный вклад проводимости на постоянном токе в процессы релаксации, проходящие в соединении в высокочастотной области спектра. Зависимость  $\varepsilon''(\varepsilon')$  в области высоких частот является линейной, что делает невозможным определение наиболее вероятного времени релаксации в высокочастотной области диэлектрического спектра. Состав **Fe0.5** имеет две дуги полуокружностей, следовательно, этот материал имеет два механизма диэлектрической релаксации. Состав **Fe1** имеет одну дугу полуокружности, однако в исследуемом диапазоне частот не представляется возможным определить наиболее вероятное время релаксации для данного состава, поскольку максимум на диаграмме  $\varepsilon''(\varepsilon')$  экстраполируется в область низких частот, лежащую за пределами проводимых измерений.

Наиболее вероятные времена релаксации для соединений с замещающими атомами железа, представлены в таблице 3.1. Расчет наиболее вероятных времен релаксации проводился с применением модуля нелинейного сглаживания кривой набора данных в программе Origin Pro. Наиболее вероятные времена релаксации, соответствующие процессам релаксации, происходящих при низких частотах находятся в диапазоне  $(3.82 - 9.74) \cdot 10^{-3}$  с, и увеличиваются, при снижении концентрации замещающих атомов железа. Наиболее вероятное время низкочастотной релаксации состава **Fe0.5** в 1.7 раза больше, чем у состава **Fe1**, а наиболее вероятное время релаксации состава **Fe0.02** в 1.5 раза больше, чем у состава **Fe0.5** в низкочастотной области спектра.

Величины действительной части комплексной проводимости исследуемых соединений находятся в следующих диапазонах: для состава **Fe0.02**  $\sigma' = 10^{-10} \div 10^{-6}$ ; для состава **Fe0.5**  $\sigma' = 10^{-10} \div 10^{-5}$ ; для состава **Fe1**  $\sigma' = 10^{-8} \div 10^{-4}$  См/м (рис. 3.8). Т. е. на низких частотах величина проводимости увеличивается при увеличении концентрации замещающих атомов железа.

По данным изготовителей данных керамик (Институт химии Коми НЦ УрО РАН), увеличение концентрации железа приводит к увеличению числа перовскитоподобных слоев, разделенных слоями висмута  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ . Данный факт, по всей видимости, и является основной причиной отличия свойств состава **Fe1** от составов с меньшей концентрацией железа.

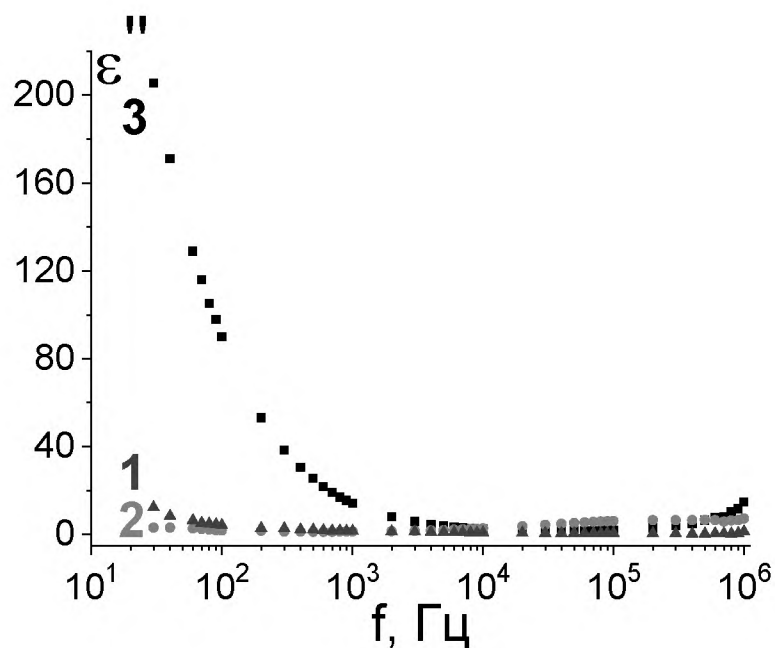


Рис. 3.5. Частотная зависимость  $\varepsilon''$  для составов: 1 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{11.99}$ , 2 -  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11.75}$ , 3 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Fe}_1\text{O}_{11.5}$ .

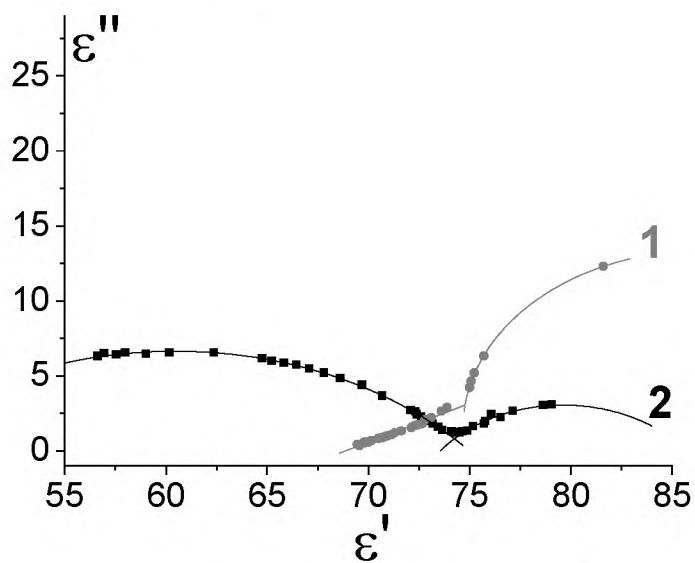


Рис. 3.6. Диаграмма  $\varepsilon''(\varepsilon')$  для составов: 1 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{11.99}$ , 2 -  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11.75}$ .

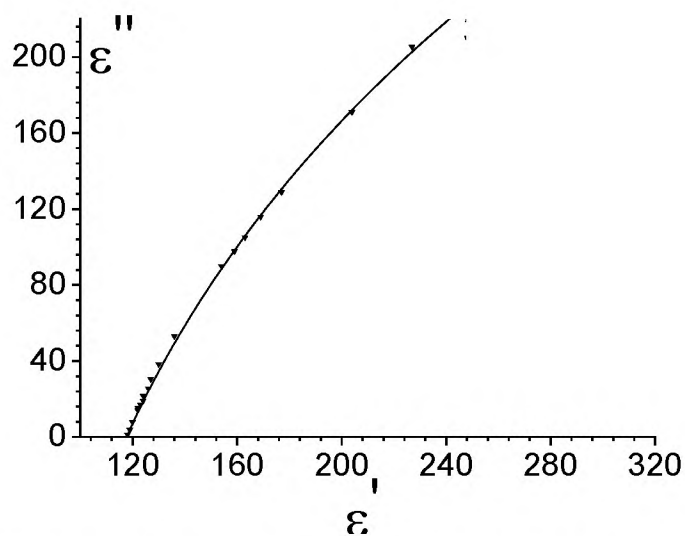


Рис. 3.7. Диаграмма  $\varepsilon''(\varepsilon')$  для состава  $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Fe}_1\text{O}_{11.5}$ .

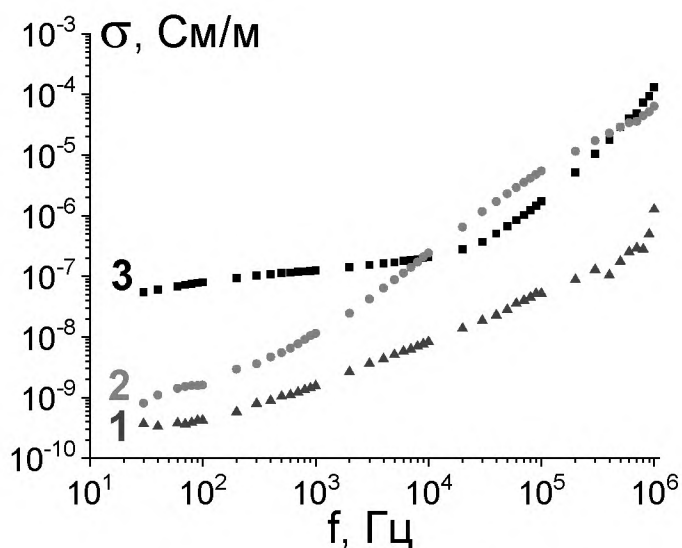


Рис. 3.8. Зависимость  $\sigma(f)$  для составов: 1 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{11.99}$ ,  
2 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11.75}$ , 3 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Fe}_1\text{O}_{11.5}$ .

Таблица 3.1.

Расчетные значения наиболее вероятных времен релаксации для составов:

$\text{Fe}1, \text{Fe}0.5, \text{Fe}0.02$ .

Исследуемое соединение	Наиболее вероятное время релаксации	
	Область низких частот, $10^{-3}$ с	Область высоких частот, $10^{-7}$ с
Fe1	–	–
Fe0.5	6.62	5.68
Fe0.02	9.74	–



У соединений с различной концентрацией легирующего атома хрома, также как и у составов с атомом замещения железа, отсутствует максимум на графике зависимости  $\varepsilon''(f)$  (рис. 3.9). На минимальной частоте измеряемого поля величина диэлектрических потерь соединения **Cr1.2** составляет  $\sim 6000$  и, с увеличением частоты до максимального значения в 1 МГц, уменьшается до  $\sim 200$ . Диэлектрические потери составов **Cr0.02** и **Cr0.5** практически не зависят от частоты измеряемого поля, по сравнению с составом **Cr1.2** и составляют  $\varepsilon'' \sim 5$ .

В ходе анализа диаграмм  $\varepsilon''(\varepsilon')$  установлено, что у состава **Cr0.02** в низкочастотной области наблюдается дуга полуокружности, что означает присутствие одного, сильно выраженного релаксационного процесса с набором времен релаксации. По поведению спектра в высокочастотной области однозначных выводов о механизме релаксационных процессов сделать нельзя. Состав **Cr0.5** имеет две дуги полуокружностей (рис. 3.10), что означает присутствие двух различных механизмов релаксационных процессов: для низкочастотной и высокочастотной областей. Частота смены преобладающего процесса релаксации составляет:  $f_{Cr0.5} = 650$  Гц. Состав **Cr1.2**, при детальном анализе, обнаружил два релаксационных процесса - в области высоких и средних частот с частотой смены релаксационных процессов 8 кГц. В области низких частот для этого материала обнаруживается сильное влияние проводимости на постоянном токе, что выражается в линейной диаграмме  $\varepsilon''(\varepsilon')$  (рис. 3.11). Наиболее вероятные времена релаксации для составов **Cr1.2**, **Cr0.5**, **Cr0.02** представлены в таблице 3.2. Как и в случае с соединениями с замещающими атомами железа (табл.3.1), в соединениях **Cr1.2**, **Cr0.5**, **Cr0.02** наблюдается обратная корреляция содержания замещающих атомов с наиболее вероятными временами релаксации в низкочастотной области спектра.

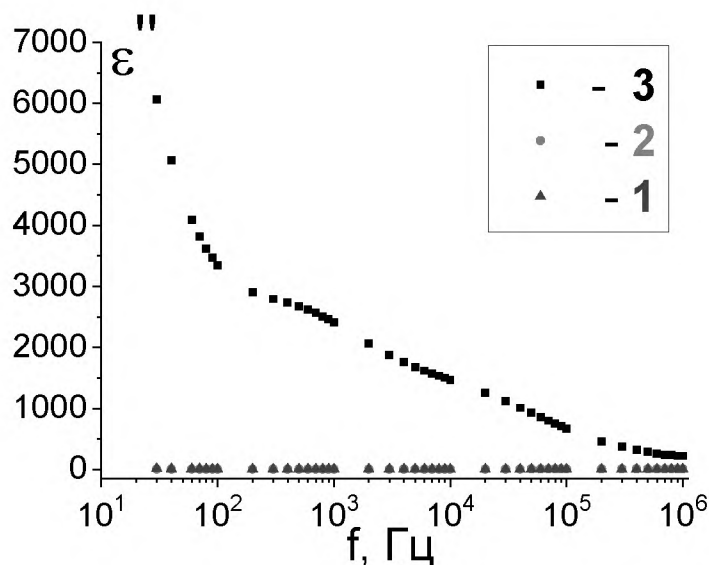


Рис. 3.9. Частотная зависимость  $\epsilon''$  для составов: 1 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.98}\text{Cr}_{0.02}\text{O}_{11.99}$ , 2 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{11.75}$ , 3 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}\text{O}_{11.4}$ .

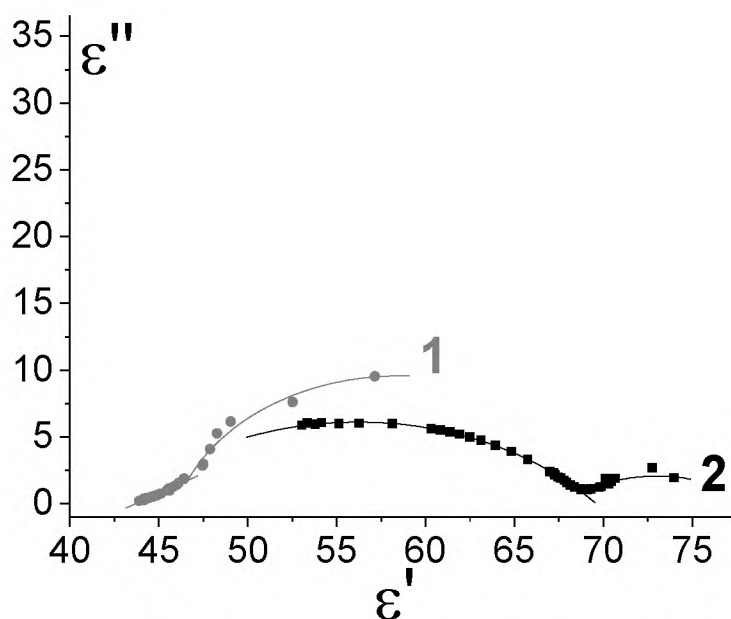


Рис. 3.10. Диаграмма  $\epsilon''(\epsilon')$  для составов: 1 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.98}\text{Cr}_{0.02}\text{O}_{11.99}$ , 2 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{11.75}$ .

Величины действительной части комплексной проводимости исследуемых соединений находятся в следующих диапазонах: для состава **Cr0.02**  $\sigma' = 10^{-9} \div 10^{-7}$ ; для состава **Cr0.5**  $\sigma' = 10^{-10} \div 10^{-5}$ ; для состава **Cr1.2**  $\sigma' = 10^{-6} \div 10^{-3}$  См/м (рис. 3.12). Т.е., как и в случае состава с замещающим

атомом железа, при введении атомов хрома максимальную проводимость имеют материалы с максимальной концентрацией атомов замещения.

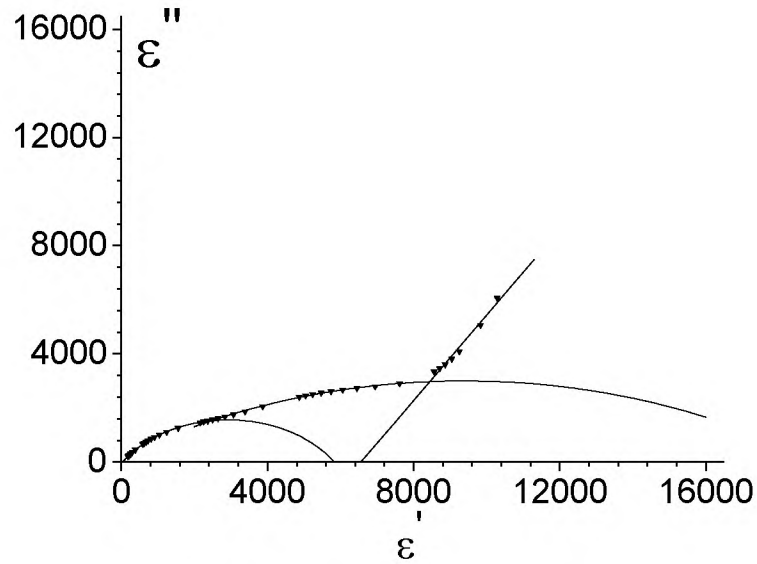


Рис. 3.11. Диаграмма  $\epsilon''(\epsilon')$  для состава  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}\text{O}_{11.4}$ .

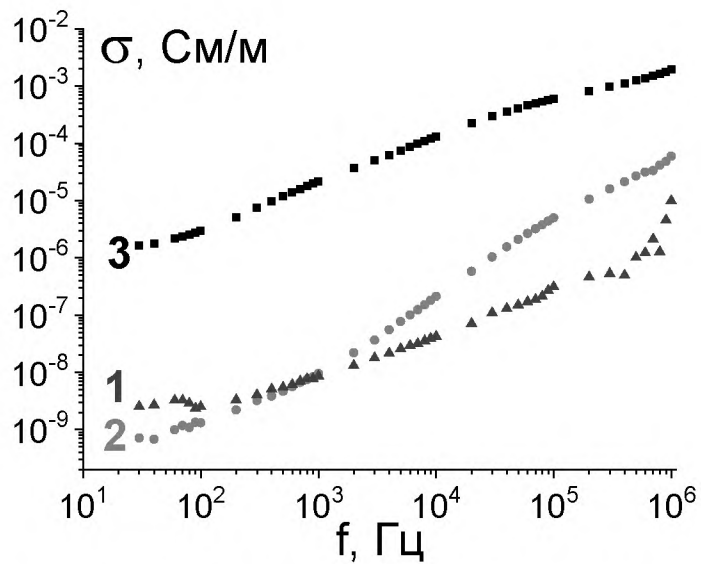


Рис. 3.12. Зависимость  $\sigma(f)$  для составов: 1 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.98}\text{Cr}_{0.02}\text{O}_{11.99}$ , 2 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{11.75}$ , 3 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}\text{O}_{11.4}$ .

Таблица 3.2.

Расчетные значения наиболее вероятных времен релаксации для составов:

Cr1.2, Cr0.5, Cr0.02.

Исследуемое соединение	Наиболее вероятное время релаксации	
	Область низких частот, $10^{-3}$ с	Область высоких частот, $10^{-7}$ с
Cr1.2	2.74	–
Cr0.5	4.41	5.43
Cr0.02	6.17	–

Для соединений **Cu0.01** и **Cu0.5** на графике частотной зависимости диэлектрических потерь отсутствует максимум, тогда как у состава **Cu1** он присутствует (рис. 3.13). Таким образом, для соединения **Cu1** можно определить наиболее вероятное время релаксации, как величину, обратную частоте максимума на графике зависимости  $\varepsilon''(f)$ :  $\tau_{Cu1} = 6.37 \cdot 10^{-6}$  с. Диэлектрические потери состава **Cu0.01** практически не зависят от частоты и составляют  $\varepsilon'' \sim 1$ . Диэлектрические потери соединения **Cu0.5** находятся в диапазоне  $\varepsilon'' = 10 \div 110$ , у соединения **Cu1** диэлектрические потери находятся в диапазоне  $\varepsilon'' = 25 \div 85$ . Для обоих составов имеет место увеличение потерь на низких частотах.

