

06

Диэлектрические свойства твердых растворов $(1-x)(\text{KBi})_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{Na}_{1/4}\text{Bi}_{3/4}\text{Fe}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ вблизи морфотропной фазовой границы

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

НПЦ НАН Белоруссии по материаловедению,
Минск, Белоруссия

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

(Поступила в Редакцию 14 апреля 2011 г.
В окончательной редакции 27 июня 2011 г.)

Приводятся результаты исследования диэлектрических свойств керамики твердых растворов $(1-x)(\text{KBi})_{1/2}\text{TiO}_3-(x/2)(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3-(x/2)\text{BiFeO}_3$ вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ), лежащей в районе $x = 0.75$ и разделяющей составы с орторомбической ($x < 0.75$) и ромбоэдрической ($x > 0.75$) структурами. Показано, что для твердых растворов наблюдается размытый фазовый переход с температурой Кюри T_C 640–650 К. На основе анализа частотной зависимости мнимой составляющей электрического модуля в области $T > T_C$ сделано заключение, что переход системы твердых растворов вблизи морфотропной фазовой границы ($x = 0.75$) в дипольно упорядоченное состояние сопровождается образованием гетерофазных микрообластей, различающихся временем релаксации диэлектрической поляризации. Найдены величины энергии активации релаксации диэлектрической поляризации (ΔE_M) в указанной области температур и носителей заряда постоянного тока (ΔE_{dc}). Установлено, что ΔE_{dc} в районе 570 К скачкообразно увеличивается при переходе в область более высоких температур. Обнаружено, что при температурах ниже 400 К поведение характеристик диэлектрического отклика твердых растворов соответствует релаксационному сегнетоэлектрику. Оцененная температура замерзания дипольных кластеров релаксационного состояния для составов $0.7 \leq x \leq 0.8$ составляет примерно 240 К. Энергия их активации уменьшается с увеличением x .

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф09МС-005).

1. Введение

Поиск новых оксидных сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических материалов с высокой температурой Кюри и не содержащих экологически вредного оксида свинца базируется на исследованиях систем твердых растворов (ТР) на основе висмутсодержащих соединений со структурой перовскита. Такие системы рассматриваются как альтернатива материалам, созданным на основе PbO . Из-за сходства электронной конфигурации катионов Bi^{3+} и Pb^{2+} в Bi -содержащих перовскитах, как правило, имеет место дипольное упорядочение. Известны ТР указанного типа на основе $(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT) и $(\text{KBi})_{1/2}\text{TiO}_3$ (KBT) и других соединений. Соединения NBT и KBT являются сегнетоэлектриками [1]. Кристаллическая решетка перовскитов NBT и KBT при комнатной температуре является соответственно ромбоэдрически и тетрагонально искаженной. Данные перовскиты испытывают последовательность температурных фазовых переходов с изменением типа дипольного упорядочения и проявляют специфические физические свойства (см. обзор [2] и ссылки в нем). В системе NBT–KBT образуются ТР с перовскитной структурой, симметрия кристаллической решетки и физические свойства которых зависят от состава [2,3]. У ТР на основе NBT, у которых в качестве второго компонента выступают соединения PbTiO_3 ,

BaTiO_3 , PbZrO_3 и др., наблюдается морфотропная фазовая граница (МФГ) со стороны NBT, вблизи которой диэлектрическая проницаемость и пьезоэлектрические коэффициенты достигают высоких величин [4–8]. В [8] показано, что соединения NBT и BiFeO_3 образуют непрерывный ряд твердых растворов с ромбоэдрической структурой. Исследуются ТР трехкомпонентных систем NBT–KBT– BaTiO_3 найдены составы ТР с высокой температурой Кюри, которые проявляют пьезоэлектрические свойства [9,10]. Установлено, что в трехкомпонентной системе $(1-x)(\text{KBi})_{1/2}\text{TiO}_3-(x/2)(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3-(x/2)\text{BiFeO}_3$ ($(1-x)\text{KBT}-x\text{NBFT}$) существуют области ТР с тетрагональной орторомбической и ромбоэдрической структурами [11].

В данной работе приводятся результаты исследования диэлектрических свойств ТР $(1-x)\text{KBT}-x\text{NBFT}$ вблизи МФГ, лежащей в области $x = 0.75$ и разделяющей составы с орторомбической и ромбоэдрической структурами.

