

06,11

Диэлектрические характеристики релаксорного состояния перовскитной керамики $0.9(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Bi})_{1/2}\text{TiO}_3-0.1\text{Bi}(\text{ZnTi})_{1/2}\text{O}_3$ вблизи морфотропной фазовой границы

© Н.М. Олехнович, А.В. Пушкарев, Ю.В. Радюш

НПЦ НАН Белоруссии по материаловедению,
Минск, Белоруссия

E-mail: olekhnov@ifftp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 20 марта 2013 г.)

На основе рентгенодифракционных исследований найдено, что в системе твердых растворов $0.9(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Bi})_{1/2}\text{TiO}_3-0.1\text{Bi}(\text{ZnTi})_{1/2}\text{O}_3$ имеет место морфотропная фазовая граница, лежащая в районе $x \approx 0.25$, которая разделяет области составов с ромбоэдрической ($R3c$) и тетрагональной ($P4mm$) структурами. Показано, что вблизи данной границы керамика исследованной системы проявляет свойства релаксорного сегнетоэлектрика. Приводятся результаты исследования диэлектрических свойств релаксорной керамики состава $x = 0.3$ по данным импеданс-спектров, измеренным в диапазоне частот $25-10^6$ Hz при температурах $100-900$ K. Установлено, что в области температур релаксорного состояния, лежащей ниже температуры максимума действительной части диэлектрической проницаемости ($T'_m = 550$ K), диэлектрическая поляризация определяется суммой вкладов дипольных кластеров и матрицы. Температурная зависимость величины вклада кластеров, определяемая кинетикой их образования и замерзания, характеризуется кривой с максимумом, лежащим в районе 400 K. Процесс замерзания дипольных кластеров растянут по температуре больше чем на 200 K.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № T11-052).

1. Введение

Висмутсодержащие системы со структурой перовскита привлекают к себе внимание в связи с поиском сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических материалов, не содержащих экологически вредного свинца и удовлетворяющих современным техническим требованиям. В этом направлении развиваются исследования твердых растворов (ТР) на основе $(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT), $(\text{KBi})_{1/2}\text{TiO}_3$ (KBT) [1] и других висмут-содержащих соединений, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. NBT при комнатной температуре имеет ромбоэдрически искаженную перовскитную структуру (пространственная группа $R3c$) и характеризуется последовательностью температурных фазовых переходов с изменением характера дипольного упорядочения [2]. Известны системы ТР на основе NBT, у которых наблюдается морфотропная фазовая граница, вблизи которой диэлектрическая проницаемость и пьезоэлектрические коэффициенты достигают высоких значений (см. обзор [3] и ссылки в нем). ТР систем NBT– BaTiO_3 [4], NBT– PbZrO_3 [5], NBT– $\text{La}(\text{MgTi})_{1/2}\text{O}_3$ [6], NBT– $\text{Bi}(\text{ZnTi})_{1/2}\text{O}_3$ [7] проявляют свойства релаксорного сегнетоэлектрика. KBT при комнатной температуре имеет тетрагонально искаженную перовскитную структуру (пространственная группа $P4mm$). ТР NBT–KBT характеризуются последовательностью концентрационных фазовых переходов, связанных с изменением типа упорядоченных искажений кристаллической решетки [8].

В данной работе приводятся результаты исследования характеристик диэлектрического отклика перовскитной

керамики $0.9(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Bi})_{1/2}\text{TiO}_3-0.1\text{Bi}(\text{ZnTi})_{1/2}\text{O}_3$ составов, лежащих вблизи морфотропной фазовой границы. Перовскитная фаза соединения $\text{Bi}(\text{ZnTi})_{1/2}\text{O}_3$ (BZT), получаемая при высоких давлениях и температурах, имеет тетрагонально-искаженную структуру [9]. В системе $(1-x)\text{NBT}-x\text{BZT}$ при нормальном давлении образуются ТР в ограниченной области составов ($x < 0.2$) [10]. По своим структурным и диэлектрическим характеристикам данные ТР существенно отличаются от крайнего соединения NBT.

