

# Диэлектрические свойства перовскитной керамики $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ по данным импеданс-спектроскопии

© Н.М. Олехнович, А.Н. Салак, А.В. Пушкарев, Ю.В. Радюш,  
Н.П. Вышатко, Д.Д. Халявин, V.M. Ferreira\*

Научно-практический центр по материаловедению Национальной академии наук Белоруссии,  
Минск, Белоруссия

\* Department of Civil Engineering / CICECO, University of Aveiro,  
Aveiro, Portugal

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

(Поступила в Редакцию 9 июля 2008 г.)

Приводятся результаты исследования диэлектрических свойств метастабильной перовскитной керамики высокого давления  $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  по импеданс-спектрам в диапазоне частот  $25\text{--}10^6$  Hz, измеренным при различных температурах. Установлено, что при температурах выше  $\sim 450$  K в диэлектрический отклик указанной керамики значительный вклад вносит электропроводность постоянного тока. Из температурной зависимости удельной проводимости постоянного тока ( $\sigma_{dc}$ ) определена энергия активации носителей заряда ( $\Delta E_{dc}$ ). С повышением температуры величина  $\Delta E_{dc}$  изменяется скачком от 0.12 до 1.00 eV при  $T \sim 450$  K. С учетом вклада  $\sigma_{dc}$  определены составляющие комплексного электрического модуля ( $M''_{ac}$  и  $M'_{ac}$ ), связанные только с диэлектрической поляризацией. Из анализа диаграмм  $M''_{ac} - M'_{ac}$  оценены вклады в диэлектрическую поляризацию зерен керамики и их границ. Полученные данные интерпретируются исходя из химического состава керамики  $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  и наличия дефектов кристаллической решетки, образующихся в процессе синтеза под давлением. На основании анализа температурных зависимостей диэлектрической проницаемости зерен керамики и антипараллельных смещений катионов  $\text{Bi}^{3+}$  сделано предположение об антисегнетоэлектрическом характере дипольного упорядочения в данном перовскитном соединении.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф07МС-010).

PACS: 77.22.-d, 77.22.Gm, 77.80.Bh, 77.84.Dy

## 1. Введение

В последнее время значительное внимание уделяется поиску новых перовскитных оксидных сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических материалов с высокой точкой Кюри ( $T_C$ ), не содержащих токсичного оксида свинца [1,2]. В этой связи перспективными считаются висмутсодержащие оксидные системы, которые рассматриваются как альтернатива материалам, созданным на основе  $\text{PbO}$  [3,4]. Благодаря особенностям электронной конфигурации катионов  $\text{Bi}^{3+}$  (подобной строению оболочки  $\text{Pb}^{2+}$ ) висмутсодержащие соединения, как правило, являются сегнетоактивными. Вместе с тем из-за малого размера катиона кислородно-октаэдрические соединения с  $\text{Bi}^{3+}$  в позициях со значением координационного числа больше шести кристаллизуются главным образом в пироклорной или слоистой перовскитоподобной структуре [5]. Из перовскитов, которые содержат в А-подрешетке только  $\text{Bi}^{3+}$  и могут быть получены при атмосферном давлении, известны лишь феррит висмута [6] и несколько промежуточных соединений — по сути, твердых растворов — на основе  $\text{BiMnO}_3$  [7] и  $\text{BiFeO}_3$  [8].

С использованием технологии синтеза под высоким давлением [9] получен ряд соединений типа  $\text{BiBO}_3$

и  $\text{Bi}(B', B'')\text{O}_3$  со структурой перовскита, устойчивой при нормальном давлении в широкой области температур [6,10–13]. Характер искажения кристаллической решетки таких метастабильных фаз зависит от природы В-катионов. Например, перовскиты высокого давления  $\text{BiCoO}_3$  [12] и  $\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  [13] являются тетрагонально искаженными и в этом отношении подобны сегнетоэлектрику  $\text{PbTiO}_3$ . Также установлено, что метастабильный перовскит  $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  (ВМТ) характеризуется орторомбической пространственной группой  $Pnmm$  и является структурным аналогом антисегнетоэлектрика  $\text{PbZrO}_3$  [14].

Специфика синтеза под давлением — высокая скорость реакции, охлаждение путем закалки от высоких температур — обуславливает характерные особенности керамик, полученных таким методом. Замкнутый реакционный объем препятствует испарению летучих компонентов; в то же время окружение (оболочка реакционной среды), как правило, способствует частичному восстановлению элементов с неустойчивым окислительным состоянием. Кроме того, оксидные перовскиты, полученные под давлением, характеризуются значительными механическими напряжениями и высокой концентрацией дефектов кристаллической решетки [15]. Отжиг керамик при атмосферном давлении снимает эти проблемы лишь частично. В результате фазы высокого

давления проявляют повышенные диэлектрические потери. В этой связи исследования возможных дипольно-упорядоченных состояний в таких материалах диэлектрическими методами затруднены [13]. Температурные зависимости диэлектрического отклика были получены лишь для немногих перовскитов высокого давления [6,10,13,15,16]. Вместе с тем задача установления характера дипольного упорядочения и оценки температур фазовых переходов в метастабильных соединениях является актуальной как с научной, так и с прикладной точки зрения. Такие материалы могут найти применение как сами по себе, так и в качестве компонентов ограниченных твердых растворов [17–20], которые в ряде случаев могут быть получены при атмосферном давлении.

