

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:
<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučenija klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный
университет, 2020

УДК 537.226

Оригинальная статья

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ НИОБИЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ТИТАНАТА БАРИЯ

Н.Н. Большакова¹, С.Д. Завьялова¹, Г.М. Некрасова², Е.М. Семенова¹

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»,
170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, 33

²ФГБОУ ВО «Тверская государственная сельскохозяйственная академия»
170904, Россия, Тверь, ул. Маршала Василевского (Сахарово), 7
semenova.em@tversu.ru

DOI: 10.26456/pcascn/2020.12.042

Аннотация: В работе представлены результаты исследований диэлектрических свойств, процессов переключения и доменной структуры ниобийсодержащих кристаллов титаната бария. Показано, что существенную роль в поведении доменной структуры кристаллов $BaTiO_3 : Nb^{5+}$ играет примесь ниobia Nb^{5+} , ионы которого замещают Ti^{4+} и изменяют ионный состав решетки. При изменении температуры со скоростью порядка $0,3 \text{ К}\cdot\text{с}^{-1}$ механически свободных кристаллов $BaTiO_3 : Nb^{5+}$ в отсутствие внешних электрических полей, процессы перестройки доменной структуры происходят под воздействием внутренних термоупругих напряжений $\sim 0,7 \text{ МПа}$ и деполяризующих полей $\sim 20 \text{ кВ}\cdot\text{м}^{-1}$.

Ключевые слова: $BaTiO_3$, унипольярное состояние, переполяризация, лиганда.

1. Введение

С момента открытия сегнетоэлектрических свойств монокристаллов титаната бария прошло более 70 лет, однако интерес к исследованию их свойств не утрачен и в настоящее время. Это обусловлено широким применением материалов на основе $BaTiO_3$ в устройствах микроэлектроники. Сегнетоэлектрические материалы имеют перспективу применения в устройствах памяти с произвольным доступом благодаря их энергонезависимым свойствам, позволяющим значительно увеличить время хранения данных по сравнению с динамической памятью [1-3]. Большую роль в формировании свойств кристаллов играют различные дефекты, в частности примеси, добавленные в процессе их роста. Легирование кристаллов титаната бария ниобием образует твердый раствор, вследствие чего изменяются силы связи ионов элементарных ячеек, их параметры и сегнетоэлектрические свойства кристаллов [4, 5]. Настоящая работа поставлена с целью получения информации о диэлектрических, переполяризационных свойствах ниобийсодержащих кристаллов титаната бария ($BaTiO_3 : Nb^{5+}$) и термоиндукционных процессах перестройки их доменной структуры.

2. Объекты и методы исследования

Кристаллы выращены методом Ремейки в калий-фторовом KF

расплаве, в котором используется сравнительно большая растворимость титаната бария в *KF* при температуре порядка 1100 °C [5]. Образцы в виде плоскопараллельных пластин полярного среза металлизировались серебряными электродами, нанесенными методом вакуумного напыления. Петли диэлектрического гистерезиса образцов получены методом Сойера-Тауэра. Электроемкость образцов измерена компенсационным методом. Относительная диэлектрическая проницаемость рассчитана по формуле для плоского конденсатора [6]. Определение и расчет характеристик переключения проведены с погрешностями, не превышающими 10 %. Изучение доменной структуры кристаллов $BaTiO_3 : Nb^{5+}$ проводилось в отраженном поляризованном свете с помощью оптического микроскопа Neophot-30.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса, полученные для кристаллов $BaTiO_3 : Nb^{5+}$ при комнатной температуре.

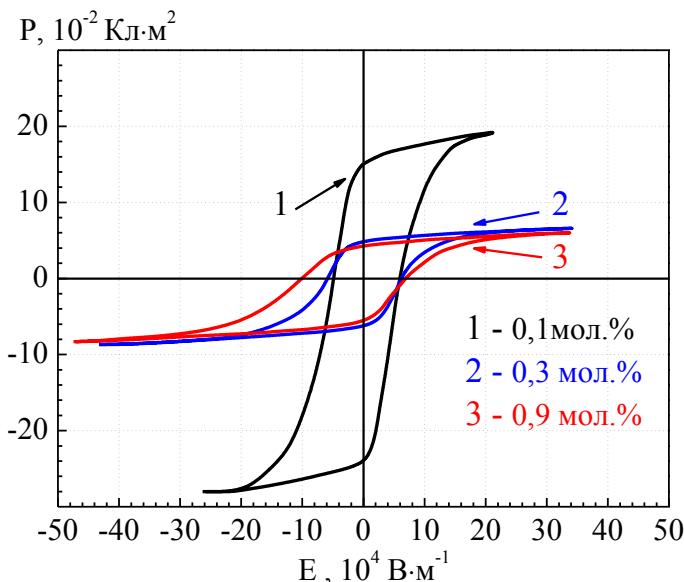


Рис. 1. Осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса, полученные для кристаллов $BaTiO_3 : Nb^{5+}$.