2. Методика эксперимента

Исходными реагентами для синтеза ТР $0.9(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Bi})_{1/2}\text{TiO}_3-0.1\text{Bi}(\text{ZnTi})_{1/2}\text{O}_3$ служили высокой чистоты оксиды Bi_2O_3 , TiO_2 , ZnO и карбонаты Na_2CO_3 и K_2CO_3 . Синтез проводился в три этапа по обычной керамической технологии. На первом этапе из смеси исходных реагентов заданного состава после помола в шаровой мельнице прессовались таблетки, которые подвергались термической обработке в закрытом корундовом тигле при температуре 1140 K в течение $0.4-1$ h. Второй и третий этапы синтеза проходили при температуре $1270-1320$ K (2 h). После каждого этапа синтеза получаемый продукт подвергался помолу в шаровой мельнице. Из готового порошка прессовались таблетки для последующего этапа. Керамика для диэлектрических измерений спекалась при $1370-1390$ K.

Рентгеноструктурные исследования образцов проводились на дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

Характеристики диэлектрического отклика керамики ТР измерялись для образцов-конденсаторов с серебряными электродами с использованием измерителя иммитанса Е7-20. Изменялись диэлектрическая проницаемость (ϵ') и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) на фиксированных частотах от 10^2 до 10^6 Hz в зависимости от температуры, изменяющейся со скоростью 1.5–2 К/мин в пределах от 100 до 900 К. Измерения проводились как в режиме нагревания, так и охлаждения. Частотные зависимости диэлектрических характеристик ТР определялись по параметрам комплексного импеданса Z^* , измеряемому при ступенчатом изменении частоты от 25 до 10^6 Hz. При каждой заданной температуре в интервале от 100 до 900 К в автоматическом режиме измерялись модуль Z и угол фазового сдвига φ комплексного импеданса для исследуемого конденсатора. По измеренным значениям Z и φ определялись действительная и мнимая составляющие комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ^*) и комплексной удельной электропроводности (σ^*)

$$\epsilon^* = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) = \frac{l}{j\epsilon_0\omega s} Z^{*-1}, \quad (1)$$

$$\sigma^* = \sigma'(\omega) + j\sigma''(\omega) = \frac{l}{s} Z^{*-1}, \quad (2)$$

где $\omega = 2\pi f$, ϵ_0 — электрическая постоянная, s и l — площадь и толщина плоского конденсатора соответственно, $j = \sqrt{-1}$.

Из диаграммы $\sigma' - \sigma''$ в области низких частот находилась величина удельной электропроводности керамики на постоянном токе σ_{dc} при разных температурах.

Анализировались частотные зависимости мнимой составляющей диэлектрической проницаемости, связанной только с диэлектрической поляризацией ($\epsilon''_{ac} = \epsilon'' - \sigma_{dc}/\epsilon_0\omega$), и диаграммы Коул–Коула $\epsilon''_{ac} - \epsilon'$ на комплексной плоскости при разных температурах.

3. Результаты и их анализ

На основе анализа рентгеновских дифракционных спектров установлено, что диаграмма фазового состояния исследуемых ТР характеризуется наличием морфотропной фазовой границы (МФГ), лежащей в районе $x_M \approx 0.25$. При малом содержании калия в системе ($x < x_M$) кристаллическая решетка ТР является ромбоэдрически искаженной (пространственная группа $R3c$), подобно соединению $(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3$. У фазы, лежащей в области $x > x_M$ кристаллическая решетка является тетрагонально искаженной (пространственная группа $P4mm$), подобно соединению $(\text{KBi})_{1/2}\text{TiO}_3$. Параметры элементарной ячейки обеих фаз линейно возрастают с увеличением x . Найдено, что для ромбоэдрической фазы имеет место антифазный поворот октаэдров вокруг гексагональной оси. Величина угла их поворота уменьшается с увеличением x и при приближении к МФГ становится сравнительно малой.

