НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І. М. Францевича

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Юрченко Леся Петрівна

УДК 537.226; 537.611; 621.314

ДИСЕРТАЦІЯ

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ ДЕФЕКТНОЇ СТРУКТУРИ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСЬКІТУ

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла
Фізико-математичні науки (10 – Природничі науки)

Подається на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Л. П. Юрченко

Науковий керівник Глинчук Майя Давидівна
член-кор. НАН України, доктор фіз.-мат. наук, професор

Київ – 2018

АНОТАЦІЯ

Юрченко Л. П. Дослідження методом електронного парамагнітного резонансу дефектної структури сегнетоелектричних матеріалів зі структурою перовськіту. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла – Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, 2018.

Методом ЕПР досліджено локальне статичне та динамічне спотворення гратки у релаксорному сегнетоелектрику $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) та твердих розчинах $(1–x)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3–xPbTiO_3$ (x = 0,075 – 0,33) в діапазоні температур 290–800 К. Встановлено, що існують області з нанорозмірними полярними кластерами, які переорієнтуються. Визначено параметри закону Фогеля-Фулчера, який описує швидкість стрибків іонів між симетрично еквівалентними нецентральними положеннями. Визначено частку полярних нанообластей у PMN. Встановлено, що додавання до PMN $PbTiO_3$ зменшує об’єм полярних нанообластей, а також пригнічує їх переорієнтаційну динаміку.

Дослідження діелектричних характеристик твердих розчинів PMN–PT, отриманих різними способами, чистих та легованих La, показало, що легування лантаном призводить до збільшення повздовжньої деформації, що має певні переваги перед звичайним твердим розчином PMN–PT для застосувань у гідролокаторах та актюаторах.

Феромагнітний спін-хвильовий резонанс спостережено в наночастинках $BiFeO_3$ розміром менше критичного (110 нм та 30 нм). Про наявність саме такого резонансу свідчить форма резонансних ліній та їх розщеплення для зразка з меншим розміром частинок. Показано, що структура спінової циклоїди, яка присутня в об’ємному мультфероїку

$BiFeO_3$, руйнується розмірним ефектом, що призводить до слабкого феромагнетизму.

Проведено теоретичне моделювання магнітоелектричного (МЕ) ефекту в нанозеренних кераміках мультифероїків $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})_x(Zr_{1/2}Ti_{1/2})_{1-x}O_3$ та $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_x(Zr_{1/2}Ti_{1/2})_{1-x}O_3$, які мають високі МЕ властивості при температурах вище 100 К, включаючи аномально великий МЕ ефект при кімнатній температурі. Показано, що завдяки розмірним ефектам у нанокераміці можна збільшити коефіцієнт МЕ зв'язку на 1–3 порядки.

Вивчено спектри ЕПР кераміки $BaTiO_3$, легованої або церієм, або ніобієм та стронцієм. Досліджено залежність інтенсивності спектрів ЕПР Mn^{2+} та електричного опору від концентрації стронцію. На основі дослідження взаємного впливу домішок Ce, Mn, Sr і Nb, їх зарядів та положення в гратці на ефект позитивного температурного коефіцієнту опору (ПТКО) зроблено передбачення типу та концентрації домішок у кераміці $BaTiO_3$, що забезпечать ефект ПТКО при кімнатній температурі.

Досліджено спектри ЕПР нанопорошків $SrTiO_3$:Cr, отриманих за різних умов росту та термічної обробки. Виявлено наявність парамагнітних іонів Cr^{3+}_{bulk}, Cr^{3+}_{surf}, Cr^{5+}_{surf}, O^-, O_2^-. Показано, що у відпалених частинках більшість парамагнітних центрів знаходиться на поверхні частинок та фазі TiO_2. Виявлено кореляцію між спектрами O^-, O_2^- та умовами синтезу і розмірами частинок.

Записано спектри ЕПР керамічних зразків $Sr_{1-x}Ba_xTiO_3$ та $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ з x = 0,01; 0,02; 0,04 і 0,06 при кімнатній температурі та температурі 77 К. Запропоновано пояснення залежності інтенсивностей ліній ЕПР, що походять від неконтрольованих домішок у досліджуваних зразках, від концентрації легуючих домішок.

Досліджено характер власних і домішкових точкових дефектів у кераміці цирконату-титанату свинцю (PZT). Використовуючи ЕПР, в матеріалах були виявлені декілька положень домішок, в тому числі комплекси Fe^{3+}–вакансія кисню (V_O) та іони Pb. Показано, що підвищення

концентрації заліза до 0,4 мол. % призводить до спотворення кристалічної структури, а отже до поліпшення електрофізичних параметрів п'єзокераміки, однак подальше збільшення концентрації заліза супроводжується формуванням фази з вищою симетрією і, відповідно, погіршенням п'єзоелектричних характеристик. Часткове заміщення іонами Fe^{3+} і Ni^{3+} на позиціях А і В у гратці перовськіту впливає на формування додаткових фаз магнітоплюмбіту $PbNiO_3$, $PbFe_{12}O_{19}$.

Методом електронного парамагнітного резонансу вивчена п'єзоелектрична кераміка твердих розчинів $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$–$PbMn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$–$PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, отриманих за різною методикою. Для пояснення впливу умов синтезу й температури спікання на зарядовий стан власних та домішкових іонів запропоновані моделі компенсації надлишкових зарядів іонів марганцю, ніобію та заліза в їхньому найближчому оточенні.

Ключові слова: наноматеріал, перовськіт, мультфероїк, локальна кристалічна структура, домішка, дефект, ЕПР

ABSTRACT

Yurchenko L. P. Investigation of defect structure of ferroelectric materials with perovskite structure by electron paramagnetic resonance method. – Manuscript.

Thesis for candidate's degree, specialty 01.04.07 – solid state physics – Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences, NAS of Ukraine, Kyiv, 2018.

Electron paramagnetic resonance (EPR) of Mn^{2+} ions has been used as a probe of local static and dynamic lattice distortions in the relaxor ferroelectric $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) and solid solutions (1-x)PMN–$xPbTiO_3$ (x = 0.075–0.33) at temperatures from 290 to 800 K. The EPR spectrum contains two components. One component corresponds to the resonances from the lattice regions where the perovskite cubic structure is distorted statically while the second component

corresponds to the regions where ionic displacements undergo dynamic fluctuations. The EPR spectrum from these regions shows the motional narrowing behavior at 350–500 K. We assign these regions with reorientable polar nanoregions responsible for the dielectric relaxation in PMN. From the motional narrowing of the spectral lines, we have determined parameters of the Vogel–Fulcher law, describing the rate of ionic hopping between symmetrically equivalent off-center positions. The fraction of polar nanoregions in PMN determined from the EPR intensity. An addition of $PbTiO_3$ to PMN decreases total volume of the polar nanoregions and suppresses their reorientational dynamics.

Ferromagnetic spin-wave resonance has been observed in $BiFeO_3$ nanoparticles with a size smaller than a critical size (110 nm and 30 nm). A number of resonance lines have been found in $BiFeO_3$ nanoparticles with an average size 30 nm. It shows that a cycloidal spin structure is destroyed by the size effect allowing for weak ferromagnetism.

The theoretical modeling of the magnetoelectric (ME) effect in nanograined ceramics of multiferroic-perovskites is carried out. We consider ferromagnetic ferroelectrics $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})_x(Zr_{1/2}Ti_{1/2})_{1-x}O_3$ and $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_x(Zr_{1/2}Ti_{1/2})_{1-x}O_3$, which have pronounced ME properties at temperatures higher than 100 K, including the high ME effect at room temperature. It is shown that the coefficient of ME effect can increase by 1–3 orders due to size effects in nanoceramics.

Room temperature measurements of EPR spectra were performed on $BaTiO_3$ ferroelectrics doped either by Ce or by Nb and Sr with Mn as a probe. In the samples of first type we observed ESR spectra of Ti^{3+}, Fe^{3+}–V_O (V_O is oxygen vacancy) and Mn^{2+} paramagnetic centers. In the samples with strontium a spectrum of six intensive hyperfine lines of Mn^{2+} ions was observed. We study the dependency of Mn^{2+} EPR spectrum intensity and electrical resistivity on Sr concentration. The Sr content increasing leads to the decrease of the grain sizes that result in migration of Mn and Nb ions into intergrain space. The mutual influence of Ce, Mn, Sr and Nb impurities, their charges and position in the lattice on the PTCR effect is discussed.

EPR spectra were studied in solvothermal and citrate sol-gel grown (CSGG) $SrTiO_3$:Cr (0.1 %) crystalline nanopowders. Solvothermal grown nanopowders with 5 nm of the particles size revealed the dominant presence of single perovskite type phase. Annealing of the CSGG nanoparticles in air up to 800 °C leads to an increase of the particles size and TiO_2. It was found that paramagnetic Cr^{3+}_{bulk}, Cr^{3+}_{surf}, O^-, O_2^- ions are present in all powders. In the annealed particles majority of paramagnetic centers (PC) locates in the particles surface and TiO_2 phase. A correlation between O^-, O_2^- spectra and synthesis conditions and particles size was found.

The nature of intrinsic and impurity point defects in lead zirconate titanate (PZT) ceramics has been explored. Using EPR several impurity sites have been identified in the materials. It was shown that Fe concentration increasing up to 0.4 mol. % leads to a distortion of the crystal structure and to improvement of the electrophysical parameters of the piezoceramics. But further increasing of Fe concentration leads to sharp degradation of piezoelectric characteristics of ceramics because of the formation of a phase with higher symmetry. The investigation of the PZT materials doped with nickel and iron demonstrated that the partial substitution by Fe^{3+} and Ni^{3+} at A and B positions in perovskite lattice influence on the formation of an additional phases of magnetoplumbite $PbNiO_3$, $PbFe_{12}O_{19}$.