Состав **Cu0.01** обнаруживает существенный вклад проводимости на постоянном токе в релаксационные процессы, происходящие в соединении во всем спектре частот измерения (рис. 3.14). В составах **Cu0.5** и **Cu1** наблюдаются дуги полуокружностей (рис. 3.15), переходящие в прямые, что свидетельствует об изменении процессов релаксации, проходящих аналогично процессам в составе **Cr1.2**. Частота смены преобладающего процесса релаксации для соединения **Cu0.5** составляет 1 кГц, а для состава **Cu1** – 2 кГц, что свидетельствует о том, что процессы переключения механизмов поляризации в данных соединениях проходят на близких частотах.

Наиболее вероятные времена релаксации для составов **Cu0.01**, **Cu0.5**, **Cu1** представлены в таблице 3.3.

Величины действительной части комплексной проводимости исследуемых соединений находятся в следующих диапазонах: для состава **Cu0.01**  $\sigma' = 10^{-10} \div 10^{-6}$  См/м, а для составов **Cu0.5** и **Cu1** проводимости находятся в близких по величине  $\sigma'$  диапазонах:  $\sigma' = 10^{-8} \div 10^{-5}$  См/м (рис. 3.16). В целом проводимость состава **Cu0.01** меньше, чем у составов с большей концентрации меди во всем частотном диапазоне.

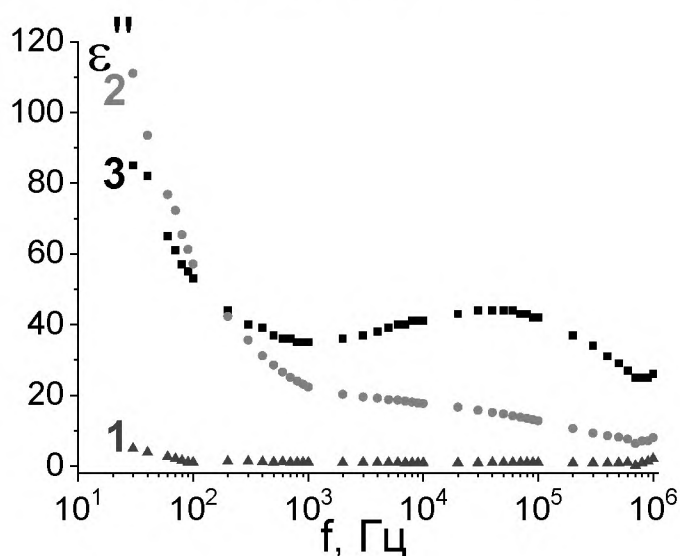


Рис. 3.13. Частотная зависимость  $\varepsilon''$  для составов: 1 –  $\text{Vi}_4\text{Ti}_{2.99}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{11.99}$ ,  
2 –  $\text{Vi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{11.5}$ , 3 –  $\text{Vi}_4\text{Ti}_2\text{Cu}_1\text{O}_{11}$ .

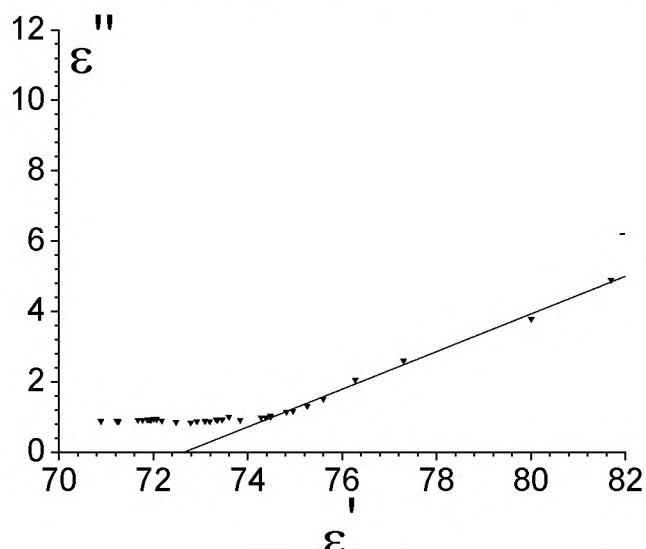


Рис. 3.14. Диаграмма  $\varepsilon''(\varepsilon')$  для состава  $\text{Vi}_4\text{Ti}_{2.99}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{11.99}$ .

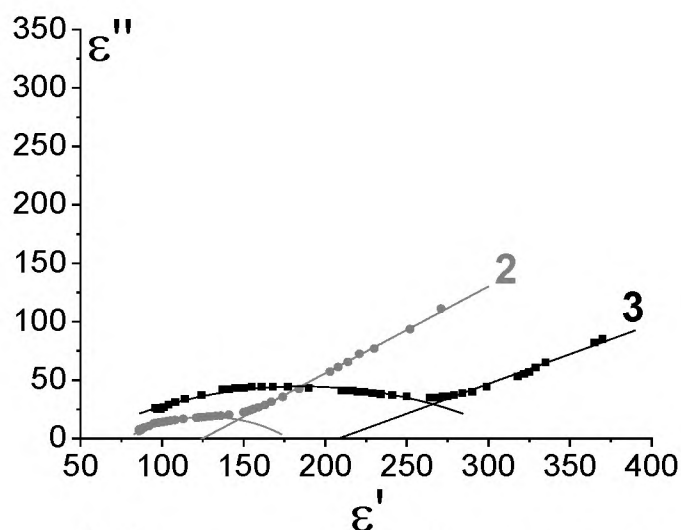


Рис. 3.15. Диаграмма  $\varepsilon''(\varepsilon')$  для составов: 2 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{11.5}$ , 3 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Cu}_1\text{O}_{11}$ .

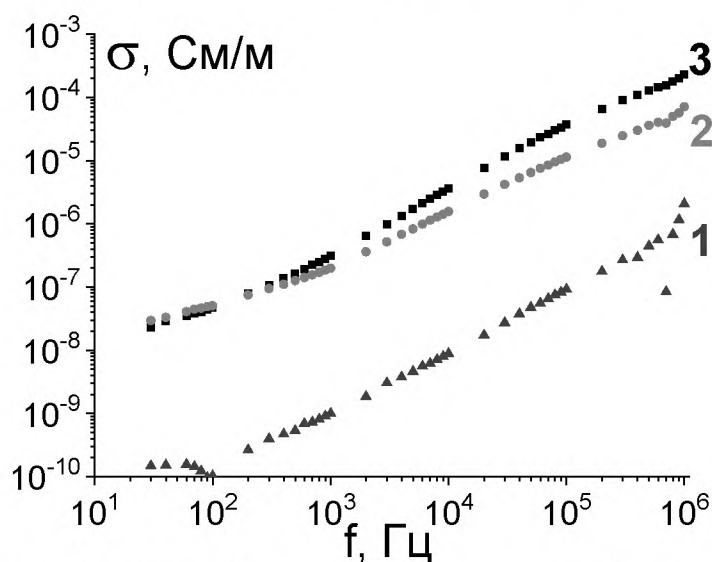


Рис. 3.16. Зависимость  $\sigma(f)$  для составов: 1 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.99}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{11.99}$ ,  
2 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{11.5}$ , 3 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{Cu}_1\text{O}_{11}$ .

Таблица 3.3.

Расчетные значения наиболее вероятных времен релаксации для составов:

$\text{Cu}_1$ ,  $\text{Cu}_{0.5}$ ,  $\text{Cu}_{0.01}$ .

Исследуемое соединение	Наиболее вероятное время релаксации	
	Область низких частот	Область высоких частот, $10^{-6}$ с
$\text{Cu}_1$	—	6.37
$\text{Cu}_{0.5}$	—	24.83
$\text{Cu}_{0.01}$	—	—

Большой интерес представляет анализ диэлектрических характеристик составов с различными атомами замещения при их одинаковой концентрации, так как позволяет сравнить влияние различных атомов замещения на диэлектрические характеристики исследуемых соединений.

Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости для составов **Fe0.5** и **Cr0.5** ведут себя идентично (рис. 3.17). Величина действительной части комплексной диэлектрической проницаемости для данных соединений составляет порядка 70 и слабо зависит от частоты измеряемого поля по сравнению с составом **Cu0.5**. Состав **Cu0.5**, демонстрирует аномальное, по сравнению с остальными, поведение диэлектрической проницаемости. Данная аномалия заключается в следующем: в диапазоне частот  $2 \cdot 10^5 - 10^6$  Гц действительная составляющая комплексной диэлектрической проницаемости соединения **Cu0.5** в 1.3 раза выше, чем в составах с другими атомами замещения; при уменьшении частоты измеряемого поля обнаруживается сильный рост действительной части комплексной диэлектрической проницаемости у соединения **Cu0.5** – величина действительной части комплексной диэлектрической проницаемости состава **Cu0.5**, соответствующая минимальной частоте измерения в 3.7 раза больше, чем у составов **Fe0.5** и **Cr0.5** и составляет порядка 270. На графиках частотных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь и мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости соединений **Fe0.5**, **Cr0.5** и **Cu0.5** наблюдается картина, аналогичная вышеописанной:  $\text{tg}\delta(f)$  и  $\epsilon''(f)$  соединений **Fe0.5** и **Cr0.5** ведут себя идентично и слабо зависят от частоты, в то время, как спектры частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь и мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости образца **Cu0.5** обнаруживают не характерную для остальных дисперсию – тангенс угла диэлектрических потерь в образце **Cu0.5** в 8, а мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости в 23 раза больше, чем у

образцов **Fe0.5** и **Cr0.5** на низких (20 – 100 Гц) частотах измерения (рис. 3.18, 3.19).

В ходе анализа диаграмм  $\varepsilon''(\varepsilon')$  (рис. 3.20, 3.21) сравнивались наиболее вероятные времена релаксации исследуемых соединений (табл. 4.4), также сравнивались частоты, на которых наблюдалось изменение механизма диэлектрической релаксации в рассматриваемых образцах (табл. 3.5). Как видно из данных таблицы 3.4, наиболее вероятные времена релаксации соединений **Fe0.5** и **Cr0.5** близки по величине, как в низкочастотной области спектра, так и в высокочастотной, а наиболее вероятное время релаксации состава **Cu0.5** отличается от составов с другими примесными атомами более чем на порядок.

На диаграммах  $\varepsilon''(\varepsilon')$  (рис. 3.20, 3.21) для соединений **Fe0.5** и **Cr0.5** обнаружены две дуги полуокружностей, что свидетельствует о том, что в данных образцах присутствуют два основных релаксационных процесса: в области высоких и низких частот. Причем общий вид диаграмм аналогичен и разница для этих составов заключается только в частоте, при которой происходит изменение механизма диэлектрической релаксации (табл. 3.5).

Для соединения **Cu0.5** наблюдается дуга полуокружности, переходящая в прямую, что свидетельствует о существенном вкладе проводимости на постоянном токе в области низких частот.

Таблица 3.4.

Наиболее вероятные времена релаксации исследуемых составов

	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11.75}$	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{11.75}$	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{11.5}$
$\tau_{\text{вч}}, 10^{-7} \text{ с}$	5.68	5.43	248.30
$\tau_{\text{нч}}, 10^{-3} \text{ с}$	6.62	4.41	-

Частоты смены механизмов релаксации исследуемых соединений находятся в интервале от 0.65 кГц до 1 кГц, что свидетельствует о том, что



смена релаксационных процессов в данных соединениях происходит на близких частотах.

Таблица 3.5.

Частоты смены механизмов релаксации при переходе из области низких частот в область высоких частот

	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11.75}$	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{11.75}$	$\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{11.5}$
$f$ , kHz	0.7	0.65	1

Действительные части комплексной проводимости соединений **Fe0.5** и **Cr0.5**, как и остальные диэлектрические параметры данных составов ведут себя идентично и находятся в диапазоне от  $10^{-9}$  до  $10^{-4}$  См/м (рис. 3.22). Действительная часть комплексной проводимости соединения **Cu0.5** находится в более узком диапазоне:  $\sigma' = 10^{-8} \div 10^{-4}$  См/м.

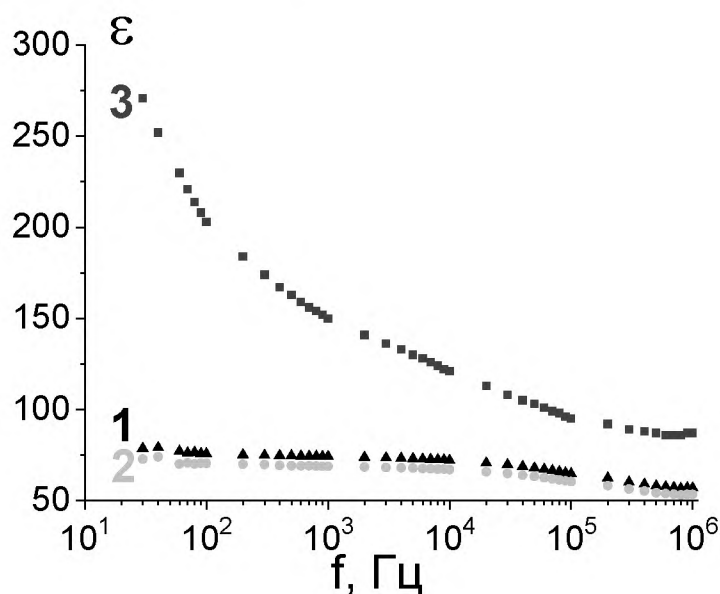


Рис. 3.17. Частотная зависимость  $\epsilon'$  для составов: 1 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.98}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11.75}$ ,  
2 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{11.75}$ , 3 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{11.5}$ .

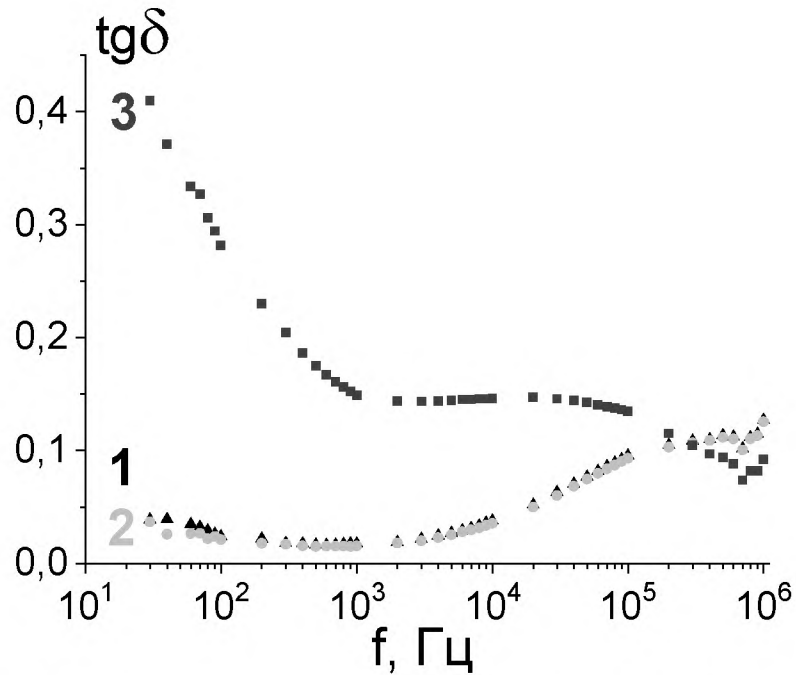


Рис. 3.18. Частотная зависимость  $\text{tg}\delta$  для составов: 1 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.98}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11.75}$ ,  
2 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{11.75}$ , 3 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{11.5}$ .

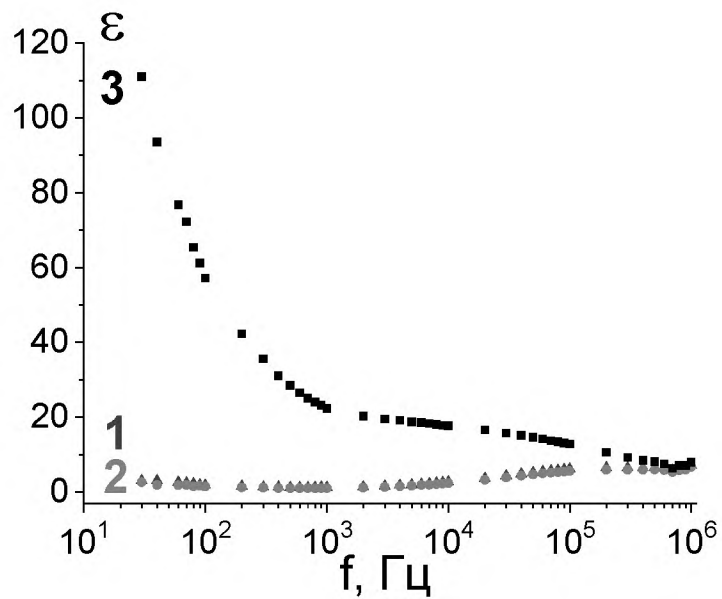


Рис. 3.19. Частотная зависимость  $\varepsilon''$  для составов: 1 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.98}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11.75}$ ,  
2 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{11.75}$ , 3 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{11.5}$ .

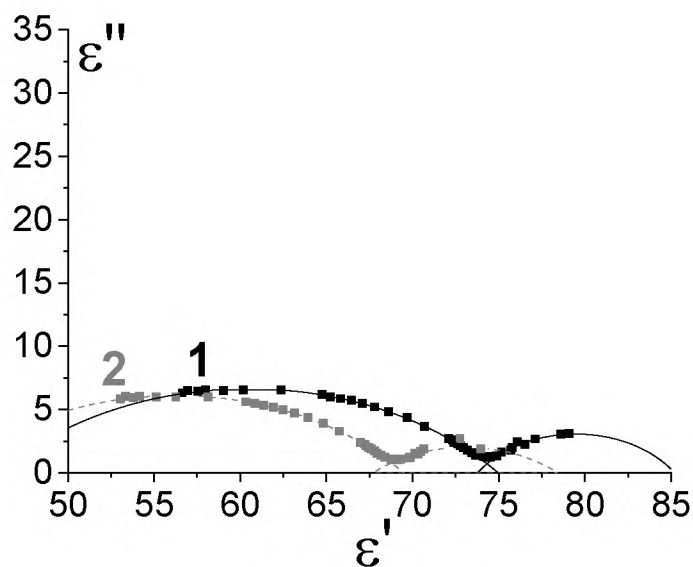


Рис. 3.20 Диаграмма  $\varepsilon''(\varepsilon')$  для составов: 1 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.98}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11.75}$ ,  
2 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{11.75}$ .