2. Методика эксперимента

Твердые растворы $(1-x)\text{KBT}-x\text{NBFT}$ синтезировались из порошков оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 и карбонатов K_2CO_3 и Na_2CO_3 марки ОСЧ. Помол исходных реактивов, взятых в заданном соотношении, проводился в

шаровой мельнице с добавлением ацетона. Получаемая смесь порошков служила исходной шихтой для синтеза, который проводился в три этапа. На первом этапе спрессованные из исходной шихты таблетки проходили термическую обработку в закрытом корундовом тигле и атмосфере паров Vi_2O_3 при температурах 1140 К (1–1.5 h), а затем при 1270 К (2 h). Второй и третий этапы синтеза проводились при 1320 К (2 h). Конечный продукт после трех этапов синтеза, как показал рентгенофазовый анализ, представлял собой ТР без следов примесных фаз. Для исследования были выбраны три состава ТР с $x = 0.7, 0.75$ и 0.8 . Кристаллическая структура ТР с $x = 0.7$ является орторомбической. Твердый раствор с $x = 0.8$ имеет ромбоэдрическую структуру. Состав ТР с $x = 0.75$ соответствует примерно МФГ. Рентгеновский дифракционный спектр данного состава характеризуется уширением дифракционных линий без заметного их расщепления. Керамика исследуемых ТР спекалась при температуре 1370 К в течение 2 h.

Характеристики диэлектрического отклика керамики ТР определялись по параметрам комплексного импеданса Z^* , измеряемым для образцов-конденсаторов с серебряными электродами с использованием измерителя иммитанса Е7-20. Частота измерительного поля в 1 V изменялась ступенчато от 25 до 10^6 Hz. При каждой заданной температуре в интервале от 100 до 950 К в автоматическом режиме измерялись модуль Z и угол фазового сдвига φ комплексного импеданса для исследуемого конденсатора. По измеренным значениям Z и φ определялись действительные и мнимые составляющие диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \frac{l}{j\varepsilon_0\omega s}(Z^*)^{-1}, \quad (1)$$

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

где $\omega = 2\pi f$, ε_0 — электрическая постоянная; s, l — площадь и толщина плоского конденсатора соответственно.

Из диаграммы $\sigma'' - \sigma'$ в области низких частот определялась величина удельной электропроводности керамики на постоянном токе σ_{dc} при разных температурах. По значениям σ', σ'' и σ_{dc} находились действительная M'_{ac} и мнимая M''_{ac} составляющие комплексного электрического модуля, связанные только с диэлектрической поляризацией, т. е. при исключении вклада σ_{dc} [12]

$$M'_{ac} = \varepsilon_0\omega\sigma'' / ((\sigma' - \sigma_{dc})^2 + \sigma''^2), \quad (3)$$

$$M''_{ac} = \varepsilon_0\omega(\sigma' - \sigma_{dc}) / ((\sigma' - \sigma_{dc})^2 + \sigma''^2). \quad (4)$$

Для оценки характеристик диэлектрического отклика керамики анализировались частотные зависимости $M'_{ac}(f)$, $M''_{ac}(f)$ и диаграмма $M''_{ac} - M'_{ac}$ на комплексной плоскости. Кроме того измерялись действительная часть диэлектрической проницаемости и тангенс угла диэлектрических потерь в зависимости от температуры

на фиксированных частотах при скорости изменения температуры 1.5–2 K/min.

3. Результаты и их обсуждение

Как показали результаты исследований, температурные зависимости $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ для трех составов керамики имеют схожий характер. На рис. 1 для иллюстрации представлены данные для состава с $x = 0.75$. Видно, что на кривых $\varepsilon'(T)$ в области температур 620–640 К выявляется высокий размытый максимум, положение (T'_m) которого практически не зависит от частоты измерительного поля. С увеличением x максимум несколько смещается в сторону более высоких температур. Поведение $\varepsilon'(T)$ в области выше T'_m , как