Piezoelectric ceramics of solid solutions $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$–$PbMn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$–$PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ produced by different technique were studies by EPR method. The models of excess charge compensation was proposed to explain of influence of synthesis conditions and sintering temperature on Mn, Nb and Fe charge state.

Key words: nanomaterial, perovskite, multiferroic, local crystal structure, impurity, defect, EPR

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Yurchenko L. P. Impurities in perovskites: evidence from ESR of posistor barium titanate ceramics / L. P. Yurchenko, A. M. Slipenyuk, M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, V. A. Mikheev, V. D. Tkachenko, E. P. Garmash // Ferroelectrics. – 2003. – Vol. 288. – P. 235–241.

2. Slipenyuk A. M. Study of $BaTiO_3$ ceramics doped with Mn and Ce or Nb and Sr // A. M. Slipenyuk, M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, L. P. Yurchenko, V. A. Mikheev, O. A. Frenkel, V. D. Tkachenko, E. P. Garmash // Condensed Matter Physics. – 2003. – Vol. 6, № 2(34). – P. 237–244.

3. Glinchuk M. D. The Study of Electronic Structure and Unavoidable Impurities in Incipient Ferroelectric $SrTiO_3$ Ceramics Doped by Ba or Ca / M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, T. N. Bondarenko, A. V. Zyrin, L. P. Yurchenko, E. P. Garmash, V. N. Pavlikov // Ferroelectrics. – 2008. – Vol. 362. – P. 55–63.

4. Laguta V. V. Magnetic Resonance and Local Properties of $BiFeO_3$ and Ni_2MnGa Layers / V. V. Laguta, I. P. Bykov, L. P. Yurchenko, R. Blinc, S. Wohlrab, G. Suchaneck, S. Kaskel // Ferroelectrics. – 2008. – Vol. 370. – P. 153–155.

5. Eremkin V. V. Microstructure effect on the properties of electrostrictive $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ ceramics / V. V. Eremkin, V. G. Smotrakov, S. I. Shevtsova, A. I. Sokallo, A. E. Panich, L. P. Yurchenko, V. A. Mikheev, I. P. Bykov // Inorganic Materials. – 2009. – Vol. 45. – P. 1197–1201,

6. Glinchuk M. D. Electron paramagnetic resonance investigation of polar nanoregions mobility in the relaxor $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ and solid solutions $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ – $PbTiO_3$ / M. D. Glinchuk, V. V. Laguta, L. P. Yurchenko, J. Rosa, L. Jastrabik, V. V. Eremkin, V. G. Smotrakov // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 111. – P. 014104(6).

7. Bykov I. Intrinsic and impurity defects in chromium-doped $SrTiO_3$ nanopowders: EPR and NMR study / I. Bykov, M. Makarova, V. Trepakov, A.

Dejneka, L. P. Yurchenko, A. Jäger, L. Jastrabik // Phys. Status Solidi b. – 2013. – Vol. 250. – P. 821–824.

8. Bykov I. P. Using the methods of radiospectroscopy (EPR, NMR) to study the nature of the defect structure of solid solutions based on lead zirconate titanate (PZT) / I. P. Bykov, Y. A. Zagorodniy, L. P. Yurchenko, A. M. Korduban, K. Nejezchleb, V. V. Trachevsky, V. Dimza, L. Jastrabik, A. Dejneka // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. – 2014. – Vol. 61, No 8. – P. 1379–1385.

9. Глинчук М. Д. Великий магнітоелектричний ефект при кімнатній температурі в нанозеренних кераміках мультифероїків-перовськітів / М. Д. Глинчук, Л. П. Юрченко / Доповіді НАН України. – 2017. – № 12. – С. 45–51.

10. Yurchenko L. P. Impurities in perovskites: evidence from ESR of posistor barium titanate ceramics / L. P. Yurchenko, A. M. Slipenyuk, M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, V. A. Mikheev, V. D. Tkachenko, E. P. Garmash // NATO ARW on Ferroelectricity (Dinard, France, October 15-18, 2002). Book of Abstracts.– Dinard, 2002. – P. 24. (poster report)

11. Yurchenko L. P. Radiospectroscopy and dielectric spectra of the $SrTiO_3$:Ca, Ba incipient ferroelectric ceramics / L. P. Yurchenko, I. P. Bykov, M. D. Glinchuk, E. P. Garmash, V. N. Pavlikov // French Thin Films Ferroelectrics and the 4th Franco-Ukrainian Meeting on Ferroelectrics (Amiens, France, November 22-24, 2006), Book of Abstracts. – Amiens, 2006. – P. 67. (poster report)

12. Scherbina O. I. EPR investigation of polar nanoclusters mobility in PMN-PT solid solutions / O. I. Scherbina, V. V. Laguta, I. P. Bykov, L. P. Yurchenko, M. D. Glinchuk // 12th European Meeting on Ferroelectricity (Bordeaux, France, 26 June–1 July, 2011), Book of Abstracts. – Bordeaux, 2011. – P. 36. (poster report)

13. Laguta V. V. NMR and EPR study of static and dynamic properties of relaxor based ferroelectrics (1-x)$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$-x$PbTiO_3$ / V. V. Laguta, R. Blinc, J. Zalar, O. I. Scherbina, L. P. Yurchenko, L. Jastrabik, J. Rosa // 12th

European Meeting on Ferroelectricity (Bordeaux, France, 26 June – 1 July, 2011), Book of Abstracts. – Bordeaux, 2011. – P. 72. (oral report)

14. Bykov I. P. The nature of the defect structure of solid solutions based on lead zirconate titanate (PZT): Evidence from EPR and NMR / I. P. Bykov, L. P. Yurchenko, Yu. A. Zagorodniy, V. V. Trachevsky, V. Dimza, K. Nejezchleb, L. Jastrabik, A. Dejneka // Joint IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics & Workshop on Piezoresponse Force Microscopy (ISAF/PFM) (Prague, Czech Republic, 21-25 July, 2013), Proceedings of Symposium. – Prague, 2013. – P. 197–200. (oral report)

15. Быков И. П. Природа примесных дефектов и их влияние на электрофизические свойства в твердых растворах $PbZrO_3$-$PbTiO_3$-$Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ / И. П. Быков, В. В. Еремкин, М. А. Мараховский, А. А. Панич, В. Г. Смотраков, Л. П. Юрченко, Л. Ястрабик // Международная научно-техническая конференция INTERMATIC–2013 (Москва, Россия, 2–6 декабря 2013 г.), Материалы конференции, часть 2. – Москва, 2013. – С. 87–90. (poster report)

16. Bykov I. P. The peculiarities of influence of copper and lantanum dopants on ferroelectric and relaxor properties of PLZT ceramics: The investigations by dielectric and radiospectroscopy (EPR, NMR) methods / I. P. Bykov, Yu. A. Zagorodniy, L. P. Yurchenko, V. V. Trachevsky, V. Dimza, L. Jastrabik, A. Dejneka // European Conference on Application of Polar Dielectrics (Vilnius, Lithuania, July 7-11, 2014), Book of Abstracts. – Vilnius, 2014. – P. 209. (oral report)

ЗМІСТ

ВСТУП…….. 13
Розділ 1. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ МІКРОСТРУКТУРИ, НАНООБЛАСТЕЙ ТА ДОМІШОК НА ВЛАСТИВОСТІ РЕЛАКСОРІВ ТА ЇХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ……. 23
1.1. Вступ – огляд літератури, постановка задачі……. 23
1.2. Методика та деталі експерименту……... 26
1.3. Дослідження локальної структури релаксора PMN та його твердих розчинів з PT методом ЕПР……. 27
1.3.1. Аналіз спектрів ЕПР PMN та його твердих розчинів з PT при різних температурах…… 28
1.3.2. Дослідження релаксаційних процесів на основі аналізу ширини ліній ЕПР…… 33
1.3.2.1. Закон Фогеля-Фулчера для температурної залежності часу релаксації іонів у релаксорі…… 36
1.3.3. Визначення концентрації полярних областей в PMN-PT різного складу…….. 40
1.4. Дослідження впливу мікроструктури на електрострикційні властивості кераміки PMN-PT…… 43
1.5. Висновки до розділу 1…….. 49
Розділ 2. ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МУЛЬТИФЕРОЇКІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСЬКІТУ……... 51
2.1. Магнітні властивості нанокомпозиту на основі $BiFeO_3$……... 51
2.1.1. Методика та деталі експерименту…… 53
2.1.2. Дослідження локальних властивостей $BiFeO_3$ методом ЕПР……... 54
2.2. Великий магнітоелектричний ефект при кімнатній температурі у нанозеренних керамiках мультифероїків-перовськітів із загальною формулою $Pb(B'B'')O_3$…….. 57

