

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК КЕРАМИКИ ТИТАНАТ БАРИЯ – СТРОНЦИЯ

В.В. Иванов, О.В. Малышкина, И.Л. Кислова, А.И. Иванова, А.В. Солнышкин

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

Olga.Malyshkina@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.108

Аннотация: В работе проведено сравнительное исследование структуры поверхности керамики титаната бария-стронция $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ различных составов ($x = 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4$ и $0,5$) и диэлектрических характеристик образцов в широком температурном интервале. Установлено, что с увеличением содержания стронция наблюдается уменьшение плотности керамических образцов. Повышение содержания стронция в составе исследуемой керамики приводит к уменьшению среднего размера зерна на порядок, а мелких зерен с 2 мкм до 200 нм. Для всех исследуемых образцов керамики титаната бария-стронция наблюдается отклонение элементного состава от стехиометрического. Наиболее близким по значениям молярного содержания элементов к стехиометрическому составу, является состав образцов $Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO_3$. Обнаружено, что образцы данного состава обладают наибольшим значением диэлектрической проницаемости при комнатной температуре. Температурные исследования диэлектрической проницаемости показали существование двух максимумов: при температуре 130 °С, соответствующей температуре Кюри чистой керамики титаната бария, и при более низких температурах в интервале от 10 до 100 °С, в зависимости от содержания стронция. Низкотемпературный максимум ϵ соответствует размытому переходу твердого раствора $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, релаксорные свойства которого подтверждаются отклонением температурной зависимости ϵ от закона Кюри–Вейсса. Наиболее выраженным релаксорным поведением обладают образцы состава $Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO_3$.

Ключевые слова: пьезоэлектрическая керамика титанат бария-стронция, бессвинцовые материалы, структура зерен, диэлектрическая проницаемость.

1. Введение

Изучение свойств бессвинцовых пьезокерамических соединений представляет интерес не только с точки зрения фундаментальных исследований, но и для их применения во многих отраслях промышленности, поскольку оксиды со структурой перовскита обладают качественными функциональными свойствами и составляют основу современной пьезоэлектроники [1-5]. Свойства данных материалов можно изменять в широких пределах путем внесения различных бессвинцовых примесей. Керамика на основе твердых растворов титаната бария $BaTiO_3$, в которых ионы Ba^{2+} замещаются ионами Sr^{2+} , представляет значительный прикладной интерес, особенно в области электроники и телекоммуникаций, поскольку она обладает высокой диэлектрической проницаемостью, относительно низкими диэлектрическими потерями, большими значениями поляризация и хорошими пьезоэлектрическими

свойствами [6-8].

2. Постановка задачи

Представленные в литературе данные по диэлектрическим характеристикам твердых растворов титаната бария-стронция $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (BST) говорят о неоднозначном влиянии стронция на диэлектрические свойства данных материалов. Целью настоящей работы являлось изготовление керамических образцов титаната бария-стронция, детальное исследование структуры поверхности керамики BST и изучение температурного поведения диэлектрических характеристик образцов BST. В работе представлены результаты исследований структуры и свойств керамики BST следующих составов $x = 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5$.

3. Экспериментальная часть и описание результатов

Синтез исходных составов $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$ осуществлялся отдельно из оксида титана и карбонатов соответствующих металлов по стандартной керамической технологии при температурах 1350°C и 1100°C соответственно. Смешивание в определенных пропорциях синтезированных порошков $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$ происходило перед прессованием образцов. Образцы BST спекались при $T = 1250^\circ\text{C}$.

Образцы прессовались в виде плоских таблеток диаметром 5 или 10,4 мм, толщиной от 1 до 2 мм. В процессе спекания образцы давали усадку, и их конечный диаметр, а, следовательно, плотность зависели от процентного содержания стронция (см. Таблицу 1). При увеличении содержания стронция плотность образцов уменьшалась за счет меньшей усадки образцов в процессе спекания.

Таблица 1. Плотность образцов BST.

Образцы	Плотность, г/см ³	Образцы	Плотность, г/см ³	Образцы	Плотность, г/см ³
$Ba_{0,9}Sr_{0,1}TiO_3$	5,1	$Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO_3$	4,4	$Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$	4,1
$Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$	4,6	$Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$	4,0	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$	3,7

Исследования структуры и элементного состава проводились на растровом электронном микроскопе JEOL 6510LV. Элементный состав определялся в аналитическом комплексе растрового электронного микроскопа, оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Oxford INCA Energy 350 Oxford Instruments в режиме отраженных электронов ВЕС с использованием режима композиционного контраста (ВЕС – backscattered electrons compo).

