Шашков Максим Сергеевич

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК СЛОИСТЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА-СТАННАТА БАРИЯ И ТИТАНАТА ВИСМУТА

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Работа выполнена на кафедре прикладной физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет»

Научный руководитель доктор физико-математических наук, профессор **Малышкина Ольга Витальевна**

Официальные оппоненты:

Политова Екатерина Дмитриевна, доктор физико-математических наук, профессор, АО «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова», научный руководитель лаборатории перспективных материалов

Малышкина Инна Александровна, физико-математических кандидат наук, ФГБОУ BO «Московский доцент, государственный университет имени М.В. Ломоносова», старший научный сотрудник физического факультета

Ведущая организация

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

Защита состоится 26 октября 2018 г. в 14.00 на заседании диссертационного совета Д 212.263.09 при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Тверского государственного университета по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Володарского, 44а и в сети Интернет на сайте Тверского государственного университета http://dissertations.tversu.ru/

Автореферат разослан	 2018 г

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.263.09

Е.В. Барабанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

<u>Актуальность темы</u> 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 $BaTiO_3$ — $BaSnO_3$ 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 $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$ (**BTS**), основным является состав BaTiO₃, а BaSnO₃ – 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 Bi₄Ti₃O₁₂, проявляющего сегнетоэлектрические свойства, могут быть перспективны как бессвинцовые сегнето- и пьезоэлектрические материалы. Висмутсо-

держащие титанаты со структурой типа пирохлора 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.

<u>Цель настоящей работы:</u> 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 пирохлора, 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 пироэлектрических 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 пироэлектрических свойств в зависимости от числа слоев с разной концентрацией олова.

Исследования диэлектрических свойств висмутсодержащей керамики, являются научной основой поиска новых соединений на основе тита-

натов 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 ~ 80 °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 Сойера-Тауэра по исследованию петель диэлектрического гистерезиса и температурные измерения диэлектрической проницаемости.

Научные положения и результаты, выносимые на защиту

- 1. 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.
- 2. Профиль поляризации в четырехслойных образцах керамики на основе титаната-станната бария не зависит от способа получения образца.
- 3. 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.

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

Апробация результатов. Lithuanian-Ukrainian-Polish Meeting on Ferroelectrics Physics: Vilnius, Lithuania, 2010; Международной «Диэлектрики-2011» Физика диэлектриков конференции, Петербург, 2011; European Meeting on Ferroelectricity (EMF-12th), Bordeaux, France, 2011; Школы ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного $(\Phi KC - 2012),$ С.–Петербург, 2012; состояния международного

«Бессвинцовая симпозиума. сегнетопьезокерамика родственные И получение, материалы: свойства, применения (ретроспектива современность – прогнозы). Ростов-на-Дону – п. Лоо, 2012; Joint Symposium ISFD-11th-RCBJSF. Ural Federal University, International Eketerinburg, Russia, 2012; Второго междунродного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)» Ростов-на-Дону, 2013; International conference Functional materials and nanotechnologies, Tartu, Estonia. 2013.; VIII Всероссийской конференции «Керамика композиционные И конференции Сыктывкар, 2013; XIII международной (ДИЭЛЕКТРИКИ – 2014), диэлектриков» С.–Петербург 2014; 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.

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

<u>Личный вклад автора.</u> 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 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.

<u>Структура и объем работы.</u> 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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель исследований и основные задачи работы. Показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, методология и методы исследования. Представлены основные научные положения, выносимые на

защиту. Приведены сведения об апробации работы, публикациях по теме диссертации, личном вкладе автора, структуре и объеме работы.

<u>Первая глава</u> посвящена описанию исследуемых материалов и обзору литературы по теме диссертации. В работе изучались диэлектрические свойства:

1. Составов сложных перовскитоподобных оксидов на основе титанатов висмута со структурами типа слоистого перовскита и пирохлора с различными концентрациями атомов замещения Cr, Fe и Cu, произведенные в Институте химии КомиНЦ УрО РАН. Исследуемые соединения со структурой перовскита отличались числом слоев в перовскитоподобном блоке (таблица 1). Исследуемые соединения со структурой пирохлора имели следующие химические формулы: $Bi_2Ti_{2.5}Fe_{0.6}O_{8.9}$ (**Bi2Fe**), $Bi_2Ti_{2.5}Cr_{0.2}O_{8.3}$ (**Bi2Cr**), $Bi_2Ti_{2.5}Cu_1O_9$ (**Bi2Cu**).

