

Гистерезисные явления в ниобийсодержащих кристаллах титаната бария

Н.Н. Большакова, Д.А. Павлов, Е.М. Семенова
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, 33
semenova_e_m@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.044

Аннотация: В работе представлены результаты экспериментального исследования процессов переполяризации ниобийсодержащих кристаллов $BaTiO_3$. Показано, что с ростом концентрации ниобия в $BaTiO_3:Nb^{5+}$ от 0,1 до 0,9 мол.%, значения переключаемой поляризации кристаллов увеличиваются по сравнению аналогичными для чистого титаната бария на 20-30%. Коэрцитивные поля также возрастают: максимальное увеличение коэрцитивного поля на 95% наблюдается для кристаллов с концентрацией ниобия 0,9 мол.%. Существенное влияние на процессы переключения оказывает частота поля: с ростом частоты переполяризующего кристаллы $BaTiO_3:Nb^{5+}$ поля $9,6 \cdot 10^4$ В·м⁻¹ величины переключаемой поляризации монотонно убывают до частот порядка 500 Гц, а коэффициента диэлектрической вязкости – до 200 Гц. С дальнейшим увеличением частоты поля значения поляризации и коэффициента диэлектрической вязкости остаются практически неизменными. Установлено, что в интервале частот от 30 Гц до 90 Гц доменная структура кристалла $BaTiO_3$ активно участвует в процессах его переполяризации.

Ключевые слова: титанат бария, гистерезисные свойства, переключаемая поляризация, диэлектрическая проницаемость, диэлектрическая вязкость, доменная структура.

Большакова Наталья Николаевна – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Павлов Дмитрий Алексеевич – студент 1 курса магистратуры, физико-технический факультет, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Семенова Елена Михайловна – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики конденсированного состояния, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Original paper

Hysteresis behaviours of niobium containing barium titanate crystals

N.N. Bolshakova, D.A. Pavlov, E.M. Semenova
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.044

Abstract: The paper presents the results of an experimental study of switching processes in niobium-containing $BaTiO_3$ crystals. It is shown that increasing the niobium concentration in $BaTiO_3:Nb^{5+}$ in the range from 0,1 to 0,9 mol.% leads to an increase in the values of the switchable polarization of crystals by 20-30% compared to pure barium titanate. Coercive fields also increase: the maximum increase in the coercive field by 95% is observed for crystals with the niobium concentration of 0,9 mol.%. The field frequency has a significant effect on the switching processes: with an increase in the frequency of the repolarizing field $E = 9,6 \cdot 10^4$ V·m⁻¹, the values of the switched polarization decrease monotonically to frequencies of the order of 500 Hz, and the dielectric viscosity coefficient - to 200 Hz. If we continue to increase the field frequency, the values of the polarization and the dielectric viscosity coefficient remain practically unchanged. It was found that in the frequency range from 30 Hz to 90 Hz, the domain structure of the $BaTiO_3$ crystal actively participates in its repolarization processes.

Keywords: barium titanate crystals, hysteresis, switching processes, permittivity, viscosity, domain structure.

*Nataly N. Bolshakova – Ph. D., Docent, Condensed Matter Physics Department, Tver State University
Dmitriy A. Pavlov – 1st year graduate student, Faculty of Physics and Technology, Tver State University*

1. Введение

Титанат бария ($BaTiO_3$) – один из наиболее известных сегнетоэлектриков, интерес к которому не ослабевает до настоящего времени [1-3]. Благодаря наличию уникальных электрических, упругих и тепловых свойств монокристаллы $BaTiO_3$ широко применяются в оптических преобразователях, датчиках, актуаторах и запоминающих устройствах. Моно- и поликристаллические твёрдые растворы, ультрадисперсные порошки и наноккомпозиты на его основе используются в различных устройствах электронной техники [4-6].