Изображение структуры поверхности образцов керамики представлено на рис. 1 ($\times 4000$). С увеличением концентрации стронция в

керамике $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ наблюдается уменьшение размера зерна с 15 – 2 мкм до 5 мкм – 200 нм. Интересно отметить, что у всех составов четко выделяются два типа зерен: крупные зерна, имеющие неправильную форму, и мелкие округлой формы.

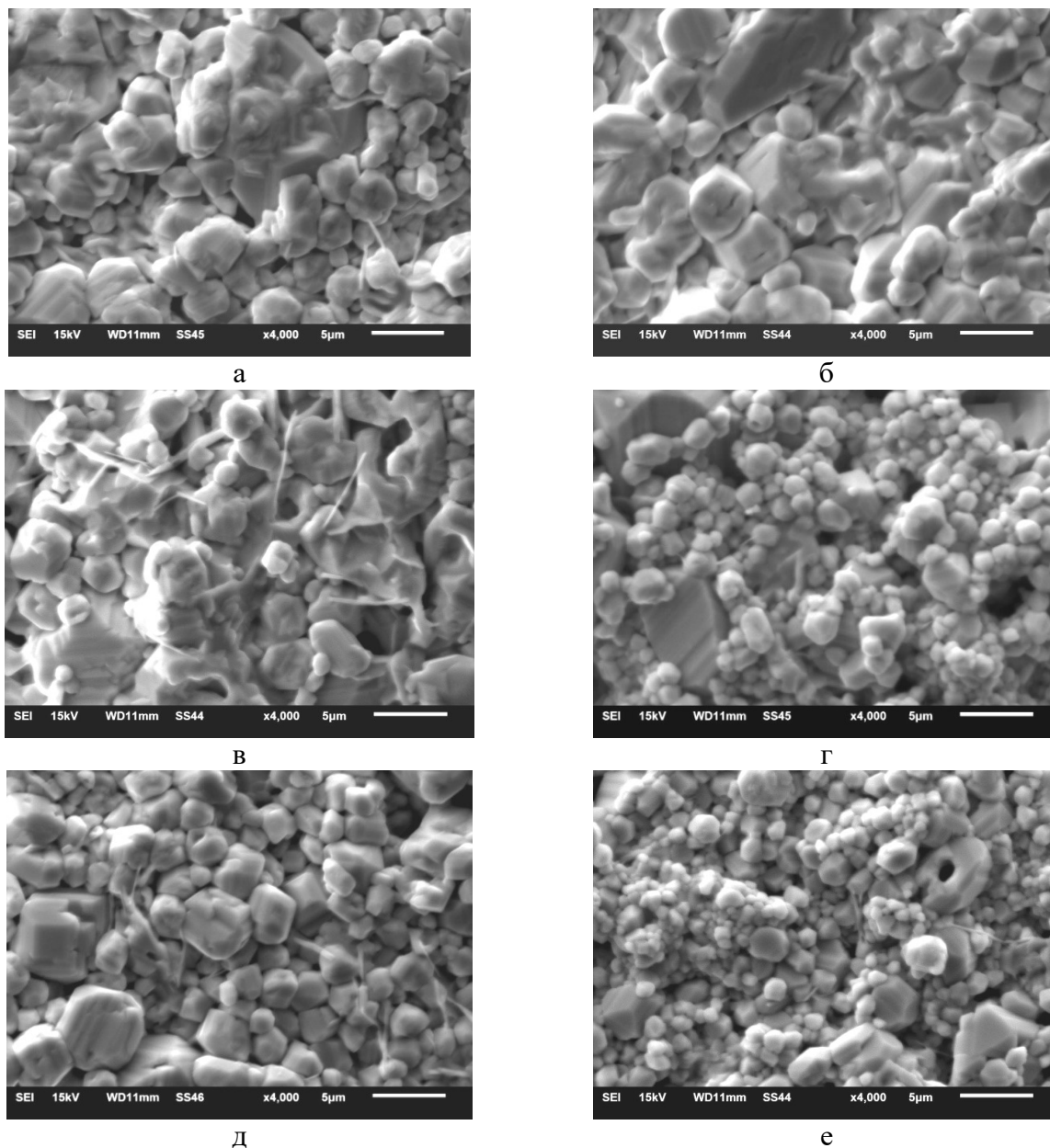


Рис.1. Изображение структуры зерен образцов $Ba_{0,9}Sr_{0,1}TiO_3$ (а), $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ (б), $Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO_3$ (в), $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$ (г), $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ (д), $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ (е).