Таблица 1. Исследуемые в работе соединения на основе титаната висмута со структурой типа слоистого перовскита

Атом замещения	Соединение	Число слоев в перовскитоподобном
		блоке
Fe	Bi ₄ Ti _{2.98} Fe _{0.02} O _{11.99}	3
	Bi ₄ Ti _{2.5} Fe _{0.5} O _{11.75}	3
	Bi ₄ Ti ₂ Fe ₁ O _{11.5}	4
Cr	Bi ₄ Ti _{2.98} Cr _{0.02} O _{11.99}	3
	Bi ₄ Ti _{2.5} Cr _{0.5} O _{11.75}	3
	Bi ₄ Ti _{1.8} Cr _{1.2} O _{11.4}	4
Cu	Bi ₄ Ti _{2.99} Cu _{0.01} O _{11.99}	3
	Bi ₄ Ti _{2.5} Cu _{0.5} O _{11.5}	3
	Bi ₄ Ti ₂ Cu ₁ O ₁₁	4

2. Слоистых структур на основе керамики титаната—станната бария с общей химической формулой $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$ (**BTS**), произведенные 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; BTS15) и четырех (BTS7.5; BTS10; BTS15) слоев с разной концентрацией олова. Последние подразделялись на две группы, представляющие интерес с точки зрения реализации градиента концентрации олова:

- 1) образцы, в которых градиент концентрации олова реализовывался посредством послойного формования порошковых масс с различной концентрацией олова, затем образец прессовался и спекался (рис.1a);
- 2) образцы, в которых градиент концентрации олова создавался путем послойного склеивания материалов с различной концентрацией олова (рис.1а).

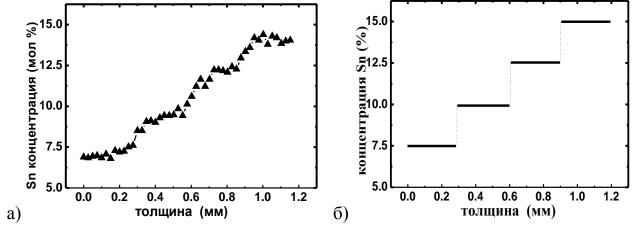


Рис. 1. Профиль концентрации олова в четырехморфной функциональной градиентной керамике $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$, полученной: а) — путем спекания [2] (распределение концентрации олова в образце приближено к линейному), б) — путем склеивания (распределение концентрации олова в образце является ступенчатым).

Поляризация трех- и четырехслойных образцов осуществлялась против направления градиента олова. Для двухслойных структур были реализованы два варианта: противоположное направление векторов поляризации и градиента концентрации олова (образец **Z1**) и сонаправленное (образец **Z2**).

В литературном обзоре описывается иерархия перовскитоподобных кристаллов. Особое внимание уделено рассмотрению структуры слоистых перовскитоподобных керамик и керамик со структурой типа слоистого пирохлора на основе титанатов висмута. Рассматриваются фазовые превращения и физические свойства керамики на основе твердых растворов $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$, описываются два подхода к реализации градиента поляризации в исследуемых образцах BTS.

Во второй главе приведены теоретические основы анализа и обработки результатов, используемые в работе методики исследования дисперсии диэлектрической проницаемости. Представлены основные положения феноменологической теории поляризации в переменных полях, а также эмпирические модели описания диэлектрической релаксации. Рассмотрены методы диэлектрической спектроскопии, метод Сойера-Тауэра для исследования спонтанной поляризации сегнетоэлектрических мате-

риалов, а также динамический метод исследования пироэлектрических свойств с использованием прямоугольной модуляции теплового потока.

Координатные зависимости поляризации исследовались с использованием TSW метода, расчет производился по формулам [3]:

$$\gamma(x) = \frac{U(t)kT}{4R_{OV}\beta_0 W} \operatorname{Re} \left\{ \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \frac{i}{\varphi_n^2 \cdot 2t\sqrt{\alpha\pi}} (1 - \exp[\varphi_n(-x)]) \right)^{-1} \right\}, \quad (1)$$

где $\omega = 2\pi f$, T=1/f — период, $\varphi_n = (1+i)\sqrt{n\omega/2\alpha}$, τ — 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:

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

<u>В третьей главе</u> представлены результаты исследований дисперсии диэлектрической проницаемости керамики на основе титаната висмута со слоистой структурой.