2.2.1. Ефективний коефіцієнт МЕ зв'язку у твердих розчинах нанокерамік PZT-PFT і PZT-PFN……... 58
2.3. Висновки до розділу 2……. 64
Розділ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНОЇ ПОЗИСТОРНОЇ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ ТИТАНАТУ БАРІЮ 65
3.1. Позисторний ефект у титанаті барію……. 65
3.2. Технологічна схема отримання зразків та методика експерименту…….. 68
3.3. Спектри ЕПР кераміки титанату барію $BaTiO_3$, легованої Sr, Nb та Mn …….. 69
3.4. Інтерпретація спектрів ЕПР та механізми зарядової компенсації…... 73
3.5. Вивчення опору отриманих зразків кераміки $BaTiO_3$……... 76
3.6. Висновки до розділу 3…….. 81
Розділ 4. ВИВЧЕННЯ ВЛАСНИХ ТА ДОМІШКОВИХ ДЕФЕКТІВ У $SrTiO_3$……... 82
4.1. Підготовка зразків і рентгенівський контроль……... 84
4.2. Вивчення власних та домішкових дефектів у легованих хромом нанопорошках $SrTiO_3$…… 87
4.2.1. Спектри ЕПР хрому в областях, віддалених від поверхні……. 90
4.2.2. Поверхневі центри Cr^{3+}……. 91
4.2.3. Спектри ЕПР центрів кисню…… 95
4.2.4. Порівняння даних ЕПР та ЯМР досліджень……... 96
4.3. Дослідження неконтрольових домішок у кераміці $SrTiO_3$……... 97
4.4. Висновки до розділу 4…….. 104
Розділ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕФЕКТНОЇ СТРУКТУРИ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ ТИТАНАТУ-ЦИРКОНАТУ СВИНЦЮ……. 105
5.1. Зразки та обладнання……... 107
5.2. Спектри ЕПР у кераміці PZT…….. 109
5.2.1. Дослідження спектрів ЕПР іонів Fe^{3+}……. 109

5.3. Природа дефектів та їх вплив на електрофізичні параметри твердих розчинів PZT, легованих іонами нікелю та заліза……. 119
5.3.1 Дослідження спектрів ЕПР іонів Ni^{3+}…….. 120
5.3.2. Дослідження спектрів твердих розчинів PZT з вмістом Ni та Fe……. 122
5.4. Електрофізичні дослідження……... 124
5.5. Дослідження впливу на електрофізичні властивості PZT утворення твердих розчинів з $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ та $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$……. 126
5.5.1. Моделі зарядової компенсації…….. 130
5.6. Висновки до розділу 5……. 132
ВИСНОВКИ……. 133
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ…… 136
ДОДАТОК…… 156

ВСТУП

Актуальність теми досліджень. Протягом останніх десятиліть вченими всього світу приділяється багато уваги вивченню матеріалів із наперед заданими властивостями, що відкриває шлях для їх широкого використання для різноманітних потреб. Серед таких матеріалів не останнє місце займають ті, які можуть перетворювати один вид енергії в інший. Ключовим фактором для їх практичного використання є саме можливість керувати цим перетворенням. До таких, зокрема, належать п'єзоелектричні, електрострикційні матеріали, матеріали з ефектом пам'яті тощо [1-4]. На сьогодні найбільш широке застосування знаходять полікристалічні п'єзоелектричні матеріали, які мають багатий набір корисних характеристик, а також здатні функціонувати у більш широкому, ніж монокристали, діапазоні робочих умов. На даний момент найбільшою групою п'єзоелектричних керамічних матеріалів є матеріали зі структурою перовськіту. Це складні оксиди металів із загальною формулою ABO_3, де A і B – катіони різних розмірів та зарядового стану. До катіонів типу A належать Na, K, Rb, Ca, Sr, Ba та Pb, до катіонів B – Ti, Zr, Ta, Nb, Sn, W. Іноді кожний з цих катіонів A чи B являє два або більше катіонів при збереженні загальної стехіометрії – наприклад, цирконат-титанат свинцю $PbZr_xTi_{1-x}O_3$. Найбільш широко використовуються п'єзоелектричні керамічні матеріали на основі титанату барію $BaTiO_3$ (один з найперших сегнетоелектричних матеріалів з п'єзоелектричними властивостями, що був відкритий), титанат свинцю $PbTiO_3$, цирконат-титанат свинцю (на сьогодні використовується найширше) та магноніобат свинцю $PbMg_{1/2}Nb_{2/3}O_3$ [5, 6] та матеріали на їх основі. Всі ці матеріали належать до класу сегнетоелектриків, тобто під дією певних факторів, як-то температура, домішки та власні дефекти, у структурі твердого тіла виникає спонтанний електричний дипольний момент, тобто матеріал поляризується. При цьому напрям спонтанної поляризації може

бути змінений зовнішнім електричним полем, а її значення лежать в інтервалі від сотень мкК/см^2 до часток мкК/см^2.

В останнє десятиліття спостерігається значний інтерес до функціональних матеріалів, які одночасно відгукуються на дію декількох різних зовнішніх впливів, як наприклад, температури-електричного поля-магнітного поля-механічного тиску і, при цьому, проявляють сильні взаємозв'язки між різними фізичними параметрами. Серед багатофункціональних матеріалів в останній час особливу увагу привертають матеріали, що проявляють магнітоелектричний (МЕ) зв'язок, завдяки можливості змінювати електричну поляризацію прикладаючи магнітне поле і, навпаки, змінювати намагніченість електричним полем [7, 8]. Такі матеріали належать до класу так званих "мультифероїків", оскільки в них одночасно співіснують дві фази: сегнетоелектрична та феро- або антиферомагнітна. До таких, зокрема, належать ферит вісмуту $BiFeO_3$ та Fe-вміщуючі перовськіти $PbFe_{1/2}B_{1/2}O_3$ (B = Nb, Ta). Ці системи видаються більш придатними для практичних застосувань. Наявність подібних матеріалів дозволить суттєво покращити функціональні параметри існуючих електронних приладів та імплантувати нові функціональні можливості. Проте, дані матеріали все ще мало вивчені, як і природа великого магнітоелектричного зв'язку, особливо в наноструктурованих та складних композиційних матеріалах-релаксорах, де передбачається особливо великий МЕ зв'язок.

Багато магнітних сполук $A(B'B'')O_3$ мають сегнетоелектричні релаксорні властивості, при цьому вони можуть одночасно перебувати і в стані кластерного спінового скла. Таким чином, вони можуть бути означені як магнітоелектричні релаксорні мультифероїки зі співіснуванням сегнетоелектричних і магнітних релаксорних властивостей. В останні роки проведені досить вдалі дослідження $A(B'B'')O_3$ хімічно невпорядкованих магнітоелектриків. Але в цілому фізичні властивості хімічно невпорядкованих магнітоелектричних релаксорів ще далеко не повністю

зрозумілі. У невпорядкованих сегнетоелектриках і магнетиках локальні структурні ефекти відіграють вирішальну роль у формуванні макроскопічних характеристик, які необхідні при практичному використанні матеріалу. Тому важливо встановити зв'язок між макроскопічними та локальними або мікроскопічними характеристиками.

В останні роки монокристали, кераміка, тонкі плівки та нанопорошки $SrTiO_3$ (STO) та відповідних функціональних перовськітних оксидів на основі STO широко досліджувались через різноманіття їхніх надзвичайних фізичних властивостей. Сегнетоелектрична фаза в зразках з наночастинками віртуальних сегнетоелектриків може бути наведена зміною розмірів наночастинок або зерен кераміки при різних температурах аж до кімнатної. У таких наносистемах будуть наведені і сегнетоелектрична, і магнітна фази. Багатофункціональні магнітоелектричні наноматеріали можуть бути використані в новітніх елементах запису, зчитування та збереження цифрової інформації, де запис та зчитування інформації може здійснюватися як магнітним, так і електричним полями завдяки існуванню ефективного магнітоелектричного зв’язку. Вони перспективні для використань в спінтроніці, новій галузі електроніки, де для передачі корисної інформації крім заряду електрона використовується також і його магнітний момент, тобто спін. Наявна природна можливість в таких матеріалах керувати магнітним моментом електрона електричним полем дає таким матеріалам значні переваги перед чисто магнітними матеріалами, які в даний час масово використовуються, наприклад, в пристроях зчитування інформації в hard дисках комп’ютерів.

Останнім часом актуальною стає мініатюризація приладів, що вимагає визначення залежностей фізичних властивостей матеріалів від їх розміру. Як було з’ясовано раніше, температура Кюрі, електрична поляризація, коерцитивне поле, час переполяризації та інші характеристики матеріалів залежать від розміру частинок, з яких складається цей матеріал [9-11]. У сегнетоелектричних матеріалах найбільш явний прояв розмірного ефекту це

фазовий перехід з сегнето- в параелектричний стан, що керується розміром частинок. Існування критичного розміру сегнетоелектричних наночастинок при кімнатній температурі було виявлено різними експериментальними методами: рентгенівською та діелектричною спектроскопією та методом електронної спектроскопії, але величини критичного розміру частинок, що були визначені цими методами, мали різні значення [12-14]. Тому розвиток методу, що дозволить визначити дійсний критичний розмір, досі є важливою проблемою.

Таким чином, дослідження локальних властивостей та їх розподілу є більш інформативними за дослідження, що визначають тільки середні по об'єму характеристики зразка, і тому радіоспектроскопічні методи, а саме метод електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) та ядерного (ЯМР) є особливо корисними [15-17]. Головною перевагою цих методів є можливість за їх допомогою вивчати локальні властивості твердих тіл, що є дуже важливим у випадку наноматеріалів, зокрема нанорозмірної кераміки, нанопорошків, тонких плівок. Це пояснюється тим, що властивості наноматеріалів неоднорідно змінюються при переході від поверхні до об'єму [18-20]. Отже, дослідження локальних властивостей замість усереднених виявляється дуже важливим. З іншого боку, методи радіоспектроскопії, на відміну від методів діелектричної спектроскопії, не потребують нанесення на зразки електродів, тобто дозволяють вивчати нанопорошки. Беручи до уваги те, що ширина розподілу розмірів наночастинок у порошках може бути меншою, ніж у нанорозмірній кераміці, інформація про розмірні ефекти, отримана з вимірювань порошків, може бути точнішою, ніж та, що отримана при дослідженні нанорозмірної кераміки [14].