Сравним фазовые диаграммы ТР $0.9(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Bi})_{1/2}\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{ZnTi})_{1/2}\text{O}_3$ и ТР $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Bi})_{1/2}\text{TiO}_3$. Известно, что на фазовой диаграмме ТР $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Bi})_{1/2}\text{TiO}_3$ при комнатной температуре выделяются три области составов, различающихся симметрией кристаллической решетки [8]. В области $x \leq 0.45$ ТР данной системы имеет ромбоэдрическую структуру, характеризующуюся антифазным поворотом октаэдров. В области $x \geq 0.7$ существует $P4mm$ -фаза с тетрагонально искаженной кристаллической решеткой. В промежуточной области $0.45 < x < 0.7$ ТР имеет $R3m$ -ромбоэдрическую структуру, у которой отсутствует поворот октаэдров. Из сравнения фазовых диаграмм систем $0.9(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Bi})_{1/2}\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{ZnTi})_{1/2}\text{O}_3$ и $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Bi})_{1/2}\text{TiO}_3$ следует, что при допировании системы $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Bi})_{1/2}\text{TiO}_3$ цинком область $R3m$ -фазы практически вырождается, а область существования $R3c$ -фазы при этом существенно сужается.

3.1. Температурная зависимость диэлектрических характеристик керамики, проявляющей релаксорное состояние. Исследования показали, что керамика ТР $0.9(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Bi})_{1/2}\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{ZnTi})_{1/2}\text{O}_3$ в области составов, лежащих в области МФГ, проявляет свойства релаксорного сегнетоэлектрика, а за пределами этой области — свойства сегнетоэлектрика с размытым фазовым переходом. Ниже приводятся результаты исследования керамики ТР, проявляющих релаксорное состояние.

На основе проведенных исследований установлен характер температурной зависимости действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') составляющих диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) керамики ТР вблизи МФГ. Для иллюстрации проанализируем полученные результаты для состава $x = 0.3$ (рис. 1). Видно, что температурная зависимость $\epsilon'(T)$ характеризуется наличием максимума, положение которого (T'_m) слабо зависит от частоты измерительного поля. Температура максимума лежит в области 550 К. Керамика в области T'_m характеризуется малым значением $\text{tg } \delta$.

Характер температурной зависимости $\epsilon'(T)$ в области $T'_m < T < T'_m + 220$ соответствует размытому сегнетоэлектрическому фазовому переходу и описывается соотношением [11]

$$1/\epsilon' - 1/\epsilon'_m = (T - T'_m)^\gamma / C \quad (3)$$

при значении параметра γ , лежащим в области 1.9. Параметр γ , характеризующий степень размытия фазового перехода, может изменяться в общем случае в пределах $1 \leq \gamma \leq 2$. Наблюдаемое высокое значение γ свидетельствует, что исследуемая керамика характеризуется высокой степенью размытия фазового перехода. В области температур примерно выше 770 К температурная зависимость $\epsilon'(T)$ на высоких частотах, на которых эффект проводимости незначительный, соответствует закону Кюри–Вейса. Температура Кюри, определенная из экстраполяции зависимости $1/\epsilon'$ от T , составляет 580 К.

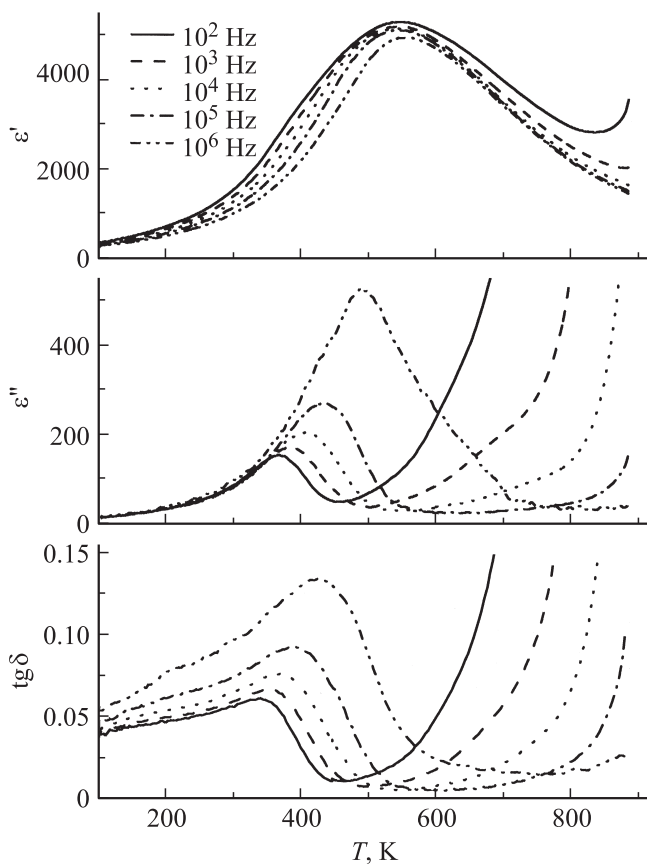


Рис. 1. Температурная зависимость действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') составляющих диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) для твердого раствора с $x = 0.3$.

