05,07,13

Влияние электрических и термических условий на тепловое расширение керамики $Ba_{0.97}Bi_{0.02}TiO_3$ в области фазового перехода $Pm\bar{3}m \leftrightarrow P4mm$

© В.Д. Фокина[1], М.В. Горев[1,2], В.С. Бондарев[1,2], И.Н. Флёров[1]

[1] Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия
[2] Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: fokina@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 1 августа 2025 г.
В окончательной редакции 2 сентября 2025 г.
Принята к публикации 17 сентября 2025 г.

Выполнены исследования влияния различных комбинаций и условий воздействия электрического поля и температуры на тепловое расширение керамики $Ba_{0.97}Bi_{0.02}TiO_3$ в области сегнетоэлектрического фазового перехода $Pm\bar{3}m \leftrightarrow P4mm$. Установлена последовательность термических/электрических процессов, необходимая для получения надежно воспроизводимых результатов при термоциклировании. Показана возможность целенаправленного варьирования в пределах $\sim(20-30)\,\%$ величин аномальных коэффициента теплового расширения и деформации соответственно вблизи и вдали от температуры перехода, что, несомненно, может быть использовано на стадии разработки керамических элементов для миниатюрных электромеханических устройств.

Ключевые слова: фазовые переходы, сегнетоэлектрик, тепловое расширение, электрическое поле.

DOI: 10.61011/FTT.2025.09.61622.220-25

1. Введение

При поиске и конструировании новых сегнетоэлектрических материалов, перспективных, в частности, для использования в качестве функциональных элементов в электромеханических устройствах, необходимо исследовать не только их свойства, но и характер и степень их чувствительности к внешним воздействиям: температуре T, электрическому полю E, гидростатическому p и одноосному σ давлению и т.д., которые можно рассматривать в качестве инструментов, позволяющих целенаправленно варьировать физические свойства. Так как нередко при определенных условиях материалы могут демонстрировать различные по природе релаксационные и гистерезисные явления, необходимо также установление зависимости свойств от последовательности термических/электрических процессов, в результате которых образец был приведен к равновесному термодинамическому состоянию, предшествующему конкретному последующему экспериментальному исследованию. В сегнетоэлектриках таким свойством является поляризация, поведение и величина которой к тому же существенно зависят от физико-химического качества образцов и размерного фактора (монокристалл, керамика, тонкая пленка) [1–3].

При приложении внешнего электрического поля симметрия сегнетоэлектрического кристалла даже в параэлектрической фазе вынужденно изменяется в соответствии с принципом Кюри: сохраняются лишь элементы симметрии кристаллической решетки, общие с элементами симметрии воздействия. Таким образом, тип искажения кристалла зависит от направления вектора поля. Например, при приложении электрического поля по направлению [110] кубической фазы $Pm\bar{3}m$ вблизи температуры перехода в тетрагональную фазу $P4mm$, T_1, в монокристалле $BaTiO_3$ наблюдалась смесь тетрагональных и ромбических доменов, тогда как при более высокой температуре индуцированное полем однофазное состояние характеризовалось ромбической симметрией, совпадающей с симметрией воздействия [4].

Более сложный отклик физических свойств на воздействие внешнего электрического поля наблюдается в керамических материалах, в том числе, на основе титаната бария, которые находят все более широкое применение. Действительно, в фазе $Pm\bar{3}m$ в каждом кристаллите существует произвольная ориентация кристаллической решетки и в случае отсутствия текстуры керамический образец представляет собой изотропную систему. Внешнее поле индуцирует индивидуальные искажения в кристаллитах в соответствии со степенью рассогласования направлений осей решетки и вектора поля. При охлаждении под полем в тетрагональную фазу $P4mm$ в каждом кристаллите формируются домены с преимущественной ориентацией спонтанной поляризации вдоль направления, заданного полем, что, в свою очередь, приводит к появлению анизотропии.

Информацию об условиях и обратимости перехода между изотропным и анизотропным состояниями в кера-

мике можно получить не только путем довольно сложных исследований поляризации. В соответствии с термодинамической теорией фазовых переходов, величина и поведение аномальной линейной спонтанной деформации и коэффициента теплового линейного расширения определяются спонтанной поляризацией, а именно, $\Delta(\Delta L/L) \propto P^2$ и $\Delta\alpha \propto (\partial P^2/\partial T)_E$ [1]. Таким образом, тепловое расширение является хотя и косвенной, но важной и надежной характеристикой поведения поляризации как в непосредственной окрестности температуры фазового перехода, где функция $\Delta\alpha(T)$ имеет экстремум, так и в искаженной фазе вдали от температуры перехода, где функция $\Delta(\Delta L/L)(T)$ стремится к насыщению. Более того, исследование деформации позволяет получить ценную информацию о возможности и степени изменения линейных/объемных размеров керамики в электрических полях при разных температурах.

Вследствие того, что в керамических твердых растворах на основе титаната бария параметром фазовых переходов является поляризация, исследования различных физических эффектов в таких материалах в условиях воздействия электрического поля являются весьма информативными и активно ведутся на протяжении многих лет [1,2,5–10]. Однако в силу разных обстоятельств влияние электрического поля на тепловое расширение, насколько нам известно, не изучалось.