В настоящей работе приводятся результаты исследования диэлектрических свойств перовскитной керамики ВМТ высокого давления в зависимости от температуры по данным импеданс-спектроскопии. Насколько известно, такие исследования на метастабильных сегнетоактивных материалах ранее не проводились.

## 2. Методики

Для синтеза керамики ВМТ использовалась смесь порошков оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{TiO}_2$  в стехиометрическом соотношении, которая после помола отжигалась при 1070 К. Синтез проводился при давлении 6 ГПа в диапазоне температур 1370–1570 К. Время реакции не превышало 5 min [14].

Рентгенодифракционные исследования в области температур 290–1020 К проводились на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3, оборудованном высокотемпературной вакуумной камерой, в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

Ранее было установлено, что перовскитная структура ВМТ сохраняется при нормальном давлении примерно до 1020 К [14]. Для исследования импеданс-спектров использовались образцы керамики, предварительно отожженные на воздухе при 870 К.

Характеристики комплексного импеданса  $Z^*$  измерялись на образцах-конденсаторах с напыленными платиновыми электродами с использованием измерителя иммитанса E7-20 при пошаговом изменении от 25 до  $10^6$  Hz частоты  $f$  измерительного поля в 1 В. При каждой заданной температуре в автоматическом режиме непосредственно измерялись модуль  $Z$  и угол фазового сдвига  $\varphi$  импеданса для исследуемого конденсатора в указанном частотном диапазоне. Измерения проводились в режиме ступенчатого нагрева образца. По измеренным  $Z$  и  $\varphi$  определялись действительная и мнимая составляющие комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*$ , комплексной удельной проводимости  $\sigma^*$  и комплексного электрического модуля  $M^*$ , которые, как известно, связаны с  $Z^*$  соотноше-

ниями

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

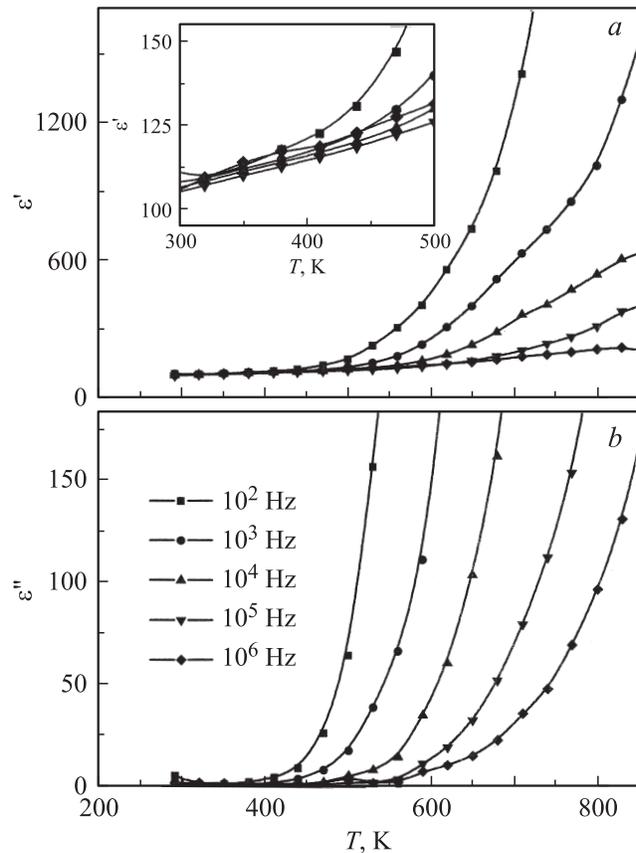
$$\sigma^* = \sigma'(\omega) + j\sigma''(\omega) = \frac{l}{s} Z^{*-1}, \quad (2)$$

$$M^* = M'(\omega) + jM''(\omega) = j\epsilon_0\omega \frac{s}{l} Z^*, \quad (3)$$

где  $\omega = 2\pi f$ ,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума;  $s$  и  $l$  — площадь электрода и толщина конденсатора соответственно.

## 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) составляющих диэлектрической проницаемости керамики ВМТ при различных частотах измерительного поля. Видно, что они описываются плавными кривыми, ход которых имеет различный характер в области низких и высоких температур. В интервале от комнатной температуры до  $\sim 450$  К максимальное приращение  $\epsilon'(T)$  составляет  $\sim 20\%$ , частотная дисперсия невелика. Диэлек-



**Рис. 1.** Температурные зависимости действительной  $\epsilon'$  (a) и мнимой  $\epsilon''$  (b) составляющих диэлектрической проницаемости керамики ВМТ на различных частотах. На вставке — зависимость  $\epsilon'$  от  $T$  в интервале 300–500 К.