В работе проведено сравнение рассчитанных по химической формуле молярных процентов и фактических (полученных из анализа элементного состава). Из результатов, представленных в Таблице 2, можно сделать вывод, что процентное содержание Ba , Sr и Ti во всех исследуемых образцах не соответствует заявленному составу в порошке.

Кроме того, во всех образцах наблюдается избыток кислорода. Наиболее близкое соответствие между реальным содержанием *Sr* и расчетными значениями наблюдается у образцов $Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO_3$.

Таблица 2. Сравнение молярных процентов, рассчитанных по химической формуле и фактических.

Образец	Молярные проценты элементов				
	Способ расчета*	<i>Ba</i>	<i>Sr</i>	<i>Ti</i>	<i>O</i>
$Ba_{0,9}Sr_{0,1}TiO_3$	(1)	14,9	2,3	16,6	65,6
	(2)	18	2	20	60
$Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$	(1)	13,4	3,2	15,1	67,6
	(2)	16	4	20	60
$Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO_3$	(1)	13,4	4,9	17,8	63,9
	(2)	15	5	20	60
$Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$	(1)	10,3	7,7	17,6	64,4
	(2)	14	6	20	60
$Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$	(1)	13,9	5,4	16,8	65,8
	(2)	12	8	20	60
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$	(1)	11,3	7,9	18,0	62,9
	(2)	10	10	20	60

* (1) – среднее в эксперименте; (2) – по химической формуле.

Исследования диэлектрических характеристик (диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$) проводились на анализаторе частотного отклика «Вектор-175» в широком частотном диапазоне от 10 до 10^7 Гц в интервале температур от -10 до 200°C. Скорость нагрева и охлаждения составляла 1 градус в минуту.

В Таблице 3 приведены значения ϵ для образцов BST при комнатной температуре на различных частотах измерительного поля. Необходимо отметить, что в образце $Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO_3$ величина ϵ значительно превышает соответствующие значения для других образцов вплоть до частот 10^5 Гц включительно. Именно в данных образцах, как сказано выше, состав, полученного твердого раствора, ближе к стехиометрическому, по сравнению с другими образцами керамики BST.

Для проведения сравнительного анализа частотных зависимостей ϵ и $tg\delta$ была выбрана температура 140°C, при которой, как будет показано ниже, все образцы находятся в параэлектрической фазе. Как можно видеть (см. рис. 2 а) по частотным зависимостям тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$, наибольший максимум $tg\delta$ во всем температурном диапазоне наблюдается у состава $Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO_3$.

Тангенс угла диэлектрических потерь в исследуемых материалах имеет максимум на той же частоте, на которой наблюдается резкое

уменьшение значений диэлектрической проницаемости, что соответствует классическому Дебаевскому поведению релаксационных процессов [9]. Частота максимума $tg\delta$ заметно увеличивается с ростом содержания Sr . В частности, при $x = 0,1$ максимум $tg\delta$ приходится на частоту около 40 кГц, а при $x = 0,5$ – около 1,2 МГц. При этом, в параэлектрической фазе, величина диэлектрической проницаемости значительно уменьшается при увеличении концентрации стронция, так, например, на частоте 10^3 Гц значение ϵ для образцов $Ba_{0,9}Sr_{0,1}TiO_3$ достигает 2000, а для $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ – около 300 (см. рис. 2 б).

Таблица 3. Значения диэлектрической проницаемости для BST при 25°C.

Образец	10^3 Гц	10^4 Гц	10^5 Гц
$Ba_{0,9}Sr_{0,1}TiO_3$	610	114	51
$Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$	1806	261	34
$Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO_3$	2360	1173	42
$Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$	1647	200	27
$Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$	1072	326	25
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$	605	288	19