В ходе использования измерительных методик диэлектрической спектроскопии получены частотные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(f)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta(f)$. На основании данных зависимостей был произведен расчет мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости, построены диаграммы $\varepsilon''(\varepsilon')$ и частотные зависимости динамической проводимости $\sigma'(f)$.

Установлено, что для висмутсодержащей керамики со структурой типа слоистого перовскита с примесными атомами железа и хрома увеличение числа перовскитоподобных слоев приводит к изменению диэлектрических характеристик и характера дисперсии. В частности, для составов с примесными атомами железа, диэлектрическая проницаемость сосоединений $Bi_4Ti_2Fe_1O_{11.5}$ В 2 раза больше, чем y единения $Bi_4Ti_{2.98}Fe_{0.02}O_{11.99}$ и $Bi_4Ti_{2.5}Fe_{0.5}O_{11.75}$ (рис. 2a), а тангенс угла диэлектрических потерь и действительная компонента динамической проводимости в частотном диапазоне до 10 к Γ ц увеличивается на 1 – 2 порядка (рис. 2б, в).

Анализ диаграмм $\varepsilon''(\varepsilon')$ (рис. 3) титанатов висмута со структурой типа слоистого перовскита с одинаковой концентрацией легирующих атомов ($Bi_4Ti_{2.98}Fe_{0.5}O_{11.75}$, $Bi_4Ti_{2.5}Cr_{0.5}O_{11.75}$, $Bi_4Ti_{2.5}Cu_{0.5}O_{11.5}$) показал, что наиболее вероятные времена релаксации соединений с примесными атомами железа и хрома близки по величине, как в низкочастотной области спектра, так и в высокочастотной, а наиболее вероятное время релаксации со-

става с примесными атомами меди отличается от составов с другими легирующими атомами более чем на порядок (табл. 2).

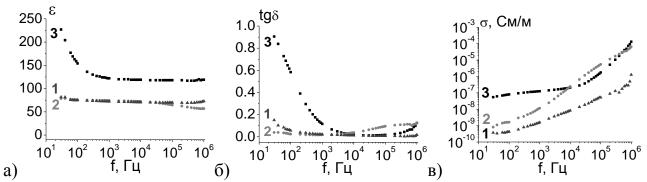


Рис. 2. Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости (а), тангенса угла диэлектрических потерь (б) и действительной компоненты динамической проводимости (в) составов: $1 - \mathrm{Bi_4Ti_{2.98}Fe_{0.02}O_{11.99}}, 2 - \mathrm{Bi_4Ti_{2.5}Fe_{0.5}O_{11.75}}, 3 - \mathrm{Bi_4Ti_2Fe_1O_{11.5}}.$

Таблица 2. Наиболее вероятные времена релаксации титанатов висмута со структурой типа слоистого перовскита

	$Bi_4Ti_{2.5}Fe_{0.5}O_{11.75}$	$Bi_4Ti_{2.5}Cr_{0.5}O_{11.75}$	Bi ₄ Ti _{2.5} Cu _{0.5} O _{11.5}
$\tau_{\rm BH}, 10^{-7} {\rm c}$	5.68	5.43	248.30
$\tau_{\text{HY}}, 10^{-3} \text{ c}$	6.62	4.41	-

На диаграммах $\varepsilon''(\varepsilon')$ (рис. 3,а) для соединений $Bi_4Ti_{2.98}Fe_{0.5}O_{11.75}$ и $Bi_4Ti_{2.5}Cr_{0.5}O_{11.75}$ 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 идентичен.

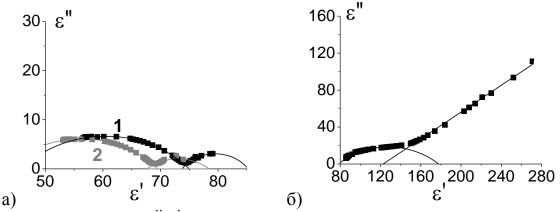


Рис. 3. Диаграмма ϵ "(ϵ) составов: $a - Bi_4Ti_{2.98}Fe_{0.5}O_{11.75}$ (кривая 1), $Bi_4Ti_{2.5}Cr_{0.5}O_{11.75}$ (кривая 2); $\delta - Bi_4Ti_{2.5}Cu_{0.5}O_{11.5}$.