Лишь недавно нами были выполнены такого рода исследования для керамического образца $Ba_{1-x}Bi_{2x/3}TiO_3 (x = 0.03) \equiv Ba_{0.97}Bi_{0.02}TiO_3$ (BBT), которые показали, что химическое давление и электрическое поле вызывают рост температуры фазового перехода $Pm\bar{3}m \leftrightarrow P4mm$ и уменьшение аномальной части коэффициента теплового расширения [11]. Эти результаты согласуются с данными выполненных ранее исследований теплового расширения и диэлектрической проницаемости системы твердых растворов $Ba_{1-x}Bi_{2x/3}TiO_3$ $(x = 0-0.05)$ при $E = 0$ [12]. В то же время в последней работе было обнаружено, что при $x > 0.02$ на фазовой диаграмме $T-x$ вместо свойственных $BaTiO_3$ трех фазовых переходов $Pm\bar{3}m \leftrightarrow P4mm \leftrightarrow C2mm \leftrightarrow R3m$ наблюдаются лишь два превращения $Pm\bar{3}m \leftrightarrow P4mm \leftrightarrow R3m$. В соответствии с анализом, выполненным в работе [13], при гетеровалентном замещении $Bi^{3+} \rightarrow Ba^{2+}$ компенсация заряда происходит за счет образования вакансий в позициях, занимаемых барием. Заряженные дефекты создают в кристаллической решетке случайные электрические поля, которые при увеличении концентрации висмута растут и приводят к возникновению неоднородных сегнетоэлектрических состояний и выклиниванию промежуточной ромбической фазы $C2mm$.

В настоящей работе продолжены эксперименты по изучению влияния электрической и термической предыстории образца, а также различных комбинаций внешних воздействий на деформацию и коэффициент теплового расширения BBT с целью определения условий как для получения надежно воспроизводимых результатов при термоциклировании между фазами тетрагональная $\leftrightarrow$ кубическая $\leftrightarrow$ тетрагональная, так и для целенаправленного варьирования линейных размеров керамического образца.

2. Образцы и экспериментальные методы

Твердый раствор BBT был приготовлен в результате твердофазной реакции $0.97BaCO_3 + 0.01Bi_2O_3 + TiO_2 \rightarrow Ba_{0.97}Bi_{0.02}TiO_3 + 0.97CO_2$ в соответствии с методикой, описанной в работе [6]. После тщательного перетирания в течение одного часа смесь исходных материалов была спрессована под давлением 100 MPa в виде дисков ($d = 7$ mm, $h = 1.1$ mm). В качестве связки добавлялась паста OPTAPIX (Zschimmer et Schwarz). После синтеза продолжительностью 2 h при 1100 °C образцы подвергались отжигу в атмосфере кислорода в течение 15 h при 850 °C. На образцы наносились электроды путем распыления золота в вакууме.

Характеризация структуры и качества керамических образцов выполнена путем рентгеноструктурных исследований при комнатной температуре на порошковом дифрактометре Haoyuan с Cu-K_α излучением и линейным детектором. Шаг детектора 2θ составлял 0.01° с экспозицией в каждой точке в течение 0.2 s. Анализ экспериментальной дифрактограммы по методу Ритвельда с использованием программы TOPAS 4.2 [14] показал, что, во-первых, уточнение является стабильным с низкими R-факторами ($R_{wp} = 6.45$, $R_p = 4.53$, $\chi^2 = 3.61$), во-вторых, как и следовало ожидать, образцы характеризуются тетрагональной симметрией ($P4mm$, $Z = 1$), в-третьих, какие-либо посторонние фазы, а также текстура, по крайней мере, на поверхностях перпендикулярных оси керамического диска отсутствуют.

Параметры элементарной ячейки ($a = 3.99612(17)$ Å; $c = 4.02771(17)$ Å, $V = 64.318(6)$ Å^3) близки к параметрам $BaTiO_3$ ($a = 3.99117(40)$ Å; $c = 4.03015(49)$ Å, $V = 64.198(15)$ Å^3) [11], но, как видно, гетеровалентное замещение $Bi^{3+} \rightarrow Ba^{2+}$ привело, во-первых, к увеличению и уменьшению соответственно параметров a и c, во-вторых, к увеличению объема элементарной ячейки и, в-третьих, к уменьшению параметра тетрагональности c/a: 1.010 (BT) $\rightarrow$ 1.008 (BBT). Размер кристаллитов в керамике варьируется в пределах 300–800 nm.

Исследования температурных зависимостей линейной деформации $\Delta L/L(T)$ и коэффициента теплового линейного расширения $\alpha(T)$ проводились на индукционном дилатометре DIL-402C фирмы Netzsch, в конструкцию которого были внесены изменения, позволяющие прикладывать к электродам образца напряжение в пределах $U \leq 600$ V. Для калибровки и учета расширения измерительной системы использовался эталон из плавленого кварца. Содержание последовательных циклов измерений заключалось в проведении экспериментов в варьируемых условиях: нагрев-охлаждение в отсутствие ($E = 0$)

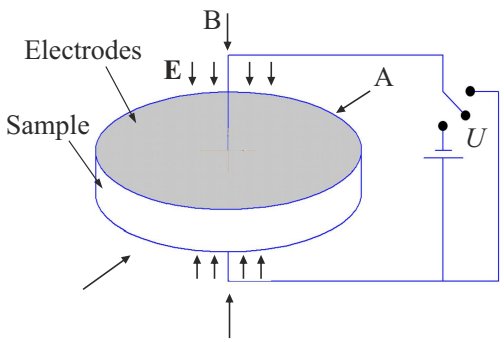

Рис. 1. Схематическое представление вариантов A- и B-измерения линейного теплового расширения при фиксированном направлении вектора электрического поля **E**.

и при приложении ($E_1 = 2.72$ kV/cm и $E_2 = 5.45$ kV/cm) электрического поля, а также при короткозамкнутых электродах образца (SC — short circuit).