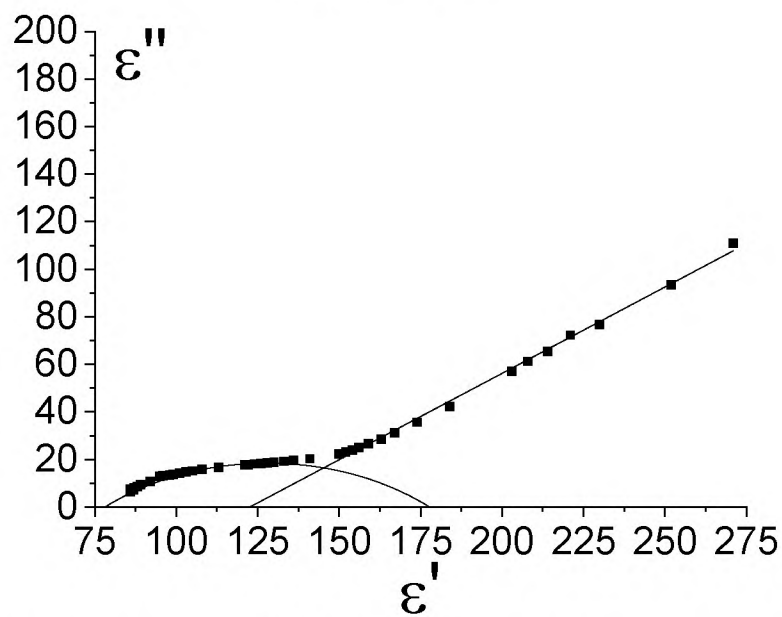


Рис. 3.21. Диаграмма  $\varepsilon''(\varepsilon')$  для состава  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{11.5}$ .

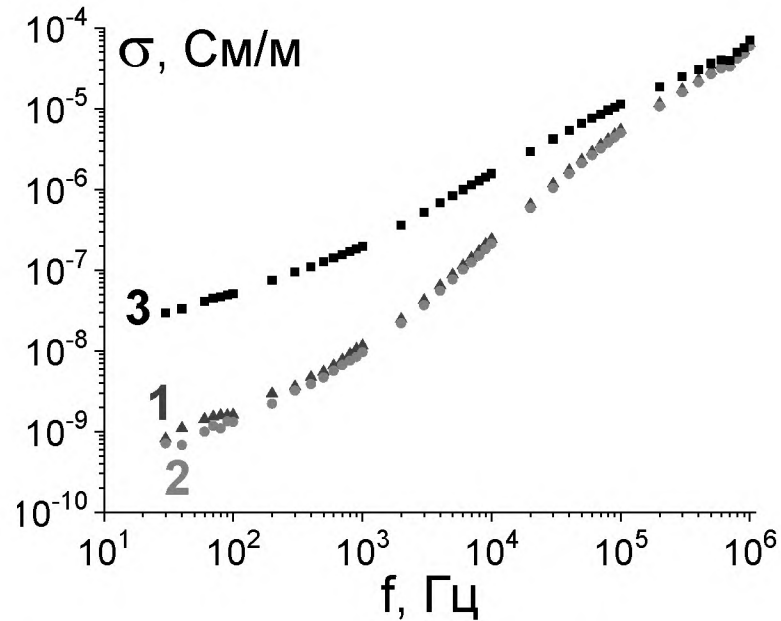


Рис. 3.22. Зависимость  $\sigma(f)$  для составов: 1 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.98}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11.75}$ ,  
2 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{11.75}$ , 3 –  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{11.5}$ .

Для объяснения полученных результатов проанализируем исследуемые составы с позиций ионных радиусов атомов замещения. Титан в исследуемых соединениях (титанаты висмута со структурой слоистого перовскита) имеет валентность  $4+$ , а висмут –  $3+$ . Атомы замещения входят со следующими валентностями: хром и железо  $3+$ , медь  $2+$ . Ионные радиусы составляют:

$$\text{Fe}^{3+} - 0,067 \text{ нм};$$

$$\text{Cr}^{3+} - 0,064 \text{ нм};$$

$$\text{Cu}^{2+} - 0,072 \text{ нм}.$$

Таким образом, ионы меди, входящие в состав исследуемых керамик, отличаются от ионов железа и хрома, как валентным состоянием, так и ионным радиусом.

Полученные в результате расчета наиболее вероятные времена релаксации керамики титаната висмута со структурой типа слоистого перовскита (табл. 3.1 – 3.4) соответствуют электронной тепловой поляризации, обусловленной, высокой концентрацией дефектов кристаллической структуры [100]. Поскольку в процессе синтеза исследуемых

керамических материалов применялся высокотемпературный обжиг, приводящий к образованию анионных вакансий – электрическая компенсация структурных дефектов происходит, по всей вероятности, благодаря наличию катионов примесных атомов, расположенных вблизи анионной вакансии. Поскольку, как отмечалось в работе [100], большие времена релаксации свидетельствуют о больших значениях эффективной массы электронов, можно предположить, что эффективная масса электронов в медьсодержащих титанатах висмута недостаточно велика, чтобы оказывать существенное влияние на величину индуцированного внешним полем электрического дипольного момента. Данное предположение, по всей видимости, является основной причиной отличия диэлектрических характеристик материала с легирующими атомами меди от двух других. Изменение же числа слоев в перовскитоподобном блоке с увеличением концентрации примеси, слабо влияет на диэлектрические свойства исследуемых материалов.

### 3.2.2 Титанаты висмута со структурой слоистого пироклора

Для соединений **Bi2Cr** и **Bi2Cu** на графике частотной зависимости диэлектрических потерь отсутствует максимум, тогда как у состава **Bi2Fe** он есть (рис. 3.23). Для соединения **Bi2Fe** можно оценить наиболее вероятное время релаксации  $\tau_{\text{Bi2Fe}} = 3.3 \cdot 10^{-3}$  с. Диэлектрические потери составов **Bi2Cr** и **Bi2Cu** практически не зависят от частоты и составляют  $\varepsilon'' = 250$ . Диэлектрические потери соединения **Bi2Fe** находятся в диапазоне  $\varepsilon'' = 250 \div 4000$ .

Анализ диаграмм  $\varepsilon''(\varepsilon')$  (рис. 3.24, 3.25) приводит к заключению о том, что состав **Bi2Fe** имеет отличный от составов **Bi2Cr** и **Bi2Cu** механизм проводимости: на рис. 3.24 наблюдается дуга полуокружности, что свидетельствует о наличии одного сильно выраженного релаксационного процесса; на рис. 3.25 наблюдаются прямые линии, что свидетельствует о сильном вкладе проводимости на постоянном токе в процессы релаксации,

проходящие в составах **Bi<sub>2</sub>Cr** и **Bi<sub>2</sub>Cu** по всей области дисперсии. Тем не менее, для составов **Bi<sub>2</sub>Cr** и **Bi<sub>2</sub>Cu** удалось определить наиболее вероятные времена релаксации в низкочастотной области спектра, используя эмпирический расчетный прием [85]. Для расчета наиболее вероятных времен релаксации применялась диаграмма  $\beta''(\beta')$  (2.71 и 2.72), аналогичная диаграмме Коула-Коула, где наиболее вероятное время релаксации определяется максимумом набора данных, лежащих на дугу полуокружности. Наиболее вероятные времена релаксации для составов со структурным типом пирохлора представлены в таблице 3.6. Необходимо отметить, что, согласно данным таблицы 3.6, наиболее вероятное время релаксации состава с примесным атомом меди, как и в случае слоистых керамик со структурой типа перовскита (табл. 3.4) более чем в 5 раз отличается от других составов. Этот результат, как и ранее, можно объяснить, используя подход, основанный на разнице в ионных радиусах ионов меди и ионов железа, хрома, примененный для описания свойств составов из п. 3.2.1.

Таблица 3.6.

Наиболее вероятные времена релаксации исследуемых составов

	$\text{Bi}_2\text{Ti}_{2.5}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{8.9}$	$\text{Bi}_2\text{Ti}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{8.3}$	$\text{Bi}_2\text{Ti}_{2.5}\text{Cu}_1\text{O}_9$
$\tau_{\text{нч}}, 10^{-3} \text{ с}$	0.71	1.43	7.77

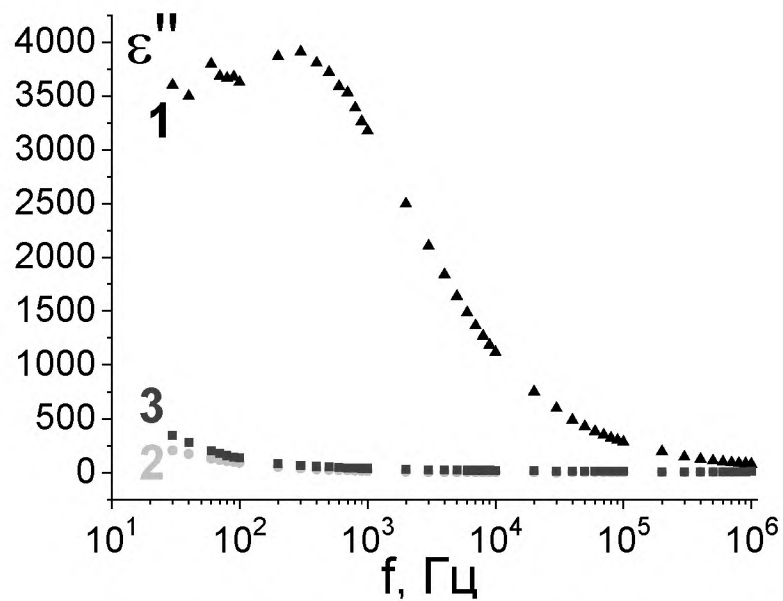


Рис.3.23. Частотная зависимость  $\epsilon''$  для составов: 1 –  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{2.5}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{8.9}$ ,  
2 –  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{8.3}$ , 3 –  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{2.5}\text{Cu}_1\text{O}_9$ .

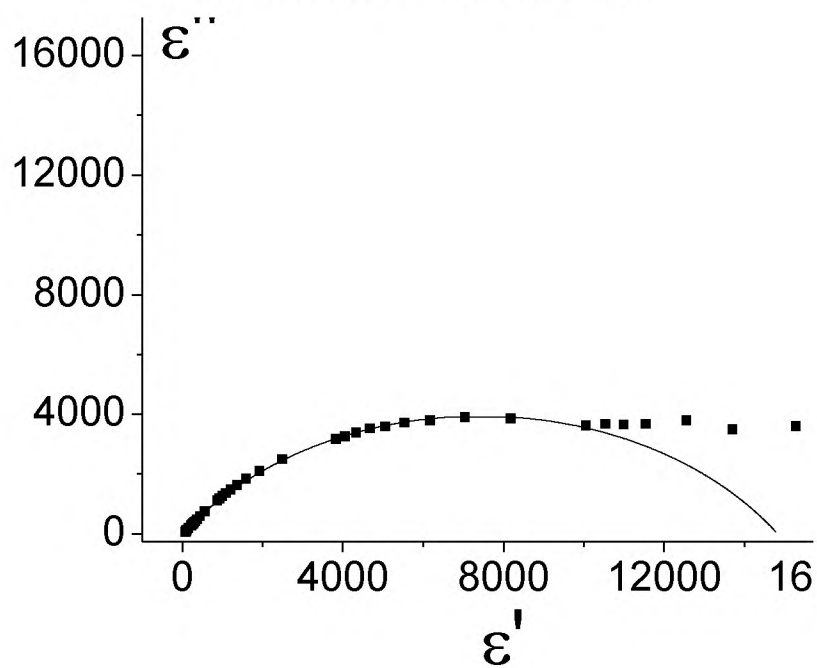


Рис. 3.24. Диаграмма  $\epsilon''(\epsilon')$  для состава  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{2.5}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{8.9}$ .

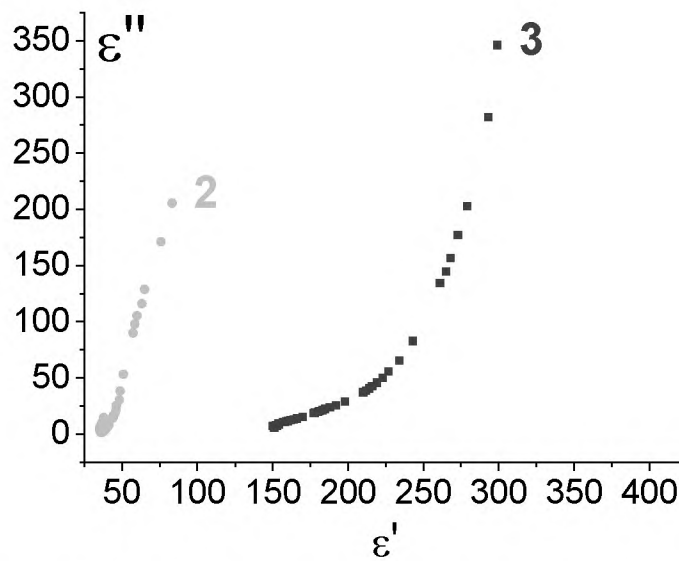


Рис. 3.25. Диаграмма  $\epsilon''(\epsilon')$  для составов: 2 –  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{8.3}$ , 3 –  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{2.5}\text{Cu}_1\text{O}_9$ .

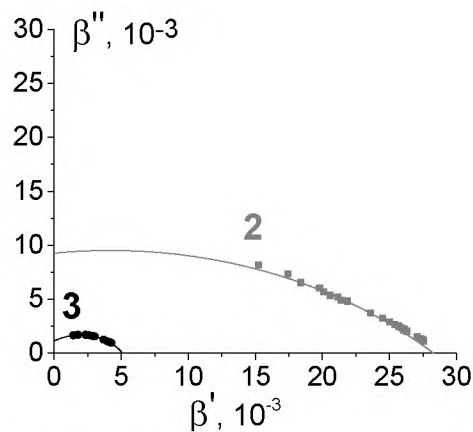


Рис. 3.26. Диаграмма  $\beta''(\beta')$  для составов: 2 –  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{8.3}$ , 3 –  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{2.5}\text{Cu}_1\text{O}_9$ .

Величины действительной части комплексной проводимости исследуемых соединений находятся в следующих диапазонах: для состава **Bi2Fe**  $\sigma' = 10^{-6} \div 10^{-3}$  См/м, а для составов **Bi2Cr** и **Bi2Cu** проводимости находятся в близких по величине  $\sigma'$  диапазонах:  $\sigma' = 10^{-7} \div 10^{-5}$  См/м (рис. 3.27). Обращает на себя внимание тот факт, что динамическая проводимость керамик на основе титаната висмута со структурой слоистого пироксена на 1 – 2 порядка выше, чем у структур типа слоистого перовскита.



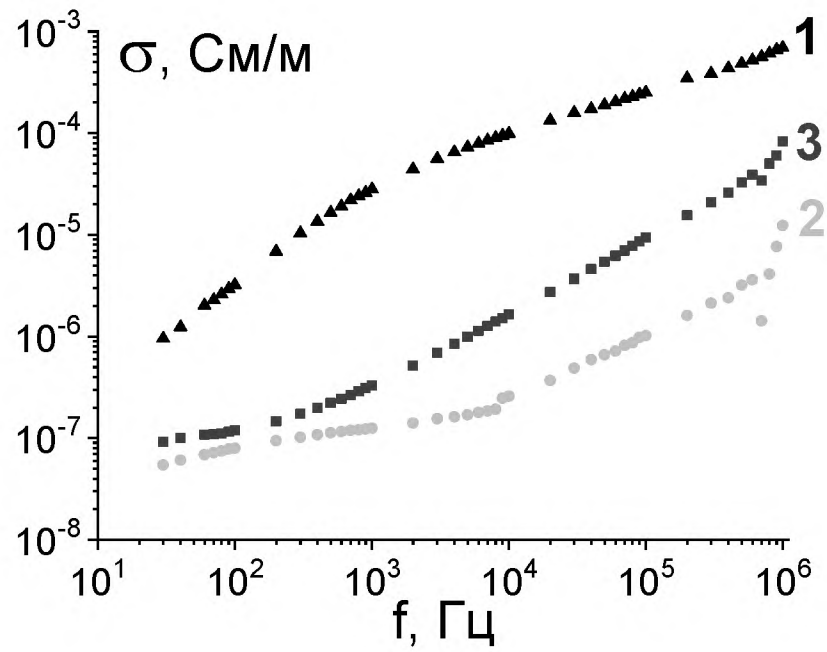


Рис. 3.27. Зависимость  $\sigma(f)$  для составов: 1 –  $\text{Vi}_2\text{Ti}_{2.5}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{8.9}$ ,

2 –  $\text{Vi}_2\text{Ti}_{2.5}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{8.3}$ , 3 –  $\text{Vi}_2\text{Ti}_{2.5}\text{Cu}_1\text{O}_9$ .

## ГЛАВА 4 ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА - СТАНАТА БАРИЯ

В настоящее время значительный практический интерес представляют пьезопреобразователи на основе изгибных колебаний, являющиеся элементами пассивных интеллектуальных конструкций, регистрирующих информацию о состоянии объекта. Возникновение изгибных пьезоэлектрических колебаний возможно в материале, у которого пьезоэлектрические свойства изменяются по толщине образца. Величина пьезоэффекта (т.е. амплитуда механических колебаний индуцированных приложением к пьезокерамическому образцу внешнего электрического поля, или колебаний электрического заряда индуцированного механическими деформациями образца) пропорциональна величине собственной (спонтанной) поляризации материала. Таким образом, создание изгибных колебаний возможно в пьезоэлектрических материалах с градиентом поляризации по толщине образца. В последнее время наблюдается тенденция к созданию градиентных функциональных материалов [98, 99]. Градиентные функциональные материалы (functionally graded materials) – это материалы, у которых концентрация химических составляющих (или другая физическая характеристика) изменяется непрерывно или пошагово по толщине.

Примером такого материала является исследуемая в настоящей работе пьезокерамика на основе твердого раствора титаната–станната бария (BTS) [74]. Как было показано в п.1.2.3 (Глава 1), градиент пьезоэлектрических свойств в нем реализуется за счет слоев с разной концентрацией олова. Физические свойства твердых растворов  $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$  однородных по составу в зависимости от процентного содержания олова изучены достаточно полно [15, 71, 72, 75 – 77]. Однако в литературе отсутствуют данные о влиянии градиента химического образца на диэлектрические свойства керамики BTS.