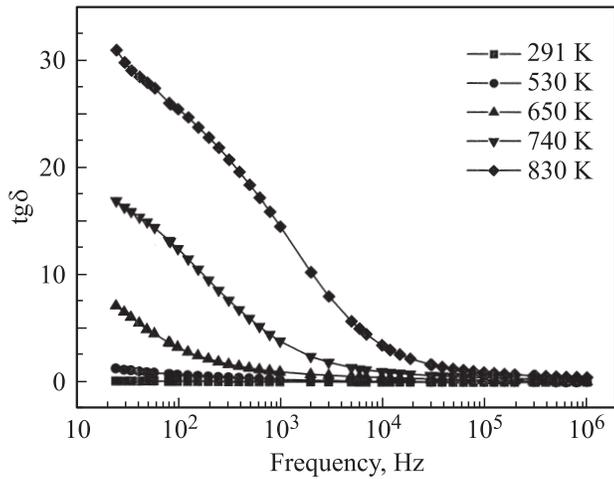


Рис. 2. Тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  как функция частоты при различных температурах.

трические потери в этой области температур сравнительно малы (тангенс угла диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$ ) не превышает 0.05). При переходе в область  $T > 450$  К обе составляющие диэлектрической проницаемости резко возрастают с температурой. Дисперсия становится значительной: в этой области величины  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  и их приращения тем больше, чем ниже частота. При одинаковых приращениях  $T$  рост мнимой части проницаемости происходит быстрее, чем действительной, и это различие усиливается с температурой. Рис. 2 отражает эти особенности диэлектрического поведения в зависимостях  $\text{tg } \delta$  от  $\lg f$ . Характерный рост диэлектрических потерь при низких частотах является признаком появления электропроводности постоянного тока ( $dc$ -электропроводности) [21].

Для анализа указанного эффекта были построены частотные зависимости действительной ( $\sigma'$ ) и мнимой ( $\sigma''$ ) составляющих удельной проводимости, полученных из соотношения (2) при различных температурах (рис. 3). Как видно из рисунка, зависимости  $\lg \sigma''$  от  $\lg f$  являются практически линейными (при низких температурах) или имеют линейный участок в области низких частот (при высоких температурах). Тангенс угла наклона прямых, описывающих поведение  $\lg \sigma''$  в низкочастотной области, уменьшается с температурой. При переходе в область высоких частот величины  $\lg \sigma''$ , соответствующие высоким температурам, начинают возрастать быстрее, что ведет к отклонению от линейности.

Поведение действительной составляющей удельной проводимости  $\sigma'$  по сравнению с  $\sigma''$  имеет свои особенности. Эффект отклонения от линейной зависимости  $\lg \sigma' - \lg f$  проявляется даже при низких температурах. При повышении температуры кривые  $\lg \sigma'$  в области низких частот выходят на плато. Это является еще одним свидетельством того, что в керамике ВМТ имеет место  $dc$ -электропроводность, и ее вклад в диэлектрический отклик возрастает с температурой.

Для оценки величины проводимости  $\sigma_{dc}$  при различных температурах были построены диаграммы  $\sigma'' - \sigma'$ . В области низких частот соотношения между  $\sigma''$  и  $\sigma'$  представляются отрезками прямых (рис. 4), экстраполяция которых до пересечения с осью абсцисс позволяет

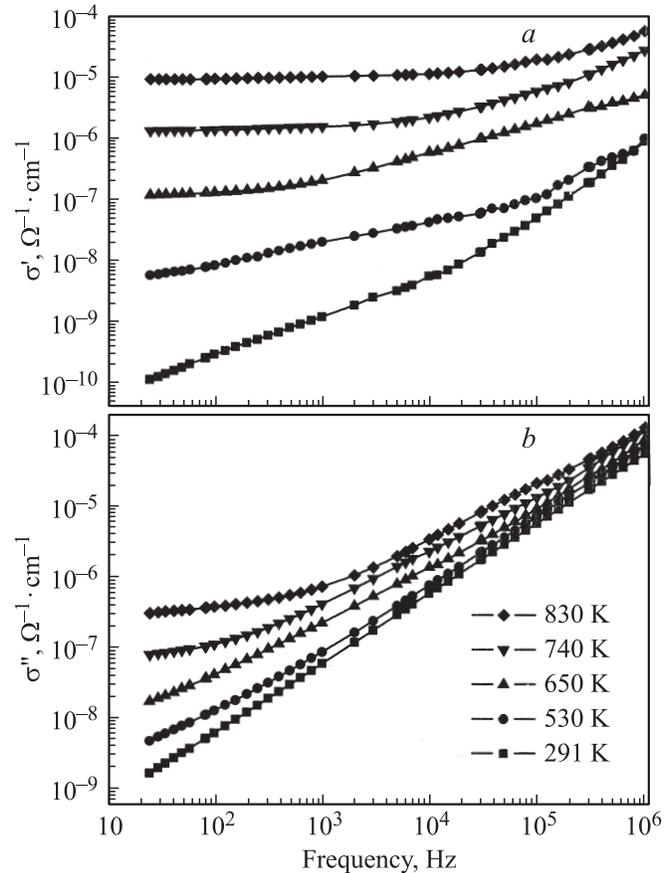


Рис. 3. Частотные зависимости действительной  $\sigma'$  (a) и мнимой  $\sigma''$  (b) составляющих удельной проводимости ВМТ при различных температурах.