Результаты рентгеноструктурных исследований свидетельствуют об отсутствии текстуры в исследуемом керамическом образце, что позволяет рассматривать BBT в качестве изотропной среды, несмотря на тетрагональную симметрию при комнатной температуре. Однако приложение внешнего электрического поля неизбежно должно приводить к появлению в образце анизотропии. Поэтому в настоящей работе измерения теплового расширения проводились вдоль двух взаимно перпендикулярных направлений при фиксированном направлении приложения электрического поля: по диаметру образца, т. е. ортогонально направлению E (вариант A), и по толщине таблетки, т. е. параллельно направлению поля (вариант B) (рис. 1).

С целью выяснения степени зависимости деформации $\Delta L/L(T)$ и коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ от термической и электрической предыстории на каждом этапе измерений использовались различные сочетания граничных условий и процессов в циклах нагрев–охлаждение:

1) ZFH (zero field heating) — нагрев в условиях $E = 0$ или SC (short-circuit — короткозамкнутые электроды);

2) ZFC (zero field cooling) — охлаждение при $E = 0$ или SC;

3) FH (field heating) — нагрев, $E \neq 0$;

4) FC (field cooling) — охлаждение, $E \neq 0$;

5) FHaFC (field heating after field cooling) — нагрев при $E \neq 0$ через 3 часа после FC;

6) ZFHaFC (zero field heating after field cooling) — нагрев при $E = 0$ или SC через 3 часа после FC.

В процессе исследований было обнаружено, что хронологическая последовательность циклов измерений (см. таблицу) играет значительную роль для правильного представления о механизме формирования аномального теплового расширения, связанного с фазовым переходом.

3. Результаты и обсуждение

Результаты измерения теплового расширения образца BBT в отсутствие внешнего электрического поля представлены на рис. 2 в виде температурных зависимостей коэффициента линейного теплового расширения $\alpha(T)$. Несмотря на то, что в задачи работы входило исследование влияния граничных электрических и термических условий на тепловое расширение только в области перехода $Pm\bar{3}m \leftrightarrow P4mm$, для корректного определения аномальных и решеточных вкладов в $\Delta L/L(T)$ и $\alpha(T)$, соответственно связанных и несвязанных с поляризацией, необходимо было выполнить эксперименты в широком интервале температур (рис. 2, *a*). Видно, что в твердом растворе $Ba_{0.97}Bi_{0.02}TiO_3$ с небольшой концентрацией Bi^{3+}, замещающего Ba^{2+}, только переход между кубической и тетрагональной фазами сопровождается значительной аномалией $\alpha(T)$. Изменение коэффициента расширения при наблюдавшемся в работе [12] низкотемпературном превращении $P4mm \leftrightarrow R3m$ практически не регистрируется. Решеточный вклад $\alpha_{\text{latt}}(T)$ в суммарное тепловое расширение, показанный штриховой линией на рис. 2, *a*, был определен по ранее разработанной методике, показавшей, что наиболее корректно поведение решеточной части коэффициента линейного теплового расширения описывается соотношением [15]

$$A_{\text{latt}}(T) = aT + bC_D(T, \Theta_D),$$

где a, b, Θ_D — подгоночные параметры, а $C_D(T, \Theta_D)$ — теплоемкость в модели Дебая. Величина температуры Дебая для BBT $\Theta_D \approx 500$ K ненамного отличается от параметра, характерного для чистого титаната

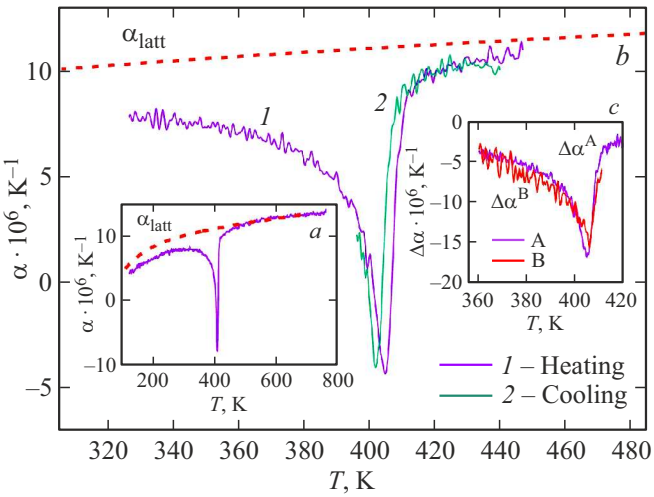

Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения $\alpha(T)$ при $E = 0$ (вариант A): *a* — в широком интервале температур, *b* — в окрестности T_1 в режимах нагрева (*1*) и охлаждения (*2*). Штриховая линия — решеточный вклад $\alpha_{\text{latt}}(T)$. *c* — температурное поведение аномальных коэффициентов линейного теплового расширения $\Delta\alpha^A(T)$ и $\Delta\alpha^B(T)$, определенных при $E = 0$ соответственно в вариантах измерений A и B.

Таблица. Хронологическая последовательность и содержание циклов для вариантов A и B измерений теплового расширения