В последние годы предприняты значительные усилия по разработке пьезоэлектриков на основе кристаллов титаната бария, не содержащих свинец. Было показано [7, 8], что улучшение пьезоэлектрических характеристик возможно посредством химического легирования. Титанат бария образует твёрдые растворы с рядом окислов, катионы которых входят либо в подрешётку бария, либо в подрешётку титана. Существенную роль в формировании физических свойств кристаллов играют дефекты, в частности интегрированные в процессе их роста примеси, вследствие чего изменяются силы связи ионов элементарных ячеек, их параметры и сегнетоэлектрические свойства кристаллов [9]. Настоящая работа поставлена с целью получения информации о влиянии ионов ниобия на диэлектрические и гистерезисные свойства кристаллов титаната бария.

2. Объекты и методы исследования

Образцы $BaTiO_3 : Nb^{5+}$ имели толщины от 0,3 до 0,5 мм. Концентрации ниобия в расплаве составляла: 0,1; 0,3; 0,9 мол. %. Кристаллы выращены методом Ремейки в расплаве KF [10]. На образцы в виде плоскопараллельных пластин полярного среза наносились серебряные электроды. Кристаллы отжигались при температуре 423 К в течение 6 часов с последующим медленным охлаждением.

Электроёмкость образцов измерена с помощью универсального моста VM-509. Петли диэлектрического гистерезиса получены методом Сойера-Тауэра на частотах (30-2000) Гц [11,12]. Расчеты диэлектрических проницаемостей и параметров петель гистерезиса проведены по стандартным методикам. Доменная структура кристаллов $BaTiO_3 : Nb^{5+}$ визуализирована поляризационно-оптическим методом в отраженном свете с помощью оптического микроскопа Neophot-30. Погрешности при определении характеристик переключения кристаллов не превышали 10%.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Петли диэлектрического гистерезиса, полученные для кристаллов $BaTiO_3:Nb^{5+}$ при температуре 293 К и частоте переполяризующего поля 50 Гц представлены на рис. 1. Видно, что петли диэлектрического гистерезиса близки к прямоугольным и практически не искажены. По оси абсцисс наблюдаются различия в величинах коэрцитивных полей, что свидетельствует о наличии полей смещения. По оси ординат петли гистерезиса смещены относительно нулевого уровня, что соответствует униполярному состоянию образцов, т.е. существует преимущественная ориентация доменов одного из направлений вектора \vec{P}_s . С ростом концентрации ниобия значения переключаемой поляризации кристаллов увеличиваются по сравнению с аналогичной для беспримесного $BaTiO_3$: на 20% и 30% для концентраций примеси 0,3 мол.% и 0,9 мол.%. При этом коэрцитивные поля возрастают на 20% и 95% соответственно.

В Таблице 1 приведены характеристики переключения кристаллов при температуре 293К: относительная ε и эффективная ε_{eff} диэлектрические проницаемости, переключаемая поляризация P , коэрцитивное E_C и поле смещения E_{offset} , коэффициент униполярности η петли, тангенс угла диэлектрических потерь $tg\delta$ и коэффициент прямоугольности петли K .

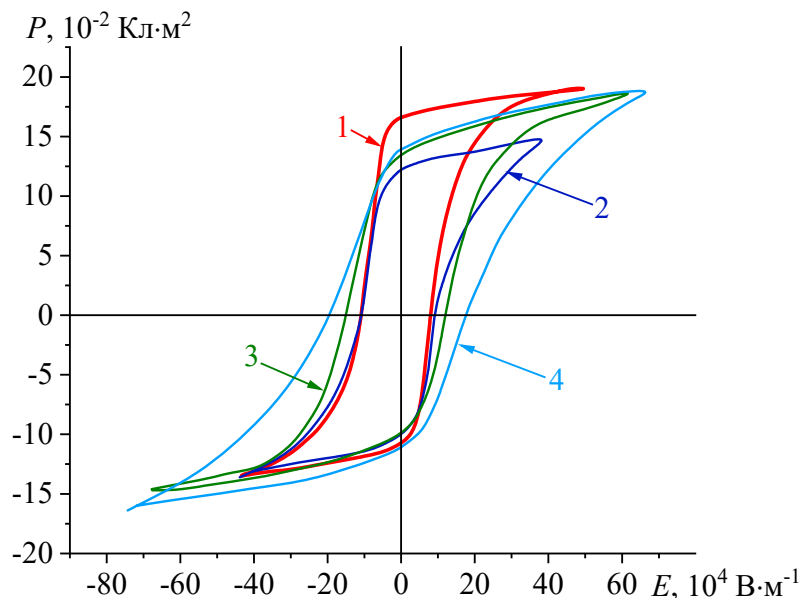


Рис. 1. Оцифрованные осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса, полученные для кристаллов $BaTiO_3:Nb^{5+}$: 1 – 0,0 мол.%; 2 – 0,1 мол.%; 3 – 0,3 мол.%; 4 – 0,9 мол. %.