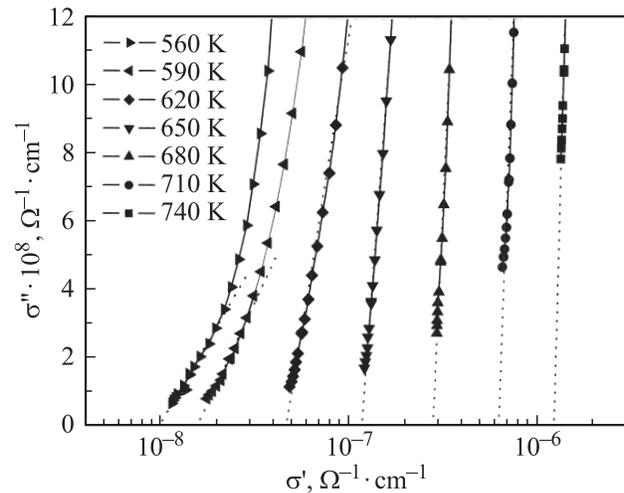


Рис. 4. Диаграмма  $\sigma'' - \sigma'$  для ВМТ при различных температурах.

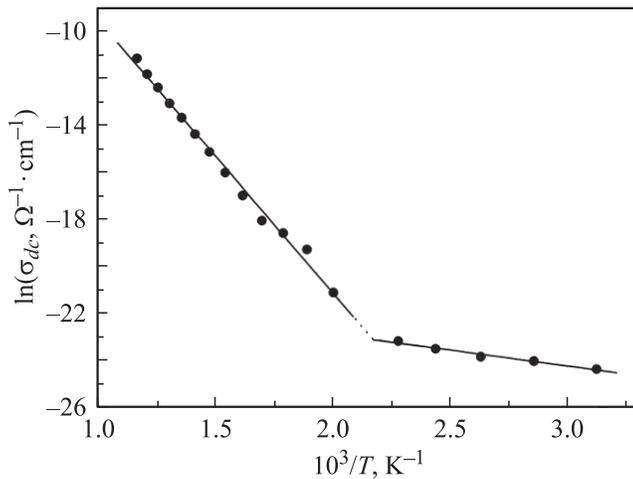


Рис. 5. Зависимость удельной проводимости постоянного тока  $\sigma_{dc}$  от обратной температуры.

непосредственно определить  $\sigma_{dc}$  при каждой заданной температуре. Кроме того, величина  $\sigma_{dc}$  оценивалась также из частотной зависимости  $\sigma'$ . Анализ показал, что в области частот ниже некоторого значения, увеличивающегося с температурой, зависимость  $\sigma'(f)$  следует соотношению [22]

$$\sigma' = \sigma_{dc} + A\omega^n, \quad (4)$$

где параметры  $A$  и  $n$ , как и  $\sigma_{dc}$ , зависят от  $T$ . Второе слагаемое в выражении (4) представляет собой поляризационную составляющую удельной проводимости. Значения  $\sigma_{dc}$ , найденные обоими методами, совпадают в пределах погрешности. Следует однако отметить, что первый из методов позволяет определять искомую величину с большей точностью.

Анализ полученных данных показал, что электропроводность постоянного тока керамики ВМТ при комнатной температуре характеризуется величиной  $\sigma_{dc}$  порядка  $10^{-10} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$  и заметного влияния на диэлектрический отклик не оказывает. Температурная зависимость  $\sigma_{dc}$  хорошо описывается уравнением  $\sigma_{dc} = \sigma_{dc0} \exp(-\Delta E_{dc}/kT)$ , где  $\sigma_{dc0}$  — предэкспоненциальный множитель,  $\Delta E_{dc}$  — энергия активации носителей заряда постоянного тока,  $k$  — постоянная Больцмана. На рис. 5 представлена величина  $\ln \sigma_{dc}$  как функция обратной температуры. Видно, что отрезки прямых линий, описывающих данную зависимость, имеют разный наклон в области высоких и низких температур. Определенная по наклону прямых величина  $\Delta E_{dc}$  составляет 1.00 eV при  $T > 450$  K и 0.12 eV при  $T < 450$  K.

Зависимости  $\sigma_{dc}(T)$  с несколькими температурными областями с различными значениями энергии активации ранее наблюдались для оксидных перовскитных соединений и твердых растворов: керамик [23–27] и монокристаллов [28]. Следует отметить, что в высокотемпературной области значения  $\Delta E_{dc}$  для таких материалов близки между собой и составляют величину

порядка 1 eV. Скачок  $\Delta E_{dc}$  при повышении температуры свидетельствует об изменении механизма проводимости: типа носителей заряда и/или характера их перемещений в приложенном поле. Величина скачка энергии активации, очевидно, определяется как природой входящих атомов, так и технологическими условиями получения материала. Так, например, указанный скачок для керамики перовскитных твердых растворов  $BiFeO_3 - BaTiO_3$  составляет около 25% в окрестности  $T \sim 500$  K [23], тогда как в частично восстановленных монокристаллах  $KNbO_3$  в близком температурном интервале  $\Delta E_{dc}$  изменяется примерно на порядок [28]. В ряде случаев температурный прожег, в котором происходило изменение величины  $\Delta E_{dc}$ , был ассоциирован с переходом между фазами, различающимися характером дипольного упорядочения [23,24,28], либо с областью сосуществования таких фаз [27].