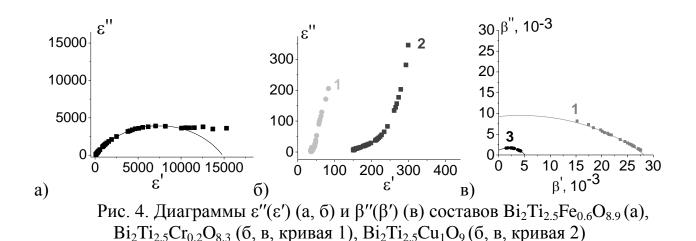
Для соединения $Bi_4Ti_{2.5}Cu_{0.5}O_{11.5}$ на диаграмме $\epsilon''(\epsilon')$ (рис. 3,б) наблюдается дуга полуокружности, переходящая в прямую, что свидетель-

ствует о существенном вкладе проводимости на постоянном токе в области низких частот.

В результате анализа диаграмм $\varepsilon''(\varepsilon')$ (рис. 4a, б) титанатов висмута со структурой слоистого пирохлора обнаружено, что состав Bi₂Ti_{2.5}Fe_{0.6}O_{8.9} имеет отличный от составов $Bi_2Ti_{2.5}Cr_{0.2}O_{8.3}$ и $Bi_2Ti_{2.5}Cu_1O_9$ механизм проводимости. Дуга полуокружности (рис. 4а) свидетельствует о наличии одного сильно выраженного релаксационного процесса, тогда как прямые линии (рис.4б) свидетельствует о сильном вкладе проводимости на постоянном токе в процессы релаксации, проходящие в составах $Bi_2Ti_{2.5}Cr_{0.2}O_{8.3}$ и Bi₂Ti_{2.5}Cu₁O₉ во всей области дисперсии. Тем не менее, с использованием эмпирического расчетного приема [4], оперирующего с комплексным диэлектрическим модулем (β'' и β'), компоненты которого являются величинами, обратными компонентам комплексной диэлектрической проницаемости для составов $Bi_2Ti_{2.5}Cr_{0.2}O_{8.3}$ и $Bi_2Ti_{2.5}Cu_1O_9$ удалось определить наиболее вероятные времена релаксации в низкочастотной области спектра по диаграммам $\beta''(\beta')$ (рис. 4в). Наиболее вероятные времена релаксации для составов со структурой типа пирохлора представлены в таблице 3, согласно которой, наиболее вероятное время релаксации состава с примесным атомом меди, как и в случае слоистых керамик со структурой типа перовскита (табл. 2) более чем в 5 раз отличается от других составов.

Таблица 3. Наиболее вероятные времена релаксации титанатов висмута со структурой типа пирохлора

	$Bi_{2}Ti_{2.5}Fe_{0.6}O_{8.9}$	$Bi_{2}Ti_{2.5}Cr_{0.2}O_{8.3}$	Bi ₂ Ti _{2.5} Cu ₁ O ₉
$\tau_{\rm HY}, 10^{-3} {\rm c}$	0.71	1.43	7.77



Полученные в результате расчета наиболее вероятные времена релаксации керамики титаната висмута со структурой типа слоистого перов-

скита соответствуют электронной тепловой поляризации, обусловленной, высокой концентрацией дефектов кристаллической структуры. 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.

Анализ результатов с позиций ионных радиусов атомов замещения показал, что, по всей видимости, основной причиной отличия диэлектрических характеристик материала с легирующими атомами меди от двух других является большая величина ионного радиуса меди по сравнению с радиусом ионов железа и хрома.

<u>В четвертой главе</u> представлены результаты исследований диэлектрических и пироэлектрических свойств слоистой керамики на основе титанатастанната (BTS).

Выявлено отличие температурной зависимости относительной диэлектрической проницаемости образцов слоистой керамики на основе BTS от образцов BTS однородного состава (рис. 5). 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°C (структурный фазовый переход из ромбической в тетрагональную фазу (рис.6)) и 70°C (сегнетоэлектрический фазовый переход) (рис. 5б). У слоистых структур на основе керамики BTS имеют место несколько аномалий (рис. 5a). Первая аномалия проявляется приблизительно при температуре 20°C, для двухслойного и трехслойного образцов, а для четырехслойного образца при температуре ≈ 36 °C. 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 сегнетоэлектрического фазового перехода состава BTS7.5 (в интервале температур $69^{\circ}\text{C} - 73^{\circ}\text{C}$).