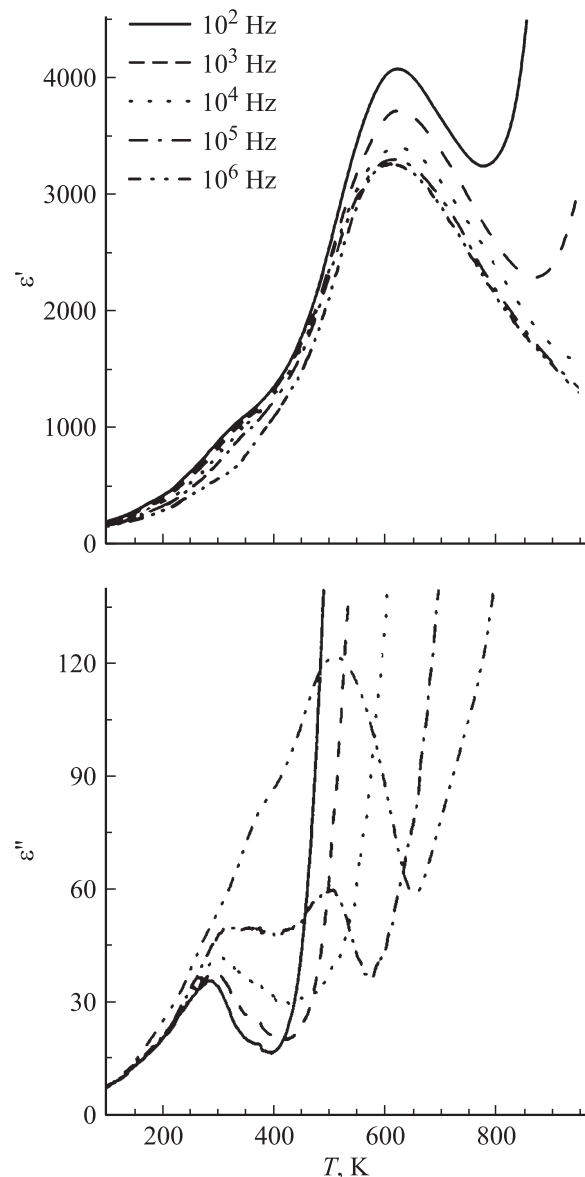


Рис. 1. Температурная зависимость действительной (ε') и мнимой (ε'') составляющих диэлектрической проницаемости для составов керамики с $x = 0.75$.

Температура Кюри (T_C), энергия активации носителей заряда на постоянном токе (ΔE_{dc}) и параметры диэлектрического отклика керамики $(1-x)KBT-xNBFT$ в области температур релаксорного и параэлектрического состояния

| x | E_A, eV | ω_0, s^{-1} | γ | $\Delta E_{dc}, eV$ | | $\Delta E_M, eV$ | τ_0, s | T_C, K |
|------|-----------|---------------------|----------|---------------------|-------------|------------------|--------------------|----------|
| | | | | $T < 570 K$ | $T > 570 K$ | $T > 660 K$ | | |
| 0.7 | 0.11 | $1.2 \cdot 10^{10}$ | 1.66 | 0.56 | 1.13 | 1.4 | $3 \cdot 10^{-14}$ | 650 |
| 0.75 | 0.08 | $1.7 \cdot 10^{10}$ | 1.83 | 0.76 | 1.16 | — | — | 645 |
| 0.8 | 0.06 | $1.9 \cdot 10^9$ | 1.76 | 0.94 | 1.15 | 1.3 | $9 \cdot 10^{-13}$ | 640 |

показал анализ, описывается соотношением [13]

$$\frac{1}{\epsilon'} - \frac{1}{\epsilon'_m} = (T - T'_m)^\gamma / C, \quad (5)$$

где параметр γ характеризует степень размытия фазового перехода и может изменяться в общем случае в пределах $1 \leq \gamma \leq 2$.

Величина параметра γ для исследованной керамики достигает высоких значений (см. таблицу), причем для состава с $x = 0.75$ она наибольшая. Высокое значение данного параметра означает высокую степень размытия фазового перехода, которое обусловлено тем, что исследуемые ТР представляют собой сложные перовскиты, в октаэдрических и кубооктаэдрических позициях кристаллической решетки которых находится более одного типа катионов разной валентности. Вследствие этого возникают флуктуации состава и хаотические поля, приводящие к указанному размытию фазового перехода.

На кривых $\epsilon''(T)$ при высоких частотах наблюдается максимум, связанный с указанным фазовым переходом. Он смещен в сторону более низких температур по сравнению с T'_m , и его положение, как и максимума $\epsilon'(T)$, практически не зависит от частоты измерительного поля. При низких частотах из-за крутого возрастания ϵ'' в этой области температур данный максимум не выявляется.

В области температур 200–400 К на кривых $\epsilon'(T)$ (рис. 1) выявляется горб и повышенная дисперсия. На кривых температурной зависимости $\epsilon''(T)$ в данной температурной области наблюдается максимум. С увеличением частоты измерительного поля этот максимум смещается в сторону более высоких температур. При этом величина ϵ'' в максимуме возрастает. Подобный характер изменения с частотой составляющих диэлектрического отклика известен для других висмутсодержащих перовскитов [14,15]. Такое поведение ϵ' и ϵ'' в указанной области температур соответствует релаксорному сегнетоэлектрику. Установлено, что наблюдаемая частотная зависимость температуры максимума (T''_m) мнимой составляющей диэлектрической проницаемости описывается соотношением Фогеля–Фулчера [16]

$$\omega = \omega_0 \exp(-E_A/k(T''_m - T_f)), \quad (6)$$

где ω — частота, при которой максимум ϵ'' наблюдается при T''_m ; E_A, T_f — энергия активации и температура

замерзания кластеров соответственно, определяющих релаксорное состояние; ω_0 — характеристическая частота.

Оценки показали, что температура T_f практически не зависит от состава и лежит в области 240 К. Величина E_A закономерно уменьшается с x (см. таблицу). Величина тангенса диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) в области максимума ϵ' не превышает 0.02. В области температур, соответствующей положению горба для $\epsilon'(T)$, на кривой температурной зависимости $\text{tg } \delta$ наблюдается максимум (0.04–0.07 в зависимости от частоты), смещающийся с частотой в сторону более высоких температур.