На основании изложенного выше можно предположить, что малая величина энергии активации носителей заряда постоянного тока в керамике ВМТ при  $T < 450$  K обусловлена дефектами кристаллической решетки, образующимися в процессе синтеза под давлением. В частности, такими дефектами являются вакансии в перовскитных подрешетках ВМТ, связанные как с отклонением от стехиометрического состава (из-за присутствия в керамике небольшого количества вторых фаз, точный состав и содержание которых не определены), так и с возможным частичным восстановлением  $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ .

Температурные рентгенодифракционные исследования не выявили фундаментальных изменений в кристаллической структуре перовскита ВМТ. Вместе с тем следует отметить, что структурные аномалии, влияющие на диэлектрические свойства, могут иметь место в пределах одной и той же пространственной группы, без фазового перехода — что наблюдалось в перовските  $La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O_3$  [29]. В любом случае, вопрос о природе скачка  $\Delta E_{dc}$  в ВМТ при 450 K требует дополнительных исследований — как структурных, так и диэлектрических.

Найденные (как описано выше) значения  $\sigma_{dc}$  позволили определить комплексный электрический модуль  $M_{ac}^* = M'_{ac} + jM''_{ac}$ , связанный только с диэлектрической поляризацией, т. е. не содержащей вклада  $\sigma_{dc}$ . Комплексная удельная проводимость, обусловленная только диэлектрической поляризацией, определяется выражением

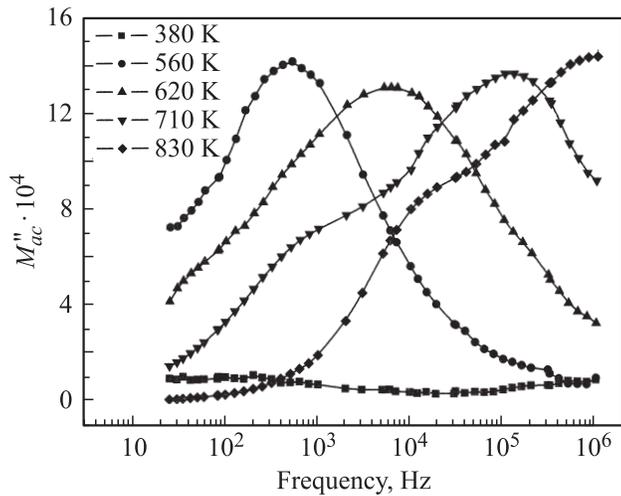
$$\sigma_{ac}^* = (\sigma' - \sigma_{dc}) + j\sigma''. \quad (5)$$

На основе соотношений (3) и (5) могут быть найдены составляющие комплексного электрического модуля диэлектрической поляризации

$$M'_{ac} = \epsilon_0 \omega \sigma'' / [(\sigma' - \sigma_{dc})^2 + \sigma''^2], \quad (6)$$

$$M''_{ac} = \epsilon_0 \omega (\sigma' - \sigma_{dc}) / [(\sigma' - \sigma_{dc})^2 + \sigma''^2]. \quad (7)$$

По (6) и (7) были рассчитаны частотные зависимости  $M'_{ac}$  и  $M''_{ac}$  и построены диаграммы  $M_{ac}^*$  на комплексной плоскости.



**Рис. 6.** Частотная зависимость мнимой составляющей электрического модуля диэлектрической поляризации  $M''_{ac}$  для ВМТ при различных температурах.

Как видно из рис. 6, в области низких температур (ниже  $\sim 400$  К) величина  $M''_{ac}$  сравнительно мала и характеризуется малой дисперсией. В области высоких температур зависимость  $M''_{ac}(f)$  может быть представлена суперпозицией двух (высокочастотного и низкочастотного) максимумов, различающихся высотой и положением на частотной оси. С понижением температуры оба максимума смещаются в сторону более низких частот, причем высокочастотный смещается значительно. В результате степень их разрешения уменьшается. Ниже некоторой температуры они выходят за пределы использованного диапазона частот и на кривых  $M''_{ac}(f)$  не выявляются. Два максимума на частотной зависимости  $M''_{ac}$  свидетельствуют о двух вкладах в диэлектрическую поляризацию, различающихся значениями времен релаксации. Наличие таких вкладов следует также из характерного вида диаграммы  $M''_{ac}-M'_{ac}$  (рис. 7).