Вариант A			Вариант B		
№ цикла	Процесс	E, kV/cm	№ цикла	Процесс	E, kV/cm
1	ZFH	0	1	ZFH	SC
	ZFC	0		ZFC	SC
$\tau = 15\,\text{h}$			$\tau = 3\,\text{h}$		
2	ZFH	0	2	ZFH	SC
	ZFC	0		ZFC	SC
$\tau = 15\,\text{h}$			$\tau = 15\,\text{h}$		
3	FH	2.72	3	ZFH	SC
	FC	2.72		ZFC	SC
$\tau = 3\,\text{h}$			$\tau = 3\,\text{h}$		
4	FHaFC	2.72	4	ZFH	SC
	FC	2.72		ZFC	SC
$\tau = 15\,\text{h}$			$\tau = 15\,\text{h}$		
5	FH	5.45	5	FH	5.45
	FC	5.45		FC	5.45
$\tau = 3\,\text{h}$			$\tau = 3\,\text{h}$		
6	FHaFC	5.45	6	FHaFC	5.45
	FC	5.45		FC	5.45
$\tau = 15\,\text{h}$			$\tau = 15\,\text{h}$		
7	ZFH	0	7	FH	5.45
	ZFC	0		FC	5.45
$\tau = 70\,\text{h}$			$\tau = 3\,\text{h}$		
8	ZFH	0	8	FHaFC	5.45
	ZFC	0		FC	5.45
$\tau = 15\,\text{h}$			$\tau = 15\,\text{h}$		
9	ZFH	SC	9	FH	5.45
	ZFC	SC		ZFC	SC
$\tau = 15\,\text{h}$			$\tau = 3\,\text{h}$		
10	FH	5.45	10	ZFH	SC
	FC	5.45		ZFC	SC
$\tau = 3\,\text{h}$			$\tau = 70\,\text{h}$		
11	FHaFC	5.45	11	ZFH	SC
	FC	5.45		ZFC	SC
$\tau = 15\,\text{h}$					
12	ZFH	SC			
	ZFC	SC			

Таблица (*продолжение*).

Вариант A			Вариант B		
№ цикла	Процесс	E, kV/cm	№ цикла	Процесс	E, kV/cm
$\tau = 3\,\mathrm{h}$					
13	ZFH	SC			
	ZFC	SC			
$\tau = 15\,\mathrm{h}$					
14	FH	5.45			
	FC	5.45			
$\tau = 3\,\mathrm{h}$					
15	ZFHaFC	0			
	ZFC	0			

бария $\Theta_D \approx 430\,\mathrm{K}$ [16]. Анализ показал, что аномальный вклад в тепловое расширение, определяемый как $\Delta\alpha(T) = \alpha(T) - \alpha_{\mathrm{latt}}(T)$, присутствует значительно ниже температуры фазового перехода T_1 (рис. 2, *a*).

Во всех последующих экспериментах циклы нагрев-охлаждение осуществлялись в интервалах температур $(320-450)\,\mathrm{K} - (450-395)\,\mathrm{K}$. Контролирование измерительного процесса охлаждения ниже $\sim 395\,\mathrm{K}$ было невозможным из-за конструктивных особенностей системы терморегулирования дилатометра.

На рис. 2, *b* представлены температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения $\alpha(T)$ (вариант A, № цикла 1, 2 в таблице), определенные в режимах нагрева и охлаждения в области перехода из кубической фазы в тетрагональную. При повторном термоциклировании наблюдалась высокая воспроизводимость результатов как относительно формы пика $\alpha(T)$, так и его глубины, а также температуры фазового превращения, соответствующей минимуму аномалии $\alpha(T)$, и величины гистерезиса, которые составили соответственно $T_1 = 404.7 \pm 0.2\,\mathrm{K}$ и $\delta T_1 = 2.5 \pm 0.4\,\mathrm{K}$.

На рис. 2, *c* можно видеть температурные зависимости аномальной части коэффициента теплового расширения $\Delta\alpha^{\mathrm{A}}(T)$ и $\Delta\alpha^{\mathrm{B}}(T)$, определенные для случая $E = 0$. В варианте измерений B наблюдался существенно больший разброс экспериментальных точек, обусловленный значительно меньшим размером керамического цилиндрического образца по высоте, чем по диаметру. Но несмотря на это, результаты измерений теплового расширения в двух различных направлениях оказались близки (в пределах погрешности определения), что согласуется с результатами структурных исследований, в которых было установлено отсутствие текстуры в образце при комнатной температуре. Таким образом, в отсутствие внешнего электрического поля исследованный керамический образец действительно является изотропным: $\Delta\alpha^{\mathrm{A}}_{T_1} = \Delta\alpha^{\mathrm{B}}_{T_1} = -16 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$.

Характер и степень влияния термической и электрической предыстории образца на температурное поведение и величины $\Delta\alpha$, определенные в вариантах измерений A (рис. 3, *a* и 3, *b*) и B (рис. 3, *c* и 3, *d*), оказались существенно различными. На первом этапе (вариант A) изучение влияния электрического поля на тепловое расширение проводилось в условиях $E_1 = 2.72\,\mathrm{kV/cm}$. В цикле 3 (см. таблицу) наблюдалось незначительное, но все же заметное уменьшение величины аномалии коэффициента теплового расширения при T_1, $\Delta\alpha^{\mathrm{A}}_{T_1}$, при измерениях в режиме нагрева по сравнению с результатами, полученными в циклах 1 и 2 при $E = 0$ (рис. 3, *b*). При повторном нагреве (цикл 4) обнаружено дальнейшее уменьшение $\Delta\alpha^{\mathrm{A}}_{T_1}$. При этом в режиме охлаждения такое поведение не наблюдалось — аномалия воспроизводилась от серии к серии без изменений.

Так как величина напряженности поля $E_1 = 2.72\,\mathrm{kV/cm}$ является относительно небольшой по сравнению с полями, обычно используемыми для перовскитоподобных соединений, и, таким образом, не позволяет сформировать определенного представления о характере влиянии электрического поля на процесс протекания фазового превращения, то все последующие измерения были проведены при напряженности поля $E_2 = 5.45\,\mathrm{kV/cm}$, соответствующей напряжению на обкладках керамического конденсатора ($U = 600\,\mathrm{V}$), максимально допустимому использованным сочетанием элементов в модернизированной дилатометрической установке.

