

05.07.13

Влияние электрических и термических условий на тепловое расширение керамики $\text{Ba}_{0.97}\text{Bi}_{0.02}\text{TiO}_3$ в области фазового перехода $Pm\bar{3}m \leftrightarrow P4mm$

© В.Д. Фокина¹, М.В. Горев^{1,2}, В.С. Бондарев^{1,2}, И.Н. Флёров¹

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 $\text{Ba}_{0.97}\text{Bi}_{0.02}\text{TiO}_3$ 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 $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{TiO}_3$ ($x = 0.03$) $\equiv \text{Ba}_{0.97}\text{Bi}_{0.02}\text{TiO}_3$ (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 выполненными ранее исследований теплового расширения и диэлектрической проницаемости системы твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{TiO}_3$ ($x = 0-0.05$) 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 гетеро-валентном замещении $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ 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 предистории 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 $0.97\text{BaCO}_3 + 0.01\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ba}_{0.97}\text{Bi}_{0.02}\text{TiO}_3 + 0.97\text{CO}_2$ в соответствии с методикой, описанной в работе [6]. После тщательного перетирания в течение одного часа смесь исходных материалов была спрессована под давлением 100 МПа в виде дисков ($d = 7 \text{ mm}$, $h = 1.1 \text{ mm}$). 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 Наоуап 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 Ритвелда 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 ($a = 3.99612(17) \text{ \AA}$; $c = 4.02771(17) \text{ \AA}$, $V = 64.318(6) \text{ \AA}^3$) близки к параметрам BaTiO_3 ($a = 3.99117(40) \text{ \AA}$; $c = 4.03015(49) \text{ \AA}$, $V = 64.198(15) \text{ \AA}^3$) [11], но, как видно, гетеро-валентное замещение $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ 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 dilatометре DIL-402C фирмы Netzsch, в конструкцию которого были внесены изменения, позволяющие прикладывать к электродам образца напряжение в пределах $U \leq 600 \text{ V}$. 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 ($E = 0$)

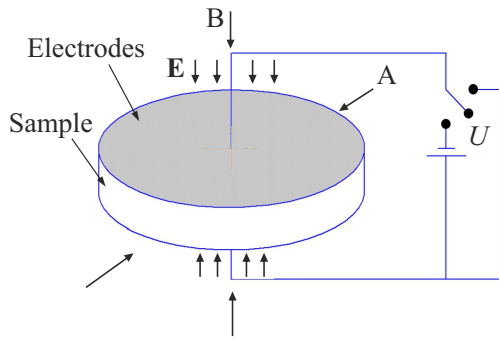


Рис. 1. Схематическое представление вариантов А- и В-измерения линейного теплового расширения при фиксированном направлении вектора электрического поля E .

и при приложении ($E_1 = 2.72 \text{ kV/cm}$ и $E_2 = 5.45 \text{ kV/cm}$) 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 ВВТ 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 А), и по толщине таблетки, т.е. параллельно направлению поля (вариант В) (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 ВВТ 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 $P4mm \leftrightarrow P4mm$, 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, а). Видно, что в твердом растворе $\text{Ba}_{0.97}\text{Bi}_{0.02}\text{TiO}_3$ 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, а, был определен по ранее разработанной методике, показавшей, что наиболее корректно поведение решеточной части коэффициента линейного теплового расширения описывается соотношением [15]