Видно, что для всех образцов петли диэлектрического гистерезиса практически не искажены. По оси абсцисс наблюдаются различия в величинах коэрцитивных полей E_c , что свидетельствует о наличии полей смещения E_b . По оси ординат петли гистерезиса смешены относительно нулевого уровня. Это соответствует униполярному состоянию образцов η , т.е. существует преимущественная ориентация доменов одного из направлений вектора поляризации.

На основе анализа петель гистерезиса рассчитаны характеристики диэлектрических свойств и процессов переключения кристаллов $BaTiO_3 : Nb^{5+}$: диэлектрические проницаемости – относительная ϵ и эффективная ϵ_{eff} , переключаемая поляризация P , электрические поля – коэрцитивное E_c и смещения E_b , коэффициенты унипольярности η и прямоугольности K .

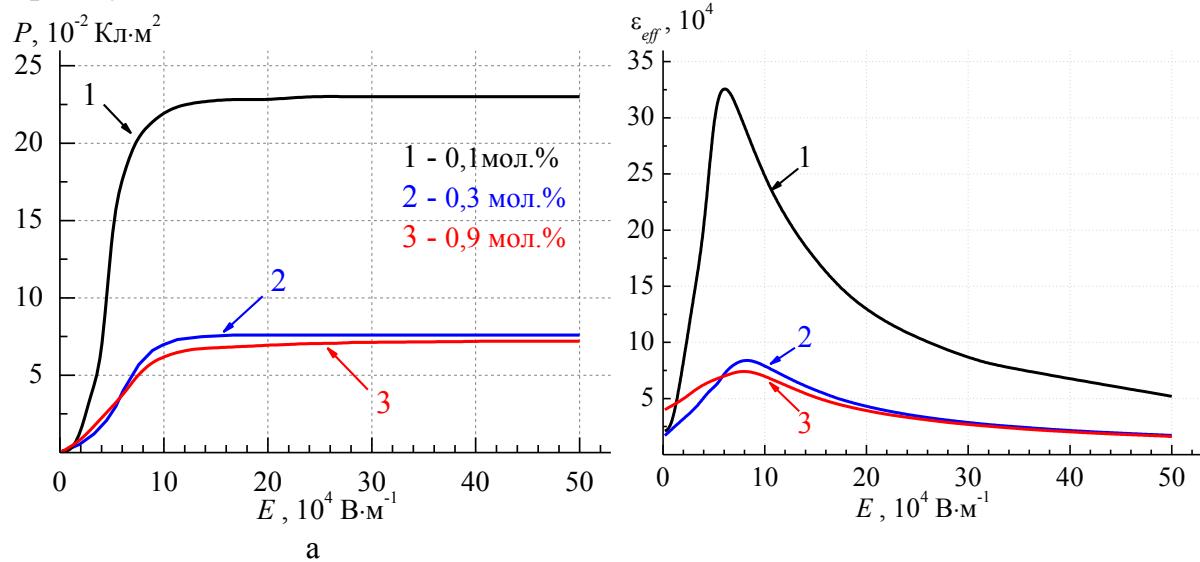


Рис. 2. Полевые зависимости переключаемой поляризации (а) и эффективной диэлектрической проницаемости (б), полученные для кристаллов $BaTiO_3 : Nb^{5+}$.

На рис. 2 а представлены полевые зависимости переключаемой поляризации, полученные для кристаллов $BaTiO_3 : Nb^{5+}$. Видно, что в интервале полей $(1-10) \cdot 10^4$ В·м⁻¹ кривые $P(E)$ монотонно возрастают. Это свидетельствует о включении в процесс переполяризации всё новых доменов. В более высоких полях зависимости $P(E)$ выходят на насыщение, что соответствует монодоменному состоянию образцов.

Результаты расчета эффективной диэлектрической проницаемости в широком интервале полей $(1-50) \cdot 10^4$ В·м⁻¹ приведены на рис. 2 б. Видно, что полевые зависимости ϵ_{eff} проходят через максимумы. Различия в величинах ϵ и ϵ_{eff} связаны с вкладом доменных процессов в значения переключаемой поляризации. Анализ приведенных в Таблице 1 данных и зависимости переключаемой поляризации $P(E)$ и эффективной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{eff}(E)$ показывают, что с ростом концентрации примеси значения P и ϵ_{eff} имеют тенденцию к уменьшению, а коэрцитивных полей – к росту. При увеличении концентрации примеси процессы поляризации образцов происходят в более широком интервале полей. Это свидетельствует об увеличении дефектности кристаллов.