В результате в процессе нагрева в цикле 5 аномалия $\Delta\alpha$ заметно не изменилась по сравнению с циклом 4, тогда как при дальнейшем термоциклировании под полем (цикл 6) наблюдалось ее существенное уменьшение (рис. 3, *a*). Следующее за этим измерение в отсутствие поля (цикл 7) не выявило восстановления первоначальных результатов, наблюдавшихся в циклах 1 и 2 при $E = 0$. Глубина аномалии $\Delta\alpha$ осталась уменьшенной (рис. 3, *b*).

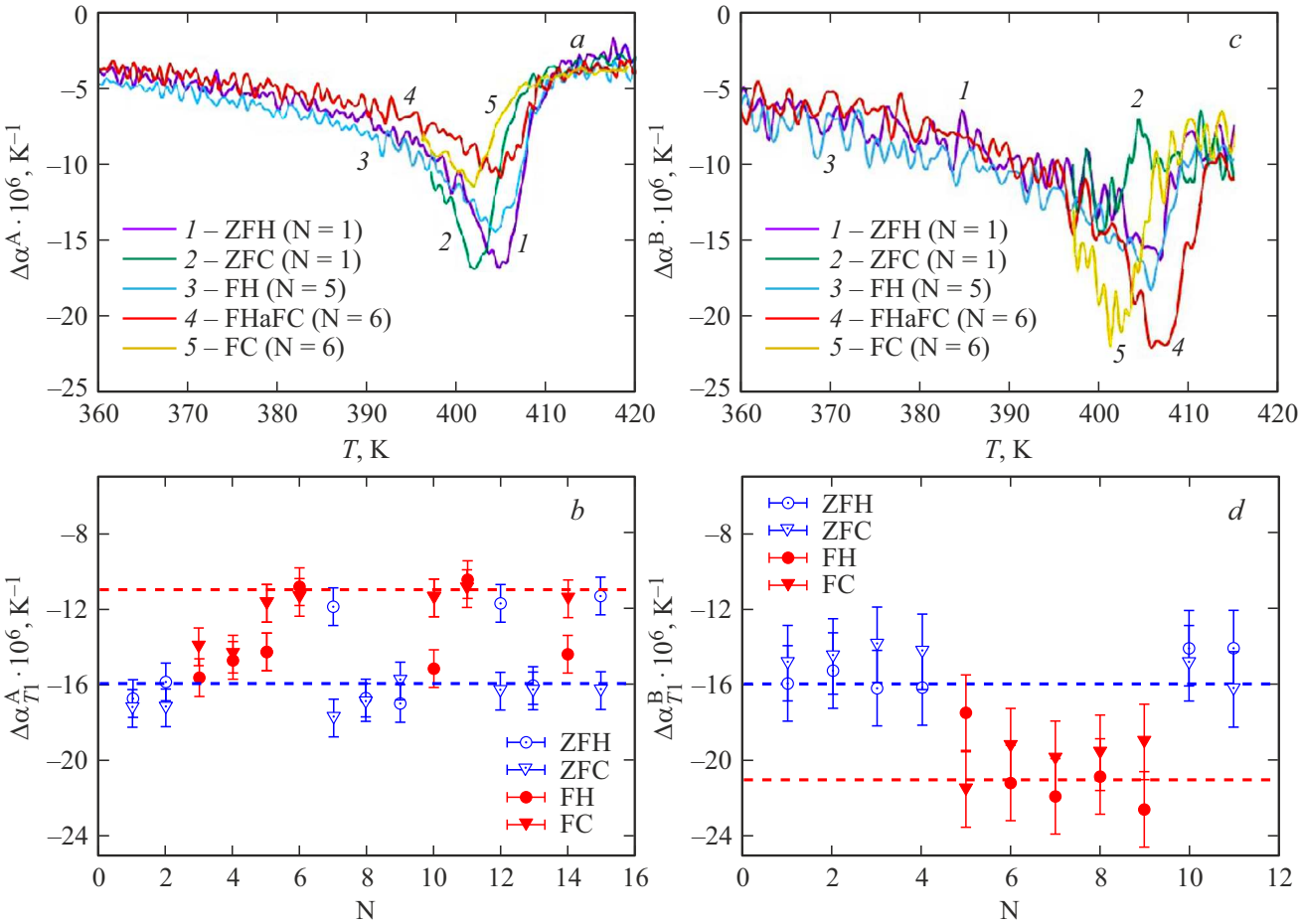

Рис. 3. Вверху: температурные зависимости аномальных коэффициентов линейного расширения $\Delta\alpha(T)$, определенные в разных электрических/термических режимах: *a* — вдоль поля, *c* — перпендикулярно полю. Внизу: величины аномальных коэффициентов линейного расширения при $T = T_1$ в соответствии с номером цикла N: *b* — вдоль поля, *c* — перпендикулярно полю. Штриховые линии соответствуют значениям $\Delta\alpha$ для изотропного ($\Delta\alpha^{\mathrm{A}}_{T_1} = \Delta\alpha^{\mathrm{B}}_{T_1} = -16 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$) и предельным величинам для анизотропного ($\Delta\alpha^{\mathrm{A}}_{T_1} = -11 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$; $\Delta\alpha^{\mathrm{B}}_{[T_1} = -21 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$) состояний керамики BBT в поле 5.45 kV/cm.

В результате исследований в процессах охлаждения было установлено, что при одних и тех же электрических условиях, $E = 0$ или $E \neq 0$, реализованных в фазе $Pm\bar{3}m$, величины $\Delta\alpha^{\mathrm{A}}_{T_1}$, то есть в точке перехода, хорошо воспроизводятся во всех циклах (рис. 3, *b*). Несмотря на увеличивающийся разброс экспериментальных точек при уменьшении аномалии, видно, что при $E \neq 0$ по сравнению с условиями $E = 0$ значительного изменения гистерезиса не наблюдалось, $\delta T_1 = 2.2 \pm 0.4\,\mathrm{K}$ (рис. 3, *a*). Этот факт свидетельствует о том, что электрическое поле напряженностью 5.45 kV/cm практически не меняет степени близости фазового перехода первого рода $Fm\bar{3}m \leftrightarrow P4mm$ к трикритической точке, при приближении к которой стремятся к нулю величина δT_1 и скачок поляризации.

