Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Волгоградский государственный технический университет»

На правах рукописи

ДИКОВ РОМАН ВИКТОРОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕГНЕТО-ПЬЕЗОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА БАРИЯ

1.3.5. Физическая электроника

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
доцент
Жога Лев Викторович

Волгоград – 2022

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

Несмотря на то, что титанат бария ($BaTiO_3$) является, пожалуй, наиболее известным из сегнетоэлектриков, интерес к этому соединению и твердым растворам на его основе не ослабевает до настоящего времени. Благодаря своим диэлектрическим и сегнетоэлектрическим свойствам материалы на базе $BaTiO_3$ находят широкое применение в электронной промышленности: при изготовлении конденсаторов, пьезоэлектрических датчиков, позисторов, устройств сегнетоэлектрической памяти и электрооптических модуляторов.

Однако, титанат бария имеет ряд недостатков, которые влияют на стабильность технических характеристик устройств, в которых он используется. К таковым можно отнести сильную температурную зависимость диэлектрической проницаемости, значительные диэлектрические потери, обусловленные движением доменных границ при высоких напряженностях электрического поля, низкие значения остаточной поляризации, склонность к деполяризации при подаче поля высокого напряжения.

Заметно усложняет техническое применение титаната бария тетрагонально-орторомбический фазовый переход, реализующийся вблизи комнатной температуры, который приводит к нестабильности параметров физических характеристик пьезодатчиков ультразвуковых преобразователей.

Высокие значения диэлектрических потерь, обусловленные движением доменных границ при повышенных электрических напряжениях препятствуют использованию номинально чистого $BaTiO_3$ в сегнетокерамических конденсаторах.

Поэтому большое внимание уделяется вопросам создания новых материалов на основе $BaTiO_3$ с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Химическое легирование титаната бария, связанное с

внедрением в кристаллическую решётку ионов примесей (свинца, кобальта), приводит к искажению решетки, изменению локальной химической однородности, появлению дефектов и является одним из подходов к адаптации электрофизических характеристик к внешним воздействиям. В связи с этим исследование влияния ионов различных примесей на электрофизические свойства сегнетокерамики титаната бария является важной практической и научной задачей.

Вместе с тем, несмотря на значительный объем экспериментальных данных по сегнетокерамикам на основе $BaTiO_3$, открытыми остаются вопросы, касающиеся влияния комплексного легирования на процессы поляризации иперепoляризации титаната бария. Их решение является актуальным как с фундаментальной, так и с практической точек зрения.

Цель работы заключается в установлении закономерностей влияния примеси оксида кобальта в составе сегнетокерамик на основе титаната бария $(1\text{-}x)Ba_{0,95}Pb_{0,05}TiO_3+xCo_2O_3$ – (ВРТС) на диэлектрические, поляризационные, упругие и фотоэлектрические свойства в области температур сегнетоэлектрического фазового перехода на низких и инфранизких частотах.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

1. Установить влияние примеси оксида кобальта на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода (СФП) и степень его размытия в керамиках ВРТС при долях весовых процентах (x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 1 и 2 вес.%).
2. Выявить характер диэлектрической нелинейности и особенности переполяризационных процессов в керамиках ВРТС в интервале долей (x=0 – 2 вес.%) в области СФП.
3. Исследовать влияние содержания примеси оксида кобальта на упругие свойства керамики ВРТС при долях (x=0, 0.5 и 2 вес.%) весовых процентов Co_2O_3 в области СФП.

4. Исследовать влияние примеси Co_2O_3 на кинетику фотоотклика в керамиках ВРТС.

Объекты исследования. В качестве объектов исследования была выбрана: сегнетоэлектрическая керамика титаната бария свинца с примесью кобальта (ВРТС) при различных долях (x=0, x=0.1, 0.3, x=0.5, x=1 и x=2 вес.%) весовых процентов Co_2O_3.

Образцы для экспериментов были получены в Институте физики твердого тела Латвийского университета методом твердофазного синтеза из оксидов высокой чистоты с последующим спеканием в атмосферных условиях.

Научная новизна.

1. В результате исследования диэлектрического отклика в сегнетокерамиках $(1-x)Ba_{0,95}Pb_{0,05}TiO_3+xCo_2O_3$ в слабых электрических полях выявлено понижение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода – T_m и увеличение степени его размытия с ростом концентрации оксида кобальта.
2. Экспериментально установлено, что увеличение концентрации оксида кобальта в сегнетокерамиках $(1-x)Ba_{0,95}Pb_{0,05}TiO_3+xCo_2O_3$ в пределах x= 0 - 1 вес.% приводит к ослаблению влияния сильных смещающих полей Eсм≤20 кВ/см на величину сдвига температуры сегнетоэлектрического фазового перехода.
3. Установлено, что повышение концентрации Co_2O_3 в твердом растворе ВРТС обусловливает повышение величины коэрцитивного поля и ослабление эффекта зажатия антипараллельной доменной структуры (эффект Драугарда-Янга) наблюдаемого для состава, не содержащего примесь оксида кобальта.
4. Обнаружено, что температурная зависимость скорости распространения ультразвуковой волны в составе керамики $0.98Ba_{0,95}Pb_{0,05}TiO_3+0.02Co_2O_3$ проходит через минимум при температуре, лежащей ниже температуры сегнетоэлектрического фазового перехода - T_m.

5. Экспериментально показано уменьшение плотности фотоотклика в твердых растворах ВРТС (x = 0 – 0.5 вес. %) с повышением концентрации оксида кобальта.

Практическая и научная значимость.

Полученные результаты экспериментальных исследований твердых растворов на основе титаната бария позволяют расширить физические представления об их электрофизических и акустических характеристиках и позволяют по установленным зависимостям между составом и свойствами проводить целенаправленный выбор наиболее оптимальных составов для их использования в приборах энергонезависимой электронной памяти, устройствах СВЧ, для сенсорных и энергосберегающих применений.

Совокупность экспериментальных данных относительно диэлектрических и поляризационных свойств твердых растворов ВРТС, а также установленные закономерности влияния на них состава, постоянных и переменных электрических полей развивают представления о физических процессах в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением проверенных экспериментальных методик, непротиворечивостью полученных в работе экспериментальных данных с данными, полученными в работах других исследователей.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. В керамиках ВРТС увеличение доли оксида кобальта в пределах 0-2 вес.% приводит к понижению температуры сегнетоэлектрического фазового перехода и его размытию, вследствие частичного случайного замещения ионов Ti ионами Co.
2. Ослабление влияния смещающего поля ($E_{см} \leq 20$ кВ/см) на сдвиг температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в сегнетокерамиках ВРТС с ростом концентрации Co_2O_3.

3. В твердых растворах ВРТС с ростом концентрации Co_2O_3 наблюдается повышение величины коэрцитивного поля и ослабление эффекта зажатия антипараллельной доменной структуры, реализующегося в составе не содержащем примесь оксида кобальта.
4. Скорость распространения ультразвуковой волны в поляризованной сегнетокерамике $0.98Ba_{0,95}Pb_{0,05}TiO_3+0.02Co_2O_3$ достигает минимума при температуре, лежащей ниже температуры сегнетоэлектрического фазового перехода T_m.
5. Добавка Co_2O_3 в титанат бария свинца в пределах 0-2 вес.% приводит к уменьшению доменного вклада в его диэлектрический отклик.
6. Допирование керамик ВРТС оксидом кобальта приводит к уменьшению величины стационарного фотоотклика.

Апробация работы.

Основные результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались на: International conference Scanning Probe Microscopy (SPM-2017, Ecaterinburg, 2017); 14th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (St. Petersburg, Ioffe Institute, 2018); 9 Международном семинаре по физике сегнетоэластиков (ISFP-9, ВГТУ, Воронеж, 2018); XXIV Международной конференции "Релаксационные явления в твёрдых телах" (RPS-24, ВГТУ, Воронеж, 2019); Международной конференции "Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учёными. Столетие открытия сегнетоэлектричества" (Екатеринбург, 2020); XXII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXII, Екатеринбург, 2021).

Личный вклад автора.

Все экспериментальные результаты получены и обработаны автором лично или совместно с работавшими с ним сотрудниками. Соавторами научных публикаций являются Бурханов А. И., Жога Л. В., Панич А. А., Акбаева Г. М., Скрылёв А. В., Барабанова Е. В., Карюков Е. В., Борманис К., Калване А., Эглите Л.

Научный руководитель, доктор физико-математических наук Жога Л. В. принимал участие в постановке задач и обсуждении большинства вопросов по теме диссертации.

В работах [А1, А3, А6, А9-А12] исследованы особенности диэлектрического отклика на низких и инфранизких частотах и упругие свойства сегнетокерамик.

В работах [А2, А5, А7, А8, А13-А16] исследовано влияние сильных смещающих полей на диэлектрический отклик исследуемых сегнетокерамик.

В работах [А4, А17] исследованы особенности фотоотклика сегнетокерамических образцов.

Публикации

Содержание диссертации опубликовано в 17 печатных работах (из них 8 статей в научных журналах, в том числе 4 статьи, рекомендованные ВАК РФ и 4 статьи входящие в базу данных Scopus и Web of Science).

Структура и объём

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 128 страницах, содержит 50 рисунков, 11 таблиц, 120 библиографических наименований.

ГЛАВА 1. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО ТИТАНАТА БАРИЯ. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА БАРИЯ

1.1 Сегнетоэлектрические свойства титаната бария

Отличительная особенность сегнетоэлектрических материалов – возникновение доменной структуры через спонтанное нарушение симметрии прототипа при воздействии соответствующего электрического поля. Появление доменов сводится к минимуму свободной энергии, когда сегнетоэлектрики претерпевают фазовый переход из высокотемпературной симметричной фазы в низкотемпературную фазу с низкой симметрией. Титанат бария переходит из кубической параэлектрической фазы в тетрагональную сегнетоэлектрическую фазу при 120 °C в процессе охлаждения [1]. Граница, разделяющая два соседних домена, называемая доменной стенкой, определяемая кристаллической симметрией материала. Из-за большого внутреннего напряжения из-за искажения решётки, возникающего при дальнейшем охлаждении, большой домен обычно распадается на множество небольших доменов [1]. Основным направлением исследований сегнетоэлектрических свойств является изучение доменов и их реакции на внешние факторы воздействия, такие как температура, электрическое поле, напряжение, химические силы и другие [1].

Наблюдение петель поляризации достаточно простой и эффективный инструмент изучения свойств различных сегнетоэлектрических материалов [2] в том числе и $BaTiO_3$. Каждый сегнетоэлектрический материал имеет свою собственную уникальную петлю поляризации, при наблюдении которой можно идентифицировать сегнетоэлектрические свойства.

На рисунке 1.1 показана типичная *P-E* петля поляризации сегнетоэлектрика, которую анализируют с помощью характерных параметров, таких как спонтанная поляризация (P_s), остаточная поляризация (P_r) и коэрцитивное поле (E_c), а также формы петли.

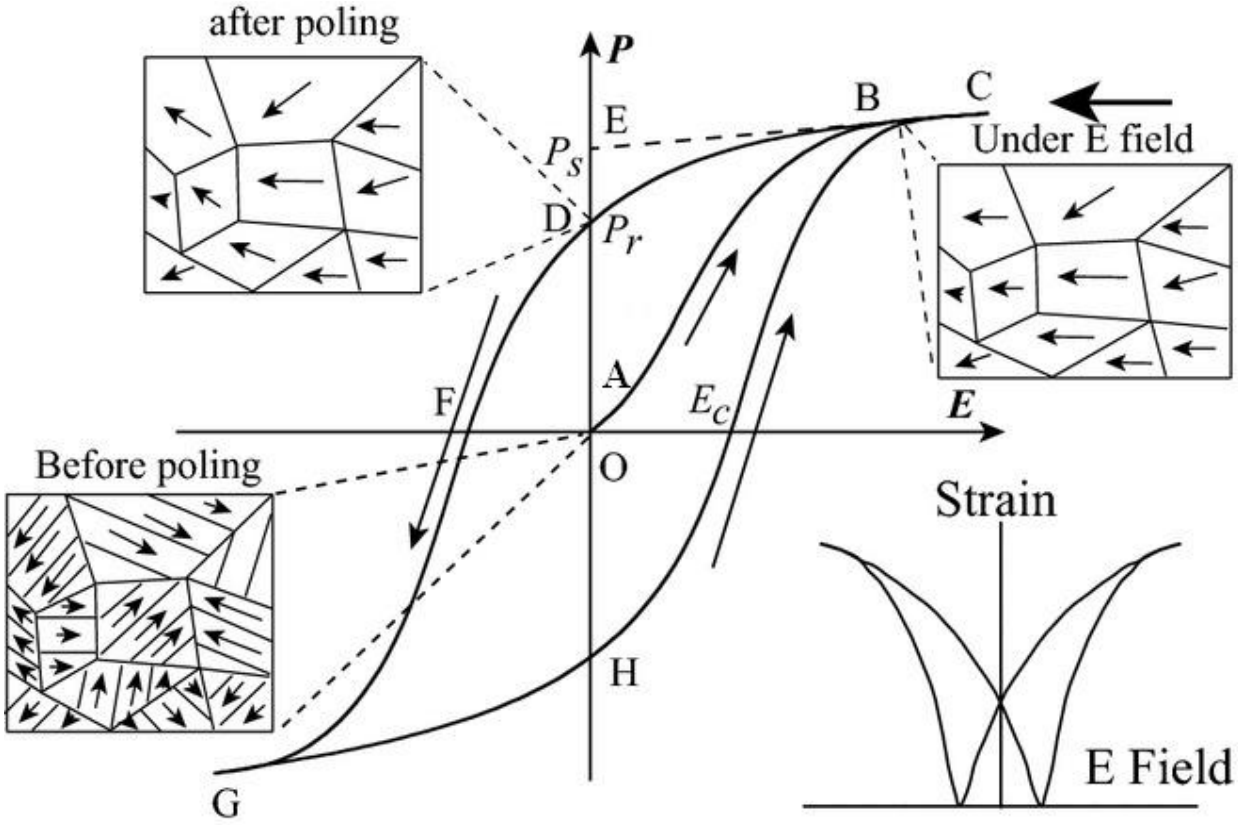


Рисунок 1.1. Изображение P-E петли поляризации и зависимости деформация-электрическое поле сегнетоэлектрика [1].

В начальном состоянии в поликристаллическом керамическом материале направления доменов распределены случайным образом. Это приводит к тому, что общая макроскопическая поляризация равна нулю. Если подать на образец слабое электрическое поле, которое неспособно переключить (переориентировать) ни один домен, то зависимость *P(E)* будет иметь линейный характер (участок ОА петли):

$$P = \chi \varepsilon_0 E, \quad (1.1)$$

где

P – поляризация,

χ - диэлектрическая восприимчивость,

ε_0- электрическая постоянная,

E – электрическое поле.

Увеличение внешнего электрического поля приводит к переключению доменов, при котором всё большее число доменов начинает выстраиваться вдоль направления приложенного поля, при этом поляризация резко увеличивается, но в данном случае зависимость *P(E)* носит нелинейный характер (участок AB петли). При высокой величине электрического поля (точка C петли) все домены ориентированы в направлении положительного поля. Такое состояние называют насыщением поляризации (участок BC петли). Когда напряженность электрического поля начинает уменьшаться (участок CD петли), некоторые домены переключаются обратно, но при нулевом поле, часть доменов осталась ориентирована вдоль положительного поля, величина макроскопической поляризации отлична от нуля (участок OD петли) - остаточная поляризации P_r. Чтобы вновь получить нулевую поляризацию необходимо приложить электрическое поле противоположного направления. Такое поле называется коэрцитивным полем E_c (участок OF петли). При увеличении напряженности противоположного поля аналогичная перестройка поляризации наблюдается в отрицательной части поля. Для сегнетоэлектрических материалов спонтанная поляризация P_s может быть оценена путем пересечения оси поляризации с экстраполированным линейным сегментом участка BC, как показано на рисунке 1.1.

Одновременно с изменением внешнего электрического поля наблюдается и самопроизвольная деформация образца. Зависимость деформация - электрическое

поле представлена на рисунке 1.1 и представляет собой кривую, форма которой напоминает «бабочку».

Для идеальной сегнетоэлектрической системы наблюдаемые петли гистерезиса должны быть симметричными. Положительные и отрицательные величины коэрцитивных полей E_c и P_r равны. В действительности на форму петель сегнетоэлектрического гистерезиса может влиять множество факторов, таких как толщина образцов, состав материала, термическая обработка, наличие заряженных дефектов, механические напряжения, условия измерения и т. д. Их влияние на свойства материала хорошо просматривается по форме и характеристикам *P*-*E* петель, поэтому анализ дает информацию о свойствах и структуре сегнетоматериалов. Исследованию петель поляризации посвящено достаточное количество публикаций, в которых рассматриваются явления сегнетоэлектрического гистерезиса в кристаллах, керамических материалах и плёнках [3-5]. Большинство этих статей подчеркивают физическое значение экспериментальных результатов.

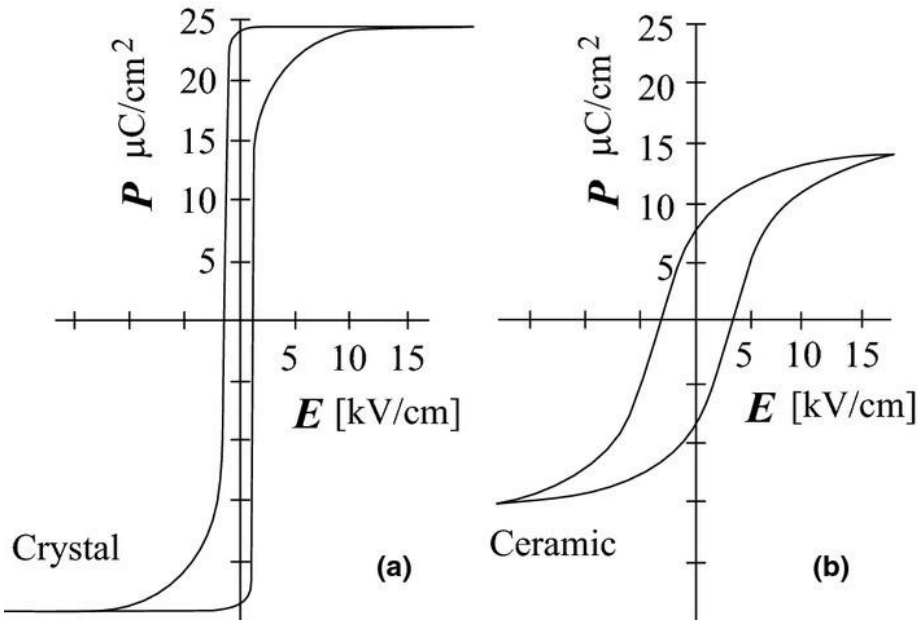


Рисунок 1.2. Петли поляризации титаната бария: кристалла (a), поликристаллической керамики (b) [6]

Следует отметить, что для титаната бария сегнетоэлектрические петли гистерезиса монокристаллических и поликристаллических керамических образцов сильно отличаются [6], что объясняется эффектом зажима доменов по отношению к границам зерен. Как видно из рисунка 1.2, форма P-E петли для кристалла BT довольно квадратная, тогда как для керамики BT петля имеет определенный наклон. При воздействии электрическим полем одной и той же величины, можно вызвать насыщение поляризации в кристалле BT, а в керамике BT насыщения поляризации наблюдаться не будет [1], это обстоятельство позволяет предположить, что переключение поляризации в кристалле намного легче, чем в керамике, из-за отсутствия границ зерен; кроме того, из-за симметрии кристалла домены в тетрагональном монокристалле BT могли полностью переключаться относительно внешнего поля, приложенного вдоль направления [001]. Напротив, из-за случайного распределения зерен максимальная поляризация, которая может быть достигнута в керамике без учета эффекта зажима соседними зернами составляет 83% [1]. Это частично объясняет меньшую спонтанную поляризацию, наблюдаемую в керамическом BT. Таким образом, было обнаружено, что монокристалл BT обладает более низким E_c при более высоком P_r по сравнению с керамикой BT. За исключением сильной анизотропной характеристики, наблюдаемой в монокристаллах, другие эффекты, такие как фаза, размер зерна и плотность, также будут влиять на величину P_r, E_c и прямоугольность P-E петли.

В работе [7] исследованы петли поляризации в широком интервале температур для керамики титаната бария. На рисунке 1.3 представлена эволюция этих петель, охватывающая все фазовые переходы. Как видно из рисунка, вплоть до температуры 120 ^{o}C петли имеют типичную форму сегнетоэлектрических петель. При низких температурах петли демонстрируют более утолщённую форму, более высокое значение коэрцитивного поля и более низкое значение поляризации насыщения. При нагревании керамики форма петли сужается, уменьшается значение коэрцитивного поля и наблюдается увеличение величины

спонтанной поляризации. В температурных точках вблизи всех трёх фазовых переходов (ромбоэдрическо-орторомбический при T=-80 °C, орторомбическо-тетрагональный при T=0 °C, тетрагонально-кубический при T=105 °C)

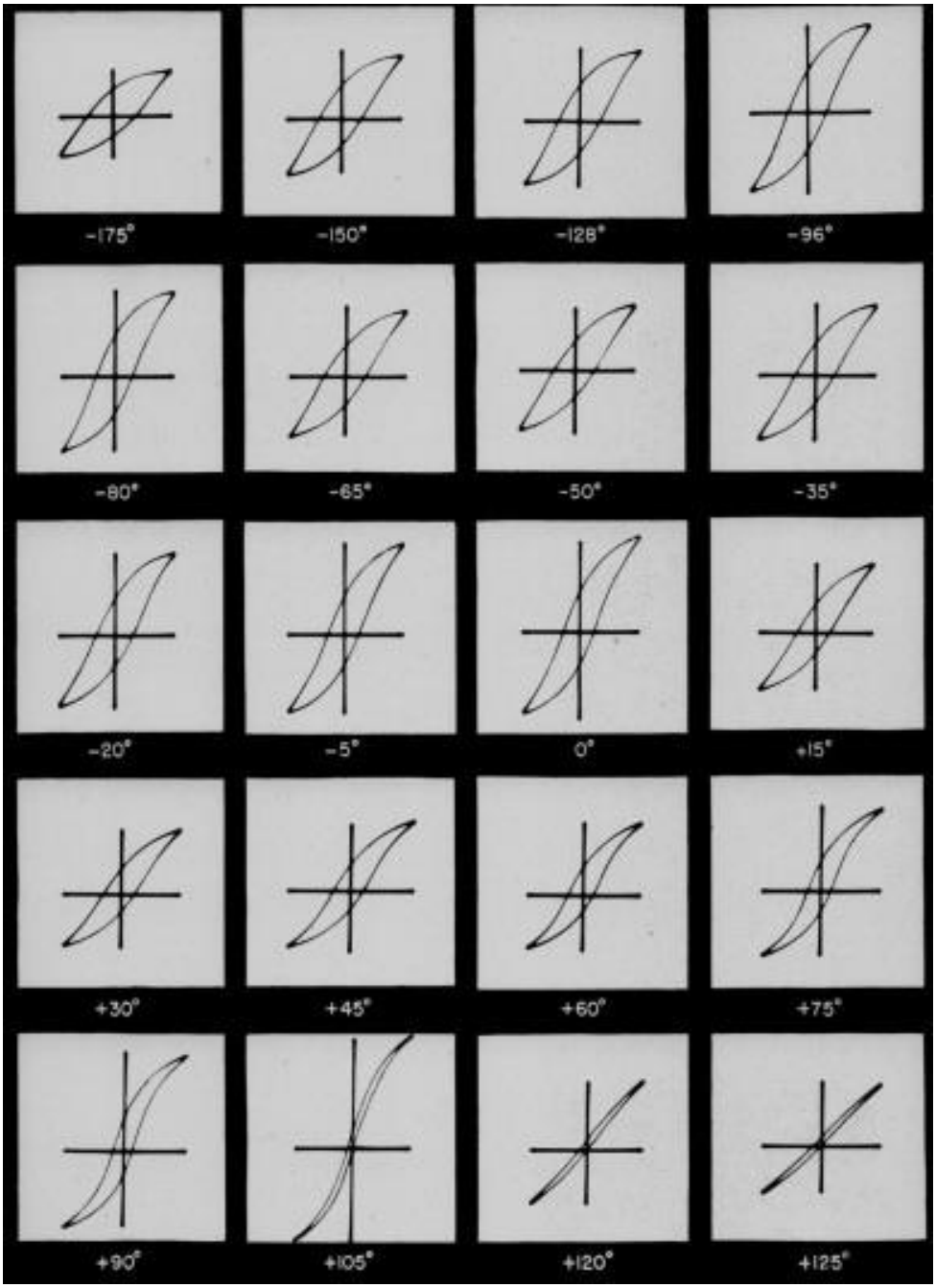


Рисунок 1.3. Эволюция петель поляризации керамики $BaTiO_3$ в широком интервале температур [7].

фиксируются максимумы величин спонтанной поляризации. При температуре T=120 ^{o}C (параэлектрическая неполярная фаза) сегнетоэлектрические свойства титаната бария пропадают о чем свидетельствует почти линейная зависимость *P(E)*.

В работе [8] авторы исследовали влияние фазы и микроструктуры на поляризационные процессы керамики титаната бария. Основные фазовые, структурные, диэлектрические и поляризационные параметры, полученные в ходе исследования показаны в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Основные фазовые, структурные, диэлектрические и поляризационные параметры керамического титаната бария [8].

t, ч	Фазовое отношение %T : %C	Ср. размер зерна, мкм	^{O}C	P_r, мкКл/см^2	P_s, мкКл/см^2	E_c, кВ/см
1	90.91: 9.09	1.96±0.19	130	5.55	14.51	2.84
2	87.35:12.65	2.27±0.30	128	5.11	15.22	2.56
4	71.28:28.72	4.50±0.88	126	4.66	15.57	2.48
6	57.61:42.39	5.32±1.35	125	4.27	15.64	2.08
8	53.85:46.15	9.58±1.06	124	3.59	15.76	1.65

Согласно [8] порошки для приготовления образцов были получены оксидным способом, которые выпекали при T=1375 ^{o}C в течении 1, 2, 4, 6 и 8 ч, фазовый состав исследовался при помощи дифракции на рентгеновских лучах, микроструктура определялась при помощи силовой электронной микроскопии.

Согласно табличным данным, при увеличении времени выпечки керамического образца увеличивается средний размер зерна и наблюдается рост кубической фазы и уменьшение тетрагональной фазы в процентном отношении. На рисунке 1.4 показана зависимость поляризации от электрического поля для всего набора керамик $BaTiO_3$, полученные при максимальном электрическом поле 20 кВ/см частотой 5 Гц. Значения остаточной поляризации, поляризации насыщения и коэрцитивное поле показаны в таблице 1.1. Согласно полученным данным значение спонтанной поляризации увеличивается, а величина остаточной поляризации и коэрцитивного поля уменьшается, с увеличением времени спекания керамики. Кроме того, происходит изменение формы петли поляризации на узкую петлю после увеличения времени выдержки в результате поведения комбинированной фазы (кубической и тетрагональной) [9, 10]. Так для образцов при времени спекания 1 и 8 часов значения P_r, P_s и E_c составили 5.55 мкКл/см^2 и 3.59 мкКл/см^2, 14.51 мкКл/см^2 и 15.76 мкКл/см^2, 2.84 кВ/см и 1.65 кВ/см соответственно. Таким образом, значения остаточной поляризации, коэрцитивного поля, спонтанной поляризация, форма петли зависят от размера зерна и фазового состава керамического материала.

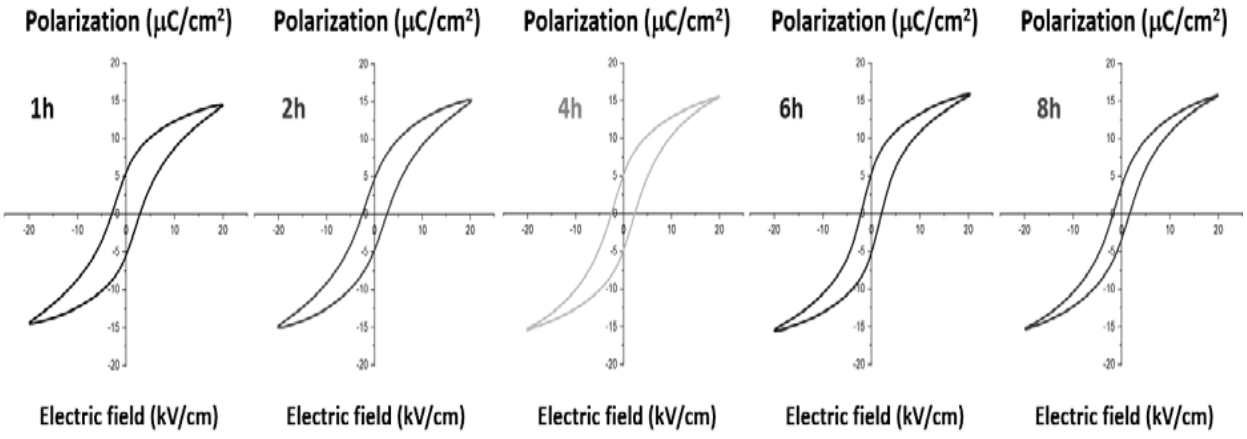


Рисунок 1.4. Влияние времени спекания керамики $BaTiO_3$ на форму петель поляризации [8].

1.2 Доменная структура титаната бария

В тетрагональной фазе кристалла титаната бария обнаруживаются доменные стенки двух типов. Первый тип сегнетоэлектрических доменов поляризован перпендикулярно друг другу, и тип доменной стенки, которая разделяет этот тип доменов, называется «90-градусной стенкой». Когда полярные оси перпендикулярны плоскости пластины, домен называется *c*- доменом, а когда он лежит в плоскости пластины, домен называется *a*- доменом.

Второй тип доменов поляризован антипараллельно друг другу, и такие домены называются 180-градусными доменами, а разделяющая их стенка называется «180-градусной стенкой». На рисунке 1.5 показано расположение доменов в пластине из тетрагонального $BaTiO_3$ [11].

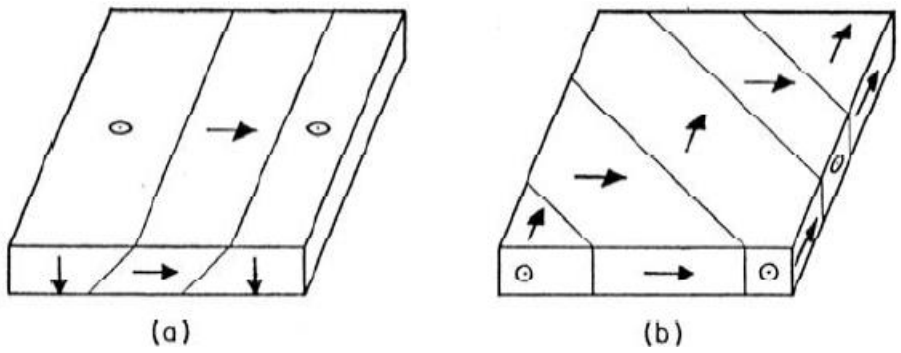


Рисунок. 1.5. Схематическое изображение расположения доменов в монокристаллической пластинке тетрагональной фазы $BaTiO_3$ Плоскость пластинки параллельна плоскости (001): *a*-домен между *c*-доменами (a) и a-домены (b). Стрелки показывают направление спонтанной поляризацией [11].

Доменная структура титаната бария хорошо исследована в ряде работ [12,13]. В мелкозернистых материалах с размером зерна около 1 мкм домены видны на сканирующем электронном микроскопе только после химического

травления [13]. В спеченных образцах $BaTiO_3$ (температура спекания 1300 ^oC в течение 2 ч), приготовленных методом Печини и подвергнутых химическому травлению, обнаружены тетрагональная фаза и два типа конфигурации доменов. Тонкие параллельные линии были идентифицированы как 90-градусные стенки (Рисунок 1.6(a)) и узор в виде «елочки» (Рисунок 1.6(b)), который представляет собой 180-градусные стенки, разделяющие области с различной поляризацией [12]. Согласно [14] толщина стенки варьировалась от 0,08 мкм до 0,14 мкм и от 0,14 мкм до 0,17 мкм для 90-градусных и 180-градусных областей соответственно; ширина домена составляла около 0,20 мкм для обоих типов доменов. Поэтому представляет большой интерес получение однородной мелкозернистой микроструктуры с однодоменной зерненной структурой.

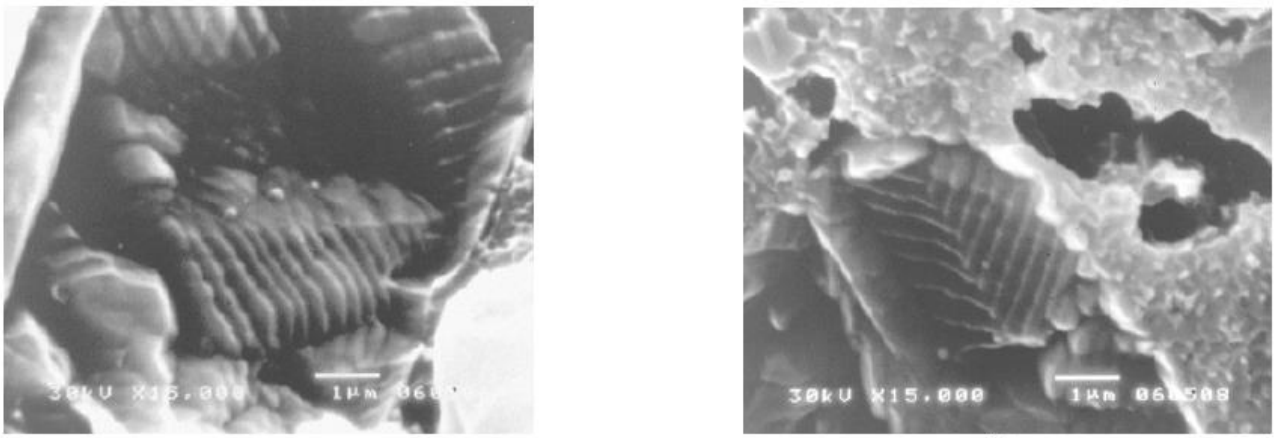


Рисунок 1.6. Изображение доменной структуры $BaTiO_3$, полученное при помощи СЭМ: 90-градусные стенки (a) и 180-градусные стенки (b) [12].

Современные технические возможности, в том числе сканирующая зондовая микроскопия [15], дают возможность получать более детальную информацию при исследовании поведения доменной структуры сегнетокерамических материалов. В работе [16] исследована динамика

трансформации доменной структуры кристаллических пластинок титаната бария при нагревании и охлаждении в температурном интервале от $T_{ком}$ до $T > T_c$. с помощью пьезоотклика СЗМ (рисунок 1.7).

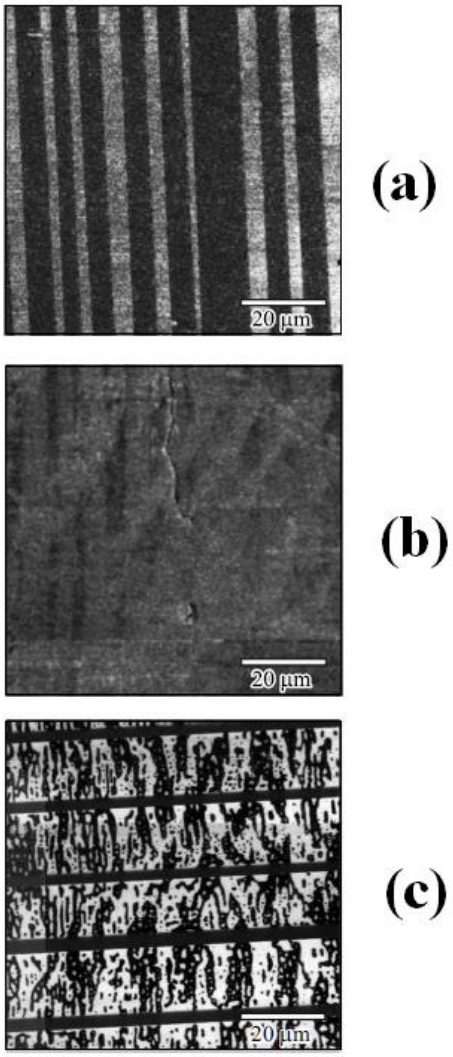


Рисунок 1.7 Динамика трансформации доменной структуры кристалла $BaTiO_3$: исходного образца (*a*), образца при нагревании до 130 ˚C (*b*) и образца после охлаждения до 40 ˚C (*c*).

При комнатной температуре доменная структура представляет собой картину белых (с-домены) и тёмных (а-домены) чередующихся полосок (рисунок 1.7(а)). Нагрев пластинок до температуры (130 ^{o}C), превышающей температуру

тетрагонально-кубического фазового перехода показал исчезновение доменной структуры (Рисунок. 1.7(b)), а последующее охлаждение до T=40 ^{o}C привело к формированию новой доменной структуры, отличной от первоначальной (Рисунок 1.7(c)), в которой a-домены развёрнуты на 90^{o}, c-домены испытывают эволюцию. В работах [17-24] представлены данные по измерению температурной зависимости диэлектрической проницаемости, в которых титанат бария получали различными способами синтеза. Значения диэлектрической проницаемости керамики $BaTiO_3$, измеренные при комнатной температуре и температуре Кюри, приведены в таблице 1.2

Таблица 1.2. Значения величины диэлектрической проницаемости титаната бария, полученного разными способами синтеза [17-24].

Источник	Способ приготовления	ε' ($T_{ком}$)	ε' (T_c)	$T_{синт}$,^{o}C, время спекания	Частота
Arya et al. [17].	sol-gel	500-650/ 700-900	-	1200/1300, 20 мин	1 МГц
Boulos et al. [18]	hydrothermal	2000	7000	1250/2 ч	1 кГц
Xu et al. [19] *	Pechini	6900	11000	900/2 ч	-
Vinothini et al. [20]	hydrothermal	1700	2840	1300/3 ч	1 кГц
Duran et al. [21]	Pechini	≥ 5000	10000	1260/1-5 ч	1 кГц
Stojanovic et al.[22]	mechanochemical	2500	7500	1330/2 ч	100 кГц

Buscaglia et al. [23]	precipitation	665	880	1310/-	10 кГц
Seveyrat et al. [24]	Oxalate coprecipitation	2200	8000	1350/4 ч	1,10,100 кГц

Kim et al. в работе [25] сообщали о влиянии размера зерна на значение диэлектрической проницаемости. Они приготовили порошок титаната бария методом Печини и получили порошки с различными размерами зерен от 0,86 до 10 мкм и измерили температурную зависимость диэлектрической проницаемости. При комнатной температуре диэлектрическая проницаемость составляла 4500 и 1800, а в точке Кюри 6200 и 7000 для зерен 0,86 мкм и 10 мкм соответственно. Они пришли к выводу, что по мере увеличения размера зерна диэлектрическая проницаемость уменьшается при большинстве исследованных температур, и они определили, что образец с размером зерна 0,86 мкм показывает самую высокую диэлектрическую проницаемость для диапазона температур ниже точки Кюри. Boulos et al. [18] также исследовали влияние размера зерна на диэлектрическую проницаемость, но в их случае керамику из титаната бария получали гидротермальным методом.