Таблица 1. Характеристики диэлектрических свойств и процессов переключения кристаллов $BaTiO_3 : Nb^{5+}$.

Концентрации примесей Nb^{5+} , мол.%	$\varepsilon, 10^2$	$\varepsilon_{eff}, 10^4$	$P, 10^{-2} \text{ Кл}\cdot\text{м}^2$	$E_c, 10^4 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$	$E_B, 10^4 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$	η	K
0,1	9,0	33,0	23	11	1,3	0,4	0,80
0,3	6,8	8,5	7,6	12	0,7	0,3	0,75
0,9	4,6	7,5	7,2	17	6,0	0,2	0,75

Результаты исследования термоиндуцированных диэлектрических свойств и процессов переключения кристаллов $BaTiO_3 : Nb^{5+}$ представлены на рис. 3 для образца, содержащего 0,1 мол.% примеси.

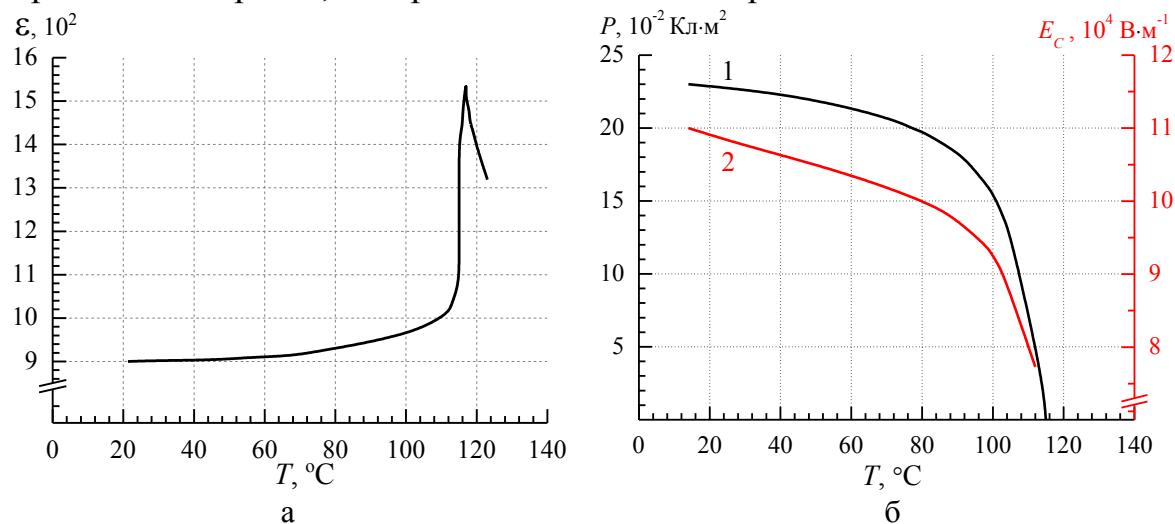


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а), переключаемой поляризации (б – график 1) и коэрцитивного поля (б – график 2) для кристалла $BaTiO_3 : Nb^{5+}$ с концентрацией примеси 0,1 мол.%.

Видно, что в интервале температур от 20 °С до 110 °С функция $\varepsilon(T)$ монотонно возрастает. При этом величины ε изменяются от 900 до 1520. С дальнейшим увеличением температуры кривая $\varepsilon(T)$ резко возрастает и проходит через максимум при $T \approx 118$ °С.

Температурные зависимости переключаемой поляризации и коэрцитивного поля для рассматриваемого кристалла $BaTiO_3 : Nb^{5+}$ представлены на рис. 3 б. Поведение кривых $P(T)$ и $E_c(T)$ в области тетрагональной фазы кристалла типичны для сегнетоэлектриков с фазовым переходом первого рода. Они монотонно убывают в интервале температур от 20 °С до 110 °С, а при дальнейшем нагревании резко спадают до нуля. Температурные зависимости характеристик, аналогичные приведенным на рис. 3, наблюдаются и для остальных кристаллов.