Для выяснения природы наблюдаемого релаксорного поведения характеристик диэлектрического отклика в

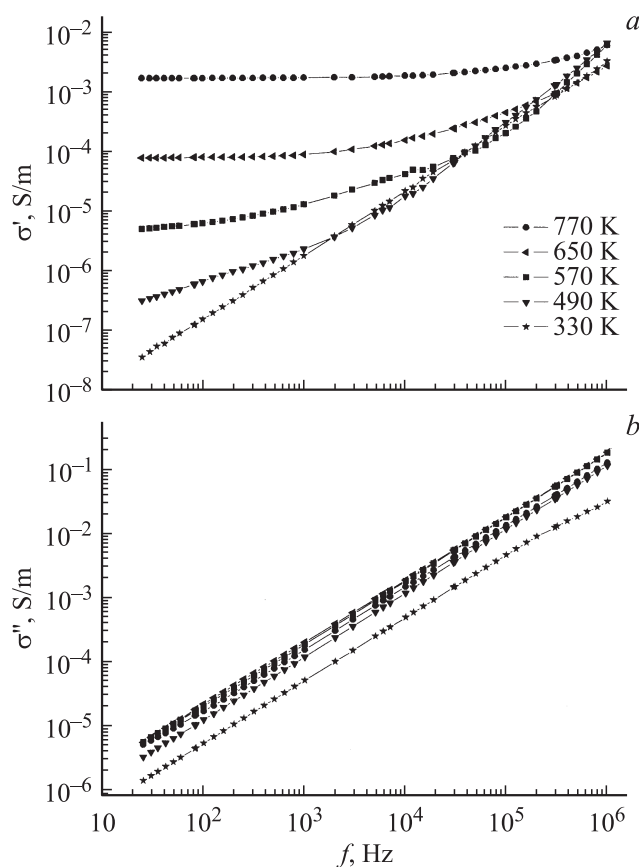


Рис. 2. Частотная зависимость действительной (σ') и мнимой (σ'') составляющих удельной электропроводности при разных температурах керамики с $x = 0.75$.

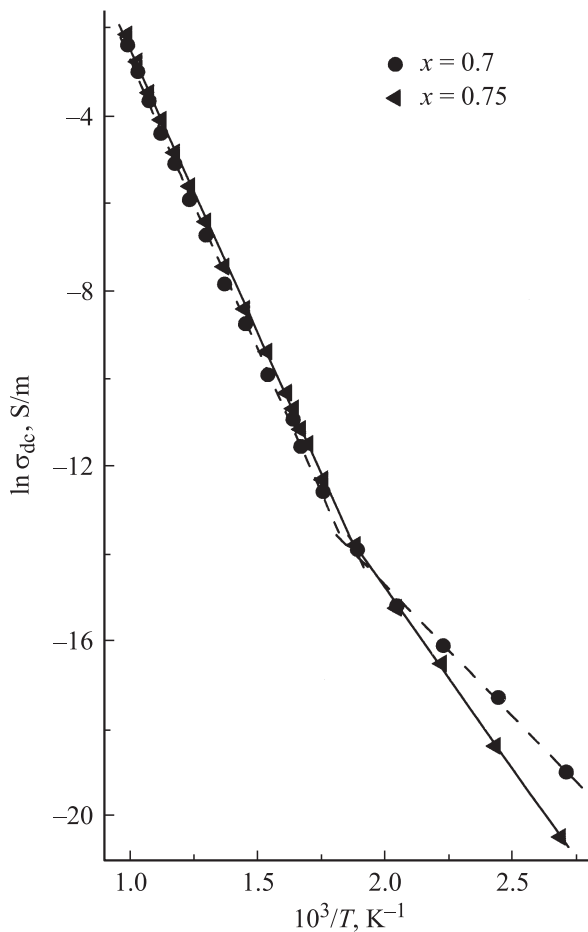


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности на постоянном токе $\ln \sigma_{dc}$ от обратной температуры для керамики с $x = 0.7$ и 0.75 .

области низких температур требуются дополнительные исследования. Здесь можно лишь предположить, что оно связано с образованием полярных нанокластеров, по типу дипольного упорядочения отличающихся от матрицы, как это имеет место в $(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3$ [17].

