

06

Механизмы диэлектрической поляризации перовскитной керамики релаксорных сегнетоэлектриков $(1 - x)(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3 - x\text{Bi}(\text{ZnTi})_{1/2}\text{O}_3$ ($x < 0.2$)

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

НЦП НАН Белоруссии по материаловедению,
Минск, Белоруссия

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

(Поступила в Редакцию 19 марта 2012 г.)

Представлены результаты исследования диэлектрических свойств керамики релаксорных сегнетоэлектриков $(1 - x)(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3 - x\text{Bi}(\text{ZnTi})_{1/2}\text{O}_3$ ($x < 0.2$) по импеданс-спектрам, измеренным в диапазоне частот $25 - 10^6$ Hz при температурах $100 - 1000$ K. Установлено, что температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости характеризуется максимумом при температуре T'_m ($590 - 610$ K). Показано, что в области температур проявления релаксорного состояния ($T < T'_m$) диэлектрическая проницаемость ϵ определяется суммой вкладов матрицы и дипольных кластеров. Температурная зависимость величины вкладов кластеров, определяемой кинетикой их образования и замерзания, характеризуется кривой с максимумом. В области $T > T'_m$ выявлено два механизма поляризации. Один из них обусловлен тепловым прыжковым движением зарядов, второй дает отклик индуктивного типа (система с отрицательной емкостью). Последний вносит отрицательный вклад в действительную часть ϵ и положительный вклад в мнимую часть. С использованием эквивалентной схемы, включающей элемент постоянной фазы индуктивного типа, проведен количественный анализ экспериментальных данных.

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

1. Введение

Твердые растворы (ТР) на основе $(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT) привлекают внимание исследователей в связи с поиском новых сегнетоэлектрических материалов, не содержащих экологически вредного оксида свинца. Данное соединение при комнатной температуре имеет ромбоэдрически искаженную перовскитную структуру (пространственная группа R3c) [1] и испытывает последовательность температурных фазовых переходов с изменением характера дипольного упорядочения [2]. Если у ТР на основе NBT в качестве второго компонента выступают соединения BiTiO_3 , PbTiO_3 , PbZrO_3 и др., для них наблюдается морфотропная фазовая граница, вблизи которой диэлектрическая проницаемость и пьезоэлектрические коэффициенты достигают высоких значений (см. обзор [3] и ссылки в нем). В сложных оксидных системах со структурой перовскита, содержащих более одного типа катионов в октаэдрических или кубооктаэдрических позициях, может проявляться состояние релаксорного сегнетоэлектрика [4]. Такое состояние наблюдается в системах NBT– BaTiO_3 [5], NBT– PbZrO_3 [6], NBT– $\text{LaMg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ [7] и др. В [8] показано, что в системе $(1 - x)\text{NBT} - x\text{Bi}(\text{ZnTi})_{1/2}\text{O}_3$ образуются ТР на основе NBT с ограниченной растворимостью второго компонента ($x < 0.2$). Перовскитная фаза последнего получается только при высоких давлениях и температурах [9]. Соединение $\text{Bi}(\text{ZnTi})_{1/2}\text{O}_3$ (BZT) имеет тетрагонально искаженную перовскитную струк-

туру. ТР системы NBT–BZT характеризуется высоким максимумом диэлектрической проницаемости, в области $590 - 620$ K при малой дисперсии и малой величине диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta \sim 0.005$). При температурах ниже температуры максимума диэлектрической проницаемости T'_m система переходит в релаксорное состояние, проявляющееся в особенностях характера температурной зависимости мнимой ϵ'' и действительной ϵ' составляющих диэлектрической проницаемости. На кривых $\epsilon''(T)$ наблюдается максимум, положение и величина которого зависят от частоты. На кривых $\epsilon'(T)$ в указанной области температур проявляется горб.

В настоящей работе приводятся результаты исследования характеристик составляющих диэлектрической поляризации перовскитной керамики $(1 - x)\text{NBT} - x\text{BZT}$ ($x < 0.2$) по данным температурной импеданс-спектропии в области низких и высоких температур.

2. Методика эксперимента

Керамика ТР $(1 - x)\text{NBT} - x\text{BZT}$ ($x < 0.2$) синтезировалась из порошков исходных оксидов Bi_2O_3 , ZnO , TiO_2 и карбоната Na_2CO_3 по обычной керамической технологии. Условия синтеза приведены в [8].

Характеристики диэлектрического отклика керамики ТР определялись по параметрам комплексного импеданса Z^* , измеряемым для образцов-конденсаторов с серебряными электродами с использованием измерителя иммитанса Е7-20. Частота измерительного поля в 1 В

изменялась ступенчато от 25 до 10^6 Hz. При каждой заданной температуре в интервале от 100 до 1000 K в автоматическом режиме измерялись модуль Z и угол фазового сдвига φ комплексного импеданса исследуемого конденсатора. По измеренным значениям Z и φ определялись действительная и мнимая составляющие диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности

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

$$\sigma^* = \sigma'(\omega) - j\sigma''(\omega) = \frac{l}{sZ^*}, \quad (2)$$

где $\omega = 2\pi f$, ε_0 — электрическая постоянная, s и l — площадь и толщина плоского конденсатора соответственно, $j = \sqrt{-1}$.