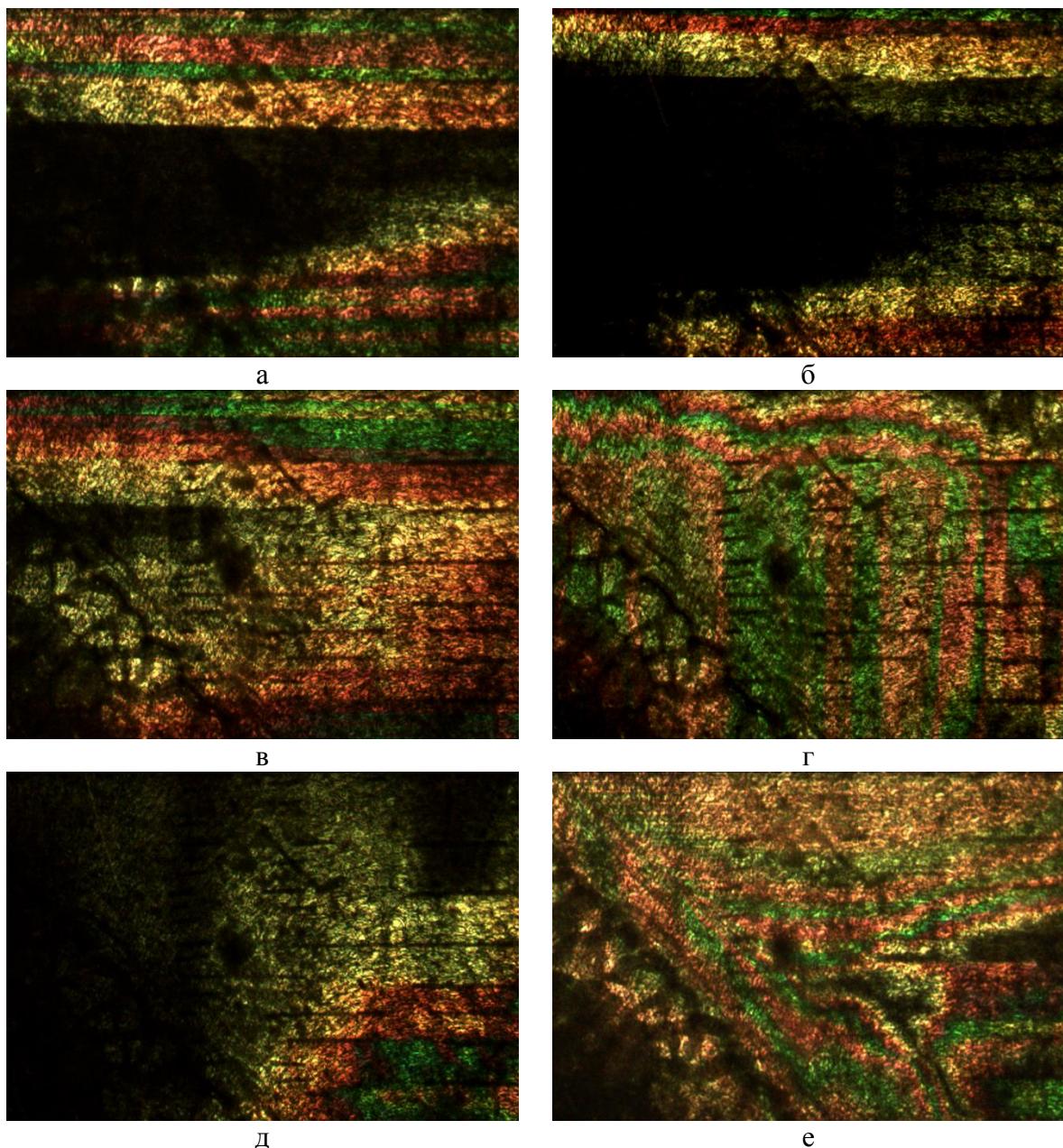


Рис. 4. Кинетика термоиндуцированных процессов перестройки доменной структуры в кристалле $BaTiO_3 + 0,3$ мол % Nb^{5+} : а – 20°C , б – 100°C , в – 110°C , г – 115°C , д – 116°C , е – -20°C .

Трансформация доменной структуры, индуцированная изменением температуры в отсутствие внешних электрических полей и механических напряжений, изучена на примере кристалла $BaTiO_3$ с концентраций примеси 0,3 мол.% ниобия. В исходном состоянии при $T = 20^\circ\text{C}$ образец состоял из a - и c -доменов. При нагревании до 90°C существенных изменений в доменном строении кристалла не наблюдается. Однако, начиная с $T = 95^\circ\text{C}$, происходит увеличение c -доменной области за счет

переориентации a -доменов с последующей a -доменизацией c -доменной области в районе $(110\text{--}114)^\circ\text{C}$. Полученные результаты для ниобийсодержащих кристаллов титаната бария отличаются от аналогичных, известных для номинально чистого кристалла, где во всем температурном интервале в процессе нагревания a - c доменного беспримесного кристалла BaTiO_3 наблюдается a -доменизация c -доменной области [7]. При дальнейшем нагревании кристалла $\text{BaTiO}^3 : \text{Nb}^{5+}$ до $T = 115^\circ\text{C}$ начинает формироваться цветная сетка Форсбера, обусловленная интерференционной картиной от пересечения внутри кристалла ламинарных групп a -доменов, а при $T = 116^\circ\text{C}$ в образце возникает фазовая граница, и происходит фазовый переход в парапазу. При охлаждении кристалла формирование доменной структуры происходит в обратном порядке, а исходная доменная конфигурация не повторяется.