Для исследуемых слоистых образцов на основе керамики BTS температурная зависимость пироэлектрического коэффициента не зависит от числа слоев (рис. 7а) и имеет два максимума. Температура первого максимума соответствует температуре, при которой наблюдается резкий спад поляризации (рис. 7б) и близка к температуре основного максимума диэлектрической проницаемости (рис. 5а). При этой температуре керамика состава BTS7.5 имеет структурный фазовый переход из ромбической в тетрагональную фазу (обе сегнетоэлектрические); BTS12.5 – сегнетоэлектрические)

трический фазовый переход (соответствующий структурному фазовому переходу из ромбоэдрической в кубическую фазу), а BTS10 три последовательных перехода: ромбоэдрическая — ромбическая — тетрагональная — кубическая (рис. 6). Зависимости температуры максимумов диэлектрической проницаемости от числа слоев не обнаружено.

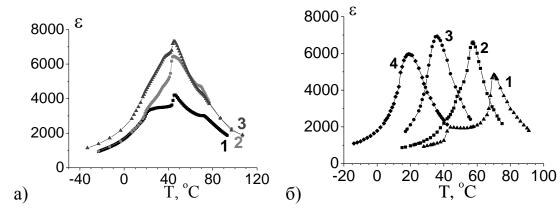


Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (f = 1к Γ ц). а – градиентные образцы керамики BTS: кривая 1 – двухслойный образец, 2 – трехслойный и 3 – четырехслойный; б – однородные составы: кривая 1 – BTS7.5, 2 – BTS10, 3 – BTS12.5, 4 – BTS15.

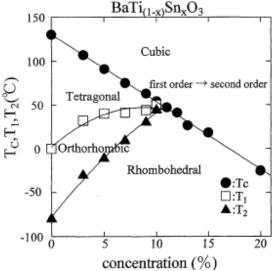


Рис. 6. Фазовая диаграмма твердых растворов $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$ как функция температуры и состава [5].

Координатные зависимости поляризации образцов слоистой керамики на основе BTS исследовались с использованием TSW метода в широком температурном интервале (от -10 до +80 °C), включающем точку Кюри составов BTS15 и BTS7.5. Расчет производился в программе MathCad14 по формулам (1) и (2).

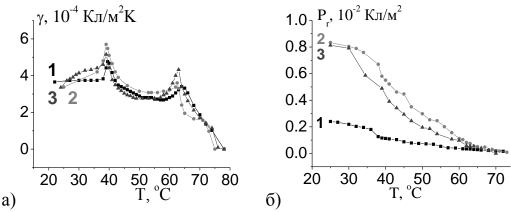


Рис. 7. Температурные зависимости пироэлектрического коэффициента (a) и остаточной поляризации (б) градиентных образцов керамики BTS: 1 — двухслойного, 2 — трехслойного и 3 — четырехслойного.

Обнаружено, что профиль поляризации поляризованных образцов изменяется после цикла нагрев-охлаждение (рис. 8). Нагрев производился до температуры 80°C, соответствующей температуре параэлектрической фазы всех компонент керамики BTS, входящих в состав исследуемых образцов. Установлено, что даже кратковременная (в течение 20 – 30 минут) выдержка образцов при температуре параэлектрической фазы ликвидирует различия в состоянии поляризации в глубине образцов, полученных различными способами.

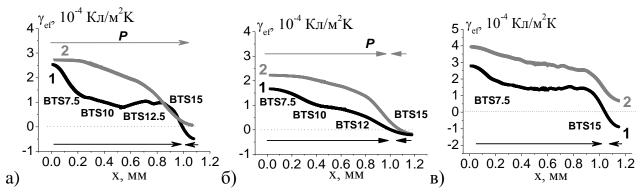


Рис. 8. Профиль поляризации четырехслойных (а, б) и двухслойной (в) керамик BTS с плавным (а) и ступенчатым (б, в) градиентом олова по толщине. Поляризация образцов и измерения проводились при T=25°C. Кривые 1 – до нагрева, 2 – после цикла нагрев-охлаждение. Стрелками показано направление вектора поляризации в образце.