По диаграмме $\sigma' - (\sigma'' - \varepsilon_0\varepsilon_\infty\omega)$ (ε_∞ — значение диэлектрической проницаемости при высоких частотах) в области низких частот определялась величина удельной электропроводности керамики на постоянном токе σ_{dc} при различных температурах. Величина ε_∞ находилась из диаграммы Коул–Коула $\varepsilon'' - \varepsilon'$ или из диаграммы электрического модуля $M'' - M'$.

В результате анализировались частотные зависимости $\varepsilon' - \varepsilon_\infty$ и $\varepsilon''_{ac} = \varepsilon'' - \sigma_{dc}/\varepsilon_0\omega$ и диаграммы Коул–Коула $\varepsilon''_{ac} - (\varepsilon' - \varepsilon_\infty)$ на комплексной плоскости при различных температурах.

3. Результаты и их анализ

Результаты исследования показали, что удельная электропроводность керамики на постоянном токе экспоненциально возрастает с температурой: $\sigma_{dc} = \sigma_{dc0} \exp(-\Delta E_{dc}/kT)$. Величина энергии активации носителей заряда ΔE_{dc} скачкообразно возрастает при переходе в область температур выше T'_m . В высокотемпературной области она слабо зависит от состава и равна примерно 1.8 eV. При $T < T'_m$ величина $-\Delta E_{dc}$ лежит в области 0.65–0.75 eV. Оцененная величина σ_{dc} при комнатной температуре для исследованной керамики не превышает порядка 10^{-11} S/m.

Результаты исследования диэлектрической проницаемости показали, что керамика $(1-x)\text{NBT}-x\text{BZT}$ разных составов имеет общий характер частотно-температурных зависимостей $\varepsilon' - \varepsilon_\infty$ и ε''_{ac} . Далее приводятся данные для состава $x = 0.1$.

3.1. Характеристики релаксации диэлектрической поляризации в области температур релаксорного состояния. В области температур $T < T'_m$, в которой проявляется релаксорное состояние, диэлектрический отклик исследуемой керамики, как следует из характера частотной зависимости ε''_{ac} и вида диаграмм $\varepsilon''_{ac} - (\varepsilon' - \varepsilon_\infty)$ (рис. 1, а), определяется двумя составляющими. Одна составляющая связана с диэлектрической поляризацией дипольных кластеров,

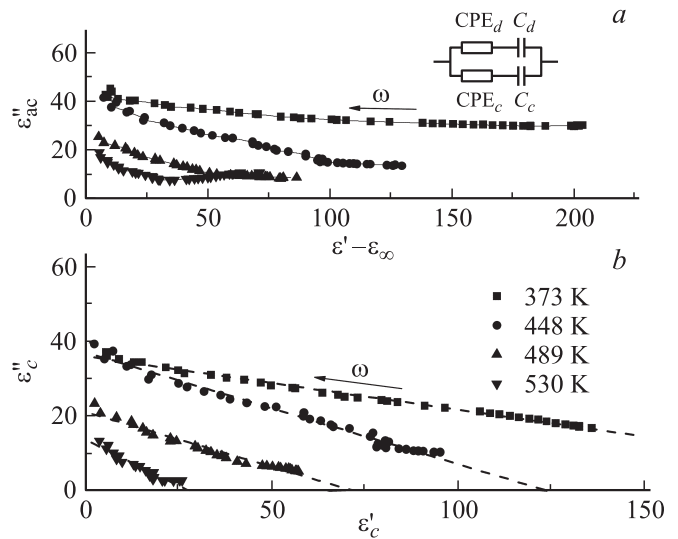


Рис. 1. Диаграммы $\varepsilon''_{ac} - (\varepsilon' - \varepsilon_\infty)$ (а) и $\varepsilon''_c - \varepsilon'_c$ (б) на комплексной плоскости при $T < T'_m$.

вторая является вкладом самой матрицы (сегнетоэлектрических доменов). Очевидно, дипольные кластеры вносят вклад в большей мере в области высоких частот, на что указывает факт увеличения высоты максимума на кривой $\varepsilon''_{ac}(T)$ с увеличением частоты [8]. В области низких частот диэлектрическая поляризация в большей мере определяется вкладом матрицы.