По положению высокочастотного максимума ( $f_m$ ) на кривых  $M''_{ac}(f)$  (рис. 6) было определено наиболее вероятное время релаксации ( $\tau$ ) указанной составляющей диэлектрической поляризации:  $2\pi f_m \tau = 1$ . Установлено, что температурная зависимость величины  $\tau$  подчиняется соотношению Аррениуса  $\tau = \tau_0 \exp(\Delta E_M/kT)$  при энергии активации  $\Delta E_M = 1.16$  eV. Близкие значения  $\Delta E_{dc}$  и  $\Delta E_M$  в высокотемпературном диапазоне свидетельствуют о взаимосвязи  $dc$ -электропроводности и диэлектрической релаксации в зернах керамики при высоких  $T$ . Эти явления в сегнетоактивных оксидных перовскитах при повышенных температурах с типичной энергией активации  $\sim 1$  eV могут быть описаны на основе единой модели релаксации объемных зарядов [30].

Для анализа диаграммы  $M''_{ac}-M'_{ac}$  при высоких температурах была использована эквивалентная схема электрической цепи из двух последовательно соединенных  $RC$ -ячеек, представленная на вставке к рис. 7. Действи-

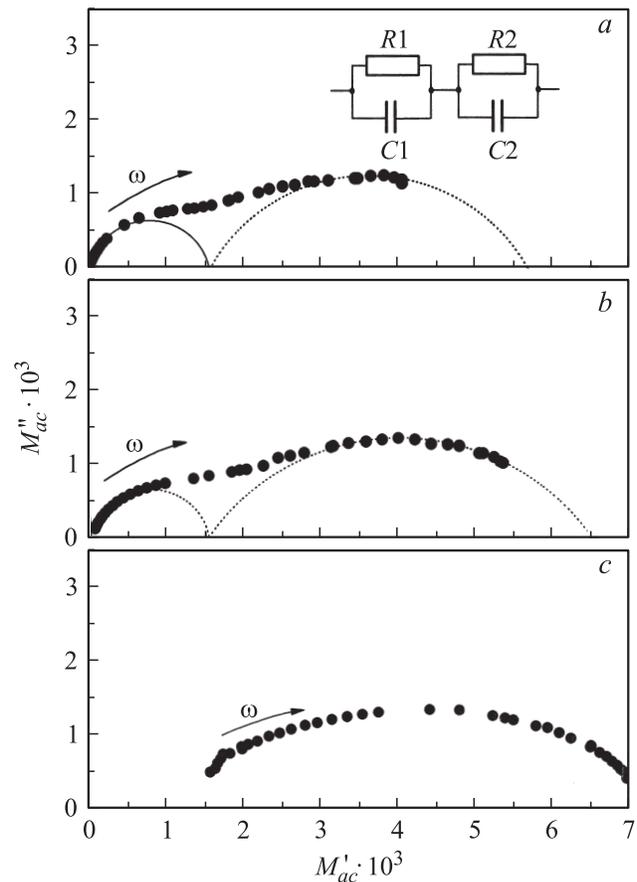
тельная и мнимая компоненты электрического модуля указанной цепи выражаются как [31]

$$M'_{ac} = \frac{C_0}{C_1} \frac{\omega^2 R_1^2 C_1^2}{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2} + \frac{C_0}{C_2} \frac{\omega^2 R_2^2 C_2^2}{1 + \omega^2 R_2^2 C_2^2}, \quad (8)$$

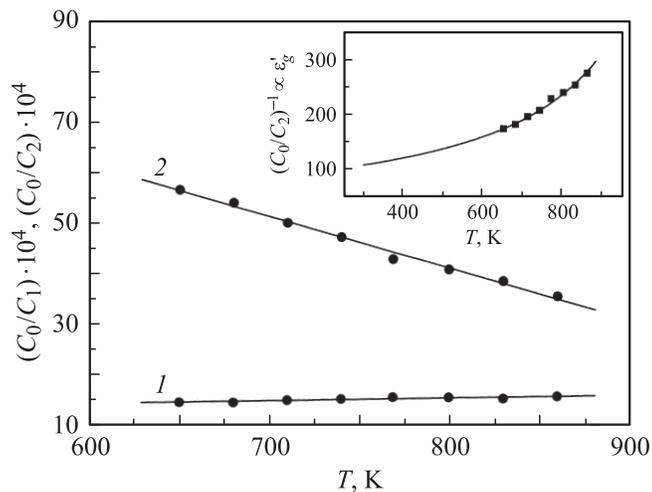
$$M''_{ac} = \frac{C_0}{C_1} \frac{\omega R_1 C_1}{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2} + \frac{C_0}{C_2} \frac{\omega R_2 C_2}{1 + \omega^2 R_2^2 C_2^2}. \quad (9)$$

Здесь  $C_0$  — емкость вакуумного конденсатора с такими же  $s$  и  $l$ , как у керамического образца-конденсатора.