1.3 Влияние примесей на физические свойства титаната бария

1.3.1 Легирование титаната бария ионами примесей различной валентности

В настоящее время титанат бария является одним из ведущих пьезо-сегнетоэлектрических материалов, благодаря своей кристаллической структуре и уникальным физическим свойствам находит широкое распространение при изготовлении разнообразных технических устройств. Однако, совершенствование

и разработка новых технических устройств предъявляет повышенные требования к структуре, сегнетоэлектрическим, электромеханическим и пьезоэлектрическим свойствам данного материала. Поэтому химическая модификация $BaTiO_3$, включающая химическое замещение, добавление оксидов и соединений - наиболее часто используемый подход для улучшения структуры и физических характеристик титаната бария. Химическое замещение, связанное с замещением ионов или легированием для замены ионов матрицы, может вызывать искажение решетки (наклон кислородных октаэдров), появление дефектов, обогащение элементов и т. д. Это приводит к изменению локальной химической однородности, фазовой структуры и размера зерен или появлению вторичной фазы, окончательно влияющей на электрические свойства.

В кислородно-октаэдрических перовскитах ABO_3 целью химического легирования является замещение катионов Ba^{2+} в узле А или узле В кристаллической решетки или одновременное замещение как в узле А, так и в узле В. Легирование титаната бария двухвалентными (2+) и трехвалентными (3+) ионами с большими ионными радиусами сопоставимыми с ионным радиусом бария (1,61 Å), а также одновалентными (1+) ионами обычно приводит к замещению ионов бария Ba^{2+} в узле А решётки. Двухвалентные (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}) и трехвалентные (Ni^{3+}, Co^{3+}, Cr^{3+}) ионы с небольшими ионными радиусами сопоставимыми с ионным радиусом титана (0,605 Å) вместе с ионами высокой валентности (например, четырехвалентными [4+], пятивалентными [5+], шестивалентными [6+]) ионами обычно замещают ионы Ti^{4+} в узеле В решётки. [26-29].

Для замещения ионов Ba^{2+} в узле А наиболее часто используемым катионом является Ca^{2+} из-за сходства как ионной валентности, так и ионного радиуса. Важно отметить, что ионы Ca^{2+}, размещаясь в узле А способствуют стабилизации сегнетоэлектрической фазы [30],что проявляется в в смещении температур ромбоэдрическо-орторомбического (R-O) и орторомбическо-тетрагонального (O-T) фазовых переходов T_{R-O} и T_{O-T} в область более низких температур,

незначительному увеличению температуры Кюри T_C тетрагонально-кубического фазового перехода (T-C) с сохранением формы диэлектрических пиков на T_{R-O}, T_{O-T} и T_C. [31,32].

Таблица 1.3. Ионные радиусы некоторых ионов

Ион	Ионный радиус r, Å
Ba^{2+}	1.35
Ti^{4+}	0.67
Li^{+}	0.76
K^{+}	1.38
Ca^{2+}	0.99
Pb^{2+}	1.19
Sr^{2+}	1.18
Co^{3+}	0.61
Ni^{3+}	0.69
Cr^{3+}	0.61
Hf^{4}	0.71
Sn^{4+}	0.69
Zr^{4+}	0.72

Согласно [30] T_{R-O} и T_{O-T} изменяются до -105 °C и -20 °C для керамики BT, легированной 16 мол.% Ca^{2+}. В этом процессе T_C и интервал между T_{R-O} и T_{O-T} остаётся неизменными, указывая на то, что замещение ионов Ba^{2+} ионами Ca^{2+} может способствовать стабильности сегнетоэлектрических фаз (особенно тетрагональной T-фазы).

В качестве другого примера при замещении ионов двухвалентного бария выступают ионы свинца Pb^{2+}, которые при замещении в не только снижает температуры ФП как T_{R-O}, так и T_{O-T}, но также сдвигают температуру Кюри T_C в область более высоких температур [30,33], поскольку $PbTiO_3$ обладает высокой

температурой Кюри (~ 490 ° C) [34,35]. Например, согласно [30] температура Кюри ВТ повышается до ~ 175 ° C после введения 10 мол.% Pb^{2+}.

При замещении в узле А ионов бария одновалентными ионами, такими как Li^{+}, Na^{+}, K^{+} и т. д., [36-39] температура Кюри T_c в керамике ВТ практически не изменяется, но имеет место значительное снижение величины максимума диэлектрической проницаемость при T_c. Внедрение этих ионов в кристаллическую решётку смещают температуры T_{R-O} и T_{O-T} в область более низких температур и приводят к размытию R-O и O-T сегнетоэлектрических фазовых переходов. [38,39].

При замещении ионов титана Ti^{4+} в узле В решётки наиболее часто используют валентно-стабильные катионы циркония Zr^{4+}, [31,40, 41-43], гафния Hf^{4+} [42-44] и Sn^{4+} [42,43,45-46], которые имеют ионные радиусы сопоставимые с ионным радиусом титана и такую же валентность. Введение ионов Zr^{4+}, Hf^{4+} или Sn^{4+} в узел В сдвигает температуры T_{R-O} и T_{O-T} в область более высокой температуры и одновременно снижает температуру Тс керамики ВТ, при этом с ростом примеси данных ионов температура фазового перехода T_{R-O} смещается быстрее, чем температура фазового перехода T_{O-T}. В этом процессе форма диэлектрических пиков T_{R-O}, T_{O-T} и T_C размывается до тех пор, пока пики T_{R-O} и T_{O-T} не сольются в пик с T_c, образуя один острый и высокий диэлектрический пик, что например наблюдается при концентрации 11 вес% для Sn^{4+}, 12 вес% для Zr^{4+} и Hf^{4+} в керамике титаната бария [30].

Следующей возможностью является замещение ионов титана в узле В с отличной от титана валентностью катионами с изменяющейся валентностью, трёхвалентные, пятивалентные и шестивалентные. К таким ионам можно отнести, например, церий $Ce^{3+/4+}$ [48,49], а также катионы: магний Mg^{2+}, цинк Zn^{2+}, медь Cu^{2+}, марганец $Mn^{2+/3+}$, железо $Fe^{2+/3+}$, никель Ni^{3+}, кобальт Co^{3+}, хром Cr^{3+}, алюминий Al^{3+}, скандий Sc^{3+}, сурьма Sb^{5+}, ниобий Nb^{5+}, вольфрам W^{6+} и т. д. [26-28,50] Однако, эти замещения не только снижают температуры фазовых переходов, но и подавляют сегнетоэлектрическую фазу, вызывая размытие

тетрагонально-кубического фазового перехода [30]. Так, например, в работе [51] показано, что примесь кобальта в керамическом составе $Ba_xCo_{1-x}TiO_3$ (x=3 вес.%) подавляет сегнетоэлектрические свойства титаната бария, приводя к сильному размытию тетрагонально-кубического фазовый переход.

Таким образом, большое разнообразие ионов с различной валентностью и ионными размерами весьма сильно могут влиять на структуру, фазовый состав и физические свойства титаната бария, а легирование различными примесями и получение многокомпонентной керамики на основе титаната бария является мощным инструментом для получения сегнетокерамических материалов с улучшенными физическими характеристиками, что является необходимым условием для получения высококачественных компонентов разработчиками технических устройств.

1.3.2 Влияние легирования свинцом на физические свойства титаната бария

В работе [52] было исследовано влияние свинца на структуру, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства титаната бария. Образцы керамики $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ (x = 0, 5, 10, 15, 20 вес.%) были изготовлены с помощью способа твердотельной реакции и прокаливались при T = 1150 °C в течение 4 часов с последующим спеканием при температуре 1300 °C в течение 4 ч. Согласно данным [53] рентгеноструктурного анализа, выявлена тетрагональная симметрия структуры для составов $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ (x=0, 5, 10 вес.%), при концентрации примеси 15 вес.% Pb и выше симметрия структуры трансформируется из тетрагональной в орторомбическую [53]. При замещении ионов бария ионами свинца наблюдается увеличение тетрагональности решётки (Рисунок 1.8). Увеличение отношения *c/a* связано с тем, что замена ионов Pb^{2+} на ионы Ba^{2+} уменьшает параметр *a* решетки при увеличении параметра *c* решетки [52]. Отношение *c/a* способствовало улучшению тетрагональности при замещении

ионов бария ионами свинца, согласно рентгеноструктурному анализу [52]. Таким образом, замена Ba^{2+} на Pb^{2+}, вызывая искажения решетки, стабилизирует тетрагональную фазу [54].

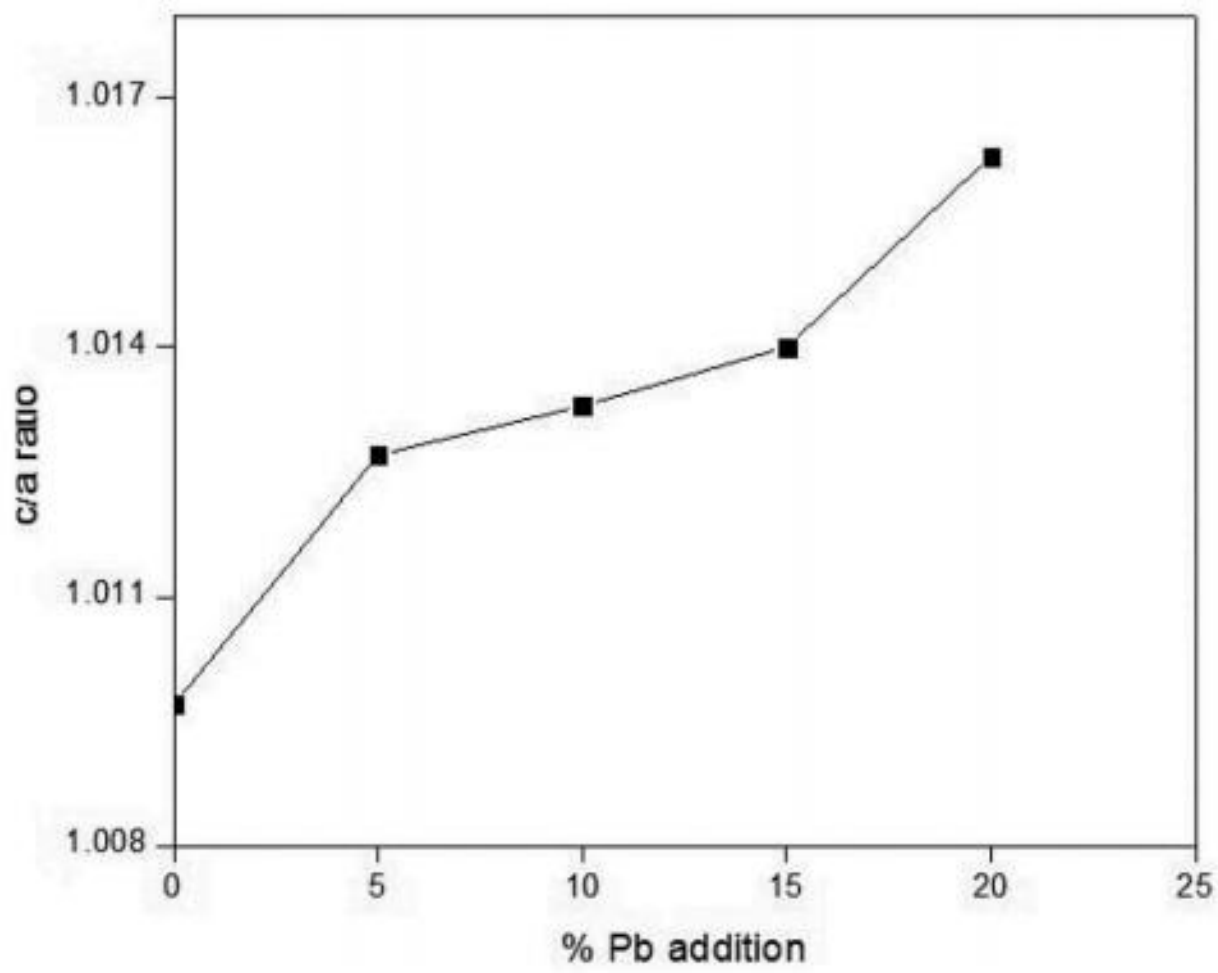


Рисунок 1.8. Отношение *c/a* параметров решётки керамики $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$

Фотографии микроструктуры $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ иллюстрирует рисунок 1.9 (a-e). Микроструктура образцов чистого $BaTiO_3$ (Рисунок 1.9 (a)) достаточно хорошо видна, характеризуется чистым и мелкозернистым с несколько неоднородным гранулометрическим составом. Микроструктуры образцов подтверждают высокую плотность, наблюдаемую во время реальных измерений. Для составов керамик с x=15 и 20 вес.% Pb, жидкофазное спекание кажется более выраженным (Рисунок 1.9 (d-e)), и, следовательно, в этих композициях не наблюдается чистой

и хорошо развитой микроструктуры. Это часто связано со спеканием жидких фаз, поскольку неоднородность и слияние мелких пор в большие поры - обычное явление в образцах, уплотненных жидкой фазой [55, 56].

Рисунок 1.10 иллюстрирует температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε'(T), полученные в широком интервале температур на частоте 1 кГц [52]. Все свинцовосодержащие образцы демонстрируют сильное смещение тетрагонально-кубического фазового прехода в сторону более высоких температур относительно бессвинцового титаната бария. При больших концентрациях Pb имеет место размытый характер фазового перехода, что особенно характерно для образца с x=20 вес.%.

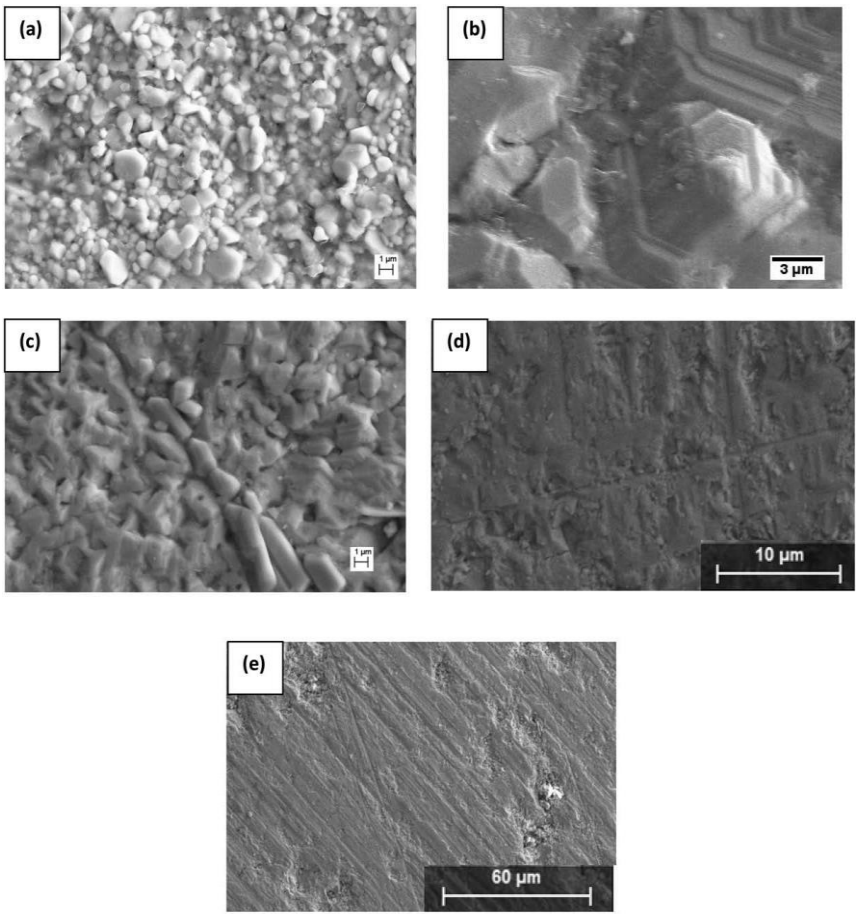


Рисунок 1.9. Фотографии силовой электронной микроскопии микроструктуры керамики $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$: BaTiO3 (a), $Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3$, $Ba_{0.9}Pb_{0.1}TiO_3$ (b), $Ba_{0.85}Pb_{0.15}TiO_3$ (d) и $Ba_{0.8}Pb_{0.2}TiO_3$ (e) [52]

Согласно [52], свинцовосодержащие образцы по сравнению с титанатом бария продемонстрировали существенное уменьшение значений tgδ. Чем ниже значение tgδ, тем лучше ожидаемые характеристики диэлектрика во время работы.

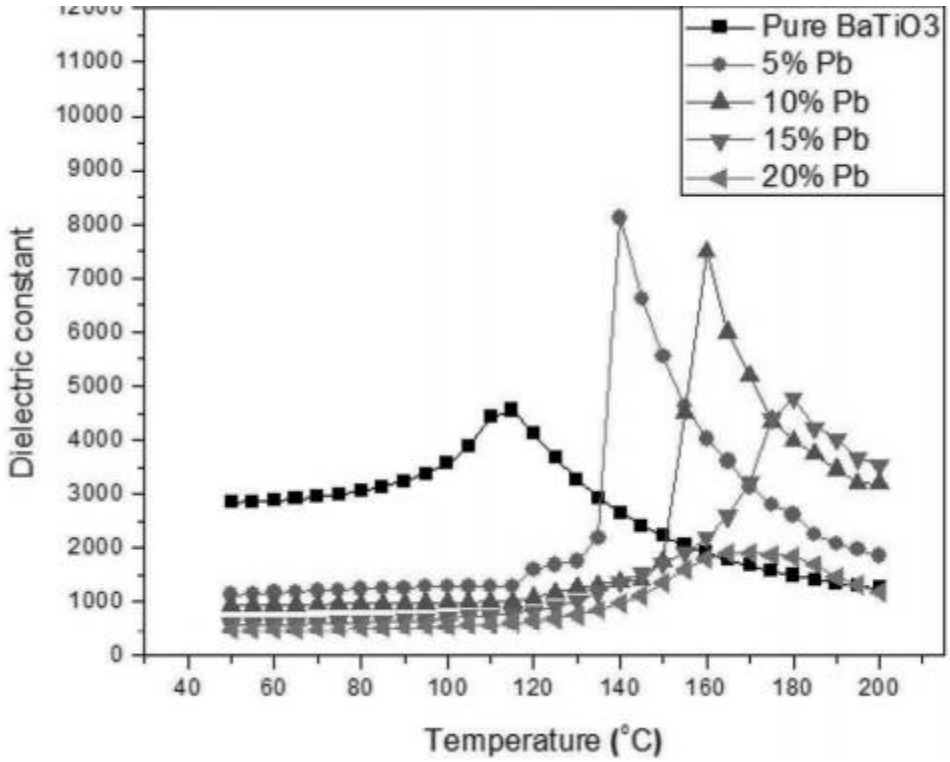


Рисунок 1.10. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамики $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$[52]

Рисунок 1.11 иллюстрирует петли поляризации, полученные для трёх составов $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ (x = 0, 5 и 10 вес.%) [52]. Из P-E зависимостей видно, что величина максимальной поляризации, а также форма петель гистерезиса сильно зависят от примеси свинца. Согласно [52], с увеличением концентрации свинца Pb увеличивается коэрцитивное поле, остаточная поляризация, растут энергетические потери. Сегнетоэлектрические параметры керамики $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ приведены в таблице 1.4. Такое поведение позволяет характеризовать данные свинцовосодержащие образцы как жесткие сегнетоэлектрики.

При исследовании сегнетоэлектрических свойств для составов с x = 15 и 20 вес.% петли поляризации получить не удалось из-за влияния высокой проводимости образцов ввиду их большой пористости [52].

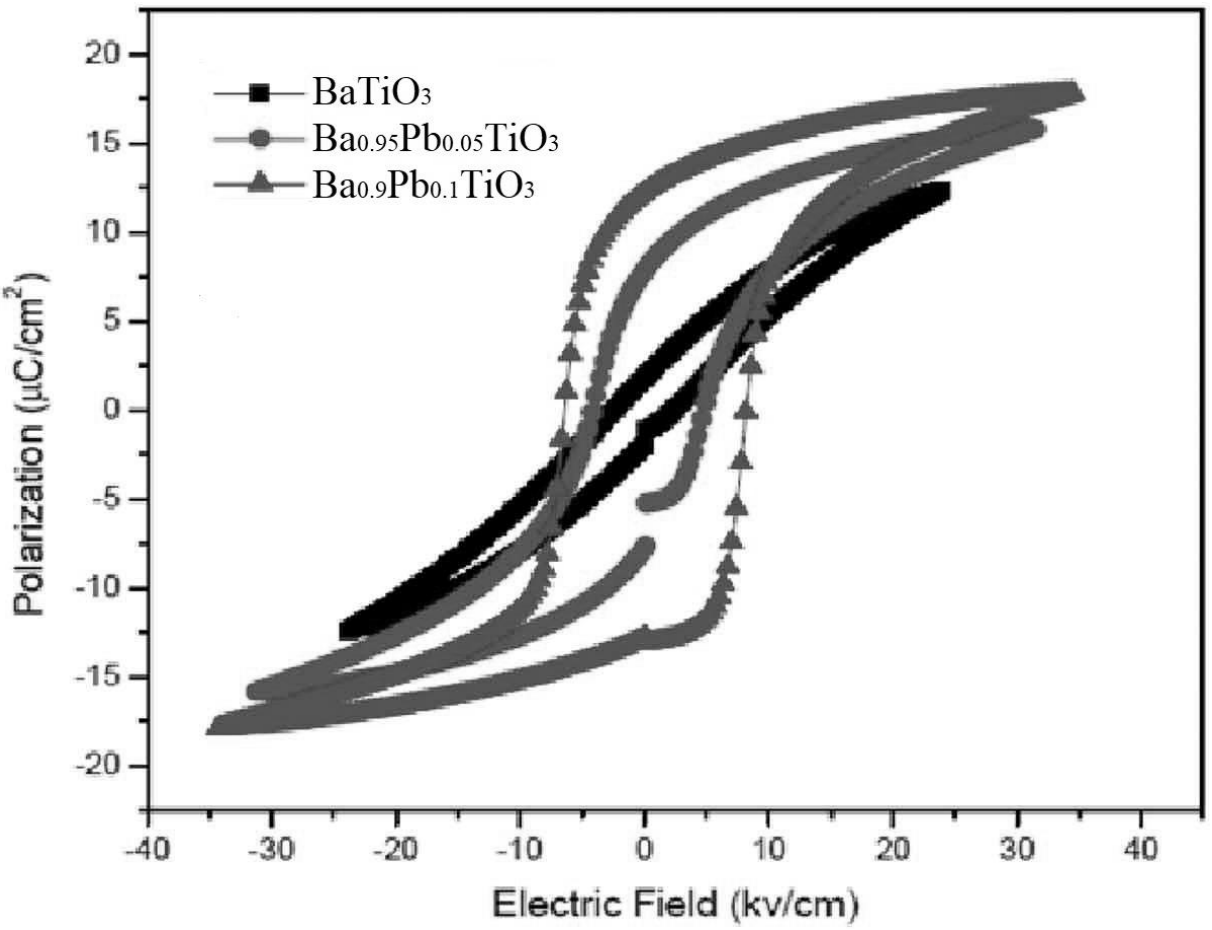


Рисунок 1.11. Петли поляризации керамики $Ba_{(1-x)}$ Pb_xTiO_3 при $T_{ком}$ на частоте 1 кГц [52].

Таблица 1.4. Сегнетоэлектрические параметры керамики $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ полученные из петель поляризации (f = 1 кГц).

Образец	P_s (мкКл/см^2)	P_r (мкКл/см^2)	E_c (В/см)	Потери энергии (мкДж/см^2)
$BaTiO_3$	12.36	1.80144	2383.8	22891.9
$Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3$	16.12	7.81008	4783.54	37121.4
$Ba_{0.9}Pb_{0.1}TiO_3$	17.8	12.2711	8211.37	35320.3

Вероятно, увеличению спонтанной поляризации способствовало увеличение тетрагональности структуры из-за разницы между ионными радиусами Pb^{2+} (1,49 Å) и Ba^{2+} (1,61 Å) при замещении ионов бария ионами свинца.

Увеличение остаточной поляризации, полученные при анализе петель, предполагает вероятное увеличение значений пьезоэлектрического коэффициента d_{33} из-за Pb-замещения. Экспериментальные значения коэффициента d_{33} керамик в зависимости от процентного содержания свинца, показаны в таблице 1.5. Они отражают данные реальных измерений [52].

Таблица 1.5. Значения пьезоэлектрического коэффициента для керамики $Ba_{(1-x)}Pb_xTiO_3$.

Образец	d_{33},пКл/Н
$BaTiO_3$	95
$Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3$	105
$Ba_{0.9}Pb_{0.1}TiO_3$	130
$Ba_{0.85}Pb_{0.15}TiO_3$	220
$Ba_{0.8}Pb_{0.2}TiO_3$	190

Рост значения коэффициента d_{33} может быть связан с изменением отношения *c/a* параметров решётки образца при увеличении процентного содержания свинца.

1.3.3 Влияние легирования кобальтом на физические свойства титаната бария

В работе [58] исследовались сегнетоэлектрические свойства керамических образцов титаната бария $BaTi_{1-x}Co_xO_3$ (x = 0, 2.5, 5, 7.5, 10 мол.%), легированного кобальтом. Образцы, изготовленные по керамической технологии, спекались в атмосферных условиях при температуре 1100 ^oC в течении 12 часов.

Рентгеноструктурный анализ данных показал однофазную тетрагональную кристаллическую структуру чистого BTO (пространственная группа *P4mm*), составы с концентрацией Co 2,5 ≤ x≤ 7,5 mol.% демонстрируют характерные черты как тетрагональной, так и гексагональной фаз, а в составе x = 10 мол.% кобальта наблюдалась чистая гексагональная фаза. Параметры решётки всех составов из данной работы представлены в таблице [58].

Благодаря сопоставимым ионным радиусам, ионы Co могут замещать позиции ионов Ti^{4+} в керамике BTO [59]. Добавление ионов Co^{2+} в позицию Ti^{4+} в керамике BTO увеличивает элементарную ячейку [60] и способствует возникновению кислородных вакансий, которые играют важную роль в стабилизации гексагональной фазы. При низкой концентрации легирования тетрагональный BTO не имеет достаточного количества кислородных вакансий для фазового превращения из тетрагональной в гексагональную [61,62]. Превращение тетрагональной фазы в гексагональную происходит при создании большего количества кислородных вакансий из-за более высокой концентрации легированного Co в керамике BTO.

Таблица 1.6. Значения структурных параметров ячейки сегнетокерамики $BaTi_{1-x}Co_xO_3$ [58]

x	Тетрагональная фаза		Гексагональная фаза	
мол%	a, Å	c, Å	a, Å	c, Å
0	4.002	4.0228	-	-
2.5	4.002	4.0122	5.6976	13.9849
5	4.0012	4.0181	5.7133	13.9902
7.5	4.0016	4.02	5.7134	13.9929

10	-	-	5.7117	13.9682

Фотографии микроструктуры СЭМ керамики ВТО, легированной кобальтом демонстрирует рисунок 1.12, на котором видно, что на размер зерна, плотность и микроструктуру керамики существенное влияние оказывает содержание Co [58]. Плотность чистого ВТО, измеренная по принципу Архимеда, составила ~ 95%, в то время как с увеличением легирования Co, она снижается до ~ 90%. Чистый ВТО имеет равномерный рост зерен, как показано на рис. 1.12 (a). Состав с x = 5 mol.% Co демонстрирует стержневидные зерна с неоднородным распределением микроструктуры по сравнению с чистым ВТО (Рисунок 1.12 (c)). Однако, размер зерна увеличивается в интервале концентрации кобальта x = 7,5 - 10 mol.%.

Таким образом, рост зерна благоприятствует одному кристаллографическому направлению из-за стабилизации гексагональной структуры, а массоперенос увеличивается, вероятно, из-за кислородных вакансий с содержанием легирования. Средний размер зерна увеличивается с 1,50 мкм до 4,78 мкм при увеличении концентраци Co от x = 0 до x = 10 mol.% соответственно, что хорошо согласуется с литературными данными [63] и, вероятно, может быть связано с оптимизированными условиями спекания [64].

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε'(T) изучались в работе [51] в составах $BaTi_{1-x}Co_xO_3$ (x = 0, 1, 3, 5 mol.%) в широком интервале температур на частотах 1кГц, 100 кГц и 1МГц представлены на рисунке 1.13. Для чистого титаната бария и образца с x=0.01 тетрагонально-кубический фазовый переход имеет место при температуре T_m=125 ^oC, и в обоих случаях сопровождается четким пиком на кривой. Для состава с x=0.03 mol.% максимум размывается, а состав с x=0.05 mol.% демонстрирует исчезновение максимума, что указывает на исчезновение фазового перехода. Согласно [65,66], причинами исчезновения фазового перехода может быть низкая тетрагональность состава и структурный фазовый переход с одной стороны и нарушение связи Ti –

O при замещении ионов титана ионами кобальта с другой стороны. С ростом частоты наблюдается тенденция к уменьшению диэлектрической проницаемости. Высокие значения диэлектрической проницаемости, наблюдаемые на низких частотах, можно объяснить, рассматривая поляризацию пространственного заряда из-за неоднородной диэлектрической структуры. Однако, при повышенном содержании легирования и при высокой частоте дисперсия уменьшается. За исключением флуктуаций диэлектрической проницаемости при низких концентрациях Co, наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости при концентрациях x≥0.05 mol.% на всех частотах.

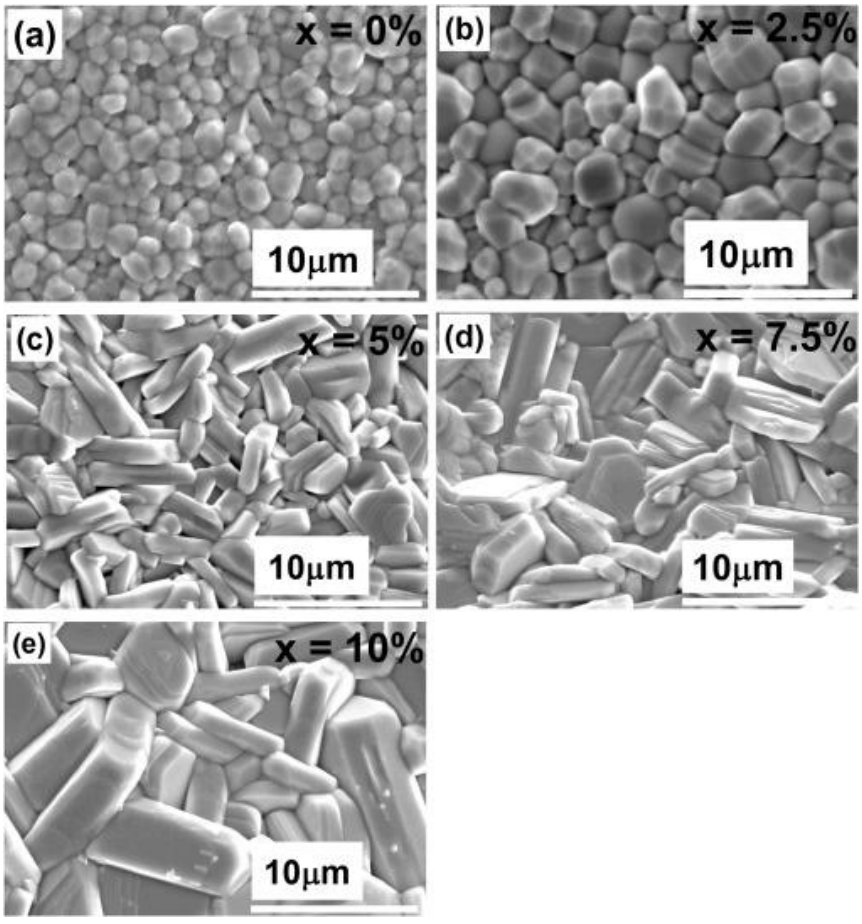


Рисунок 1.12. СЭМ-фотография микроструктуры: $BaTiO_3$ - (a) и $BaTi1-xCoxO_3$: x=2.5 mol% - (b), x=5 mol% - (c), x=7.5 mol% - (d), x=10 mol% - (e) [58].

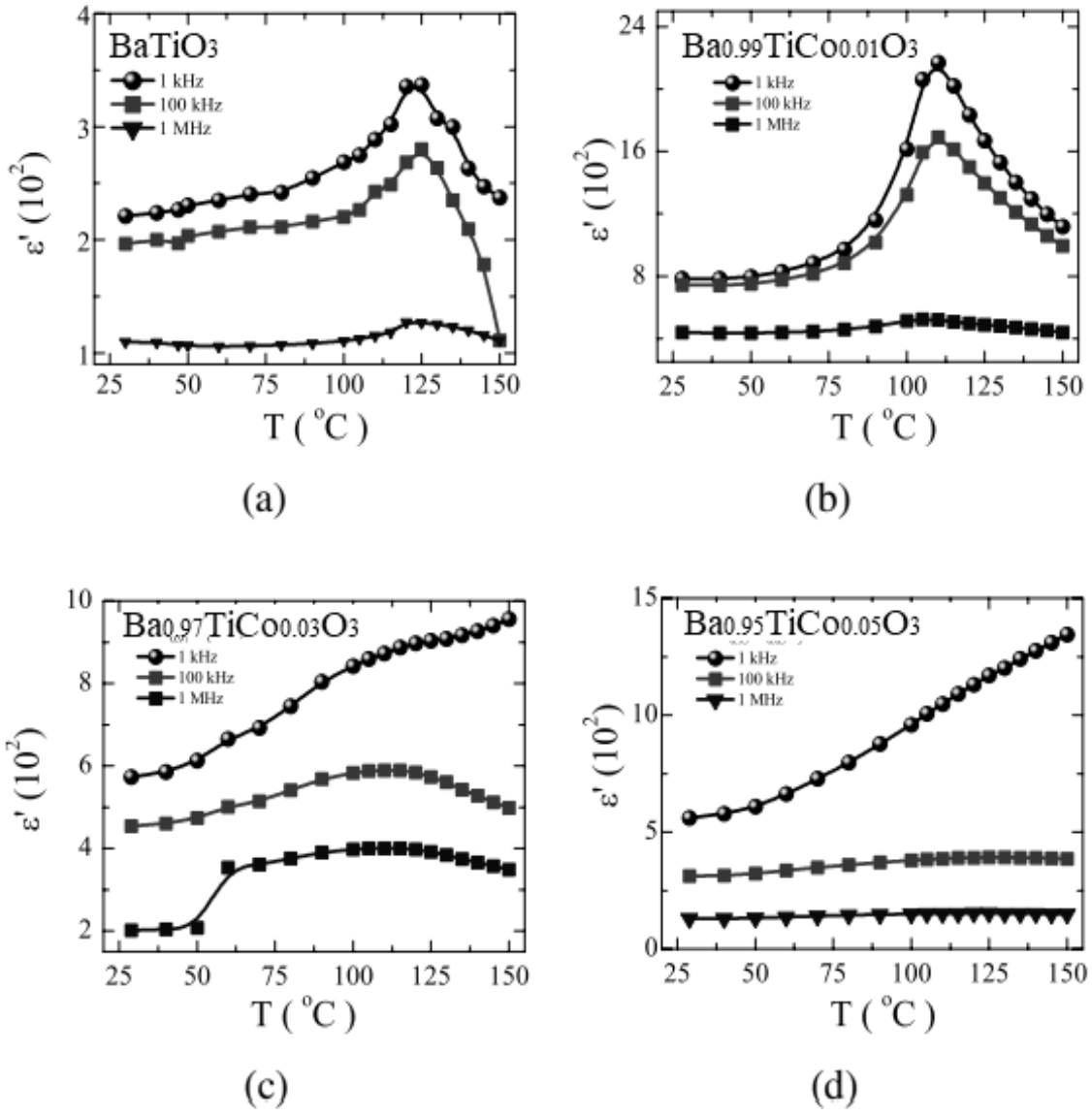


Рисунок 1.13. Температурные зависимости ε' на частоте 1кГц, 100 кГц и 1МГц для сегнетокерамического материала $BaTi_{1-x}Co_xO_3$ (x=0, 0.01, 0.03, 0.05 mol.%) [51].

Рисунок 1.14. иллюстрирует зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от температуры для составов $BaTi_{1-x}Co_xO_3$ (x=0, 0.01, 0.03, 0.05 mol.%).

Из рисунка видно, что с ростом концентрации кобальта в составе диэлектрические потери возрастают, за исключением состава с x=0.01 mol.%. Установлено, что диэлектрические потери уменьшаются на высоких частотах для всех образцов в широком интервале температур.

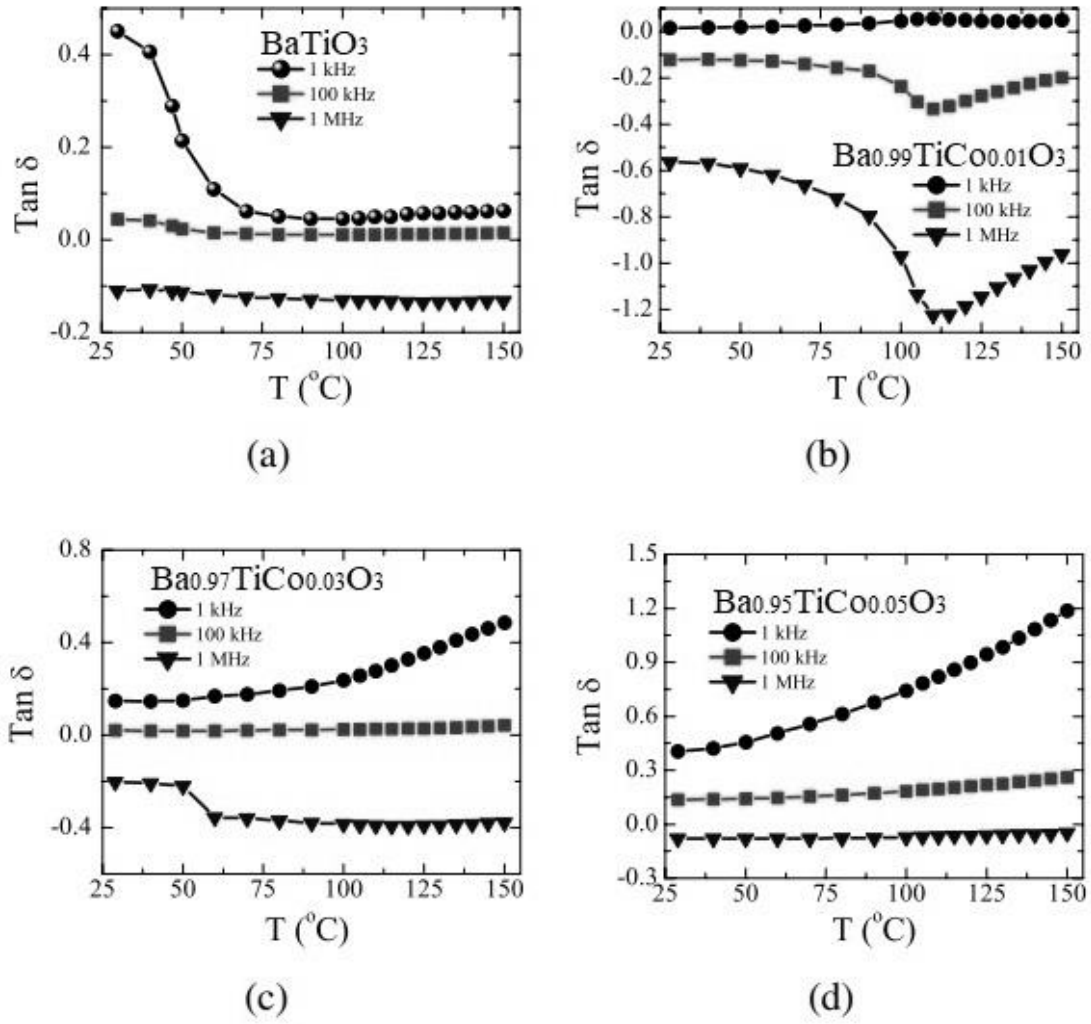


Рисунок 1.14. Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от температуры на частоте 1кГц, 100 кГц и 1МГц для $BaTi_{1-x}Co_xO_3$ (x=0, 0.01, 0.03, 0.05 mol.%) [51]

Сегнетоэлектрические свойства керамического $BaTi_{1-x}Co_xO_3$ (x=0, 2.5, 5, 7.5 и 10 mol.%) исследовали с помощью зависимостей P-E, полученных при комнатной температуре при максимальной величине электрического поля 20 кВ/см на частоте 10 Гц [58].