Дальнейшие измерения как в поле E_2, так и в отсутствие поля (циклы 8–15, вариант A) показали, что на величину и температурное поведение $\Delta\alpha^{\mathrm{A}}$, реализующиеся в режиме нагрева, существенное влияние оказывают граничные термические и электрические условия, в частности режим, в котором произошел предшествующий измерениям переход из кубической в тетрагональную фазу. В процессах FHaFC (циклы 6, 11) и ZFHaFC (циклы 7, 12, 15) величины аномального коэффициента расширения оказались близки друг к другу, $\Delta\alpha^{\mathrm{A}}_{T_1} = -11 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$ (рис. 3, *b*). В случае охлаждения в условиях $E = 0$ аномалии в последующих процессах нагрева (циклы 8–10, 13, 14) составили $\Delta\alpha^{\mathrm{A}}_{T_1} = -16 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$, то есть соответствовали величинам, наблюдавшимся в циклах 1 и 2 (рис. 3, *b*). Таким образом, для случая измерений теплового расширения в направлении перпендикулярном направлению приложенного электрического поля $E_2 = 5.45\,\mathrm{kV/cm}$, было установлено существование интервала предельных значений $\Delta\alpha^{\mathrm{A}}_{T_1}$, соответствующих изотропному и анизотропному состояниям керамики BBT. Стоит отметить, что величины аномального коэффициента теплового расширения, определенные в процессах охлаждения, также соответствуют этому интервалу.

Учитывая, что после цикла измерений под полем существует возможность остаточного нескомпенсированного заряда на обкладках керамического конденсатора, были проведены измерения не только при $E = 0$ (цикл 12), но и с предварительно короткозамкнутыми электродами в сегнетоэлектрической фазе с целью деполяризации образца (рис. 1). Из рис. 3, *b* видно, что это не привело к значительному изменению величины $\Delta\alpha^{\mathrm{A}}_{T_1}$ по сравнению с результатами, полученными в циклах 7 и 15 с разомкнутыми электродами. Таким образом, описанная процедура SC не способствовала переводу исследуемого образца в исходное изотропное состояние.

При измерении коэффициента теплового расширения в соответствии с вариантом B (рис. 1), то есть в направлении, совпадающем с направлением электрического поля, обнаружены следующие явления. Как было сказано выше, при $E = 0$ зависимости и величины $\Delta\alpha^{\mathrm{A}}(T)$ и $\Delta\alpha^{\mathrm{B}}(T)$ практически совпадают (рис. 2, *c*). Однако характер влияния электрического поля на аномалии, определенные в разных направлениях измерений, оказался существенно разным — при $E \neq 0$ в варианте A аномалии уменьшаются, в варианте B — увеличиваются (рис. 3, *a* и 3, *c*). Многократные измерения $\alpha^{\mathrm{B}}(T)$ при различном сочетании процессов в циклах (см. таблицу) показали, что, как и в случае A, для поля $E_2 = 5.45$ kV/cm разность предельных величин $\Delta\alpha^{\mathrm{B}}_{T_1}$, соответствующих изотропному и анизотропному состояниям керамики BBT, составила $\sim 5 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$ (рис. 3, *d*).

В кубической фазе $Pm\bar{3}m$ керамического образца кристаллиты ориентированы случайным образом и поэтому в результате перехода в фазу $P4mm$ при $E = 0$ направление возникновения спонтанной поляризации в каждом кристаллите также является случайным и это определяет изотропное состояние образца (рис. 2, *c*). Однако при охлаждении в условиях $E \neq 0$ существует преимущественное направление поляризации, совпадающее с вектором внешнего электрического поля, что проявляется в наблюдаемой анизотропии аномального теплового расширения, характеризующейся существенно разными предельными параметрами: $\Delta\alpha^{\mathrm{A}}_{T_1} = -11 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$ и $\Delta\alpha^{\mathrm{B}}_{T_1} = -21 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$ (рис. 3, *b* и 3, *d*). В пользу вышеприведенных рассуждений свидетельствует анализ последовательности циклов 9 и 10 (таблица, вариант B), когда выключение внешнего поля и закорачивание электродов было произведено в высокотемпературной (параэлектрической) фазе после завершения процесса FH. После этого в результате охлаждения в условиях SC образец вернулся в исходное изотропное состояние — величина аномалии $\Delta\alpha^{\mathrm{B}}_{T_1}$ в цикле 10 совпала с результатами первых измерений при $E = 0$ (циклы 1–4) (рис. 3, *b*).

Несмотря на заметный разброс экспериментальных точек (рис. 3, *b* и 3, *d*), в обоих вариантах измерений были обнаружены последовательности процессов, приводящие к реализации величин $\Delta\alpha_{T_1}$ внутри интервала предельных значений: A — FH в циклах 10 и 14 после ZFC соответственно в циклах 9 и 13; B — FH в цикле 5 после ZFC в цикле 4. Это явление обусловлено изменением степени поляризованности керамического образца в разных направлениях за счет появления в фазе $P4mm$ индуцированной поляризации, соосной вектору внешнего электрического поля.