Увеличение c -доменной области в процессе нагревания кристалла $\text{BaTiO}^3 : \text{Nb}^{5+}$ обусловлено, по-видимому, влиянием термоупругих напряжений, возникающих при изменении температуры [8], и появлением локальных внутренних электрических полей, связанных с его дефектностью. При легировании кристаллов титаната бария ниобием ионы Nb^{5+} замещают ионы Ti^{4+} , изменяя ионный состав решетки и оказывая существенное влияние на процессы его переключения и кинетику доменной структуры. Известно [9], что если радиус примесного иона (Ta^{5+} , Nb^{5+}) больше замещаемого (Ti^{4+}), то возникают двумерные механические напряжения, растягивающие пластину BaTiO_3 , которые приводят в основном к ее a -доменизации. Это является одной из причин неповторяемости исходной доменной структуры при переходе кристалла из пара- в сегнетофазу. Примесь ниobia в кристаллах BaTiO_3 создает условия для возникновения a -доменной структуры, которая является более жесткой и менее податливой к воздействию электрического поля в направлении [011].

Монокристаллы группы титаната бария относятся к смешанным сегнетоэластикам: доменная структура таких материалов может переставляться как под воздействием электрических полей, так и механических напряжений. Как показано на рис. 4, изменение температуры механически свободных кристаллов $\text{BaTiO}^3 : \text{Nb}^{5+}$ в отсутствие внешних электрических полей вызывает перестройку их доменной структуры. Возникает вопрос о природе воздействий, которые в этом случае обеспечивают процессы переключения кристаллов.

Известно [8], что в неоднородных температурных полях одни части кристалла мешают свободно расширяться другим его частям, и это

приводит к возникновению термоупругих напряжений в однородном теле, поверхность которого свободна от внешних нагрузок. В кристаллах $BaTiO^3 : Nb^{5+}$ эти напряжения могут вызывать перестройку сегнетоэластической a -доменной структуры. Для выяснения роли этого механизма в настоящей работе проведена оценка величин термоупругих напряжений, возникающих в ниобийсодержащих кристаллах титаната бария при их нагревании с постоянной скоростью $\dot{T} = 0,3 \text{ К}\cdot\text{с}^{-1}$ в отсутствие внешних механических напряжений и электрических полей.

Расчет производился для случая бесконечной кристаллической пластины толщины $a = 1 \text{ мм}$. При равномерном нагреве температурное поле симметрично относительно средней плоскости пластины, возникающее в этом случае термонапряжение описывается зависимостью:

$$\sigma_i = \left\{ \frac{\beta_{ij} \dot{T} a^2}{6k_{33}} \left[1 - 3 \left(\frac{x_3}{a} \right)^2 \right], \quad (1) \right.$$

где $i, j = 1, 2, 6$, $i = 3, 4, 5$; β_{ij} – матрица, обратная матрице коэффициентов упругой податливости S_{jk} , $\beta_{ij} : S_{jk} = \delta_{ik}$ ($i, j, k = 1, 2, 6$), δ_{ik} – матрица Кронекера, x_3 – направление теплового потока, a_j – коэффициент теплового расширения, k_{33} – коэффициент тепловой диффузии.

Механические напряжения оценивались для тепловых потоков, направленных вдоль полярной оси кристалла [001], при этом в кристаллофизической системе координат рассчитывались величины напряжений, возникающих в центре пластины.