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

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

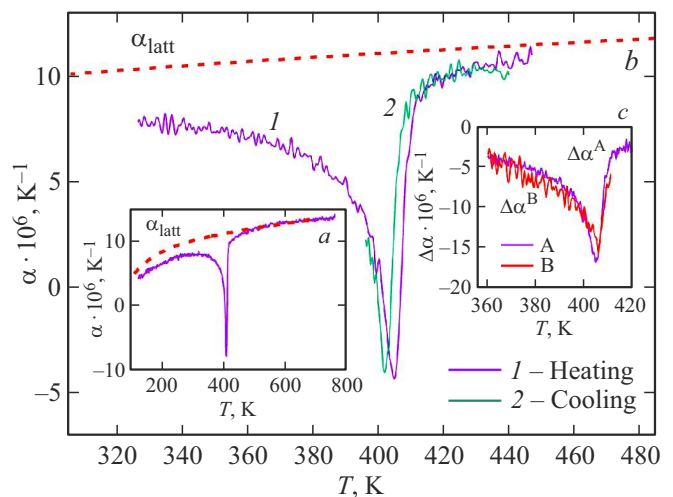


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения $\alpha(T)$ при $E = 0$ (вариант А): а — в широком интервале температур, б — в окрестности T_1 в режимах нагрева (1) и охлаждения (2). Штриховая линия — решеточный вклад $\alpha_{\text{latt}}(T)$. в — температурное поведение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

Таблица. Хронологическая последовательность и содержание циклов для вариантов А и В измерений теплового расширения

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

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

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

На рис. 2, б представлены температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения $\alpha(T)$ (вариант А, № 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 $T_1 = 404.7 \pm 0.2 \text{ K}$ и $\delta T_1 = 2.5 \pm 0.4 \text{ K}$.

На рис. 2, с можно видеть температурные зависимости аномальной части коэффициента теплового расширения $\Delta\alpha^A(T)$ и $\Delta\alpha^B(T)$, определенные для случая $E = 0$. В варианте измерений В 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: $\Delta\alpha_{T_1}^A = \Delta\alpha_{T_1}^B = -16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