В области 200–500 К на кривых $\epsilon'(T)$ выявляется горб с повышенной дисперсией. На кривых температурных зависимостей $\epsilon''(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ в указанной температурной области наблюдается максимум, который с увеличением частоты измерительного поля смещается в сторону более высоких температур. При этом величины ϵ'' и $\text{tg } \delta$ в максимуме возрастают. Подобный характер температурной зависимости характеристик диэлектрического отклика известен для других висмутсодержащих перовскитов [6,12]. Наблюдаемый характер поведения ϵ' , ϵ'' и $\text{tg } \delta$ в указанной области температур свидетельствует о переходе системы в состояние релаксорного сегнетоэлектрика. Наблюдаемая частотная зависимость температуры максимума мнимой составляющей диэлектрической проницаемости (T_m'') описывается соотношением Фогеля-Фулчера [13]

$$f = f_0 \exp(-E_a/k(T_m'' - T_f)), \quad (4)$$

где f — частота, при которой максимум ϵ'' наблюдается при T_m'' , E_a и T_f — энергия активации и температура заморозки полярных кластеров соответственно, f_0 — характеристическая частота.

Как показал анализ, наблюдаемая зависимость $T_m''(f)$ описывается соотношением (4) при следую-

щих значениях параметров: $T_f = 270$ К, $E_a = 0.07$ эВ, $f_0 = 7.4 \cdot 10^5$ с $^{-1}$.

3.2. Характеристики релаксации диэлектрической поляризации в области температур релаксорного состояния. Для оценки характеристик релаксации диэлектрической поляризации керамики в области релаксорного состояния анализировались частотные зависимости мнимой составляющей диэлектрической проницаемости, связанной только с диэлектрической поляризацией ($\epsilon''_{ac} = \epsilon'' - \sigma_{dc}/\epsilon_0\omega$) и диаграммы $\epsilon''_{ac} - \epsilon'$ на комплексной плоскости. Установлено, что удельная электропроводность керамики на постоянном токе экспоненциально возрастает с температурой ($\sigma_{dc} = \sigma_{dc0} \exp(-\Delta E_{dc}/kT)$). Значение энергии активации носителей заряда (ΔE_{dc}) в области температур $T < T_m'$ составляет 0.3 эВ. Как показал анализ, величина σ_{dc} в области температур релаксорного состояния керамики сравнительно мала. Например, при комнатной температуре она не превышает порядка 10^{-11} С/м. Вклад σ_{dc} в ϵ'' при $T < 450$ К оказался сравнительно малым и не учитывался.

На рис. 2 и 3 представлены частотные зависимости ϵ''_{ac} и диаграммы $\epsilon''_{ac} - \epsilon'$ при разных температурах в области $T < T_m'$. Из анализа приведенных данных следует, что диэлектрический отклик исследуемой керамики определяется суммой двух составляющих. Одна составляющая связана с диэлектрической поляризацией дипольных кластеров, а другая является вкладом самой матрицы (сегнетоэлектрических доменов). Дипольные кластеры дают вклад в большей мере в области высоких частот, на что указывает факт увеличения высоты максимума на кривой $\epsilon''(T)$ с увеличением частоты (рис. 1). В области низких частот диэлектрическая поляризация в большей мере определяется вкладом матрицы. Соотношение вкладов зависит от температуры. По мере увеличения температуры примерно до 400–420 К вклад дипольных кластеров возрастает, а при дальнейшем увеличении T он уменьшается.

Для описания диэлектрического отклика исследуемой керамики использовалась эквивалентная схема, представленная на вставке рис. 2, где СРЕ — элемент постоянной фазы, адмиттанс которого записывается в виде $Y = A^{-1}(j\omega)^\alpha$. Индексы „с“ и „д“ относятся к системе дипольных кластеров и матрицы соответственно.