Сравнительный анализ частотных зависимостей действительной (рис. 9а) и мнимой (рис. 9б) частей комплексной диэлектрической проницаемости двухслойных образцов, отличающихся взаимным направлением векторов поляризации и градиента концентрации олова (**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 ε' во всем частотном диапазоне: для образца **Z2** значение на частоте 30 Γ ц составляет 4560, на частоте 1 $M\Gamma$ ц – 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 ~ 27 к Γ ц. Наличие максимума позволяет определить наиболее вероятное время релаксации $\tau = 0.59 \cdot 10^{-5}$ 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 к Γ ц до 1 М Γ ц.

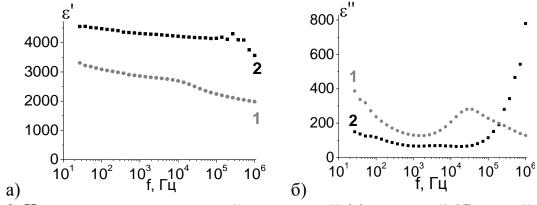


Рис. 9. Частотная зависимость действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости для двухслойных образцов на основе керамики BTS: $1 - \mathbf{Z1}$, $2 - \mathbf{Z2}$.

Был проведен сравнительный анализ комплексной диэлектрической проницаемости образцов керамики BTS, содержащих два, три и четыре слоя с разной концентрацией олова, полученных методом спекания. Выявлено, что у трехслойного и четырехслойного образцов действительные части комплексной диэлектрической проницаемости ε' во всем исследуемом диапазоне частот слабо зависят от частоты (рис. 10 а, кривые 2 и 3), в отличие от двухслойного образца, у которого (рис. 10а, кривая 1) наблюдается уменьшение в 1.6 раза значений ε' при увеличении частоты. Значения мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости трех- и четырехслойного образцов также существенно не отличаются друг от друга в исследуемом диапазоне частот. Однако имеет место их отличие от по-

ведения комплексной диэлектрической проницаемости двухслойного образца, у которого на графике $\varepsilon''(f)$ наблюдается максимум (рис. 10б).

На диаграммах $\varepsilon''(\varepsilon')$ у двухслойного образца керамики BTS (рис. 11a) присутствуют две дуги полуокружностей и прямая линия в низкочастотной области спектра. Прямая линия на диаграмме $\varepsilon''(\varepsilon')$ свидетельствует о преобладающем вкладе проводимости на постоянном токе в релаксационные процессы, проходящие в образце. В отличие от двухслойного образца керамики BTS, на диаграммах $\varepsilon''(\varepsilon')$ трехслойного (рис. 11б) и четырехслойного образцов (рис. 12a) прямая линия присутствует не только в области низких частот, но и в области высоких частот. Это, как было сказано ранее, говорит о преобладающем вкладе проводимости на постоянном токе в процессы релаксации, проходящие в этих двух образцах в областях высоких и низких частот исследуемого диапазона.

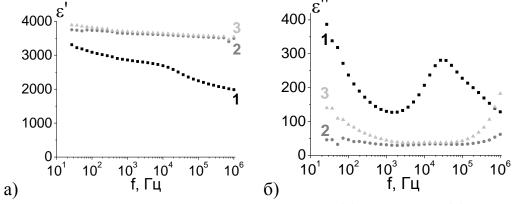


Рис. 10. Частотная зависимость действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости двухслойного (кривая 1), трехслойного (кривая 2) и четырехслойного (кривая 3) образцов.

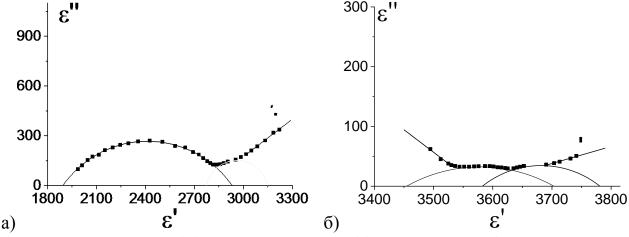


Рис. 11. Диаграмма $\varepsilon''(\varepsilon')$ двухслойного **Z1** (а) трехслойного (б) образцов керамики BTS.

Сравнение диаграмм $\varepsilon''(\varepsilon')$ спеченного и склеенного четырехслойных образцов (соответственно с линейным и ступенчатым градиентом олова по толщине) показало наличие сходства в поведении спектра комплексной

диэлектрической проницаемости (рис. 12) — дуга полуокружности в области средних частот, прямая в области низких частот. Однако в области высоких частот у склеенного образца можно наблюдать сильный разброс точек экспериментальных данных на диаграмме $\varepsilon''(\varepsilon')$ (рис. 126). 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.