Анализ показывает что в отличие от петли поляризации, полученной для чистого титаната бария, сегнетоэлектрический характер петль ухудшается с увеличением в составе концентрации Co (Рисунок 1.15 (f))

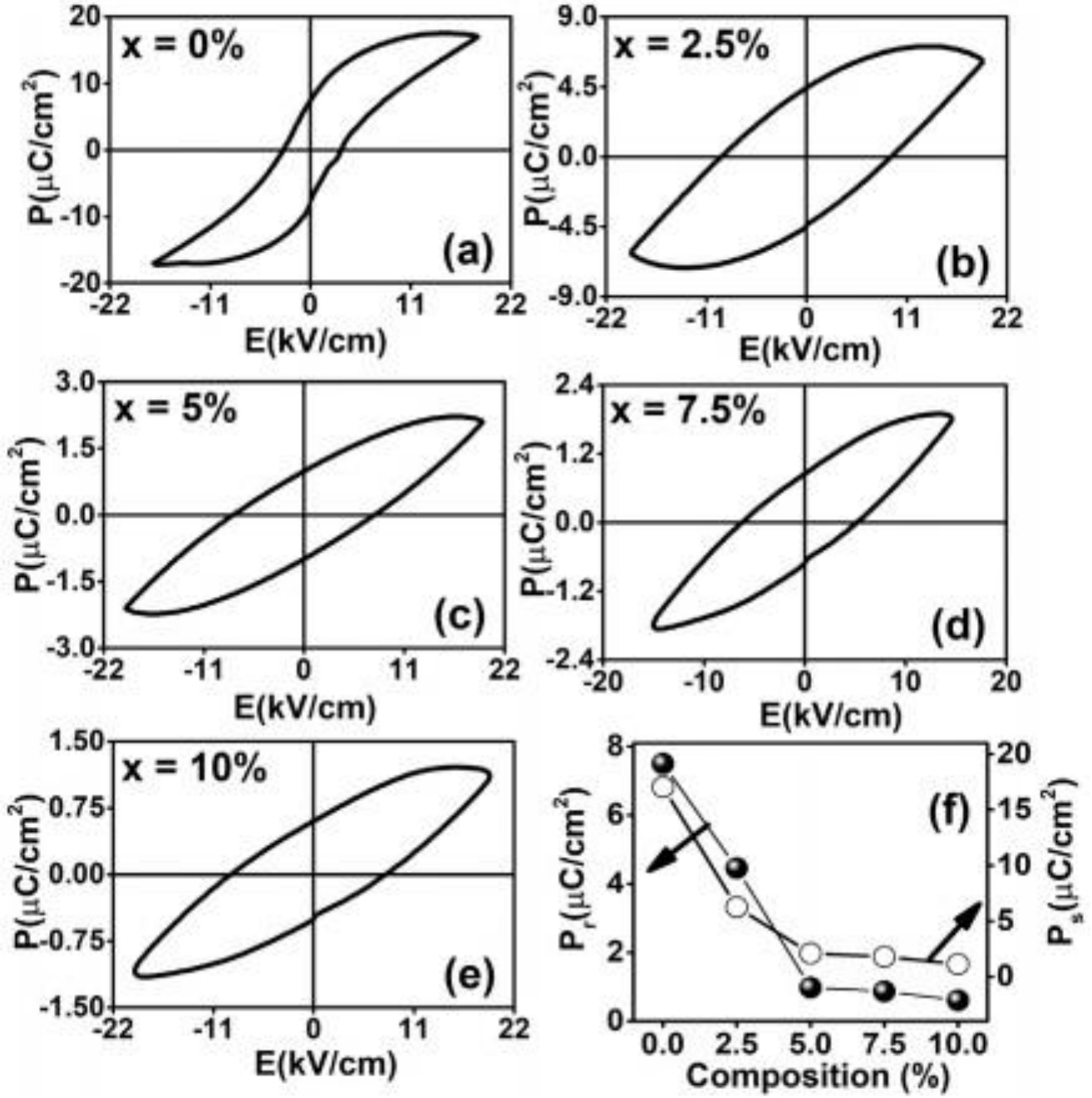


Рисунок 1.15. Петли поляризации керамики $BaTi_{1-x}Co_xO_3$: (a) - x =0 mol.%, (b) - x =2.5 mol.%, (c) - x = 5 mol.%, (d) x=7.5 mol.%, (e) - x = 10 mol.% и (f) - остаточная и спонтанная поляризация данных образцов [58]

иллюстрирует зависимость остаточной поляризацию и поляризации насыщения от температуры составов. Основная причина уменьшения поляризации, согласно

[58], - образование гексагональной фазы в структуре $BaTiO_3$. Сегнетоэлектрические свойства подавляются из-за того, что гексагональная фаза не является сегнетоэлектрической по своей природе [61,67-69]. Искажение формы петль поляризации с увеличением примеси кобальта указывает на наличие в составах кислородных вакансий. Согласно [67], причиной ухудшения сегнетоэлектрических свойств керамики является ток утечки и сильная магнитная связь между замещаемыми ионами Co. Ещё одной отличительной особенностью петель поляризации для составов с кобальтом, в отличие от чистого $BaTiO_3$, является закругление концов, обусловленное проводимостью примеси. Из рисунка видно, что чем больше концентрация кобальта, тем сильнее закругление концов петель и следовательно выше проводимость состава [70].

В работе [71] исследовалось влияние фактора старения на сегнетоэлектрические свойства кобальтосодержащей керамики $Ba_{1-x}Co_xTiO_3$ (x=0.75 вес.%) при наблюдении петель поляризации.

На рисунке 1.16 представлены *P-E* петли состаренной керамики титаната бария с примесью кобальта. Измерение, записанное на частоте 150 мГц, показывает униполярную петлю, смещённую в область отрицательных полей из-за наличия внутреннего поля, обусловленное примесью кобальта. Согласно авторам [71], вероятно, дефектные диполи не успевают переключаться на этой частоте; однако, измерения, выполненные на частоте 10 мГц, показывает уменьшение внутреннего поля от 5.8 кВ/см до 3.3 кВ/см и увеличение удвоенного коэрцитивного поля $2E_c$ от 1.16 кВ/см до 1.53 кВ/см при уменьшении частоты от 150 до 10 мГц (Рисунок 1.16). Таким образом, уменьшая частоту, по крайней мере, часть дефектных диполей можно переориентировать и по форме петли следить за переключением доменов во время измерения.

В ходе другого эксперимента по устранению влияния внутреннего поля применялся рециклинг. На образец воздействовали переменным полем частотой 150 мГц при различном числе циклов воздействия.

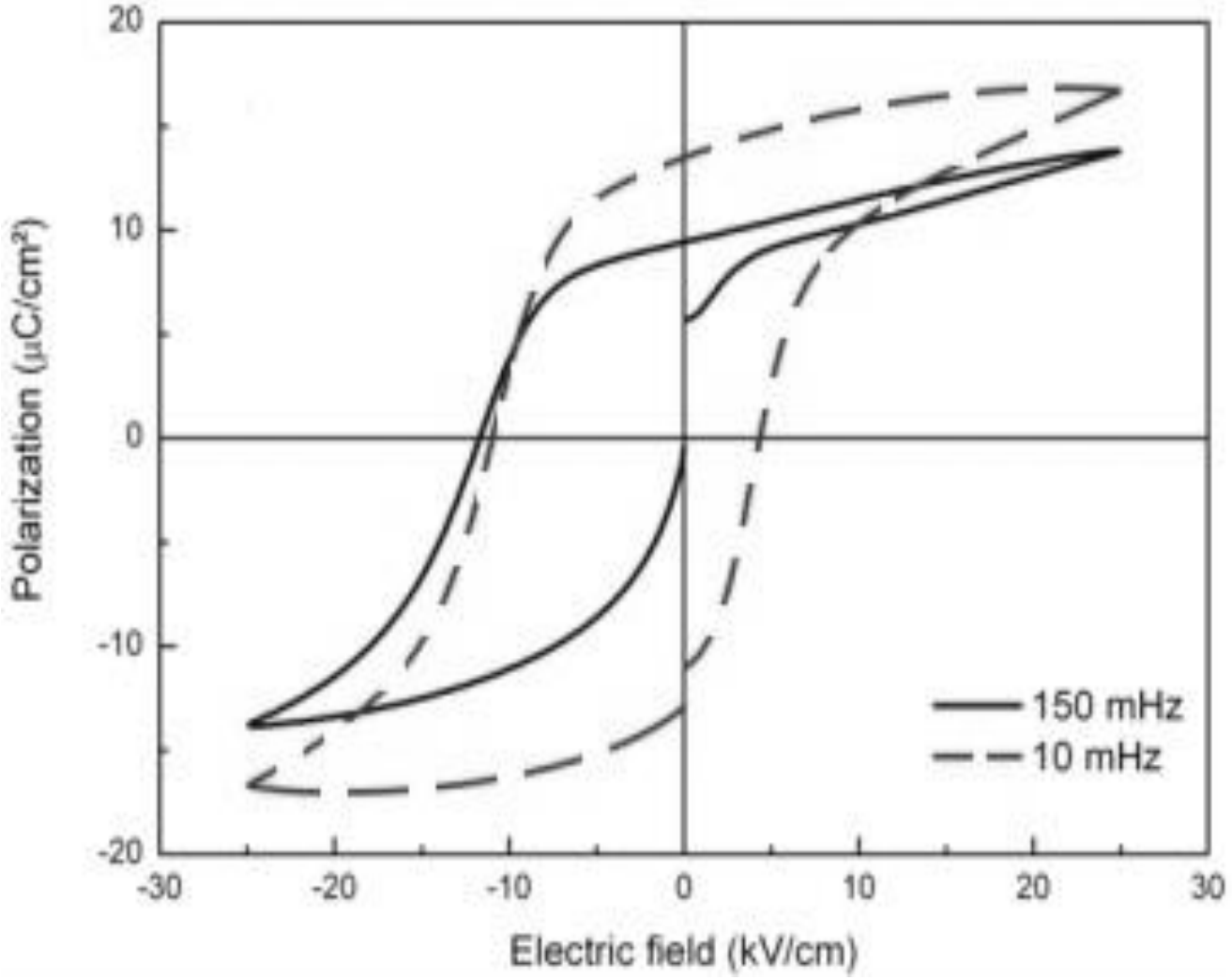


Рисунок 1.16. Петли поляризации состаренной керамики $Ba_{1-x}Co_xTiO_3$ (x=0.75 вес.%) при $T_{ком}$ [71].

Результаты представлены на рисунке 1.17. Можно заметить, что на протяжении всего цикла униполярная петля смещенная в область отрицательных полей постепенно смещается к центру в начале координат с увеличением циклов воздействия полем. Отрицательная остаточная поляризация постепенно уравнивается с положительной остаточной поляризацией. Это соответствует петле гистерезиса, которая становится симметричной и центрированной.

Таким образом, когда материал подвергается циклическому электрическому воздействию, внутреннее поле уменьшается с 8.80 кВ/см до 2 кВ/см, в то время

как удвоенное коэрцитивное поле $2E_C$ увеличивается с 9 до 10.40 кВ/см при количестве циклов равным 50000.

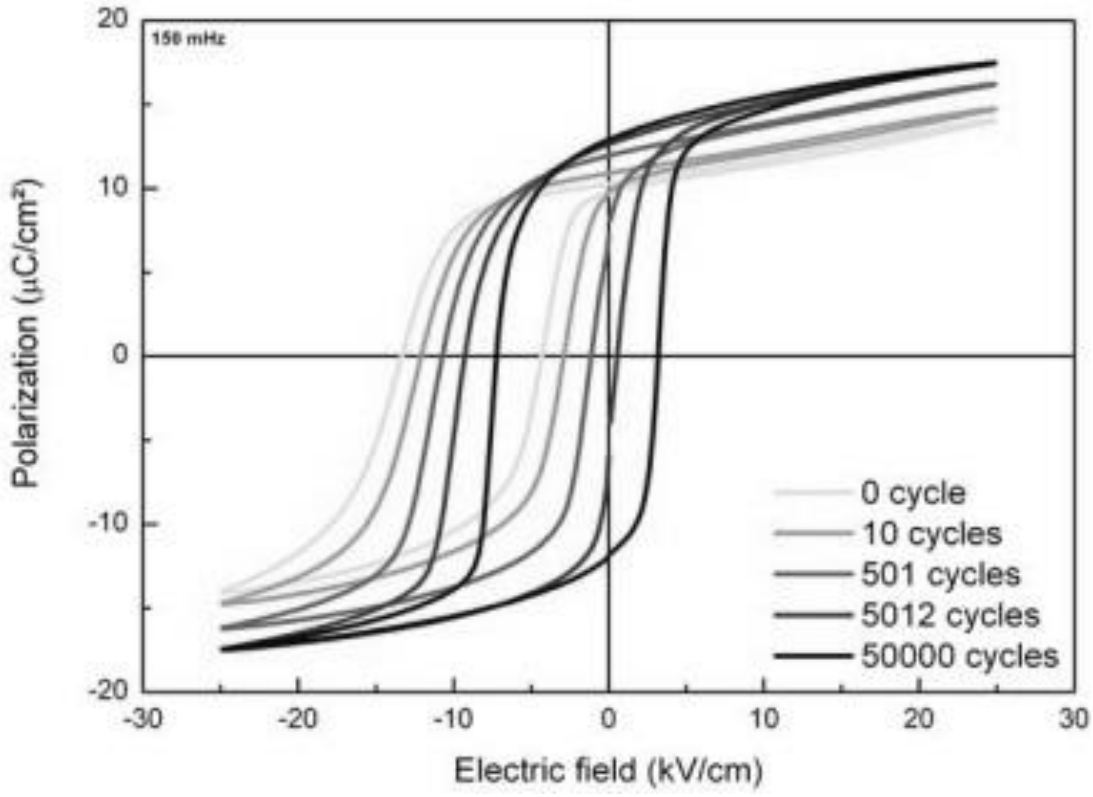


Рисунок 1.17.Устранение фактора старения $Ba_{1-x}Co_xTiO_3$ (x=0.75 вес.%) при помощи рециклинга [71].

1.3.4 Влияние легирования кальцием на физические свойства титаната бария

В работе [72] исследовались диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства кальцийсодержащей керамика титаната бария $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ - BCT при x= 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.23 и 0.30 вес.%, изготовленной при помощи лазерного синтеза. Данные по структурному и фазовому составу образцов были получены при помощи рентгеноструктурного анализа и СЭМ. Полученные рентгенограммы керамики BCT показали, что тетрагональная фаза имеет место только в составах с

x≤ 23 вес.% Ca. В BCT30, помимо фазы BCT, было обнаружено небольшое количество фазы $CaTiO_3$.

СЭМ-изображения, представленные на рисунке 1.18 показывают наличие неоднородной и морфологически однородной микроструктуры. Относительная плотность и средний размер зерна (AGS), оцененные в этой керамике, приведены

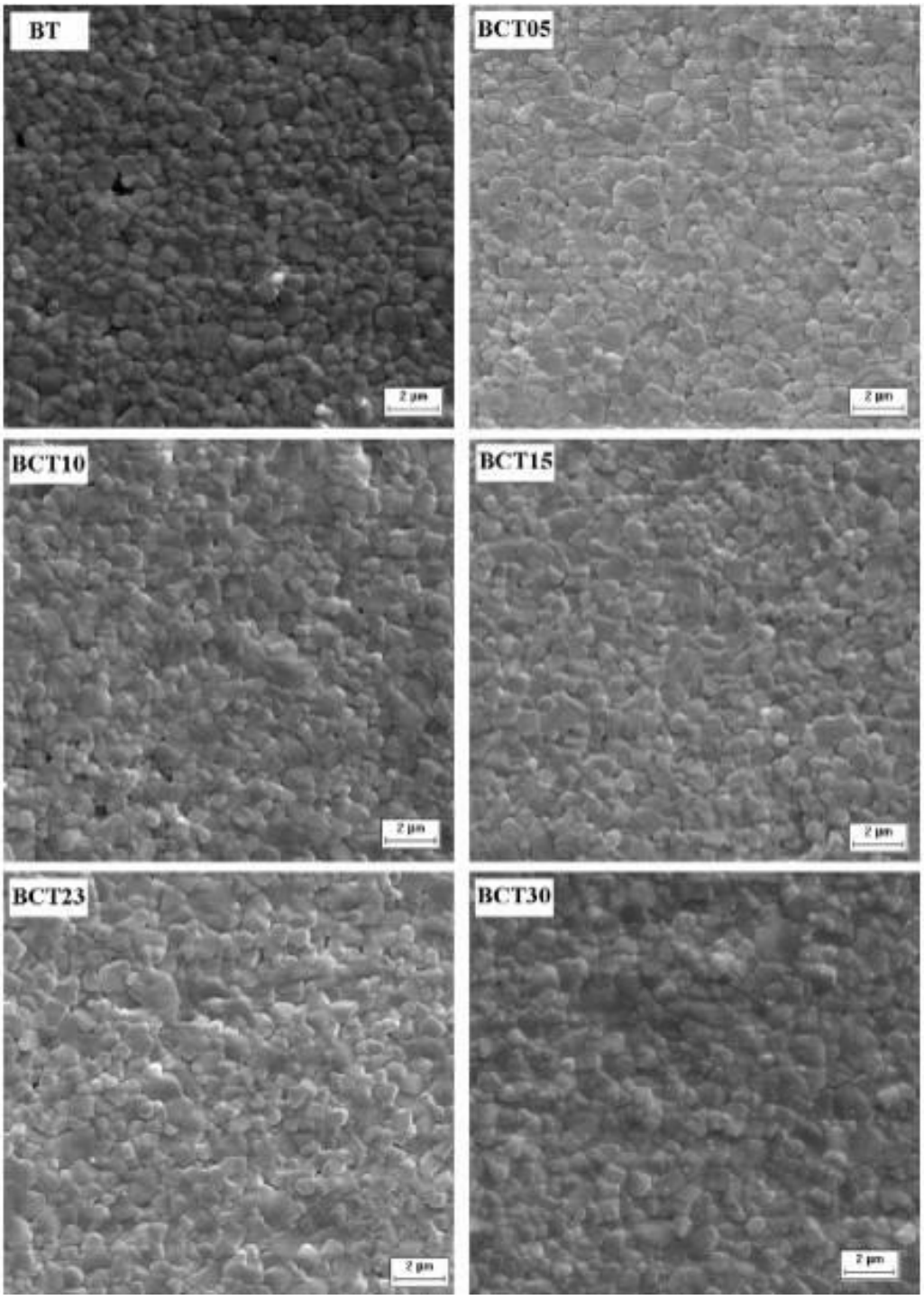


Рисунок 1.18. СЭМ-изображения керамики BCT [72]

в таблице 1.7. Никаких признаков вторичной фазовой сегрегации на границах зерен обнаружено не было, за исключением образца BCT30 (Рисунок 1.18 (f)), в котором наблюдаются яркие точки из-за наличия фазы $CaTiO_3$.

На рисунке 1.19 показаны температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε'(T), полученные на частоте 1 кГц в слабом измерительном поле для всех составов керамики. Все кривые демонстрируют максимумы ε'_m, свидетельствующие о фазовом переходе из сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние при температуре T_m. Для составов BCT05 и BCT10 температурный максимум смещается незначительно в сторону более высоких температур, а для составов с большими концентрациями BCT23 и BCT30 – в сторону более низких температур относительно чистого BT. Кроме того, образцы BCT05, BCT10 и BCT15 демонстрируют острый пик на зависимости ε'(T) при СФП, тогда как составы BCT23 и BCT30 не имеют такого четкого пика, что и характеризует сильное размытие фазового перехода.

Согласно [73] размытый фазовый переход в BCT может быть связан с заселением небольшого количества ионов Ca^{2+} в позиции Ti^{4+}. Кроме того, известно, что в структуре перовскита (ABO_3) размытый фазовый переход связан с изменением среднего размера кислородных октаэдров, окружающих позицию B решетки (модель Бокова) [74].

Таким образом, при наличии дефекта Ca''_{Ti} кислородные октаэдры становятся достаточно искаженными для образования областей с различной поляризуемостью. В результате наблюдается размытый фазовый переход (РФП). С другой стороны, если ион Ca^{2+} занимает исключительно позицию A решётки, искажение будет происходить только в плоскости AO, а расстояние между ионами в позиции B и кислородом практически не изменится. В этом случае наблюдается лишь небольшое изменение локальной поляризации и в этих условиях составы BCT05, BCT10 и BCT15 такого сильного размытия тетрагонально-кубического фазового перехода не демонстрируют. В работе [75] сообщалось, что вакансия $V_{\ddot{o}}$, созданная в качестве компенсации заряда дефекта

Ca''_{Ti}, может образовывать диполь Ca^{2+}–Vo и, таким образом создавать локальные электрические поля, которые подавляют сегнетоэлектричество твердых растворов и приводят к релаксорному поведению, наблюдаемому в керамике BCT. Этот тип дефекта может вызвать резкое понижение температуры фазового перехода, действуя так же, как гидростатические давления или сжимающие напряжения, что л может привести к искажению решетки в BT [73]. Согласно [75], оба дефекта (Ca''Ti и $V_{\ddot{o}}$) вызывают значительное разрушение сетки TiO_3 в решетке и, следовательно, подавляют кооперативные взаимодействия, необходимые для индукции сегнетоэлектричества в BT.

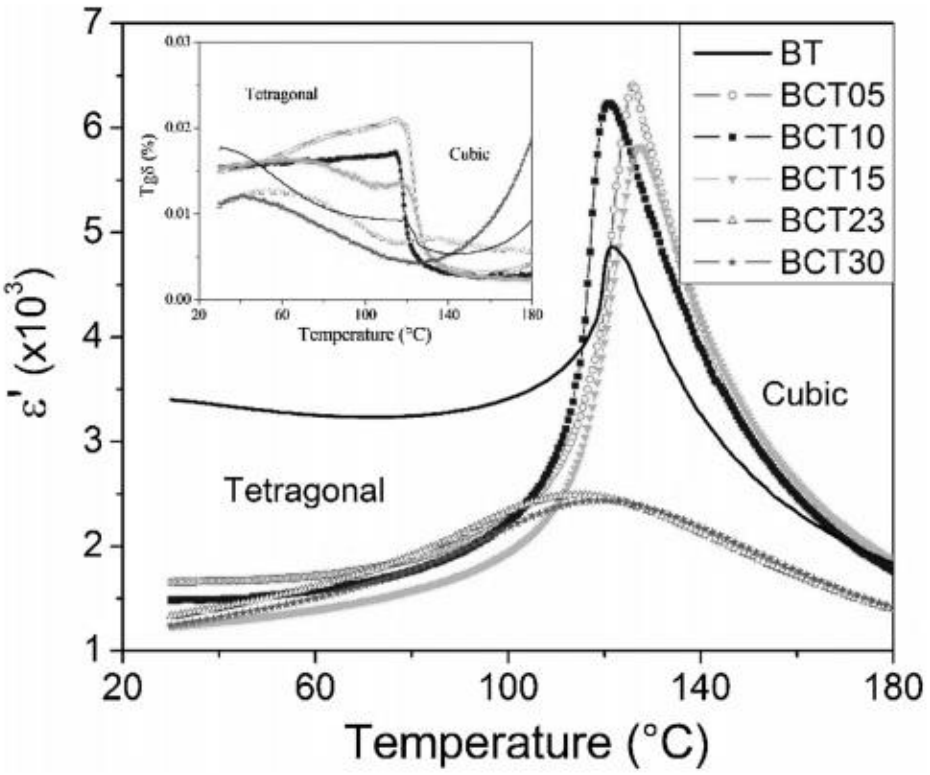


Рисунок 1.19. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамики BCT [72]

Как известно, в релаксорных или релаксороподобных сегнетоэлектриках наблюдается отклонение от закона Кюри-Вейсса и согласно [76] степень

размытия сегнетоэлектрического фазового перехода из-за релаксорного поведения керамики определялась из степенной зависимости:

$$\frac{1}{\varepsilon'} - \frac{1}{\varepsilon'_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C}, \quad (1.2)$$

где γ – показатель размытия, C – постоянная Кюри.

В таблице 1.7, из работы [72] представлены данные показывающие степень размытия фазового перехода в зависимости от концентрации кальция, полученные из зависимостей $\log(1/\varepsilon'-1/\varepsilon'_m)=f(\log(T - T_m))$. В работе [72] отмечается хорошая линейность обратной диэлектрической проницаемости для всех образцов, согласующуюся с формулой (1.2). Чистая керамика $BaTiO_3$ показала значение γ = 1,17, что близко к значению монокристалла $BaTiO_3$ (γ = 1,08) [76], нормального сегнетоэлектрика с резким переходом. При концентрации кальция 15 mol% максимальное значение было γ = 1,33, что близко к нормальным сегнетоэлектрикам. Однако выше этой концентрации для образцов керамики BCT23 и BCT30 значения составляли γ =1,81 и 1,83,соответственно.

Таблица 1.7. Зависимость показателя размытия от концентрации кальция в керамике BCT [72].

Образец	γ
BT	1.17
BCT05	1.15
BCT10	1.33
BCT15	1.2
BCT23	1.81
BCT30	1.83

На рисунке 1.20 (a) показаны петли гистерезиса поляризационного электрического поля (P-E) при комнатной температуре для керамики, спеченной лазером.

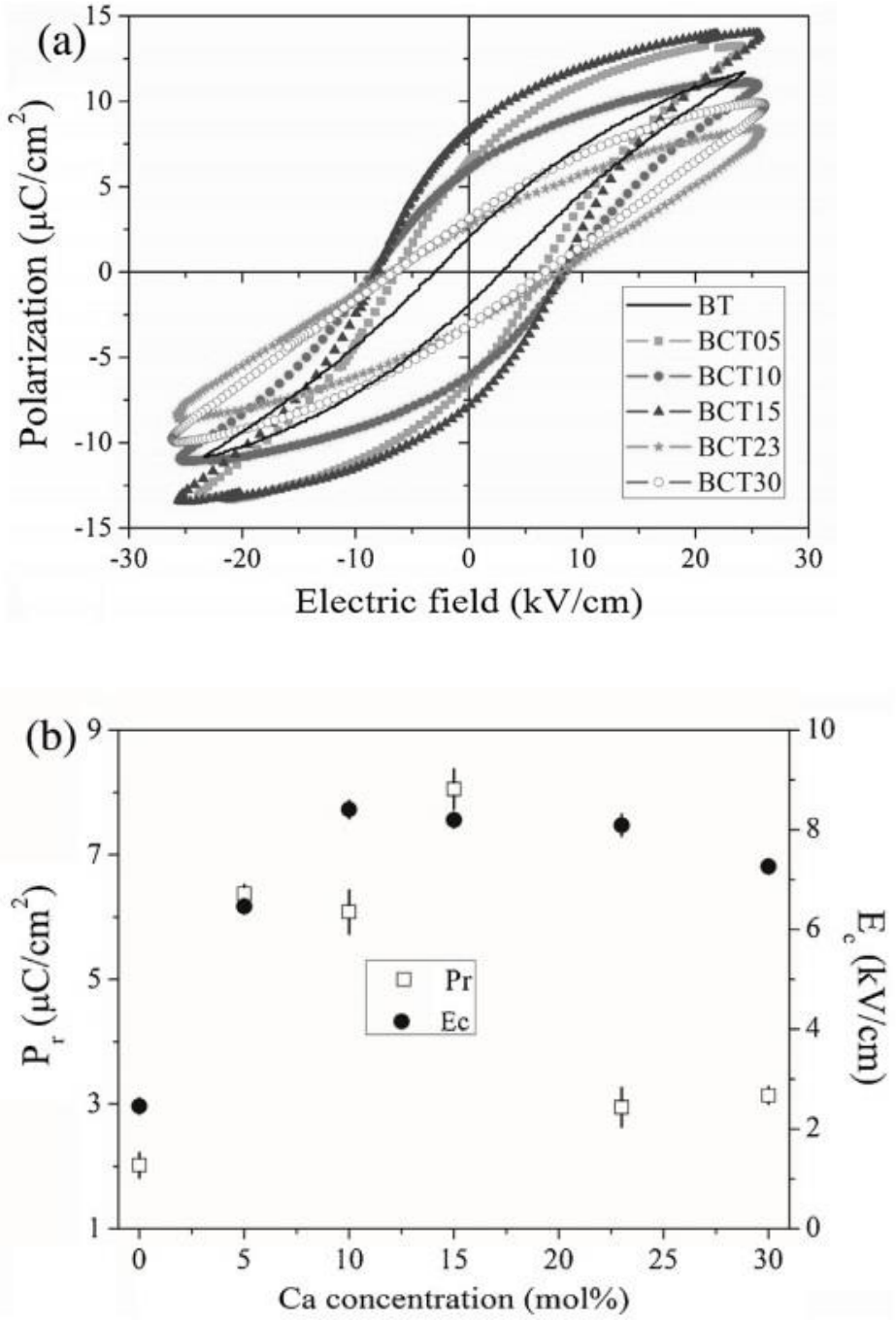


Рисунок 1.20. Петли поляризации керамики $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ полученные при $T_{ком}$ (a) и зависимость остаточной поляризации и коэрцитивного поля от концентрации кальция (b) [72]

Как видно, все образцы имеют характерную сегнетоэлектрическую петлю гистерезиса P-E. Остаточная поляризация (P_r) и электрического поля (P-E) при комнатной температуре для керамики, спеченной лазером. Как видно, все образцы имеют характерную сегнетоэлектрическую петлю гистерезиса P-E. Остаточная поляризация (P_r) и коэрцитивное поле (E_c) как функция концентрации Ca показаны на рисунке 1.20 (b).

Было замечено, что увеличение P_r достигает максимального значения 8,1 мкКл/см^2 для образца BCT15, а затем уменьшается при более высокой концентрации Ca. Кроме того, E_c увеличивается, достигая максимального значения при 8,4 кВ/см для образца BCT10, а затем наблюдается небольшое уменьшение по мере увеличения концентрации Ca. Наблюдаемые здесь значения хорошо согласуются с литературными данными [78,79].

1.3.5. Применение сегнетокерамики титаната бария, содержащей примесь свинца и кобальта

Сегнетокерамика $BaTiO_3$, имеют достаточно простую кристаллическую структуру и обладет уникальными физическими свойствами, достаточно высокими значениями механической прочности и напряжения пробоя, устойчивы к теплу и влажности, поэтому находит широкое применение в электронной промышленности – многослойные конденсаторы, пьезодатчики, устройства энергонезависимой памяти, высокоэффективные электрооптические модуляторы [52]. Однако, чистый титанат бария имеет ряд недостатков, среди которых можно выделить такие, как температурная аномалия диэлектрической проницаемости, очень высокие диэлектрические потери, обусловленные движением доменных границ при высоких напряженностях поля [6], плохой температурный коэффициент резонансной частоты, вызванный вторым фазовым переходом кристалла при температуре чуть ниже комнатной, низкие значения остаточной

поляризации, склонность к деполяризации при подаче поля высокого напряжения противоположного знака и чрезмерное старение материала. Для устранения ряда недостатков и улучшения эксплуатационных характеристик в настоящей работе исследуются свойства модифицированного состава керамики титаната бария примесями свинца и кобальта – $(1-x)Ba_{0,95}Pb_{0,05}TiO_3+xCo_2O_3$.

Добавление акцепторной легирующей примеси Co^{3+} (которая может замещать ионы Ti^{4+} в подрешётке) фиксирует положение доменных стенок, уменьшая их подвижность, а следовательно и диэлектрические потери [33]. Кроме того, примесь кобальта в $BaTiO_3$ сглаживает температурную аномалию диэлектрической проницаемости, что необходимо при работе конденсаторной техники. Легирование свинцом в пределах 3-5% и кобальтом титаната бария также демонстрирует большую устойчивость к деполяризации даже в сильных полях по сравнению с другими пьезокерамиками, таких как PZT, под действием сжимающих напряжений, особенно после периода старения [6], что благоприятно сказывается на пьезоэлектрических свойствах материала. С другой стороны, замещение ионов бария ионами свинца не только повышает точку Кюри, но и понижает температуру тетрагонально-орторомбического фазового перехода в область более низких отрицательных температур, что необходимо для стабилизации физических свойств керамики в гидроакустике для эхолокации и подводного обнаружения.

Выводы

В главе 1 представлен литературный обзор посвящённый исследованию электрофизических свойств сегнетокерамических материалов на основе $BaTiO_3$.

Разнообразное количество экспериментальных и теоретических работ связанные с изучением процессов поляризации, динамики доменной структуры данного материала, влияния ионов разнообразных примесей в $BaTiO_3$ на

сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства, размытие фазовых переходов подтверждает огромный интерес научного сообщества к данной структуре и актуальность таких исследований благодаря перспективе широкого применения структур на основе титаната бария в различных высокотехнологичных отраслях промышленности.

Следует отметить, что несмотря на большое количество исследований, окончательная интерпретация микроскопических процессов, влияющих на электрофизические свойства керамических структур на основе титаната бария на сегодняшний день не разработана.

В связи с этим были поставлены задачи по исследованию сегнетоэлектрических и упругих характеристик материалов, влияния переменных и сильных постоянных смещающих полей на диэлектрические свойства и поляризационные процессы на низких и инфранизких частотах, влияния оптического излучения на пиротоки сегнетокерамик $BaTiO_3$ с примесью кобальта и кальция, которые позволили бы дополнить и расширить имеющиеся сведения, касающиеся физических свойств данных структур.

ГЛАВА 2. ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

2.1 Экспериментальные установки для исследования диэлектрического отклика образцов

Измерение комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ сегнетокерамических образцов титаната бария, где ε' и ε'' соответственно диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери, осуществлялось на частоте 100 Гц и 1000 Гц. Структурная блок-схема установки для измерения ε' и ε'' изображена на рисунке 2.1 [80].

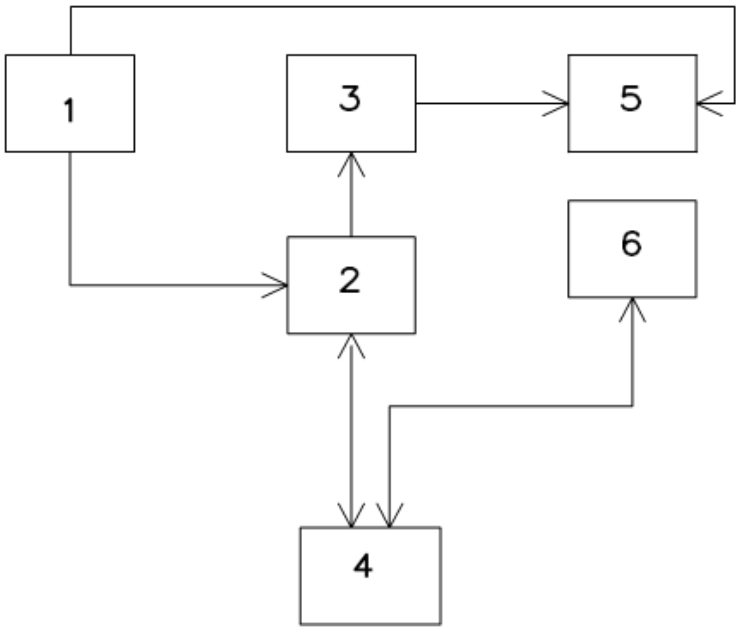


Рисунок 2.1. Структурная схема установки для измерений комплексной диэлектрической проницаемости ε^* в слабых полях: 1 – генератор Г6–26; 2 – ИНЧ–мост (0.1-1000 Гц); 3 – усилитель; 4 – измерительная ячейка; 5 – осциллограф С1–48Б; 6 – терморегулятор [80]

Переменное синусоидальное напряжение с амплитудным значением U_m = 10 В подавалось на исследуемые образцы находящиеся в измерительной ячейке через делитель с генератора 1. Действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости измерялись при помощи моста 2, схема которого представлена в [81]. Принципиальная схема моста изображена на рисунке 2.2

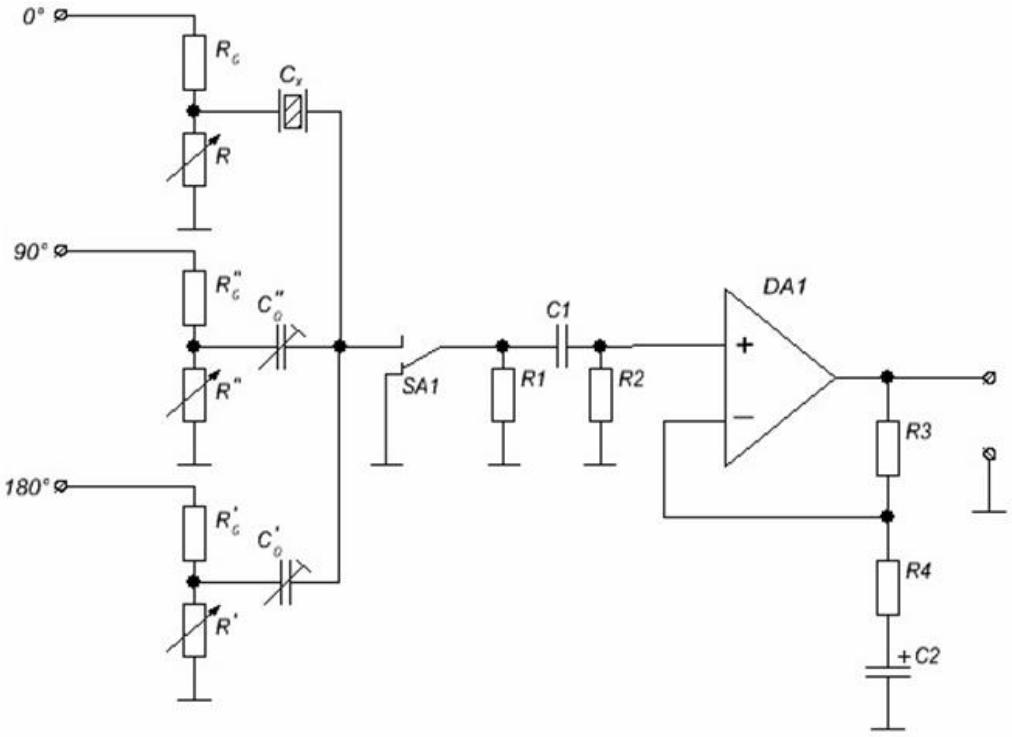


Рисунок 2.2. Принципиальная электрическая схема низкочастотного моста. Номиналы элементов схемы: DA1 – К544УД1А; R_0 – 54 кОм; R_m – 10 кОм; R''_0 – 24 кОм; R'' – 10 кОм; R'_0 – 54 кОм; R' – 10 кОм; R1,R2 – 10 ГОм; R3 – 1 МОм; R4 – 3.3 кОм; C''_0 – 700 пФ; C'_0 – 700 пФ; C1 – 220 пФ; C2 – 400 мкФ 15 В.