Оскільки розмірний ефект у функціональних матеріалах може обмежувати процес мініатюризації приладів, багато проблем, пов'язаних як з природою, так і з технологією виготовлення функціональних наноматеріалів, досі не вирішені. Саме на пошук таких матеріалів і спрямована представлена робота, виконання якої є важливим як для фундаментальної науки, так і для

розвитку новітньої електронної техніки в Україні. Для фундаментальної науки вельми актуальним є вивчення природи та механізмів великого магнітоелектричного зв'язку, особливо у складних оксидних мультифероїках, де передбачається така можливість. Актуальність і важливість очікуваних результатів роботи визначається також вивченням природи та механізмів прояву великого МЕ зв'язку, які до цього часу ще не встановлені.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження за темою дисертації відповідає основним напрямам робіт Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича в рамках бюджетних тем: «Розробка наукових принципів створення нових, у тому числі нанофазних, функціональних матеріалів з радикально підвищеними значеннями електрофізичних параметрів» (№ 0100U003202, 2000-2002 рр.); «Нова генерація матеріалів на основі віртуальних сегнетоелектриків, призначених для використань при криогенних температурах» (№ 0102U001251, 2002-2006 рр.); «Дослідження розмірних ефектів властивостей багатофункціональних оксидних нанокристалічних керамік та нанопорошків» (№ 0104U006631, 2004-2006 рр.); «Розробка фізико-хімічних основ створення вільної від свинцю текстурованої кераміки на основі віртуальних сегнетоелектриків з високим рівнем електрофізичних властивостей, необхідних для приладів новітньої електронної техніки» (№ 0107U002934, 2007-2011 рр.); «Новітні багатофункціональні наноматеріали з гігантським магнітоелектричним відгуком та мультифероїчною фазою при кімнатних температурах на основі твердих розчинів наноструктурованих перовськітів» (№ 0115U001455, 2015-2018 рр.); міжнародних проектів «Синтез та дослідження твердих розчинів на основі мультифероїків-релаксорів з метою створення багатофункціональних магнітоелектричних матеріалів нового покоління» (№ 0111U006693, 2011 р.; № 0112U004548, 2012 р.); «Синтез та дослідження нових однофазних залізомістких оксидних магнітоелектриків з мультифероїдною фазою поблизу кімнатних

температур» (№ 0114U005012, 2014-2015 рр.); «Структура вакансій кисню та пов'язані з ними фізичні властивості перовськітів» (№ 0114U005011, 2014-2016 рр.); проекту за програмою УНТЦ «Текстурована кераміка на основі наноструктурованих релаксорних сегнетоелектриків» (№ 0106U000084, 2005-2007 рр.).

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи було розширення уявлень про природу властивостей сегнетоелектричних матеріалів, їх залежність від температури, хімічного складу, технологічного процесу для поглиблення фундаментальних знань про структуру та функціональні параметри цих матеріалів та з'ясування оптимальних складів для виготовлення матеріалів з властивостями, необхідними для практичних застосувань.

Досягнення поставленої мети потребувало вирішення таких наукових завдань:

- Дослідити статичні та динамічні властивості полярних нанокластерів в релаксорному сегнетоелектрику $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ та його твердому розчині з $PbTiO_3$ по їх впливу на спектри ЕПР.
- Виконати експериментальні та теоретичні дослідження магнітних властивостей нанорозмірних мультифероїків зі структурою перовськіту для з'ясування залежності магнітоелектричного ефекту від розмірів зерен/частинок.
- З'ясувати вплив домішок та недовершеностей кристалічної гратки кераміки на основі $BaTiO_3$ на її властивості, зокрема, можливість існування позитивного температурного коефіцієнту опору при кімнатній температурі.
- Вивчити природу структурних дефектів та домішок у кераміці та нанопорошках $SrTiO_3$, вплив умов синтезу та теплової обробки на структуру та характеристики цих матеріалів.
- Методами діелектричної та радіоспектроскопії дослідити керамічні зразки на основі $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ різного складу, леговані різними домішками,

для отримання інформації про вплив легуючих домішок на структуру та характеристики досліджуваних матеріалів.

Об'єктом дослідження були дефектна структура, електрофізичні та магнітоелектричні властивості матеріалів типу перовськіта та їх залежність від внутрішніх та зовнішніх чинників.

Предметом дослідження були кераміка $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ та тверді розчини $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$–$PbTiO_3$, керамічні зразки $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ і $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ з додаванням різного типу домішок (Ca, Cr, Ni, Fe та ін.), а також нанорозмірні порошки $SrTiO_3$, $BiFeO_3$ і нанорозмірна кераміка на основі твердих розчинів $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})_x$–$(Zr_{1/2}Ti_{1/2})_{1-x}O_3$, $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_x$–$(Zr_{1/2}Ti_{1/2})_{1-x}O_3$ та $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$– $PbMn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$–$PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$.

Методи дослідження: дослідження локальної та дефектної структури матеріалів, їх електрофізичних властивостей проведене методами діелектричної та радіоспектроскопії (електронного парамагнітного та ядерного магнітного резонансів). Отримані експериментальні дані та теоретичні розрахунки розмірних ефектів дають можливість встановити фундаментальні механізми, що зумовлюють аномальні властивості нанорозмірних сегнетоелектричних матеріалів. Узагальнення експериментальних та теоретичних результатів дозволить запропонувати оптимальний вибір компонентів матеріалів зі структурою перовськіту для різноманітних застосувань.

Наукова новизна отриманих результатів.

Вперше проведено високотемпературні дослідження $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) та його твердих розчинів за допомогою методу електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) і вивчено вплив додавання титанату свинцю на поведінку полярних нанокластерів в PMN та його твердих розчинах у часовій шкалі ЕПР.

Вперше виміряний феромагнітний спін-хвильовий резонанс у наночастинках мультифероїка $BiFeO_3$, що підтвердило існування слабкого

феромагнетизму у частинках фериту вісмуту в помірних полях, а також лінійний магнітоелектричний ефект при кімнатній температурі.

Розвинені теоретичні уявлення про залежність магнітоелектричного ефекту у нанозеренних кераміках мультифероїків-перовськітів від середнього розміру зерна, що дозволило пояснити експериментальні результати, які спостерігались нашими колегами раніше на зразках $Pb(FeM_2)_x(ZrTi)O_3$ (M = Ta, Nb).

Вперше використано методи ЕПР і ЯМР для визначення і характеристики власних та домішкових дефектів у нанопорошках $SrTiO_3$, легованих хромом. Різні умови росту та теплової обробки було застосовано для визначення дефектів та пов'язування структури наночастинок та процесу кристалізації. Ідентифіковано спектри ЕПР парамагнітних центрів, що належать іонам на поверхні та у ядрі наночастинок.

Методами ЕПР та ЯМР досліджено структурні та діелектричні характеристики керамічних матеріалів на основі $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ з додаванням різного типу та вмісту домішок. Вперше у досліджуваних зразках зареєстровано спектри ЕПР іонів Ni^{3+} та широку лінію, пов'язану з виникненням у PZT нанообластей з високою концентрацією іонів Ni, а також магнетоплюмбіту нікелю.

Практичне значення отриманих результатів

На основі результатів дисертаційного дослідження видано певні рекомендації стосовно оптимального складу сегнетоелектричних матеріалів, вмісту в них тих чи інших домішок та впливу власних дефектів на електрофізичні та структурні характеристики. Це дає можливість використати отриману інформацію при розробці та створення нових функціональних матеріалів для різноманітних застосувань у новітніх приладах електронної техніки.

Особистий внесок здобувача. В дисертаційній роботі представлені результати досліджень, які були виконані автором в Інституті проблем матеріалознавства НАН України. Тему дисертаційної роботи та постановку

задач досліджень було обрано спільно з науковим керівником. Автором виконано всі експериментальні роботи із вимірювання спектрів електронного парамагнітного резонансу. Обробка отриманих результатів, підготовка ряду наукових статей та доповідей на конференціях здійснювались дисертантом.

Аналіз даних, отриманих методом електронного парамагнітного резонансу, пов'язування цих даних з результатами досліджень іншими методами здійснювались під керівництвом Глинчук М. Д. та спільно з Лагутою В.В. і Биковим І. П. Дослідження діелектричних характеристик матеріалів було виконано автором дисертації в Інституті проблем матеріалознавства, а також в рамках міжнародного співробітництва з науковцями із Інституту фізики АН ЧР. Вимірювання температурних залежностей опору виконані спільно з Артеменко А. М., реєстрація спектрів феромагнітного резонансу у зразках фериту вісмуту виконана під керівництвом Лагути В.В., рентгеноструктурний аналіз досліджуваних зразків виконувався Бондаренко Т. М., дослідження спектрів ядерного магнітного резонансу проведено спільно з Загороднім Ю. А. у Науково-технічному центрі НАН України, теоретичні розрахунки проведено на основі попередніх досліджень, здійснених Морозовською Г. М. та Єлісєєвим Є. А. Вимірювання електрофізичних характеристик кераміки цирконату-титанату свинцю та отримання зображень методом електронної скануючої мікроскопії виконані в Інституті фізики АН ЧР. Зразки кераміки титанату барію і титанату стронцію отримані в Інституті проблем матеріалознавства у відділі М. Д. Глинчук, зразки релаксорних сегнетоелектриків – в Університеті Ростова-на-Дону, Росія, зразки нанорозмірного $BiFeO_2$ – в Технічному університеті м. Дрездена, Німеччина, кераміка на основі PZT отримана в Noliac Ceramics s.r.o., Чехія.

Апробація отриманих результатів. Матеріали дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на міжнародних конференціях: NATO ARW on Ferroelectricity, Dinard, France, 2002; 4^{th} Franco-Ukrainian Meeting on

Ferroelectrics, Amiens, France, 2006; 12th European Meeting on Ferroelectricity, Bordeaux, France, 26 June – 1 July, 2011; Международная научно-техническая конференция INTERMATIC – 2013, 2–6 декабря 2013 г., Москва; Joint IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics & Workshop on Piezoresponse Force Microscopy (ISAF/PFM); 21-25 July, 2013, Prague, Czech Republic; European Conference on Application of Polar Dielectrics, July 7-11, 2014, Vilnius, Lithuania.