#### 4.1. Сегнетоэлектрические свойства керамики BTS.

##### 4.1.1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости

У всех исследуемых образцов слоистой керамики на основе BTS наблюдается существенно иная температурная зависимость относительной диэлектрической проницаемости (рис. 4.1) по сравнению с керамикой BTS однородного образца [15, 71, 72, 75–77]. Однородные составы BTS15, BTS10 и BTS12.5 имеют только одну аномалию, соответствующую температуре сегнетоэлектрического фазового перехода данного состава: при 19, 36 и 56°C; BTS7.5 – две аномалии при 44 (структурный фазовый переход из ромбической в тетрагональную фазу) и 70°C (сегнетоэлектрический фазовый переход) (рис.4.1б). У слоистых структур на основе керамики BTS имеют место несколько аномалий. Первая аномалия проявляется приблизительно при температуре 20°C, для двухслойного (**Z1**) и трехслойного (**D**) образцов, а для четырехслойного (**V**) образца при температуре  $\approx 36$  °C. Ее интенсивность уменьшается с ростом числа слоев, используемых при спекании образца. При  $T \approx 45$ °C на температурной зависимости относительной диэлектрической проницаемости всех исследуемых образцов имеет место острый пик, величина которого для двухслойного образца практически в 2 раза меньше, чем для трехслойного. Еще один маленький пик наблюдается в области температур от 69°C до 73°C.

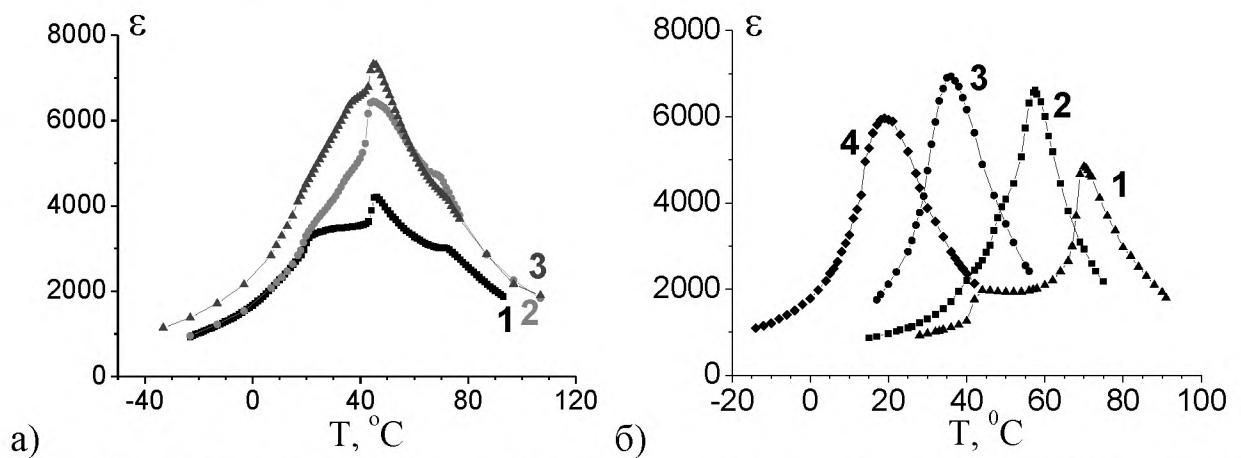


Рис. 4.1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ( $f=1$ кГц). а – градиентные образцы керамики BTS: кривая 1 – двухслойный образец (**Z1**), 2 – трехслойный (**D**) и 3 – четырехслойный (**V**); б – однородные: кривая 1 – BTS7.5, 2 – BTS10, 3 – BTS12.5, 4 – BTS15.

#### 4.1.2. Температурные зависимости остаточной поляризации

Величина остаточной поляризации при комнатной температуре двухслойного образца почти в 4 раза меньше, чем у трехслойного и четырехслойного (рис.4.2). Исчезновение остаточной поляризации наблюдается в интервале температур  $70 \div 74^\circ\text{C}$ , что соответствует аномалии на температурной зависимости диэлектрической проницаемости (рис.4.1). При этой же температуре наблюдалось и полное исчезновение пиротока (рис.4.3). Согласно [15, 71, 72] это температура соответствует температуре сегнетоэлектрического фазового перехода керамики состава BTS7.5. Аномалии (участки резкого спада поляризации) на температурных зависимостях остаточной поляризации (рис.4.2) соответствуют температурам сегнетоэлектрических фазовых переходов составляющих компонент [15, 71, 72].

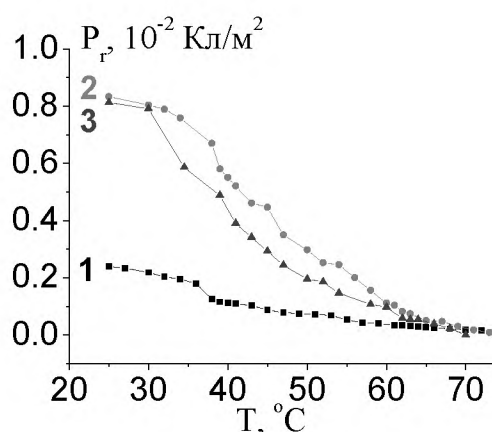


Рис. 4.2. Температурные зависимости остаточной поляризации градиентных образцов керамики BTS: 1 – двухслойного (Z1), 2 – трехслойного (D) и 3 – четырехслойного (V).

#### 4.1.3. Температурные зависимости пирозлектрического коэффициента

Для всех исследуемых образцов температурная зависимость пирозлектрического коэффициента имеет одинаковый вид (рис. 4.3), с двумя максимумами.

Температура первого максимума соответствует температуре, при которой наблюдается резкий спад поляризации (рис.4.2) и близка к температуре основного максимума диэлектрической проницаемости

(рис.4.1). Согласно [71, 72], при этой температуре керамика состава BTS7.5 имеет структурный фазовый переход из ромбической в тетрагональную фазу (обе сегнетоэлектрические); BTS12.5 – сегнетоэлектрический фазовый переход (соответствующий структурному фазовому переходу из ромбоэдрической в кубическую фазу), а BTS10 три последовательных перехода: ромбоэдрическая – ромбическая – тетрагональная – кубическая (рис. 1.14).

Интересно отметить, что на температурной зависимости пиротока образца однородного состава BTS7.5 при этой температуре также наблюдался дополнительный максимум (рис.4.4). Вторым максимумом наблюдается в интервале температур  $62 \div 64^\circ\text{C}$ , т.е. на 6–8 градусов ниже сегнетоэлектрического фазового перехода. Согласно [100] такое поведение пиротока можно объяснить деполяризацией образца при подходе к точке Кюри.

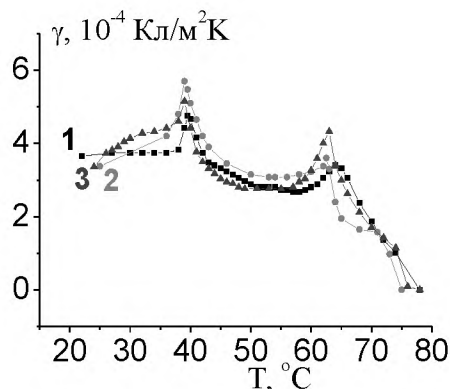


Рис. 4.3. Температурные зависимости пирозлектрического коэффициента градиентных образцов керамики BTS: 1 – двухслойного (Z1), 2 – трехслойного (D) и 3 – четырехслойного (V).

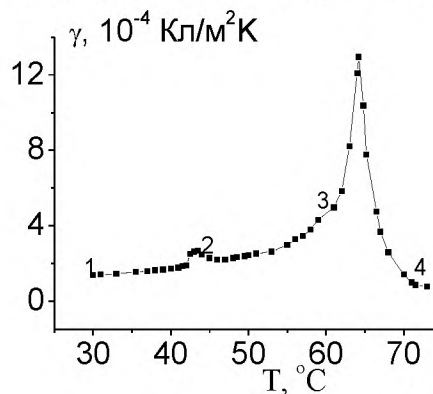


Рис.4.4. Температурная зависимость пирозлектрического коэффициента керамики BTS7.5 однородного состава.

#### 4.1.4. Профиль поляризации слоистых структур на основе BTS

Поскольку величина поляризации у каждого слоя с разной концентрацией олова, входящий в состав образца BTS с градиентом состава различна (рис.4.2), представляет интерес анализ профиля поляризации данных материалов. Исследовались четырехслойные образцы, полученные разным способом (п.1.2.3) – спеканием (**V**) и склеиванием (**PG**).

Координатные зависимости поляризации исследовались с использованием TSW метода в широком температурном интервале (от  $-10$  до  $+80$  °C), включающем точку Кюри образцов составов BTS15 и BTS7.5. Расчет производился по формулам (2.79) и (2.80).

Обнаружено, что цикл нагрев-охлаждение приводит к изменению профиля поляризации (Рис. 4.5). Нагрев производился до температуры  $80$  °C, соответствующей температуре параэлектрической фазы всех компонент керамики BTS, входящих в состав исследуемых образцов. Как видно из представленных профилей поляризации (Рис. 4.5), даже кратковременная (в течение 20 – 30 минут) выдержка образцов при температуре параэлектрической фазы ликвидирует различия в состоянии поляризации в глубине образцов, полученных различными способами.

Проведенное исследование влияния температуры, при которой осуществляется поляризация образца на распределение поляризации в двухслойном и четырехслойном образцах, полученных путем спекания, показало зависимость вида профиля поляризации от температуры, при которой осуществлялся процесс поляризации, и производилась запись пироотклика для расчета координатных зависимостей эффективного значения пирокоэффициента. Поляризация и измерения профиля поляризации осуществлялись при температуре  $T = 25$  °C, когда слои образца, состоящие из компонент с разной концентрацией олова находятся в разных фазах (сегнетоэлектрической и параэлектрической) (рис. 4.5), и при  $T = -7$  °C, при которой сегнетоэлектрическое состояние реализуется для компонент во всех слоях образцов (Рис. 4.6). Более однородное распределение поляризации

имеет место у образца (Рис. 4.6б, кривая 2) с линейным градиентом концентрации олова (Рис.1.19, кривая 2).

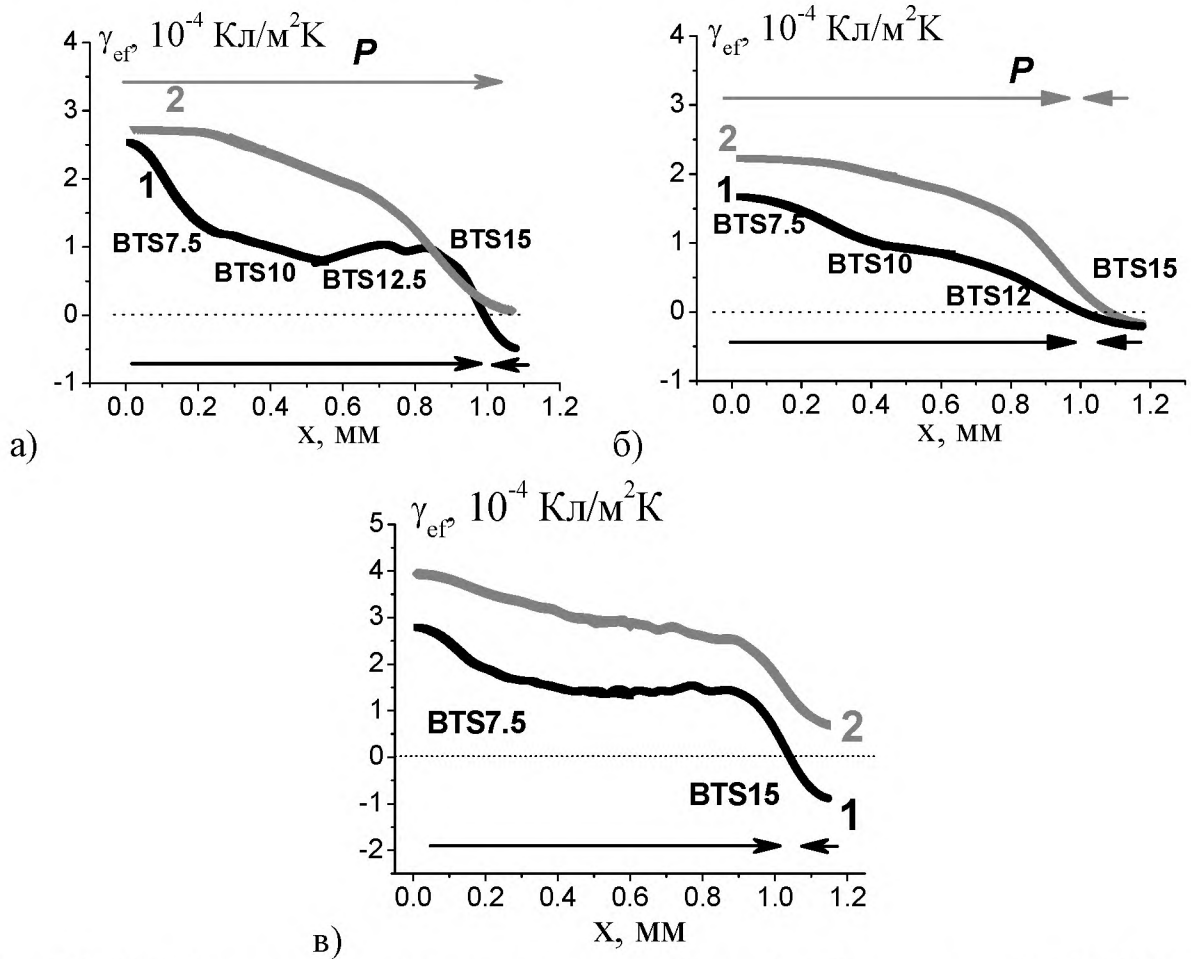


Рис. 4.5. Профиль поляризации четырехслойных (а, б) и двухслойной (Z1) (в) керамик BTS с плавным (а) и ступенчатым (б, в) градиентом олова по толщине. Поляризация образцов и измерения проводились при  $T=25^{\circ}\text{C}$ . Кривые 1 – до нагрева, 2 – после цикла нагрев-охлаждение. Стрелками показано направление вектора поляризации в образце.

Для анализа полученных результатов, распределение поляризации по толщине образцов с градиентом олова было независимо рассчитано с использованием значений остаточной поляризации, полученных по петлям диэлектрического гистерезиса однородных по химическому составу образцов (рис. 4.7). Использовались образцы BTS с  $x = 0,075; 0,1; 0,125$  и  $0,15$ . Измерения проводились при температуре  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .

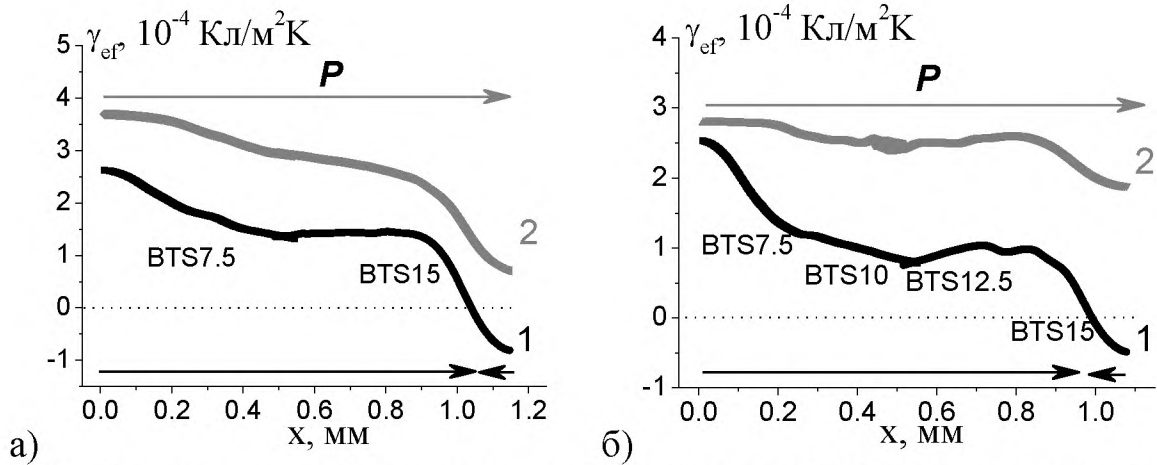


Рис. 4.6. Профиль поляризации для двухслойного (Z1) (а) и четырехслойного (V) (б) образцов BTS. Температура поляризации и измерений: кривая 1 –  $T = 25^\circ\text{C}$ , 2 –  $T = -7^\circ\text{C}$ . Стрелками показано направление вектора поляризации в образце.

На рис. 4.8 представлена зависимость остаточной поляризации от концентрации олова. Точками отмечены экспериментальные кривые, пунктирной прямой – экстраполяция с использованием линейной регрессии программы Mathcad. Профиль поляризации восстанавливался путем объединения экспериментальных данных представленных на рис. 1.19 (кривая 2) и рис. 4.8. Результат представлен на рис. 4.9.

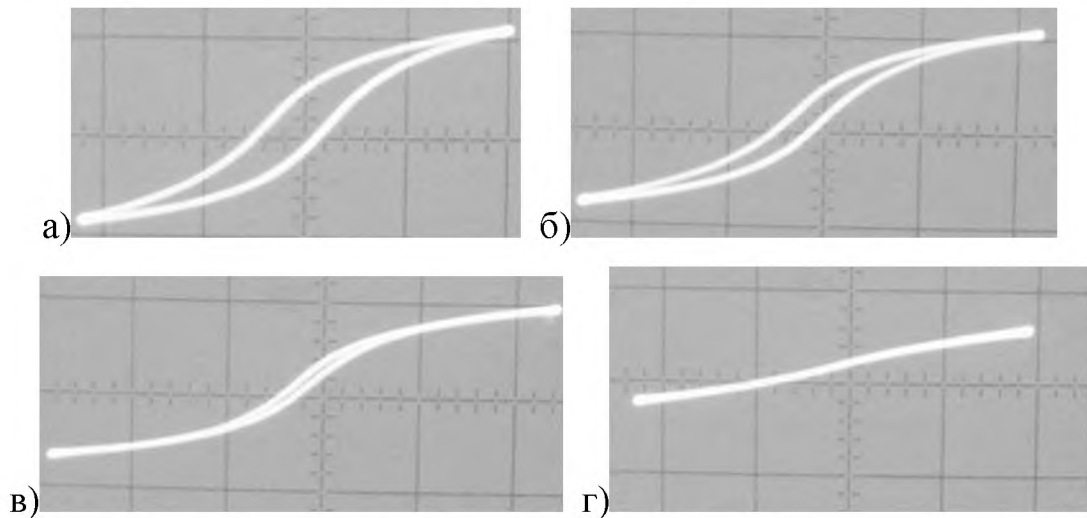


Рис. 4.7. Фотографии петель диэлектрического гистерезиса, полученные с экрана осциллографа, образцов керамик составов BTS7.5, BTS10, BTS12.5 и BTS15. Масштаб по оси OX: 150 В/дел; OY 0,5 В/дел.