При температурах выше  $\sim 650$  К диаграмма  $M''_{ac}-M'_{ac}$  (рис. 7) в соответствии с выражениями (8) и (9) может быть представлена двумя дугами слабо разрешаемых полуокружностей с центрами, лежащими ниже оси абсцисс. При более низких температурах полуокружности не разрешаются, и диаграмма выглядит одной вытянутой дугой. Смещение центра полуокружности относительно оси абсцисс свидетельствует об отклонении от дебаевского типа релаксации и обычно ассоциируется с взаимодействием релаксирующих диполей. Величина такого смещения характеризует протяженность спектра времен релаксации [32]. Для полуокружности, соответствующей высокочастотному диапазону (правая часть диаграммы), смещение центра достаточно велико; причем чем ниже



**Рис. 7.** Диаграмма  $M''_{ac}-M'_{ac}$  при температурах 800 (a), 710 (b) и 590 К (c).



**Рис. 8.**  $C_0/C_1$  (1) и  $C_0/C_2$  (2) как функции температуры. На вставке — температурная зависимость величины  $(C_0/C_2)^{-1} \propto \epsilon'_g$ , пропорциональной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_g$  зерен керамики ВМТ.

температура, тем оно больше. Центр полуокружности, соответствующей низкочастотному диапазону (левая часть диаграммы), смещен незначительно.

По точкам пересечения полуокружности на диаграмме  $M''_{ac} - M'_{ac}$  с осью абсцисс были найдены значения  $C_0/C_1$  и  $C_0/C_2$  в области 650–860 К. Оценить данные величины при температурах выше  $\sim 860$  К не представлялось возможным из-за малой протяженности дуги полуокружности высокочастотного диапазона. Анализ полученных данных показал, что в указанной выше области  $C_0/C_1$  слабо зависит от температуры, в то время как  $C_0/C_2$  существенным образом уменьшается с  $T$  (рис. 8). Температурные зависимости каждой из величин близки к линейным. Логично предположить, что сильно зависящая от температуры составляющая электрического модуля ВМТ определяет вклад в диэлектрическую поляризацию зерен керамики, а слабо зависящая составляющая — вклад границ зерен [31] (в данном случае  $C_0/C_2$  и  $C_0/C_1$  соответственно). В таком случае величина, обратная  $C_0/C_2$ , пропорциональна диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'_g$ ) зерен керамики. На вставке к рис. 8 представлен качественный ход температурной зависимости  $\epsilon'_g$ , рассчитанный с использованием параметров экстраполяции линейной зависимости  $C_0/C_2$  от  $T$  к комнатной температуре.

Рентгенографические исследования выявили, что интенсивности ( $I_d$ ) дифракционных линий 110, 130 и 112, обусловленных антипараллельными смещениями катионов  $\text{Bi}^{3+}$  в ВМТ, падают с повышением температуры, причем этот эффект значительно усиливается после  $\sim 950$  К. Наблюдаемое температурное изменение  $I_d$  указывает на уменьшение параметра порядка состояния системы, связанного с антипараллельными смещениями, и свидетельствует о приближении к фазовому переходу. Порядок величины диэлектрической проницаемости

ВМТ, а также характер ее температурной зависимости дают основания полагать, что данное соединение является высокотемпературным антисегнетоэлектриком. Вместе с тем дипольно-упорядоченная перовскитная фаза ВМТ при нормальном давлении, по-видимому, разлагается еще до достижения  $T_C$ .

#### 4. Заключение

На основании анализа импеданс-спектров показано, что диэлектрический отклик перовскитной керамики ВМТ высокого давления имеет различный характер температурной зависимости в областях ниже и выше  $\sim 450$  К. Характерный вид частотных зависимостей  $\text{tg } \delta$  и  $\sigma'$  свидетельствует, что в данной керамике имеет место  $dc$ -электропроводность, и ее вклад в диэлектрический отклик при  $T > 450$  К значительно возрастает с температурой. Данный эффект маскирует вклады механизмов диэлектрической поляризации в составляющие комплексного электрического модуля. Из зависимостей  $\sigma'(f)$  и диаграмм  $\sigma'' - \sigma'$  оценена величина  $\sigma_{dc}$  как функция температуры. Поведение  $\sigma_{dc}(T)$  хорошо описывается экспоненциальным активационным законом с величиной  $\Delta E_{dc} = 1.00$  и  $0.12$  eV при температурах выше и ниже 450 К соответственно. Малая величина энергии активации носителей заряда постоянного тока в керамике ВМТ при низких температурах, вероятно, обусловлена дефектами кристаллической решетки, образующимися в процессе синтеза под давлением, в частности вакансиями в анионной и катионных подрешетках.

Учет  $\sigma_{dc}$  позволил определить составляющие электрического модуля, связанные только с диэлектрической поляризацией, и построить диаграммы  $M''_{ac} - M'_{ac}$  при различных температурах. Из анализа диаграмм с использованием эквивалентной схемы цепи были оценены вклады в диэлектрическую поляризацию ВМТ, обусловленные зернами керамики и их границами.

Рентгенодифракционные исследования показали, что антипараллельные смещения А-катиона в ВМТ уменьшаются с температурой, но не исчезают вплоть до разложения метастабильной перовскитной фазы. Этот факт, а также порядок величины и характер температурной зависимости диэлектрической проницаемости свидетельствуют, что данное соединение, по-видимому, является антисегнетоэлектриком с  $T_C$  не ниже 1020 К.