На рис. 2 представлена частотная зависимость действительной и мнимой составляющих удельной электропроводности для керамики с $x = 0.75$. Подобный характер зависимости имеет место и для двух других составов. Как видно из данного рисунка, зависимость $\lg \sigma''$ от $\lg f$ для широкой области температур имеет линейный характер. Подобный характер зависимости $\lg \sigma'$ от $\lg f$ наблюдается только при низких температурах. При повышении температуры кривые $\lg \sigma'$ в области низких частот постепенно выходят на плато. Данный факт свидетельствует о том, что в исследованной керамике имеет место электропроводность на постоянном токе (σ_{dc}). Действительная часть удельной электропроводности в таком случае представляется суммой двух компонент $\sigma' = \sigma_{dc} + \sigma'_{ac}$, где σ'_{ac} — зависящая от частоты компонента, связанная с диэлектрической поляризацией. Найденная из диаграмм $\sigma'' - \sigma'$ в области низких частот

величина удельной электропроводности на постоянном токе изменяется с температурой по экспоненциальному закону ($\sigma_{dc} = \sigma_{0dc} \exp(-\Delta E_{dc}/kT)$), где σ_{0dc} — предэкспоненциальный множитель, ΔE_{dc} — энергия активации носителей заряда постоянного тока, k — постоянная Больцмана. При комнатной температуре σ_{dc} составляет величину порядка 10^{-12} S/m. Из характера зависимости $\ln \sigma_{dc}$ от обратной температуры следует (рис. 3), что ΔE_{dc} в районе 570 К скачкообразно увеличивается при переходе в область более высоких температур. Как видно из таблицы, величина ΔE_{dc} в низкотемпературной области увеличивается с x . В высокотемпературной области она практически не зависит от состава и намного больше значения ΔE_{dc} низкотемпературной области. Наблюдаемый скачок ΔE_{dc} свидетельствует о различии механизмов электропроводности керамики при низких и высоких температурах. Подобный характер зависимости наблюдается для ряда других перовскитов (см., например, [12] и ссылки к ней). По найденным величинам σ' , σ'' и σ_{dc} с использованием (3) и (4) были подсчитаны при разных температурах действительная и мнимая составляющие электрического модуля ($M_{ac}^* = M'_{ac} + jM''_{ac}$), связанные только с поляризацией, и построены диаграммы $M''_{ac} - M'_{ac}$ на комплексной плоскости. Частотная зависимость M'_{ac} для всех составов керамики практически одинакова. Она характеризуется s -образной кривой. Чем выше температура, тем при более высокой частоте кривая $M'_{ac}(f)$ выходит на насыщение. В характере поведения M''_{ac} в зависимости от состава ТР наблюдается иная картина. Керамика с $x = 0.75$ по характеру частотной зависимости M''_{ac} при разных температурах качественно отличается от керамики с $x = 0.7$ и 0.8 . На рис. 4, 5 в качестве иллюстрации представлены частотные зависимости M''_{ac} и диаграммы $M''_{ac} - M'_{ac}$ при разных температурах для ТР с $x = 0.7$ и 0.75 . Сначала отметим общие закономерности в характере изменения M''_{ac} с частотой для обоих составов керамики. Как видно из данных рисунков, на кривых зависимости M''_{ac} от $\lg f$ наблюдается максимум, который при увеличении температуры смещается в область более высоких частот. Значение M''_{ac} в максимуме при этом возрастает. При понижении температуры ниже примерно 660 К положение максимума M''_{ac} выходит за низкочастотный предел использованного диапазона частот.

Обращает на себя внимание факт изменения профиля кривых зависимости $M''_{ac}(\lg f)$ от состава ТР. Для керамики с $x = 0.7$ и 0.8 кривые $M''_{ac}(\lg f)$ при разных температурах симметричны и их полуширина слабо зависит от температуры. Для ТР с $x = 0.75$ профиль кривых меняется при уменьшении температуры. При высоких температурах (выше примерно 850 К) данные кривые симметричны и их полуширина сравнительно мала. По мере понижения температуры полуширина кривых $M''_{ac}(\lg f)$ увеличивается и их профиль становится асимметричным, вытягиваясь в сторону более низких частот. Такое изменение характера зависимости

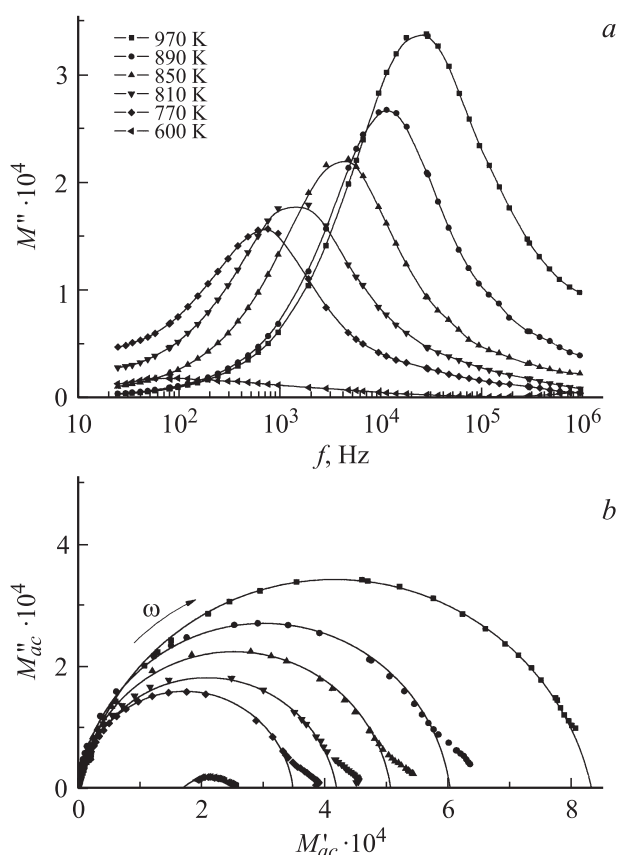


Рис. 4. Частотная зависимость мнимой составляющей электрического модуля M''_{ac} (a) и диаграммы $M''_{ac} - M'_{ac}$ (b) для керамики с $x = 0.7$.