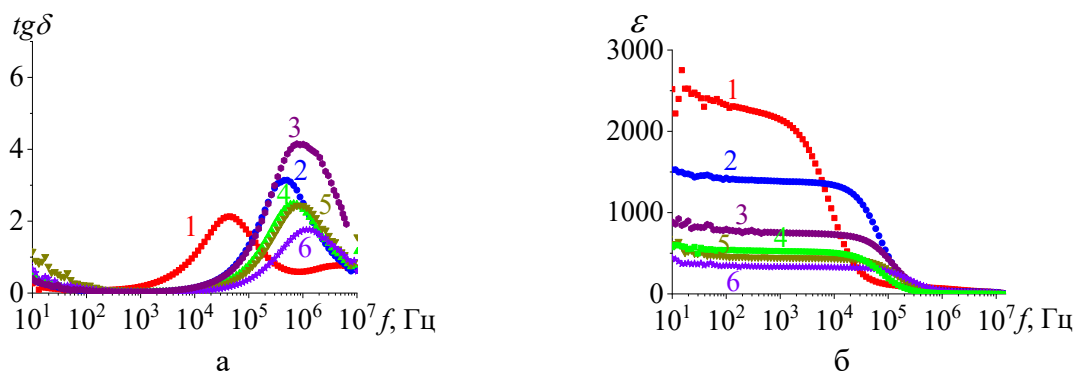


Рис. 2. Зависимости $tg\delta$ (а) и ϵ (б) от частоты измерительного поля при температуре 140°C для образцов $Ba_{0,9}Sr_{0,1}TiO_3$ (кривая 1), $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ (кривая 2), $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$ (кривая 3), $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ (кривая 5), $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ (кривая 6).

Все образцы имеют нестабильные диэлектрические характеристики в интервале частот 0,1-10 Гц. Такое поведение дисперсионных зависимостей на этих частотах характерно для сегнетоэлектрических керамик, что обусловлено миграцией объемных зарядов по границам зерен.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для образцов керамики BST различного состава приведены на рис. 3. Для всех исследуемых образцов характерно наличие двух температурных аномалий величины ϵ . Известно, что при температуре $\sim 130^\circ\text{C}$ в кристалле, а также керамике $BaTiO_3$ происходит фазовый переход из сегнетоэлектрической

фазы в параэлектрическую, который сопровождается аномальным ростом диэлектрической проницаемости, достигающим максимального значения в точке перехода, причем положение максимума не зависит от частоты измерительного поля. Такое же поведение характерно для исследуемых в данной работе керамик BST при $x \leq 0,4$. Это свидетельствует о наличии в керамических образцах фазы $BaTiO_3$, которая частично присутствует в них после указанного выше метода изготовления.

Результаты исследований, представленные на рис. 3, показали, что наличие стронция в керамике BST приводит к появлению второй аномалии диэлектрической проницаемости при температуре, ниже 130°C . При этом существенно изменяется сам вид температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Второй максимум (имеющий место в интервале температур от 10 до 100°C , в зависимости от концентрации стронция) является размытым, а увеличение частоты измерительного поля приводит к смещению максимума $\varepsilon_{\max}(T)$ в высокотемпературную область. Частотный диапазон, в котором наблюдается низкотемпературный максимум, зависит от состава. В частности, при увеличении содержания стронция низкотемпературный максимум смещается в высокочастотную область (см. рис. 3 г-е).

Наблюдаемый во всех образцах BST размытый максимум диэлектрической проницаемости при более низких температурах, который уменьшается с увеличением частоты измерительного поля, характерен, как известно [10], для сегнетоэлектриков–релаксоров. Поскольку низкотемпературный максимум становится более выраженным при увеличении содержания Sr , то естественно предположить, что именно замещение Ba^{2+} ионами Sr^{2+} является причиной появления релаксорных свойств в керамике BST.

Известно [2, 11], что поведение диэлектрической проницаемости в релаксорных сегнетоэлектриках отклоняется от закона Кюри-Вейсса в высокотемпературной фазе. Чтобы описать зависимость $\varepsilon(T)$, используем следующее соотношение [12]:

$$\frac{1}{\varepsilon(T, \omega)} = \frac{1}{\varepsilon_{\max}(\omega)} \cdot \left[1 + \frac{(T - T_m(\omega))^\gamma}{2\delta^2} \right], \quad (1)$$

где $\omega = 2\pi \cdot f$ – циклическая частота измерительного поля, δ – постоянная, γ – степень релаксации, причем выполняется $1 \leq \gamma \leq 2$, $T_m(\omega)$ – температура, соответствующая максимуму диэлектрической проницаемости на данной частоте f измерительного поля. Для проверки соответствия экспериментальных данных соотношению (1), был проведен расчет по зависимостям $\varepsilon(T)$, измеренным на частоте электрического поля 5 кГц.