На усилитель 3 ($К_{ус}$ ~ 300), изготовленный на базе микросхемы К544УД1А подавался сигнал разбаланса моста, который затем поступал на пластины «У» электронного осциллографа, а на пластины «Х» сигнал подавался с генератора 1.

Наблюдаемые на экране осциллографа фигуры Лиссажу при помощи резисторов переменного сопротивления R' и R'' моста преобразовывали в горизонтальные линии, что соответствовало условию устранения разбаланса моста.

При помощи терморегулятора осуществлялся контроль скорости изменения температуры [80].

Калибровка установки проводилась по параллельной схеме замещения с эталонными значениями R и C [80]. Расчёт значений действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости осуществлялся при помощи соотношений. Значения диэлектрической проницаемости ε' и диэлектрических потерь ε'' рассчитывались с использованием формул [80]:

$$\varepsilon' = \frac{R'}{R' + R'_o} \cdot \frac{K'}{C_g}, \tag{2.1}$$

$$\varepsilon'' = \frac{R''}{R'' + R''_0} \cdot \frac{K''}{C_g}, \tag{2.2}$$

где

К' и К'' – постоянные, определяемые из соотношений:

$$K' = C'_0 \cdot \frac{R_0 + R_m}{R_m}, \tag{2.3}$$

$$K'' = C''_0 \cdot \frac{R_0 + R_m}{R_m}, \tag{2.4}$$

где

постоянная C_g – электроёмкость керамического образца, определяемая из соотношения:

$$C_g = \frac{\varepsilon_o S}{d}, \tag{2.5}$$

где

ε_o – диэлектрическая константа,

S – площадь металлического электрода,

d – толщина керамического образца.

Перед началом измерений значения выставляемых эталонных величин ёмкостей и сопротивлений C'_0, C''_0, R_0, R_m осуществлялось исходя из максимальных значений ε' и ε" и величины измерительного поля E_0:

$$E_0 = \frac{U_m R_m}{d(R_0 + R_m)} \tag{2.6}$$

Благодаря экранированию моста и усилителя измерение электрических характеристик осуществляется с высокой точностью.

Измеренные значения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь и сопоставленные со значениями ε' и ε'', полученные при измерении промышленным *RLC*-измерителем «Е7-15» показали разницу в 3-5%, что согласуется с погрешностями [82]:

$$\Delta\varepsilon' = \sqrt{\left(\frac{\partial\varepsilon'}{\partial R'}\Delta R'\right)^2}, \tag{2.7}$$

$$\Delta\varepsilon'' = \sqrt{\left(\frac{\partial\varepsilon''}{\partial R''}\Delta R''\right)^2} \tag{2.8}$$

Исследование сегнетоэлектрических свойств образцов керамики в сильных полях осуществлялось при помощи петель поляризации на базе схемы Сойера-Тауэра [80], принципиальная схема и блок-схема которой изображена на рисунке 2.3 и на рисунке 2.4. Метод Сойера-Тауэра достаточно простой и эффективный способ исследования свойств сегнетокерамических образцов. Внешний синусоидальный сигнал с генератора (Рисунок 2.3) подается на конденсаторы, падение напряжения на эталонном конденсаторе и исследуемом образце с параллельно соединённым сопротивлением представлено на рисунке 2.5(б). Тогда величина заряда на эталонном конденсаторе определяется из соотношения:

$$q = CU \pm \frac{G}{\omega}\sqrt{U_m^2 - U^2}, \tag{2.9}$$

где G – электропроводимость керамического образца.

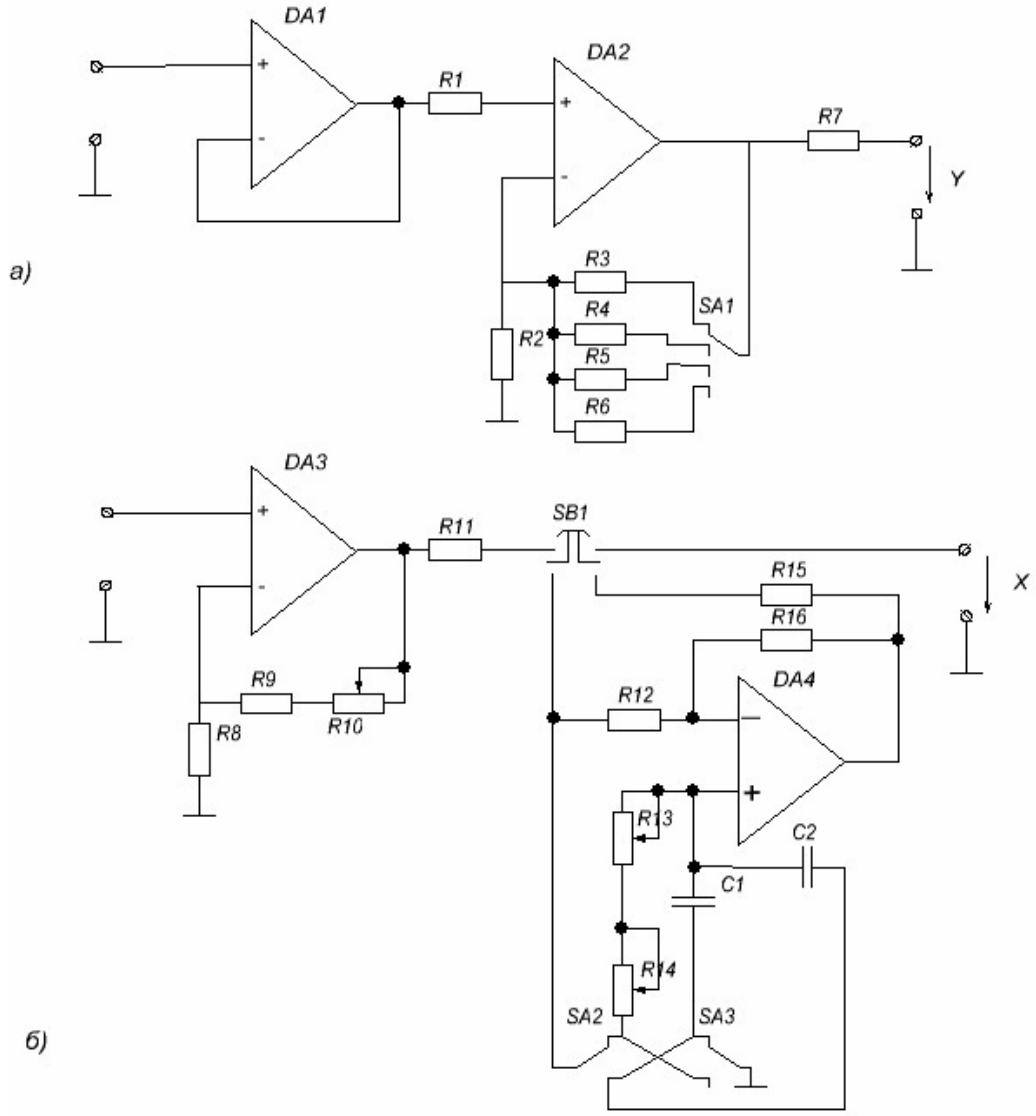


Рисунок 2.3. Принципиальная схема усилителя «У» (а) и усилителя «Х» с фазовращателем (б): DA1 – КР574УД2; DD2-DD4 – КР140УД608; R1 – 3 кОм; ,R2 – 1 кОм; R3 – 1 МОм; R4 – 100 кОм; R5 – 10 кОм; R6 – 1 кОм; R7 –3 кОм; R8 – 10 кОм; R9 – 100 кОм; R10 – 2.2 кОм; R11 – 3 кОм; R12 – 56кОм; R13 – 330 кОм; R14 – 6.8 кОм; R15 – 3 кОм; R16 – 56 кОм; C1 – 10 пФ.

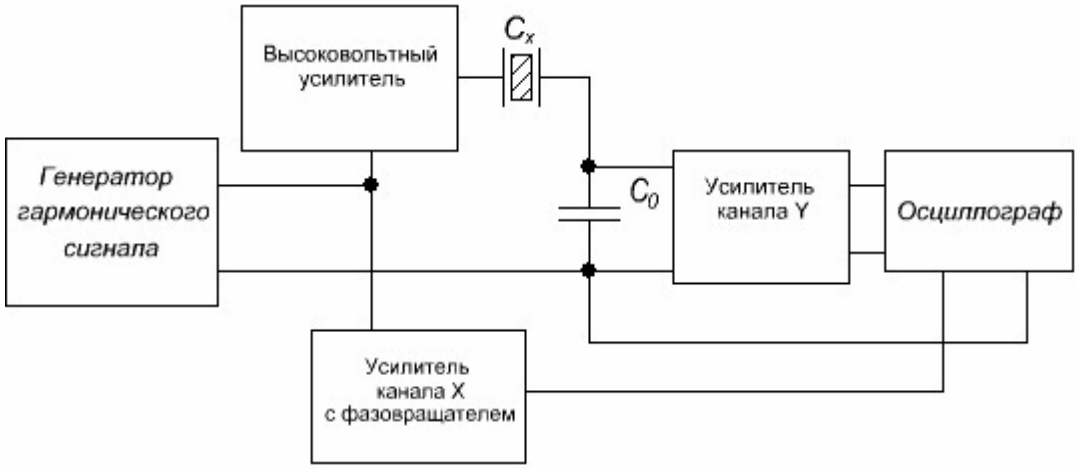


Рисунок 2.4. Блок-схема установки для наблюдения петель поляризации.

При подсоединении к узлам 1 и 2 схемы пластины «У», а к узлам 2 и 3 пластины «Х» электронного осциллографа, на экране осциллографа будет наблюдаться эллипс, уравнение которого имеет вид:

$$(q - CU)^2 = \frac{G^2}{\omega^2}\left(U_m^2 - U^2\right), \tag{2.10}$$

и площадь эллипса равна:

$$S = GU_m^2 T \tag{2.11}$$

Площадь эллипса представляет собой диэлектрические потери за период, а величину потерь за период можно рассчитать из следующего соотношения:

$$tg\delta = \frac{S}{\pi U_m q_0}, \tag{2.12}$$

где величины S, U_m, q_0 (величина заряда, соответствующая амплитудному значению напряжения) определяются из осциллограммы.

В нашем исследовании наблюдение петель поляризации осуществлялось при помощи модифицированной схемы Сойера-Тауэра в которой вместо испытуемого образца использовался воздушный конденсатор не имеющий электрических потерь, а его электроёмкость подбиралась такой, чтобы концы петель поляризации на керамическом конденсаторе совпадали с отрезком прямой

зависимости *P(E)* воздушного конденсатора. В этом случае величина полученной электроёмкости даёт возможность рассчитать заряд конденсатора и поляризацию, а следовательно оценить $\varepsilon'_{эф}$ и $\varepsilon''_{эф}$ и $tg\delta$ из следующих соотношений:

$$\varepsilon'_{эф} = \frac{P_E}{\varepsilon_0 E_m}, \tag{2.13}$$

$$tg\delta = \frac{S}{\pi\ E_m P_E}, \tag{2.14}$$

$$\varepsilon''_{эф} = \varepsilon'_{эф}\ tg\delta, \tag{2.15}$$

где

E_m – амплитудное значение внешнего электрического поля,

P_E – поляризация соответствующая E_m,

S – площадь петли поляризации,

ε_0 – диэлектрическая константа.

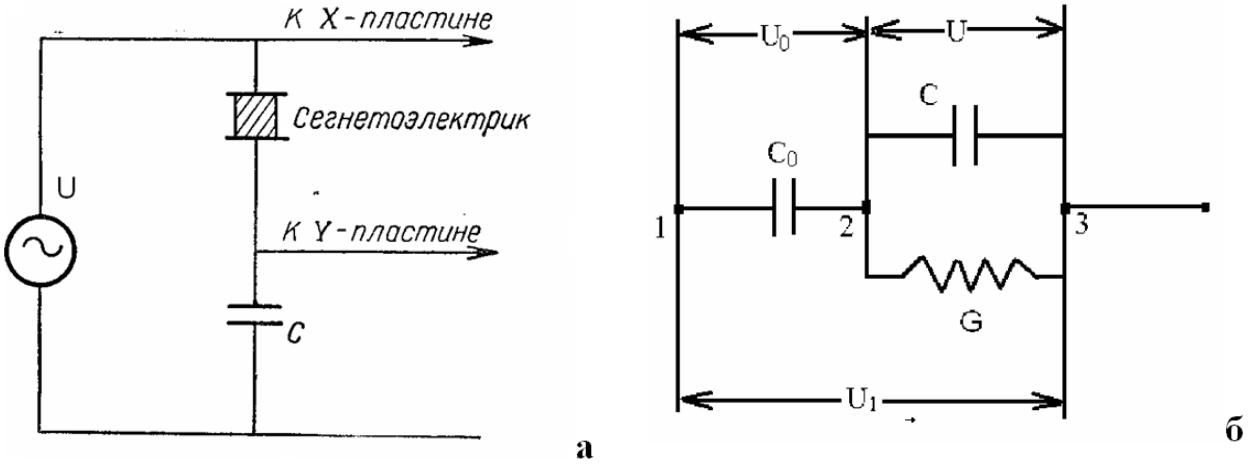


Рисунок 2.5. Принципиальные электрические схемы: (а) для изучения СЭ методом Сойера-Тауэра [83, 84]; (б) для иллюстрации падения напряжения на эталонном конденсаторе C_o и на испытуемом образце C.

Перед наблюдением петель при помощи воздушного конденсатора без потерь с линейной зависимостью *P(E)* производили предварительную

градуировку электронного осциллографа, что давало возможность получить значения поляризации P и тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ при соответствующих им значениям амплитуд внешних электрических полей E_m.

На входы 1 и 2 установки (Рисунок 2.5) подавали соответственно сигнал U_x пропорциональный напряжённости поля E и сигнал U_y пропорциональный индукции D. Информация с выходов установки при помощи АЦП цифрового осциллографа передавалась на компьютер сопряжённый с осциллографом (Рисунок 2.6). Данные, переданные на компьютер, сохраняются в файле, в котором доступна информация о дате и времени записи файла, а также находится массив данных со значениями электрических величин.

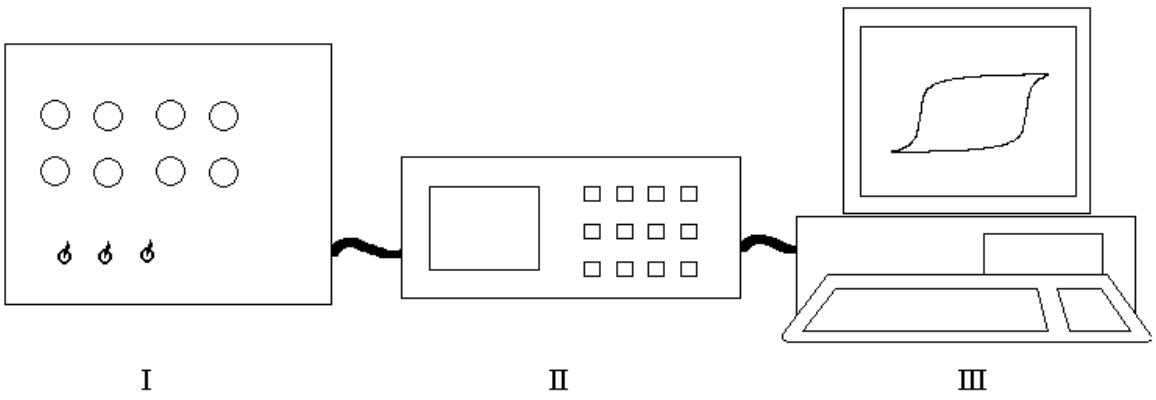


Рисунок 2.6. Блок схема установки для наблюдения петель поляризации с цифровой обработкой на ЭВМ. I – Установка модифицированной схемы Сойера–Тауэра; II – цифровой запоминающий осциллограф С9–8; III – персональный компьютер.

Следует отметить, что при наблюдении петель существуют два нежелательных фактора, которые могут повлиять на форму петли:

1) входное сопротивление регистрирующей аппаратуры ($R_{вх}$) (осциллографа или двухкоординатного потенциометра);

2) сопротивление утечки (R_0) конденсатора C_0, в цепи C_0C_x (C_x – емкость исследуемого образца).

Чтобы исключить влияние этих факторов на амплитудное значение тока и его фазу в цепи конденсаторов C_0C_x, необходимо потребовать выполнение условия, когда сопротивление керамического образца (X_{Cx}) гораздо меньше сопротивления параллельной цепи $R_{вх}R_0$.

Если при частоте внешнего поля $\nu \geq 10$ Гц, эти факторы не оказывают влияния на форму петли, то при частоте $\nu < 10$ появляются серьезные затруднения (при ν = 0,1 Гц и C_x = 1,0 нФ, X_{Cx} = 1,33 ГОм). Поэтому для устранения таких помех при измерениях на этих частотах в качестве входного каскада регистрирующего прибора используется электрометрический усилитель канала «У» с входным сопротивлением $R_{вх}$ > 10 ГОм и коэффициентом усиления (1 – 1000). Кроме того, в состав модифицированной схемы входят: высоковольтный НЧ усилитель, усилитель канала «Х» с делителем на входе с широкополосным фазовращателем; цепи коммутации и блок эталонных конденсаторов, позволяющий оперативно определить емкость образца C_x методом замещения.

2.2 Экспериментальная установка для исследования упругих характеристик образцов

Блок-схема установки для исследования упругих свойств сегнетокерамики $(1-x)Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+xCo_2O_3$ изображена на рисунке 2.7

На смеситель 3 поступают сигналы с генераторов 1 и 2. Импульсный сигнал с синусоидальным заполнением с выхода смесителя передается на измерительную ячейку с керамическим образцом 6 и уже с него сигнал

поступает на вход Y электронного осциллографа 7. На вход X осциллографа сигнал передается с блока экспоненциальной развертки 4. Для поляризации образца перед измерениями используют источник высокого напряжения 5. С помощью терморегулятора 8 задается необходимая скорость изменения температуры и её стабилизация.

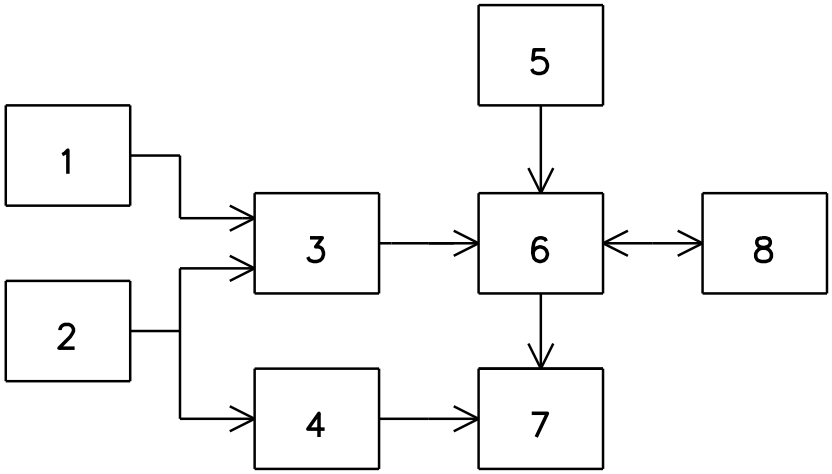


Рисунок 2.7. Структурная схема установки для измерения акустических параметров образцов: 1– прецизионный генератор синусоидального сигнала; 2 – импульсный генератор; 3 – смеситель сигналов; 4 – блок экспоненциальной развертки; 5 – источник высокого напряжения; 6 – измерительная ячейка; 7 – осциллограф; 8 – терморегулятор.

Скорость ультразвука V и коэффициент поглощения ультразвука α в керамических образцах рассчитывали с помощью соотношений:

$$V = \frac{2 f_r l}{n}, \qquad (2.16)$$

где

f_r – частота первого резонанса,

l - длина образца,

n – номер гармоники

$$\alpha = \frac{U_{имп}}{\delta V}, \tag{2.17}$$

где

$$\delta = \frac{1}{f_r CR}, \tag{2.18}$$

где

$U_{имп}$ – напряжение генератора импульсов,

C – электроёмкость исследуемого образца,

R – электрическое сопротивление.

2.3 Экспериментальная установка для исследования фототока материалов

На рисунке 2.8 изображена структурная блок-схема по измерению временных зависимостей плотности фототока j(t) керамических образцов при заданных значениях температуры, фиксируемой терморегулятором 1.

Линза 3 выполняет двойную роль: с одной стороны служит для фокусировки излучения на керамический образец, а с другой стороны исключает тепловое влияние излучения на образец 6 и датчик 11. Испытуемый образец закреплен в ячейке при помощи пружин с небольшим усилием зажима, что позволяет исключить влияние на образец механических напряжений. Обмотка из нихромовой проволоки 10 и изолированная медная проволока термосопротивления охватывают корпус ячейки. Платиновое сопротивление 11 используется для измерения температуры.

Исследуемые керамические образцы были покрыты серебряными электродами, один из которых имел несколько углублений (ячеистый электрод), на который и попадало излучение. Всякий раз, перед подачей светового излучения на ячеистый электрод керамического образца от светодиода марки

5034W2C-DSA-A (белый свет), находящегося в измерительной ячейке (Рисунок 2.9), в течении 0,5 минут

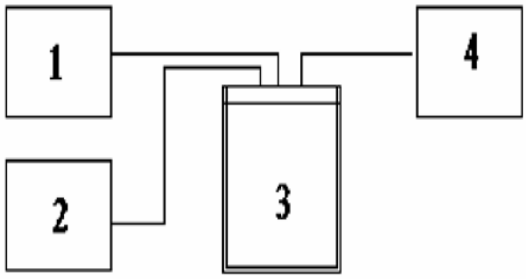


Рисунок 2.8. Блок-схема установки для измерения фототока и пиротока образцов. 1 – терморегулятор; 2 – мультиметр «АРРА», фиксирующий показания датчика температуры (платиновое сопротивление ТСП–100); 3 – измерительная ячейка, с вмонтированным источником освещения (Рисунок2.9); 4 – универсальный вольтметр-электрометр В7–30.

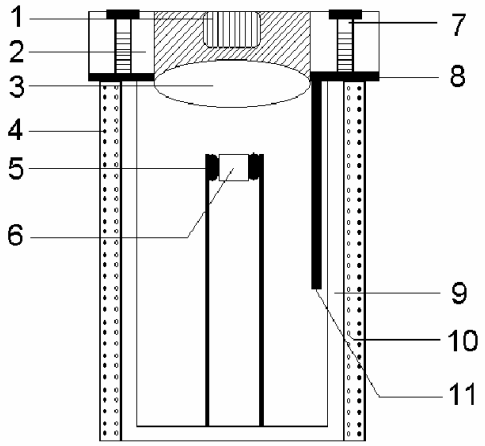


Рисунок 2.9. Измерительная ячейка: пластиковая крышка – 2 с вмонтированными светодиодом – 1 и собирающей линзой – 3; обмотка термосопротивления – 4; пружинные держатели для образца, служащие одновременно контактами – 5; образец – 6; винты – 7 для фиксации пластиковой крышки; экранирующая прокладка – 8; металлический цилиндр – 9; нагревательная обмотка – 10; термодатчик ТСП-100 – 11.

фиксировали нулевое значение тока при отсутствии освещения с помощью цифрового электрометра высокой чувствительности В7-30. Затем фиксировали ток в течении ~ 1 мин при подаче на образец светового излучения конкретной длины волны и в течении 0,5 минут после прекращения воздействия излучения. Все показания фототока цифрового электрометра с временной разверткой передавались на компьютер посредством электронного блока «L-micro» после чего строили временные зависимости.

2.4 Режимы измерений

2.4.1 Частотно–температурные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости ε*(ν,T)

Измерение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ε' и диэлектрических потерь ε'' в керамических образцах (1-x)$Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3$+xCo_2O_3 и $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$ осуществлялось в слабом измерительном поле частотой 100 и 1000 Гц в температурном интервале от $T_{ком}$ до $T > T_m$, включая температуру тетрагонально-кубического фазового перехода в динамическом режиме нагрева со скоростью 1 ^oC/мин. Перед измерением образцы нагревались до температуры превышающей температуру сегнетоэлектрического фазового перехода и выдерживались в течении часа, а затем охлаждались.

2.4.2 Влияние постоянных смещающих полей на диэлектрический отклик

Диэлектрический отклик $\varepsilon'(T)$ сегнетокерамических образцов **(**1-x)$Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3$+xCo_2O_3 осуществлялся в температурном интервале вблизи

сегнетоэлектрического фазового перехода при помощи установки мостового типа, схема которой изображена на рисунке 2.2 в режиме охлаждения со скоростью изменения температуры 1 ^{o}C в минуту. Перед началом измерений при отсутствии постоянного смещающего поля образцы нагревали до температуры T > T_m, а затем измеряли ε'(T) как при отсутствии так и при ступенчатой подаче на образцы постоянного смещающего поля $E_{=}$.

2.4.3 Измерение реверсивной зависимости диэлектрической проницаемости

Исследование реверсивной зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(E_{=})$ керамических образцах (1-x)$Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3$+xCo_2O_3 и $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$ осуществлялось в слабом измерительном поле на частоте 1000 Гц на установке мостового типа при ступенчатой подаче внешнего смещающего поля от 0 до $+E_{=}^{max}$ и обратно через ноль до $-E_{=}^{max}$ в широком температурном интервале (от -15 ^{o}C до 100 ^{o}C). Перед началом измерений образцы нагревались до температуры T > T_m и выдерживались в течении часа, после чего образцы охлаждались до комнатной температуры.

2.4.4 Измерение упругих характеристик

Измерение упругих характеристик исследуемых образцов (1-x)$Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3$+xCo_2O_3 осуществлялось при помощи резонансного метода с использованием установки, изображённой на рисунке 2.7. Перед началом измерений образцы подвергались поляризации в постоянном электрическом поле при нагревании до температуры T > T_m, а затем охлаждались до комнатной температуры и проводили измерения. Модуль Юнга $E_{ю}$ определяли из соотношения[85]:

$$E_{ю} = \rho\, l^2 f_r / n \qquad (2.19)$$

где

f_r – частота резонанса,

l – длина образца,

n – номер гармоники,

ρ – плотность образца.

2.5 Образцы

Исследуемые в работе сегнетокерамические образцы $(1\text{-}x)Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3 + xCo_2O_3$ (x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 1 и 2 вес.%) были изготовлены из порошковых оксидов высокой степени очистки по традиционной двухстадийной керамической технологии в Институте физики твёрдого тела г. Риги, Латвия.

Согласно [85], кристаллическая структура керамик исследовалась при помощи рентгеноструктурного анализа на дифрактометре PANalitical X'Pert PRO. Составы с x≤0.5 вес.% демонстрировали тетрагональную структуру на 98%. В составах с x≥1 вес.% наблюдалась и кубическая кристаллическая фаза. Элементарная ячейка с возрастание примеси Co показывала тенденцию к уменьшению объёма.

Согласно [85], микроструктура составов была исследована при помощи силовой электронной микроскопии на оборудовании Phenom Pro model. Фотографии микроструктуры показали разнообразный морфологический состав керамик. В составе с x=0.3 вес.% средний размер зерна возрастает до 6,3 мкм, в составе с x=1 вес.% размер зерна меньше и разброс среднего размера зерна не такой широкий, как в составах с низким содержанием кобальта. Основные параметры изготовленных сегнетокерамических образцов BPTC приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Объем элементарной ячейки, плотность, размер зерна и модуль Юнга керамических образцов (1-x)$Ba_{0,95}Pb_{0,05}TiO_3$+xCo_2O_3.

Концентрация Co_2O_3 x, вес.%	Объем элементарной ячейки V, Å^3	Плотность ρ, кг/м^3, 10^3	Средний линейный размер зерна, мкм	Модуль Юнга $E_ю$, 10^{11} Па
x=0.0	64.680	5.801	-	1,640
x=0.3	64.475	5.590	6.3	1.230
x=0.5	64.383	5.581	4.1	1.216
x=1.0	64.234	5.510	2.5	1.009
x=2.0	64.168	5.680	2.0	1.380

Образцы исследуемой керамики $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$ были получены из порошковых оксидов высокой степени очистки и изготовлены по по традиционной двухстадийной керамической технологии в Институте высоких технологий и пьезотехники Южного федерального университета г. Ростов-на-Дону.

2.6 Выводы

Описанная в данной главе аппаратура и методики проведения эксперимента позволяют измерять электрофизические характеристики образцов исследуемой керамики ВРТС с высокой точностью.

ГЛАВА 3. НИЗКО- И ИНФРАНИЗКОЧАСТОТНЫЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК СЕГНЕТОКЕРАМИКИ (1-x)$Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3$+xCo_2O_3 И $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$ В СИЛЬНЫХ И СЛАБЫХ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ПОЛЯХ

3.1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε′(T) и диэлектрических потерь ε″(T) в слабых полях на низких и инфранизких частотах

В данном разделе представлены экспериментальные данные исследований комплексной диэлектрической проницаемости ε* в области температуры сегнетоэлектрического фазового перехода на низких и инфранизких частотах для сегнетокерамических образцов (1-x)$Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3$+xCo_2O_3 и $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$. в слабом измерительном поле (E ~ 10 В/см).

На рисунке 3.1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε′(T) – и концентрационные зависимости – T_m(x) для сегнетокерамических образцов (1-x)$Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3$+xCo_2O_3 (x=0; 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 вес.%) в температурном интервале, включающего температуру сегнетоэлектрического фазового перехода – T_m на частоте 1 кГц. Широкий температурный интервал позволяет оценить влияние концентрации кобальта, как на сдвиг температуры максимума диэлектрической проницаемости, так и на степень размытия сегнетоэлектрического фазового перехода в данной керамике.

На рисунке 3.1(а) видно, что значения максимумов ε′(T) для составов с x=0.1 и x=0.5 близки по значениям составу без кобальта (x=0), хотя температура максимума фазового перехода понижается. С ростом концентрации кобальта в керамике максимум зависимости ε′(T) смещается в область более низких температур, тем сильнее, чем больше концентрация примеси в керамике.

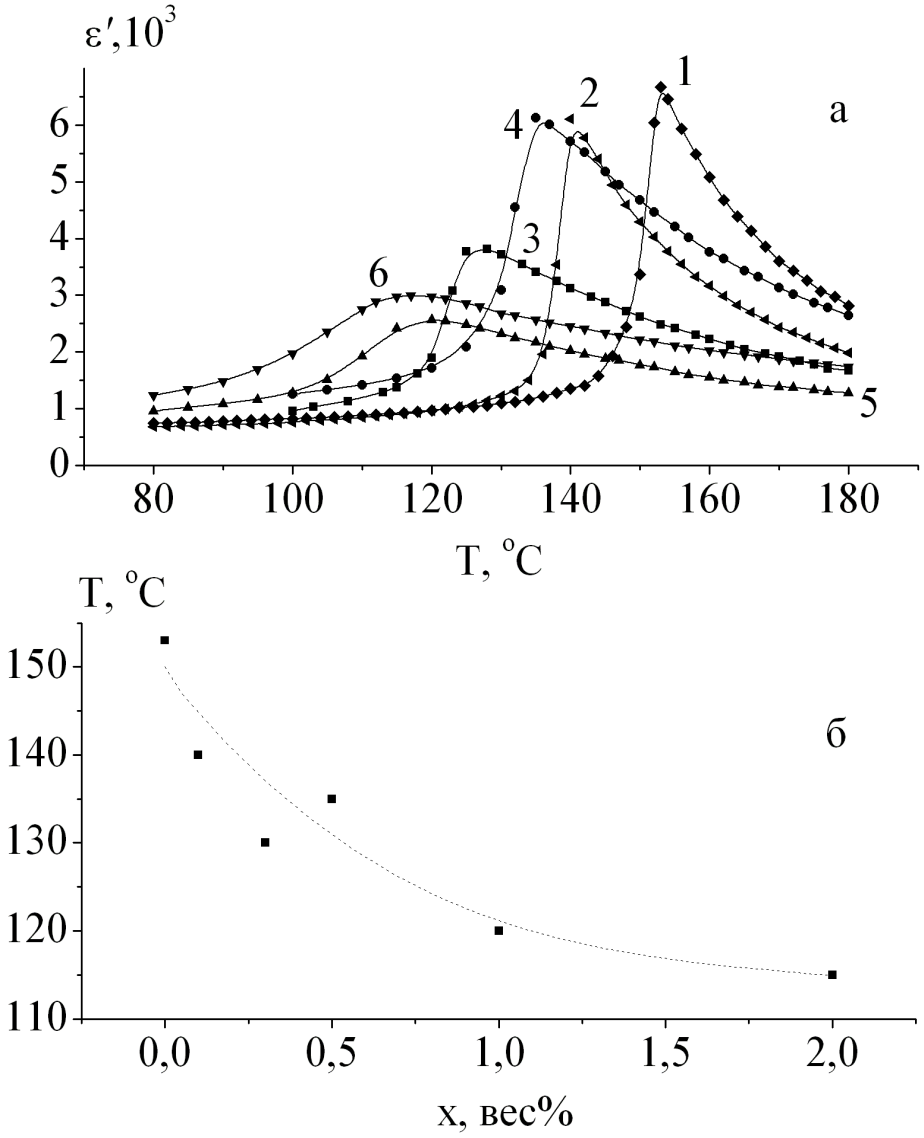


Рисунок 3.1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε'(T) (а) и концентрационная зависимость $T_m(x)$ (б) в керамике ВРТС при различном содержании добавки кобальта (1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,3; 4 – 0,5; 5 – 1; 6 – 2)

Кроме того, рост концентрации кобальта приводит к увеличению степени размытия фазового перехода, что особенно заметно на кривых 5 и 6 рисунка 3.1(а) для керамик с x=1 вес.% и x=2 вес.%. Рисунок 3.1(б) иллюстрирует поведение температуры максимума диэлектрической проницаемости ε′(T) от концентрации Co. Существенное уменьшение T_m наблюдается в интервале концентраций от x=0

вес.% до x=0.3 вес.% и при дальнейшем уменьшении T_m стремится к насыщению. Рентгеноструктурный анализ показал, что уменьшение T_m обусловлено, согласно [33], уменьшением отношения c/a параметров элементарной ячейки кристалла вследствие частичного случайного замещения ионами Co ионов Ti в твердом растворе с увеличением содержания Co (таблица 3.1).

Таблица 3.1 - Влияние концентрации примеси Co_2O_3 на соотношение параметров c/a элементарной ячейки керамик ВРТС

x, вес%	0.0	0.1	0.3	0.5	1.0	2.0
c/a	1,0123	1,0112	1,0104	1,0095	1,0082	1,0084

На рисунке 3.2 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости – ε′(T) и диэлектрических потерь – ε″(T) образцов сегнетоэлектрической керамики $(1\text{-}x)Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+xCo_2O_3$ (x=0; 0,1; 0,3 вес.%) в слабом измерительном поле на частотах 100 Гц и 1000 Гц. Для каждого из этих составов величина температуры максимума T_m диэлектрической проницаемости, как на одной, так и на другой частоте имеет практически одинаковое значение. В тоже время, максимумы на зависимостях ε′(T) размываются в области сегнетоэлектрического фазового перехода по мере роста концентрации кобальта, что особенно заметно для состава с концентрацией x=0.3.

При сравнении зависимостей ε′(T) для трёх составов на частотах 100 Гц и 1000 Гц можно сказать следующее. По мере роста концентрации кобальта наблюдается частотная дисперсия диэлектрической проницаемости, которая сильнее всего проявляется в составе с концентрацией кобальта x=0.3 вес.%, что иллюстрируют кривые 1 и 2 на рисунке 3.2(в).

На врезках рисунка 3.2 представлены зависимости обратной диэлектрической проницаемости от температуры 1/ε′(T) на частоте 1000 Гц. В области температуры максимума T_m закон Кюри-Вейсса выполняется в определённой области температур $T > T_m$ и отклонение от закона Кюри-Вейсса сильнее всего

демонстрирует состав с концентрацией кобальта x=0.3 вес.% по сравнению с составами x=0 и 0.1 вес.%.

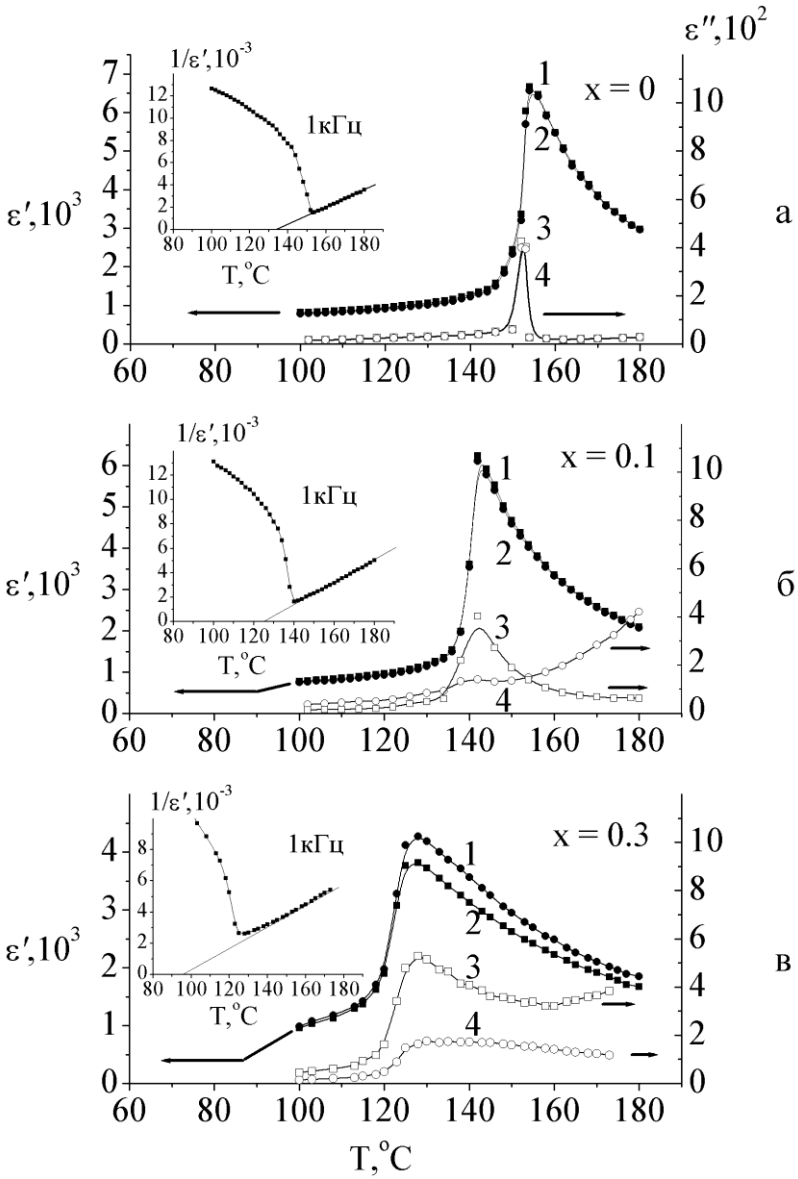


Рисунок 3.2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε'(T) (кривые 1, 2) и диэлектрических потерь ε"(T) (кривые 3, 4) в керамике ВРТС с различной концентрацией Co_2O_3 (x=0, 0.1, 0.3 вес.%) на частоте 100 Гц (кривые 1, 3) и 1000 Гц (кривые 2, 4). На вставках зависимость 1/ε'(T)

На рисунке 3.3 показаны температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε'(T) и диэлектрических потерь ε"(T) для составов

кобальтосодержащей керамики (1-x)$Ba_{0,95}Pb_{0,05}TiO_3$+xCo_2O_3 с большей концентрацией Co (x=0.5; 1 и 2 вес.%), а также для сравнения представлен диэлектрический отклик керамики содержащей кальций $Ba_{0,95}Ca_{0,05}TiO_3$. Видно, что для каждого из представленных составов величина T_m не меняется при изменении частоты слабого измерительного поля от 100 Гц до 1000 Гц, но имеет место частотная дисперсия диэлектрической проницаемости, а также имеет место существенное увеличение степени размытия сегнетоэлектрического фазового перехода с ростом концентрации Co.