$M''_{ac}(\lg f)$ может быть обусловлено расширением спектра времен релаксации диэлектрической поляризации из-за существования двух вкладов в диэлектрическую поляризацию, различающихся временем релаксации. Эти данные позволяют предположить, что в керамике ТР с $x = 0.75$ при понижении температуры ниже 850 К имеет место процесс образования гетерофазных полярных кластеров.

Учитывая симметричность кривых $M''_{ac}(\lg f)$ для составов с $x = 0.7$ и 0.8 , можно оценить для них наиболее вероятное время релаксации τ диэлектрической поляризации при разных температурах. С этой целью использовалось соотношение $2\pi f_{max}\tau = 1$. Здесь f_{max} — частота измерительного поля, при которой наблюдается максимум M''_{ac} . Установлено, что найденная температурная зависимость τ для данных составов керамики описывается соотношением Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp(\Delta E_M/kT)$. Оцененные значения ΔE_M и τ_0 в области температур $T > 660$ К представлены в таблице. Для керамики с $x = 0.75$ подобный анализ проведен только для области температур (выше 850 К), в которой кривые $M''_{ac}(\lg f)$ симметричны. Найденные значения ΔE_M и τ_0 для данного состава в указанной области температур оказались близкими к соответствующим величинам для двух других составов.

Следует отметить, что значения ΔE_M намного больше величины энергии активации носителей заряда электропроводности на постоянном токе в соответствующей области температур (см. таблицу). Поскольку ΔE_M определяет время релаксации диэлектрической поляризации, т.е. поведение зарядов зерен керамики, указанное различие в величинах ΔE_M и ΔE_{dc} может означать, что электропроводность на постоянном токе в большей мере связана с границами зерен.

Диаграммы $M''_{ac} - M'_{ac}$ (рис. 4b, 5, b) для всех трех составов керамики имеют в общем одинаковый вид. Только для керамики с $x = 0.75$ (рис. 5, b) при температурах, при которых наблюдается наибольшая асимметрия кривой $M''_{ac}(\lg f)$, в низкочастотной области на диаграмме $M''_{ac} - M'_{ac}$ видно небольшое отклонение точек от окружности. Характеризуя данные диаграммы в целом, следует отметить, что на них выделяются две области. Первая соответствует вкладу в диэлектрический отклик зерен керамики. Соотношение между M''_{ac} и M'_{ac} в этой области описывается полуокружностью с центром, смещенным несколько ниже оси абсцисс. С уменьшением температуры смещение центра возрастает. Факт смещения центра окружности означает, что спектр времен релаксации диэлектрической поляризации имеет некоторую протяженность, которая возрастает с

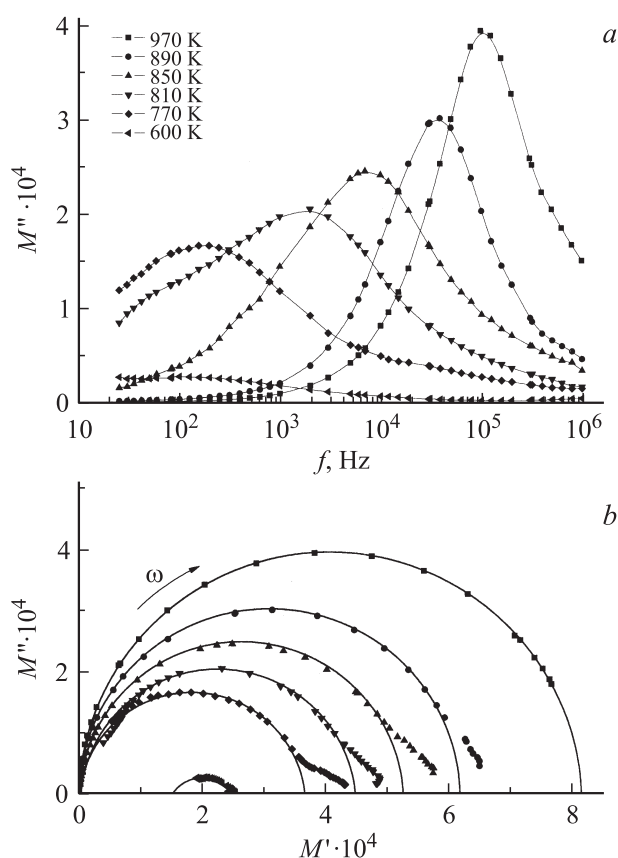


Рис. 5. Частотная зависимость мнимой составляющей электрического модуля M''_{ac} (a) и диаграммы $M''_{ac} - M'_{ac}$ (b) для керамики с 0.75 .