Из приведенных результатов следует, что наибольшее значение относительной диэлектрической проницаемости имеет кристалл беспримесного титаната бария. С ростом концентрации примеси ниобия

значения ε возрастают, а величины эффективной диэлектрической проницаемости уменьшаются. Существенные различия порядка 10^2 значений ε и ε_{eff} связаны с вкладом доменной структуры кристалла в процессы его переполяризации. С ростом концентрации примеси величины переключаемой поляризации и коэрцитивного поля возрастают, а тангенс угла диэлектрических потерь и коэффициента прямоугольности петли уменьшаются. Однозначной концентрационной зависимости значений полей смещения и коэффициентов униполярности для исследованных кристаллов не прослеживается.

Таблица 1. Гистерезисные характеристики кристаллов $BaTiO_3 : Nb^{5+}$.

Nb^{5+} , мол. %	ε	ε_{eff} , 10^4	P , 10^{-2} Кл·м ⁻²	E_C , 10^4 В·м ⁻¹	E_{offset} , 10^4 В·м ⁻¹	η	$tg\delta$	K
0,0	340	3,7	17	9,8	1,0	0,27	0,05	0,8
0,1	210	3,9	14	10,0	1,3	0,07	0,08	0,8
0,3	270	3,0	17	12,4	3,0	0,02	0,06	0,7
0,9	310	2,8	18	19,5	1,1	0,11	0,07	0,6

На основе результатов исследования влияния частоты переполяризующего поля на диэлектрический гистерезис кристаллов группы титаната бария установлено, что при частотах переключающего кристалл поля от 30 Гц до 100 Гц существенных изменений формы и размеров петли гистерезиса не происходит. С увеличением частоты от 100 Гц до 500 Гц размеры петель гистерезиса уменьшаются по оси ординат. С дальнейшим увеличением частоты поля существенно изменяются формы и размеры петель гистерезиса кристаллов $BaTiO_3$ как по оси абсцисс, так и ординат. При частотах переполяризующего поля выше 2000 Гц происходит разрушение кристалла.

В случае приложения к сегнетокристаллу постоянного электрического поля его поляризация отклоняется от равновесного состояния. Её переход в равновесное состояние происходит в течение определённого времени релаксации [13], которое связано с диэлектрической вязкостью кристалла и напряжённостью приложенного поля соотношением:

$$\tau = \beta E^{-1}. \quad (1)$$

При приложении к кристаллу переменного поля $E = E_0 \sin \omega t$ поляризация кристалла осциллирует с той же частотой ω , отставая по фазе на угол φ , тангенс которого равен $\omega\beta E_0^{-1} \sqrt{2}$. Зависимость амплитудного значения поляризации от ω и β отражает гистерезисные явления и определяется выражением:

$$P_A = P_0 \left(\sqrt{1 + 2\omega^2 \beta^2 E^{-2}} \right)^{-1}, \quad (2)$$

которое позволяет определить коэффициент диэлектрической вязкости

кристалла β . Коэффициенты β рассчитаны по частным петлям гистерезиса при напряжённости переполяризующего образец поля $9,6 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$.

На рис. 2 представлены частотные зависимости переключаемой поляризации (см. рис. 2 а) и коэффициента диэлектрической вязкости (см. рис. 2 б) для ниобийсодержащих кристаллов BaTiO_3 . Видно, что с ростом частоты переполяризующего поля $9,6 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ величины переключаемой поляризации монотонно убывают до частот порядка 500 Гц. С дальнейшим увеличением частоты поля значения поляризации остаются практически неизменными. Однозначной концентрационной зависимости величин поляризации при этом не прослеживается. С ростом частоты переполяризующего поля зависимости коэффициента диэлектрической вязкости существенно убывают до 200 Гц, а далее остаются практически неизменными. Это свидетельствует о выключении основных механизмов из процессов переполяризации кристалла.