Из анализа данной эквивалентной схемы следует выражение, которое позволяет описать в соответствии с известным соотношением Коул–Коула [14] частотную зависимость комплексной диэлектрической проницаемости системы, состоящей из двух подсистем (в данном случае дипольных кластеров и матрицы) с широким спектром времен релаксации диэлектрической поляризации

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon_c}{1 + (j\omega\tau_c)^{1-\alpha_c}} + \frac{\Delta\epsilon_d}{1 + (j\omega\tau_d)^{1-\alpha_d}}, \quad (5)$$

где τ — среднее время релаксации, α — параметр, определяющий ширину спектра времен релаксации соответствующей подсистемы.

Из анализа кривых частотной зависимости ϵ''_{ac} (рис. 2) и диаграмм $\epsilon''_{ac}-\epsilon'$ (рис. 3) следует, что среднее время релаксации диэлектрической поляризации матрицы

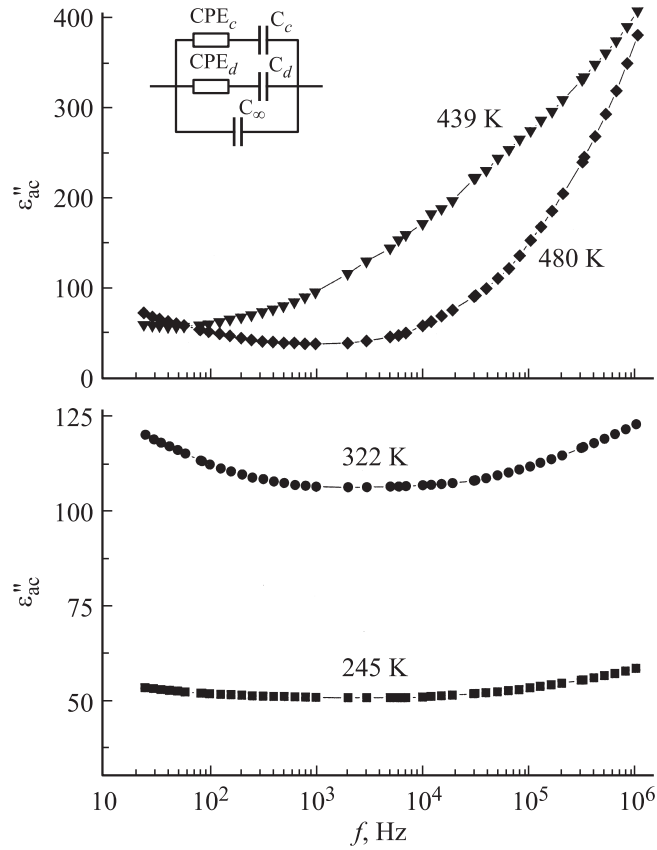


Рис. 2. Частотная зависимость мнимой составляющей диэлектрической проницаемости (ϵ''_{ac}) для твердого раствора с $x = 0.3$ при разных температурах.

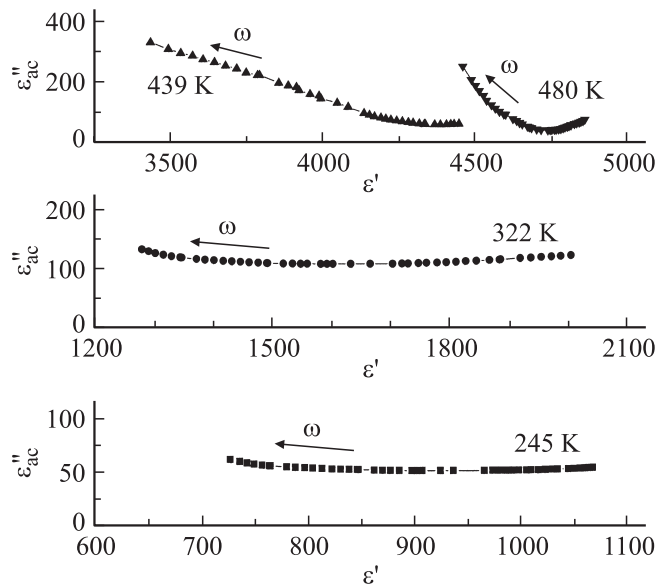


Рис. 3. Диаграмма $\epsilon''_{ac}-\epsilon'$ на комплексной плоскости для твердого раствора с $x = 0.3$ при разных температурах.