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

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

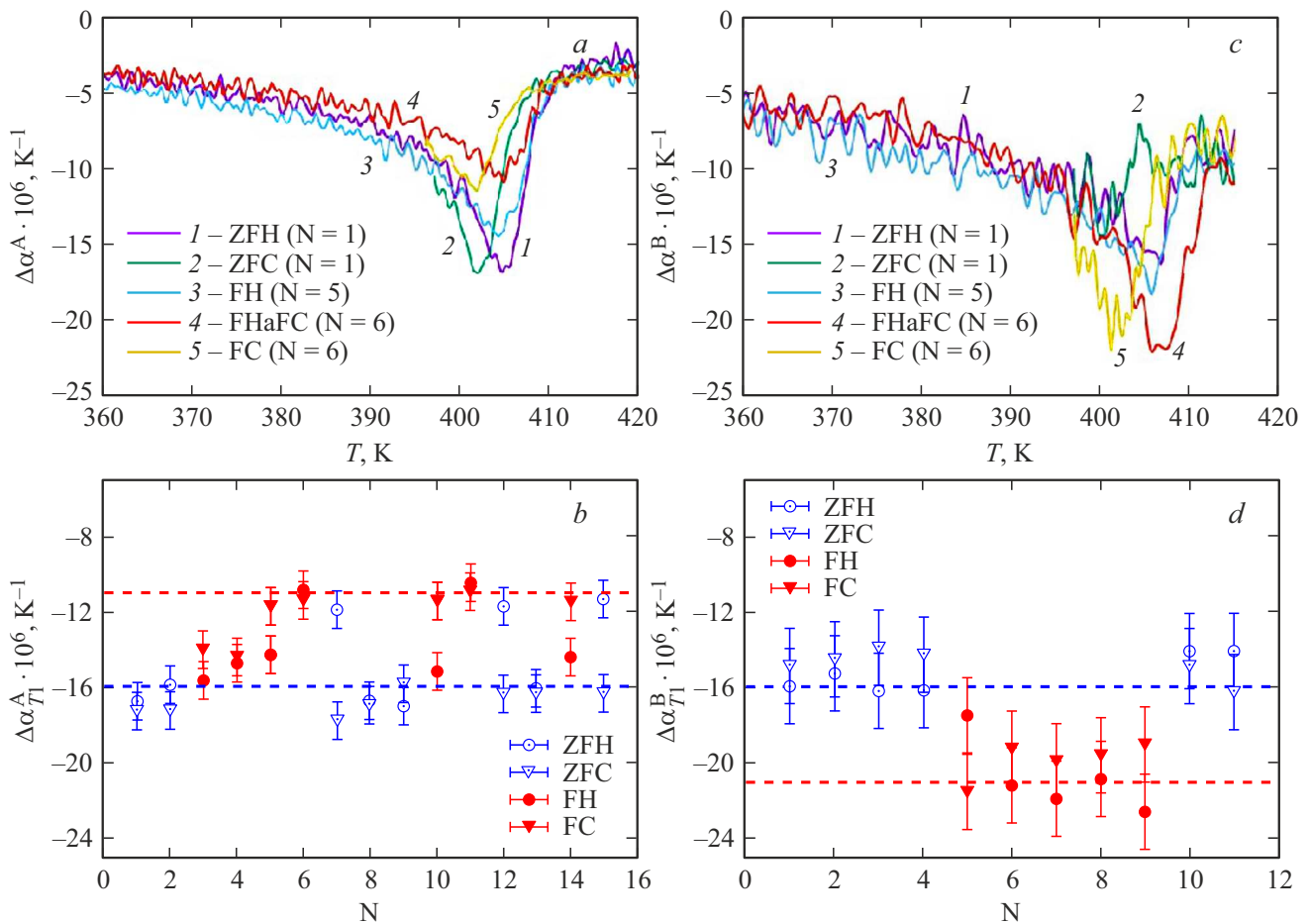


Рис. 3. Вверху: температурные зависимости аномальных коэффициентов линейного расширения $\Delta\alpha(T)$, определенные в разных электрических/термических режимах: *a* — вдоль поля, *c* — перпендикулярно полю. Внизу: величины аномальных коэффициентов линейного расширения при $T = T_1$ в соответствии с номером цикла N : *b* — вдоль поля, *c* — перпендикулярно полю. Штриховые линии соответствуют значениям $\Delta\alpha$ для изотропного ($\Delta\alpha_{T_1}^A = \Delta\alpha_{T_1}^B = -16 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) и предельным величинам для анизотропного ($\Delta\alpha_{T_1}^A = -11 \cdot 10^{-6} K^{-1}$; $\Delta\alpha_{T_1}^B = -21 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) состояний керамики ВВТ 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 $\Delta\alpha_{T_1}^A$, 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, $\delta T_1 = 2.2 \pm 0.4 K$ (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 А) показали, что на величину и температурное поведение $\Delta\alpha^A$, реализующиеся в режиме нагрева, существенное влияние оказывают граничные термические и электриче-

ские 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, $\Delta\alpha_{T_1}^A = -11 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (рис. 3, *b*). В случае охлаждения в условиях $E = 0$ аномалии в последующих процессах нагрева (циклы 8–10, 13, 14) составили $\Delta\alpha_{T_1}^A = -16 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, 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 $E_2 = 5.45 kV/cm$, было установлено существование интервала предельных значений $\Delta\alpha_{T_1}^A$, соответствующих изотропному и анизотропному состояниям керамики ВВТ. 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 $\Delta\alpha_{T_1}^A$ 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 В (рис. 1), то есть в направлении, совпадающем с направлением электрического поля, обнаружены следующие явления. Как было сказано выше, при $E = 0$ зависимости и величины $\Delta\alpha^A(T)$ и $\Delta\alpha^B(T)$ 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 А аномалии уменьшаются, в варианте В — увеличиваются (рис. 3, *a* и 3, *c*). Многократные измерения $\alpha^B(T)$ при различном сочетании процессов в циклах (см. таблицу) показали, что, как и в случае А, для поля $E_2 = 5.45$ кВ/см разность предельных величин $\Delta\alpha_{T_1}^B$, соответствующих изотропному и анизотропному состояниям керамики ВВТ, составила $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ К $^{-1}$ (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: $\Delta\alpha_{T_1}^A = -11 \cdot 10^{-6}$ К $^{-1}$ и $\Delta\alpha_{T_1}^B = -21 \cdot 10^{-6}$ К $^{-1}$ (рис. 3, *b* и 3, *d*). В пользу вышеприведенных рассуждений свидетельствует анализ последовательности циклов 9 и 10 (таблица, вариант В), когда выключение внешнего поля и закорачивание электродов было произведено в высокотемпературной (параэлектрической) фазе после завершения процесса ФН. После этого в результате охлаждения в условиях SC образец вернулся в исходное изотропное состояние — величина аномалии $\Delta\alpha_{T_1}^B$ 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: А — ФН в циклах 10 и 14