Публікації. Основні результати дисертаційного дослідження викладено у 16 друкованих працях, з них 9 статей у фахових журналах і 7 тез міжнародних наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, п’яти розділів, висновків, списку цитованої літератури з 178 найменувань. Дисертація містить 46 рисунків і 5 таблиць. Повний обсяг дисертації становить 158 сторінок.

Розділ 1
ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ МІКРОСТРУКТУРИ, НАНООБЛАСТЕЙ ТА ДОМІШОК НА ВЛАСТИВОСТІ РЕЛАКСОРІВ ТА ЇХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ

1.1. Вступ – огляд літератури, постановка задачі

Релаксорні сегнетоелектрики, або сегнетоелектрики з розмитим фазовим переходом, нині є одними з найбільш широко досліджуваних матеріалів із структурою перовськіту. Ці матеріали становлять інтерес як з точки зору фундаментальної фізики, так і завдяки перспективам їх практичного застосування як матеріалів з високими значеннями діелектричного, п'єзоелектричного і електрострикційного відгуків (див., наприклад, [21, 22]). Такі властивості відкривають шлях до широкого застосування релаксорів в ультразвуковій техніці, медичній діагностиці, системах високоточного позиціонування та інших областях [3, 23]. Серед особливостей властивостей релаксорів можна відзначити такі: замість звичного для сегнетоелектриків закону Арреніуса температурна залежність часу діелектричної релаксації підпорядковується закону Фогеля-Фулчера, тобто час релаксації прямує до нескінченності при температурі замерзання T_g з не ергодичною поведінкою властивостей при $T < T_g$; максимальні значення різних властивостей розмиті в області температури Кюрі навколо максимуму діелектричної сприйнятливості в діапазоні температур аж до $\Delta T \approx 100$ К для магноніобату свинцю $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) і $\Delta T \approx 40$ К для $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ (PST); динамічна сприйнятливість не може бути описана законом Дебая, оскільки вона підпорядковується законам Кола-Кола, Гавриляка-Негамі тощо [24].

Найбільш яскравим представником релаксорних сегнетоелектриків є магніоніобат свинцю $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN), який вважається модельним

матеріалом для вивчення властивостей релаксорів. Розмитість фазового переходу спостерігається у діапазоні кількох десятків градусів в околі температури T = 280 К. Ідеальна гратка PMN представляє структуру з характерною неоднорідністю підгратки Mg–Nb (рис. 1.1). Нижче фазового переходу у кубічній гратці відбуваються локальні ромбоедричні спотворення.

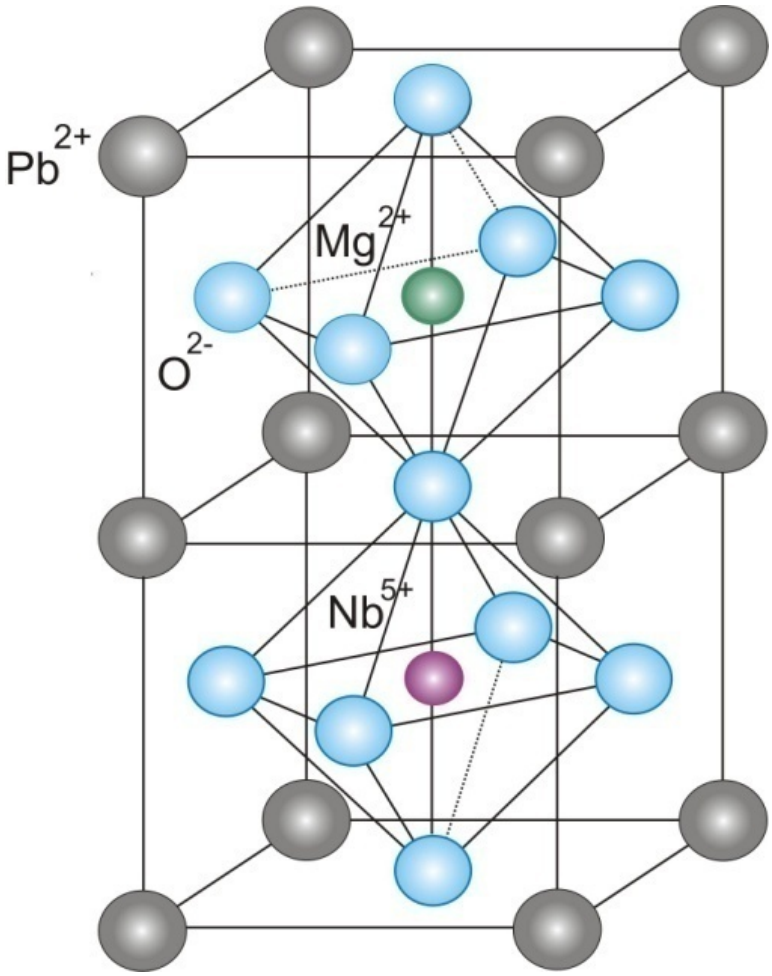


Рисунок 1.1 – Схематичне зображення кристалічної структури PMN.

Додавання до класичного релаксора PMN типового сегнетоелектрика титанату свинцю $PbTiO_3$ (PT) дозволяє отримувати нові, привабливі для

застосування властивості [22, 25, 26]. Зокрема, в монокристалах 0,78PMN–0,22PT коефіцієнт електромеханічного зв'язку досягає рекордно високих значень 0,92–0,94 [22].

Незважаючи на численні дослідження PMN і його твердих розчинів з PT, механізми, що обумовлюють їх незвичайні властивості, залишаються неясними, а отримані в ході експериментальних досліджень дані часто суперечливими (див., наприклад, [24, 27]).

Як вже було зазначено, однією з особливостей релаксора PMN є наявність розмитого максимуму в температурній залежності діелектричної проникності із сильною частотною дисперсією [28]. Для пояснення цього факту була запропонована гіпотеза про формування нанорозмірних полярних кластерів, або нанообластей, при деякій характерній температурі T_d, названій температурою Бернса [29]. У цій роботі при температурах нижче T_d = 620 К спостерігалось відхилення температурної залежності коефіцієнта заломлення у кристалах PMN від лінійного закону. Подальші дослідження методами діелектричної спектроскопії, рентгенівського розсіювання та розсіювання нейтронів підтвердили гіпотезу про існування полярних кластерів [27, 30-36]. Нещодавно було уточнено температуру Бернса для PMN. Детальне вивчення методом дифракції нейтронів показало, що характеристична температура Бернса для PMN становить 420 К [37]. Саме при цій температурі полярні кластери, або області, стають статичними у часовій шкалі принаймні 2 нс.

Однак, до теперішнього часу не було проведено високотемпературних досліджень PMN та його твердих розчинів за допомогою методу електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), що поліпшило б наші знання про структуру та властивості цих матеріалів. ЕПР, як відомо, є одним з найбільш ефективних методів дослідження локальних характеристик кристалічної гратки, особливо динамічних процесів, таких як рух іонів у часовій шкалі до 10^{10} Гц [38]. Крім того, інтерес являє також вивчення

впливу додавання титанату свинцю на поведінку полярних нанокластерів в PMN та його твердих розчинах у часовій шкалі ЕПР.

У даній роботі було виконано високотемпературне (290–800 К) дослідження чистого PMN та твердих розчинів PMN–PT методом ЕПР. Нашу увагу було сфокусовано на локальних статичних та динамічних властивостях PMN у релаксорній фазі, тобто при $T > 280$ K. Також було вивчено вплив додавання титанату свинцю на поведінку полярних нанокластерів. Результати дослідження опубліковані в роботі [39].

1.2. Методика та деталі експерименту

Було досліджено зразки кераміки PMN та твердих розчинів (1-x)PMN-xPT (x = 0,075, 010, 0,20, 0,33), виготовлених за звичайною технологією гарячого пресування. В якості вихідних матеріалів застосовувались оксиди PbO, Nb_2O_5, TiO_2 і MgO. Як парамагнітний зонд в усіх зразках було уведено 0,1 % MnO. Кераміка попередньо пропалювалась при температурі 800 °C протягом 1 год. Процес синтезу проходив протягом 4 год у парах PbO. На різних етапах процесу матеріали розмелювались у планетарному млині. Розмір зерен кераміки та розмір частинок синтезованого порошку було визначено за допомогою скануючого електронного мікроскопу (СЕМ) (рис. 1.1). Для кінцевої кераміки розмір зерен виявився в межах 0,9–1,0 мкм.

Для отримання додаткової інформації за тією самою технологією було синтезовано зразки PMN з додаванням 1,0 ваг.% La_2O_3 та з додаванням 0,1 мол.% Fe_2O_3. Більш детально технологія отримання зразків твердих розчинів (1–x)PMN–xPT описана в [40].

Вимірювання спектрів ЕПР проводилося на спектрометрі Radiopan SEX 2544 (виробництва Polish Academy of Sciences, Poznan, Poland) у 9,4 ГГц мікрохвильовому діапазоні. Для зменшення мікрохвильових втрат об’ємні зразки подрібнювали на порошок і поміщали в кварцову пробірку разом з термопарою R типу (платина-платинородій), яка перебувала в тепловому

контакті із зразком при вимірюванні. Покази термопари знімалися цифровим вольтметром В7-34А. Резонатор приладу продувався гарячим повітрям, що забезпечувало нагрівання зразка до необхідної температури (аж до 900 К) та її утримання під час запису спектрів.