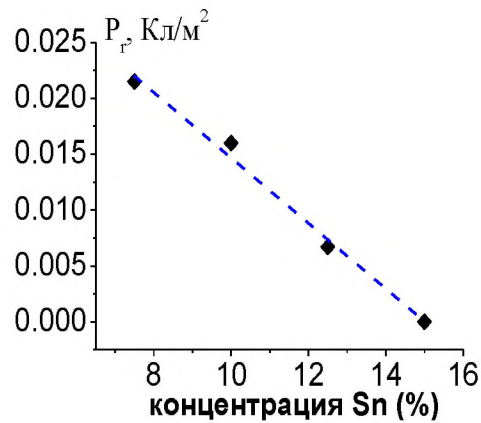


Рис. 4.8. Зависимость остаточной поляризации керамики BTS, измеренной по петле диэлектрического гистерезиса, от концентрации олова при  $T=25^\circ\text{C}$ .

Сравнение рис. 4.5а (кривая 2) и рис. 4.9 показывает хорошее согласие профилей поляризации полученных независимо из анализа пироотклика TSW методом и рассчитанного теоретических по петлям диэлектрического гистерезиса. Необходимо отметить, соответствие наблюдается только у образцов, поляризованных после цикла нагрев-охлаждение (т.е. выдержанных при температуре параэлектрической фазы  $\sim 90 - 100^\circ\text{C}$ ). Образцы после получения имеют профиль поляризации, отличный от рассчитанного теоретически (рис. 4.5, кривые 1). Данный факт может означать, что в процессе спекания в образцах образуются структурные или зарядовые дефекты, исчезающие в процессе нагрева выше температуры Кюри.

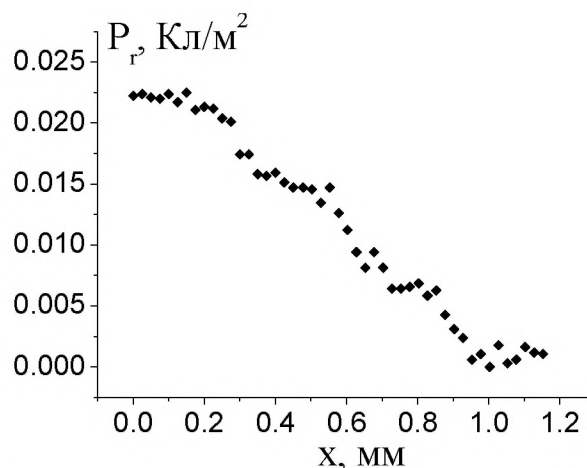


Рис. 4.9. Профиль поляризации четырехслойного образца керамики BTS, полученного путем спекания (V), рассчитанный по значениям остаточной поляризации, измеренным по петлям диэлектрического гистерезиса.

## 4.2. Дисперсия диэлектрической проницаемости керамики на основе BTS со слоистой структурой

### 4.2.1. Экспериментальные результаты

Образцы керамик BTS с различным количеством слоев и макроскопическим градиентом концентрации олова исследовались методом диэлектрической спектроскопии на измерителе иммитанса ВЕКТОР-175. В результате проведенных измерений, были получены частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'(f)$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $tg\delta(f)$ ) для двухслойных (**Z1** и **Z2**), трехслойного (**V**), четырехслойного спеченного (**D**) и четырехслойного склеенного (**PG**) образцов (рис 4.10 – 4.14).

Согласно представленным на рисунке 4.10а зависимостям, диэлектрическая проницаемость двухслойного образца (**Z1**) в исследуемом диапазоне частот принимает значения от 2000 до 3200. С увеличением частоты переменного поля наблюдается уменьшение величины  $\epsilon'$ . На графике частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ( $tg\delta$ ) (рис. 4.10 б) на частоте 26.86 кГц наблюдается максимум величины  $tg\delta$ , составляющий 0.11. Дальнейшее увеличение частоты вплоть до значения в 1 МГц формирует нисходящую линейную зависимость  $tg\delta(f)$  со значением на максимальной частоте 0.06. При смещении частоты приложенного переменного поля от значения 1 кГц в область низких частот наблюдается рост  $tg\delta$  от значения 0.05 до 0.12.

В тоже время, как видно из рис. 4.11 а, для двухслойного образца (**Z2**), поляризованного в направлении, противоположном направлению поляризации образца **Z1** (рис. 1.19),  $\epsilon'$  в диапазоне от 30 Гц до  $2 \cdot 10^5$  Гц слабо зависит от частоты, уменьшаясь от 4550 до 4300 и его значения больше, чем у образца **Z1**. Однако в диапазоне частот  $2 \cdot 10^5 \div 10^6$  Гц наблюдается резкое уменьшение диэлектрической проницаемости до значения 3600. Такое поведение  $\epsilon'(f)$  в области высоких частот сопровождается противоположным поведением в высокочастотной области спектра  $tg\delta(f)$  (рис. 4.11 б): на

частоте 72 кГц начинается резкий рост  $tg\delta$  от 0.02 до 0.22 на частоте 1 МГц. В области от 1 до 70 кГц  $tg\delta$  слабо зависит от частоты, сохраняя значение 0.02.

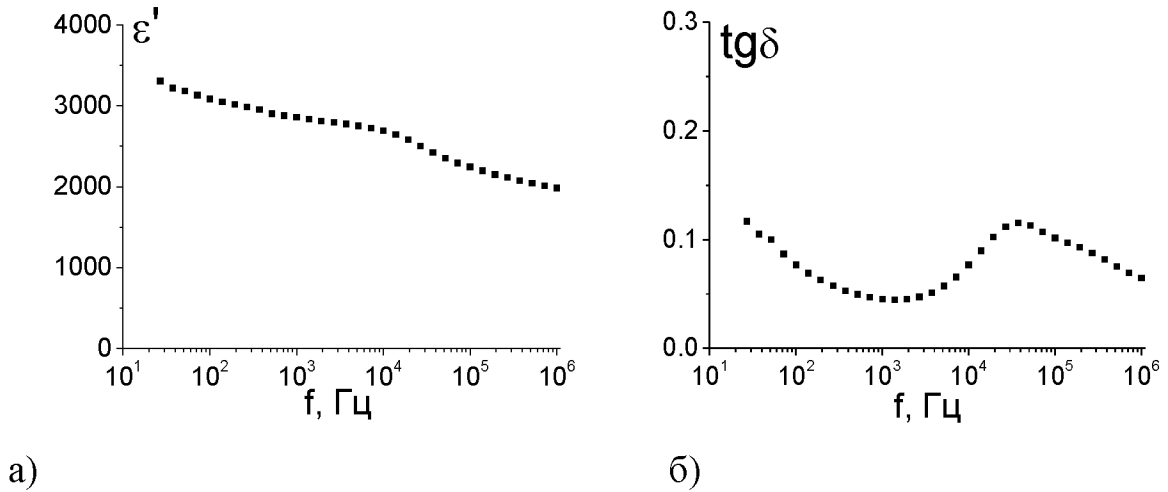


Рис. 4.10. Частотные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) двухслойного образца **Z1**.

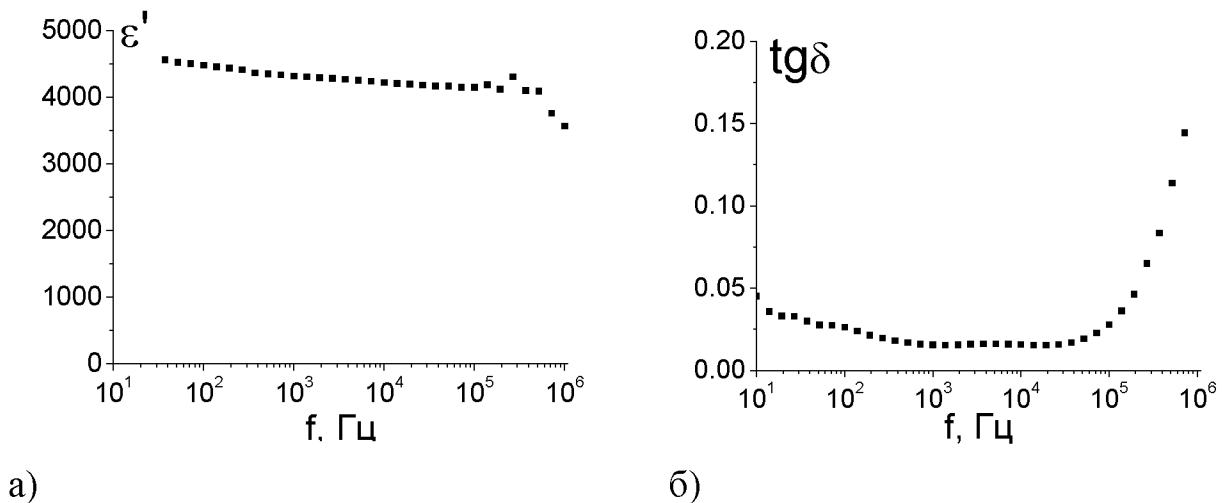


Рис. 4.11. Частотные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) двухслойного образца **Z2**.

Величина  $\varepsilon'$  трехслойного образца (**D**) линейно уменьшается с увеличением частоты переменного поля от значения 3750 до 3400 (рис. 4.12 а). Тангенс угла диэлектрических потерь практически не зависит от частоты в интервале 30 Гц ÷  $2 \cdot 10^5$  Гц, сохраняя значение  $\sim 0.01$  (рис. 4.12 б). При

увеличении частоты от 0,2 до 1 МГц  $tg\delta$  незначительно возрастает до величины 0.02.

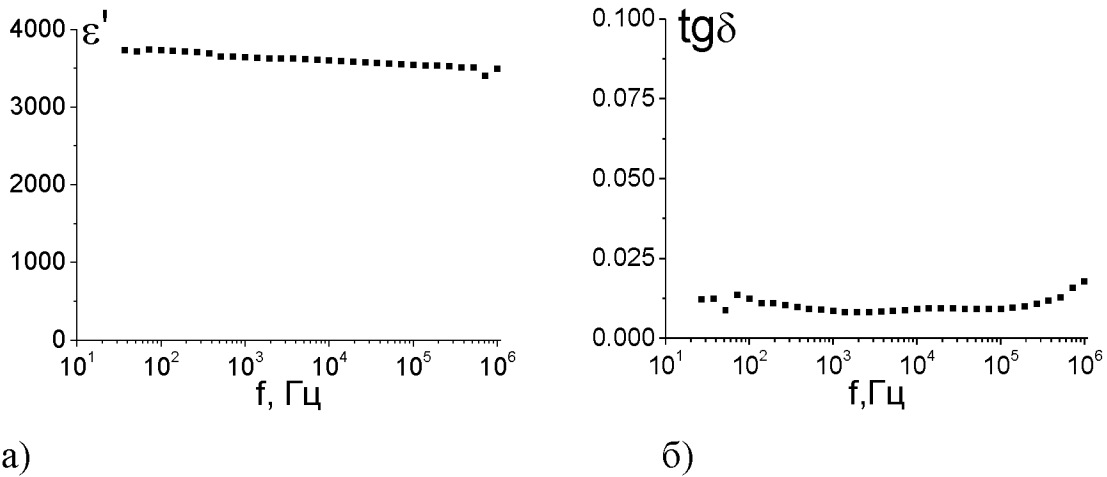


Рис. 4.12. Частотные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) трехслойного образца (D).

Зависимость  $\epsilon'(f)$  четырехслойного образца V представляет собой плато, где значения  $\epsilon'$  находятся в диапазоне от 3540 до 3900, линейно уменьшаясь с увеличением частоты (рис. 4.13 а). На частотной зависимости  $tg\delta$  в области низких частот ( $30 \div 1400$  Гц) наблюдается уменьшение  $tg\delta$  в 3 раза от значения 0.036 до значения 0.012; затем, в области  $1400 \div 10^5$  Гц,  $tg\delta$  выходят на плато сохраняя постоянное значение 0.012; в области высоких частот ( $10^5 \div 10^6$  Гц) наблюдается резкий рост ( $\sim$  в 4.3 раза)  $tg\delta$  от 0.012 до 0.05 (рис. 4.13 б).

Зависимость  $\epsilon'(f)$  четырехслойного образца PG представляет собой плато, где значения  $\epsilon'$  слабо изменяются от  $5420 \div 5900$ , линейно уменьшаясь с увеличением частоты (рис. 4.14 а).  $tg\delta$  в зависимости от частоты ведет себя по-разному в разных областях спектра: в области  $30 \div 1000$  Гц  $tg\delta$  уменьшается в 2.5 раза от значения 0.02 до значения 0.01 с увеличением частоты; в области от 1 до 40 кГц  $tg\delta$  выходит на плато сохраняя значение  $\sim$  0.01; в области высоких частот  $40$  кГц  $\div$   $1$  МГц наблюдается рост  $tg\delta$  на порядок от значения 0.01 до 0.10 (рис. 4.14 б).

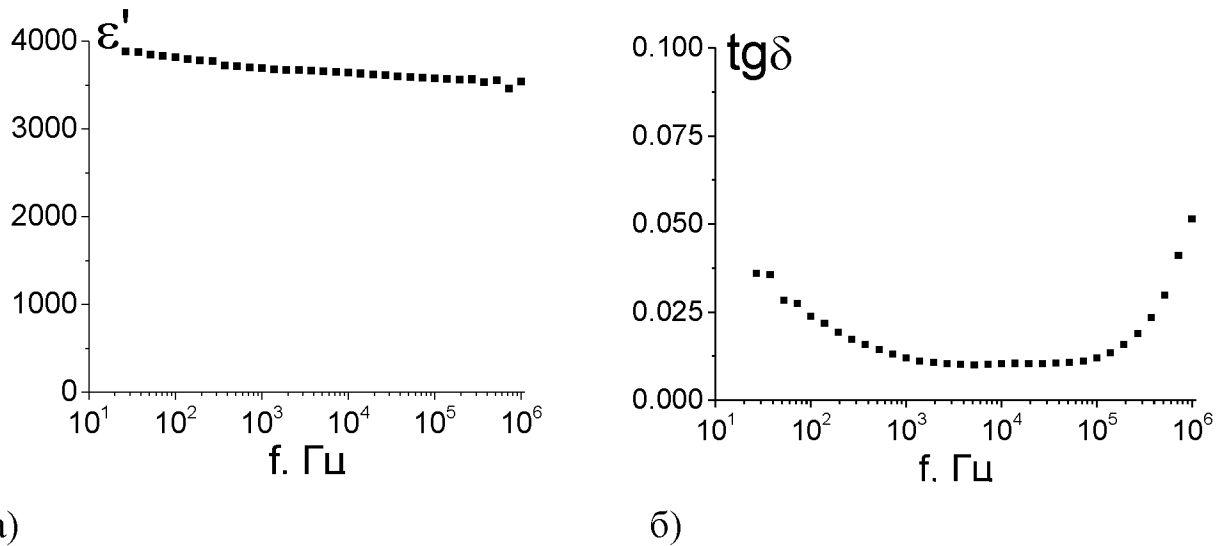


Рис. 4.13. Частотные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) четырехслойного образца **V**.

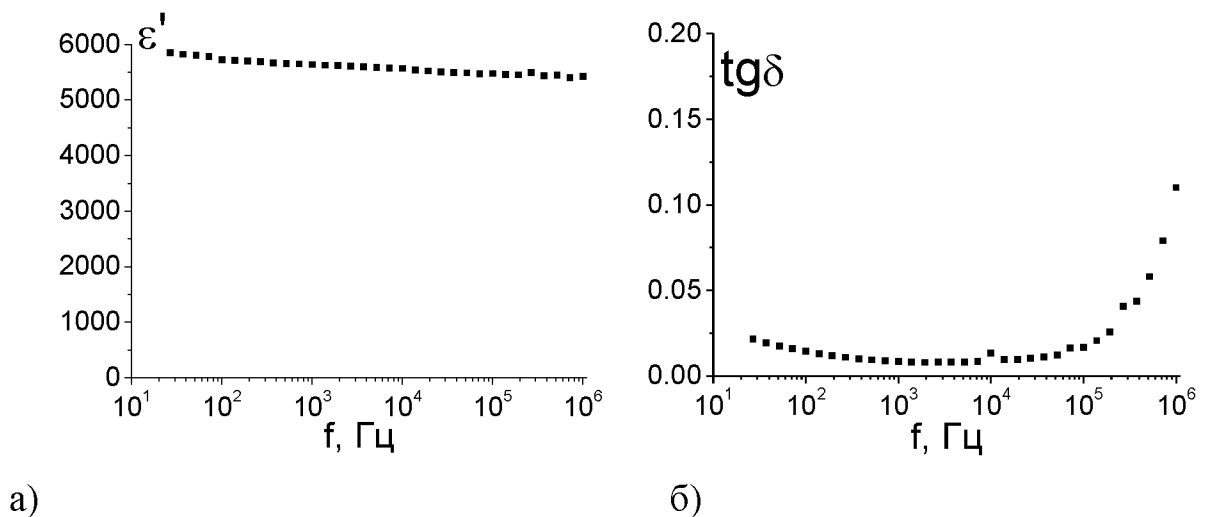


Рис. 4.14. Частотные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) четырехслойного образца **PG**.

#### 4.2.2. Анализ результатов

На основе полученных экспериментальных данных, был произведен расчет комплексной диэлектрической проницаемости по формулам (2.68) – (2.72). Построенные на основе расчетов частотные зависимости мнимой компоненты диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''(f)$ , диаграммы  $\varepsilon''(\varepsilon')$  и

частотные зависимости действительной компоненты проводимости  $\sigma'(f)$ , представлены на рисунках 4.15, 4.16 и 4.17 соответственно.

#### 4.2.2.1. Сравнение диэлектрических характеристик двухслойных образцов, поляризованных в противоположном направлении.

Сравнительный анализ частотных зависимостей действительной (рис. 4.15,а) и мнимой (рис. 4.15,б) частей комплексной диэлектрической проницаемости двухслойных образцов **Z1** и **Z2** показал, что поведение  $\varepsilon'(f)$  не зависит от направления поляризации образца относительно взаимного расположения слоев с разной концентрацией олова. Имеет место только различие значений  $\varepsilon'$  во всем частотном диапазоне: для образца **Z2** значение на частоте 30 Гц составляет 4560, на частоте 1 МГц – 3560, в то время, как для образца **Z1** оно равно 3300 и 2000 соответственно. В тоже время частотная зависимость  $\varepsilon''(f)$  при изменении направления поляризации в образце изменяется принципиальным образом. Так, у образца **Z1** на зависимости  $\varepsilon''(f)$  присутствует четко выраженный максимум, соответствующий частоте  $\sim 27$  кГц. Наличие максимума позволяет определить наиболее вероятное время релаксации как величину, обратную частоте, на которой имеет место максимум  $\varepsilon''(f)$ . В результате имеем:  $\tau = 0.59 \cdot 10^{-5}$  с. На частотной зависимости  $\varepsilon''(f)$  образца **Z2** четко выраженный максимум отсутствует, вследствие чего не представляется возможным определить наиболее вероятное время релаксации исходя из зависимости  $\varepsilon''(f)$ , но наблюдается резкий рост диэлектрических потерь ( $\sim$  в 7 раз) на высоких частотах, т.е. при увеличении частоты от 70 кГц до 1 МГц. Возможно максимум на графике зависимости  $\varepsilon''(f)$  для образца **Z2** имеет место в области более высоких частот, вне предела проводимых в настоящей работе измерений.