Для описания частотной зависимости диэлектрической проницаемости систем с широким спектром времен релаксации диэлектрической поляризации используется хорошо известное выражение Коул–Коула [10]

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon(1 + \sin \frac{\pi}{2} \alpha(\omega\tau)^{1-\alpha} - j \cos \frac{\pi}{2} \alpha(\omega\tau)^{1-\alpha})}{1 + 2 \sin \frac{\pi}{2} \alpha(\omega\tau)^{1-\alpha} + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}}, \quad (3)$$

где τ — среднее время релаксации, α — параметр, определяющий ширину спектра времен релаксации. Выражение (3) следует из анализа эквивалентной схемы, которая включает последовательно соединенные элемент постоянной фазы (CPE) и конденсатор C . Адмиттанс для CPE записывают в виде $Y = A^{-1}(j\omega)^\alpha$.

Для описания диэлектрического отклика исследованной керамики использовалась эквивалентная схема, представленная на вставке к рис. 1, а. Индекс c относится к дипольным кластерам, индекс d — к матрице. Из анализа кривых частотной зависимости ε''_{ac} и вида диаграммы $\varepsilon''_{ac} - (\varepsilon' - \varepsilon_\infty)$ (рис. 1, а) следует, что среднее время релаксации диэлектрической поляризации матрицы велико ($\omega\tau_d \gg 1$), а среднее время релаксации дипольных кластеров мало ($\omega\tau_c \ll 1$). В таком приближении на основе (3) выражение для составляющих диэлектрической проницаемости керамики записывается

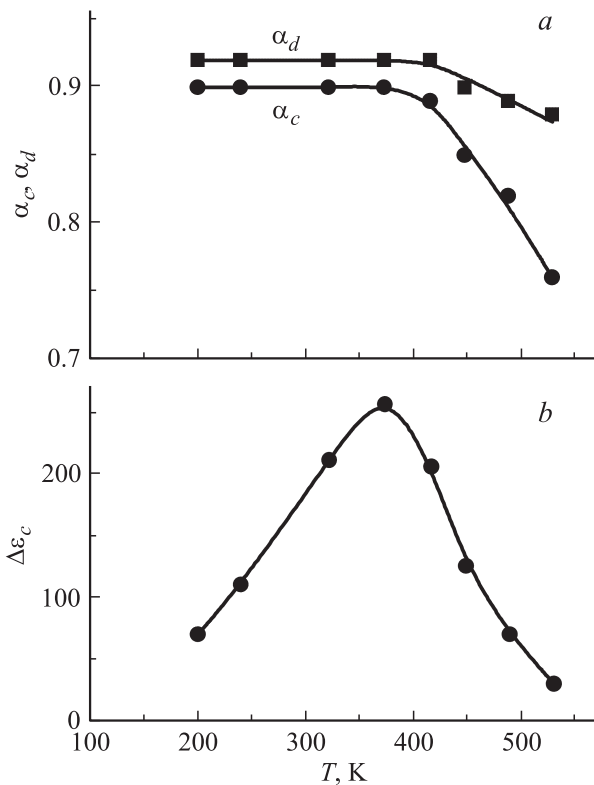


Рис. 2. Температурная зависимость параметров α_d , α_c , $\Delta\epsilon_c$ в области $T < T'_m$.

в виде

$$\epsilon' - \epsilon_\infty = \frac{\Delta\epsilon_d \sin \frac{\pi}{2} \alpha_d}{(\omega\tau)^{1-\alpha_d}} + \Delta\epsilon_c \left(1 - \sin \frac{\pi}{2} \alpha_c (\omega\tau_c)^{1-\alpha_c} \right),$$

$$\epsilon''_{ac} = \frac{\Delta\epsilon_d \cos \frac{\pi}{2} \alpha_d}{(\omega\tau)^{1-\alpha_d}} + \Delta\epsilon_c \cos \frac{\pi}{2} \alpha_c (\omega\tau_c)^{1-\alpha_c}. \quad (4)$$

В результате анализа экспериментальных данных на основе (4) вариационным методом определены параметры α_d , α_c , $\Delta\epsilon_c$ и выделен вклад в диэлектрический отклик от полярных кластеров.

На рис. 1, b представлена диаграмма Коул–Коула для составляющих диэлектрической проницаемости кластеров $\epsilon''_c - \epsilon'_c$ при различных температурах. Видно, что величины ϵ''_c и ϵ'_c в исследованной области частот измерительного поля линейно связаны между собой. Тангенс угла наклона прямых, равный $\text{ctg}(\pi/2(1 - \alpha_c))$, несколько уменьшается с увеличением температуры. При экстраполяции данных прямых до их пересечения с осью абсцисс на ней отсекаются отрезки, соответствующие величине $\Delta\epsilon_c$ для каждой выбранной температуры. На рис. 2 представлены температурные зависимости параметров $\Delta\epsilon_c$, α_c и α_d . Температурная зависимость $\Delta\epsilon_c$, как видно из рисунка, характеризуется кривой с максимумом, который наблюдается в области 370 К. Возрастание величины $\Delta\epsilon_c$ при понижении температуры в области, лежащей выше 370 К, очевидно, связано с увеличением числа дипольных кластеров и,