Изменения температуры механически и электрически свободного сегнетоэлектрического кристалла приводят к неоднородному распределению поляризации и возникновению внутреннего деполяризующего поля E_3 [10]. В настоящей работе анализируется применимость модели деполяризующих полей для сегнетоэлектрика – сегнетоэластика $BaTiO^3 : Nb^{5+}$. Расчеты полей проведены для центральной части пластины при направлении теплового потока вдоль оси [001] кристалла и скорости нагревания $\dot{T} = 0,3 \text{ К}\cdot\text{с}^{-1}$ в соответствии с выражением:

$$E_3 = \frac{1}{6} \frac{a^2 \dot{T}}{\varepsilon_0 \varepsilon_3 k_{33}} \gamma - \frac{d_{3i} \sigma_i}{\varepsilon_0 \varepsilon_3}, \quad (1)$$

где ε_3 – компонента диэлектрической проницаемости, ε_0 – электрическая постоянная, γ – пироэлектрический коэффициент, d_{3i} – компоненты пьезомодуля. Значения коэффициентов взяты из справочника [11]

Результаты расчетов σ_i и E_3 для исследуемых кристаллов приведены в Таблице 2 (при температуре 20°C).

Таблица 2. Расчетные значения термоупругих напряжений и деполяризующих полей для кристаллов $BaTiO^3 : Nb^{5+}$.

Кристалл	σ_i , МПа	E_3 , кВ·м ⁻¹
$BaTiO^3 : Nb^{5+}$	$\sigma_1 = 0,7; \sigma_2 = 0,7$	3,0

Видно, что при неоднородном нагревании ниобийсодержащих кристаллов титаната бария тепловой поток, направленный по оси [001], вызывает появление в кристалле как внутренних термоупругих напряжений, так и деполяризующих электрических полей. Термонапряжения и деполяризующие поля имеют достаточно высокие значения. По данным [12] внешние одноосные механические напряжения сжатия порядка 1,3 МПа, приложенные к кристаллу $BaTiO_3$ в направлении [100], вызывают *c*–доменизацию *a*–доменного образца. По-видимому, при нагревании механически свободного кристалла $BaTiO^3 : Nb^{5+}$ возникающие внутренние термонапряжения ~0,7 МПа, также способны вызывать процессы его переключения. Внешние электрические поля ~20 кВ·м⁻¹, приложенные к кристаллу $BaTiO_3$ в направлении [001], вызывают интенсивное прорастание *c*–доменов сквозь толщу пластины. Оценка деполяризующего поля для кристаллов $BaTiO_3 : Nb^{5+}$ с учетом локальных электрических полей вокруг дефектов дает сравнимую величину. Такие поля могут вызвать процессы перестройки доменной структуры исследуемых кристаллов. На основании проведенного анализа можно сделать вывод, что при изменении температуры механически свободных кристаллов $BaTiO_3 : Nb^{5+}$ в отсутствие внешних электрических полей, процессы перестройки доменной структуры происходят под воздействием внутренних термоупругих напряжений и деполяризующих полей.

4. Заключение

Комплексное исследование процессов переключения, диэлектрических свойств и доменной структуры кристаллов $BaTiO_3 : Nb^{5+}$ показало, что под воздействием переменного электрического поля в них происходят процессы переполяризации, о чем свидетельствуют петли диэлектрического гистерезиса. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, переключаемой поляризации, коэрцитивного поля и фазовой границы показывают, что кристаллы $BaTiO_3 : Nb^{5+}$ обладают фазовым переходом первого рода.

С ростом концентрации примеси Nb^{5+} значения переключаемой поляризации и эффективной диэлектрической проницаемости имеют

тенденцию к уменьшению, коэрцитивных полей – к росту, а процессы поляризации образцов происходят в более широком интервале полей. Это свидетельствует об увеличении дефектности кристаллов.

Примесь ниobia в кристаллах $BaTiO_3$ создает условия для возникновения a -доменной структуры, которая является более жесткой и менее податливой к воздействию электрического поля в направлении [001]. Изменение температуры ниобийсодержащих кристаллов титаната бария в отсутствие внешних электрических полей и механических напряжений сопровождается процессом перестройки доменной структуры. В отличие от беспримесного кристалла $BaTiO_3$ процесс нагревания $a-c$ доменного кристалла $BaTiO_3:Nb^{5+}$ сопровождается увеличением c -доменной области в интервале температур $(20-100)^\circ C$, а в дальнейшем $(101-115)^\circ C$ происходит a -доменизация образца.

Существенную роль в поведении доменной структуры кристаллов $BaTiO_3:Nb^{5+}$ играет примесь ниobia Nb^{5+} , ионы которого замещают Ti^{4+} и изменяют ионный состав кристаллической решетки. При изменении температуры механически свободных кристаллов $BaTiO_3:Nb^{5+}$ в отсутствие внешних электрических полей, процессы перестройки доменной структуры происходят под воздействием внутренних термоупругих напряжений и деполяризующих полей.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП Тверского государственного университета.