Сравнительный анализ степени релаксации диэлектрической проницаемости проводился для составов со значениями x от 0,2 до 0,4, поскольку именно для них низкотемпературный максимум на данной частоте наиболее ярко выражен. На основании уравнения (1) построены зависимости $(\varepsilon_{\max}(\omega)/\varepsilon(T, \omega) - 1)$ от разности $(T - T_m(\omega))$ (см. рис. 4).

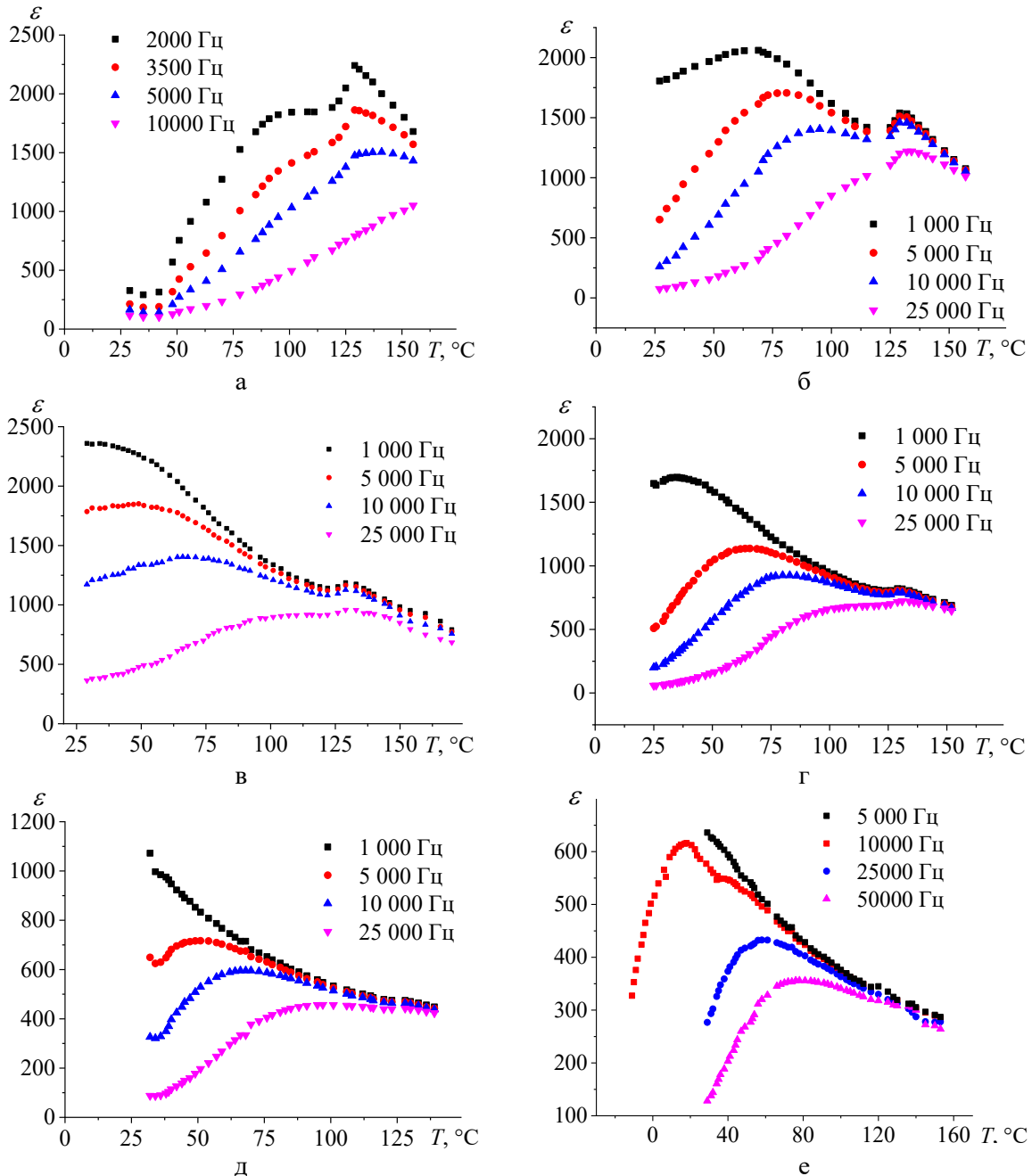


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры образцов $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$ (а), $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ (б), $Ba_{0.75}Sr_{0.25}TiO_3$ (в), $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ (г), $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ (д), $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ (е).

