

06,11

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

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

НПЦ НАН Белоруссии по материаловедению,  
Минск, Белоруссия

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

(Поступила в Редакцию 20 марта 2013 г.)

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

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

### 1. Введение

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

В данной работе приводятся результаты исследования характеристик диэлектрического отклика перовскитной

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

### 2. Методика эксперимента

Исходными реагентами для синтеза ТР  $0.9(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Bi})_{1/2}\text{TiO}_3-0.1\text{Bi}(\text{ZnTi})_{1/2}\text{O}_3$  служили высокой чистоты оксиды  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  и карбонаты  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Синтез проводился в три этапа по обычной керамической технологии. На первом этапе из смеси исходных реагентов заданного состава после помола в шаровой мельнице прессовались таблетки, которые подвергались термической обработке в закрытом корундовом тигле при температуре  $1140$  K в течение  $0.4-1$  h. Второй и третий этапы синтеза проходили при температуре  $1270-1320$  K ( $2$  h). После каждого этапа синтеза получаемый продукт подвергался помолу в шаровой мельнице. Из готового порошка прессовались таблетки для последующего этапа. Керамика для диэлектрических измерений спекалась при  $1370-1390$  K.

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

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

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

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

где  $\omega = 2\pi f$ ,  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная,  $s$  и  $l$  — площадь и толщина плоского конденсатора соответственно,  $j = \sqrt{-1}$ .

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

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

### 3. Результаты и их анализ

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

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

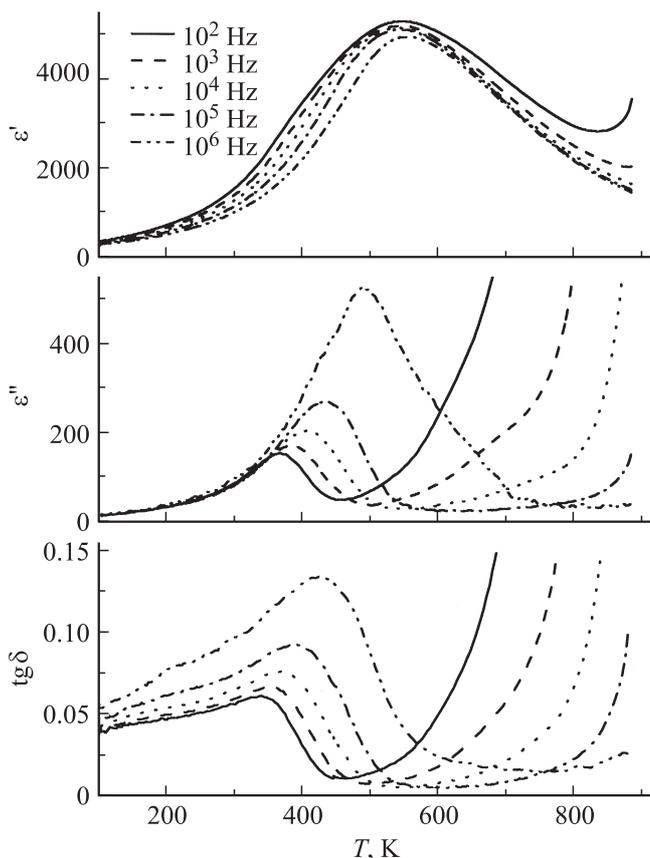
3.1. Температурная зависимость диэлектрических характеристик керамики, проявляющей релаксорное состояние. Исследования показали, что керамика ТР  $0.9(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Bi})_{1/2}\text{TiO}_3 - 0.1\text{Bi}(\text{ZnTi})_{1/2}\text{O}_3$  в области составов, лежащих в области МФГ, проявляет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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

где  $\tau$  — среднее время релаксации,  $\alpha$  — параметр, определяющий ширину спектра времен релаксации соответствующей подсистемы.

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

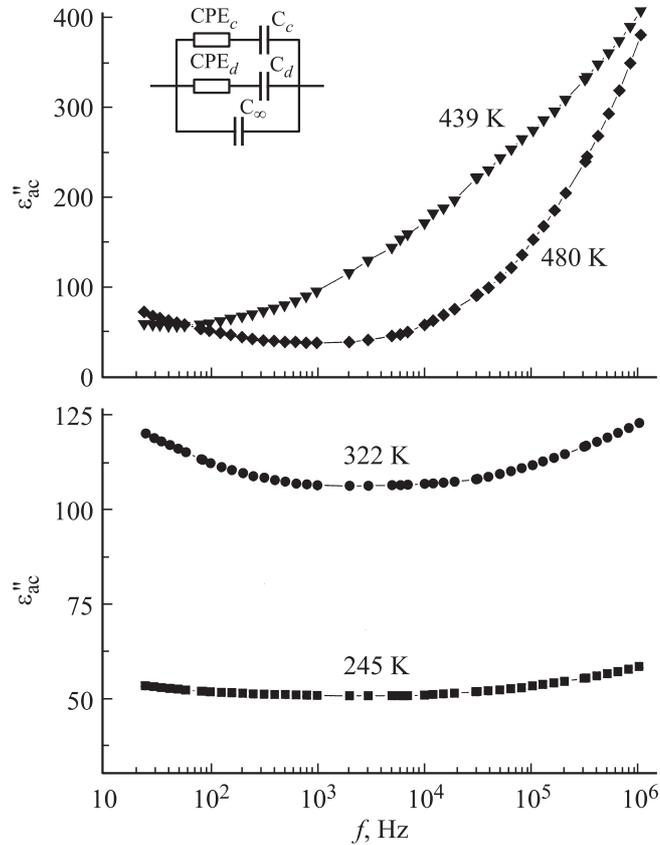


Рис. 2. Частотная зависимость мнимой составляющей диэлектрической проницаемости ( $\epsilon''_{ac}$ ) для твердого раствора с  $x = 0.3$  при разных температурах.