До сих пор рассматривались особенности влияния электрических и термических условий на величины коэффициентов теплового расширения, главным образом, в окрестности фазового перехода $Pm\bar{3}m \leftrightarrow P4mm$. Совокупность полученных экспериментальных данных свидетельствует об отсутствии заметного влияния на тепловое расширение времени выдержки образца в тетрагональной фазе между циклами измерений, что подтверждается результатами измерений в последовательных циклах 5–6–7–8–9, реализованных в варианте B (см. таблица и рис. 3, *d*).

Для получения сведений о тепловом расширении в широком интервале температур более информативным является анализ поведения связанной со структурным превращением аномальной деформации, которая определяется следующим образом: $\Delta(\Delta L/L)(T) = \int \Delta\alpha(T)\mathrm{d}T$ (рис. 4).

Из рис. 4 следует, что для деформаций в двух исследованных направлениях образца, как и для $\Delta\alpha$, характерно существование индивидуальных интервалов значений, расширяющихся по мере удаления температуры от точки фазового перехода. Для изотропного состояния образца величины и температурное поведение $\Delta(\Delta L/L)(T)$, определенные в процессах ZFH, в пределах погрешности измерений совпадают (кривые *1* на рис. 4 *a* и 4 *b*). Кривые *2* демонстрируют нарастание анизотропии при $T < T_1$, которая характеризуется разницей деформаций, измеренных в направлениях A и B, и при 360 K составляет $\sim 200 \cdot 10^{-6}$. В пользу достоверности полученных и обсуждаемых данных для поля 5.45 kV/cm, свидетельствуют также результаты измерений в процессе FHaFC цикла 4 при напряженности поля 2.72 kV/cm: кривая *3* на рис. 4, *a* находится в интервале предельных значений $\Delta(\Delta L/L)(T)$. Видно, что увеличение поля в два раза сопровождается практически пропорциональным уменьшением деформации.

Анализ зависимостей деформации в процессах охлаждения не проводился, так как по объясненным выше техническим причинам эти сведения были получены в очень узком интервале температур тетрагональной фазы ($T_1 - 10$ K).

В работе не дискутируются также природа и величина отрицательного коэффициента теплового расширения и их связь со степенью тетрагональности кристаллической решетки c/a, которая в исследованном твердом растворе оказалась меньше на $\sim 0.2\,\%$ по сравнению с $BaTiO_3$. Для подобного анализа необходимо располагать, как минимум, сведениями о зависимостях $\Delta(\Delta L/L)(T, E)$ и $\Delta\alpha(T, E)$, а также структурными данными для ряда замещенных соединений BBT с различной

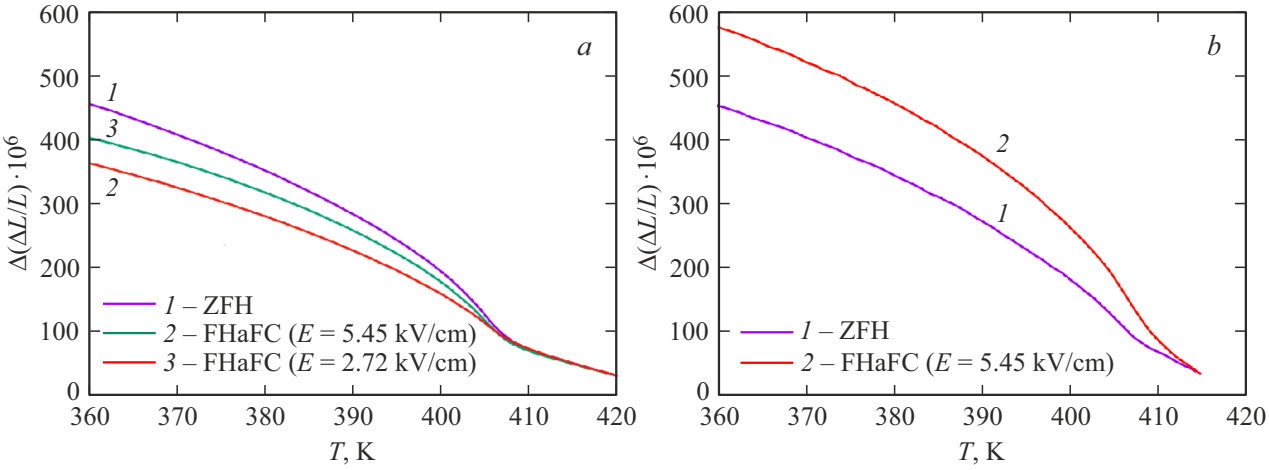

Рис. 4. Температурные зависимости аномальной деформации, определенные в разных режимах измерений: *a* — вдоль поля, *b* — перпендикулярно полю.

концентрацией висмута. Соответствующие исследования будут выполнены нами в ближайшем будущем.

Таким образом, варьирование условий осуществления циклов нагрев/охлаждение даже в электрических полях невысокой напряженности позволяет существенно влиять на поведение теплового расширения керамики BBT как в окрестностях фазового перехода $Pm\bar{3}m \leftrightarrow P4mm$, так и глубоко в тетрагональной фазе. За счет прямой связи линейной деформации и коэффициента теплового линейного расширения с поляризацией, $\Delta(\Delta L/L) \propto P^2$ и $\Delta\alpha \propto (\partial P^2/\partial T)_E$ [1], возможно варьирование и характера поведения (т.е. скорости изменения), и величины поляризации.

С одной стороны, полученные результаты, несомненно, можно рассматривать как свойственные не только перовскитоподобным, но и любым другим керамическим сегнетоэлектрикам. С другой стороны, они представляют и практический интерес, например, при конструировании электромеханических устройств с управляемыми линейными размерами функционального элемента: рабочие тела в схемах сбора отработанной энергии, тепловые ключи в миниатюрных электрокалорических рефрижераторах, и др.