Библиографический список:

1. **Liu, S.N.** Fabrication of $BaTiO_3$ -loaded graphene nanosheets-based polyarylene ether nitrile nanocomposites with enhanced dielectric and crystallization properties / S. Liu, C. Liu, Y. You, et al. // Nanomaterials. – 2019. – V. 9. – I. 12. – Art. № 1667. – 14 p. DOI: 10.3390/nano9121667.
2. **Song, R.** High temperature stability and mechanical quality factor of donor-acceptor co-doped $BaTiO_3$ piezoelectrics / R. Song, Y. Zhao, W. Li, et al. // Acta Materialia. – 2019. – V. 181. – P. 200-206. DOI: 10.1016/j.actamat.2019.09.045.
3. **Chen, Y.** Grain size effects on the electric and mechanical properties of submicro $BaTiO_3$ ceramics / Y. Chen, H. Ye, X. Wang, Y. Li, X. Yao // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – V. 40. – I. 2. – P. 391-400. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.09.033.
4. **Сидоркин, А.С.** Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах / А.С. Сидоркин. – М.: Физматлит, 2000.– 240 с.
5. **Бурсиан, Э.В.** Нелинейный кристалл титанат бария / Э.В. Бурсиан. – М.: Наука, 1974. – 295 с.
6. **Богомолов, А.А.** Физика сегнетоэлектрических явлений / А.А. Богомолов, В.В. Иванов. – Тверь: ТвГУ, 2014. – 160 с.

7. **Kiselev, D.A.** Specific features of the domain structure of $BaTiO_3$ crystals during thermal heating and cooling / D.A. Kiselev, T.S. Ilina, M.D. Malinkovich, O.N. Sergeeva, N.N. Bolshakova, E. M. Semenova, Yu. V. Kuznetsova // Physics of the Solid State. – 2018. – V. 60. – I. 4. – P. 738-742. DOI: 10.1134/S1063783418040157.
8. **Рудяк, В.М.** Влияние внешних воздействий на процессы переключения и фазовые переходы в чистых и смешанных сегнетоэластиках / В.М. Рудяк, Н.Н. Больщакова // Кристаллография. – 1994. – Т. 39. – № 1. – С. 93-101.
9. **Bol'shakova, N.N.** Transformation of the domain structure of niobium-containing barium titanate crystals / N.N. Bol'shakova, O.V. Bol'shakova, V.V. Ivanov, T.I. Ivanova, N.N. Chereshneva // Physics of the Solid State. – 2006. – V. 48. – I. 6. – P. 1129-1131. DOI: 10.1134/S1063783406060333.
10. **Большакова, Н.Н.** Исследование процессов переключения кристаллов ниобата бария-стронция методом теплового эффекта Баркгаузена / Н.Н. Больщакова, Т.О. Зазнобин, В.В. Иванов, Е.Б. Муравьева, Б.Б. Педъко // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – Вып. 6. – С. 967-968.
11. **Блистанов, А.А.** Акустические кристаллы. Справочник / А.А. Блистанов, В.С. Бондаренко, М.П. Шаскольская, В.В. Чкалов. – М.: Наука, – 1982. – 632 с.
12. **Большакова, Н.Н.** Процессы переключения ниобийсодержащих кристаллов титаната бария / Н.Н. Больщакова, О.В. Больщакова, В.В. Иванов, Т.И. Иванова, Е.М. Семенова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, nanoструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 169-177. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.169.

References:

1. **Liu, S.N.** Fabrication of $BaTiO_3$ -loaded graphene nanosheets-based polyarylene ether nitrile nanocomposites with enhanced dielectric and crystallization properties / S. Liu, C. Liu, Y. You, et al. // Nanomaterials. – 2019. – V. 9. – I. 12. – Art. № 1667. – 14 p. DOI: 10.3390/nano9121667.
2. **Song, R.** High temperature stability and mechanical quality factor of donor-acceptor co-doped $BaTiO_3$ piezoelectrics / R. Song, Y. Zhao, W. Li, et al. // Acta Materialia. – 2019. – V. 181. – P. 200-206. DOI: 10.1016/j.actamat.2019.09.045.
3. **Chen, Y.** Grain size effects on the electric and mechanical properties of submicro $BaTiO_3$ ceramics / Y. Chen, H. Ye, X. Wang, Y. Li, X. Yao // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – V. 40. – I. 2. – P. 391-400. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.09.033.
4. **Sidorkin, A.S.** Domennaya struktura v segnetoehlektrikakh i rodstvennykh materialakh [Domain structure in ferroelectrics and related materials] / A.S. Sidorkin. – M.: Fizmatlit, 2000. – 240 p. (In Russian).
5. **Bursian, Eh.V.** Nelineinyi kristall titanat bariya [Nonlinear crystal barium titanate] / Eh.V. Bursian. – M.: Nauka, 1974. – 295 p. (In Russian)
6. **Bogomolov, A.A.** Fizika segnetoehlektricheskikh yavlenii [Physics of ferroelectric phenomena] / A.A. Bogomolov, V.V. Ivanov. – Tver: TvGU, 2014. – 160 p. (In Russian).
7. **Kiselev, D.A.** Specific features of the domain structure of $BaTiO_3$ crystals during thermal heating and cooling / D.A. Kiselev, T.S. Ilina, M.D. Malinkovich, O.N. Sergeeva, N.N. Bolshakova, E. M. Semenova, Yu. V. Kuznetsova // Physics of the Solid State. – 2018. – V. 60. – I. 4. – P. 738-742. DOI: 10.1134/S1063783418040157.
8. **Rudyak, V.M.** Vliyanie vneshnikh vozdeistvii na protsessy pereklyucheniya i fazovye perekhody v chistykh i smeshannykh segnetoehlastikakh [Influence of external influences on