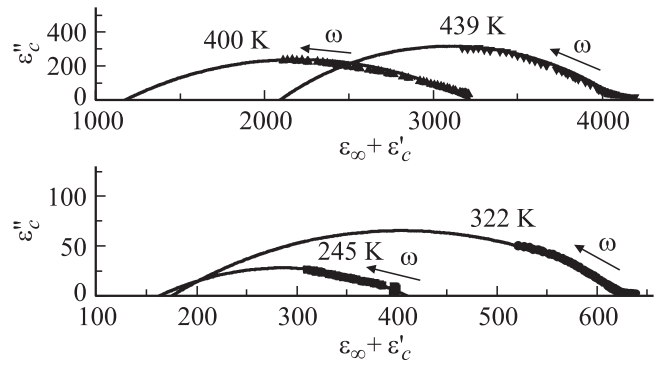


Рис. 4. Диаграмма $\epsilon''_c-(\epsilon_\infty + \epsilon'_c)$ на комплексной плоскости для системы дипольных кластеров твердого раствора с $x = 0.3$ при разных температурах.

велико ($\omega\tau_d \gg 1$). Тогда действительную и мнимую составляющие диэлектрической проницаемости кластеров (ϵ'_c и ϵ''_c) на основе (5) можно выразить

$$\begin{aligned} \epsilon_\infty + \epsilon'_c &= \epsilon' - \frac{B \operatorname{tg} \frac{\pi}{2} \alpha_d}{\omega^{1-\alpha_d}} \\ &= \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon_c (1 + \sin \frac{\pi}{2} \alpha_c (\omega\tau_c)^{1-\alpha_c})}{1 + 2 \sin \frac{\pi}{2} \alpha_c (\omega\tau_c)^{1-\alpha_c} + (\omega\tau_c)^{2(1-\alpha_c)}}, \\ \epsilon''_c &= \epsilon''_{ac} - \frac{B}{\omega^{1-\alpha_d}} \\ &= \frac{\Delta\epsilon_c \frac{\pi}{2} \alpha_c (\omega\tau_c)^{1-\alpha_c}}{1 + 2 \sin \frac{\pi}{2} \alpha_c (\omega\tau_c)^{1-\alpha_c} + (\omega\tau_c)^{2(1-\alpha_c)}}, \end{aligned} \quad (6)$$

где $B = \Delta\epsilon_d \cos \frac{\pi}{2} \alpha_d / \tau_d^{1-\alpha_d}$.

На основе (6) вариационным методом определялись параметры B и α_d , при которых диаграммы $\epsilon''_c-(\epsilon_\infty + \epsilon'_c)$ на комплексной плоскости описываются дугой окружности (диаграмма Коул-Коула [14]).

На рис. 4 для иллюстрации представлены диаграммы $\epsilon''_c-(\epsilon_\infty + \epsilon'_c)$ для системы дипольных кластеров, полученные при разных температурах. Видно, что центры окружностей, описывающих данные диаграммы, лежат много ниже оси абсцисс. Данный факт означает, что параметр α_c намного больше нуля. По отрезкам, отсекаемым дугой окружности на оси абсцисс, определялись $\Delta\epsilon_c$ и ϵ_∞ . Параметр α_c находился из соотношения $\cos \frac{\pi}{2} \alpha_c = \Delta\epsilon_c / 2R$, где R — радиус окружности.

На рис. 5 представлены графики температурной зависимости параметров $\Delta\epsilon_c$, α_c и α_d . Зависимость $\Delta\epsilon_c$, как видно из данного рисунка, характеризуется кривой с максимумом, который наблюдается в области 400 К. Из экстраполяции кривой $\Delta\epsilon_c(T)$ в сторону более высоких температур до нулевого значения можно заключить, что стартовая температура зарождения дипольных кластеров лежит в области T'_m (550 К). Возрастание $\Delta\epsilon_c$ при понижении температуры от T'_m до 400 К, очевидно, связано с увеличением числа кластеров и их размеров. Уменьшение данной величины в области $T < 400$ К