В ходе анализа диаграмм  $\varepsilon''(\varepsilon')$  (рис. 4.16) для образца **Z1** определены наиболее вероятные времена релаксации: в области низких частот спектра

$\tau = 0.52 \cdot 10^{-3} \text{ с}$ , в высокочастотной области спектра  $\tau = 0.59 \cdot 10^{-5} \text{ с}$ . В области низких частот для этого образца обнаруживается сильное влияние проводимости на постоянном токе, что выражается в линейной зависимости  $\varepsilon''(\varepsilon')$  (рис. 4.16,а). Для образца **Z2** (рис. 4.16,б) в области высоких частот на диаграмме  $\varepsilon''(\varepsilon')$  по экспериментальным результатам может быть проведена экстраполяция дуги полуокружности. Это говорит о присутствии релаксационного процесса в соответствующей частотной области, однако максимальное значение  $\varepsilon''$ , согласно которому можно определить величину наиболее вероятного времени релаксации, находится за пределами области измеренных значений, что не позволяет определить наиболее вероятное время релаксации для данного процесса в данном частотном диапазоне. В низкочастотной области спектра наблюдается линейная зависимость  $\varepsilon''(\varepsilon')$ , что свидетельствует о существенном вкладе проводимости на постоянном токе в процессы релаксации в низкочастотной области спектра.

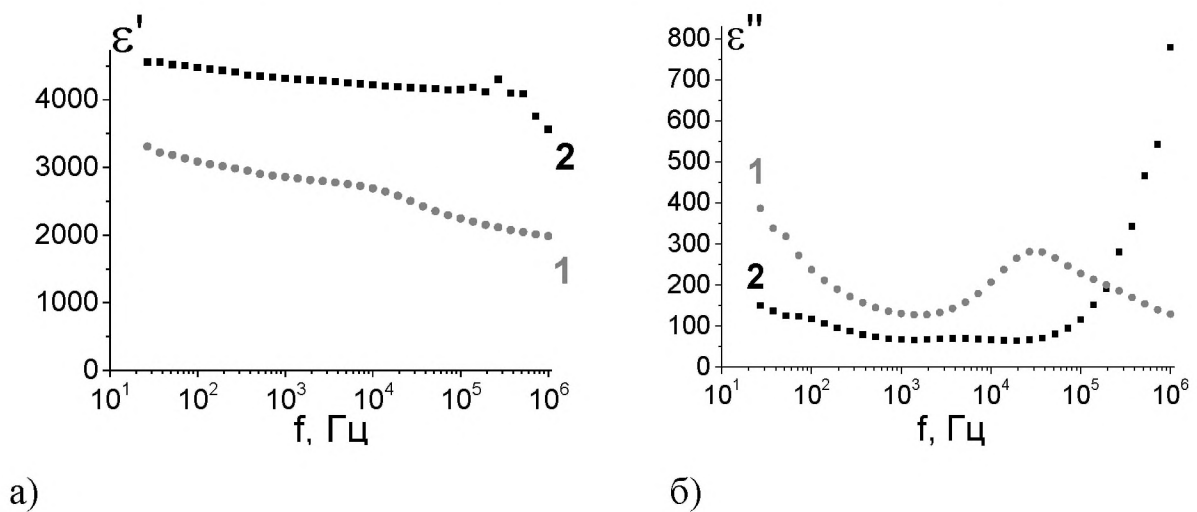


Рис. 4.15. Частотная зависимость действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости для двухслойных образцов на основе керамики BTS: 1 – **Z1**, 2 – **Z2**.

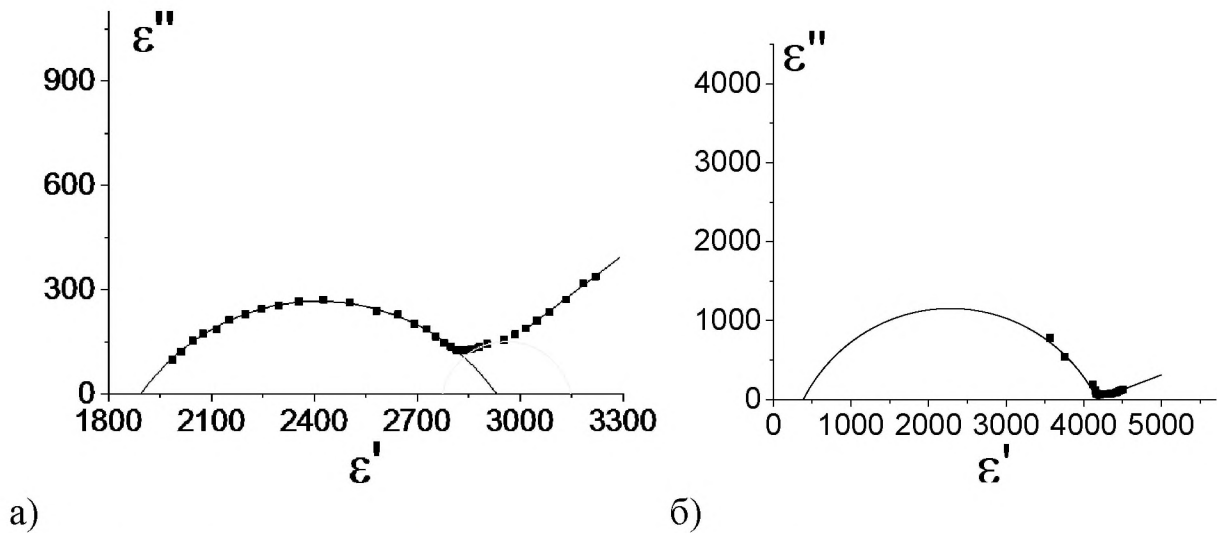


Рис. 4.16. Диаграммы  $\varepsilon''(\varepsilon')$  для двухслойных образцов на основе керамики BTS **Z1** (а) и **Z2** (б).

Для обоих образцов **Z1** и **Z2** наблюдается рост проводимости с увеличением частоты переменного электрического поля (рис. 4.17). В то же время, если на низких частотах проводимость образца **Z1** незначительно выше, чем у **Z2**, то, начиная с частоты 200 кГц, она уже меньше, и на частоте 1 МГц проводимость образца **Z2** на порядок больше, чем у образца **Z1**.

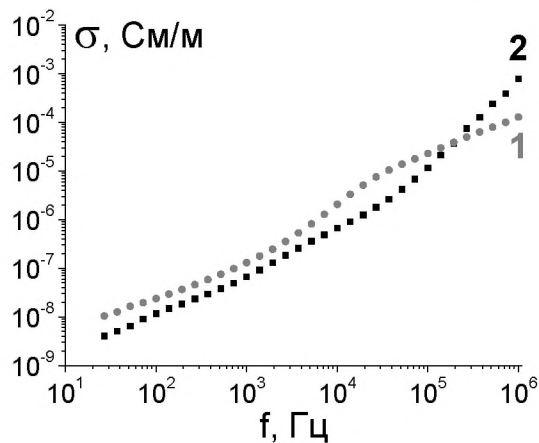


Рис. 4.17. Частотная зависимость действительной части проводимости двухслойных образцов **Z1** (кривая 1) и **Z2** (кривая 2).

Проведя сравнительный анализ диэлектрических характеристик двухслойных образцов **Z1** и **Z2** можно сделать вывод о влиянии взаимного направления поляризации и градиента концентрации олова на



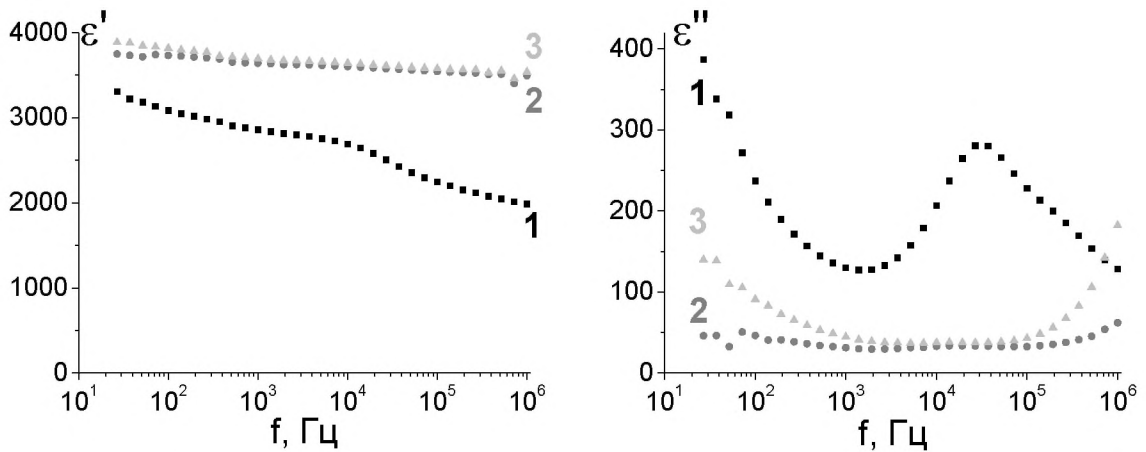
диэлектрические свойства образцов керамики BTS, состоящих из слоев с двумя различными концентрациями олова.

#### **4.2.2.2. Зависимость диэлектрических характеристик образцов керамики BTS от числа слоев с разной концентрацией олова.**

Сравнительный анализ комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости проводился для образцов керамики BTS, содержащей два (**Z1**), три (**D**) и четыре (**V**) слоя с разной концентрацией олова, полученной методом спекания. У образцов **D** и **V** действительные части комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'$  во всем исследуемом диапазоне частот слабо зависят от частоты (рис. 4.18), в отличие от образца **Z1**, у которого, как было показано выше, наблюдается уменьшение значений  $\varepsilon'$  на 40 % при увеличении частоты в исследуемом частотном диапазоне.

Различие трех- и четырехслойного образцов от двухслойного можно наблюдать и на графике зависимости  $\varepsilon''(f)$ . У образцов **D** и **V** отсутствуют максимумы  $\varepsilon''$ , в то время, как у образца **Z1** он четко выражен (рис. 4.18,б).

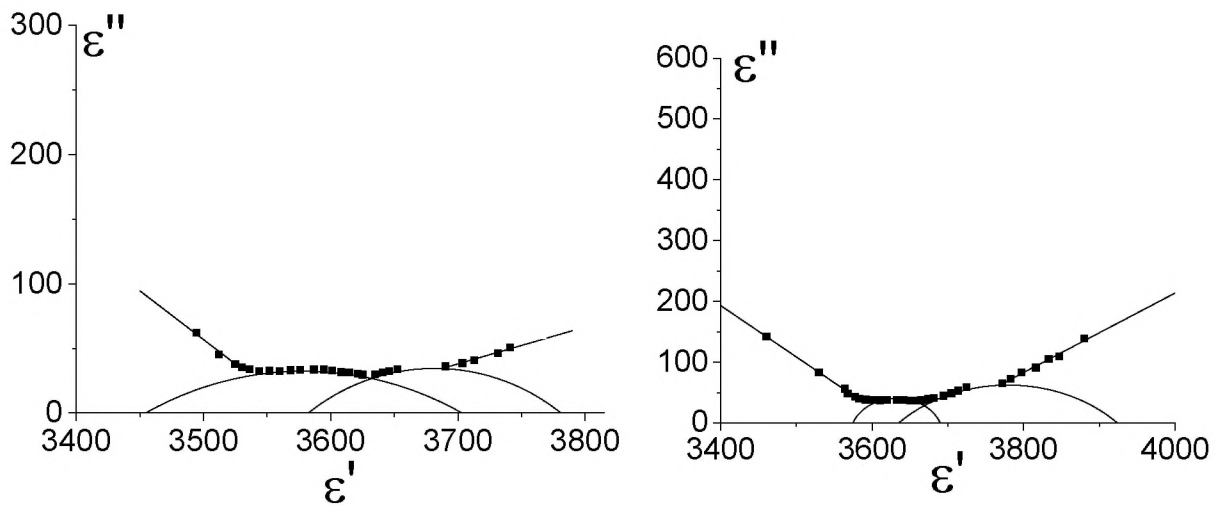
Проведем сравнение диаграмм  $\varepsilon''(\varepsilon')$ . Как было показано на рис. (4.16,а), у двухслойного образца **Z1** на диаграмме  $\varepsilon''(\varepsilon')$  присутствуют две дуги полуокружностей и прямая линия в низкочастотной области спектра. На диаграммах  $\varepsilon''(\varepsilon')$ , построенной для образцов с тремя (**D**) и четырьмя (**V**) слоями, также обнаруживаются две дуги полуокружностей и прямая линия в низкочастотной области спектра. Однако в области высоких частот проводимость на постоянном токе также вносит существенный вклад в процессы релаксации в данных образцах, что выражается линейной зависимостью  $\varepsilon''(\varepsilon')$  в левой части диаграммы, соответствующей области высоких частот (рис. 4.19).



а)

б)

Рис. 4.18. Частотная зависимость действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости двухслойного **Z1** (кривая 1), трехслойного **D** (кривая 2) и четырехслойного **V** (кривая 3) образцов



а)

б)

Рис. 4.19. Диаграммы  $\epsilon''(\epsilon')$  для трехслойного **D** (а) и четырехслойного **V** (б) образцов.

Наиболее вероятные времена релаксации для образцов **Z1**, **D** и **V** представлены в таблице 4.1. Согласно расчетным данным, имеет место корреляция времен релаксации с количеством слоев в образце: с увеличением числа слоев с разной концентрацией олова, наблюдается тенденция к увеличению наиболее вероятного времени релаксации в области низких

частот. В области высоких частот увеличение наиболее вероятного времени релаксации выражено значительно сильнее.

Таблица 4.1.

Наиболее вероятные времена релаксации образцов с разным числом слоев.

образец	Число слоев	Наиболее вероятное время релаксации	
		Область низких частот, $10^{-4}$ с	Область высоких частот, $10^{-6}$ с
<b>Z1</b>	2	5.2	5.9
<b>D</b>	3	5.6	6.6
<b>V</b>	4	5.9	11.4

Полученные на основании анализа диаграмм дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости значения наиболее вероятных времен релаксации не зависят от числа слоев с разной концентрацией олова, и, согласно [97], соответствуют тепловой поляризации. Поскольку в отличие от рассмотренных ранее (Глава 3) соединений на основе титаната висмута, имеющих наноразмерную слоистую структуру, в данном случае, по всей видимости, основную роль в различии свойств играют макроскопические характеристики образцов.

Необходимо отметить, что различие диэлектрических свойств двухслойного образца керамики BTS от трех (**D**) и четырехслойного (**V**) проявляется не только в характере дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости, но и в температурных зависимостях остаточной поляризации (рис. 4.2) и диэлектрической проницаемости (рис.4.1).

Таким образом, наблюдаемое различие диэлектрических свойств образцов **D** и **V** от свойств двухслойного образца **Z1** может быть обусловлено тем, что, как было показано в главе 1 (рис.1.20), образец **Z1** имеет ступенчатый градиент концентрации олова, и, как следствие, ступенчатый профиль поляризации, а образец **V** – приближенный к линейному.

Поскольку существенных отличий между трех и четырехслойными образцами в диэлектрических свойствах не наблюдалось, по всей видимости, характер профиля концентрации олова у них также похож.

Не смотря на зависимость поведения комплексной диэлектрической проницаемости от числа слоев с разной концентрацией олова, частотные зависимости действительной компоненты проводимости  $\sigma(f)$  для всех трех образцов похожи (рис. 4.20). У всех образцов имеет место рост проводимости с увеличением частоты приложенного поля. Значения проводимости для всех образцов совпадают по порядку величины во всем исследуемом частотном диапазоне.

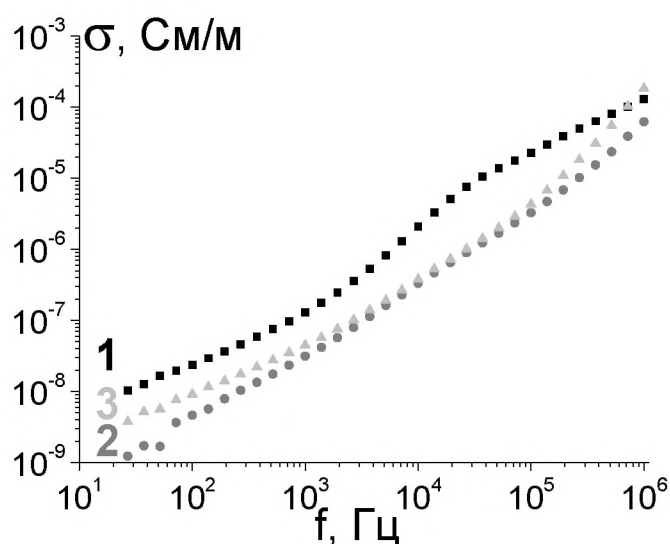


Рис. 4.20. Зависимость  $\sigma(f)$  для двухслойного **Z1** (кривая 1), трехслойного **D** (кривая 2) и четырехслойного **V** (кривая 3) образцов.

#### 4.2.2.3. Сравнение диэлектрических характеристик четырехслойных образцов **BTS**, с линейным (**V**) и ступенчатым (**PG**) градиентом олова.

Как было показано в главе 1, отличие между четырехслойными образцами **V** и **PG** заключается в макроскопическом распределении концентрации олова по толщине образца (рис. 1.20 (кривая 2) и рис. 1.21).

Образец **PG**, полученный путем склеивания образцов однородного состава с разной концентрацией олова имеет ступенчатый градиент концентрации, а образец **V**, в котором слои с разной концентрацией олова формировались до спекания – приближенный к линейному. В тоже время, как было показано выше, выдержка этих образцов в параэлектрической фазе с последующей поляризацией приводит к созданию в них одинакового профиля поляризации (рис.4.5 а, б). Поэтому представляет интерес выявление влияния характера градиента олова на диэлектрические свойства образцов.