1.3. Дослідження локальної структури релаксора PMN та його твердих розчинів з PT методом ЕПР

Спектри ЕПР релаксорного сегнетоелектрика PMN, а також твердих розчинів (1-*x*)PMN–*x*PT (*x* = 0,075, 010, 0,20, 0,33) записувалися в температурному діапазоні 280–700 К з метою простежити їх поведінку з ростом температури, зокрема, при переході через температуру Бернса. Якісно поведінка спектрів всіх досліджуваних зразків була подібна, тому ми вибрали для докладного вивчення три зразки: PMN без додавання PT, твердий розчин з невеликим вмістом титанату свинцю 0,925PMN–0,075PT (PMN–7,5PT), і твердий розчин зі складом у районі морфотропної області 0,67PMN–0,33PT (PMN–33PT), як такі, що найбільш відповідають поставленому завданню.

Всі отримані спектри були оброблені за допомогою комп’ютерної програми PeakFit [41], що дозволяє розділяти складні спектри на складові. Як приклад, на рис. 1.2 наведено результат розділу спектру в PMN, записаного при кімнатній температурі.

Спектри ЕПР релаксора PMN, записані при різних температурах, представлені на рис. 1.3. Усі вони демонструють рухове звуження спектральних ліній зі збільшенням температури. Таке звуження ліній спектрів ЕПР відбувається завдяки переорієнтаційному руху полярних кластерів.

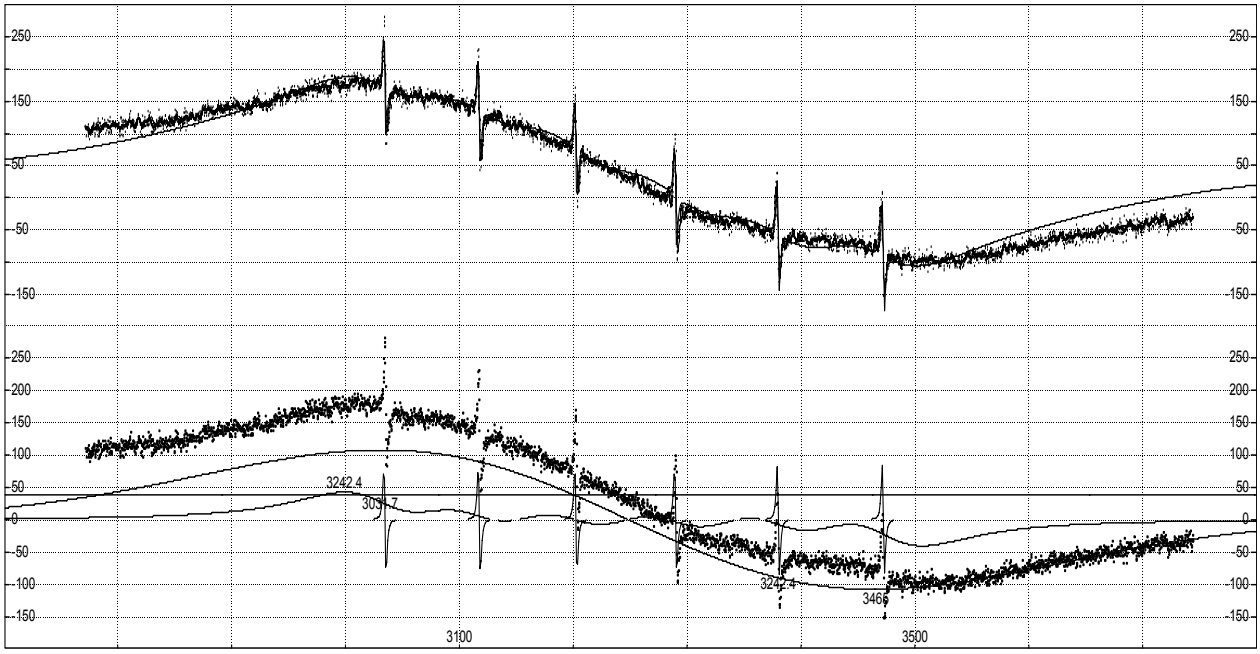


Рисунок 1.2 – Приклад обробки спектру ЕПР релаксора PMN, записаного при кімнатній температурі, програмою PeakFit

1.3.1. Аналіз спектрів ЕПР PMN та його твердих розчинів з PT при різних температурах

Всі спектри було розділено на складові спектри окремих парамагнітних іонів за допомогою програми PeakFit, що дало можливість проаналізувати поведінку досліджуваних матеріалів при різних температурах та відповідні зміни у їх властивостях. Результат розкладання для PMN при трьох температурах представлено на рис. 1.4. Температури обрано за таким принципом: а – кімнатна температура, б – температура, близька до температури Бернса для PMN, визначеної з досліджень дифракції нейтронів, в – температура, вища за температуру Бернса, за якої очікується формування нанообластей. Добре помітне зростання інтенсивності спектра 3 зі збільшенням температури.

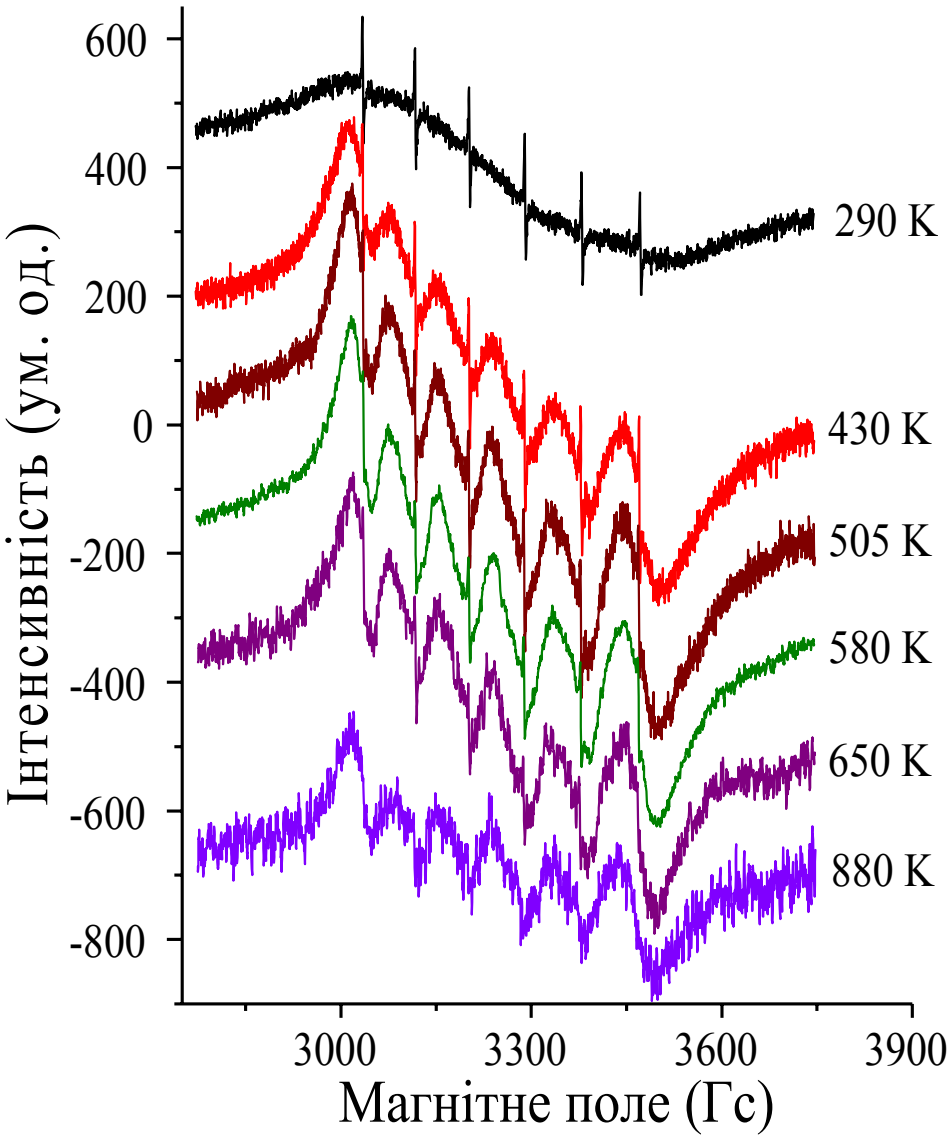


Рисунок 1.3 – Спектри ЕПР PMN, записані при різних температурах

З рисунка 1.4 видно, що спектр ЕПР PMN при кімнатній температурі складається з однієї широкої лінії з $g \approx 2{,}0001$ (спектр 1), на яку накладається спектр з $g \approx 2{,}0071$, що складається з шести вузьких ліній (спектр 2), типових для надтонкої структури іонів Mn^{2+}, а також спектр з $g \approx 1{,}9988$, який також представляє собою шістку ліній (спектр 3), однак більш широких. Усі лінії мають лоренцеву форму.