Определяющим фактором в процессах переключения сегнетоэлектрических кристаллов является поведение их доменной структуры. Трансформация доменной структуры при переключении сегнетоэлектрика представляет собой сложный процесс зарождения, роста и слияния множества отдельных доменов. Кристалл BaTiO_3 относится к многоосным сегнетоэлектрикам, поэтому его доменную структуру можно выявить поляризационно-оптическим методом.

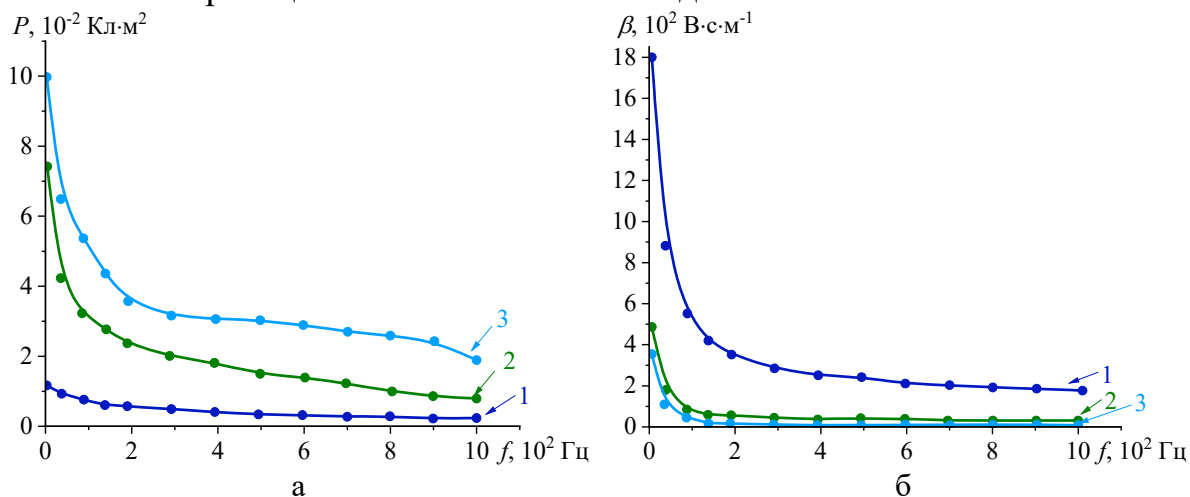


Рис. 2. Частотные зависимости, полученные для кристаллов $\text{BaTiO}_3 : \text{Nb}^{5+}$ в переполяризующем поле $9,6 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$: а – переключаемой поляризации, б – коэффициента диэлектрической вязкости; 1 – 0,1 мол.%; 2 – 0,3 мол.%; 3 – 0,9 мол.%

На рис. 3 представлены изображения доменной структуры, полученные для беспримесного кристалла BaTiO_3 в отраженном поляризованном свете. Видно, что в исходном состоянии кристалл обладает a -доменной структурой, т.е. векторы поляризации доменов ориентированы вдоль плоскости пластины (см. рис. 3 а). После его отжига сформировалась

a -доменная структура, поверхностная картина которой перпендикулярна исходной (см. рис. 3 б).

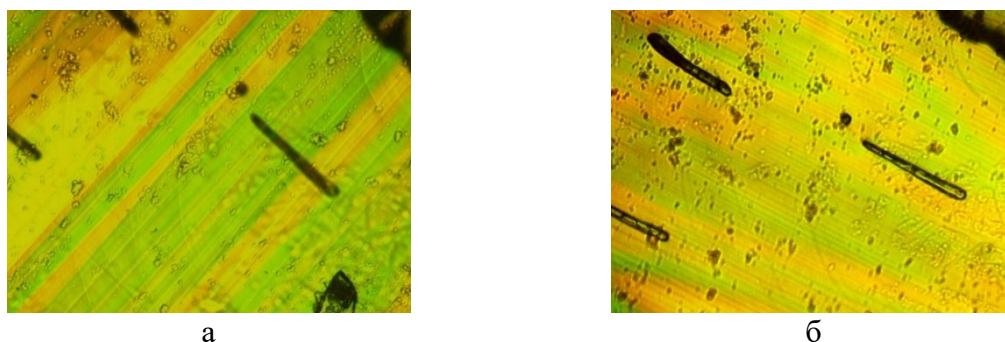


Рис. 3. Доменная структура беспримесного кристалла $BaTiO_3$: а – соответствующая исходному ее состоянию, б – после отжига.