#### Список литературы

- [1] L.E. Cross. Nature **432**, 24 (2004).
- [2] S. Zhang, R. Xia, T.R. Shrout. J. Electroceram. **19**, 251 (2007).
- [3] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura. Nature **432**, 84 (2004).
- [4] T. Takenaka, H. Nagata, Y. Hirima, Y. Yoshii, K. Matumoto. J. Electroceram. **19**, 259 (2007).
- [5] M.E. Lines, A.M. Glass. Principles and applications of ferroelectric and related materials. Clarendon Press, Oxford (1977). 728 p.

- [6] Ю.Н. Вeneвцев, Е.Д. Политова, С.А. Иванов. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. Химия, М. (1985). 256 с.
- [7] H. Hughes, M. Allix, C.A. Bridges, J.B. Claridge, X. Kuang, H. Nui, S. Taylor, W. Song, M.J. Rosseinsky. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 13 790 (2005).
- [8] C.A. Bridges, M. Allix, M.R. Suchomel, X. Kuang, I. Sterianou, D.C. Sinclair, M.J. Rosseinsky. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 8785 (2007).
- [9] J.B. Goodenough, J.A. Kafalas, J.M. Longo. *Preparative methods in solid state chemistry* / Ed. P. Hagenmuller. Academic Press, N.Y. (1972). Ch. 1.
- [10] Y. Inaguma, T. Katsumata. *Ferroelectrics* **286**, 111 (2003).
- [11] N. Azuma, K. Takata, T. Saito, S. Ishiwata, Y. Shimakawa, M. Takano. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 8889 (2005).
- [12] A.A. Belik, S. Iikubo, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, S. Niitaka, M. Azuma, Y. Shimakawa, M. Takano, F. Izumi, E. Takayama-Muromachi. *Chem. Mater.* **18**, 798 (2006).
- [13] M.R. Suchomel, A.W. Fogg, M. Allix, H. Niu, J.B. Claridge, M.J. Rosseinsky. *Chem. Mater.* **18**, 4987 (2006).
- [14] D.D. Khalyavin, A.N. Salak, N.P. Vyshatko, A.B. Lopes, N.M. Olekhovich, A.V. Pushkarev, I.I. Maroz, Yu.V. Radyush. *Chem. Mater.* **18**, 5104 (2006).
- [15] N.M. Olekhovich, N.P. Vyshatko, Yu.V. Radyush, A.N. Salak, V.M. Ferreira. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, 6879 (2003).
- [16] A.N. Salak, A.D. Shilin, M.V. Bushinski, N.M. Olekhovich, N.P. Vyshatko. *Mater. Res. Bull.* **35**, 1429 (2000).
- [17] R.E. Eitel, C.A. Randall, T.R. Shrout, P.W. Rehrig, W. Hackenberger, S.E. Park. *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (Pt 1), 5999 (2001).
- [18] C.A. Randall, R. Eitel, B. Jones, T.R. Shrout, D.I. Woodward, I.M. Reaney. *J. Appl. Phys.* **95**, 3633 (2004).
- [19] M.R. Suchomel, P.K. Davies. *J. Appl. Phys.* **96**, 4405 (2004).
- [20] S.M. Choi, G.J. Stringer, T.R. Shrout, C.A. Randall. *J. Appl. Phys.* **98**, 034 108 (2005).
- [21] R. Gerhardt. *J. Phys. Chem. Solids* **55**, 1491 (1994).
- [22] A.K. Jonscher. *Dielectric relaxation in solids*. Chelsea Dielectrics Press. London (1983). 380 p.
- [23] M.M. Kumar, A. Srinivas, S.V. Suryanarayana, T. Bhimasankaram. *Phys. Status Solidi A* **165**, 317 (1998).
- [24] S. Lanfredi, L. Dessemond, A.C.M. Rodrigues. *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 291 (2003).
- [25] B.V. Bahuguna Saradhi, K. Srinivas, G. Prasad, S.V. Suryanarayana, T. Bhimasankaram. *Mat. Sci. Eng. B* **98**, 10 (2003).
- [26] M.C. Sekar, N.V. Prasad. *Ferroelectrics* **345**, 45 (2006).
- [27] Н.М. Олехнович, И.И. Мороз, А.В. Пушкарёв, Ю.В. Радюш, А.Н. Салак, Н.П. Вышатко, V.M. Ferreira. *ФТТ* **50**, 472 (2008).
- [28] J. Handerek, R. Manka, A. Aleksandrowicz, J. Szatanek. *Ferroelectrics* **22**, 735 (1978).
- [29] A.N. Salak, O. Prokhnenko, V.M. Ferreira. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 085 210 (2008).
- [30] O. Bidault, P. Goux, M. Kchikech, M. Belkaoui, M. Maglione. *Phys. Rev. B* **49**, 7868 (1994).
- [31] D.C. Sinclair, A.R. West. *J. Appl. Phys.* **66**, 3850 (1989).
- [32] J.R. Macdonald. *Impedance spectroscopy*. John Wiley & Sons, N.Y. (1987). 345 p.