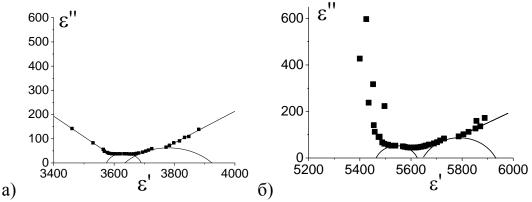


Рис. 12. Диаграммы $\varepsilon''(\varepsilon')$ для четырехслойных образцов, полученного путем спекания (а) и склеивания (б) слоев с различной концентрацией олова.

Наиболее вероятные времена релаксации, рассчитанные на основе диаграмм $\varepsilon''(\varepsilon')$ для четырехслойных образцов представлены в таблице 4. В области низких частот наиболее вероятное время релаксации склеенного образца значительно превышает время релаксации образца, полученного спеканием, тогда как в области высоких частот различия незначительны. Значение наиболее вероятного времени релаксации, имеющее место на низких частотах, соответствует миграционной (объемно-зарядной поляризации). Наблюдаемое различие можно объяснить видом межслойной границы — у спеченного образца она является размытой, а у склеенного четкой. Во втором случае она может служить «плоскостью локализации» свободных зарядов, замедляя их релаксацию во внешнем электрическом поле, что, в конечном итоге, и приводит к увеличению в несколько раз наиболее вероятного времени релаксации в низкочастотной области у склеенного образца.

Таблица 4. Наиболее вероятные времена релаксации, рассчитанные для четырехслойных образцов.

0.7	Наиболее вероятное время релаксации	
Образец	Область низких частот, 10^{-4} с	Область высоких частот, 10^{-6} с
Спеченный	5.9	11
Склеенный	19	13

Основные выводы по результатам работы

- 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 · 10⁻³ c) от составов с примесными атомами железа (0.71 · 10⁻³ c) и хрома (1.43 · 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 (~ 80 °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 є"(є'), у трех- и четырехслойных образцов проводимость на постоянном токе вносит существенный вклад в процессы релаксации в области высоких частот, что выражается линейной зависимостью є"(є') в левой части диаграммы.
- 8. Вид межслойной границы (размытая, у спеченного образца и четкая у склеенного) изменяет характер релаксационных процессов, протекающих в четырехслойном 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.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ В изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

- 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 // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2013. V.49. 012016 (3 pp).
- А-4. М.С. Шашков, О.В. Малышкина, И.В. Пийр, М.С. Королева. Диэлектрические свойства железосодержащих твердых растворов титаната висмута со структурой слоистого перовскита // Физика твердого тела. 2015. Т. 57, вып. 3. С. 506 509.
- A-5. M.S. 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. V. 485, Is. 01. P.110 115.

В других рецензируемых изданиях:

- А-6. О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова, К.Н. Пензов, М.С. Шашков, R. Steinhausen, Н.Т. Langhammer, H. Beige. Температурные зависимости пироэлектрического коэффициента керамики BTS // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2010. Т. 10, № 1-2. С. 168-171.
- А-7. О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова, К.Н. Пензов, М. Шашков, R. Steinhausen, H.Т. Langhammer, H. Beige. Диэлектрические и пироэлектрические свойства керамики BTS с градиентом олова // Вестник ТвГУ. Серия "Физика". 2011. Выпуск 14. С. 72–84.

Цитируемая литература

- 1. Petushkova, L.V. The crystal structure of Bi₂O₃(TiO₂)₄ = Bi₂Ti₄O₁₁ / L.V. Petushkova, S.P. Dmitrieva, E.A. Pobedimskaya, N.B. Belov // Doklady Akademii Nauk SSSR. 1974. V. 216. P. 544–546.
- 2. 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.
- 3. 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.
- 4. 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.
- 5. Yasuda, N. Dielectric Properties and Phase Transitions of Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ / N. Yasuda // Jpn. J. Appl. Phys. 1996. V. 35. P. 5099–5103.

Технический редактор А.В. Жильцов Подписано в печать 21.08.2018. Формат 60 × 84 ¹/₁₆. Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ №386. Тверской государственный университет Редакционно-издательское управление Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33. Тел. РИУ: (4822) 35-60-63.