возможно, их размеров. Уменьшение данной величины в области $T < 370$ К обусловлено процессом замерзания кластеров, который протекает в сравнительно широком температурном интервале. Отметим, что температура замерзания кластеров T_f , определенная из соотношения Фогеля–Фулчера [11] по температурному смещению частоты максимума $\epsilon''_{ac}(T)$, равна примерно 290 К. Факт медленного уменьшения $\Delta\epsilon_c$ с температурой позволяет заключить, что температура T_f , определяемая на основе указанного соотношения, является некоторой интегральной характеристикой процесса. Величина параметра α_c при уменьшении температуры до 370 К возрастает, а при $T < 370$ К сохраняется практически постоянной. Оцененная величина τ_c составляет порядка 10^{-8} с.

3.2. Характеристики релаксации диэлектрической поляризации в области высоких температур. В области высоких температур ($T > T'_m$) частотные зависимости действительной ($\epsilon' - \epsilon_\infty$) и мнимой (ϵ''_{ac}) составляющих диэлектрической проницаемости исследуемой керамики характеризуются рядом особенностей (рис. 3). На кривых зависимости $\lg(\epsilon' - \epsilon_\infty)$ от $\lg \omega$ в области некоторой частоты ω_b наблюдается перегиб. Частота, при которой имеет место данный перегиб, с увеличением температуры закономерно смещается в сторону более высоких частот. В обла-

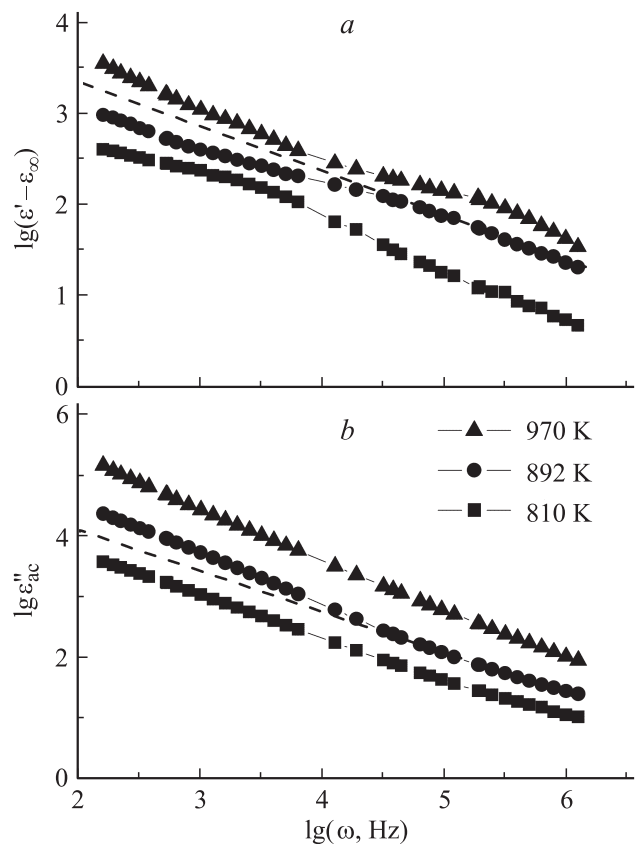


Рис. 3. Частотная зависимость действительной ($\epsilon' - \epsilon_\infty$) и мнимой ϵ''_{ac} составляющих диэлектрической проницаемости при $T > T'_m$.

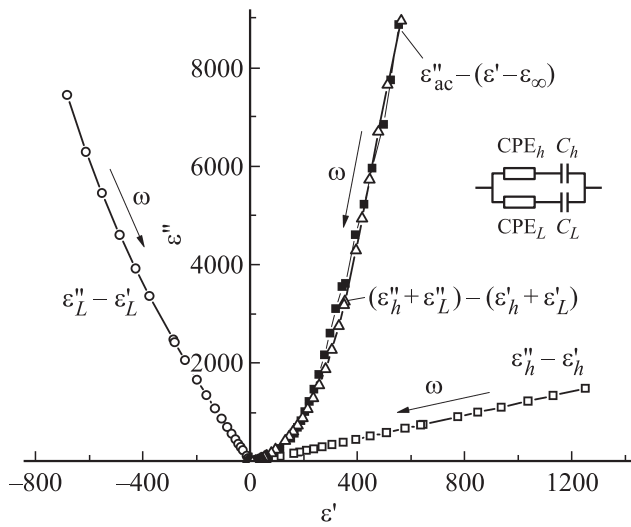


Рис. 4. Диаграммы $\epsilon''_{ac} - (\epsilon' - \epsilon_\infty)$, $\epsilon''_h - \epsilon'_h$, $\epsilon''_L - \epsilon'_L$ и $(\epsilon''_L - \epsilon'_L) - (\epsilon'_h - \epsilon'_L)$ при $T = 849$ К. Темные точки — эксперимент, светлые — расчет по формулам (5), (9).