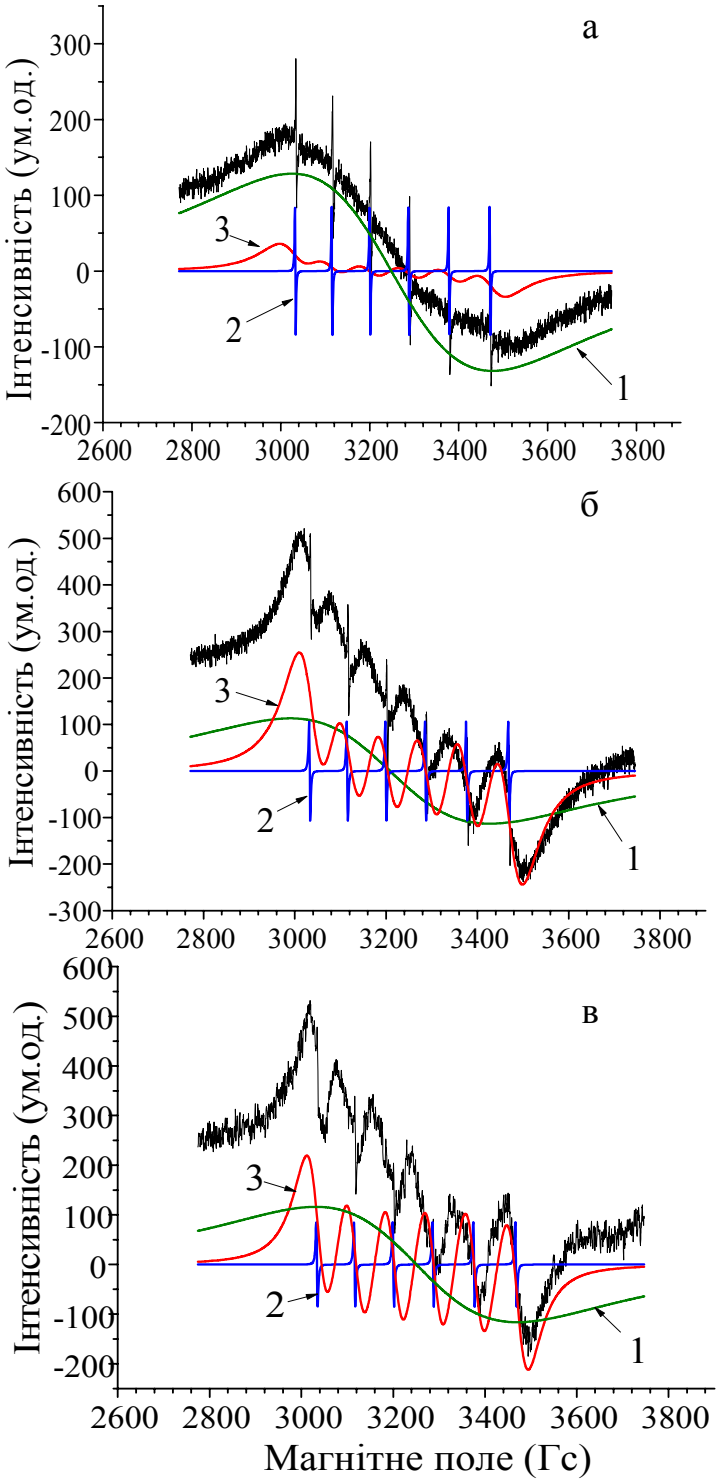


Рисунок 1.4 – Спектри ЕПР PMN, розділені на складові лінії, для різних температур: а – $T = 290$ К, б – $T = 430$ К, в – $T = 650$ К

Спектри 2 і 3 мають надтонке розщеплення $80 \cdot 10^{-4}$ см$^{-1}$. Такі значення g-факторів і форма ліній типові для іонів марганцю Mn, які мають ядерний спін 5/2 і розповсюдженість 100 %. Обидва g-фактори та надтонке

розщеплення передбачають, що спостережувані спектри належать іонам Mn^{2+} в положенні Mg/Nb в різному локальному оточенні. Спектри, представлені на рис. 1.3, відображають лише центральний перехід 1/2 ↔ – 1/2. Тонка структура не простежується внаслідок сильного уширення спектра надтонкої взаємодії через флуктуації кристалічного поля. Такі флуктуації є наслідком розупорядкування кристалічної структури, яке характеризує PMN.

Зі зростанням температури спектри ЕПР змінюються (див. рис. 1.3, 1.4, б та в). Інтенсивність спектру 3 значно зростає, в той час як спектри 1 і 2 практично не змінюються. Крім того, з'являється група ліній, які на підставі даних, отриманих при розкладанні спектра на складові, були віднесені до спектру квадрупольної взаємодії і до розгляду не приймалися.

Поведінка спектра 2, а саме те, що його ширина ліній та положення не змінюється зі зміною температури, а інтенсивність залежить від природи кераміки, показує, що він походить від іонів Mn^{2+}, які локалізовані у міжзеренному просторі і, таким чином, не належать до структури PMN. Частка площі міжзеренного простору, обчислена з інтегральної інтенсивності спектра 2, становить 2–3 %.

Спектри ЕПР для твердих розчинів 0,925PMN–0,075 PT і 0,67PMN–0,33PT представлені на рисунках 1.5 та 1.6, відповідно. Очевидно, що додавання PT та зростання температури впливають на ширину ліній, інтенсивність спектрів та на співвідношення їх інтенсивностей. Це свідчить про те, що спектри 1 і 3 належать структурі PMN.

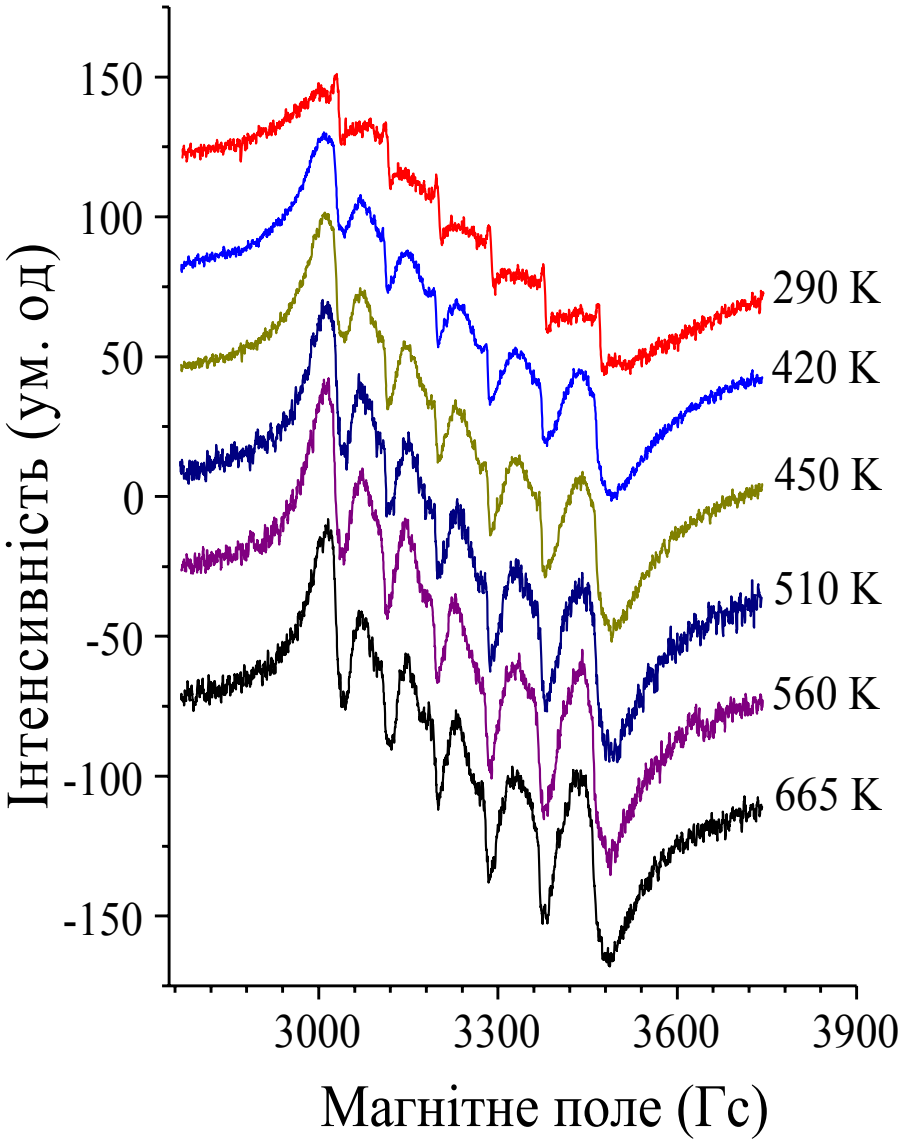


Рисунок 1.5 – Спектри ЕПР твердих розчинів 0,925PMN-0,075PT, записані при різних температурах

Ми припустили, що широка лінія 1 походить від іонів Mn^{2+}, розташованих в областях, де кубічна перовськітова структура порушується статично невпорядкованістю Mg/Nb, тоді як спектр 3 – від областей, де відбувається динамічне порушення, тобто в цих областях існує рухливість граткових іонів у часовій шкалі ЕПР. Для підтвердження цього припущення було розглянуто залежність ширини ліній досліджуваного спектру від температури. Результат представлено на рис. 1.7.