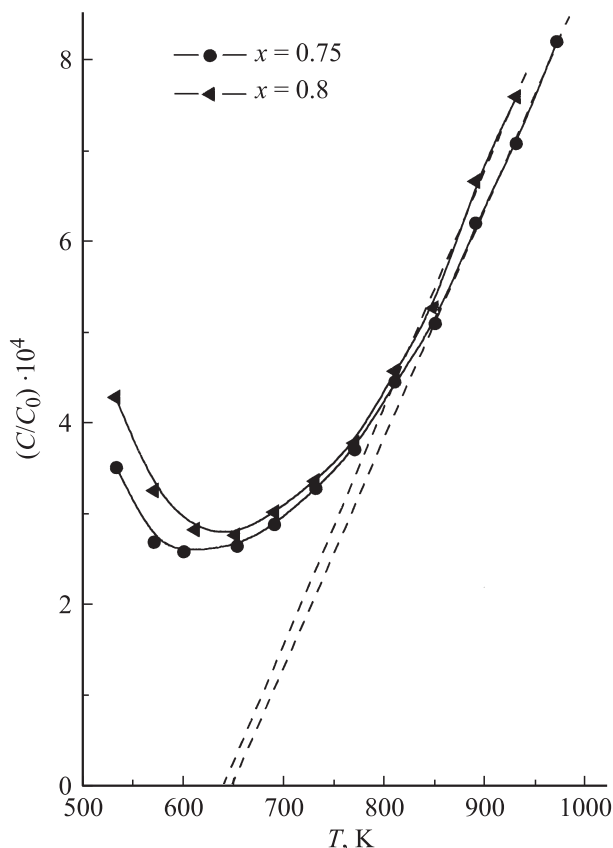


Рис. 6. Температурная зависимость C_0/C для керамики с $x = 0.75$ и 0.8 .

понижением температуры. При высоких температурах (выше 770 К) окружность проходит через начало координат. Радиус ее увеличивается с температурой. Вторая область (точки, лежащие вне окружности), расположенная в высокочастотной части диаграммы, связана с вкладами неоднородностей керамики, диэлектрический отклик которых характеризуется меньшим временем релаксации.

Область диаграммы $M''_{ac} - M'_{ac}$, соответствующая вкладу зерен керамики, может быть описана с использованием эквивалентной схемы электрической цепи, включающей RC -ячейку с параллельным соединением элементов и подключенной последовательно к ней емкости C_s . Для такой цепи M' и M'' выражаются соотношениями [18]

$$M' = \frac{C_0}{C_s} + \frac{C_0}{C_1} \frac{\omega^2 R^2 C_1}{1 + \omega^2 R^2 C_1^2}, \quad (7)$$

$$M'' = \frac{C_0}{C_1} \frac{\omega R C_1}{1 + \omega^2 R^2 C_1^2}, \quad (8)$$

где C_0 — емкость вакуумного конденсатора с такими же размерами, как исследуемого. При высоких температурах, при которых окружности на диаграмме $M''_{ac} - M'_{ac}$ проходят через начало координат,

$C_0/C_s = 0$. В общем случае по пересечению окружности на диаграмме в низкочастотной области определяется величина C_0/C_s , а по пересечению окружности в высокочастотной области определяется сумма $C_0/C_s + C_0/C_1 = C_0/C$. Величина C пропорциональна действительной части диэлектрической проницаемости зерен керамики. Таким образом, по диаграмме $M''_{ac} - M'_{ac}$ была определена величина C_0/C при разных температурах. Как видно из рис. 6, при температурах выше примерно 800 К температурная зависимость C_0/C независимо от состава является линейной в соответствии с законом Кюри–Вейса ($1/\epsilon' = (T - T_C)/B_C$). При экстраполяции наблюдаемых отрезков прямых до пересечения с осью абсцисс оценена температура Кюри T_C . Как видно из таблицы, величина T_C незначительно (в пределах ошибки оценки) уменьшается с увеличением мольной доли $(\text{KVi})_{1/2}\text{TiO}_3$ в системе. Она на 10–20 К выше температуры максимума диэлектрической проницаемости. Это различие может быть связано с эффектом размытия фазового перехода.

На рис. 6 выявляется широкая область (около 150 К) выше T_C , в которой температурная зависимость диэлектрической проницаемости отклоняется от закона Кюри–Вейса. Этот факт означает, что температура, при которой начинается образование дипольно упорядоченных областей (температура Барнса [19]) лежит в области 800 К.