- switching processes and phase transitions in pure and mixed ferroelastics] / V.M. Rudyak, N.N. Bolshakova // Kristallografiya. – 1994. – V. 39. – № 1. – P. 93-101. (In Russian).
9. **Bol'shakova, N.N.** Transformation of the domain structure of niobium-containing barium titanate crystals / N.N. Bol'shakova, O.V. Bol'shakova, V.V. Ivanov, T.I. Ivanova, N.N. Chereshneva // Physics of the Solid State. – 2006. – V. 48. – I. 6. – P. 1129-1131. DOI: 10.1134/S1063783406060333.
10. **Bol'shakova, N.N.** The Barkhausen thermal effect as applied to investigation of the polarization switching of barium strontium niobate crystals / N.N. Bol'shakova, T.O. Zaznobin, V.V. Ivanov, E.B. Murav'eva, B.B. Ped'ko // Physics of the Solid State. – 2006. – V. 48. – I. 6. – P. 1028-1029. DOI: 10.1134/S1063783406060035.
11. **Blistanov, A.A.** Akusticheskie kristally. Spravochnik [Acoustic crystals. Directory] / A.A. Blistanov, V.S. Bondarenko, M.P. Shaskol'skaya, V.V. Chkalov. – M.: Nauka, – 1982. – 632 p. (In Russian).
12. **Bolshakova, N.N.** Protsessy pereklyucheniya niobiisoderzhashchikh kristallov titanata bariya [Niobium-containing barium titanate crystals switching processes] / N.N. Bolshakova, O.V. Bolshakova, V.V. Ivanov, T.I. Ivanova, E.M. Semenova // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2018. – V. 10. – P. 169-177. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.169. (In Russian).

Original paper

EFFECTS OF NIOBIUM-DOPING ON THE DIELECTRIC AND SWITCHING PROPERTIES OF BARIUM TITANATE CRYSTALS

N.N. Bolshakova¹, S.D. Zaviyalova¹, G.M. Nekrasova², E.M. Semenova¹

¹Tver State University, Tver, Russia

²Tver State Agricultural Academy, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.042

Abstract: This paper reports the results of investigations of dielectric properties, switching processes and the domain structure of niobium-containing barium titanate crystals. It was shown that an impurity of niobium Nb^{5+} , whose ions replace Ti^{4+} and change the ionic composition of the lattice, is important for behavior of the domain structure of $BaTiO_3 : Nb^{5+}$ crystals. At a change in temperature ($0,3 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$) a transformation of the domain structure occurs in the $BaTiO_3 : Nb^{5+}$ crystals under the influence of the internal thermoelastic stresses $\sim 0,7 \text{ MPa}$ and the depolarizing fields $\sim 20 \text{ kV}\cdot\text{m}^{-1}$.

Keywords: $BaTiO_3$, unipolar crystals, polarization switching, ligand.

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

Завьялова Светлана Дмитриевна – магистрант направления 03.04.02 Физика ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Некрасова Галина Михайловна – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры математики и вычислительной техники ФГБОУ ВО «Тверская государственная сельскохозяйственная академия»

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

Nataly N. Bolshakova – Ph. D., Docent, Docent of the Condensed Matter Physic Department, Tver State University

Svetlana D. Zaviyalova – Master of Science, Condensed Matter Physic Department, Tver State University

Galina M. Nekrasova – Ph. D., Docent of the Mathematics and Computer Science Department, Tver State Agricultural Academy

Elena M. Semenova – Ph. D., Docent of the Condensed Matter Physic Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 09.08.2020; после рецензирования/revised: 5.09.2020; принята/accepted 15.09.2020.