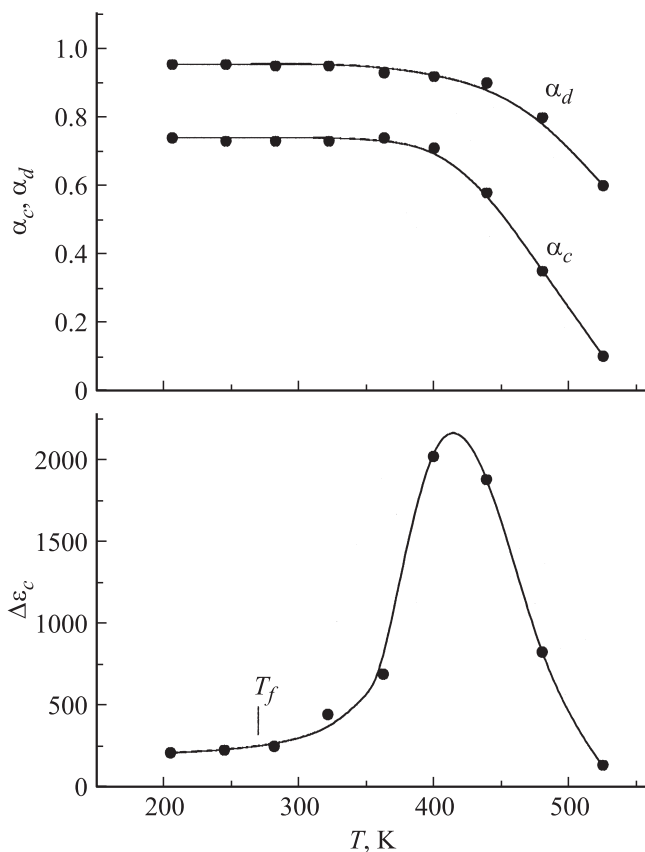


Рис. 5. Температурная зависимость параметров α_d , α_c и $\Delta \epsilon_c$.

обусловлено процессом замерзания кластеров, который протекает в сравнительно широком температурном интервале. Как указывалось выше, температура замерзания кластеров (T_f), определенная из соотношения Фогеля–Фулчера (4) по температурному смещению частоты максимума $\epsilon''(T)$, равна 270 К. Значение $\Delta \epsilon_c$ при $T = T_f$, как видно из рис. 5, на порядок меньше, чем в максимуме. Данный факт означает, что при понижении температуры до T_f подавляющая часть дипольных кластеров оказывается в замороженном состоянии. Среднее время релаксации τ_c , как показала оценка, при уменьшении температуры от T'_m до 400 К возрастает почти на порядок и при 400 К составляет около $5 \cdot 10^{-7}$ с. В области температур $T < 400$ К величина τ_c практически не изменяется. Исходя из факта возрастания параметра α_c при понижении температуры до 400 К, можно полагать, что спектр времен релаксации дипольных кластеров при этом расширяется. Расширение спектра времен релаксации и увеличение среднего времени релаксации τ_c при понижении температуры в указанной области могут быть обусловлены увеличением размера дипольных кластеров и возрастанием степени их взаимодействия. В области температур ниже 400 К идет процесс замерзания в первую очередь более крупных кластеров, а рост среднего времени релаксации замедляется. С учетом характера концентрационного фазового перехода, имеющего место в районе $x \approx 0.25$, можно предположить, что

кластеры представляют собой полярные нанобласти с ромбоэдрической структурой.

Значение параметра α_d , характеризующего ширину спектра времен релаксации матрицы, как видно из рис. 5, по мере понижения температуры возрастает. Степень возрастания зависит от температуры. В области более высоких температур (выше примерно 360 К) степень возрастания велика, а в области более низких температур она является сравнительно малой. Для оценки характера изменения с температурой среднего времени релаксации диэлектрической поляризации матрицы был проведен анализ температурной зависимости величины $B(T)$ (6). Установлено, что температурная зависимость величины $(\cos \frac{\pi}{2} \alpha_d / B)^{1/(1-\alpha_d)}$, пропорциональной среднему времени релаксации диэлектрической поляризации матрицы τ_d , носит экспоненциальный характер в соответствии с соотношением Арениуса ($\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/kT)$).