Из врезок рисунка 3.3, на которых показаны обратные зависимости диэлектрической проницаемости 1/ε'(T) в области температурного максимума для состава с x=0.5 вес.% и зависимости разности значений [(1/ε'(T))-(1/ε'$_m$(T))] от разности (T-T_m) в логарифмическом масштабе для составов с x=1 и 2 вес.%, можно заключить следующее. Учитывая то, что одной из характеристик для оценки степени размытия фазового перехода в сегнетоэлектриках-релаксорах является показатель степени γ в зависимости:

$$\frac{1}{\varepsilon'} - \frac{1}{\varepsilon'_m} = A(T - T_m)^{\gamma}, \qquad (3.1)$$

то при концентрациях кобальта x<1 вес.% показатель степени γ незначительно отличается от единицы. Но этот параметр становится существенным при концентрациях x ≥ 1 вес.%. В нашем случае увеличении концентрации до x=2 вес.% дает значение параметра γ=1.8, указывая на то, что с ростом концентрации примеси кобальта зависимость приближается к квадратичному характеру, что имеет место в модельных сегнетоэлектриках с сильно размытыми фазовыми переходами. При сравнении хода кривой 1/ε'(T) представленной на рисунке 3.3(г) для состава керамики $Ba_{0,95}Ca_{0,05}TiO_3$ содержащего кальций, видим, что и здесь имеет место размытие фазового перехода, а поведение зависимости 1/ε'(T) в области температуры максимума T_m иллюстрирует то, что закон Кюри-Вейсса

выполняется лишь при температуре выше 125 °С, а в температурном интервале от 110 до 125 °С имеет место степенная зависимость с показателем степени γ=1.5.

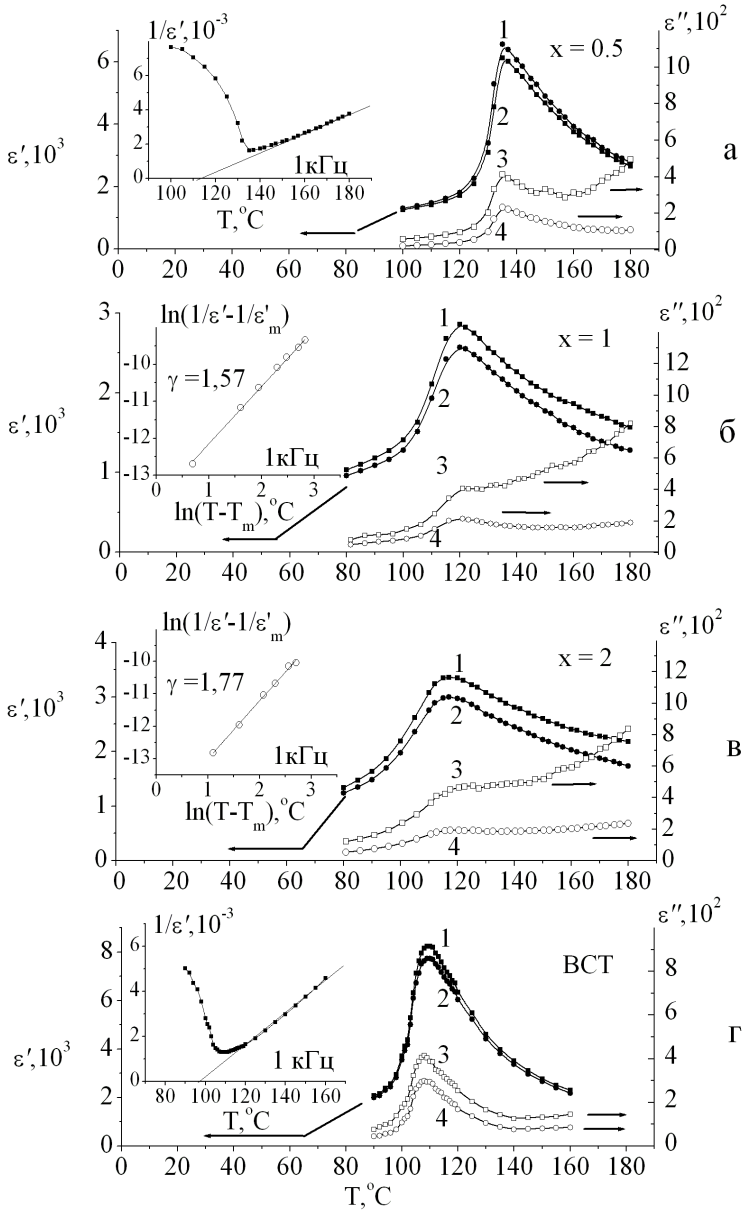


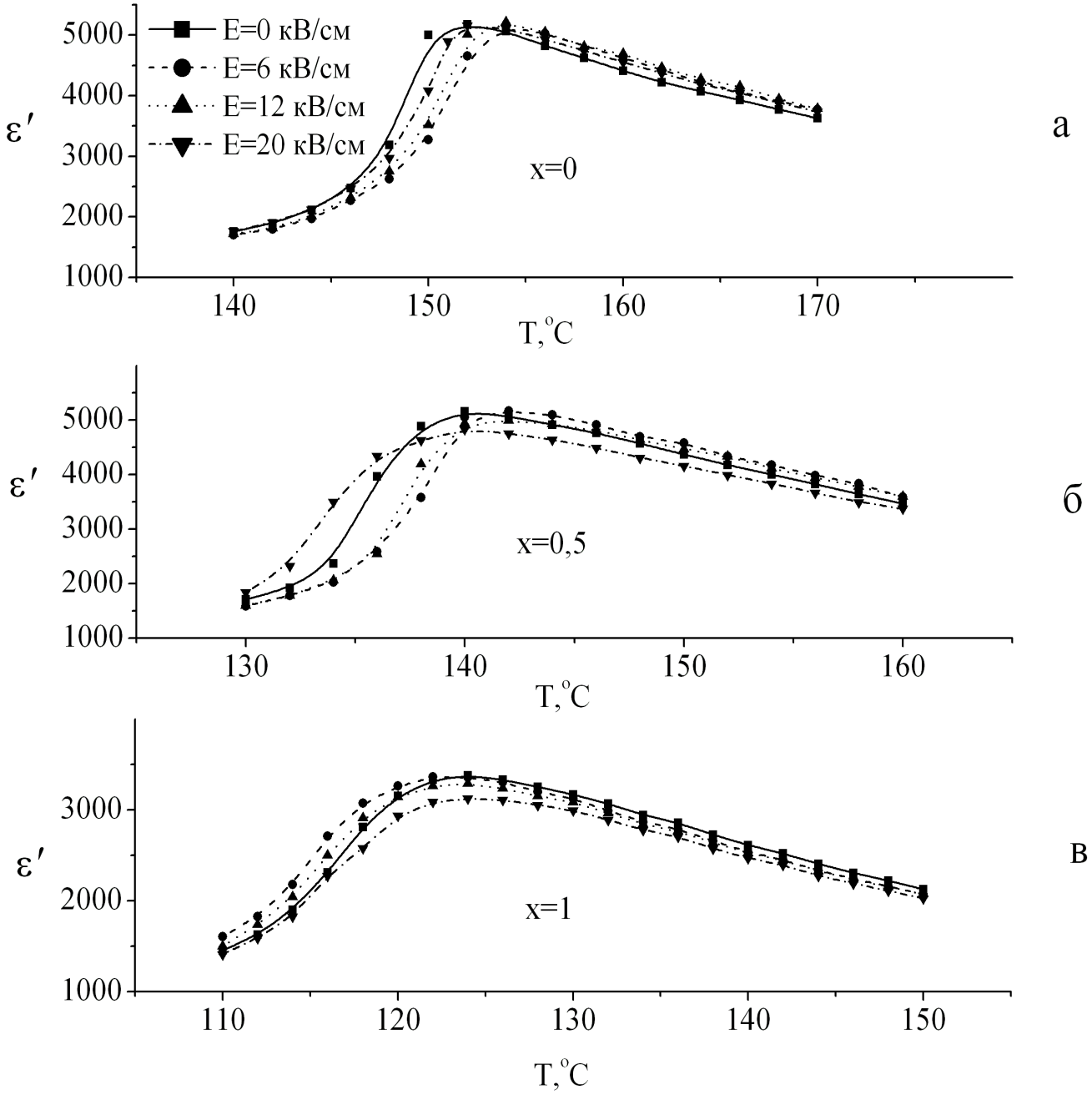
Рисунок 3.3 Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε'(T) (кривые 1, 2) и диэлектрических потерь ε''(T) (кривые 3, 4) в керамике ВРТС и керамике $Ba_{0,95}Ca_{0,05}TiO_3$ (ВСТ) на частоте 100 Гц (кривые 1, 3) и 1000 Гц (кривые 2, 4). На вставках зависимость 1/ε' для состава с x=0.5 вес.%, ВСТ и зависимости $\ln(1/\varepsilon'-1/\varepsilon'_m)=\gamma\ln(T-T_m)$ для керамик с x=1 и 2 вес.%

3.2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε′(T) сегнетокерамики (1-x)$Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3$+xCo_2O_3 в сильных постоянных смещающих полях

В этом разделе представлены экспериментальные результаты температурных зависимостей диэлектрической проницаемости сегнетокерамических образцов (1-x)$Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3$+xCo_2O_3 с концентрацией кобальта (x=0, 0.5 и 1 вес.%), находящихся под воздействием постоянного смещающего поля, полученные в работе [86]. Диэлектрический отклик измеряли на плоскопараллельных образцах, покрытых серебряными электродами в слабом переменном поле величиной 1 В/см на частоте 1000 Гц с использованием установки мостового типа, где имелась возможность подключения сильного смещающего поля – $E_{см}$ постоянной величины (до 20 кВ/см) на керамический образец.

Перед началом измерения в отсутствие $E_{см}$ образцы нагревали до температуры T=180 ^oC, что выше температуры сегнетоэлектрического фазового перехода, а затем - после подключения на испытуемые образцы смещающих полей $E_{см}$ заданной величины измеряли диэлектрическую проницаемость в режиме охлаждения (1 град/мин).

Поведение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ε'(T) в сегнетоэлектрической керамике (1-x)$Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3$+xCo_2O_3 с разным процентным содержанием примеси Co_2O_3 (x=0, x=0,5 и x=1 вес.%) при различных значениях поля смещения: $E_{см}$ =0 кВ/см, $E_{см}$ =6 кВ/см, $E_{см}$ =12 кВ/см и $E_{см}$ =20 кВ/см представлено на рисунке 3.4. Данные из графиков, приведенные в таблице 2.2 свидетельствуют о тенденции влияния $E_{см}$ на сдвиг T_m в зависимости от содержания Co в керамиках. В условиях отсутствия постоянного смещающего поля ($E_{см}$=0) температура максимума для керамик с x=0, 0.5 и 1 вес.% составила соответственно 152, 141 и124 ^oC (таблица 3.2).



сегнетокерамики ВРТС на частоте 1 кГц с различным содержанием примеси оксида кобальта (x=0, x=0.5, x=1 вес.%) и различными значениями $E_{см}$

Таблица 3.2 – Влияние смещающего поля на сдвиг T_m в керамиках ВРТС

x, вес.%	0				0.5				2			
E,кВ/см	0	6	12	20	0	6	12	20	0	6	12	20
T_m, °C	152	154	154	152	140	141	141	140	124	124	124	124

При подаче на керамические образцы с x=0 и x=0.5 вес.%смещающего поля величиной $E_{см}$=6 кВ/см наблюдается сдвиг T_m в область более высоких температур относительно температуры максимума при нулевом поле на величину $\Delta T_m=2^oC$ для состава с x=0 вес.% и $\Delta T_m=1^oC$ для состава с x=0.5 вес.%. Величина смещения T_m не изменилась и также составила $\Delta T_m=2^oC$ для керамики с x=0 вес.% и $\Delta T_m=1^oC$ для состава с x=0.5 вес.% при воздействии полем величиной $E_{см}$=12 кВ/см. В случае воздействия полем $E_{см}$=20 кВ/см наблюдается сдвиг T_m в область низких температур до первоначальных значений (152 ^oC для керамики с x=0 вес% и 140 ^oC для керамики с x=0.5 вес.%), которые наблюдались в случае поля $E_{см}$=0. Как видно из рисунка 3.4, для состава с x=0 вес.% наблюдается сдвиг температуры T_m в сторону более высоких температур примерно на 2 градуса при воздействии полем смещения $E_{см}$= 6 кВ/см. Отметим, что в монографиях [87,88] сдвиг T_m в монокристаллах $BaTiO_3$ оценивался в 1.4 градуса для соответствующего значения $E_{см}$. Как следует из рисунка 3.4(а), для состава керамики с x=0 дальнейшее увеличение $E_{см}$ до 12 кВ/см не приводит к дальнейшему сдвигу T_m. С другой стороны, при увеличении $E_{см}$ до значения 20 кВ/см становится заметным сдвиг T_m в обратную сторону – в область более низких температур, приближаясь к значению T_m, как и в случае при E=0.

Прекращение смещения T_m при определенной величине смещающего поля $E_{см}$ (в данном случае 6 кВ/см) и даже обратный сдвиг T_m при более высокой величине $E_{см}$ а также независимость размытия фазового перехода с увеличением $E_{см}$ согласуются с выводами [89], в которых отклонения экспериментального поведения диэлектрического отклика в области фазового перехода и поведения отклика согласно феноменологической теории объясняются тем, что в параэлектрической фазе в монокристалле $BaTiO_3$ под воздействием высоких значений $E_{см}$ возникают пространственно заряженные слои, что значительно снижает поле внутри образца.

Следует отметить, что в [89] изучались результаты, полученные на монокристаллах $BaTiO_3$. В нашем случае использовался поликристаллический

образец, поэтому фактор образования объемного заряда при превышении определенного порогового значения $E_{см}$ играл гораздо большую роль в характере отклика материала, в частности, значительно снижая воздействие внутреннего поля. Кроме того, добавка кобальта также приводит к появлению неупорядоченной структуры материала из-за флуктуаций состава [89], что отражается в увеличении размытия фазового перехода. Количество примеси кобальта, которая повлияла на вышеупомянутые характеристики, иллюстрируется на рисунке 3.4(б) для состава с x=0,5 вес.% и на рисунке 3.4(в) для состава x=1 вес.%. Выше было продемонстрировано влияние концентрации кобальта x на параметр γ, иллюстрирующий степень размытости фазового перехода (Рисунок 3.3).

На рисунке 3.4(б) показано, что для состава с x=0,5 вес.% при воздействии $E_{см}$ =6 кВ/см сдвиг T_m в сторону более высоких температур составил примерно 1 градус, что заметно меньше значения для состава с x=0 вес.%. При значении поля $E_{см}$ = 12 кВ/см, также как и в составе с x=0 вес.% сдвиг T_m прекращается, а при $E_{см}$ = 20 кВ/см температура T_m уменьшается, но для состава с x=0,5 вес.% это уменьшение T_m более существенно, чем для состава с x=0 вес.% при таком же значении смещающего поля. Здесь значение T_m практически совпадает с таковым при $E_{см}$ = 0. Кроме того, следует отметить, что в интервале температур непосредственно ниже T_m значения ε'(T) для состава x=0,5 вес.% при $E_{см}$ = 20 кВ/см превышают значения ε'(T) при $E_{см}$ = 0. Такое поведение подтверждает вывод о том, что присутствие кобальта может привести к значительному влиянию на диэлектрический отклик релаксации объемного заряда при относительно низкой частоте (1000 Гц) измерительного поля. Это согласуется с данными, приведёнными в параграфе 3.1 и опубликованными в [33,85,91,92], описывающие увеличение диэлектрических потерь и электропроводности при высоких температурах в образце с наличием добавок Co.

Температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости 1/ε'(T), представленные на рисунке 3.5(а) для состава с x=0 вес.% демонстрируют

выполнение закона Кюри-Вейсса для всех значений $E_{см}$, начиная с температур, которые примерно на 1 градус выше, чем T_m. Это может указывать на то, что увеличение $E_{см}$ не приводит к размытию фазового перехода в данном составе. (Чтобы не загромождать рисунок 2, линии аппроксимации Кюри-Вейсса приведены только для $E_{см}$ = 6 кВ/см).

Сравнивая результаты зависимостей обратной диэлектрической проницаемости 1/ε'(T) составов с x = 0 вес.% и x = 0.5 вес.%, становится очевидным, что в последнем случае (x = 0.5 вес.%) закон Кюри-Вейсса начинает выполняться при температуре на 5–6 градусов выше T_m. Следовательно, можно предположить, что в этом случае на характер влияния $E_{см}$ на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода также влияет неоднородность фазового состояния, когда значительный вклад в отклик материала вносит релаксация полярных образований и их границы. Это предположение хорошо согласуется с поведением диэлектрического отклика при воздействии $E_{см}$ на образец с большим размытием фазового перехода, в нашем случае состав с x = 1 вес.%, по сравнению с составами с x = 0 и 0.5 вес.%.

В случае керамики с примесью Co_2O_3 равной x = 1 (Рисунок 3.4(в)), когда фазовый переход сильно размыт, сдвиг T_m при подаче смещающего поля практически не наблюдается; однако максимальное значение ε'(T) уменьшается, и закон Кюри-Вейсса начинает выполняться при температурах, превышающих T_m на 10–15 ^oC. Такое поведение диэлектрического отклика при воздействии $E_{см}$ на состав с концентрацией x = 1 вес.% согласуется с данными по изучению влияния смещающего поля на монокристалл модельного релаксорного сегнетоэлектрика PMN [93]. Из рисунка 3.5(в) следует, что для состава x = 1 зависимость 1/ε'(T) иллюстрирует поведение, характерное для релаксорного сегнетоэлектрика, в котором степенная зависимость $1/\varepsilon' \sim (T-T_m)^{\gamma}$ наблюдается в области T_m вместо закона Кюри-Вейсса, где степень размытия фазового перехода для исследуемого состава кобальтосодержащей керамики с x = 1 имеет значение $1{,}6 > \gamma > 1{,}5$ (вставка на рисунке 3.5(в)).

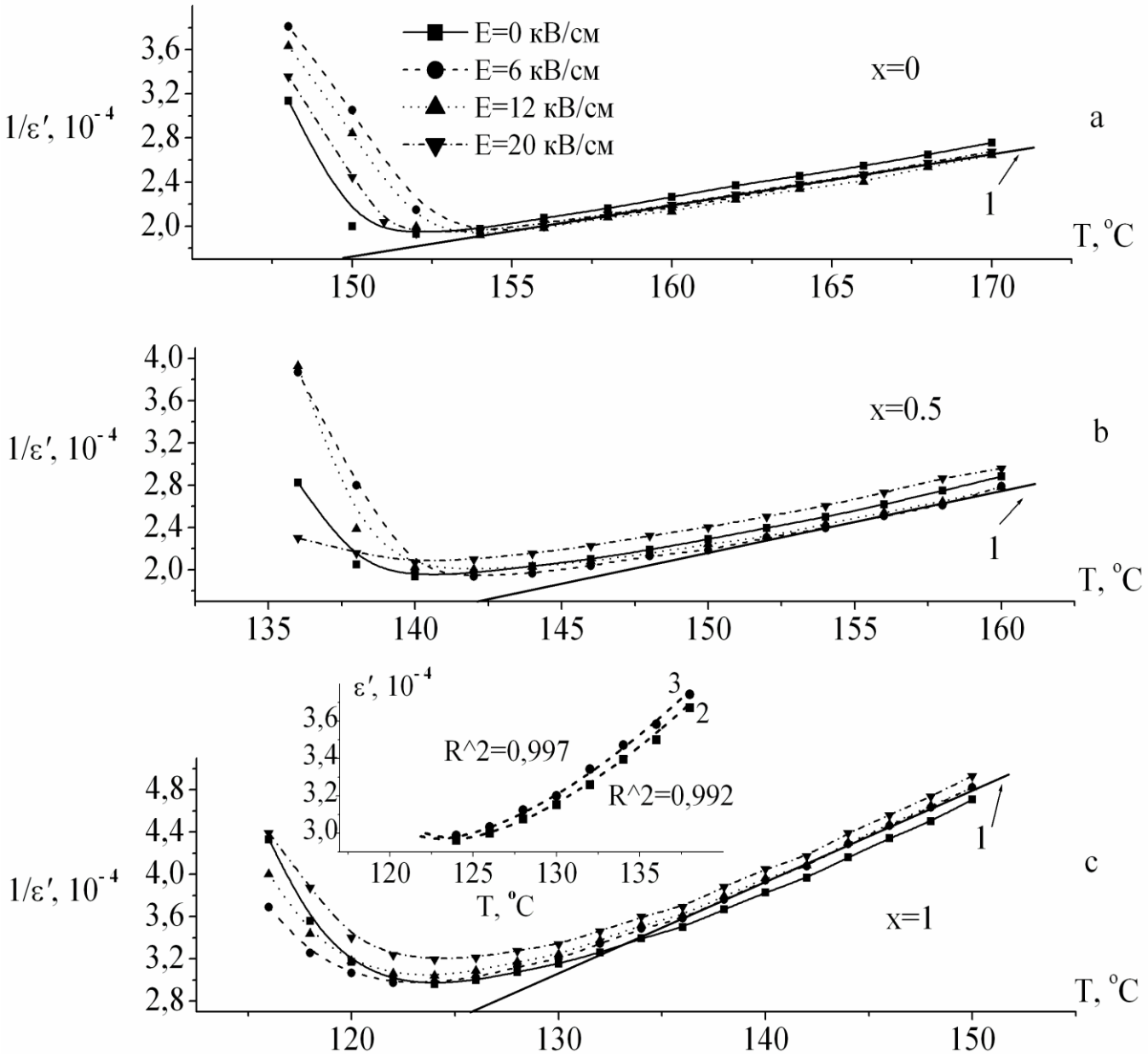


Рисунок 3.5. Температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости 1/ε'(T) сегнетокерамики (1-x)$Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3$+xCo_2O_3 (x=0; 0.5 и 1 вес.%); сплошная линия 1: зависимость Кюри-Вейсса при величине смещающего поля $E_{см}$ = 6 кВ/см. Вставка: апроксимационная зависимость 1/ε' ~ $(T–T_m)^{\gamma}$ в области T_m для случая $E_{см}$ = 0 (кривая 2: γ=1,58) и $E_{см}$ = 6 кВ/см (кривая 3: γ=1,57).

3.3. Реверсивные зависимости диэлектрической проницаемости сегнетокерамики (1-x)$Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3$+xCo_2O_3 и сегнетокерамики $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$

В данном разделе представлены экспериментальные данные по исследованию реверсивных зависимостей диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(E_{см})$ сегнетокерамических материалов на основе титаната бария с примесью кобальта и кальция.

Измерения реверсивных зависимостей диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(E_{см})$ на плоскопараллельных образцах керамик (1-x)$Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3$+xCo_2O_3 (x=0; 0.5 и 2 вес.%) и $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$, покрытых серебряными электродами при различных температурах проводили следующим образом. Вначале образцы нагревали до температуры T_m, затем их охлаждали до комнатной температуры $T_{ком}$ и выдерживали в течение суток. Затем образцы нагревали, или охлаждали до заданной температуры, при которой к образцу ступенчато прикладывали постоянное смещающее поле $E_{см}$ с шагом 0.85 кВ/см. Полный цикл измерения зависимостей $\varepsilon'(E_{см})$ составлял около 120 мин. После каждого изменения величины поля $E_{=}$, образец выдерживали 30–40 с, в течение которых процесс поляризации стабилизировался, после чего осуществлялось измерение ε'.

На рисунке 3.6 показано поведение реверсивных зависимостей $\varepsilon'(E_{см})$ для сегнетокерамических образцов трёх составов (1-x)$Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3$+xCo_2O_3 с концентрацией кобальта x=0, 0.5 и 2 вес.% [94,95]. Видно, что с увеличением содержания кобальта наблюдается увеличение значений коэрцитивного поля E_c (т.е. поля $E_{см}$ при котором возникает максимум на зависимости $\varepsilon'(E_{см})$) и увеличения размытия данных максимумов $\varepsilon'(E_{см})$. Отметим, что принципиальным отличием в ходе реверсивной зависимости $\varepsilon'(E_{см})$ для состава с концентрацией x=0 по сравнению с составами x=0.5 и x=2 вес.% является проявление локального минимума $\varepsilon'(E_{см})$ при $E_{см} > E_c$. Сам ход реверсивной зависимости $\varepsilon'(E_{см})$ в составе с

x=0 вес.% типичен для сегнетоэлектриков с выраженной доменной структурой [6,88,94-96], например, как у монокристалла титаната бария, когда минимум при $E_{см}>E_c$ обуславливается эффектом зажатия антипараллельной доменной структуры (эффект Драугарда-Янга [97]). В этом случае, вклад доменных границ резко уменьшается и только при дальнейшем увеличении величины смещающего поля $E_{см}$ когда начинают преобладать домены одного направления (поляризации), такое пьезозажатие устраняется и ε′ начинает возрастать. При дальнейшем увеличении $E_{см}$, когда начинается процесс, так называемой, монодоменизации, ε′ вновь уменьшается. В нашем случае такого уменьшения ε′ не наблюдается (кривая 5 на рисунке 3.6(а)), что связано с недостаточностью используемых в эксперименте максимальных значений $|E_{см}^{max}|$ для монодоменизации исследуемых образцов.

Из рисунка 5 видно, что на зависимостях $\varepsilon'(E_{см})$ при сравнении прямого и обратного хода имеет место униполярность, выраженная из соотношения ($|-E_{c1}/+E_{c2}|$), представленная в таблице 3 и обусловленная предысторией измерения образца.

Из рисунка 3.6 видно, что на зависимостях $\varepsilon'(E_{см})$ при сравнении прямого и обратного хода имеет место униполярность, выраженная из соотношения ($|-E_{c1}/+E_{c2}|$), (где $-E_{c1}$ – значение величины коэрцитивного поля при $\vec{P} \uparrow\downarrow \vec{E}$, а $+E_{c2}$ – значение величины коэрцитивного поля при $\vec{P} \uparrow\uparrow \vec{E}$), представленная в таблице 3.3 и обусловленная предысторией измерения образца.

Таблица 3.3 - Влияние концентрации примеси Co_2O_3 на величину соотношения ($|-E_{c1}/+E_{c2}|$) керамик ВРТС

Концентрация Co_2O_3 x, вес.%	($|-E_{c1}/+E_{c2}|$)
x = 0.0	1,04
x = 0.5	1,08
x = 2.0	1,18

Как видно из таблицы 3.3, с ростом концентрации оксида кобальта увеличивается отношение ($|-E_{c1}/+E_{c2}|$), что свидетельствует об увеличении униполярности.

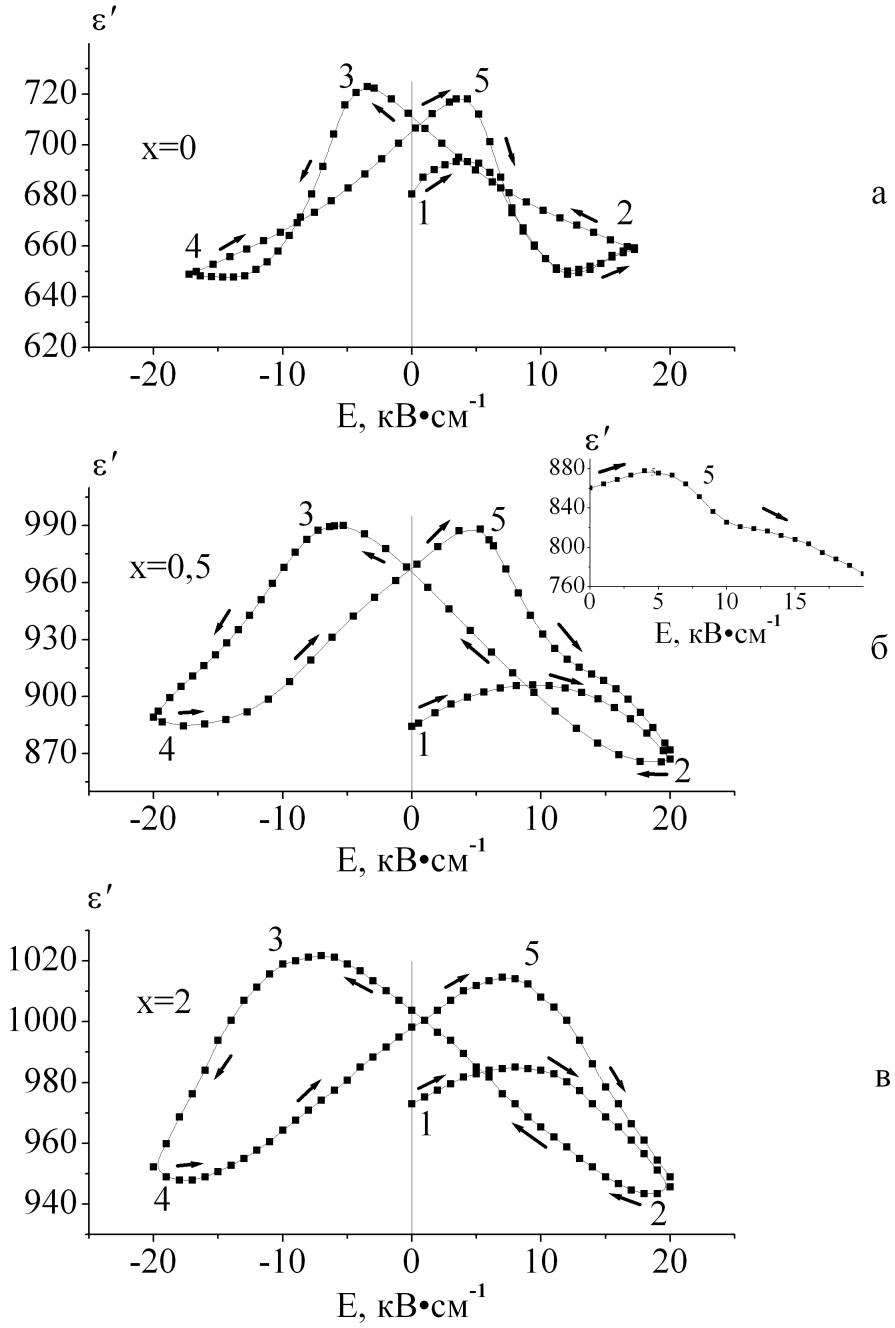


Рисунок. 3.6. Реверсивные зависимости $\varepsilon'(E_{см})$ керамики ВРТС при x=0, 0.5 и 2 вес.% (T=25 °C). Вставка на рис. 3.6(б) – реверсивная зависимость при T = 25°C (кривая 5), полученная спустя 20 сут. после старения.

Сравнивая прямой и обратный ход ε′($E_{см}$) в составе с x=0 вес.% видно, что проявляется небольшая несимметричность по максимальным значениям реверсивной зависимости ε′($E_{см}$). Такая униполярность связана с предысторией измерения, когда существенную роль играет направление смещающего поля $E_{см}$ в начале цикла процесса переполяризации (в сторону + $E_{см}$ или в сторону - $E_{см}$ от $E_{см}$ = 0).

В составе с x=0.5 вес.% несимметричность ε′($E_{см}$) выражена в увеличении гистерезиса в ходе кривых ε′($E_{см}$), указывая на увеличении величины коэрцитивного поля (-E_c) - (кривая 3 на рисунке 3.6(б)) по сравнению с (+E_c) - (кривая 5 на рисунке 3.6(б)) — ($E_{см}$ =-9 кВ·см $^{-1}$ и $E_{см}$ =+7 кВ·см $^{-1}$). Таким образом, в случае наличия кобальта в исследуемой керамике, влияние предыстории материала становится существенным, что может свидетельствовать об увеличении неупорядоченности структуры, приводящей к возникновению значительных внутренних полей. Вероятно, именно это препятствует образованию относительно однородной доменной структуры, при которой мог бы наблюдаться эффект Драугарда-Янга. Заметим, что на ε′($E_{см}$) - (кривая 5 на рисунке 3.6(б)) в области положительных полей $E_{=}$ наблюдается аномалия в виде излома зависимости ε′($E_{см}$), которая затем при повторном цикле исчезает. Как показывают исследования настоящей работы, характер проявления данной аномалии существенным образом зависит от времени старения образца: чем оно больше, тем сильнее выражена аномалия (вставка на рисунке 3.6(б)).

Таким образом, в одном случае (состав без кобальта) уменьшение доменного вклада в ε′($E_{см}$) при $E_{см}$ >E_c связано с пьезозажатем доменов (Рисунок 3.6(а)), а в другом (состав с кобальтом, рисунок. 3.6(б)) с пиннингом доменов (доменных границ) вследствие диффузии дефектов и образования существенных внутренних полей [98].

Влияние предыстории на процессы переполяризации в ВРТ с x=0,5 вес.% значительным образом проявляется при низких температурах, что представлено на рисунке 3.7, иллюстрирующий ситуацию для составов с x=0 и x=0.5, которые

были охлаждены от T=25 °С до T=-15 °С после старения при $T_{ком}$ в течении суток. Как следует из рисунка 3.7(а), несимметричность в ходе зависимости $\varepsilon'(E_{см})$ чётко проявляется и в составе с x=0 вес.%. При этом как в начале цикла $\varepsilon'(E_{см})$ (кривая 1 на рисунке 3.7(а)), так в последующем ходе $\varepsilon'(E_{см})$ (кривые 3-4-5 на рисунке 3.7(а)), минимум $\varepsilon'(E_{см})$, связанный с эффектом Драугарда-Янга не наблюдается. Это указывает на то, что при относительно низких температурах начальная подача смещающего поля $E_{см}$ формирует такую доменную структуру, которую в последующем, при тех же значениях максимального поля $E_{см}^{max}$ практически невозможно будет переключить. Это хорошо проявляется в зависимости $\varepsilon'(E_{см})$ при обратном ходе (кривые 2-3 на рисунке 3.7(а)), когда при переходе в область отрицательных полей ($-E_{см}$) значения $\varepsilon'(E_{см})$ существенно ниже.

Сопоставляя зависимости $\varepsilon'(E_{см})$ на рисунке 3.7(а) с наблюдаемыми в составе с кобальтом (Рисунок 3.7(б)) при такой же температуре T=-15 °С, можно отметить, что качественно картина подобна, однако количественно — униполярность в керамическом образце с x=0.5 вес.% существенно больше. При этом отметим, что в данном случае поведение зависимости $\varepsilon'(E_{см})$ (кривые 2-3-4-5 на рисунке 3.7(б)) аналогично поведению $\varepsilon'(E_{см})$, наблюдаемое в антисегнетоэлектриках (АСЭ) находящихся в АСЭ фазе, например, в [99]. Однако, в рассматриваемом случае происходит не индуцирование полем СЭ фазы из АСЭ, а осуществляется срыв доменных границ с дефектов при преодолении некоторого порогового поля E_i, образованного присутствием кобальта в ВРТ [90]. При этом величина E_i мало меняется при дальнейшем изменении (увеличении) внешнего поля $E_{см}$, о чем свидетельствует существенный рост $\varepsilon'(E_{см})$ в области порогового поля при обратном ходе $\varepsilon'(E_{см})$ (кривая 4 на рисунке 3.7(б)). Такое поведение $\varepsilon'(E_{см})$ хорошо согласуется с наблюдаемыми двойными петлями поляризации в составе титаната бария свинца с x=0.5 вес.%, представленные в следующей главе и опубликованные в работе [91,92].

Последующий нагрев образцов ВРТ с x=0 вес.% от -15 °С до +6 °С (Рисунок 3.7(в)), а затем до +30 °С (Рисунок 3.7(д)) постепенно приводит к тому,

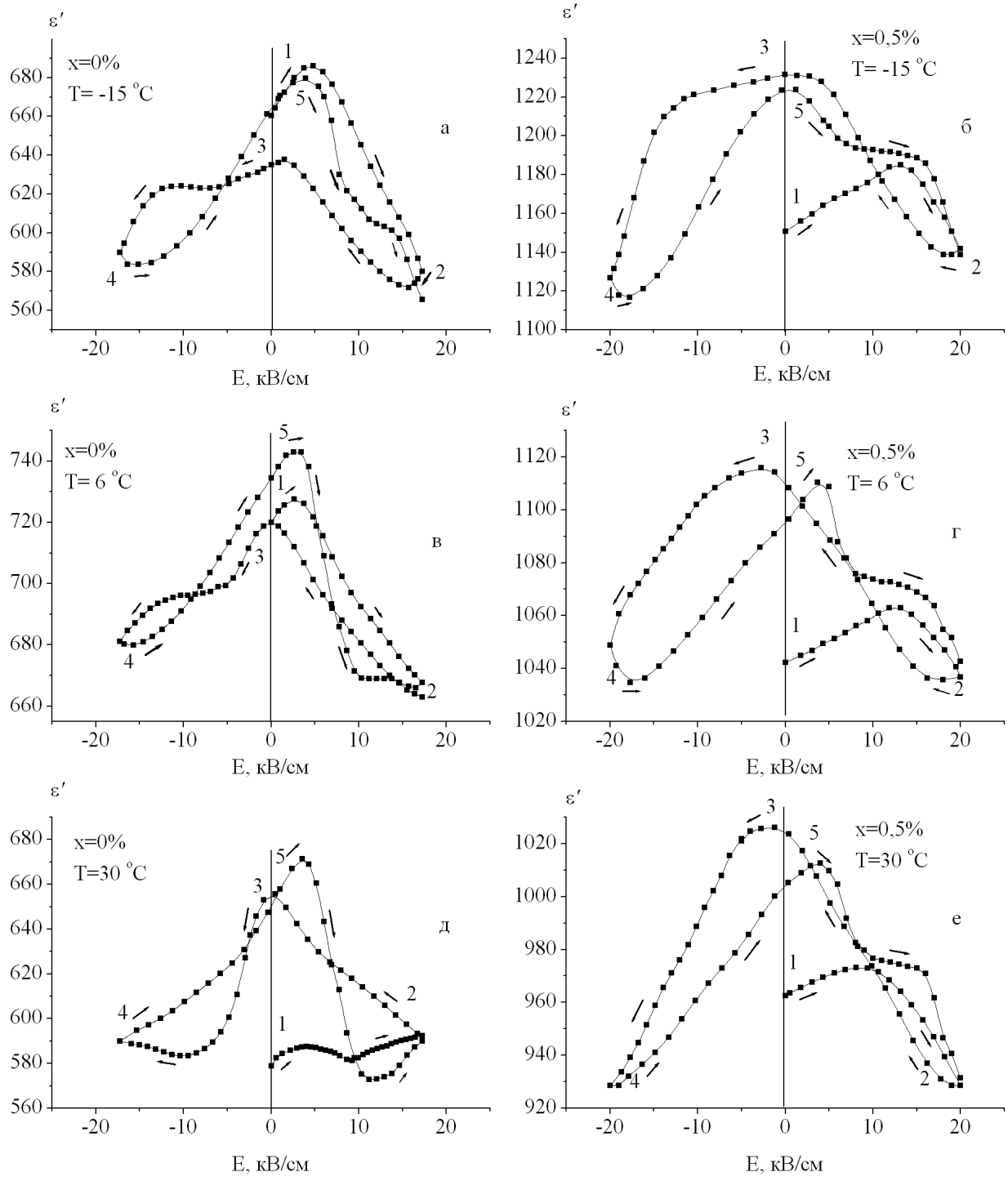


Рисунок 3.7. Реверсивные зависимости ε′($E_{см}$) в составах керамики ВРТС (x=0 и x=0.5 вес.%) при температурах: T=-15 °C (а, б), T=6 °C (в, г) и T=30 °C (д, е).