Согласно частотной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'(f)$  образцов **V** и **PG** (рис. 4.21а), можно отметить сходство в поведении  $\varepsilon'(f)$  для данных образцов, однако численные значения  $\varepsilon'$  для образца **PG** превосходят аналогичные значения образца **V** во всем частотном диапазоне в 1,5 раза.

Рост мнимой компоненты диэлектрической проницаемости, характеризующей диэлектрические потери, образца **PG** в высокочастотной области спектра, существенно превышает аналогичное увеличение для образца **V** (рис. 4.21б). Так, если до 20 кГц значение мнимой компоненты диэлектрической проницаемости одинаково для обоих образцов, то на частоте 1 МГц для образца **PG** оно в 2 раза выше. В тоже время, не смотря на то, что образцы **V** и **PG** имеют разный градиент концентрации олова, у обоих отсутствуют максимумы  $\varepsilon''$  на графике  $\varepsilon''(f)$ .

На диаграммах  $\varepsilon''(\varepsilon')$  образцов **V** (рис. 4.19б) и **PG** (рис. 4.22) имеет место сходство в поведении спектра комплексной диэлектрической проницаемости – дуга полуокружности в области средних частот, прямая в области низких частот. Однако, в области высоких частот у образца **PG** можно наблюдать сильный разброс точек данных на диаграмме  $\varepsilon''(\varepsilon')$  (рис. 4.22). Поскольку такое поведение комплексной диэлектрической проницаемости на высоких частотах наблюдается только у склеенного образца, то, по всей видимости, оно связано с наличием четких границ раздела между слоями с разной концентрацией олова, т.е. на месте

склеивания. В тоже время характер частотной зависимости проводимости не зависит от способа получения четырехслойного образца (рис. 4.23). На графике  $\sigma(f)$  для обоих образцов имеет место рост проводимости с увеличением частоты приложенного поля.

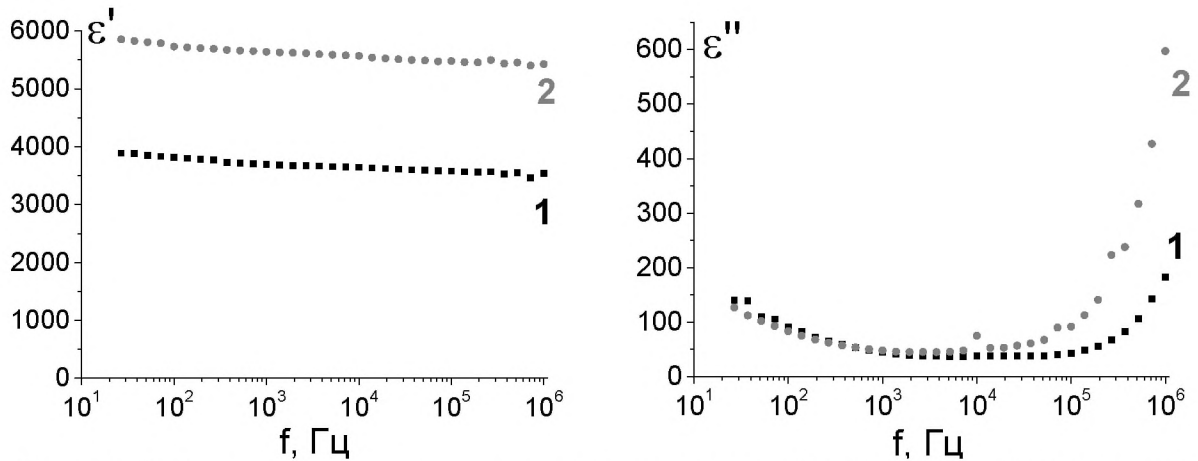


Рис. 4.21. Частотная зависимость действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости для четырехслойных образцов **V** (кривая 1) и **PG** (кривая 2).

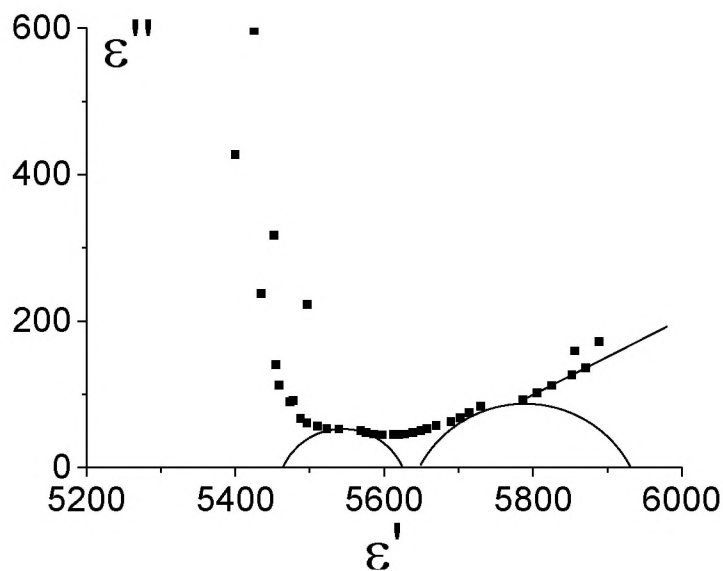


Рис. 4.22. Диаграмма  $\epsilon''(\epsilon')$  четырехслойного образца **PG**.

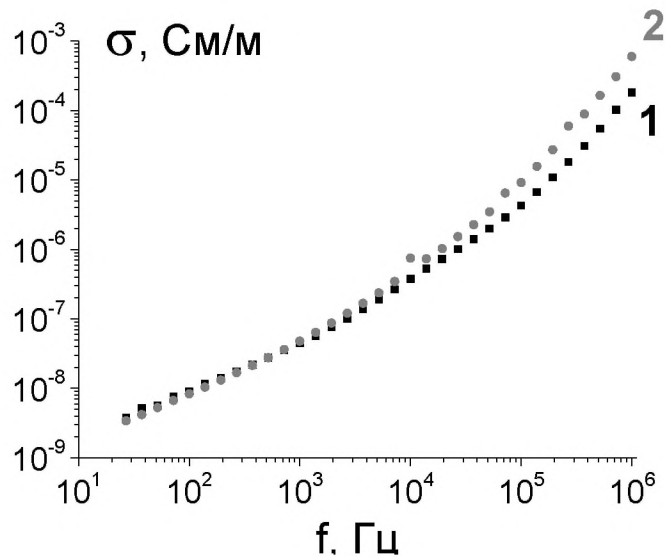


Рис. 4.23. Зависимость  $\sigma(f)$  четырехслойных образцов **V** (кривая 1) и **PG** (кривая 2).

Рассчитанные на основе диаграмм  $\varepsilon''(\varepsilon')$  наиболее вероятные времена релаксации четырехслойных образцов **V** и **PG** представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Наиболее вероятные времена релаксации, рассчитанные для образцов: **V**, **PG**.

Исследуемое соединение	Наиболее вероятное время релаксации	
	Область низких частот, $10^{-4}$ с	Область высоких частот, $10^{-6}$ с
<b>V</b>	5.9	11
<b>PG</b>	19	13

Обращает на себя внимание тот факт, что в области низких частот наиболее вероятное время релаксации образца **PG**, полученного склеиванием, значительно превышает время релаксации образца **V**, полученного спеканием, тогда как в области высоких частот различия незначительны. Значение наиболее вероятного времени релаксации, имеющее место на низких частотах, согласно [97] соответствует миграционной (объемно-зарядной поляризации). Наблюдаемое различие, таким образом,

можно объяснить видом межслоистой границы – у спеченного образца (**V**) она является размытой, а у склеенного (**PG**) четкой. Во втором случае она служит «плоскостью локализации» свободных зарядов, замедляя их релаксацию во внешнем электрическом поле, что в конечном итоге и приводит к увеличению в низкочастотной области времени релаксации образца **PG** в несколько раз.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.

По результатам проведенных исследований сделаны следующие выводы:

1. Увеличение числа перовскитоподобных слоев в керамике, на основе титанатов висмута со структурами типа слоистого перовскита, приводит к изменению диэлектрических характеристик и характера дисперсии. У составов с примесными атомами железа диэлектрическая проницаемость увеличивается в 2 раза, тангенс угла диэлектрических потерь и действительной компоненты динамической проводимости в частотном диапазоне до 10 кГц – на 1 – 2 порядка. У составов с примесными атомами хрома увеличение тангенса угла диэлектрических потерь и действительной компоненты динамической проводимости имеет место во всем исследуемом частотном диапазоне, тогда как диэлектрическая проницаемость увеличивается на несколько порядков только на низких частотах (до 10 кГц).
2. Для керамик на основе титаната висмута со структурой типа слоистого пирохлора, как и для составов со структурой типа слоистого перовскита, наблюдается существенное отличие наиболее вероятного времени релаксации состава с примесными атомами меди ( $7.77 \cdot 10^{-3}$  с) от составов с примесными атомами железа ( $0.71 \cdot 10^{-3}$  с) и хрома ( $1.43 \cdot 10^{-3}$  с). Данный факт, также как и для составов со структурой типа слоистого перовскита, объясняется большим ионным радиусом атома меди по сравнению с ионными радиусами атомов железа и хрома.
3. Показано, что аномалии на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости образцов слоистой керамики на основе BTS не совпадают с температурами структурных фазовых переходов составляющих компонент (BTS15 – 19°C, BTS12.5 – 36°C, BTS10 – 56°C, BTS7.5 – 70°C). Основной максимум наблюдается при температуре 45°C не зависимо от числа слоев.
4. Температурная зависимость пирокоэффициента у всех слоистых образцов керамики на основе BTS имеет два максимума, температура которых не зависит от числа слоев. Первый максимум соответствует температуре

структурных фазовых переходов составов BTS12.5, BTS10 и BTS7.5, второй сегнетоэлектрическому фазовому переходу состава BTS7.5.

5. Установлено, что выдержка образцов при температуре параэлектрической фазы ( $\sim 80^\circ\text{C}$ ) в течение 30 минут ликвидирует различие в профиле поляризации поляризованных четырехслойных образцов, полученных разными способами – спеканием и склеиванием. Профиль поляризации четырехслойного образца полученного методом спекания соответствует рассчитанному теоретически только у образца, поляризованного после выдержки при температуре параэлектрической фазы.
6. Выявлена зависимость диэлектрических свойств двухслойных образцов керамики BTS от взаимного направления вектора спонтанной поляризации и градиента концентрации олова. У образца с противоположным направлением векторов поляризации и градиента действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости меньше соответствующих значений для образца, поляризованного в направлении градиента, а на частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь присутствует максимум.
7. Различие профиля поляризации (линейный, ступенчатый) приводит к изменению остаточной поляризации и дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости и отличию диэлектрических свойств трех- и четырехслойных образцов от свойств двухслойного образца. У двухслойного образца, имеющего ступенчатый профиль поляризации, значение остаточной поляризации в 4 раза меньше, а частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь имеет максимум, тогда как для образцов с профилем поляризации приближенным к линейному (трех- и четырехслойные) он отсутствует. Согласно диаграммам  $\varepsilon''(\varepsilon')$ , у трех- и четырехслойных образцов проводимость на постоянном токе вносит существенный вклад в процессы релаксации в области высоких частот, что выражается линейной зависимостью  $\varepsilon''(\varepsilon')$  в левой части диаграммы.
8. Вид межслойной границы (размытая, у спеченного образца и четкая у склеенного) изменяет характер релаксационных процессов, протекающих в

четырёхслойном образце керамики BTS в переменном электрическом поле. Наличие четко выраженной границы раздела приводит к увеличению наиболее вероятного времени релаксации на низких частотах, что свидетельствует об увеличении вклада миграционной поляризации в релаксационные процессы.

### **Основные результаты диссертации опубликованы**

#### **в журналах из списка ВАК:**

- A-1. O. V. Malyshkina, A. A. Movchikova, K. Penzov, M. Shashkov, R. Steinhausen, H. T. Langhammer, H. Beige. The Polarization Distribution in BTS Ceramics with Different Tin Concentration Profile // *Ferroelectrics*. 2012. V.429. P.110–115.
- A-2. O.V. Malyshkina, A.A. Movchikova, M.S. Shashkov, O.N. Kalugina, Yu.A. Malyshkin, V. A. Golovnin, A. V. Daineko. Analysis of the pyroelectric response of sandwich-type piezoelectric ceramics with inhomogeneous polarization distribution // *Ferroelectrics*, 2012. V. 439. P.95-101.
- A-3. M S Shashkov, O V Malyshkina, E V Barabanova, M S Korolyova and I V Piyr Examination of dielectric dispersion of complex oxides on the basis of bismuth-containing titanates // 2013 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 49 012016 (3 pp).
- A-4. М.С. Шашков, О.В. Мальшкина, И.В. Пийр, М.С. Королева. Диэлектрические свойства железосодержащих твердых растворов титаната висмута со структурой слоистого перовскита // *Физика твердого тела*, 2015, том 57, вып. 3. С. 506–509.
- A-5. M. Shashkov, O. V. Malyshkina, I. V. Piyr & M. S. Korolyova Dielectric Properties of Chromium-Containing Bismuth Titanate Ceramics with the Layered Perovskite Type Structure // *Ferroelectrics*, 2015. Volume: 485, Issue: 01, pages 110 - 115.

#### **в других рецензируемых изданиях:**

- A-6. О.В.Мальшкина, А.А.Мовчикова, К.Н.Пензов, М. Шашков, R.Steinhausen, H.T. Langhammer, H. Beige. Температурные зависимости пироэлектрического

коэффициента керамики BTS // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. 2010. Т. 10. № 1-2. С. 168-171.

- A-7. О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова, К.Н. Пензов, М. Шашков, R. Steinhausen, H.T. Langhammer, H. Beige. Диэлектрические и пирозлектрические свойства керамики BTS с градиентом олова.// *Вестник ТвГУ. Серия "Физика"*. 2011. Выпуск 14. С. 72–84.

**Список литературы**

1. Petushkova, L.V. The crystal structure of  $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{TiO}_2)_4 = \text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  / L.V. Petushkova, S.P. Dmitrieva, E.A. Pobedinskaya, N.B. Belov // *Doklady Akademii Nauk SSSR*. – 1974. – V. 216. – P. 544–546.
2. Aurivillius, B. Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices: I. Structure Type of  $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_9$  / B. Aurivillius // *Arkiv. Kemi.* – 1949. – V. 1. – N. 54. – P. 463–480.
3. Aurivillius, B. Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices: II. Structure Type of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  / B. Aurivillius // *Arkiv. Kemi.* – 1949. – V. 1. – N. 58. – P. 499–512.
4. Aurivillius, B. Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices: III. Structure Type of  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  / B. Aurivillius // *Arkiv. Kemi.* – 1950. – V. 2. – N. 37. – P. 512–527.
5. Резниченко, Л.А. О связи температуры Кюри с кристаллохимическими характеристиками ионов, входящих в Bi-содержащие соединения / Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, Н.В. Дергунова // *Неорган. мат.* – 1996. – Т. 32. – № 4. – С. 474–481.
6. Фесенко, Е.Г. Новый оксид  $\text{SrBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$  со слоистой перовскитоподобной структурой / Е.Г. Фесенко, А.Т. Шуваев, В.Г. Смотрakov и др. // *Неорган. мат.* – 1994. – Т. 30. – № 8. – С. 1057–1059.
7. Geguzina, G. On problems of search for novel Bi-containing layered perovskite-like high- $T_c$  ferroelectrics / G. Geguzina, E. Fesenko, E. Shuvaeva // *Ferroelectrics*. – 1995. – V. 167. – P. 311–320.
8. Шуваев, А.Т. Поиск новых фаз Ауривиллиуса комбинаторным методом / А.Т. Шуваев, В.Г. Власенко, Г.А. Гегузина, Л.А. Шилкина // *Электр. журн. "Исследовано в России"*. – 2003. – № 55. – С. 654–663. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2003/055.pdf>.
9. Subbarao, E.C. A family of ferroelectric compounds / E.C. Subbarao // *J.Phys.Chem.Solids*, – 1962. – V. 23. – P. 665–676.

10. Haixue, Y. B-site donor and acceptor doped Aurivillius phase  $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$  ceramics / Y. Haixue, Z. Hongtao, Z. Zhen, R. Ubie, M.J. Reece // *J.Europ.Ceram.Soc.* – 2006. – V. 26. – P. 2785–2792.
11. Duran-Martin, P. Preparation, Structural Characterization and Ferroelectric Properties of Compensated Te-Doped  $n=2$  Aurivillius Oxide Ceramics / P. Duran-Martin, B. Jimenez, P. Millan, A. Castro // *J.Phys.Chem.Solids.* – 2000. – V. 61. – P. 1423–1431.
12. Rentseher, T. Synthesis and characterization of the Aurivillius phases  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{bx}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$  / T. Rentseher, M. Karus, A. Wellm, A. Reller // *Solid State Ionics.* – 1996. – V. 90. – P. 49–55.
13. Александров, К.С. Иерархия перовскитоподобных кристаллов (обзор) / К.С. Александров, Б.В. Безносиков // *ФТТ.* – 1997. – Т. 39. – № 5. – С. 785–808.
14. Brandwijk, V. Derivation and discussion of crystal structures of compounds  $\text{ABX}_3$  and  $\text{A}_2\text{BX}_6$ . – Elve/Labor vincit, 1972.
15. Физика сегнетоэлектрических явлений / Г.А. Смоленский и др.; под ред. Смоленского Г.А. – Л.: Наука, 1985. – 396 с.
16. Веневцев, Ю.Н. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария / Ю.Н. Веневцев, Е.Д. Политова, С.А. Иванов. – М.: Химия, 1985. – 256 с.
17. Ruddlesden, S.N. New compounds of the  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  type / S.N. Ruddlesden, P. Popper // *Acta Cryst.* – 1957. – V. 10. – N. 8. – P. 538–539.
18. Aurivillius, B. Mixed bismuth oxides with layer lattices / B. Aurivillius // *Arkiv. Kemi.* – 1950. – V. 1. – N. 449. – P. 463–480.
19. Rao, C.N.R. ordered defects and nonstoichiometry in metal oxides of perovskite and related structures / C.N.R. Rao, J. Gopalakrishnan, K. Vidyasagar // *Ind. J. Chem.* – 1984. – V. 23A. – N. 4. – P. 275–294.
20. Смоликов, Ю.И. Особенности строения высокотемпературных сверхпроводников / Ю.И. Смоликов // *Журн. неорг. химии.* – 1989. – Т. 34. – С. 2451–2468.