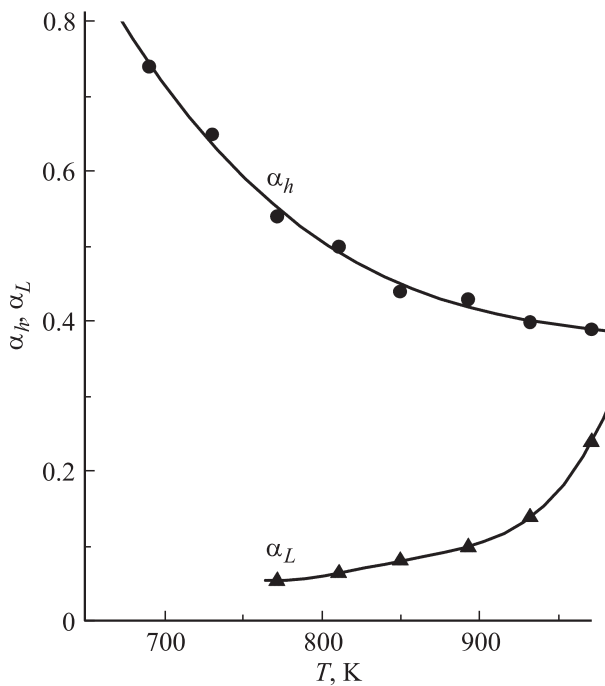


Рис. 5. Температурная зависимость параметров α_h и α_L .

сти $\omega > \omega_b$ $\lg(\epsilon' - \epsilon_\infty)$ линейно убывает с увеличением $\lg \omega$. При $\omega < \omega_b$ наблюдается отклонение величины $\lg(\epsilon' - \epsilon_\infty)$ в сторону уменьшения относительно значений, определяемых по экстраполированной прямой, которая описывает линейную зависимость $\lg(\epsilon' - \epsilon_\infty)$ при высоких частотах. Зависимость $\lg \epsilon''_{ac}$ от $\lg \omega$ в области $\omega > \omega_b$ также имеет линейный характер. При переходе в область $\omega < \omega_b$ наклон кривых увеличивается, т.е. имеет место возрастание ϵ''_{ac} относительно значений, по-

лучаемых из экстраполированной прямой, описывающей поведение ϵ''_{ac} в высокочастотной области.

Указанные особенности поведения частотных зависимостей $\epsilon' - \epsilon_\infty$ и ϵ''_{ac} отражаются на виде диаграммы Коул-Коула $\epsilon''_{ac} - \epsilon' - \epsilon_\infty$ (рис. 4). Как видно из данного рисунка, зависимость ϵ''_{ac} от $\epsilon' - \epsilon_\infty$ характеризуется кривой с возрастающим тангенсом угла наклона на участке, соответствующем низкочастотной области. На участке, отвечающем высокочастотной области, зависимость имеет линейный характер.

Характер частотных зависимостей $\epsilon' - \epsilon_\infty$ и ϵ''_{ac} свидетельствует о том, что диэлектрический отклик исследуемой керамики определяется двумя составляющими: $\epsilon^* - \epsilon_\infty = \epsilon_L^* + \epsilon_b^*$. Вклад ϵ_L^* в большей мере проявляется в низкочастотной области ($\omega < \omega_b$). Характер поведения диэлектрического отклика в области высоких частот ($\omega > \omega_b$) в основном определяется ϵ_h^* . Вклад ϵ_h является существенным во всей области частот. В этом приближении можно разделить вклады ϵ_L^* и ϵ_h^* и оценить их.

Наблюдаемый характер зависимости $\lg \epsilon''_{ac}$ от $\lg \omega$ (рис. 3) при $\omega > \omega_b$ указывает на то, что для данной составляющей поляризации выполняется условие $\omega \tau_b \gg 1$. Тогда на основе (3) можно записать

$$\epsilon'_h = \frac{\Delta \epsilon_h \sin \frac{\pi}{2} \alpha_h}{(\omega \tau_h)^{1-\alpha_h}}, \quad \epsilon''_h = \frac{\Delta \epsilon_h \cos \frac{\pi}{2} \alpha_h}{(\omega \tau_h)^{1-\alpha_h}}. \quad (5)$$

Из анализа частотной зависимости $\epsilon^* - \epsilon_\infty$ и ϵ''_{ac} при $\omega > \omega_b$ определены параметр α_h и величина $\Delta \epsilon_h / (\tau_h \cdot 1)^{1-\alpha_h}$ (в дальнейшем используется обозначение $\Delta \epsilon_h / \tau_h^{1-\alpha_h}$). Как видно из рис. 5, параметр α_h плавно уменьшается с температурой. Величина $\Delta \epsilon_h / \tau_h^{1-\alpha_h}$ при изменении температуры от 730 до 1000 К возрастает практически на три порядка. Было установлено, что при наблюдаемом виде температурной зависимости параметра α_h и в предположении, что τ_h с температурой изменяется в соответствии с соотношением Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp(\Delta E_\tau / kT)$, температурная зависимость $\tau_h^{1-\alpha_h}$ также имеет экспоненциальный характер

$$\tau_h^{1-\alpha_h} = \tau_0^{1-\alpha_{ef}} \exp\left(\frac{\Delta E_\tau (1 - \alpha_{ef})}{kT}\right), \quad (6)$$

где $\alpha_{ef} = 0.538$.