4. Заключение

Проведенные исследования показали, что вид диаграммы фазового состояния системы ТР $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Bi})_{1/2}\text{TiO}_3$ при допировании цинком на уровне $0.1\text{Bi}(\text{ZnTi})_{1/2}\text{O}_3$ качественно изменяется. В системе $0.9(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Bi})_{1/2}\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{ZnTi})_{1/2}\text{O}_3$ полностью вырождается область составов $R3m$ фазы (в недопированной системе эта область является протяженной ($0.45 < x < 0.7$)). Область существования тетрагональной $P4mm$ фазы при этом расширяется до пределов $0.25 \leq x \leq 1$, а область ромбоэдрической $R3c$ фазы сужается ($0 \leq x \leq 0.25$). В исследуемой системе твердых растворов обнаружена морфотропная фазовая граница, лежащая в районе $x_M \approx 0.25$, вблизи которой проявляются свойства релаксорного сегнетоэлектрика.

На основе исследования температурной зависимости составляющих диэлектрической проницаемости и импеданс-спектров выявлены закономерности проявления характеристик диэлектрического отклика керамики релаксорного сегнетоэлектрика $0.9(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Bi})_{1/2}\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{ZnTi})_{1/2}\text{O}_3$ ниже и выше температуры максимума диэлектрической проницаемости ($T'_m \approx 550$ К). Установлено, что в области температур выше T'_m диэлектрические свойства ТР соответствуют сегнетоэлектрику с размытым фазовым переходом. В области температур $T < T'_m$ система переходит в релаксорное состояние. Оно определяется наличием максимума на кривой $\epsilon''(T)$, который с увеличением частоты возрастает и смещается в сторону более высоких температур, а также наблюдаемыми особенностями на частотной зависимости $\epsilon''(f)$ и диаграммах Коул–Коула. В области релаксорного состояния система характеризуется двумя составляющими поляризации: одна связана с дипольными кластерами, другая — с матрицей. Температурная зависимость величины вклада поляризации дипольных кластеров характеризуется кривой с максимумом, лежащим в области 400 К.

Уменьшение этого вклада с понижением температуры ниже температуры максимума обусловлено процессом замерзания кластеров, который растянут по температуре больше, чем на 200 К. Среднее время релаксации дипольных кластеров увеличивается с понижением температуры до 400 К и практически остается постоянным при дальнейшем понижении температур.

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская, Н.Н. Крайник. ФТТ **2**, 2982 (1960).
- [2] G.O. Jones, P.A. Thomas. Acta Cryst. B **58**, 168 (2002).
- [3] V.A. Isupov. Ferroelectrics **315**, 123 (2005).
- [4] J. Suchanicz, J. Kusz, H. Böhm, H. Duda, J.P. Mercurio, K. Konieczny. J. Eur. Ceram. Soc. **23**, 1559 (2003).
- [5] P. Marchet, E. Boucher, V. Dorcet, J.P. Mercurio. J. Eur. Ceram. Soc. **26**, 3037 (2006).
- [6] A.N. Salak, V.M. Ferreira. J. Phys.: Cond. Matter **18**, 5703 (2006).
- [7] Н.М. Олехнович, Ю.В. Радюш, А.В. Пушкарев. ФТТ **54**, 2233 (2012).
- [8] G.O. Jones, J. Kreisel, V. Jennings, M.A. Geday, P.A. Thomas, A.M. Glazer. Ferroelectrics **270**, 191 (2002).
- [9] M.R. Suchomel, A.W. Fogg, M. Allix, H. Niu, J.B. Claridge, M.J. Rosseinsky. Chem. Mater. **18**, 4987 (2006).
- [10] Ю.В. Радюш, Н.М. Олехнович, А.В. Пушкарев. Неорган. материалы **1**, 48 (2012).
- [11] K. Uchino, Sh. Nomura. Ferroelectrics **44**, 55 (1982).
- [12] J.-R. Gomar-Petry, S. Saïd, P. Marchet, J.-P. Mercurio. J. Eur. Ceram. Soc. **24**, 1165 (2004).
- [13] D. Viehland, S.J. Jang, L.E. Cross, M. Wuttig. J. Appl. Phys. **68**, 2916 (1990).
- [14] E. Barsoukov, J.R. Macdonald. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. John Wiley&Sons, New York (2005). 616 p.