после ZFC соответственно в циклах 9 и 13; В — ФН 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 В (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: $\Delta(\Delta L/L)(T) = \int \Delta\alpha(T)dT$ (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 А и В, и при 360 К составляет $\sim 200 \cdot 10^{-6}$. В пользу достоверности полученных и обсуждаемых данных для поля 5.45 кВ/см, свидетельствуют также результаты измерений в процессе FNaFC цикла 4 при напряженности поля 2.72 кВ/см: 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 ($T_1 - 10$ К).

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 BaTiO₃. 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 ВВТ с различной

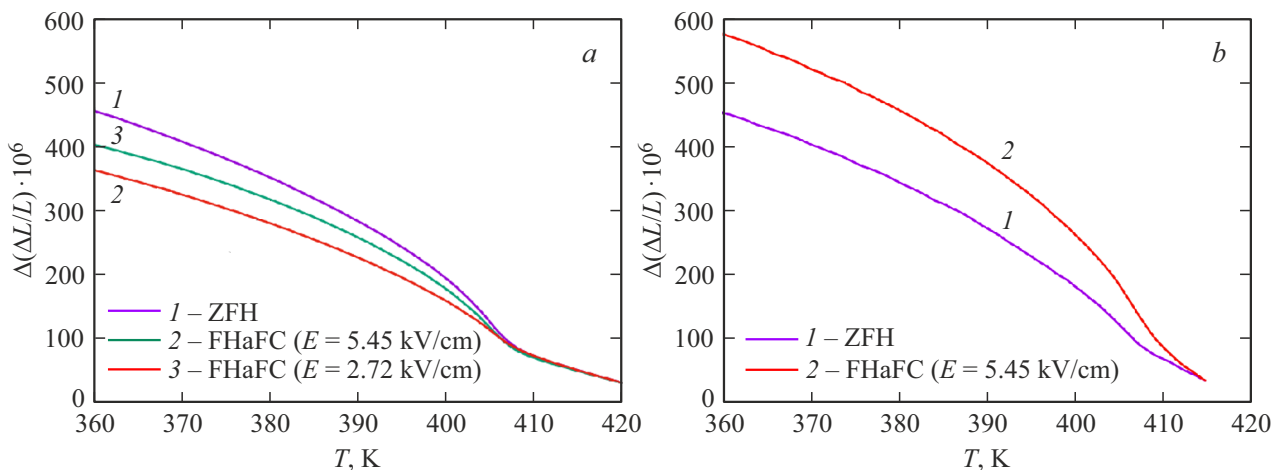


Рис. 4. Температурные зависимости аномальной деформации, определенные в разных режимах измерений: *a* — вдоль поля, *b* — перпендикулярно полю.

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 ВВТ 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 $\text{Ba}_{0.97}\text{Bi}_{0.02}\text{TiO}_3$ 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 А) и параллельное (вариант В). 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 $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ 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 $\sim (210-220)$ К при исследовании диэлектрической проницаемости ВВТ [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 ВВТ, на что указывает практически неизменная величина температурного гистерезиса $\delta T_1 \approx 2.5$ К, зарегистрированного при термоциклировании в условиях $E = 0$ и $E = 5.45$ кВ/см.

Равенство величин аномальных коэффициентов теплового расширения $\Delta\alpha_{T_1}^A = \Delta\alpha_{T_1}^B = -16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, определенных в соответствии с вариантами геометрии измерений А и В, свидетельствует об изотропности керамического образца ВВТ 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 $E = 5.45$ кВ/см величинами $\Delta\alpha_{T_1}^A = -11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $\Delta\alpha_{T_1}^B = -21 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Значительное изменение обоих аномальных коэффициентов $\Delta\alpha_{T_1}^A$ и $\Delta\alpha_{T_1}^B$ 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 $T_1 = 50$ К и $E_2 = 5.45$ кВ/см 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 $\Delta(L/L)$.

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 заявляют, 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