В общем случае можно считать, что составляющая ϵ_h^* определяется суммой двух вкладов. Один из них обусловлен поляризацией диполей матрицы, второй — поляризацией, связанной с тепловым прыжковым движением зарядов. Оценка показала, что возможная величина вклада дипольной системы матрицы много меньше найденной величины $\Delta \epsilon_h / \tau_h^{1-\alpha_h}$. В связи с этим при дальнейшем анализе считалось, что составляющая ϵ_h^* в исследуемом интервале температур в основном определяется поляризацией, связанной с прыжковым движением зарядов. Известно, что при данном типе поляризации величина $\Delta \epsilon_h$ пропорциональна числу прыжков N и обратно пропорциональна температуре.

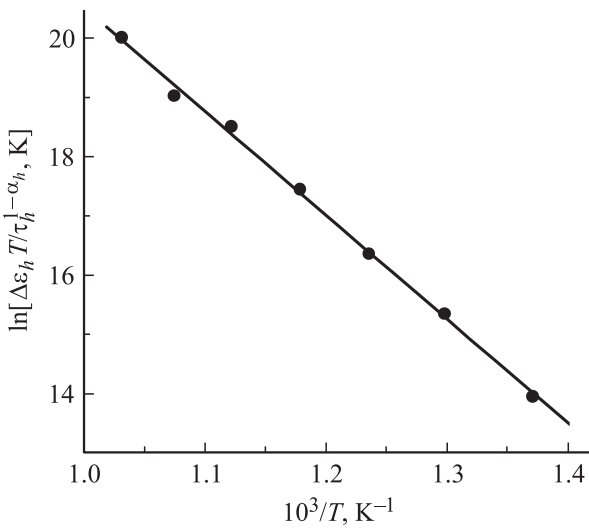


Рис. 6. Зависимость $\Delta\epsilon_h T / \tau_h^{1-\alpha_h}$ от температуры в координатах Аррениуса.

Число прыжков экспоненциально растет с температурой: $N = N_0 \exp(-\Delta E_h / kT)$. Наблюдаемый линейный характер зависимости $\ln(\Delta\epsilon_h T / \tau_h^{1-\alpha_h})$ от обратной температуры (рис. 6) означает, что величина $\Delta\epsilon_h T$, пропорциональная N и $\tau_h^{\alpha_h-1}$ (6), возрастает с температурой по экспоненциальному закону. Следовательно, по тангенсу угла наклона $\ln(\Delta\epsilon_h T / \tau_h^{1-\alpha_h})$ от обратной температуры (рис. 6) можно определить сумму $\Delta E_h + \Delta E_\tau (1 - \alpha_{ef})$. Затем в предположении, что энергия активации прыжкового движения зарядов ΔE_h и энергия их релаксации ΔE_τ близки, можно оценить ΔE_h . Оказалось, что она равна примерно 1 eV. Найденная величина ΔE_h намного меньше величины энергии активации носителей заряда постоянного тока ($\Delta E_{dc} = 1.8$ eV).

Определив величины α_h и $\tau_h^{1-\alpha_h}$, с учетом (5) можно найти составляющие диэлектрической поляризации ϵ_L^*

$$\epsilon_L' = \epsilon' - \epsilon_\infty - \frac{\Delta\epsilon_h \sin \frac{\pi}{2} \alpha_h}{(\omega\tau_h)^{1-\alpha_h}}, \quad \epsilon_L'' = \epsilon''_{ac} - \frac{\Delta\epsilon_h \cos \frac{\pi}{2} \alpha_h}{(\omega\tau_h)^{1-\alpha_h}}. \quad (7)$$

Оказалось, что ϵ_L' при всех температурах имеет отрицательный знак, а $\epsilon_L'' > 0$. При переходе в область частот $\omega > \omega_b$ величины ϵ_L' и ϵ_L'' стремятся к нулю.