21. Yvon, K. Crystal structure of high  $T_c$  oxides / K. Yvon, M. Francois // *Z. Phys. B: Cond. Matter.* – 1989. – V. 26. – N. 3. – P. 413–444.
22. Солодовников, С.Ф. / С.Ф. Солодовников. – Новосибирск, 1990. – 57с. – (Препринт / Ин-т неорган. химии СО АН СССР; № 90-23).
23. Звягин, Б.Б. Возможность символического описания и систематического вывода встроенных структур / Б.Б. Звягин, Е.Г. Романов // *Кристаллография.* – 1991. – Т. 36. – № 1. – С. 133.
24. Tokura, Y. New classification method for layered copper oxide compounds and its application to design of new high  $T_c$  superconductors / Y. Tokura, T. Arima // *Jap. J. Appl. Phys.* – 1990. – V. 29, – N. 11, – P. 2388.
25. Китаев, Ю.Э. Квазидвумерность перовскито-подобных сверхпроводников: структура, фононы, электроны / Ю.Э. Китаев, М.Ф. Лимонов, А.П. Миргородский, Ф.Г. Панфилов, Р.А. Эварестов // *ФТТ.* – 1994. – Т. 36. – № 4. – С. 865.
26. Raveau, B. Studies of high-temperature superconductivity: V. 2 / B. Raveau, C. Michel, M. Hervieu; ed. A. Narlikar. – N.Y. Nava Science publishers, 1990. – P.1. – 2 v.
27. Li, R. Crystal Chemistry and Block Architecture of High- $T_c$  Cuprate Superconductors / R. Li // *Appl. Phys. Commun.* – 1992. – V. 11. – P. 295–316.
28. Александров, К.С. / К.С. Александров, Б.В. Безносиков. – Красноярск, 1996. – 52 с. – (Препринт / Ин-т физики СО РАН; № 769).
29. Zhou, W. The physics behind high-temperature superconducting cuprates: the 'plain vanilla' version of RVB / W. Zhou, P.A. Anderson // *Ch. Lin. Physica.* – 1991. – V. 190. – P. 59–76.
30. Александров, К.С. / К.С. Александров, А.П. Леванюк // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* – 1990. – Т. 54. – № 4. – С. 594.
31. Ackerman, J.F. The structures of  $\text{Bi}_3\text{PbWO}_8\text{Cl}$  and  $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$  and the evolution of the bipox structure series / J.F. Ackerman // *J. Sol. Stat. Chem.* – 1986. – V. 62. – N. 1. – P. 92–104.

32. Безносиков, Б.В. Иерархия перовскитоподобных кристаллов (обзор) / Б.В. Безносиков, К.С. Александров // ФТТ. – 1997. – Т. 39. – С. 785–808.
33. Безносиков, Б.В. Перовскитоподобные кристаллы / Б.В. Безносиков, К.С. Александров // Кристаллография. – 1994. – Т. 39. – № 6. – С. 1047.
34. Sheng, Z.Z Superconductivity in the rare-earth-free Tl–Ba–Cu–O system above liquid-nitrogen temperature / Z.Z. Zheng, A.M. Nermann // Nature. – 1988. – V. 332. – N. 3. – P. 55–58.
35. Michel, C. Superconductivity in the Bi-Sr-Cu-O system / C. Michel, M. Hervieu, M.M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, B. Raveau // Z. Phys. B68. – 1987. – P. 421–423.
36. Kajitani, T. Structural changes of 2201-, 2212-and 2223-type Tl-oxide superconductors at temperatures below 630 K / T. Kajitani, K. Hiraga, M. Kikuchi, S. Nakajima, K. Nagase, Y. Syono // Physica. – 1990. – V. 167. – P. 212–220.
37. Nakajima, S. Over-doping of  $Tl_2Ba_2CuO_6$  due to charge transfer  $Tl^{3-t}-(Cu-O)^p$  / S. Nakajima, M. Kikuchi, T. Oku // Physica. – 1989. – V. 160. – P. 458–460.
38. Darriet, J. Crystal structure of  $Bi_2Sr_2CuO_6$ : A structure based on periodic crystallographic shear planes in the “2201” structure / J. Darriet, F. Weill, B. Darriet, X.F. Zhang, J. Etourneau // Solid State Commun. – 1993. – V. 86. – N. 4. – P. 227–230.
39. Levy, D. Crystal structure of  $BiPbSr_2MnO_6$  by powder neutron diffraction / D. Levy, W. Fu, D. Jjdo, M. Catti // Solid State Commun. – 1994. – V. 92. – N. 8. – P. 659–663.
40. Calestani, G. Structural modulation and superconducting properties in  $(Bi, Pb)_2Sr_2(Y, Ca)Cu_2O_z$  / G. Calestani, M.G. Franchesconi, G. Salsi, G.D. Andreotti, A. Migliori // Physica. – 1992. – V. 197. – P. 283–298.
41. Retoux, R.  $Bi_2Sr_4Fe_3O_{12-\delta}$ , a bismuth iron oxide isostructural with the “2223” superconductor / R. Retoux, C. Michel, M. Hervieu, N. Nguyen, B. Raveau // Solid State Commun. – 1989. – V. 69. – N. 6. – P. 599–603.



42. Giddings, A.T. Synthesis, structure and characterization of the  $n = 4$  Aurivillius phase  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{CrO}_{15}$  / A.T. Giddings, M.C. Stennett, D.P. Reid, E.E. McCabe, C. Greaves, N.C. Hyatt // *J. Solid State Chem.* – 2011. – V. 184. – P. 252–263.
43. Lomanova, N.A. Structural changes in the homologous series of the Aurivillius phases  $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$  / N.A. Lomanova, S.G. Semenov, V.V. Panchuk, V.V. Gusarov // *J. Alloys and Comp.* – 2012. – V. 528. – P. 103–108.
44. Пийр, И.В. Синтез и свойства хромсодержащих твердых растворов титаната висмута со структурой типа слоистого перовскита / И.В. Пийр, М.С. Королева, В.Э. Грасс, В.А. Белый, Д.А. Королев, Н.В. Чежина // *Известия Коми НЦ УрО РАН.* – 2012. – № 1(9). – С. 24–28.
45. Королева, М.С. Структура и физико-химические свойства допированных титанатов висмута  $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-\delta}$  ( $\text{M} - \text{Cr, Fe}$ ): дисс. ... канд. хим. наук:02.00.04 / Королева Мария Сергеевна. – Сыктывкар, 2014. – 163 с.
46. Пийр, И.В. Катионзамещенные титанаты и ниобаты висмута с каркасной (тип пирохлора) и перовскитоподобной слоистой структурами: кристаллохимические, электрические и магнитные свойства: дисс. ... д. хим. наук: 02.00.21 / Пийр Ирина Владимировна. – Сыктывкар, 2016. – 261 с.
47. Subramanian, M.A. Colossal magnetoresistance without  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  double exchange in the stoichiometric pyrochlore  $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  / M.A. Subramanian, B.H. Toby, A.P. Ramirez, W.J. Marshall, A.W. Sleight // *Science.* – 1996. – V. 273. – P. 81–84.
48. Wang, X. Structure, phase transformation and dielectric properties of pyrochlores containing bismuth / X. Wang, H. Wang, X. Yao // *Am. Ceram. Soc.* – 1997. – V. 80. – N. 10. – P. 2745–2748.
49. Hong, Y. Vtage tunable dielectric properties of rf sputtered  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$  pyrochlore thin films / Y. Hong, S. Ha, H. Lee, Y. Lee, K. Ko, D. Kim, H. Hong, K. Hong // *Thin Solid Films.* – 2002. – V. 419. – N. 7. – P. 188–193.

50. Ren, W. Bismuth zinc niobate pyrochlore dielectric thin films for capacitive applications / W. Ren, S. Trolier-McKinstry, C. Randall, T. Shrout // *Journal of applied physics*. – 2001. – V. 89. – N. 1. – P. 767–774.
51. David, P. Investigation of the dielectric properties of bismuth pyrochlores / P. David, A. Clive, R. Thomas // *Solid State Communication*. – 1996. – V. 100. – N. 7. – P. 529–534.
52. Kamba, S. Anomalous broad dielectric relaxation in  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$  pyrochlore / S. Kamba, V. Porokhonsky, A. Pashkin, V. Bovtun, J. Petzelt, J.C. Nino et al. // *Physical Review B* 66. – 2002. – P. 054106.
53. Nguyen, B. The local crystal chemistry and dielectric properties of the cubic pyrochlore phase in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}^{2+}\text{O}^-\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\text{M}^{2+}=\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ ) systems / B. Nguyen, Y. Liu, Ray L. Withers // *J. Solid State Chem*. – 2007. – V. 180. – P. 549–557.
54. Moreno, K.J. Mechanochemical synthesis and ionic conductivity in the  $\text{Gd}_2(\text{Sn}_{1-y}\text{Zr}_y)_2\text{O}_7$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) solid solution / K.J. Moreno, A.F. Fuentes, J. Garcia-Bariocanal, C. Leon, J. Santamaria // *J. of Solid State Chem*. – 2006. – V. 179. – P. 323–330.
55. Шляхтина, А.В. Новые ионные проводники  $\text{Ln}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$  ( $\text{Ln}=\text{Dy-Lu}$ ,  $x = 0,132$ ) / А.В. Шляхтина, А.В. Мосунов, С.Ю. Стефанович, О.К. Карягина, Л.Г. Щербакова // *Неорганические материалы*. – 2004. – Т. 40. – С. 1501–1504.
56. Пятенко, Ю.А. О кристаллохимии и некоторых особенностях минералов группы пирохлора / Ю.А. Пятенко // *Кристаллография*. – 1959. – Т. 4. – Вып.2. – 204 с.
57. Белов, Н.В. Кристаллография / Н.В. Белов. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1947. – 235 с.
58. Subramanian, M.A. Oxide pyrochlores – a review / M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V.S. Rao // *Progress in Solid State Chemistry*. – 1983. – V. 15. – N. 2. – P. 55–143.

59. Ramanan, A. Relative stabilities of layered perovskite and pyrochlore structures in transition metal oxides containing trivalent bismuth / A. Ramanan, J. Gopalakrishnan, C.N.R. Rao // *J. Solid State Chem.* – 1985. – V. 60. – P. 376–381.
60. Shannon, R.D. Effective ionic radii in oxides and fluorides / R.D. Shannon, C.T. Prewitt // *Acta Cryst.* – 1969. – B 25. – P. 925–946.
61. Vanderah, T.A. An Unexpected Crystal-Chemical Principle for the Pyrochlore Structure / T.A. Vanderah, I. Levin, M.W. Lufaso // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – V. 14. – P. 2895–2901.
62. Shoemaker, D.P. Atomic displacements in the charge ice pyrochlore  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'$  studied by neutron total scattering / D.P. Shoemaker, R. Seshadri, A.L. Hector, A. Llobet, Th. Proffen, C.J. Fennie // *Phys. Rev. B.* – 2010. – B. 81. – P. 144113–1–144113–9.
63. Hector, A.L. Synthesis and structural study of stoichiometric  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  pyrochlore / A.L. Hector, S.B. Wiggin // *J. Solid State Chem.* – 2004. – V. 177. – P. 139–145.
64. Kunej, S. Dielectric Properties of the  $\text{Bi}_{(1.6-0.8x)}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{(6.4+0.3x)}$  ( $0.03 \leq x \leq 2$ ) Pyrochlore Solid Solution / S. Kunej, D.J. Suvorov // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 92. – P. 959–961.
65. Kunej, S. Dielectric Properties of the Bismuth Neodymium Titanate Pyrochlore Solid Solution / S. Kunej, S.D. Skapin, D.J. Suvorov // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 95. – N. 4. – P. 1201–1203.
66. Kunej, S. Phase Relations in the Pyrochlore-Rich Part of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$  system / S. Kunej, S.D. Skapin, D.J. Suvorov // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 92. – P. 2373–2377.
67. Kunej, S. Subsolidus Phase Equilibria in the Pyrochlore-Rich Part of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  system / S. Kunej, D. Suvorov // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – V. 91. – N. 10. – P. 3472–3475.

68. Murugesan, S. Band-engineering bismuth titanate pyrochlores for visible light photocatalysis / S. Murugesan, M.N. Huda, Y. Yan, M.M. Al-Jassim, V.R. Subramanian // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. – P. 10598–10605.
69. Yao, W.F. Preparation and photocatalytic property of La(Fe)-doped bismuth titanate / W.F. Yao, H. Wang, X. Hong Xu, H. Na Yang, Y. Zhang, S. Xia Shang, M. Wang // *Appl. Catal. A: General.* – 2003. – V. 251. – P. 235–239.
70. Allured, B. Enhancing the visible light absorbance of  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  through Fe-substitution and its effects on photocatalytic hydrogen evolution / B. Allured, S. Delacruz, T. Darling, M.N. Huda, V.R. Subramanian // *Appl. Catal. A: Environmental.* – 2014. – V. 144. – P. 261–268.
71. Yasuda, N. Dielectric Properties and Phase Transitions of  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  / N. Yasuda // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1996. – V. 35. – P. 5099–5103.
72. Lei, C. Ferroelectric to relaxor crossover and dielectric phase diagram in the  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{BaSnO}_3$  system / C. Lei // *J. Applied Physics.* – 2007. – V. 101. – P. 084105.
73. Окадзаки, К. Технология керамических диэлектриков / К. Окадзаки; пер. с яп. М.М. Богачихина, Л.П. Зайонца. – М.: Энергия, 1976. – 336 с.
74. Steinhausen, R. Modelling and characterization of piezoelectric and polarization gradients / R. Steinhausen, C. Pientschke, A.Z. Kuvatov, H.T. Langhammer, H. Beige, A.A. Movchikova, O.V. Malyshkina // *J Electroceram.* – 2008. – V. 20. – P. 47–52.
75. Xiaoyong, W. Dielectric relaxation behavior in barium stannate titanate ferroelectric ceramic with diffused phase transition / W. Xiaoyong // *Applied Physics Letters.* – 2003. – V. 83. – P. 2031–2033.
76. Lu, S.G. Tunability and relaxor properties of ferroelectric barium stannate titanate ceramics / S.G. Lu // *Applied Physics Letters.* – 2004. – V. 85. – P. 5319–5321.
77. Shvartsman, V.V. Diffuse phase transition in  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  ceramic: An intermediate state between ferroelectric and relaxor behavior / V.V. Shvartsman // *J. Applied Physics.* – 2006. – V. 99. – P. 124111.

78. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела: Т.2. / Н. Ашкрофт, Н. Мермин; пер. с англ. А. Михайлов. – М.: Мир, 1979. – 422 с. – 2 т.
79. Теория диэлектриков / Н.П. Богородицкий, Ю.М. Волокобинский, А.А. Воробьев, Б.М. Тареев – М; Л.: Энергия, 1965. – 344 с.
80. Böttcher, C.J.F. Theory of Electric Polarisation: V.1 / C.J.F. Böttcher, P. Bordewijk. – Amsterdam, London, New-York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1973. – 377 p. – 2 v.
81. Molecular Dynamics and Theory of Broad Spectroscopy / M. Evans, G.J. Evans, W.T. Coffey, P. Grigolini. – New-York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: A Wiley-Interscience Publication, 1982. – 866 p.
82. Böttcher C.J.F. Theory of Electric Polarization: V.2 / C.J.F. Böttcher, P. Bordewijk. – Amsterdam, Oxford, New-York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978. – 560 p. – 2 v.
83. Фрелих, Г. Теория диэлектриков / Г. Фрелих; пер. с англ. Г. Сканави. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960. – 251 с.
84. Jonscher, A.K. Universal relaxation law / A.K. Jonscher. – London: Chelsea Dielectrics Press Ltd., 1996. – 415 p.
85. Галиярова, Н.М. Эмпирическое описание областей диэлектрической дисперсии с линейной зависимостью между проницаемостью и потерями / Н.М. Галиярова // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Тверь: ТГУ. – 1991. – С. 98–104.
86. 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. 248–252.
87. Малышкина, И. А. Особенности низкочастотных диэлектрических спектров кристаллов обычной и дейтерированной сегнетовой соли в окрестности точек верхних фазовых переходов / И.А. Малышкина // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. – Изд. ТвГУ. – 2002. – С. 86–92.

88. Малышкина, И. А., Бурмистров, С. Е. Диэлектрические спектры и эффекты проводимости в сульфированном политетрафторэтилене (NAFION) в ненабухшем состоянии / И.А. Малышкина, С. Е. Бурмистров // Вестник Московского университета. Сер. 3: Физика. Астрономия. – 2006. – № 2. – С. 54–57.
89. Гаврилова, Н. Д., Малышкина, И. А., Махаева, Е. Е. Низкочастотные диэлектрические свойства и проводимость системы поливинилкапролактан-вода / Н. Д. Гаврилова, И. А. Малышкина, Е. Е. Махаева // Вестник Московского университета. Сер. 3: Физика. Астрономия. – 2011. – № 1. – С. 44–48.
90. Sawyer, C.B. Rochelle salt as dielectric / C.B. Sawyer, C.H. Tower // Phys. Rev. – 1930. – V. 35. – P. 269–275.
91. Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов / В. Головнин, И. Каплунов, О. Малышкина и др. – М.: Техносфера, 2013. – 118 с.
92. Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс. – М.: Мир, 1981. – 736 с.
93. Карслоу, Г. Теплопроводность твердых тел / Г. Карслоу, Д. Егер. – М.: Мир, 1964. – 488 с.
94. Малышкина, О.В. Новый метод определения координатных зависимостей пиротока в сегнетоэлектрических материалах / О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова, G. Suchanek // ФТТ. – 2007. – Т. 49. – В. 11. – С. 2045–2048.
95. Малышкина, О.В. Метод тепловых волн как способ определения профиля поляризации в сегнетоэлектрических материалах / О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова // ФТТ. – 2009. – Т. 51. – В. 7. – С. 1307–1309.
96. Malyshkina, O.V. Use of the Thermal Square Wave Method to Analyze Polarization State in Ferroelectric Materials / O.V. Malyshkina, A.A. Movchikova, R.M. Grechishkin, O.N. Kalugina // Ferroelectrics. – 2010. – V. 400. – P. 63–75.

97. Рез, И.С. Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике. / И.С. Рез, Ю. М. Поплавко. – М.: Радио и связь, 1989. – 288 с.
98. Miyamoto, Y. Graded Materials: Design, Processing and Applications / Y. Miyamoto, W.A. Kaysser, B.H. Rabin et al. – United States: Kluwer Academic Publishers, 1999. – 306 p.
99. Бамбуров, В.Г. Градиентные материалы: синтез, исследование функциональных особенностей / В.Г. Бамбуров, О.Г. Резницких, П.П. Матафонов // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. – 2006. – № 5. – С.17–21.
100. Grechishkin R.M. Effect of domain structure realignment on the pyroelectric current temperature dependence in gadolinium molybdate crystals / R.M. Grechishkin, O.V. Malyshkina, N.B. Prokofieva, S.S. Soshin // Ferroelectrics. – 2001. – V. 251. – P. 207–212.