что ход кривых ε′($E_{см}$) становится близкой по форме к тем, которые представлены на рисунке 3.6(а). При этом следует отметить, что одного цикла переполяризации

недостаточно, чтобы существенно уменьшить униполярность, наблюдаемую в данном случае. В тоже время минимум $\varepsilon'(E_{см})$ при $E_{см}>E_c$ свидетельствующий о пьезозажатии антипараллельных доменов проявляется четко (кривая 5 на рисунке 3.7(д)).

Рассматривая как меняется процесс переполяризации в составе с x=0.5 вес.% при увеличении температуры измерения (Рисунок 3.7(г,е)), можно заключить следующее. Несмотря на появление максимумов $\varepsilon'(E_{см})$ как при + $E_{см}$, так и при - $E_{см}$ в отличии от T=-15 ^{o}C, что указывает на частичную переполяризацию материала, униполярность в составе с x=0.5 вес.% остается значительно выше, чем в керамическом образце с x=0. Важно отметить, что нагрев до T=30 ^{o}C не приводит к тому, чтобы ход кривых $\varepsilon'(E_{см})$ качественно стал таким же, который был в данном составе после охлаждения от высоких температур (Рисунок 3.6(б)). Это еще раз подтверждает вывод о том, что присутствие кобальта приводит к существенной зависимости переполяризационных свойств от предыстории материала, как это проявляется в неупорядоченных сегнетоэлектриках или так называемых релаксорных сегнетоэлектриках [100].

Рисунок 3.8 иллюстрирует поведение зависимостей $\varepsilon'(E_{см})$ в $Ba_{0.05}Ca_{0.95}TiO_3$ при различных температурах. Следует отметить, что в данном случае T=-15 ^{o}C - это температура вблизи температуры структурного фазового перехода из тетрагональной в орторомбическую фазу, а T=100 ^{o}C, близкая к температуре сегнетоэлектрического фазового перехода, согласно [101], или к температуре T_m, соответствующая температуре максимума ε'(T), которая для данного материала на частоте 1000 Гц составляет приблизительно T = 110 ^{o}C (Рисунок 3.3(г)). Видно, что с увеличением температуры, начиная с T=6 ^{o}C, максимумы $\varepsilon'(E_{см})$ сближаются, указывая на то, что при увеличении температуры коэрцитивное поле E_c или поле переключения поляризации уменьшается, что характерно для сегнетоэлектрических материалов [96].

В данном случае коэрцитивное поле E_c оценивалось по величине $E_{см}$, которую дает точка пересечения линий экстраполяции кривых $\varepsilon'(E_{см})$ в области максимумов $\varepsilon'(E_{см})$ (Рисунок 3.8(а)). Затем определялась так называемая средняя величина E_c из соотношения:

$$E_c = \frac{1}{2}\left[\left(|-E_c| + |+E_c|\right)\right] \tag{3.2}$$

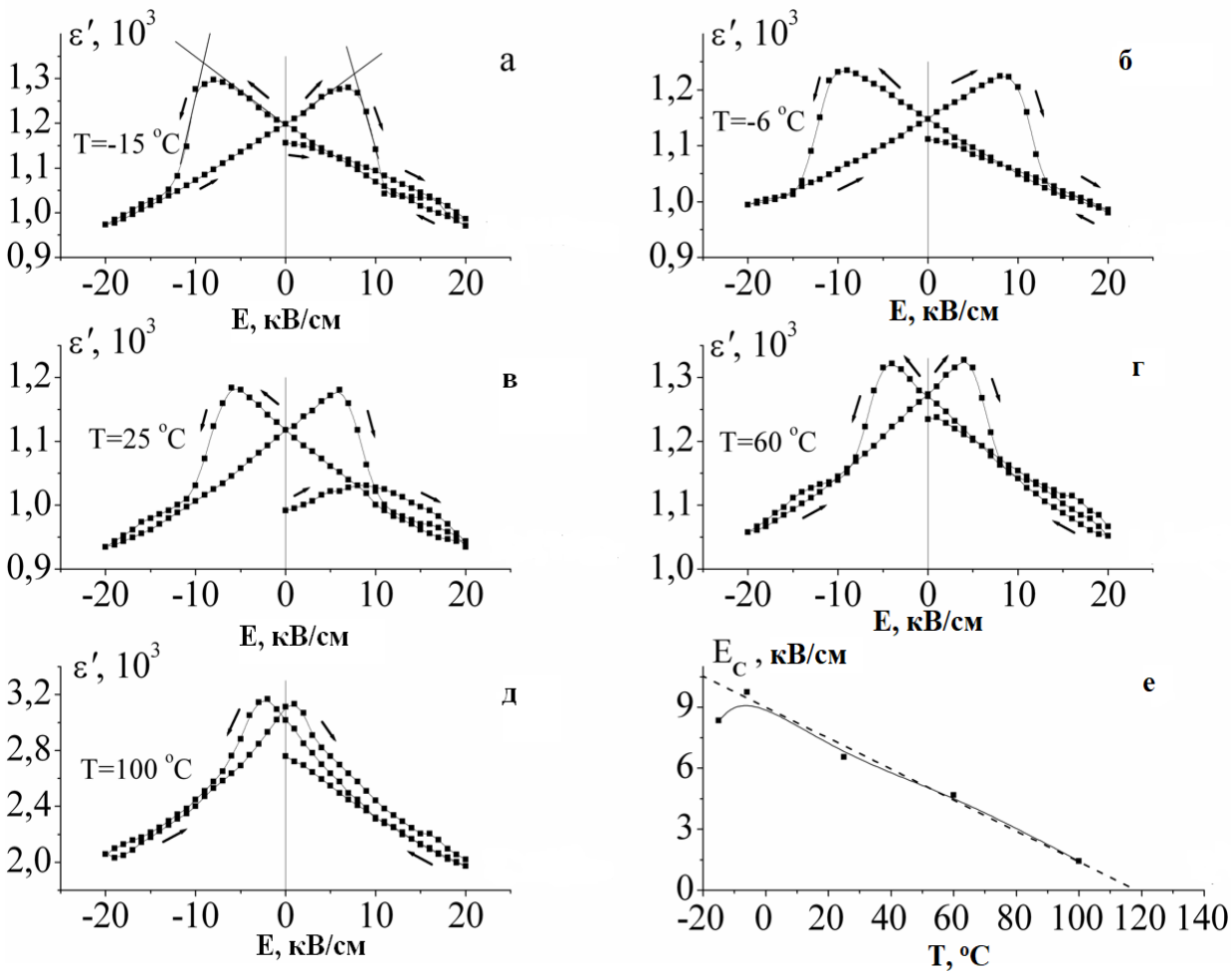


Рисунок 3.8. Реверсивные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(E_{см})$ в сегнетокерамике $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$ при различных температурах T= - 15 °C (3.8(а)); T= - 6 °C (3.8(б)); T= 25 °C (3.8(в)); T= 60 °C (3.8(г)); T= 100 °C (3.8(д)) и зависимость коэрцитивного поля керамики от температуры $E_c(T)$ (3.8(е)).

Такая оценка величины E_c по «средней» величине связана с предысторией материала, когда первоначальный ход (в положительную или отрицательную сторону увеличения $E_{см}$) может определять сдвиг E_c в ту или другую сторону. Температурная зависимость данного «среднего» коэрцитивного поля приведена на рисунке 3.8(е). Из зависимости ε′(T) следует, что при T = - 15 °C, E_c имеет меньшие значения, чем при более высокой температуре (T = - 6 °C). Такое поведение E_c(T) хорошо согласуется с известными данными представленными в [96], где отмечается скачок E_c(T) $BaTiO_3$ в области температур структурного фазового перехода из тетрагональной в орторомбическую фазу. На рисунке 3.8(е) также приведена экстраполированная линия (штриховая) от T = - 6 °C до пресечения с осью температур при E_c = 0, которая указывает на линейную зависимость E_c(T) в данном интервале температур. При этом пересечение экстраполированной линии происходит при T ≈ 120 °C, что на 10 градусов выше отмеченной ранее температуры T_m. Это хорошо согласуется с результатами представленными в главе 4 и опубликованными в [101], где отмечается проявление нелинейности в поведении петель поляризации исследуемой керамике при T > T_m, указывая на размытый характер сегнетоэлектрического фазового перехода в данном материале.

Из приведенных на рисунке 3.8 реверсивных зависимостей ε′($E_{см}$) следует заметить, что на кривых ε′($E_{см}$) при некоторых температурах (например, T=60 °C, (Рисунок 3.8(в)) наблюдается резкое замедление скорости спада ε′($E_{см}$) при $E_{см}$ > E_c, а затем вновь происходит увеличение данной скорости при увеличении $E_{см}$. Такое поведение ε′($E_{см}$), с одной стороны может указывать на то, что после максимума ε′($E_{см}$), обусловленного максимальным вкладом в диэлектрический отклик доменных границ вследствие образования большого количества доменов при $E_{см}$ ~ E_c, спад происходит при их последующем резком уменьшении при $E_{см}$ > E_c при частичной (для керамики) «монодоменизации» образца и в дальнейшем кривая ε′($E_{см}$) постепенно выходит на так называемое насыщение, когда прямой ход и обратный ход ε′($E_{см}$) практически совпадают. Это хорошо видно на рисунке

3.8 в области отрицательных полей. С другой стороны, нельзя исключить и того, что на уменьшение вклада доменных границ может влиять и пьезоэлектрическое зажатие доменов с антипараллельным направлением поляризации (эффект Драугарда-Янга [97]). Однако, в случае эффекта Драугарда-Янга это должно проявляться в виде острого минимума на кривой $\varepsilon'(E_{см})$ при $E_{см} > E_c$. В нашем случае наблюдается лишь плато или ступень на $\varepsilon'(E_{см})$ в данной области полей, что указывает на слабый вклад в проявлении этой аномалии эффекта Драугрда - Янга, тем более, в керамике с размытым фазовым переходом.

Наиболее вероятной причиной плато $\varepsilon'(E_{см})$ в нашем случае является влияние дефектов структуры материала. Так относительное увеличение $\varepsilon'(E_{см})$ по сравнению с ходом $\varepsilon'(E_{см})$ в случае без плато может обуславливаться срывом при $E_{см} > E_c$ доменных границ с дефектов. Это подтверждается поведением $\varepsilon'(E_{см})$ представленными на рисунке 3.9, где показано влияние фактора старения на диэлектрический отклик материала.

Рисунок 3.9 иллюстрирует поведение реверсивной зависимости $\varepsilon'(E_{см})$, полученной, в одном случае, сразу после охлаждения керамики $Ba_{0.05}Ca_{0.95}TiO_3$ от высоких температур (T = 100 ^{o}C) до низких температур (T = - 15 ^{o}C) (Рисунок 3.9(а)), а в другом — поведение $\varepsilon'(E_{см})$ после старения в течении 2-х суток при T= 25 ^{o}C (Рисунок 3.9(б)). Видно, что в первом случае, плато, возникающее на кривой $\varepsilon'(E_{см})$ при величинах $E_{см} > E_c$, проявляется лишь при повторном проходе (участок 5 зависимости $\varepsilon'(E_{см})$ на рисунке 3.9(а)). При этом проявляется существенная униполярность в процессе переполяризации, выражающаяся в значительной разнице величин максимумов $\varepsilon'(E_{см})$ при положительных и отрицательных значениях $E_{см}$ (Рисунок 3.9(б)). Это указывает на то, что в результате старения данной керамики формируется значительное внутреннее поле E_{in}, как и в других сегнетоэлектрических керамиках, например, [98,102].

Такое отличие в поведении зависимости $\varepsilon'(E_{см})$ в предварительно состаренном образце указывает на то, что если температура выдержки существенно превышает исследуемую (T = – 15 ^{o}C), то не исключается диффузия

дефектов в реальном времени выдержки и, вследствие этого, образование существенного внутреннего поля [98,102]. Таким образом, появление так называемых «упрямых» доменов, в отличие от случая «быстрого» охлаждения от высоких

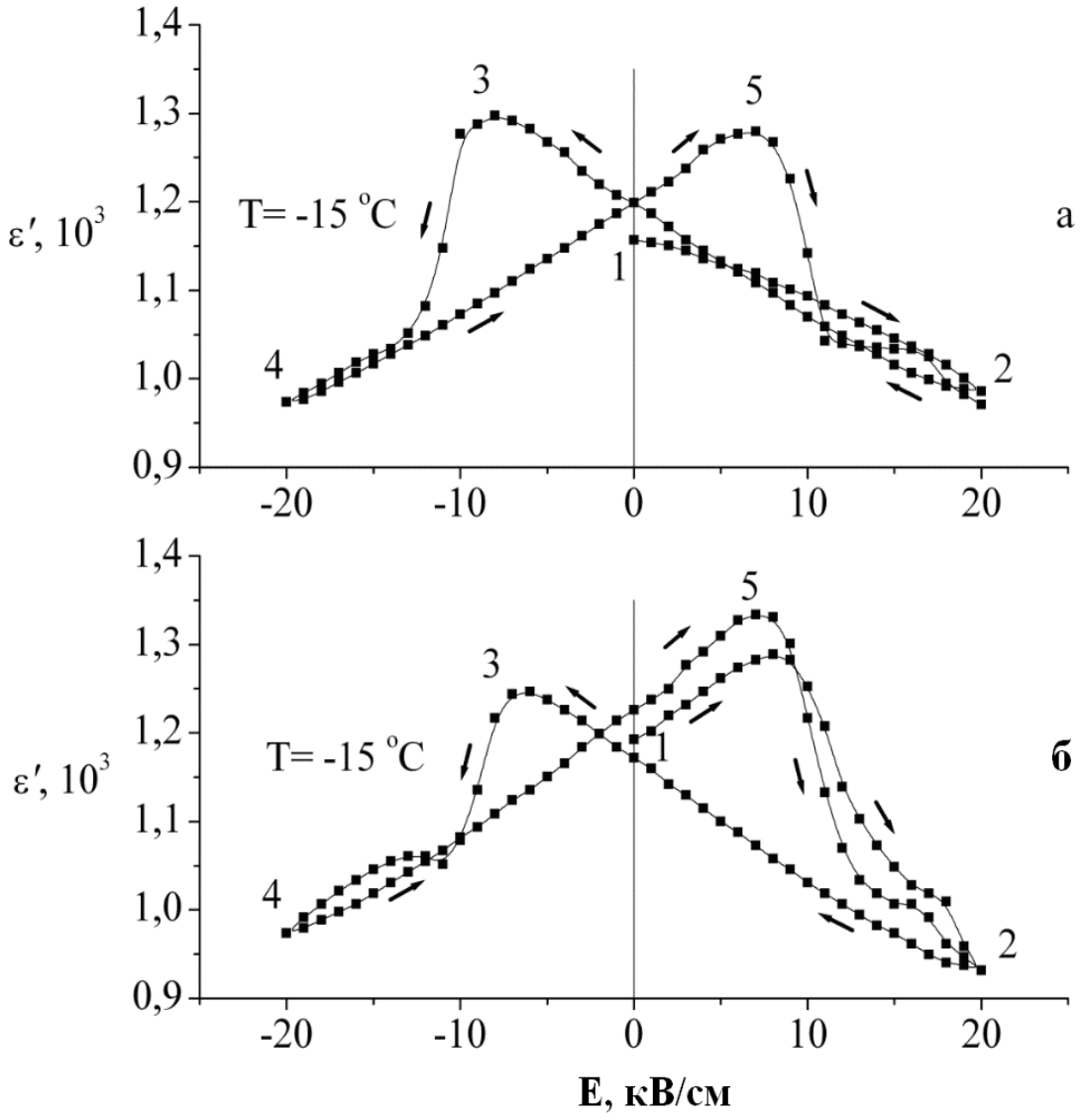


Рисунок 3.9 - Реверсивная зависимость $\varepsilon'(E_{см})$ в керамике $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$ при температуре T = - 15 °C, полученная сразу после охлаждения от T = 100 °C (а) и реверсивная зависимость, полученная спустя двое суток после выдержки при температуре старения T = 25 °C (б).

температур (Рисунок 3.9(а)). В этом случае увеличение Е может приводить к срыву доменных границ таких доменов, а значит к увеличению их вклада в диэлектрический отклик материала в данном диапазоне $E_{см}$. При дальнейшем увеличении $E_{см}$ будет происходить переполяризациия этих «упрямых» доменов и, следовательно, уменьшение значений $\varepsilon'(E_{см})$, как это и наблюдается в эксперименте (Рисунок 3.9(б)).

3.4. Температурные зависимости скорости ультразвука $v(T)$ в сегнетокерамике $(1\text{-}x)Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+xCo_2O_3$

Влияние содержания Co_2O_3 на величину размытия ФП и связанные с этим особенности процессов поляризации и переполяризации проявляется и в поведении такой упругой характеристики как скорость ультразвуковой волны в кобальтосодержащей сегнетокерамике (Рисунок 3.10). Рисунок 3.10(*а-в*) иллюстрирует температурное поведение продольной скорости звука $v(T)$ в образцах сегнетокерамики $(1\text{-}x)Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+xCo_2O_3$ с концентрацией примеси кобальта x=0; x=0,5 и x=2 вес.%. Точки на графиках указывают экспериментально полученные значения скорости для данного материала, а штриховые линии являются аппроксимациями зависимостью:

$$v(T)=A+B\cdot(T_c-T)^p, \qquad (3.3)$$

где

A и B – постоянные,

T_c – подгоночная температура Кюри,

p – параметр , характеризующий быстроту уменьшения скорости звука в области фазового перехода.

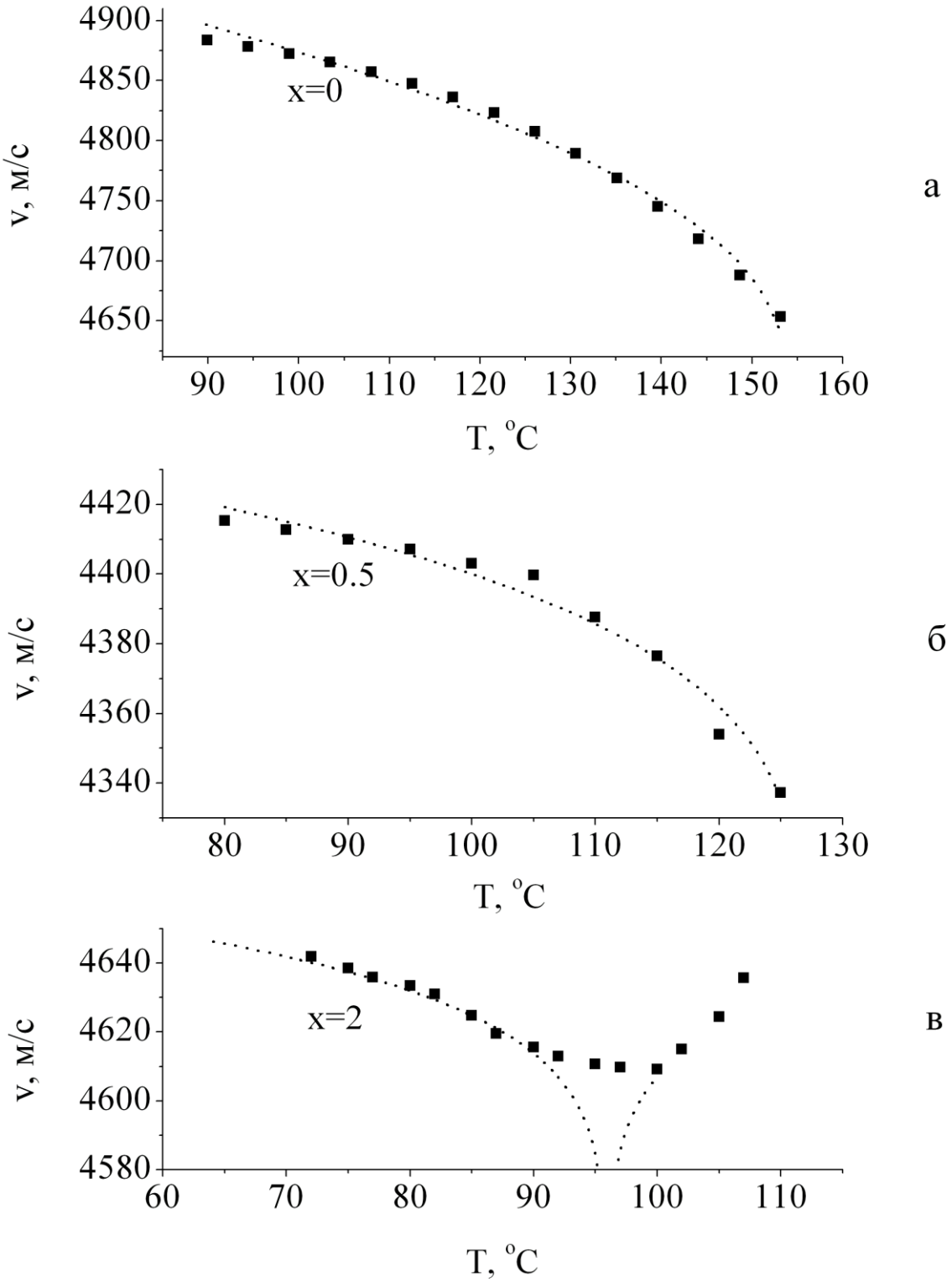


Рисунок 3.10. Температурные зависимости продольной скорости звука v(T) в образцах ВРТС с x=0 (а); x=0,5 (б) и x=2 (в): точки – экспериментальные данные; пунктирные кривые – аппроксимация экспериментальных данных зависимостью $v=A+B(T_c-T)^p$

Такого типа зависимости могут описывать поведение скорости звука в сегнетоэлектриках с размытым ФП [103]. При этом параметр p существенно уменьшается с увеличением размытия ФП: от p=0,5 для x=0 вес.%, как это следует из феноменологического подхода к описанию упругих свойств СЭ в области фазовых переходов (например, в [104,105]), до p=0,13 для x=2 вес.%. Отметим, что подгоночная температура T_c, практически, совпадает со значением T_m, в составах с x=0 и 0.5 вес.%. Для состава с x=2 вес.% $T_c \approx 96\ ^0$C, а $T_m \approx 117\ ^0$C. Как следует из рисунка, основным отличием поведения $v(T)$ в образцах с x=0 и x=0,5 вес.% от образца с x=2 вес.% является то, что в составе с большой концентрацией Со кривая $v(T)$ проходит через минимум при $T<T_m$. Это указывает на то, что структурные изменения при размытом фазовом переходе происходят при более низких температурах, чем T_m и что является характерным свойством СЭ-релаксора. Таким образом, в нашем случае, подгоночная температура T_c, определяемая по минимуму $v(T)$, может определять среднюю температуру фазового перехода из сегнетоэлектрического в релаксорное состояние в ВРТС при x=2 вес.% [106,107]. Однако, следует отметить то, что измерение температурных зависимостей $v(T)$ происходит в режиме нагрева предварительно поляризованных образцов: в процессе нагрева постепенно разрушается макроскопическое полярное состояние образца. В составах с x=0 и 0.5 вес.%, где T_c близка к T_m, пьезоэлектрический отклик, благодаря которому происходит измерение скорости звука, исчезает при T_m. В составе с x=2 вес.%, где проявляются свойства сегнетоэлектрика-релаксора, этот отклик сохраняется, постепенно уменьшаясь до нуля при температурах $T>T_m$. Данный результат свидетельствует о том, что полное разрушение макроскопической поляризации с заданной ориентацией может происходить (в зависимости от предыстории – значения E и T) при температурах существенно превосходящих T_m.

При относительно высоких температурах в релаксорной фазе могут существовать, так называемые, «гигантские диполи» [108] или статические полярные нанообласти, при подаче сильного внешнего постоянного поля

возможна ориентация таких полярных нанообластей. В этом случае для состава с x=2 вес.% приложенное внешнее постоянное поле в процессе поляризации образца при $T \geq T_m$, вероятно, приводит к появлению электретно-подобного состояния аналогично тому, которое возникает при поляризации аморфных диэлектриков и способствует сохранению макроскопической поляризованности образца до температур существенно превышающих среднюю температуру фазового перехода в релаксорном СЭ.

Таким образом, результаты исследования характера диэлектрического отклика согласуется с поведением скорости ультразвука в области фазового перехода в сегнетокерамике ВРТС . Это подтверждает вывод о том, что добавка кобальта в керамику приводит к появлению таких дефектов, которые способствует образованию структуры, характерной для сегнетоэлектриков–релаксоров, когда возможно сосуществование полярной (в виде нанообластей) фазы и неполярной – параэлектрической фазы в широкой области температур.

3.5. Выводы

1. Исследование температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ε′(T) в слабых полях на частоте 1000 Гц в сегнетокерамике $(1-x)Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+xCo_2O_3$ показало смещение температуры максимума T_m сегнетоэлектрического фазового перехода в область более низких температур и увеличение степени его размытия с ростом примеси кобальта, что особенно заметно при концентрации кобальта x≥1. В кальцийсодержащей керамике $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$ имеет место размытие сегнетоэлектрического фазового перехода на зависимости ε′(T).

2. При исследовании диэлектрического отклика керамики $(1-x)Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+xCo_2O_3$ в сильных смещающих полях, установлено, что:

а) Характерный для сегнетоэлектрических материалов сдвиг T_m в сторону более высоких температур при подаче $E_{см}$ в составе без кобальта составило порядка 2 градусов, что является максимальным значением; данное значение достигалось при определённой величине $E_{см}$.

б) Присутствие кобальта в количестве x=0.5 вес.% в керамике приводит к уменьшению величины максимального сдвига T_m. При этом величина $E_{см}$, при которой достигался максимальный сдвиг T_m, в данном случае также оказалась меньшей, чем в случае с x=0. Вероятной причиной такого отличия является то, что наличие кобальта в составе керамики увеличивает проводимость материала, что приводит к уменьшению воздействия $E_{см}$.

в) При больших концентрациях кобальта x=1 вес.% влияние смещающего поля на положение T_m практически не наблюдается, хотя такая концентрация Co приводит к заметному размытию фазового перехода. В данном случае на характер диэлектрического отклика материала при внешнем полевом воздействии существенное влияние оказывает неоднородное фазовое состояние – сосуществование полярной (в виде полярных кластеров) и неполярной (параэлектрической) фазы.

3. Экспериментальные данные по исследованию реверсивных зависимостей диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(E_{см})$ в кобальтосодержащей керамике $(1-x)Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+xCo_2O_3$ показали, что:

а) примесь кобальта приводит к увеличению значений коэрцитивного поля E_c;

б) выявлены особенности в поведении нелинейного диэлектрического отклика исследуемого материала: так, с одной стороны при концентрации кобальта x=0 уменьшение доменного вклада в $\varepsilon'(E_{см})$ при $E_{см}>E_c$ связано пьезозажатием доменов, а с другой стороны,в составе с кобальтом уменьшение вклада доменной составляющей обусловлено пиннингом доменных границ дефектами кристаллической решетки.

4. При исследовании реверсивных зависимостей диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(E_{см})$ в сегнетокерамике $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$ установлено, что при повышении

температуры от -6 ^{o}C до температуры близкой к температуре СЭ фазового перехода (T=100 ^{o}C) наблюдается сближение максимумов зависимости $\varepsilon'(E_{см})$, что характерно для СЭ материалов. Для состаренной керамики и на прямом ходе, и на обратном ходе зависимости $\varepsilon'(E_{см})$ имеет место значительная униполярность величин максимумов $\varepsilon'(E_{см})$ в процессе переполяризации. Такой характер зависимости, скорее всего, обусловлен наличием сформированного внутреннего поля E_{in} в процессе старения образца.

5. При исследовании температурной зависимости скорости звука $\upsilon(T)$ в керамике $(1\text{-}x)Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+xCo_2O_3$ выявлено, что в составе с наибольшей концентрацией Co (x=2 вес.%) имеет место минимум на зависимости при температуре, которая существенно ниже T_m. Это указывает на то, что структурные изменения при фазовом переходе в данном составе происходят при более низких температурах, что является характерным свойством сегнетоэлектрика-релаксора.

ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ ЭФФЕКТИВНОГО ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА В СЕГНЕТОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ $(1-x)Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+xCo_2O_3$ И $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$

4.1. Исследование петель поляризации в сегнетокерамике $(1-x)Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+xCo_2O_3$ и сегнетокерамике $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$ на инфранизких частотах

На рисунке 4.1 представлено семейство петель поляризации для керамик $(1-x)Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+xCo_2O_3$ (x=0; 0.5 и 2 вес.%) при двух температурах – комнатной температуре $T_{ком}$, при которой образцы длительно выдерживались без внешнего полевого воздействия и температуре значительно выше комнатной T=120 ^{o}C. В случае x=0 температура T=120 ^{0}C на 30 градусов ниже T_m, в случае x=0.5 вес.% – на 15 градусов ниже T_m и в случае x=2 вес.% – практически при T_m. Видно, что для составов с Co выделяются такие особенности как «перетяжка» ПП при x=0,5 и существенная несимметричность ПП относительно шкалы E для x=2 вес.%. Такие искажения формы петель после тренировки в течение 5-10 мин при T_0, или при нагреве до высоких температур исчезали (Рисунок 4, T=120 ^{0}C), что указывало на выраженные эффекты старения или долговременной релаксации поляризации в составах керамики с кобальтом (с размытым ФП), в отличие от немодифицированного (с малым размытием ФП) состава ВРТС. Такое искажение петель («перетяжка») является типичным явлением для состаренных сегнетокерамических материалов [3]

В тоже время, в ряде работ, например в [109], отмечалось влияние разных модифицирующих добавок на проявление эффектов старения. Так, в системе калий-натрий ниобата с примесью меди, в одном случае при малых концентрациях меди наблюдалась двойная петля, а при увеличении содержания примеси Cu в системе KNN петля принимала обычный вид [109]. В нашем случае,

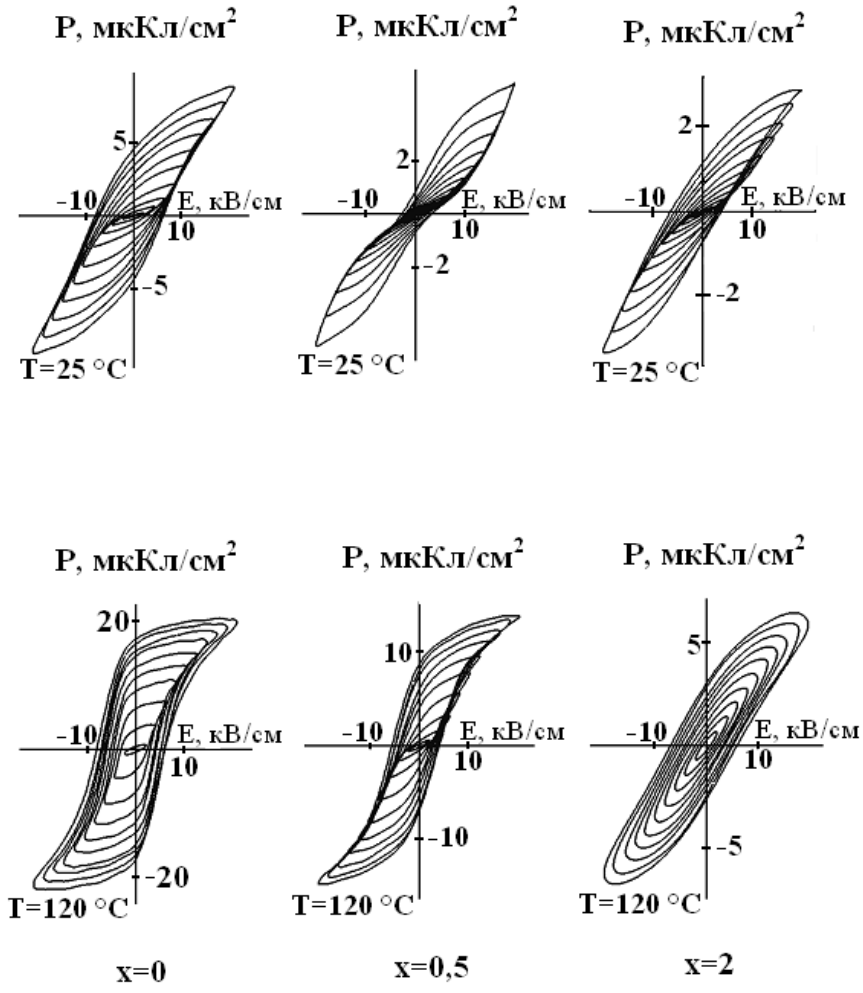


Рисунок 4.1. Петли поляризации на частоте 10 Гц в керамике ВРТС с x=0; x=0,5 и x=2 вес.% при различных температурах и амплитудах измерительных полей.

с учетом представленных выше данных о влиянии кобальта на характер процессов переполяризации в керамике $(1\text{-}x)Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+xCo_2O_3$, наиболее вероятной причиной особенностей в поведении $P(E)$ следует принять появление разупорядоченного состояния и возникновение существенных внутренних полей в структуре при легировании кобальтом. При одинаковых временах старения (т.е., выдержки при T_0) сегнетоэлектрика со слабым размытием ФП и СЭ с сильно размытым ФП, эффекты старения будут выражаться существенным образом в материале с сильно размытым ФП или обладающим свойствами релаксорного СЭ,

что показано в целом ряде исследований релаксорных материалов [111,112]. В керамике ВРТС с x=2 вес.% при относительно высоких температурах концы петель при максимальных *E* начинают «закругляться». Это связано с возрастающим вкладом проводимости, в отличие от состава с x=0.5 вес.%, что согласуется с высокими значениями и общим поведением тангенса угла диэлектрических потерь в слабых полях (Рисунок 3.3(в)).

На рисунке 4.2 представлена эволюция петель поляризации в кальцийсодержащей сегнетокрамике $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$, полученных на частоте измерительного поля 10 Гц в области температуры сегнетоэлектрического фазового перехода.

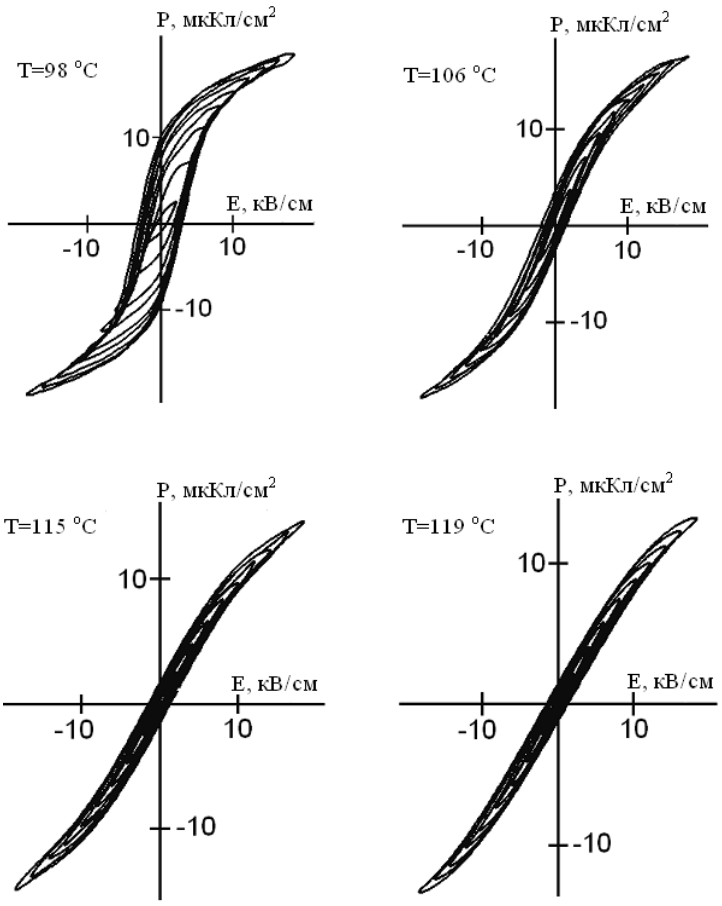


Рисунок 4.2. Петли поляризации в сегнетокерамике $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$ вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода измеренные на частоте 10 Гц при различных амплитудах измерительного поля.

Из рисунка видно, что при температуре 98 градусов данная сегнетокерамика проявляет сегнетоэлектрические свойства (насыщенная форма петель поляризации). При температуре T=119 ^{o}C, которая выше T_m (неполярная фаза), сегнетоэлектрические свойства материала пропадают, однако нелинейность петель сохраняется, что указывает на проявление релаксорных свойств при данной концентрации кальция в составе сегнетокерамики титаната бария.

4.2. Амплитудные зависимости эффективной диэлектрической проницаемости $\varepsilon'_{эф}(E)$ в сегнетокерамике $(1-x)Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+xCo_2O_3$ и сегнетокерамике $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$

Рисунок 4.3 иллюстрирует семейство амплитудных зависимостей $\varepsilon'_{эф}(E)$ в сегнетокерамических образцах керамики $(1-x)Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+xCo_2O_3$ с x=0; 0.5; и 2 вес.% в сильных переменных полях на инфранизкой частоте 10 Гц в интервале температур от 25 ^{o}C до 120 ^{o}C, полученные при обработке петель поляризации

Как показывают экспериментальные данные (Рисунок 4.3), в составах с концентрацией кобальта x=0 и 0,5 вес.% наблюдается несущественное отличие по максимальным значениям $\varepsilon'_{эф}(E)$, что, в общем, согласуется с поведением диэлектрического отклика в данных составах в слабых полях. Установлено, что значительное уменьшение максимальных значений $\varepsilon'_{эф}$ происходит при x≥1. Оценка сдвига по полевой шкале максимумов $\varepsilon'_{эф}(E)$ с изменением температуры показывает, что данное смещение максимума $\varepsilon'_{эф}(E)$ существенно увеличивается при наличии в составе кобальта. Особенно это выражено в керамическом образце с x=2 вес.% (Рисунок 4.3(*в*)). Данный состав, как показывает зависимость $\varepsilon'(T)$ в слабых измерительных полях, представленная на рисунке 3.1, имеет наибольшее размытие фазового перехода и установленный характер смещения максимумов $\varepsilon'_{эф}(E)$ обуславливается широким набором критических полей неоднородной

полярной структуры материала (доменных и фазовых границ взаимодействующих с дефектами, полярных нанообластей).