Отрицательная составляющая емкости ($\epsilon_L' < 0$) исследуемой керамики, проявляющей полупроводниковые свойства, очевидно, связана с инерционно-релаксационным характером электропроводности на переменном токе. Для выяснения природы механизмов такой поляризации требуются дополнительные исследования. Следует отметить, что отрицательная емкость наблюдается для разных полупроводниковых материалов и структур (см., например, работу [12] и ссылки в ней). Для описания подобных систем используют эквивалентные схемы, содержащие катушку индуктивности или конденсатор отрицательной емкости [10]. Судя по характеру частотной зависимости ϵ_L'' диэлектрический отклик такой

системы связан с релаксационным диссипативным процессом. Для его описания введем элемент постоянной фазы индукционного типа (CPE_L). Адмиттанс данного элемента представим в виде

$$Y_L = A_L^{-1} (-j\omega)^{\alpha_L} \quad (0 < \alpha_L < 1) \quad (8)$$

и рассмотрим эквивалентную схему, состоящую из CPE_L и последовательно с ним соединенного конденсатора C_L (см. вставку на рис. 4).

Комплексная диэлектрическая проницаемость системы, описываемая предложенной схемой, выражается соотношениями

$$\epsilon_L' = \frac{\Delta\epsilon_L (1 - (\omega\tau_L)^{1-\alpha_L} \sin \frac{\pi}{2} \alpha_L)}{1 - 2(\omega\tau_L)^{1-\alpha_L} \sin \frac{\pi}{2} \alpha_L + (\omega\tau_L)^{2(1-\alpha_L)}},$$

$$\epsilon_L'' = \frac{\Delta\epsilon_L (\omega\tau_L)^{1-\alpha_L} \cos \frac{\pi}{2} \alpha_L}{1 - 2(\omega\tau_L)^{1-\alpha_L} \sin \frac{\pi}{2} \alpha_L + (\omega\tau_L)^{2(1-\alpha_L)}} \quad (9)$$

или в комплексной форме

$$\epsilon_L^* = \frac{\Delta\epsilon_L}{1 - (-j\omega\tau_L)^{1-\alpha_L}}, \quad (10)$$

где $\Delta\epsilon_L = C_L / C_0$, C₀ — емкость вакуумного конденсатора тех же размеров, что и для конденсатора C_L, $\tau_L = (A_L C_L)^{1/(1-\alpha_L)}$ — среднее время релаксации системы.

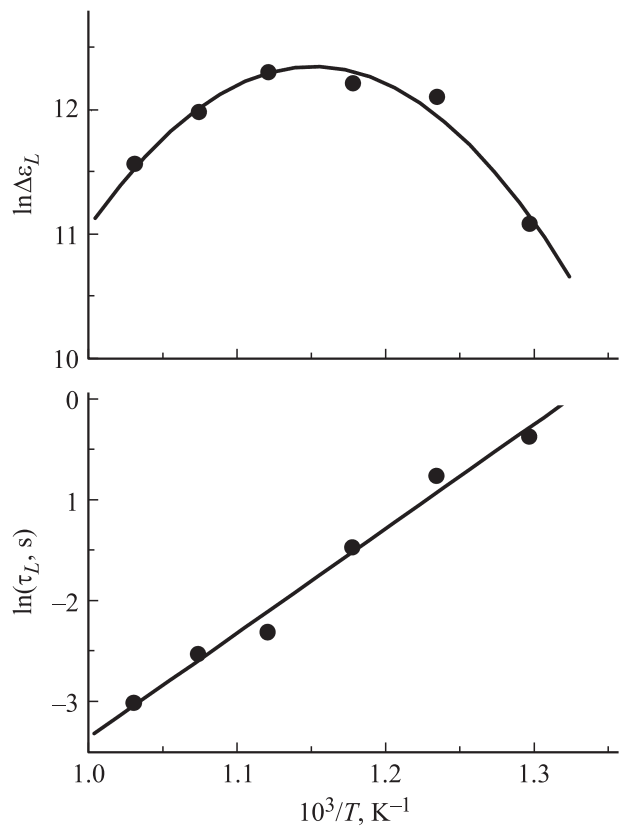


Рис. 7. Температурная зависимость параметров $\Delta\epsilon_L$ и τ_L .

Как видно из (9), при $(\omega\tau_L)^{1-\alpha_L} \sin(\pi\alpha_L/2) > 1$ величина ε'_L становится отрицательной. Величина ε''_L при этом остается положительной при всех частотах.

С помощью соотношений (9) можно количественно описать частотные зависимости $\varepsilon'_L(\omega)$ и $\varepsilon''_L(\omega)$, полученные на основе экспериментальных данных (7), а также соответствующие им диаграммы Коул–Коула. В результате проведенного анализа были определены параметры α'_L , $\Delta\varepsilon_L$ и τ_L при различных температурах (рис. 5, 7).