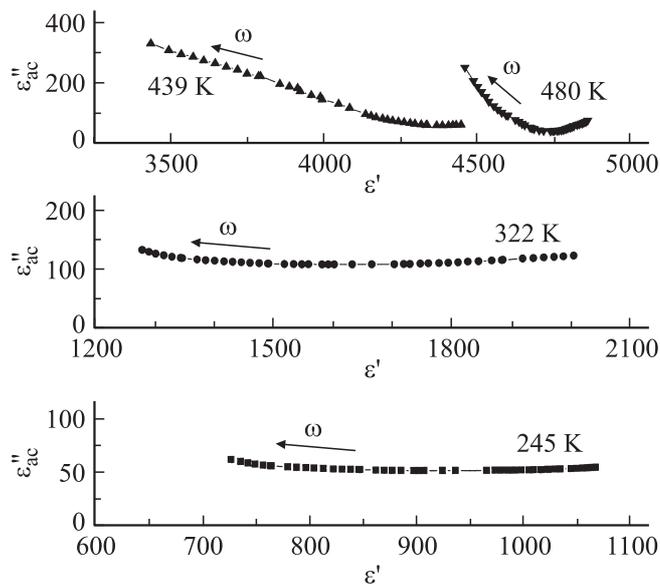


Рис. 3. Диаграмма  $\epsilon''_{ac}-\epsilon'$  на комплексной плоскости для твердого раствора с  $x = 0.3$  при разных температурах.

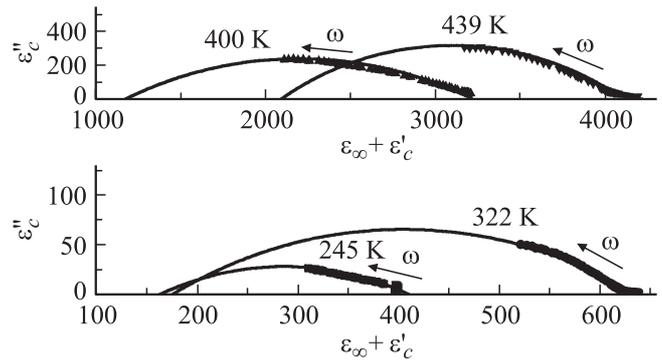


Рис. 4. Диаграмма  $\epsilon''_c-(\epsilon_\infty + \epsilon'_c)$  на комплексной плоскости для системы дипольных кластеров твердого раствора с  $x = 0.3$  при разных температурах.

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

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

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

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

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

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

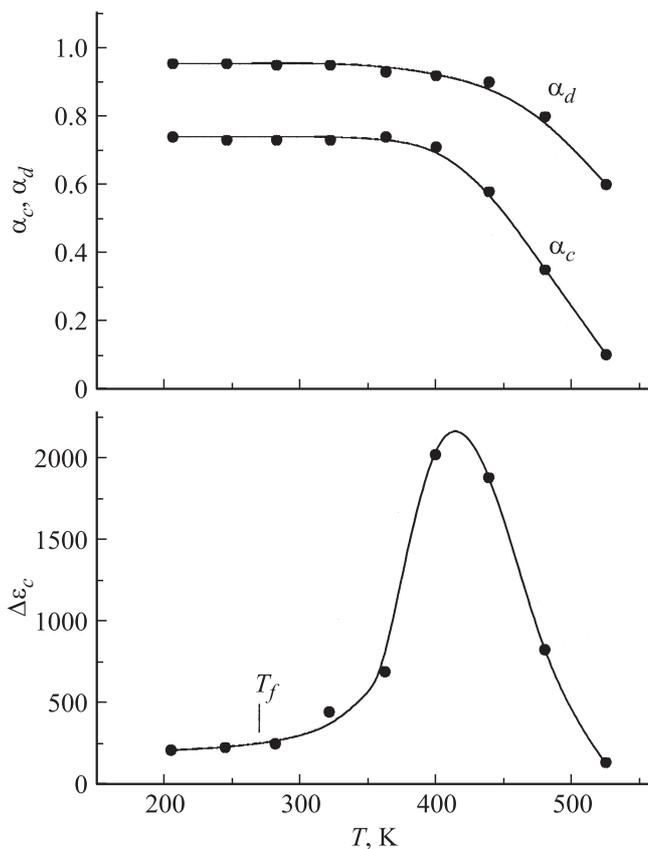


Рис. 5. Температурная зависимость параметров  $\alpha_d$ ,  $\alpha_c$  и  $\Delta \epsilon_c$ .

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

кластеры представляют собой полярные нанобласти с ромбоэдрической структурой.

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

#### 4. Заключение

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

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

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

## Список литературы

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