Таким образом, наблюдаемая релаксация поляризации в x=2 вес.% демонстрирует отклик материала аналогичный отклику релаксорного сегнетоэлектрика как, например, в результатах исследования модельных релаксоров PMN [112,113].

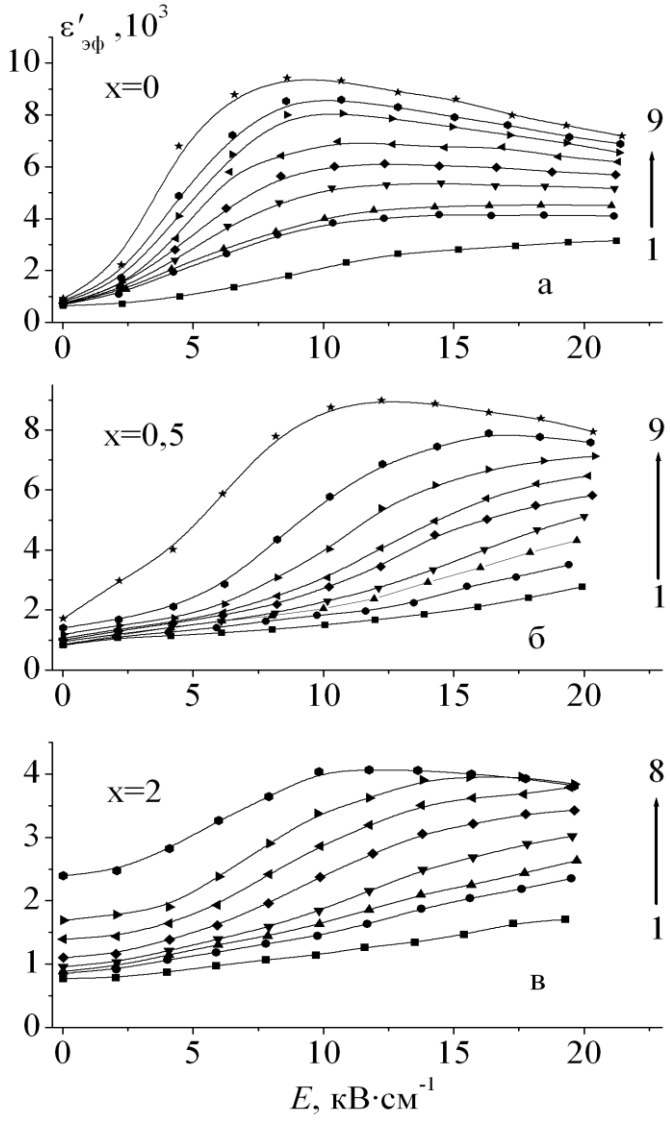


Рисунок 4.3. Амплитудные зависимости эффективной диэлектрической проницаемости $\varepsilon'_{эф}(E)$ в керамике ВРТС при x=0 0.5 и 2 вес.% при температурах: 1–25 °C, 2–50 °C, 3–60 °C, 4–70 °C, 5–80 °C, 6–90 °C, 7–100 °C, 8–110 °C, 9–120 °C.

Представленные на рисунке 4.3 амплитудные зависимости $\varepsilon'_{эф}(E)$ позволяют оценить коэффициент эффективной диэлектрической нелинейности $К_{эф}$ в исследуемой керамике ВРТС согласно методике, которая обычно применяется при определении этого параметра в сегнетоэлектрических материалах [114]. На рисунке 4.4 показаны температурные зависимости этого коэффициента $К_{эф}(T)$, который определяется исходя из соотношения:

$$K_{эф} = \frac{\varepsilon'_{м\_эф}(T)}{\varepsilon'_{0\_эф}(T)}, \qquad (4.1)$$

где $\varepsilon'_{м\_эф}$ – максимальные значения $\varepsilon'_{эф}(E)$, а $\varepsilon'_{0\_эф}$ – начальные (при минимальном измерительном поле) значения $\varepsilon'_{эф}(E)$ при соответствующей температуре. Наибольшие значения $К_{эф}$ наблюдаются в составе с x=0, т.е. в том материале, где фазовый переход имеет наименьшее размытие, а это значит, что

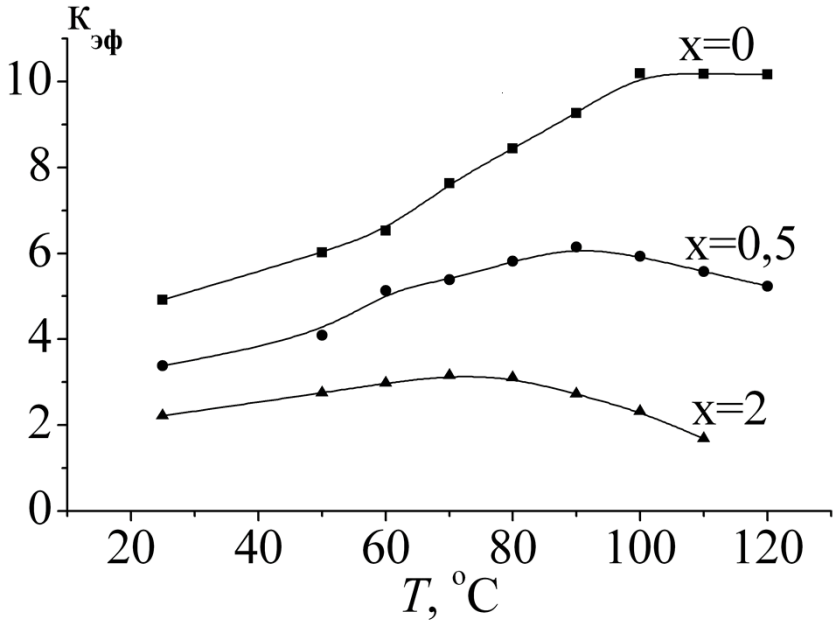


Рисунок 4.4. Температурные зависимости коэффициента эффективной диэлектрической нелинейности $К_{эф}(T)=\varepsilon'_{м\_эф}(T)/\varepsilon'_{0\_эф}(T)$ керамики ВРТС на частоте 10 Гц

изменения в полевой зависимости диэлектрического отклика обусловлены динамикой доменов и их границ. По мере увеличения размытия ФП доменная составляющая существенно уменьшается и нелинейность отклика, в основном, определяется процессами индуцирования макроскопического полярного состояния из микроскопического (скопления полярных нанообластей и фазовых границ). При этом, как следует из температурной зависимости $К_{эф}(T)$, область насыщения данного параметра существенным образом зависит от положения исследуемой температуры относительно температуры T_m для соответствующего состава. Это является следствием того, как сильно доменная составляющая ослабевает при подходе к температуре ФП. Особенно это выражено в составе с x=2 вес.%, где $К_{эф}$ уже при T=80 ^{0}C, что ниже T_m почти на 40 градусов, начинает существенно уменьшаться.

На рисунке 4.5 представлены амплитудные зависимости эффективной диэлектрической проницаемости $\varepsilon'_{эф}(E)$ и эффективных диэлектрических потерь $\varepsilon''_{эф}$ (E) на частотах 1 Гц и 10 Гц керамического материала $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$, измеренные в диапазоне температур от 25 до 130 ^{o}C. В этом случае значение поля в точке перегиба амплитудной зависимости $\varepsilon'_{эф}(E)$ отождествлялось со значением коэрцитивного поля E_C. Видно, что E_C существенно уменьшается с повышением температуры. Такая температурная зависимость $E_c(T)$ типична для сегнетоэлектрических материалов в сегнетоэлектрической фазе. Сравнение значений $\varepsilon'_{эф}$ (E), измеренных на разных частотах, позволило выявить, что значение $\varepsilon'_{эф}$ на частоте 1 Гц было больше значения $\varepsilon'_{эф}$ на частоте 10 Гц. Такая частотная зависимость характерна и для керамических материалов. При температуре выше точки фазового перехода наблюдается постепенное уменьшение значений $\varepsilon'_{эф}$ с увеличением E (кривые 5), тогда как диэлектрические потери $\varepsilon''_{эф}$ (E) не зависят от амплитуды поля (кривые 5). Этот факт хорошо согласуется с петлями поляризации, полученными при $T \geq T_{к\text{-}в}$, когда нелинейность отклика не исчезает, в отличие от диэлектрических потерь, которые становятся очень малыми.

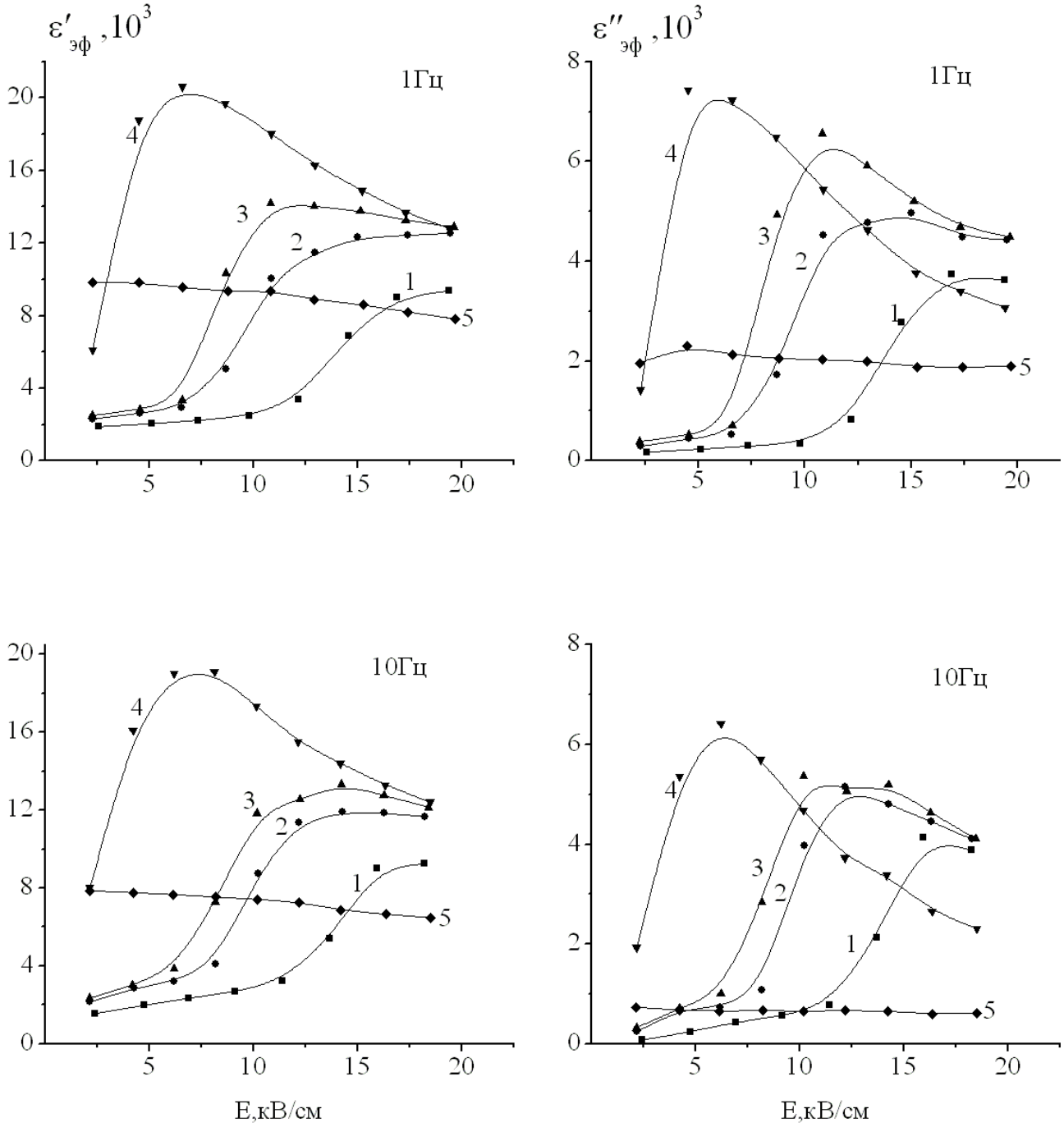


Рисунок 4.5 Амплитудные зависимости эффективной диэлектрической проницаемости $\varepsilon'_{эф}$ (E) и эффективных диэлектрических потерь $\varepsilon''_{эф}$ (E) сегнетокерамики $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$, полученные из петель поляризации на частоте 1 Гц и 10 Гц при различных температурах: 1 – 25 °C, 2 – 52 °C, 3 – 62 °C, 4 – 100 °C, 5 – 130 °C

Таким образом, выявленные существенные температурные и частотные эффекты на нелинейное поведение $\varepsilon'_{эф}$ (E) и $\varepsilon''_{эф}$ (E) в температурной области вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода обусловлены переключением сегнетоэлектрических доменов. В то же время в относительно протяженной области температур для керамики ВСТ наблюдается эффект, связанный с индукцией поляризации в области размытого фазового перехода.

Семейство амплитудных зависимостей $P_m(E)$ при различных температурах пьезокерамики титаната бария с примесью кальция на частоте 1 Гц и 10 Гц в сильных переменных полях, полученные при обработке петель поляризации (Рисунок 4.2) демонстрирует рисунок 4.6(а,б). При обработке амплитудных зависимостей $P_m(E)$ были получены зависимости $dP_m/dE_m(E)$, представленные на рисунке 4.6(в,г).

Из анализа рисунка 4.6(в,г) можно заключить, что имеет место смещение максимумов $E_c(T)$ кривых $dP_m/dE_m(E)$ в область более низких полей с ростом температуры [115].

На рисунке 4.7 представлены температурные зависимости коэрцитивного поля на частоте 1 Гц и 10 Гц, полученные по величине максимумов зависимостей $dP_m/dE_m(E)$. Видно, что с ростом температуры величина поля переключения поляризации уменьшается и в точке сегнетоэлектрического фазового перехода (T_m=110 ^oC) для данной керамики стремится к нулю. Сравнивая зависимости $E_c(T)$, видно, что значения коэрцитивных полей на частоте 10 Гц превышают значения E_c, полученные на частоте 1 Гц для кальцийсодержащей сегнетопьезокерамики. Такое различие может быть обусловлено замедленной динамикой доменов в сильных переменных полях [87,88,115].

В тоже время, сопоставляя значения коэрцитивных полей, полученные в постоянных смещающих полях при исследовании реверсивной зависимости $\varepsilon'(E)$ (Рисунок 3.8) со значениями коэрцитивных полей из рисунка 4.7, полученные в сильных переменных полях, можно заключить, что в области фазового перехода коэрцитивные поля как в одном, так и в другом случае сопоставимы по величине.

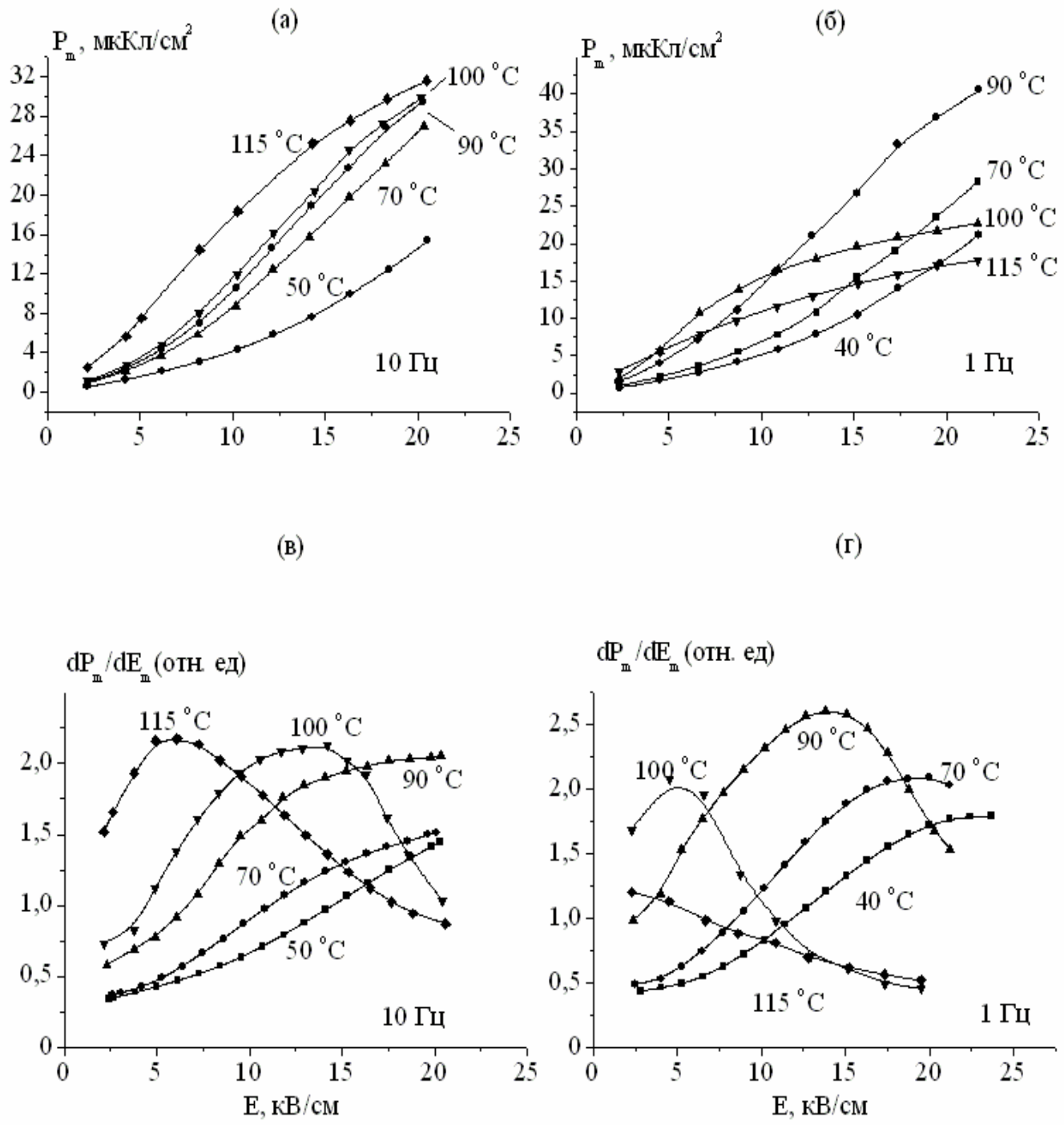


Рисунок 4.6. Амплитудные зависимости $P_m(E)$ и $\varepsilon'_{diff} \sim dP_m/dE_m$ на частоте 1 Гц и 10 Гц керамики $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$.

Однако, при температурах значительно меньших, чем T_m имеет место существенная разница в значениях коэрцитивных полей. Так при температуре 60 ^oC значение поля переключения поляризации в переменном поле составило 22 кВ/см, а в постоянном поле – 6 кВ/см.

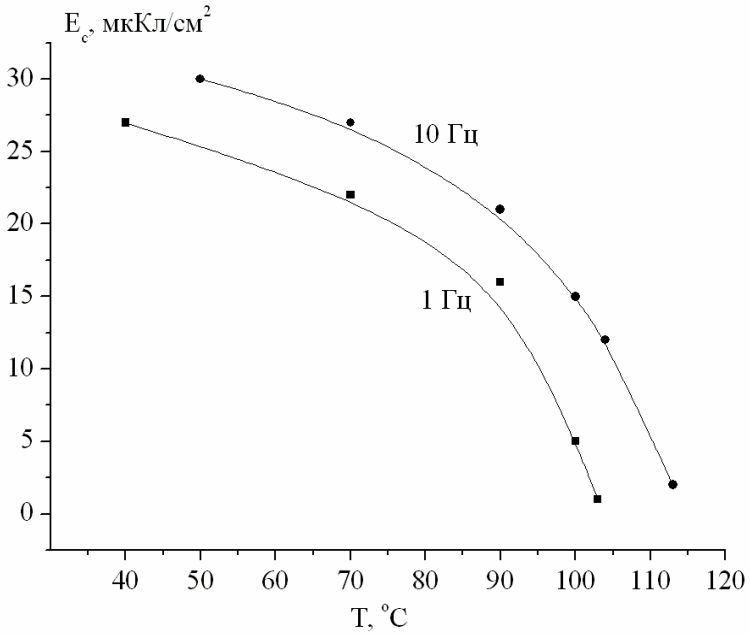


Рисунок 4.7. Температурные зависимости $E_c(T)$ керамики $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$ на частоте 1 Гц и 10 Гц.

Данные, представленные на рисунке 4.8, иллюстрируют температурную зависимость максимальных значений поляризации P_m, полученные при измерении поляризационных петель (Рисунок 4.2) в интервале температур $T \geq T_{к\text{-}в}$. Видно, что для малых амплитуд поля значения P_m относительно малы и увеличиваются с температурой, достигая максимума в области T_m. С увеличением амплитуды поля значения поляризации увеличиваются, и форма кривой P_m (T) становится типичной для температурной зависимости поляризации в области сегнетоэлектрического фазового перехода. В нашем случае уменьшение P_m (T) наблюдается только при более высоких температурах. На частоте 1 Гц наблюдается заметное уменьшение P_m (T) в области от 112 до 116 ° C, а на частоте 10 Гц затухание наблюдается даже при более высокой температуре. Этот факт свидетельствует о значительном вкладе процессов индукции поляризации в в керамике $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$ при температурах выше температуры фазового перехода. Следует обратить внимание на то, что на частоте 1 Гц после падения $P_m(T)$ рост снова наблюдается при более высоких температурах. Такое поведение связано с возрастающим вкладом процессов объемной проводимости при измерении петель поляризации на инфранизких частотах при относительно высоких температурах.

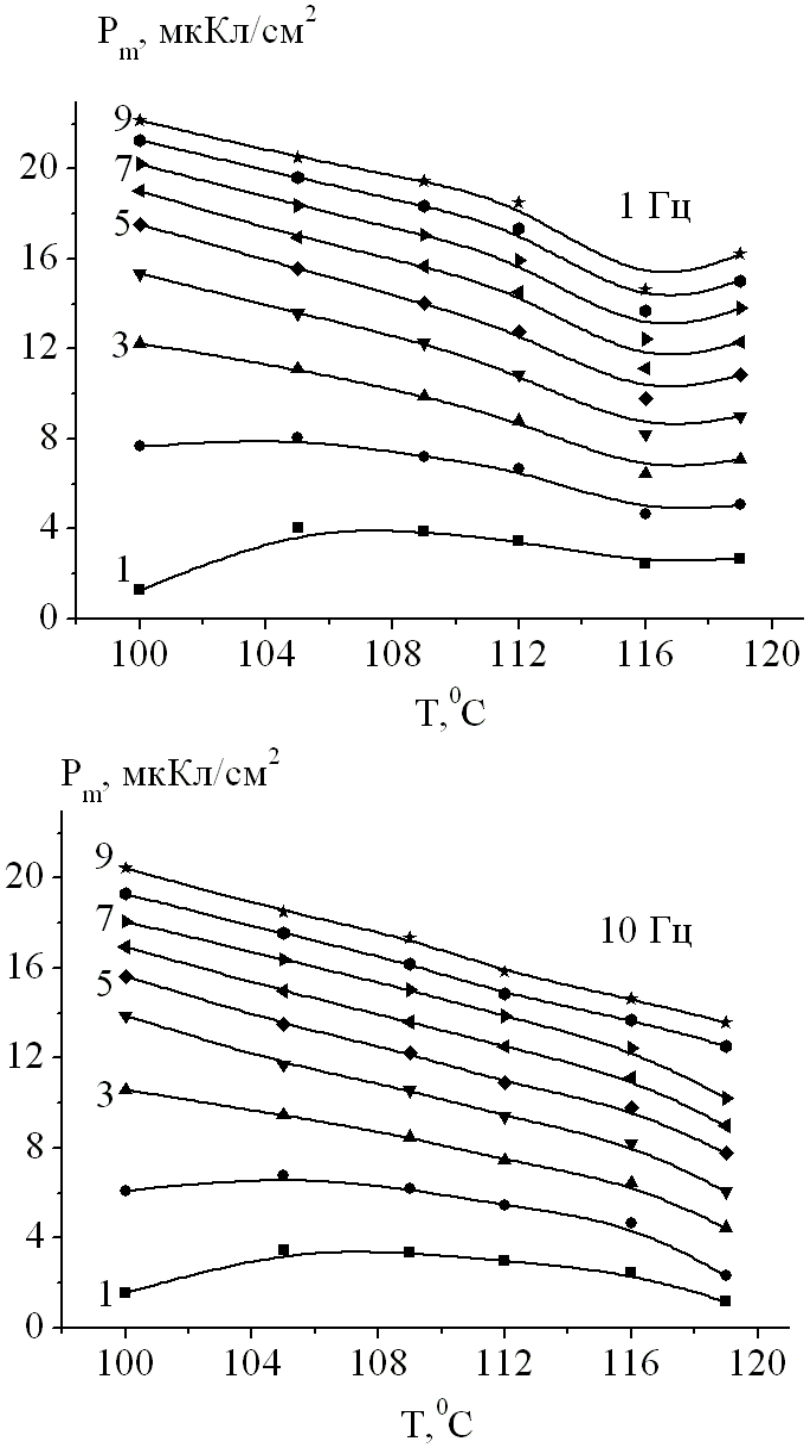


Рисунок 4.8. Температурные зависимости максимальной поляризации P_m в сегнетокерамике $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$, измеренные на частоте 1 и 10 Гц при различных амплитудах измерительного поля E, кВ/см (1 – 2.3 кВ/см, 2 – 4.5 кВ/см, 3 – 6.5 кВ/см, 4 – 8.7 кВ/см, 5 – 10.9 кВ/см , 6 – 12.9, кВ/см 7 – 15.1 кВ/см, 8 – 17.3 кВ/см, 9 – 19.4 кВ/см).

4.3 Проявление фотоэлектрических свойств при предварительной поляризации пьезосегнетокерамики (1-x)$Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3$+xCo_2O_3

На рисунке 4.9 представлены временные зависимости плотности фототока j(t) для керамик ВРТС с концентрацией оксида кобальта x=0, 0.1 и 0.5 вес.% полученные при воздействии на плоскопараллельные образцы, покрытые электродами из серебра, излучения оптического диапазона при комнатной температуре. В качестве источника излучения служил светодиод 5034W2C-DSA-A мощностью излучения 0,15 мВт/см^2. Один из электродов имел несколько отверстий диаметром 0.5 мм (ячеистый электрод), на который падало излучение от светодиода. Ток измеряли при помощи чувствительного вольтметра-электрометра по методике, описанной в [116].

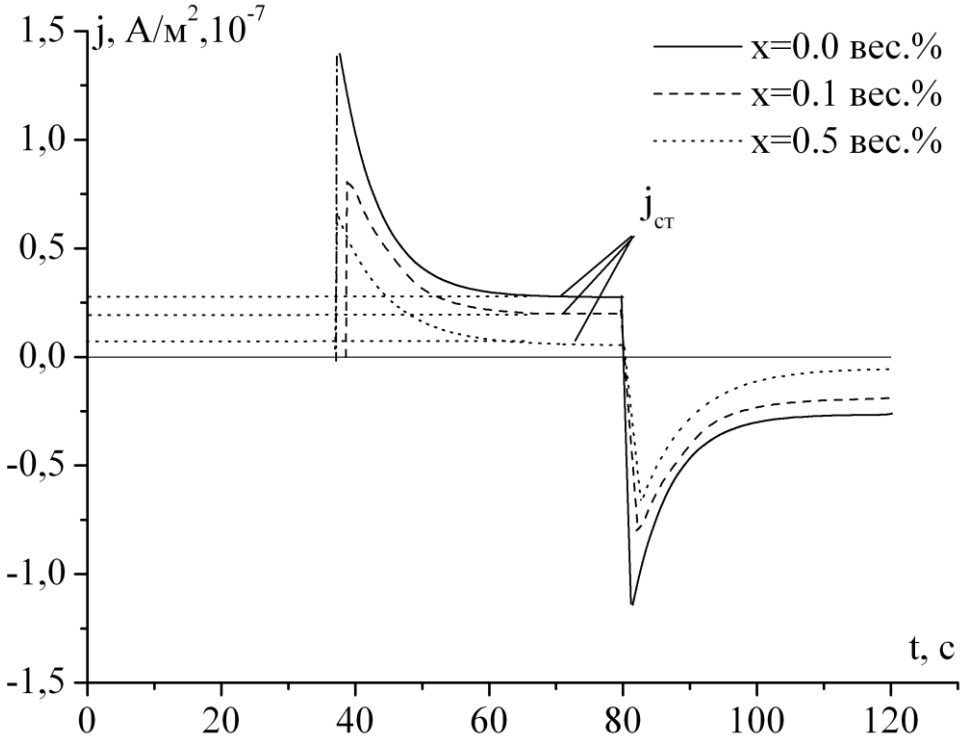


Рисунок 4.9. Временные зависимости плотности фотовольтаического тока j(t) в сегнетокерамике ВРТС при x=0, 0.1 и 0.5 вес.%

Как было показано в [117,118], вклад в j(t) может быть обусловлен пиротоком, фотовольтаическим током, током объемного заряда, током проводимости, и определяется соотношением, согласно [117]:

$$j=k\alpha I+\sigma E+eD(dn/dz), \qquad (4.2)$$

где k-константа Гласса, α-коэффициент абсорбции, I-интенсивность излучения, σ-фотопроводимость, E-электрическое поле в кристалле D-коэффициент диффузии, n-концентрация носителей.

С течением времени после включения света в результате переходного процесса величина плотности фототока, уменьшаясь по экспоненциальному закону, выходит на стационарное значение $j_{ст}$.

Из рисунка 4.10 видно, что с ростом концентрации оксида кобальта величина стационарного тока уменьшается. Учитывая результаты работы [119], можно сделать вывод, что увеличение примеси оксида кобальта в образцах приводит к увеличению концентрации глубоких ловушек в материале, уменьшая число носителей тока, определяющих величину стационарного фотоотклика.

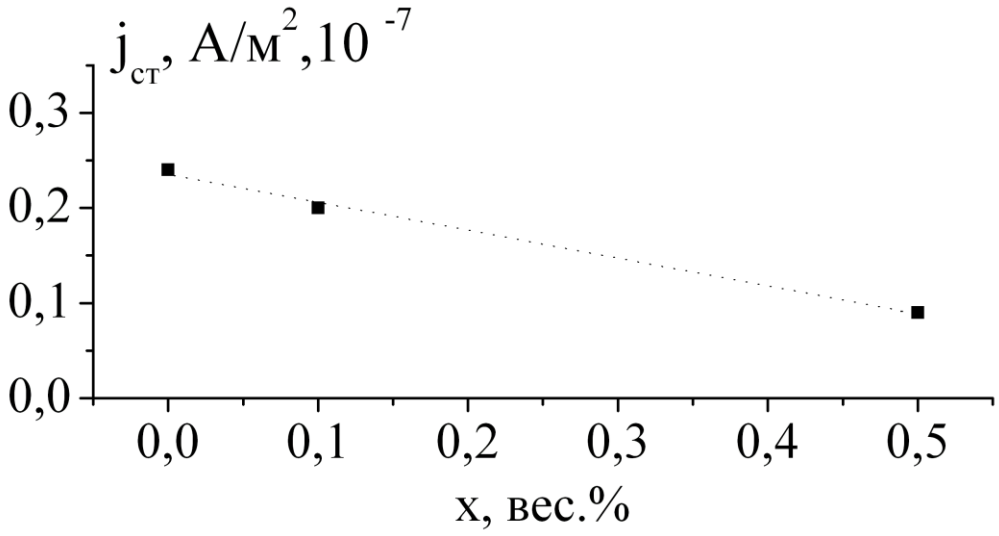


Рисунок 4.10. Зависимость стационарного тока от концентрации оксида кобальта в керамике ВРТС; точки – экспериментальные данные, пунктир – линейная аппроксимация экспериментальных данных

Согласно [120], эксплуатация сегнетоэлектрических материалов неизбежно связана с таким явлением как старение (деградация характеристик материала с течением времени), которое сопровождается закреплением доменов на дефектах кристаллической решетки. Процессы старения в сегнетокерамике приводят к ухудшению её электрофизических свойств [120], поэтому один из вопросов настоящего исследования заключался в выявлении влияния фактора старения на величину фотоотклика в керамике ВРТС с концентрацией примеси кобальта x=0,5 (рис. 4.11). Из рисунка 4.11 видно, что величина стационарного тока, а также величина остаточной поляризации, полученная из петель поляризации (ПП) (вставки рис. 4.11), в состаренном образце значительно уменьшаются.

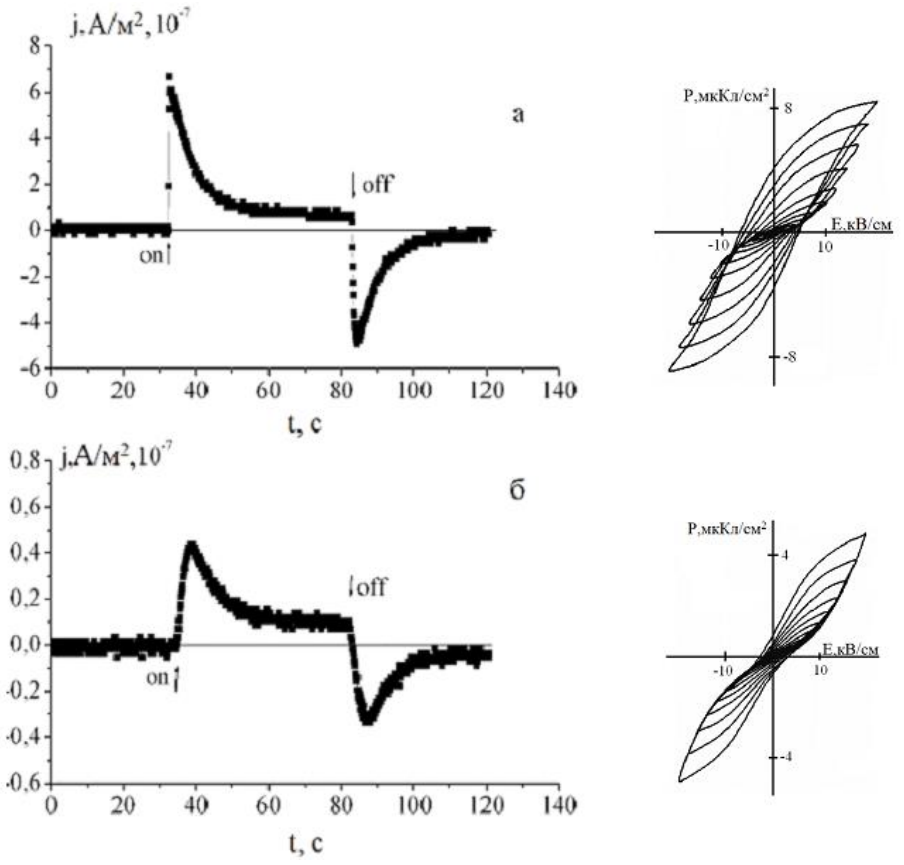


Рисунок 4.11. Временные зависимости плотности фототока j(t) в сегнетокерамике ВРТС при x=0,5 вес.% при воздействии оптического диапазона при $T_{ком}$: а – для образца без старения и б – состаренного образца (выдержка при $T_{ком}$ в течение 7 суток), на вставках петли поляризации, полученные на частоте 10 Гц

Данный факт подтверждают вывод о деградации физических свойств при старении и связан с взаимодействием дефектов кристаллической структуры различной природы с одной стороны, и свободных носителей и/или доменных границ (ДГ) с другой. Одним из возможных механизмов взаимодействия является захват дефектами – «ловушками» свободных носителей заряда или в более крупных масштабах закрепление ДГ на рельефе дефектов, что будет приводить к уменьшению их подвижности и ослаблению вклада в электрофизический отклик материала. В частности, о закреплении (пининге) ДГ дефектами на состаренных образцах свидетельствует появление перетяжки ПП (вставка на рис. 4.11). Таким образом, уменьшение величины стационарного тока (проявление явления АФЭ) как при старении, так и при легировании оксидом кобальта, по-видимому, обусловлено схожим механизмом – захватом свободных носителей заряда локализованными «ловушками», но при увеличении концентрации Co_2O_3 – увеличивается их концентрация, а при старении связан с релаксационной природой экспоненциального уменьшения параметров со временем.

4.4. Выводы

1. При исследовании эффективной диэлектрической проницаемости $\varepsilon'_{эф}$ в сегнетокерамике $(1-x)Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+xCo_2O_3$ выявлено, что максимумы амплитудных зависимостей $\varepsilon'_{эф}(E)$ с ростом температуры для всех исследуемых составов керамических образцов сдвигаются в сторону уменьшения E; этот сдвиг проявляется сильнее у состава с наибольшим размытием ФП (x=2), и обуславливается широким набором критических полей полярных нанообластей при их переориентации во внешнем поле.

2. Определен коэффициент эффективной диэлектрической нелинейности $K_{эф}$ в широкой области температур и установлено, что наибольшие значения $K_{эф}$ наблюдаются в составе с четким ФП, где основной вклад в $\varepsilon'_{эф}(E)$ обусловлен

динамикой доменов и их границ. По мере увеличения разупорядоченности среды, сопровождающейся размытием ФП (с добавлением Co_2O_3), доменная составляющая существенно уменьшается и нелинейность отклика будет, в основном, определяться процессами индуцирования макроскопического полярного состояния из микроскопического (скопления полярных нанообластей и фазовых границ).

3. Температурные зависимости коэрцитивного поля керамики $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$ на частоте 1 Гц и 10 Гц, полученные по величине максимумов из зависимостей $dP_m/dE_m(E)$ показали уменьшение величины коэрцитивного поля с ростом температуры, а в точке сегнетоэлектрического фазового перехода (T_m=110 ^oC) E_c стремится к нулю. Сравнивая зависимости $E_c(T)$, видно, что значения коэрцитивных полей, полученные на частоте 10 Гц превышают значения E_c, полученные на частоте 1 Гц для данной сегнетопьезокерамики.

4. При исследовании амплитудных зависимостей эффективной диэлектрической проницаемости $\varepsilon'_{эф}$ в сегнетокерамике $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$ выявлено, что максимумы амплитудных зависимостей $\varepsilon'_{эф}(E)$ при повышении температуры образца смещаются в сторону уменьшения поля *E*. Сравнение значений $\varepsilon'_{эф}$ (E), измеренных на разных частотах выявило, что значение $\varepsilon'_{эф}$ полученное на частоте 1 Гц было больше значения $\varepsilon'_{эф}$ на частоте 10 Гц. При температуре выше точки фазового перехода наблюдалось постепенное уменьшение значений $\varepsilon'_{эф}$ с увеличением E.