Полученные данные показывают, что процесс релаксации системы, ответственной за данную L -составляющую поляризации, является медленным. Например, найденное время релаксации τ_L при 770 К на два порядка больше периода колебаний измерительного электрического поля при 25 Нз. С увеличением температуры τ_L уменьшается в соответствии с соотношением Аррениуса $\tau_L = \tau_{L0} \exp(\Delta E_L/kT)$ при $\Delta E_L \approx 0.8$ эВ. Выявленное возрастание параметра α_L с температурой (рис. 5) свидетельствует об увеличении протяженности спектра времен релаксации системы. Температурная зависимость параметра $\Delta\varepsilon_L$ характеризуется кривой с широким максимумом.

По найденным параметрам на основе соотношений (5) и (9) были рассчитаны диаграммы Коул–Коула для h - и L -составляющих диэлектрической проницаемости, а также для их сумм $(\varepsilon''_h + \varepsilon''_L) - (\varepsilon'_h + \varepsilon'_L)$. Рассчитанные диаграммы $(\varepsilon''_h + \varepsilon''_L) - (\varepsilon'_h + \varepsilon'_L)$ хорошо согласуются с экспериментальными данными $\varepsilon''_{ac} - (\varepsilon' - \varepsilon_\infty)$ при всех исследованных температурах (рис. 4).

4. Заключение

На основе проведенных исследований импеданс-спектров выявлены закономерности поведения характеристик диэлектрического отклика релаксационных сегнетоэлектриков $(1-x)(\text{NaBi})_{1/2}\text{TiO}_3 - x\text{Bi}(\text{ZnTi})_{1/2}\text{O}_3$ ($x < 0.2$) в области температур, лежащих ниже и выше температуры максимума ε' . Анализ частотной зависимости мнимой составляющей диэлектрической проницаемости и диаграммы Коул–Коула $\varepsilon''_{ac} - (\varepsilon' - \varepsilon_\infty)$ в области температур $T < T'_m$, в которой проявляется релаксационное состояние, показал, что диэлектрическая поляризация в этой области определяется двумя составляющими. Одна связана с дипольными кластерами, вторая — с матрицей. Время релаксации поляризации дипольных кластеров τ_c мало, и для использованного диапазона частот ($25-10^6$ Нз) выполняется условие $\omega\tau_c \ll 1$. При этом условии релаксационное состояние системы определяется проявлением максимума на кривой $\varepsilon''(T)$, который с увеличением частоты смещается в сторону более высоких температур, причем максимальное значение ε'' возрастает. Температурная зависимость величины вклада поляризации дипольных кластеров характеризуется кривой с максимумом. Уменьшение этого вклада с понижением температуры ниже температуры максимума

обусловлено процессом замерзания кластеров, который протяннут по температуре больше чем на 200 К.

Проведенный анализ частотных зависимостей $\varepsilon' - \varepsilon_\infty$ и ε''_{ac} при $T > T'_m$ показал, что диэлектрическая проницаемость в этой области определяется суммой двух составляющих: ε_h^* и ε_L^* . Составляющая ε_h^* обусловлена в основном поляризацией, связанной с тепловым прыжковым движением зарядов. Установлено, что для второй составляющей $\varepsilon_L^* = \varepsilon'_L - j\varepsilon''_L$ действительная часть ε'_L отрицательна. Для выяснения механизма поляризации, определяющего такое поведение ε'_L , требуются дополнительные исследования. Рассмотрение эквивалентной схемы, содержащей введенный элемент постоянной фазы индуктивного типа (CPE_L), позволяет получить выражение, которое адекватно описывает наблюдаемые частотные зависимости составляющих диэлектрической проницаемости.

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] G.A. Samara. J. Phys.: Cond. Matter **15**, R367 (2003).
- [5] J. Suchanicz, J. Kusz, H. Bohm, H. Duda, J.P. Mercurio, K. Konieczny. J. Eur. Ceram. Soc. **23**, 1559 (2003).
- [6] P. Marchet, E. Boucher, V. Dorcet, J.P. Mercurio. J. Eur. Ceram. Soc. **26**, 3037 (2006).
- [7] A.N. Salak, N.P. Vyshatko, A.L. Kholkin, V.M. Ferreira, N.M. Olekhnovich, Yu.V. Radyush, A.V. Pushkarev. Mater. Sci. Forum **514–516**, 250 (2006).
- [8] Yu.V. Radyush, N.M. Olekhnovich. Proc. of the Int. Sci. Conf. „Actual problems of solid state physics“. Minsk, Belarus (2011). Vol. 1. P. 85.
- [9] M.R. Suchomel, A.W. Fogg, M. Allix, H. Niu, J.B. Claridge, M.J. Rosseinsky. Chem. Mater. **18**, 4987 (2006).
- [10] E. Barsoukov, J.R. Macdonald. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. John Wiley & Sons, N.Y. (2005). 616 p.
- [11] D. Viehland, S.J. Jang, L.E. Cross, M. Wuttig. J. Appl. Phys. **68**, 2916 (1990).
- [12] Н.А. Поклонский, С.В. Шпаковский, Н.И. Горбачук, С.Б. Ластовский. ФТП **40**, 824 (2006).