4. Заключение

Проведены исследования теплового расширения сегнетоэлектрической керамики $Ba_{0.97}Bi_{0.02}TiO_3$ в области фазового перехода $Pm\bar{3}m \leftrightarrow P4mm$ и в тетрагональной фазе при различных граничных термических и электрических условиях. Эксперименты выполнены для двух вариантов соотношения направлений измерения удлинения и вектора электрического поля: ортогональное (вариант A) и параллельное (вариант B). Определены условия осуществления термоциклирования, позволяющие реализовать изотропное и анизотропное состояния образца, определяемые из температурных зависимостей аномальной линейной деформации и коэффициента линейного теплового расширения.

Гетеровалентное замещение $Bi^{3+} \to Ba^{2+}$ вызвало изменение параметров ячейки в фазе $P4mm$, сопровождающееся уменьшением степени тетрагональности c/a по сравнению с $BaTiO_3$.

Не обнаружено надежно регистрируемого изменения коэффициента теплового расширения в области низкотемпературного фазового перехода $P4mm \leftrightarrow R3m$, наблюдавшегося в диапазоне температур $\sim (210-220)$ K при исследовании диэлектрической проницаемости BBT [12], что, в частности, может быть обусловлено сильным размытием аномалии $\Delta\alpha$ в керамическом образце.

Электрическое поле не оказывает существенного влияния на степень близости к трикритической точке перехода $Fm\bar{3}m \leftrightarrow P4mm$ в BBT, на что указывает практически неизменная величина температурного гистерезиса $\delta T_1 \approx 2.5$ K, зарегистрированного при термоциклировании в условиях $E = 0$ и $E = 5.45$ kV/cm.

Равенство величин аномальных коэффициентов теплового расширения $\Delta\alpha^{A}_{T_1} = \Delta\alpha^{B}_{T_1} = -16 \cdot 10^{-6}\,K^{-1}$, определенных в соответствии с вариантами геометрии измерений A и B, свидетельствует об изотропности керамического образца BBT при $E = 0$ и соответствует результатам структурных исследований, показавшим отсутствие текстуры. Анизотропия аномального теплового расширения, возникающая в образце при охлаждении из кубической фазы в условиях $E \neq 0$ и регистрируемая в процессе последующего нагрева, характеризуется существенно разными предельными для $E = 5.45$ kV/cm величинами $\Delta\alpha^{A}_{T_1} = -11 \cdot 10^{-6}\,K^{-1}$ и $\Delta\alpha^{B}_{T_1} = -21 \cdot 10^{-6}\,K^{-1}$. Значительное изменение обоих аномальных коэффициентов $\Delta\alpha^{A}_{T1}$ и $\Delta\alpha^{B}_{T_1}$ относительно величины, характерной для образца в изотропном состоянии, обусловлено керамической природой образца: при охлаждении в условиях $E \neq 0$ в каждом кристаллите существует

преимущественное направление поляризации, совпадающее с вектором электрического поля, в то время как при $E = 0$ направление возникновения спонтанной поляризации является случайным.

Похожая ситуация характерна и для поведения деформации в тетрагональной фазе, но вдали от температуры перехода $Fm\bar{3}m \leftrightarrow P4mm$, где при $T_1 - 50\,\mathrm{K}$ и $E_2 = 5.45\,\mathrm{kV/cm}$ отличие предельных величин деформаций, возникающих в изотропном и анизотропном состоянии ВВТ, достигает $\sim (20-30)\,\%$.

Уменьшение напряженности поля сопровождается пропорциональным сужением интервала предельных значений $\Delta\alpha_{T_1}$ и $\Delta(\Delta L/L)$.

Благодарности

Рентгенографические и дилатометрические данные получены с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках научной тематики Госзадания ИФ СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Г.А. Смоленский В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Л. (1971). 477 с.
[2] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1983) 240 с.
[3] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981) 736 с.
[4] D. Meyrhofer. Phys. Rev. **112**, *2*, 413 (1958).
[5] W.J. Merz. Phys. Rev. **91**, 513 (1953).
[6] Q. Hu, Y. Tian, Q. Zhu, J. Bian, L. Jin, H. Du, D.O. Alikin, V.Ya. Shur, Y. Feng, Z. Xu, X. Wei. Nano Energy, **67**, 104264 (2020).
[7] F. Si, B. Tang, Z. Fang, H. Li, Sh. Zhang. J. Alloys Compd. **819**, 153004 (2020).
[8] P. Zhao, L. Li, X. Wang. Microstructures **3**, 2023002 (2023).
[9] M. Acosta, N. Novak, V. Rojas, S. Patel, R. Vaish, J. Koruza, G. A. Rossetti, Jr., J. Rodel. Appl. Phys. Rev. **4**, 041305 (2017).
[10] J. Fischer, C. Molin, S. E. Gebhardt, D. Hägele, J. Rudolph. J. Appl. Phys. **135**, 044101 (2024).
[11] В.Д. Фокина, М.В. Горев, В.С. Бондарев, М.С. Молокеев, И.Н. Флёров. ФТТ **66**, *10*, 1780 (2024).
[12] М.В. Горев, И.Н. Флёров, В.С. Бондарев, M. Maglione, A. Simon. ФТТ **53**, *10*, 1969 (2011).
[13] A. Simon, J. Ravez, M. Maglione. Solid State Sci. **7**, 925 (2005).
[14] Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. — User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 2008.
[15] M. Gorev, V. Bondarev, I. Flerov, M. Maglione, A. Simon, P. Sciau, M. Boulos, S. Guillemet-Fritsch. J. Phys.: Condens. Matter. **21**, 075902 (2009).
[16] W.N. Lawless. Phys. Rev. B **17**, 1458 (1978).

Редактор А.Н. Смирнов