Как видно из рис. 4, экспериментальные данные хорошо описываются уравнением (1), следовательно, для этих составов характерно

проявление релаксорных свойств в температурных диапазонах, включающих область размытия диэлектрической проницаемости исследуемых образцов. Соответствующие параметры аппроксимации, согласно которым выполнен расчет, приведены в Таблице 4.

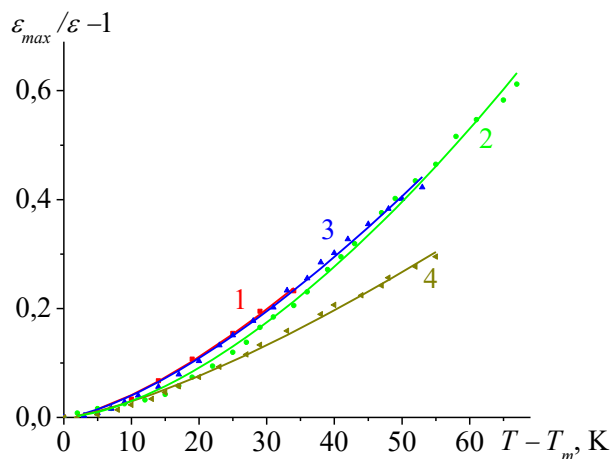


Рис. 4. Зависимости $\epsilon_{max}(\omega) / \epsilon(T, \omega) - 1$ от $T - T_m(\omega)$ образцов $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ (кривая 1), $Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO_3$ (кривая 2), $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$ (кривая 3), $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ (кривая 4) на частоте измерительного поля 5 кГц. Точками представлены экспериментальные данные, сплошные кривые – аппроксимации данных.

Таблица 4. Параметры аппроксимации γ и δ .

Образцы	γ	δ
$Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$	1,44	18,2
$Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO_3$	1,60	25,8
$Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$	1,44	18,4
$Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$	1,38	20,5

Расчет для других частот показал, что данные параметры практически не зависят от частоты измерительного поля для всех образцов, что говорит о стабильных характеристиках материалов. В образцах керамик состава $Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO_3$ параметр γ ближе к 2 по сравнению с аналогичной величиной для керамик других составов, что может свидетельствовать о более выраженном релаксорном поведении этих образцов. Уменьшение степени релаксации для образцов других составов мы связываем с тем, что в данных составах присутствует большее отклонение от стехиометрии по стронцию (см. Таблицу 2).

4. Заключение

Методом твердофазного синтеза получены образцы керамики $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ составов с $x = 0,1-0,5$. Установлено, что с увеличением содержания стронция наблюдается значительное уменьшение плотности керамических образцов. Одной из причин, ответственной за данный

эффект, может являться появление нано пор в образцах. Методом сканирующей электронной микроскопии обнаружено, что повышение содержания стронция в составе исследуемой керамики приводит к уменьшению среднего размера зерна, что может оказывать влияние на пористость образцов.

В результате исследований выявлено, что для всех исследуемых образцов керамик BST имеет место равномерное по объему отклонение элементного состава от стехиометрического. При этом наиболее близким по значениям молярного содержания элементов к стехиометрическому составу, является состав образцов $Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO_3$. Важно отметить, что образцы данного состава обладают наибольшим значением диэлектрической проницаемости при комнатной температуре.

Характер температурной зависимости диэлектрической проницаемости образцов керамики BST, а именно наличие двух аномалий на зависимости $\varepsilon(T)$ в области температур от -10 до 200°C , свидетельствует о том, что они содержат как BST, так и $BaTiO_3$. Высокотемпературный максимум диэлектрической проницаемости наблюдается при $\sim 130^\circ\text{C}$, что соответствует переходу сегнетоэлектрик – параэлектрик для состава $BaTiO_3$, тогда как низкотемпературный максимум соответствует размытому переходу для BST, релаксорные свойства которого подтверждаются отклонением поведения $\varepsilon(T)$ от закона Кюри-Вейсса. Более выраженным релаксорным поведением обладают образцы состава $Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO_3$.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-22-00224). Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет».