5. Исследование кинетических зависимостей плотности фотоотклика при воздействии излучением оптического диапазона на предварительно поляризованные образцы кобальтосодержащей керамики ВРТС при x=0, 0.1 и 0.5 вес.% выявлено, что с ростом содержания оксида кобальта величина максимума плотности фототока, а также величина стационарного тока при включении и выключении света уменьшаются.

6. При изучении влияния фактора старения на кинетику фотоотклика для состава керамики ВРТС при x=0.5 вес.% выявлено, что для состаренного образца

значения и максимального и установившегося токов заметно уменьшаются по сравнению с несостаренным образцом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе исследован диэлектрический отклик и поляризационные процессы в сильных и слабых переменных полях и постоянных смещающих полях на низких и инфранизких частотах, упругие и фотоэлектрические свойства сегнетокерамического материала ВРТС на основе титаната бария, причем получены новые сведения о влиянии различной концентрации оксида кобальта на электрофизические свойства материала.

В ходе проведённых исследований можно сформулировать основные результаты и выводы:

1. На основании результатов диэлектрических измерений в слабых электрических полях установлено, что с увеличением концентрации кобальта температура сегнетоэлектрического фазового перехода T_m в сегнетокерамике ВРТС смещается в область низких температур.
2. С ростом содержания Co_2O_3 в исследуемой керамике сегнетоэлектрический фазовый переход размывается. Параметр размытия γ меняется от 1,18 для состава с x=0.1 до 1,8 для состава с x=2 вес.%.
3. При исследовании диэлектрической проницаемости в сильных смещающих полях увеличение концентрации оксида кобальта в сегнетокерамике ВРТС приводит к ослаблению влияния сильных смещающих полей в пределах $E_{см} \leq 20$ кВ/см на величину сдвига температуры сегнетоэлектрического фазового перехода T_m.
4. При подаче на образец сильного смещающего поля $E_{см}$ на реверсивных зависимостях диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(E_{см})$ наблюдаются минимумы, обусловленные эффектом «зажатия» антипараллельных доменов Драугарда – Янга. В случае твердых растворов с долей кобальта x=0.5 и x=2 вес.% минимумы на зависимостях $\varepsilon'(E_{см})$ исчезают. Это свидетельствует об изменении

доменных границ в сегнетокерамике ВРТС в сравнении с исходным материалом (без кобальта).

5. Температурная зависимость скорости ультразвуковой волны υ(T) в составе керамики $0{,}98Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+0{,}02Co_2O_3$ проходит через широкий минимум, лежащий на оси температур ниже температуры T_m. Это показывает, что сегнетоэлектрический фазовый переход в данном составе принимает черты фазового перехода релаксорного типа.
6. Величина стационарного тока уменьшается с ростом концентрации оксида кобальта

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Jin, L. Decoding the Fingerprint of Ferroelectric Loops: Comprehension of the Material Properties and Structures / Jin, L., Li, F., Zhang, S., Zhang, S. // Journal of the American Ceramic Society. – 2014. – V. 97. – P. 1-27.

[2] Damjanovic, D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics / D. Damjanovic. // Reports on Progress in Physics. 1998. – V.61. – issue 9. – P. 1267-1324.

[3] Лайнс, М. Сегнтоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс. М.: Мир, 1981. – 736 с.

[4] Mayergoyz, I. D. Mathematical models of hysteresis and their applications / I. D. Mayergoyz. New York. Academic Press, 2003. – P. 498.

[5] Damjanovic, D. Hysteresis in Piezoelectric and Ferroelectric Materials / D. Damjanovic, I. D. Mayergoyz, G. Bertotty. // The Sciences of Hysteresys. Amsterdam. Elsevier, 2006. – V. 3. – P. 337-465.

[6] Яффе, Б. Пьезоэлектрическая керамика / Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. М.: Мир, 1974. – 288 с.

[7] A. von Hippel. Ferroelectricity, Domain Structure, and Phase Transitions of Barium Titanate / A. von Hippel // Rev. Mod. Phys. 1950. – V. 22. – P. 221-237.

[8] Funsueb, N. Electrical properties and microstructure of phase combination in $BaTiO_3$-based Ceramics / N. Funsueb, A. Limpichaipanit , A. Ngamjarurojana. // Journal of Physics: Conference Series. Bristol, 2018. – V. 1144(1).

[9] He, C. Self-polarized high piezoelectricity and its memory effect inferroelectric single crystal / C. He, Z. Wang, X. Li, X. Yang, Z. G. Ye. // Acta Materialia. 2017. – V. 125. – P. 498-505.

[10] Funsueb, N. Effect of composition and grain size on dielectric, ferroelectric and induced strain behavior of PLZT/ZrO_2 composites / N. Funsueb, A. Ngamjarurojana, T. Tunkasiri, A. Limpichaipanit // Ceramics International. 2018. – V. 44(6). – P. 6343-6353.

[11] Jona, F. Ferroelectric Crystals / F. Jona, G. Shirane. – Oxford: Pergamon Press, 1962. – 402 p.

[12] Zivkovic, Lj. M. SEM investigation of domain structure in (Ba,Ca,Pb)TiO_3 / Lj.M. Zivkovic, B.D. Stojanovic, V. B. Pavlovic, Z. S. Nikolic, B. A. Marinkovic, T. V. Sreckovic // J. Eur. Ceram. Soc. – 1999. – V. 19. – P. 1085–1087.

[13] Arlt, G., Hennings D., De With G. Dielectric properties of finegrained barium titanate ceramics / G. Arlt, D. Hennings, G. de With //Journal of applied physics. – 1985. – V. 58. – №. 4. – P. 1619-1625.

[14] Vijatović, M. Effect of powder synthesis method on $BaTiO_3$ ceramics / M. M. Vijatović, R. M. Vasic, D. J. Bobic, M. L. Zivkovic, D. B. Stojanovic // Processing and Applicatio of Ceramics. – 2008. – V. 2, issue 1. – P. 27-31.

[15] Gimadeeva, V. Study of the electric field-induced domain structure transformation in $BaTiO_3$ ceramics by high resolution methods / V. Gimadeeva, D. O. Alikin, A. S. Abramov, D. S. Chezganov, Q. Hu, X. Wei, V. Ya. Shur // Ferroelectrics. – 2020. – V.559. – P. 83-92.

[16] Киселев, Д. А. Особенности поведения доменной структуры кристаллов $BaTiO_3$ в процессе термического нагрева и охлаждения / Д. А. Киселев, Т. С. Ильина, М. Д. Малинкович, О. Н. Сергеева, Н. Н. Большакова, Е. М. Семенова // ФТТ. – 2018. – Т. 60. – №4. – С. 734-738.

[17] Arya, P. R. Polymeric citrate precursor route to the synthesis of nano-sized barium lead titanates / P. R. Arya, P. Jha, G. N. Subbanna, A. K. Ganguli // Mater. Res. Bull. – 2003. – V. 38. – P. 617.

[18] Boulos, M. Hydrothermal synthesis of nanosized $BaTiO_3$ powders and dielectric properties of corresponding ceramics / M. Boulos, S. Guillement-Fritsch, F. Mathieu, B. Durand, T. Lebey, V. Bley // Solid State Ionics. – 2005. – 176. – P. 1301-1309.

[19] Xu, H. Tetragonal Nanocrystalline Barium Titanate Powder: Preparation, Characterization, and Dielectric Properties / H. Xu, L. Gao // J. Am. Ceram. Soc. – 2003. – V. 86. – P. 203-205.

[20] Vinothini, V. Synthesis of barium titanate nanopowder using polymeric precursor method / V. Vinothini, P. Singh, M. Balasubramanian // Ceramics International. – 2006. – V. 32. – P. 99-103.

[21] Duran, P. Densification behaviour, microstructure development and dielectric properties of pure $BaTiO_3$ prepared by thermal decomposition of (Ba,Ti)- citrate polyester resins. / P. Duran, D. Gutierrez, J. Tartaj, C. Moure. // Ceram. Int. 2002, V. 28, P. 283–292.

[22] Stojanović, B. D. Ferroelectric properties of mechanically synthesized nanosized barium titanate / B. D. Stojanović, Č. Jovalekić, V. Vukotic, A. Z. Simões, J. A. Varela // Ferroelectrics. – 2005. – V. 319. – P. 65–73.

[23] Buscaglia, V. Nanostructured barium titanate ceramics / V. Buscaglia, M. Viviani, M. T. Buscaglia, P. Nanni, L. Mitoseriu, A. Testino, E. Stytsenko, M. Daglish, Z. Zhao, M. Nygren // Powder Technology. – 2004. – V. 148. – №. 1. – P. 24-27.

[24] Simon-Seveyrat, L. Re-investigation of synthesis of $BaTiO_3$ by conventional solid-state reaction and oxalate coprecipitation route for piezoelectric applications / L. Simon-Seveyrat, A. Hajjaji, Y. Emziane, B. Guiffard, D. Guyomar // Ceram. Int. – 2007. – V. 33. – P. 35–40.

[25] Kim, H. T. Sintering of nanocrystalline $BaTiO_3$ / H. T. Kim, Y. H. Han // Ceramics International. – 2004. – V. 30. – №. 7. – P. 1719-1723.

[26] Tsur, Y. Crystal and defect chemistry of rare earth cations in $BaTiO_3$ / Y. Tsur, T.D. Dunbar, C. A. Randal // J. Electroceram. – 2001. – V. 7. – P. 25-34.

[27] Tsur, Y. Site occupancy of rare-earth cations in $BaTiO_3$ / Y. Tsur, A. Hitomi, I. Scrymgeour, C. A. Randall // Jpn. J. Appl. Phys. – 2001. – V. 40. – P. 255-258.

[28] Feng, Y. Defects and aliovalent doping engineering in electroceramics / Y. Feng, J. Wu, Q. Chi, W. Li, Y. Yu, W. Fei // Chem. Rev. – 2020. – V.120. – P. 1710-1787.

[29] Sharma, V. Comprehensive examination of dopants and defects in $BaTiO_3$ from first principles / V. Sharma, G. Pilania, G. A. Rossetti, K. Slenes, R. Ramprasad // Phys. Rev B. – 2013. V. 87. – P. 1-7.

[30] Zhao, C. Multifunctional barium titanate ceramics via chemical modification tuning phase structure / C. Zhao, Y. Huang, J. Wu // InfoMat. 2020. – V. 2. – P. 1163-1190.

[31] Huang, Y. Multiphase coexistence and enhanced electrical properties in (1-x-y)$BaTiO_3$-x$CaTiO_3$-y$BaZrO_3$ lead-free ceramics / Y. Huang, C. Zhao, X. Lv, H. Wang, J. Wu // CeramInt. – 2017. – V. 43. – P. 13516-13523.

[32] Shu, C. A phase diagram of Ba1-xCaxTiO_3 (x=0-0.30) piezoceramics by Raman spectroscopy / C. Shu, D. Reed, T. W. Button // J. Am. Ceram. Soc. – 2018. – V. 101. –P. 2589-2593.

[33] Markiewicz, E. Effect of cobalt doping on the dielectric response of $Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3$ ceramics / E. Markiewicz, R. Bujakiewicz-Korońska, D. Majda, L. O. Vasylechko, A. Kalvāne, M. Matczak // J. Electroceramics. – 2013. – V. 32. – P. 92-101.

[34] Shirane, G. On the phase transition in barium-lead titanate / G. Shirane, A. Takeda // J. Physical Soc. Japan. – 1951. – V. 6. – P. 274-278.

[35] Mcquarrie, M. Studies in the system (Ba, Ca, Pb)TiO_3 / M. Mcquarrie, J. Am. Ceram. Soc. – 1957. – V. 40. – P. 35-41

[36] Lou, Q. W. Ferroelectric properties of Li doped BaTiO3 ceramics / Q.W. Lou, X. Shi, X. Z. Ruan // J. Am. Ceram. Soc. – 2018. – V. 101. – P. 3597-3604.

[37] Ren, P. R. Impedance spectroscopy studies of bulk electrical conduction in A-site acceptor K-doped $BaTiO_3$ / P. R. Ren, H. Q. Fan, X. Wang // J. Mater. Sci. – 2013. – V. 48. – P. 7028-7035.

[38]. Liu, X. M. Crystal structure and electrical properties of lead-free (1-x)$BaTiO_3$-x(Bi1/2A1/2)TiO_3 (A=Ag, Li, Na, K, Rb, Cs) ceramics / X. M. Liu, X. L.Tan // J. Am. Ceram. Soc. – 2013. – V. 96. – P. 3425-3429.

[39]. Huang, Y. L. Giant electrostrictive responses and temperature insensitive strain in barium titanate-based ceramics / Y. L. Huang, C. L. Zhao, J. G. Wu // Adv. Electron Mater. – 2018. – V. 4. – P. 1800075.

[40] Liu, W. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics / W. Liu, X. Ren // Phys. Rev. Lett. – 2009. – V. 103. – P. 257602.

[41] Yuan, R. H. Ferroelectric, elastic, piezoelectric, and dielectric properties of $Ba(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$-x$(Ba_{0.82}Ca_{0.18})TiO_3$ Pb-free ceramics / R. H. Yuan, D. Q. Xue, Y. M. Zhou, X. D. Ding, J. Sun, D. Z. Xue // J. Appl. Phys. – 2017. – V. 122. – P .044105.

[42] Zhao, C. Composition-driven phase boundary and electrical properties in $(Ba_{0.94}Ca_{0.06})(Ti1–xMx)O_3$ (M=Sn, Hf, Zr) lead-free ceramics / C. Zhao, H. Wang, J. Xiong, J. Wu // Dalton Trans. – 2016. – V. 45. – P. 6466-6480.

[43] Kalyani, A.K. Orthorhombic-tetragonal phase coexistence and enhanced piezo-response at room temperature in Zr, Sn, and Hf modified $BaTiO_3$ / A. K. Kalyani, K. Brajesh, A. Senyshyn, R. Ranjan // Appl. Phys. Lett. – 2014. – V. 104. – P. 252906

[44] Zhao, C. Site engineering and polarization characteristics in $(Ba1−yCay)(Ti1−xHfx)O_3$ lead-free ceramics / C. Zhao, W. Wu, H. Wang, J. Wu // J. Appl. Phys. – 2016 . – V. 119. – P. 024108.

[45] Yao, Y. Large piezoelectricity and dielectric permittivity in $BaTiO_3$-$xBaSnO_3$ system: the role of phase coexisting / Y. Yao, C. Zhou, D. Lv // EPL. – 2012. – V. 98. – P. 27008.

[46] Zhao, C. Practical high piezoelectricity in barium titanate ceramics utilizing multiphase convergence with broad structural flexibility / C. Zhao, H. Wu, F. Li // JACS. – 2018. – V. 140. – P. 15252-15260.

[47] Abebe, M. Structural perspective on the anomalous weak-field piezoelectric response at the polymorphic phase boundaries of (Ba, Ca)(Ti, M)O_3 lead-free piezoelectrics (M=Zr, Sn, Hf) // M. Abebe, K. Brajesh, A. Mishra, A. Senyshyn, R. Ranjan // Phys. Rev. B. – 2017. – V. 96. – P. 014113.

[48] Ang, C. Impurity-induced ferroelectric relaxor behavior in quantum paraelectric $SrTiO_3$ and ferroelectric $BaTiO_3$ / C. Ang, Z. Yu, Z. Jing // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61. – P. 957-961.

[49] Liu, S. J. Abnormal curie temperature behavior and enhanced strain property by controlling substitution site of Ce ions in $BaTiO_3$ ceramics / S. J. Liu, L. X. Zhang, J. P. Wang, Y. Y. Zhao, X. Wang // CeramInt. – 2017. – V. 43. – P. 10683-10690.

[50] Acosta, M. BaTiO3-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives / M. Acosta, M.N. Novak, V. Rojas, S. Patel, R. Vaish, J. Koruza, G. A. Rossetti, J. Rödel // Applied physics reviews. – 2017. – V. 4. – P. 041305.

[51] Mansuri, A. Investigation of structural phase evolution and dielectric response of Co-doped $BaTiO_3$ / A. Mansuri, I. N. Bhatti, A. K. Mishra //Journal of Advanced Dielectrics. – 2018. – V. 8. – P. 1850024.

[52] Butee, S. Significant improvement in Curie temperature and piezoelectric properties of $BaTiO_3$ with minimum Pb addition / S. Butee, K. R. Kambale, Ajinkya Ghorpade, Abhay Halikar, Rahul Gaikwad, Himanshu Panda // Journal of Asian Ceramic Societies. – 2019. – V. 7. – P. 407-416.

[53] Singh, R. Structure composition correlation in KNN-BT ceramics - An X-ray diffraction and Raman spectroscopic investigation. / R. Singh, K. R. Kambale, A. R. Kulkarni // Mat. Chem. Phys. – 2013. – V. 138. – P. 905–908.

[54] Tlen, T - Y. Effect of additives on properties of lead titanate / T - Y. Tlen, W. G. Carlson // J. Am. Ceram. Soc. – 1962. – V. 45. – P. 567–571.

[55] Ali, Al. Enhancement of piezoelectric and ferroelectric properties of $BaTiO_3$ ceramics by aluminum doping / Al. Ali, C. W. Ahn, Y. S. Kim // Ceram. Int. – 2013. –V. 39. – P. 6623–6629.

[56] Rahaman, M. N. Ceramic Processing and Sintering / M.N. Rahaman. // 2nd ed. New York: Marcel Dekker Inc. – 2003. – P. 624–625.

[57] Jondhe, L. C. De Sintering of ceramics, handbook of advanced ceramics / L. C. De Jondhe, M. N. Rahaman // Materials Science. New York: Elsevier. – 2003. – V. 1, Ch.4. – P. 213–218.

[58] Rani, A. Structural, electrical, magnetic and magnetoelectric properties of Co-doped $BaTiO_3$ multiferroic ceramics / A. Rani,, J. Kolte, P. Gopalan // Ceramics International. – 2018. – V. 44. – P. 16703-16711.

[59] Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Crystallogr. Sect. A: crystal Physics, Diffraction, Theor. General. Crystallogr. – 1976. – V. 32. – P. 751–767.

[60] Yu, S. W. Synthesis and characterization the dielectric properties of cobalt doping hexagonal $BaTiO_3$ / S. W. Yu, W. C. V. Yeh, J. L. Jou, C. M. Lei // Ferroelectrics. – 2013. – V. 456, P. 31–37.

[61] Das, S. Effect of equiproprotional substitution of Zn and Mn in $BaTiO_3$ ceramic—An index to multiferroic applications / S. Das, P. Rout, S. Pradhan, B. Roul // J. Adv. Ceram. 2012. – V. 1. – P. 241–248.

[62] Wang, J. Phase component and conductivities of Co-doped $BaTiO_3$ thermistors / J. Wang, H. Zhang, Y. Li, Z. Li // J. Mater. Sci. Mater. Electron. – 2010. – V. 21. – P. 811–816.

[63] Das, S. Structural and magnetic properties of $Ba_{0.9}8Zn_{0.02}Ti1\text{-}xMnxO_3$ ceramics / S. Das, P. Rout, S. Pradhan, B. Roul // J. Electroceram. – 2013. – V. 30. – P. 266–271.

[64] Mohiddon, M. Dielectric dispersion study of Mn-doped PLZT (8/65/35) / M. Mohiddon, K.L. Yadav // Phys. Status Solidi A. – 2009. – V. 206. – P. 1606–1615.

[65] Kim, D. Dielectric properties and temperature stability of $BaTiO_3$ co-doped La_2O_3 and Tm_2O_3 / J. Kim, T. Noh, J. Ryu, Y.-N. Kim and H. Lee // Curr. Appl. Phys. – 2012. – V. 12, P. 952-956.

[66] Kumbhar,S. S. Structural, dielectric and magnetic properties of Ni substituted zinc ferrite / S. S. Kumbhar, M. A. Mahadik, V. S. Mohite, K.p. Y. Rajpure, J. H. Kim, A. V. Moholkar, C. H. Bhosale // J. Magn. Magn. Mater. – 2014. – V. 363. – P. 114-120.

[67] Guo, Z. Structural and multiferroic properties of Fe-doped $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ solids / Z. Guo, L. Pan, C. Bi, H. Qiu, X. Zhao, L. Yang, M. Y. Rafique // J. Magn. Magn. Mater. – 2013. – V. 325. – P. 24–28.

[68] Das, S. Magnetic and ferroelectric properties of Ni doped $BaTiO_3$ / S. Das, R. Mishra, B. Roul // Solid State Commun. – 2014. – V. 191. – P. 19-24.

[69] Du, G. P. Effects of niobium donor doping on the phase structures and magnetic properties of Fe-doped $BaTiO_3$ ceramics / G. P. Du, Z. J. Hu, Q. F. Han, X. M. Qin, W. Z. Shi // J. Alloy. Compd. – 2010. – V. 492. – P. 79-81.

[70] Pardo, L. Theoretical treatment of ferroelectric composites using Monte Carlo calculations / L. Pardo, J. Mendiola, C. Alemany // J. Appl. Phys. – 1988. – V. 64. – P. 5092–5097.

[71] Ul, R. Aging behavior in Co doped barium titanate ceramics / R. Ul, Mai Pham-Thi, P. Marchet // Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics, European Conference on Application of Polar Dielectrics, and Piezoelectric Force Microscopy Workshop. – 2016. – P. 1-4.

[72] Silva, R. S. Multifuncional translucent ferroelectric Ba1−xCaxTiO$_3$ ceramics produced by laser sintering / R. S. Silva, L. M. Jesus, T .C. Oliveira, D. V. Sampaio, J. C. A. Santos, A. C. Hernandes // Journal of the European Ceramic Society. – 2016. –
V. 36. – P. 4023-4030.

[73] Zhuang, Z. Q. The effect of octahedrally-coordinated calcium on the ferroelectric transition of BaTiO$_3$ / Z. Q. Zhuang, M.P. Harmer, D. M. Smyth, R. E. Newnham // Mater. Res. Bull. – 1987. – V. 22. – P. 1329.

[74] Bokov, A.A. Recent advances in diffuse ferroelectric phase transitions / A.A. Bokov // Ferroelectrics. – 1992. – V. 131. – P. 49–55.

[75] Yun, S. Investigation of dielectric relaxation mechanism in bismuth doped barium calcium titanate ceramics by dielectric and Raman spectroscopy / S. Yun, X. Wang, J. Li, J. Shi, D. Xu // Mater. Chem. Phys. – 2009. – V. 116. – P. 339–343.

[76] Zhang, L. Comment on the use of calcium as a dopant in X8R BaTiO$_3$-based ceramics / L. Zhang, O. P. Thakur, A. Feteira, G. M. Keith, A.G. Mould, D. C. Sinclair, A. R. West // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V. 90. – P. 142914.

[77] Uchino, K. Critical exponents of the dielectric constants in diffuse-phase transition crystals / K. Uchino, S. Namura // Ferroelectric Lett. – 1982. – V. 44. – P. 55-61.

[78] Lia, C.-X. Effects of sintering temperature and poling conditions on the electrical properties of Ba$_{0.70}$Ca$_{0.30}$TiO$_3$ diphasic piezoelectric ceramics / C.-X. Lia, B. Yanga, S.-T. Zhang, R. Zhang, W.-W. Cao // Ceram. Int. – 2013. – V. 39. – P. 2967-2973.

[79] Frey, M. H. The role of interfaces on an apparent grain size effect on the dielectric properties for ferroelectric barium titanate ceramics / M. H. Frey, Z. Xu, P. Han, D. A. Pay // Ferroelectrics. – 1998. – V. 206. – P. 337-353.

[80] Бурханов, А. И. Медленные процессы релаксации поляризации в неупорядоченных сегнетоэлектриках и родственных материалах: дис. д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / Бурханов Анвер Идрисович. – Воронеж, 2004. – 307 с.

[81] ASTM–D 150–70. Методы определения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь твердых электроизоляционных материалов при переменном токе // Сборник стандартов США. М.: ЦИОНТ ПИК ВИНИТИ. –1979. – № 25. – С. 188-207.

[82] Тейлор, Дж. Введение в теорию ошибок / Дж. Тейлор. – М. : Мир, 1985. – 272 с.

[83] Sawyer, C. B. Rochelle Salt as a Dielectric / C. B. Sawyer, C. H. Tower // Phys. Rev. – 1930. – V. 35. – № 1. – P. 269-273.

[84] Барфут, Дж. Введение в физику сегнетоэлектрических явлений. Пер. с англ. Под ред. Л. А. Шувалова / Дж. Барфут. – М. : Мир, 1970. – 352 с.

[85] Bormanis, K. Dielectric and acoustic properties of modified barium titanate ceramics // K. Bormanis, A. Kalvane, A. I. Burkhanov, L. Eglite, R. V. Dikov / Ferroelectrics. – 2019. – V. 538. – P. 12-19.

[86] Burkhanov, A. I. The effect of bias field on the dielectric response of $Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+Co_2O_3$ / A. I. Burkhanov, R. V. Dikov, K. Bormanis // Ferroelectrics. – 2021. – V. 574. – P. 72-77.

[87] Смоленский, Г.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г.А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов, Н. Н. Крайник, Р. Е. Пасынков, М. С. Шур. – Л.: Наука, 1971 – 476 с.

[88] Иона, Ф. Сегнетоэлектрические кристаллы / Ф. Иона, Д. Ширане. – М.: Мир, 1965 – 554 с.

[89] Triebwasser, S. Space charge fields in $BaTiO_3$ / S. Triebwasser. // Phys. Rev. – 1960. – V. 118. – P. 100-105.

[90] Bujakiewicz-Koronska, R. Physical properties of $(1-x)Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+xCo_2O_3$ (x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0 wt%) ceramics / R. Bujakiewicz-Koronska, E. Markiewicz, D. M. Nalecz, L. Vasylechko, M. Balanda, M. Fitta, E. Juszynska-Galazka, A. Kalvane // Ceramics International. – 2014. – V. 41. – P. 3983-3991.

[91] Burkhanov, A.I. Processes of low-frequency and infra-low-frequency polarization in ferroelectric ceramics $(1-x)Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+xCo_2O_3$ / A. I. Burkhanov, Dikov R. V., Bormanis K., Kalvane A. Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. V. 83. № 9. P. 1094-1099.

[92] Бурханов, А. И. Процессы низко- и инфранизкочастотной поляризации в сегнетокерамике $(1-x)Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+xCo_2O_3$ / А. И. Бурханов, Р. В. Диков, К. Борманис, А. Калване // Изв. РАН. Сер. физ. – 2019. – Т.83. – № 9. – С.1202-1208.

[93] Colla, E. V. The lead magnoniobate behavior in applied electric field / E. V. Colla, E. Yu. Koroleva, A. A. Nabereznov, N. M. Okuneva // Ferroelectrics. – 1994.– V. 151. – P. 337-342.

[94] Бурханов, А. И. Реверсивные зависимости диэлектрической проницаемости в сегнетокерамике $(1-x)Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+xCo_2O_3$ / А. И. Бурханов, Р. В. Диков, К. Борманис // Изв. РАН. Сер. физ. – 2019. – Т. 83. – № 12. – С.1804-1807.

[95] Burkhanov, A. I. Reverse Dependences of the Dielectric Permittivity in Ferroelectric Ceramics $(1-x)Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+xCo_2O_3$ / A. I. Burkhanov, R. V. Dikov, K. Bormanis // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. – 2020. – V. 84. – № 12. – P. 1563–1565.

[96] Смоленский, Г. А. Физика сегнетоэлектрических явлений / Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов Н. Н. Крайник, Р. Е. Пасынков, А. И. Соколов, Н. К. Юшин. Л.: Наука, – 1985. – 288 с.

[97] Drougard, M. E. Domain clamping effect in barium titanate single crystals / M. E. Drougard, D. R. Yong // Phys. Rev. – 1954. – V. 94. – P. 1561-1564.

[98] Robels, U. Dielectric aging and its temperature dependence in ferroelectric ceramics / U. Robels, L. Schneider-Stormann, G. Arlt // Ferroelectrics. – 1995. – V. 168. – P. 301-311.

[99] Bondarenko, P. V. Bias Field Effect on Dielectric Response in the Region of Phase Transitions in (Pb,La)(Zr,Sn,Ti)O_3 Ceramics / P. V. Bondarenko, A. I. Burkhanov, K. Bormanis, A. Kalvane, M. Dambekalne, M. Antonova. // Ferroelectrics. – 2007 – V. 360 – P. 63-66.

[100] Zuo-Guang Ye. Relaxor ferroelectric Pb(Mg1/3Nb2/3)03: properties and present understanding / Zuo-Guang Ye. // Ferroelectrics. 1996. - V. 184. - P. 193-208.

[101] Skrylev, A. V. Properties of lead-free ferroelectric ceramics BCT near the phase transition / A. V. Skrylev, G. M. Akbaeva, A. A. Panich, A. I. Burkhanov, R. V. Dikov, E. V. Karyukov // Ferroelectrics. – 2018. – V. 525. – P. 1-6.

[102] Arlt, G. Aging and fatigue in bulk ferroelectric perovskite ceramics / G. Arlt, U. Robel // Integrated Ferroelectrics. – 1993. – V. 3. – P. 343-349.

[103] Smirnova, E. Acoustic properties of multiferroic $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ / E. Smirnova, A. Sotnikov, N. Zaitseva, H. Schmidt, M. Weihnacht // Physics Letters A. – 2010. – V. 374. –. Issue 41. – P. 4256-4259.

[104] Балашова, Е. В. Акустические свойства кристаллов бетаина фосфита в области фазовых переходов / Е. В. Балашова, В. В. Леманов, И. Альберс, А. Клепперпипер // ФТТ. – 1998. – Т. 40. – № 6. – С. 1090-1096.

[105] Balashova, E. V. Ultrasonic study of betaine compounds / E. V. Balashova, V. V. Lemanov, J. Albers, A. Klopperpieper // Phys. Sol. St. – 1998. – V. 40. – № 6. – P. 208-209.

[106] Dul'kin, E. Relaxor-like behavior of $BaTiO_3$ crystals from acoustic emission study / E. Dul'kin, J. Petzelt, S. Kamba // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. - № 3. P. 032903.

[107] Dung C. T. M. Relaxor Behaviors in $xBaTiO_3$-(1-x)$CoFe_2O_4$ / C. T. M. Dung, N. H. T. Thi, K. H. T. Ta. // Journal of Magnetics Materials. The Korean Magnetics Society. 2015, V. 20, № 4, P. 353–359.

[108] Zuo-Guang, Ye. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure / A. Bokov, Ye. Zuo-Guang // Journal of Materials Science. – 2006. – V. 41. – P .31-52.

[109] Ke, S. M. Antiferroelectric-like properties and enhanced polarization of Cu-doped $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ piezoelectric ceramics / S. M. Ke, H. T. Huang, H. Q. Fan, H. K. Lee, L. M. Zhou, Y.-W. Mai // Appl. Phys. Lett. - 2012. - V. 101. - P. 082901.

[110] Burkhanov, A. I. Super slow polarizaition relaxation in PLZT relaxor ceramics / A. I. Burkhanov, A. V. Shil'nikov // Ferroelectrics. - 2004. - V . 299. - P. 153-156.

[111] Colla, E. V. Glassy aging in relaxor-like ferroelectric $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ / E. V. Colla, K. Sullivan, M. B. Weissman // J. Appl. Phys. - 2016. - V.119. - № 1. - P. 014109.

[112] Colla, E. V. Dependence of dielectric relaxation on ac drive in $[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3](1-x)$ - $(PbTiO_3)x$ single crystals / E. V. Colla, E. L. Furman, S. M. Gupta, N.K. Yushin // J. Appl. Phys. - 1999. - V. 85. - № 3. - P. l693-1697.

[113] Bormanis, K. Relaxation of polarization at the broad phase transition in modified PMN ferroelectric ceramics. / K. Bormanis, A. I. Burkhanov, , I. E. Tumanov, S. V. Mednikov, L. T. Nhan, A.Kalvane, M. Antonova // Ferroelectrics. - 2013. V. 442.- P. 137 - 143.

[114] Поплавко, Ю. М. Физика активных диэлектриков / Ю. М. Поплавко, Л. П. Переверзева, И. П. Раевский. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, – 2009. – 428 с.

[115] Сонин, А. С. Введение в сегнетоэлектричество / А. С. Сонин, Б. М. Струков – М. : Высшая школа, 1970.-271 с.

[116] Фридкин, В. М. Фотосегнетоэлектрики / В. М. Фридкин. - Москва : Наука, 1979. – 254 с.

[117] Godefroy, G. Photoconduction in doped $BaTiO_3$ single crystals / G. Godefroy, P. Jullien, L. Cai // Ferroelectrics. – 1976. – V.13. - P. 309-312.

[118] Ярмаркин В. К. Барьерные фотовольтаические эффекты в сегнетоэлектрических тонких пленках PZT / В. К. Ярмаркин, Б. М. Гольцман, М. М. Казанин, В. В. Леманов // ФТТ. - 2000. – Т. 42. – Вып. 3. – С. 511 – 516.

[119] Glass A. M. Highvoltage Bulk Photovoltaik effect and the Photovoltaik effect and the Photorefractive process in LiNbO3 / A. M. Glass, D. Von der Linde, T. J. Negran // Appl. Phys. Lett. - 1974. – Vol. 25. – № 4. – P. 233-236.

[120] Levanyuk A. P. Defects and Structural Phase Transitions / A.P. Levanyuk, Sigov A.S. Gordon and Breach Science Publishers. - 1988. - P. 208.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в журналах из перечня ВАК РФ по специальности:

[А1] Диков Р. В. Процессы низко- и инфранизкочастотной поляризации в сегнетокерамике $(1–x)Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+xCo_2O_3$ [Текст] / Р. В. Диков А. И. Бурханов, К. Борманис, А. Калване // Известия РАН. Серия физическая. – 2019. - Т. 83. - № 9. - С. 1202-1208.

[А2] Диков Р. В. Реверсивные зависимости диэлектрической проницаемости в сегнетокерамике $(1–x)Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+Co_2O_3$ [Текст] / Р. В. Диков, А. И. Бурханов, К. Борманис // Известия РАН. Серия физическая. – 2020. – Т. 84. - № 12, С. 1804-1807.

[А3] Диков Р. В. Особенности зависимости тока переполяризации в сегнетокерамике от взаимной ориентации вектора напряженности электрического поля и остаточной поляризации [Электронный ресурс] / Р. В. Диков, Л. В. Жога, В. В. Коренева //

Инженерный вестник Дона. - 2022. - №7. - URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n7y2022/7804.

[A4] Диков Р. В. Зависимость стационарного тока в сегнетокерамике ВРТС от легирования кобальтом при воздействии излучением оптического диапазона [Электронный ресурс] / Р. В. Диков, А. В. Сопит, Л. В. Жога, В. В. Коренева // Инженерный вестник Дона. - 2022. - № 8. - URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n7y2022/7862.

Публикации в изданиях, индексируемых в МБД Scopus и Web of Science

[A5] Dikov R. V. Properties of lead-free ferroelectric ceramics BCT near the phase transition [Текст] / R. V. Dikov, A. V. Skrylev, G. M. Akbaeva, A. A. Panich, A. I. Burkhanov // Ferroelectrics. – 2018. - V. 525. - P. 108-113.

[A6] Dikov R. V. Dielectric and acoustic properties of modified barium titanate ceramics [Текст] / R. V. Dikov, K. Bormanis, A. Kalvane, L. Eglite, A. I. Burkhanov / Ferroelectrics. – 2019. - V. 538. - P. 12-19.

[A7] Dikov R. V. The effect of the bias field on the dielectric response of $Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+xCo_2O_3$ [Текст] / R. V. Dikov, A. I. Burkhanov, K. Bormanis // Ferroelectrics. – 2021. - V. 574. - P. 72-74.

[A8] Dikov R. V. Effect of strong bias fields on the dielectric response of $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$ ferroelectric ceramics [Текст] / R. V. Dikov, A. V. Skrylev, G. M. Akbaeva, A. I. Burkhanov, E. V. Barabanova // Ferroelectrics. - 2022. - V. 591. P. 150-156.

Материалы конференций

[A9] Диков Р. В. Особенности свойств бессвинцового сегнетокерамического материала ТБК-3 в области фазового перехода / Р. В. Диков А. В. Скрылѐв, Г. М. Акбаева, А. А. Панич, А. И. Бурханов, Е. В. Карюков [Электронный ресурс] // Scanning Probe Microscopy. Abstract Book of International Conference International Conference «Scanning Probe Microscopy 2017» Ecaterinburg. – 2017. – P. 277. - URL: https://nanocenter.urfu.ru/sites/default/files/SPM2017/Abstract book/pdf.

[A10] Диков Р. В. Dielectric and acoustic properties of modified barium titanate ceramics [Текст] / Р. В. Диков, А. И. Бурханов, К. Борманис, А. Калване // 14th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity. Abstract Book. St. Petersburg. – 2018. – P. 98.

[A11] Диков Р. В. Dielectric response of cobalt doped $(Ba, Pb)TiO_3$ ceramics in the region of phase transition / Р. В. Диков, А. И. Бурханов, К. Борманис, А. Калване // 14th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity. Abstract Book. St. Petersburg. – 2018. – P. 99.

[A12] Диков Р. В. Процессы низко- и инфранизкочастотной релаксации поляризации в сегнетокерамике $(1-x)Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+xCo_2O_3$ / Р. В. Диков, А. И. Бурханов, К. Борманис, А. Калване [Текст] // The Ninth International Seminar on Ferroelastics Physics. Abstract Book. Воронеж. - 2018. - С. 34.

[A13] Диков Р. В. Reversible characteristics of dielectric properties in modified ferroelectric $Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3$ ceramics [Текст] / Р. В. Диков, А. И. Бурханов, К. Борманис // Материалы XXIV Международной конференции "Релаксационные явления в твёрдых телах". Воронеж. – 2019. – С. 74-75.

[A14] Диков Р. В. Влияние поля смещения на диэлектрический отклик сегнетокерамики ВРТС в области сегнетоэлектрического фазового перехода / Р. В. Диков, А. И. Бурханов, К. Борманис [Текст] // Сборник тезисов Международной конференции "Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учёными. Столетие открытия сегнетоэлектричества" (СЭ-100). Екатеринбург. – 2020. - С. 65.

[A15] Диков Р. В. Реверсивные зависимости диэлектрической проницаемости сегнетокерамики $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$ / Р. В. Диков, А. В. Скрылёв, Г. М. Акбаева, А. И. Бурханов, [Текст] // Сборник тезисов Международной конференции "Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учёными. Столетие открытия сегнетоэлектричества" (СЭ-100). Екатеринбург. - 2020. - С. 102.

[A16] Диков Р. В. Влияние сильных смещающих полей на диэлектрический

отклик сегнетокерамики $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$ [Текст] / Р. В. Диков, А. В. Скрылёв, Г. М. Акбаева, А. И. Бурханов // Сборник тезисов XXII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-22), 25-28 августа. Екатеринбург. - 2021. - С. 165.

[А17] Диков Р. В. Фотосвойства пьезосегнетокерамики $(1-x)Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+xCo_2O_3$ [Текст] / Р. В. Диков, А. И. Бурханов, К. Борманис // Сборник тезисов XXII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-22), Екатеринбург. – 2021. – С. 165

ГРАНТОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Данное научное исследование было выполнено при поддержке РФФИ (грант № 19-32-90216).