Примесь ниобия создает условия для возникновения a -доменной структуры, которая является более жесткой и менее податливой к воздействию электрического поля в направлении $[001]$. По-видимому, наряду с влиянием внутренних электрических полей и механических напряжений на поведение доменной структуры кристаллов $BaTiO_3:Nb^{5+}$ существенно влияет примесь ниобия, вокруг которой могут возникать локальные электрические поля. Авторами работы [15] показано, что при введении в кристалл титаната бария примеси ниобия ионы Nb^{5+} замещают ионы Ti^{4+} , что изменяет ионный состав решетки и влияет на физические свойства $BaTiO_3$. Кристаллы $BaTiO_3:Nb^{5+}$ имеют сетчатую a -доменную структуру, стабилизированную внутренними механическими напряжениями.

4. Заключение

Установлено, что в ниобийсодержащих кристаллах для кристаллов $BaTiO_3$ под воздействием переменного электрического поля происходят процессы переполяризации, о чем свидетельствуют петли диэлектрического гистерезиса, которые близки к прямоугольным и практически не искажены. С ростом концентрации ниобия значения переключаемой поляризации кристаллов увеличиваются по сравнению с аналогичной для $BaTiO_3:Nb^{5+}$ (0,1 мол.%) на 20% и 30% для концентраций примеси 0,3 мол.% и 0,9 мол.%. При этом коэрцитивные поля возрастают на 20% и 95% соответственно.

Существенное влияние на процессы переключения кристаллов группы $BaTiO_3$ оказывает частота переполяризующего поля. Установлено, что в интервале частот от 30 Гц до 90 Гц доменная структура кристалла $BaTiO_3$ участвует в процессах его переполяризации, так как существенных изменений параметров петель гистерезиса в этом случае не наблюдается.

С ростом частоты переполяризующего кристаллы $BaTiO_3:Nb^{5+}$ поля $9,6 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ величины переключаемой поляризации монотонно убывают до частот порядка 500 Гц, коэффициента диэлектрической вязкости – до 200 Гц. С дальнейшим увеличением частоты поля значения поляризации и коэффициента диэлектрической вязкости остаются практически неизменными, что можно объяснить исключением основных механизмов из процесса переполяризации кристалла при высоких частотах поля

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научной аппаратурой и оборудованием Тверского государственного университета.

Библиографический список:

1. **Adediji, Y.B.** A review of energy storage applications of lead-free $BaTiO_3$ -based dielectric ceramic capacitors / Y.B. Adediji, A.M. Adeyinka, D.I. Yahya, O.V. Mbelu // *Energy, Ecology and Environment*. – 2023. – V. 8. – I. 5. – P. 401-419. DOI: 10.1007/s40974-023-00286-5.
2. **Huang, Y.** Electrocaloric effect in chemically modified barium titanate ferroelectric ceramics / Y. Huang, X. Ma, W. Shi et al. // *Ceramics International*. – 2024. – V. 50. – I. 23. – P. 50098-50106. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.09.356.
3. **Sood, A.** A comprehensive review on barium titanate nanoparticles as a persuasive piezoelectric material for biomedical applications: prospects and challenges / A. Sood, M. Desseigne, A. Dev et al. // *Small*. – 2023. – V. 19. – I. 12. – Art. № 2206401 – 29 p. DOI: 10.1002/smll.202206401.
4. **Тумаркин, А.В.** Структурные и электрические свойства стеклокерамических сегнетоэлектрических композитных материалов / А.В. Тумаркин, Е.Н. Сапего, А.Г. Гагарин и др. // *Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника*. – 2022. – Т. 25. – № 3. – С. 86-95. DOI: 10.32603/1993-8985-2022-25-3-86-95.
5. **Мыльников, И.Л.** Влияние размеров зерен на температурный гистерезис керамического титаната бария / И.Л. Мыльников, И.П. Сошников, А.И. Дедык и др. // *Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника*. – 2025. – Т. 28. – № 2. – С. 57-68. DOI: 10.32603/1993-8985-2025-28-2-57-68.
6. **Абдуллаев, Д.А.** Сегнетоэлектрическая память: современное производство и исследования / Д.А. Абдуллаев, Р.А. Милованов, Р.Л. Волков и др. // *Российский технологический журнал*. – 2020. – Т. 8. – № 5. – С. 44-67. DOI: 10.32362/2500-316X-2020-8-5-44-67.
7. **Difeo, M.** A suitable approach to achieve functional $(Bi,Na)TiO_3$ -based lead-free piezoceramics via compositional design for energy storage applications / M. Difeo, F. Rubio-Marcos, A. Del Campo et al. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2023. – V. 34. – I. 28. – Art. № 1962. – 11 p. DOI: 10.1007/s10854-023-11258-0.
8. **Cai, E.** Superior piezoelectricity in lead-free barium titanate piezoceramics / E. Cai, S. Peng, Q. Liu // *Journal of Materiomics*. – 2024. – V. 10. – I. 3. – P. 694-706. DOI: 10.1016/j.jmat.2023.09.006.
9. **Acosta, M.** $BaTiO_3$ -based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives / M. Acosta, N. Novak, V. Rojas et al. // *Applied Physics Reviews*. – 2017. – V. 4. – I. 4. – Art. № 041305. – 53 p. DOI: 10.1063/1.4990046.
10. **Remeika, J.P.** A method for growing barium titanate single crystals / J.P. Remeika, W.M. Jackson // *Journal of the American Chemical Society*. – 1954. – V. 76. – I. 3. – P. 940-941. DOI: 10.1021/ja01632a107.
11. **Diamant, H.** Bridge for accurate measurement of ferroelectric hysteresis / H. Diamant, K. Drenck, R. Pepinsky // *Review of scientific instruments*. – 1957. – V. 28. – I. 1. – P. 30-33. DOI: 10.1063/1.1715701.
12. **Печерская, Е.А.** Применение метода Сойлера-Тауэра и его модификаций для измерения электрических параметров сегнетоэлектриков / Е.А. Печерская // *Измерительная техника*. – 2007. – № 10. – С. 54-58.
13. **Бородина, В.В.** Влияние механических напряжений на доменную структуру монокристаллов многоосных сегнетоэлектриков (на примере титаната бария) / В.В. Бородина, С.О. Крамаров // *Российский технологический журнал*. – 2020. – Т. 8. – № 4. – С. 66-78. DOI: 10.32362/2500-316X-2020-8-4-66-78.
14. **Рудяк, В.М.** Процессы переключения в нелинейных кристаллах / В.М. Рудяк. – М.: Наука, 1986. – 248 с.
15. **Patino, E.** Structural and electronic effects in $BaTiO_3$ due to the Nb doping / E. Patino, A. Stashans //

Ferroelectrics. – 2001. – V. 256. – I. 1. – P. 189-200. DOI: 10.1080/00150190108015983.

References:

1. Adediji Y.B., Adeyinka A.M., Yahya D.I. et al. A review of energy storage applications of lead-free BaTiO₃-based dielectric ceramic capacitors, *Energy, Ecology and Environment*, 2023, vol. 8, issue 5, pp. 401-419. DOI: 10.1007/s40974-023-00286-5.
2. Huang Y., Ma X., Shi W. et al. Electrocaloric effect in chemically modified barium titanate ferroelectric ceramics, *Ceramics International*, 2024, vol. 50, issue 23, pp. 50098-50106. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.09.356.
3. Sood A., Desseigne M., Dev A. et al. A comprehensive review on barium titanate nanoparticles as a persuasive piezoelectric material for biomedical applications: prospects and challenges, *Small*, 2023, vol. 19, issue 12, art. no. 2206401, 29 p. DOI: 10.1002/sml.202206401.
4. Tumarkin A.V., Sapogo E.N., Gagarin A.G. et al. Strukturnye i ehlektricheskie svoystva steklokeramicheskikh segnetoehlektricheskikh kompozitnykh materialov [Structural and electrical properties of glass-ceramic ferroelectric composite materials], *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Rossii. Radioelektronika [Journal of the Russian Universities. Radioelectronics]*, 2022, vol. 25, issue 3, pp. 86-95. DOI: 10.32603/1993-8985-2022-25-3-86-95. (In Russian).
5. Mylnikov I.L., Soshnikov I.P., Dedyk A.I. et al. Vliyanie razmerov zeren na temperaturnyi gisterезis keramicheskogo titanata bariya [Effect of grain sizes on temperature hysteresis of ceramic barium titanate], *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Rossii. Radioelektronika [Journal of the Russian Universities. Radioelectronics]*, 2025, vol. 28, issue 2, pp. 57-68. DOI: 10.32603/1993-8985-2025-28-2-57-68. (In Russian).
6. Abdullaev D.A., Milovanov R.A., Volkov R.L. et al. Segnetoehlektricheskaya pamyat': sovremennoe proizvodstvo i issledovaniya [Ferroelectric memory: state-of-the-art manufacturing and research], *Rossiiskii Tekhnologicheskii Zhurnal [Russian Technological Journal]*, 2020, vol. 8, issue 5, pp. 44-67. DOI: 10.32362/2500-316X-2020-8-5-44-67. (In Russian).
7. Difeo M., Rubio-Marcos F., Del Campo A. et al. A suitable approach to achieve functional (Bi,Na)TiO₃-based lead-free piezoceramics via compositional design for energy storage applications, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2023, vol. 34, issue 28, art. no.1962, 11 p. DOI: 10.1007/s10854-023-11258-0.
8. Cai E., Peng S., Liu Q. Superior piezoelectricity in lead-free barium titanate piezoceramics, *Journal of Materiomics*, 2024, vol. 10, issue 3, pp. 694-706. DOI: 10.1016/j.jmat.2023.09.006.
9. Acosta M., Novak N., Rojas V. et al. BaTiO₃-based piezoelectrics: fundamentals, current status, and perspectives, *Applied Physics Reviews*, 2017, vol. 4, issue 4, art. no. 041305. – 53 p. DOI: 10.1063/1.4990046.
10. Remeika J.P., Jackson W.M. A method for growing barium titanate single crystals, *Journal of the American Chemical Society*, 1954, vol. 76, issue 3, pp. 940-941. DOI: 10.1021/ja01632a107.
11. Diamant H., Drenck K., Pepinsky R. Bridge for accurate measurement of ferroelectric hysteresis, *Review of scientific instruments*, 1957, vol. 28, issue 1, pp. 30-33. DOI: 10.1063/1.1715701.
12. Pecherskaya E.A. The use of the Sawyer-Tower method and its modifications to measure the electrical parameters of ferroelectric materials, *Measurement Techniques*, 2007, vol. 50, issue 10, pp. 1101-1107. DOI: 10.1007/s11018-007-0205-1.
13. Borodina V.V., Kramarov S.O. Vliyanie mekhanicheskikh napryazhenii na domennuyu strukturu monokristallov mnogoosnykh segnetoehlektrikov (na primere titanata bariya) [Effect of mechanical stresses on the domain structure of barium titanate single crystals], *Rossiiskii Tekhnologicheskii Zhurnal [Russian Technological Journal]*, 2020, vol. 8, issue 4, pp. 66-78. DOI: 10.32362/2500-316X-2020-8-4-66-78. (In Russian).
14. Rudyak V.M. *Protsessy pereklyucheniya v nelineinykh kristallakh* [Switching processes in nonlinear crystals], Moscow, Nauka Publ., 1986, 248 p. (In Russian).
15. Patino E., Stashans A. Structural and electronic effects in BaTiO₃ due to the Nb doping, *Ferroelectrics*, 2001, vol. 256, issue 1, pp. 189-200. DOI: 10.1080/00150190108015983.