Библиографический список:

1. **Marshall, M.** Conduction at a ferroelectric interface / M. Marshall, A. Malashevich, A. Disa et al. // *Physical Review Applied*. – 2014. – V. 2. – I. 5. – P. 051001-1-051001-6. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.2.051001.
2. **Смоленский, Г.А.** Физика сегнетоэлектрических явлений / Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, Р.Е. Пасынков и др.; ред. Г.А. Смоленский. – Л.: Наука, 1985. – 396 с.
3. **Jackson, C.A.** Interface-induced magnetism in perovskite quantum wells / C. A. Jackson, S. Stemmer // *Physical Review B*. – 2013. – V. 88. – I. 18. – P. 180403-1-180403-4. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.180403.
4. **Acosta, M.** BaTiO₃-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives / M. Acosta, N. Novak, V. Rojas. // *Applied Physics Reviews*. – 2017. – V. 4. – I. 4. – P. 041305-1-041305-53. DOI: 10.1063/1.4990046.
5. **Головнин, В.А.** Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов / В.А. Головнин, И.А. Каплунов, Б.Б. Педько и др. – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2013. – 272 с.
6. **Fu, C.** Microstructure and dielectric properties of $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ceramics. / C. Fu, C. Yang, H. Chen et al. // *Materials Science and Engineering: B*. – 2005. – V. 119. – I. 2. – P. 185-188. DOI: 10.1016/j.mseb.2005.02.056.
7. **Thakur, O.P.** Dielectric behavior of $Ba_{0,95}Sr_{0,05}TiO_3$ ceramics sintered by microwave / O.P. Thakur, C. Prakash, D.K. Agarwal // *Materials Science and Engineering: B*. – 2002. – V. 96. – I. 3. – P. 221-225. DOI: 10.1016/S0921-5107(02)00159-9.

8. **Mahani, R.M.** Structure and dielectric behavior of nano-structure ferroelectric $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ prepared by sol-gel method / R.M. Mahani, I.K. Battisha, M. Aly, A.B. Abou-Hamad // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 508. – I. 2. – P. 354-358. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.05.060.
9. **Jonscher, A.K.** Universal relaxation law: a sequel to dielectric relaxation in solids / A.K. Jonscher. – London: Chelsea Dielectrics Press Limited, 1996. – xvi, 415 p.
10. **Cross, L.E.** Relaxor ferroelectrics / L. E. Cross // *Ferroelectrics*. – 1987. – V. 76. – I. 1. – P. 241-267. DOI: 10.1080/00150198708016945.
11. **Kleemann, W.** Relaxor ferroelectrics—from random field models to glassy relaxation and domain states / W. Kleemann, G.A. Samara, J. Dec // In book: *Polar Oxides: Properties, Characterization, and Imaging*; ed. by R. Waser, U. Böttger, S. Tiedke. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2004. – Ch. 15. – P. 275-301. DOI: 10.1002/3527604650.ch15.
12. **Martirena, H.T.** Grain-size and pressure effects on the dielectric and piezoelectric properties of hot-pressed PZT-5 / H.T. Martirena, J.C. Burfoot // *Ferroelectrics*. – 1974. – V. 7. – I. 1. – P. 151-152. DOI: 10.1080/00150197408237979.

References:

1. Marshall M., Malashevich A., Disa A. et al. Conduction at a Ferroelectric interface, *Physical Review Applied*, 2014, vol. 2, issue 5, pp. 051001-1-051001-6. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.2.051001.
2. Smolenskij G.A., Isupov V.A., Pasynkov R.E. et al. *Fizika segnetoelektricheskikh yavlenij* [Physics of ferroelectric phenomena], ed. by G.A. Smolenskij. Leningrad, Nauka Publ., 1985, 396 p. (In Russian).
3. Jackson C. A., Stemmer S. Interface-induced magnetism in perovskite quantum wells, *Physical Review B*, 2013, vol. 88, issue 18, pp. 180403-1-180403-4. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.180403.
4. Acosta M., Novak N., Rojas V. BaTiO₃-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives, *Applied Physics Reviews*, 2017, vol. 4, issue 4, pp. 041305-1-041305-53. DOI: 10.1063/1.4990046.
5. Golovnin V.A., Kaplunov I.A., Ped'ko B.B. et al. *Fizicheskie osnovy, metody issledovaniya i prakticheskoe primeneniye p'ezomaterialov* [Physical foundations, research methods and practical application of piezomaterials]. – Moscow, TEKHNOFERA Publ., 2013. – 272 p. (In Russian).
6. Fu C., Yang C., Chen H. et al. Microstructure and dielectric properties of $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ceramics, *Materials Science and Engineering: B*, 2005, vol. 119, issue 2, pp. 185-188. DOI: 10.1016/j.mseb.2005.02.056.
7. Thakur O.P., Prakash C., Agarwal D.K. Dielectric behavior of $Ba_{0.95}Sr_{0.05}TiO_3$ ceramics sintered by microwave, *Materials Science and Engineering: B*, 2002, vol. 96, issue 3, pp. 221-225. DOI: 10.1016/S0921-5107(02)00159-9.
8. Mahani R.M., Battisha I.K., Aly M., Abou-Hamad A.B. Structure and dielectric behavior of nano-structure ferroelectric $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ prepared by sol-gel method, *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, vol. 508, issue 2, pp. 354-358. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.05.060.
9. Jonscher A.K. *Universal relaxation law: a sequel to dielectric relaxation in solids*. London, Chelsea Dielectrics Press Limited, 1996, xvi, 415 p.
10. Cross L.E. Relaxor ferroelectrics, *Ferroelectrics*, 1987, vol. 76, issue 1, pp. 241-267. DOI: 10.1080/00150198708016945.
11. Kleemann W., Samara G.A., Dec J. Relaxor ferroelectrics—from random field models to glassy relaxation and domain states, *Polar Oxides: Properties, Characterization, and Imaging*, ed. by R. Waser, U. Böttger, S. Tiedke. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2004, chapter 15, pp. 275-301. DOI: 10.1002/3527604650.ch15.
12. Martirena H.T., Burfoot J.C. Grain-size and pressure effects on the dielectric and piezoelectric properties of hot-pressed PZT-5, *Ferroelectrics*, 1974, vol. 7, issue 1, pp. 151-152. DOI: 10.1080/00150197408237979.

Original paper

STRUCTURAL FEATURES AND DIELECTRIC RESPONSE OF BARIUM-STRONTIUM TITANATE CERAMICS

V.V. Ivanov, O.V. Malyshkina, I.L. Kislova, A.I. Ivanova, A.V. Solnyshkin

Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.108

Abstract: In this work, we carried out a comparative study of the surface structure of barium-strontium titanate $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ceramics of various compositions ($x = 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4$ and $0,5$) and the dielectric characteristics of samples in a wide temperature range. It has been found that with

increasing the strontium content, a decrease in the density of ceramic samples is observed. An increase in the strontium concentration in the composition of the ceramics under study leads to a reduction in the average grain size by an order of magnitude, and fine grains from 2 μm to 200 nm. For all ceramic samples of barium-strontium titanate, there is a deviation of the elemental composition from the stoichiometric at the nanoscale. The closest to the stoichiometric composition in terms of the molar content of elements is the composition of the $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{TiO}_3$ samples. It was found that the samples of this composition have the highest value of the permittivity at room temperature. Temperature studies of the dielectric permittivity showed the existence of two maxima: at a temperature of 130°C, corresponding to the Curie temperature of pure barium titanate ceramics, and at lower temperatures in the range from 10 to 100°C, the second depends on the strontium content. The low-temperature maximum for the ϵ value corresponds to the diffuse transition of the solid solution $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, whose relaxor properties are confirmed by deviation of the temperature dependence from the Curie–Weiss law. The samples of $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{TiO}_3$ composition have the most pronounced relaxor behavior.

Keywords: piezoelectric ceramics, barium– strontium titanate, lead-free materials, grain structure, permittivity.

Иванов Владислав Владимирович – аспирант 1 года обучения ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Мальшикина Ольга Витальевна – д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры компьютерной безопасности и математических методов управления ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Кислова Инна Леонидовна – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Иванова Александра Ивановна – к.ф.-м.н., доцент кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Солнышкин Александр Валентинович – д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Vladislav V. Ivanov – 1st year postgraduate student, Tver State University

Olga V. Malyshkina – Dr. Sc., Professor, Full Professor, Department of Computer Security and Mathematical Control Methods, Tver State University.

Inna L. Kislova – Ph. D., Docent, Condensed Matter Physics Department, Tver State University

Alexandra I. Ivanova – Ph. D., Docent, Applied Physics Department, Tver State University

Alexandr V. Solnyshkin – Dr. Sc., Full Professor, Condensed Matter Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 21.08.2023; после рецензирования/ revised: 18.09.2023; принята/accepted: 20.09.2023.