4. Заключение

Проведенные исследования показали, что для твердых растворов $(1-x)\text{KVT} - x\text{NBFT}$ в районе МФГ ($0.7 \leq x \leq 0.8$), разделяющей составы с орторомбической и ромбоэдрической структурами, наблюдается размытый фазовый переход. Наибольшая степень размытия выявляется для состава, соответствующего МФГ ($x \approx 0.75$). Данный фазовый переход характеризуется малой дисперсией температуры максимума диэлектрической проницаемости (ϵ'). Значение ϵ' в максимуме превышает $3.5 \cdot 10^3$. Найденная температура Кюри T_C слабо уменьшается с ростом x и расположена в области 640–650 К. Температурная зависимость времени релаксации диэлектрической поляризации для составов ТР с $x = 0.7$ и 0.8 при $T > T_C$, найденной из температурной зависимости частоты максимума мнимой части электрического модуля M''_{ac} , описывается соотношением Аррениуса с энергией активации ΔE_M . Наблюдаемая асимметрия профиля кривой частотной зависимости M''_{ac} для ТР с $x = 0.75$ позволяет заключить, что переход в упорядоченное дипольное состояние ТР состава, соответствующего МФГ, сопровождается образованием гетерофазных микрообластей, различающихся временем релаксации диэлектрической поляризации.

Анализ спектров импеданса при разных температурах показал, что электропроводность на постоянном токе исследованных составов ТР экспоненциально возрастает

с температурой. Энергия активации носителей заряда постоянного тока ΔE_{dc} скачкообразно увеличивается в районе 570 К при переходе в область более высоких температур. Установлено, что ΔE_{dc} намного меньше ΔE_M . При температуре ниже 400 К поведение характеристик диэлектрического отклика ТР исследованных составов соответствует релаксорному сегнетоэлектрику. Оцененная по смещению температуры максимума $\varepsilon''(T)$ с частотой измерительного поля температура замерзания полярных кластеров релаксорного состояния расположена в районе 240 К. Энергия их активации уменьшается с увеличением x .

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская, Н.Н. Крайник. ФТТ **2**, 2982 (1960).
- [2] V.A. Isupov. *Ferroelectrics* **315**, 123 (2005).
- [3] G.O. Jones, J. Kreisel, V. Jennigs, M.A. Geday, P.A. Thomas, A.M. Glazer. *Ferroelectrics* **270**, 19 (2002).
- [4] Н.В. Зайцева, В.И. Исупов, Н.Н. Парфенова, И.П. Пронин, Т.А. Шапльгина. *Неорганические материалы* **26**, 1905 (1990).
- [5] T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakada. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 2236 (1991).
- [6] S. Said, J.-P. Mercurio. *J. Eur. Ceram Soc.* **21**, 1333 (2001).
- [7] J. Suchanicz, J. Kusz, H. Böhm, H. Duda, J.P. Mercurio, K. Konieczny. *J. Eur. Ceram. Soc.* **23**, 1559 (2003).
- [8] P. Marchet, E. Boucher, V. Dorcet, J.P. Mercurio. *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 3037 (2006).
- [9] H. Nagata, M. Yoshida, Y. Makiuchi, T. Takenaka. *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 7401 (2003).
- [10] T. Takenaka, H. Nagata, Y. Hiruma, Y. Yoshii, K. Matumoto. *J. Electroceram.* **19**, 259 (2007).
- [11] Ю.В. Радюш, Н.М. Олехнович, А.В. Пушкарев. *Изв. НАНБ. Сер. физ.-мат. наук.* **3**, 109 (2011).
- [12] Н.М. Олехнович, А.Н. Салак, А.В. Пушкарев, Ю.В. Радюш, Н.В. Вышатко, Д.Д. Халявин, V.M. Ferreira. ФТТ **51**, 547 (2009).
- [13] K. Uchino, Sh. Nomura. *Ferroelectr. Lett.* **44**, 55 (1982).
- [14] J.-R. Gomar-Petry, S. Said, P. Marchet, J.-P. Mercurio. *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 1165 (2004).
- [15] A.N. Salak, V.M. Ferreira. *J. Phys.: Cond. Matter.* **18**, 5703 (2006).
- [16] D. Viehland, S.J. Jang, L.E. Cross, M. Wuttig. *J. Appl. Phys.* **68**, 2916 (1990).
- [17] J. J. Kreisel, P. Bouvier, B. Dkhil, P.A. Thomas, A.M. Glazer, T.R. Welberry, B. Chaabane, M. Mezouar. *Phys. Rev. B* **68**, 014 113 (2003).
- [18] E. Barsoukov, J.R. MacDonald. *Impedance spectroscopy: theory, experiment and applications.* John Wiley & Sons Inc., N.Y. (2005). 616 p.
- [19] G. Burns, F.H. Dacol. *Phys. Rev. B* **28**, 2527 (1983).