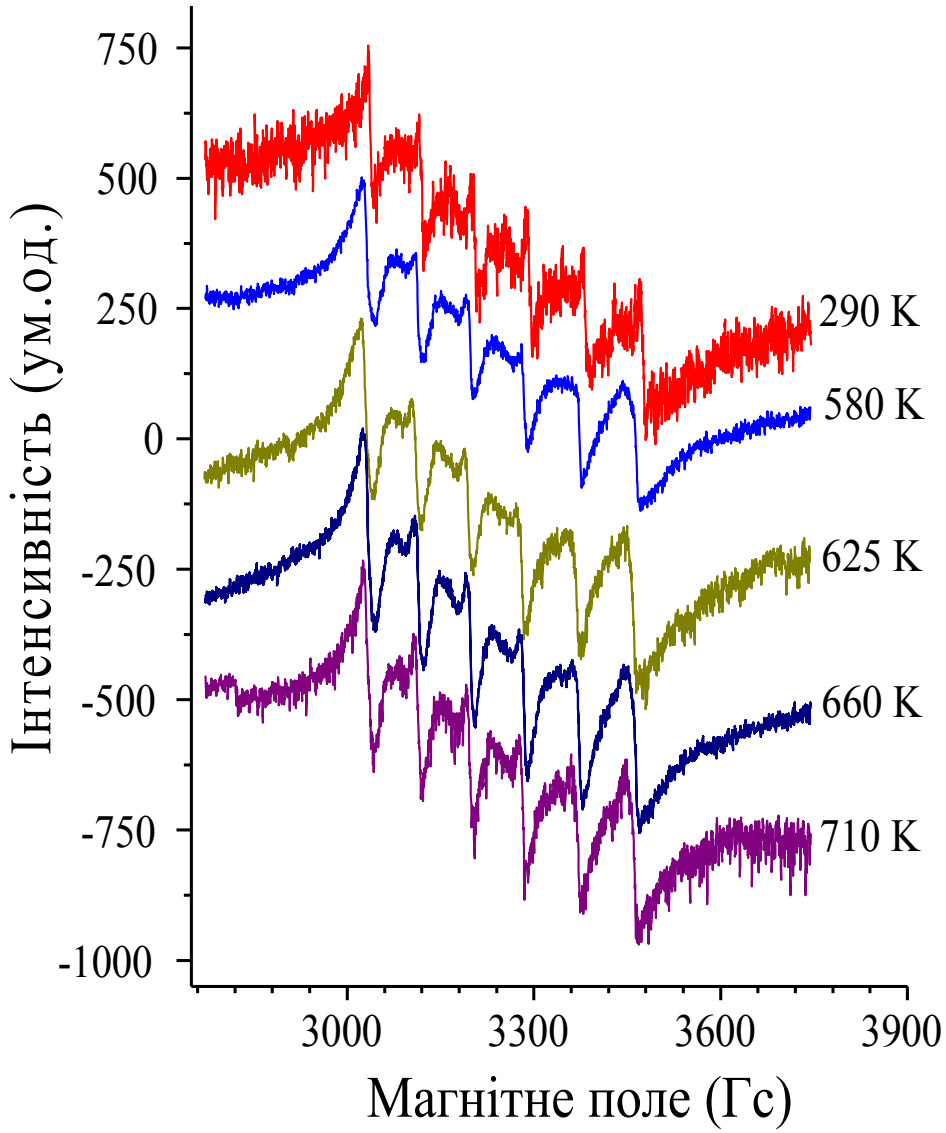


Рисунок 1.6 – Спектри ЕПР твердих розчинів 0,67PMN–0,33PT, записані при різних температурах

1.3.2. Дослідження релаксаційних процесів на основі аналізу ширини ліній ЕПР

З рисунку 1.7 видно, що ширина лінії спектра 3 різко зменшується зі зростанням температури в діапазоні 400–550 К. Зазвичай така температурна залежність ширини лінії вказує на рухове звуження спектра, коли відповідний парамагнітний іон або іони його найближчого оточення перебувають у нецентральний положеннях. Таким чином, це може бути

швидкий рух іонів між кількома симетрично еквівалентними положеннями, що призводить до розмиття надтонкої структури розщеплення спектру, що є очікуваним для некубічного положення домішки. У цьому сенсі спостережувана поведінка спектра Mn^{2+} дуже подібна до тієї, що спостерігалась раніше у $KTaO_3$:Mn [42] та $SrTiO_3$:Mn [43], де іон Mn^{2+} нецентрально заміщує іон K^+ та іон Sr^{2+}, відповідно.

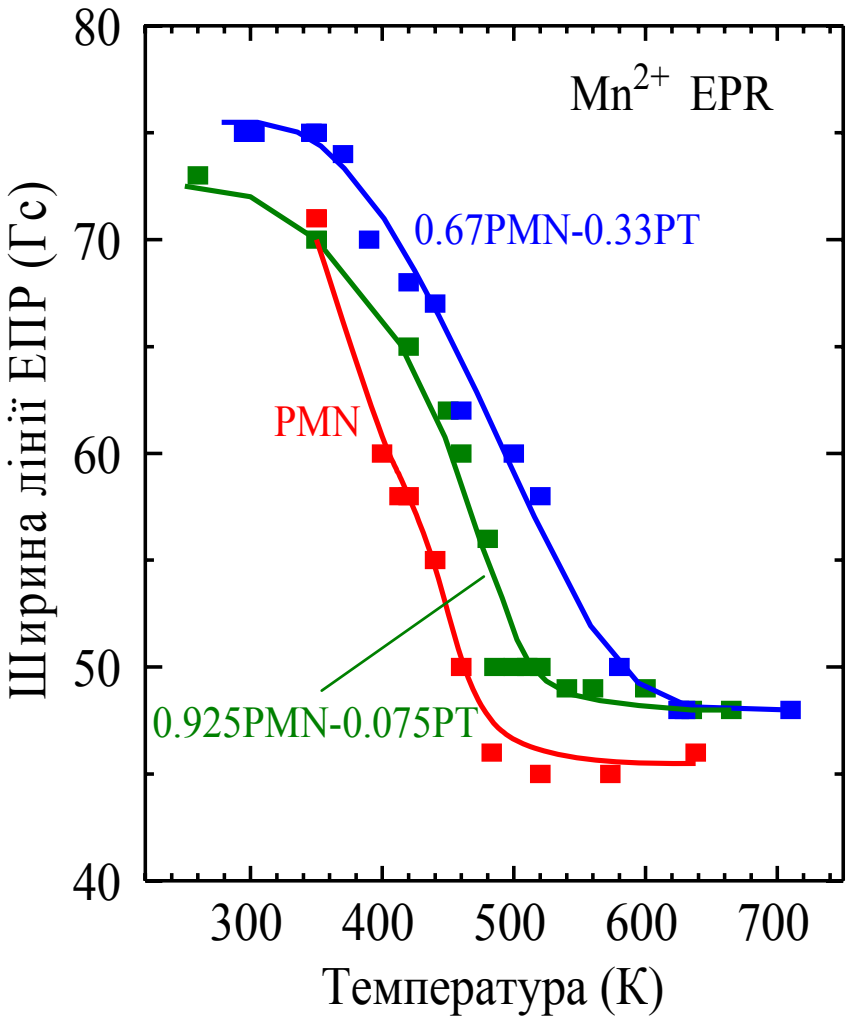


Рисунок 1.7 – Температурна залежність ширини лінії ЕПР іонів Mn^{2+}, що демонструють рухове звуження, у релаксорі PMN та його твердих розчинах з PT

Розрахунки проводились на основі спін-гамільтоніану виду

$$H = g\beta B + DS_z^2 + ASI\,, \tag{1.1}$$

де β – електронний магнетон Бора, B – магнітне поле, S – спін певного іона, D – тензор розщеплення у нульовому полі.

Згідно з роботою [44], у режимі релаксації форма кожної рухово звуженої надтонкої лінії є лоренціаном, який може бути переписаний як

$$I(B) = \frac{I_0(\delta_r + \delta_0)}{(B - B_r)^2 + (\delta_r + \delta_0)^2}\,, \tag{1.2}$$

де δ_r – ширина рухомо звуженої лінії, $\delta_0 \approx 45$ Гс – остаточна ширина лінії. Для $S = 5/2$ (як у випадку іона Mn^{2+}) ширина δ_r може бути записана як [44]

$$\delta_r \approx 2{,}8D^2\tau\,, \tag{1.3}$$

де τ – середній час перебування іона в певному положенні (час релаксації іона), D – константа розщеплення спінових рівнів у нульовому магнітному полі, яка відображає локальне спотворення гратки навколо іона Mn^{2+}.

У випадку нецентрального зсуву іонів, який може відбуватися у кількох еквівалентних симетричних напрямках, спектр, що вимірюється, буде розщеплюватися на кілька компонентів згідно з локальною симетрією. Це дозволяє визначити напрямок зсуву іона із спектра монокристалу. Однак, у випадку кераміки або порошків цього не можна зробити, оскільки їхні спектри усереднені по всім орієнтаціям кристалітів. Більше того, ми не можемо визначити константу розщеплення у нульовому полі D за звичним методом, тобто з положення тонких переходів $M_s \neq 1/2$. Це виявляється неможливим, оскільки тонка структура у спектрі Mn^{2+} не спостерігається

через те, що спектр таких переходів сильно розширений, як завжди відбувається у кераміках. Однак, величину D можна оцінити зі зсуву резонансного поля центрального переходу. Величина резонансного поля за умов $|D|, |A| < g\beta B$ може бути представлена у формі [45]

$$B_r(1/2 \leftrightarrow -1/2, m) = B_0(m) + \frac{2D^2}{B_0}(8\sin^2\theta - 9\sin^4\theta) - \\ -2m\left[\frac{D^2 A}{B_0^2}(72\sin^2\theta - 73\sin^4\theta) + \frac{2DA^2}{B_0^2}(3\cos^2\theta - 1)\right] + ..., \quad (1.4)$$

де $B_0(m)$ – незбуджене резонансне поле m-го надтонкого переходу, пов'язаного з ядерним спіном ^{55}Mn, θ – кут між аксіальною віссю центра та магнітним полем. Коли $|D| > |A|$, у рівнянні (1.4) можна залишити тільки два перших найбільших члени, а іншими знехтувати. У такому випадку максимальний зсув резонансного поля визначається відношенням $2D^2/B_0$, яке ми можемо використати для грубого наближення ширини лінії Mn^{2+} при температурах $T > 290$–320 K. Це дозволяє отримати значення константи D із температурної залежності ширини лінії. Для нашого випадку значення D, розраховане з даних, представлених на рис. 1.7, становить $190 \cdot 10^{-4}$ см$^{-1}$.

1.3.2.1. Закон Фогеля-Фулчера для температурної залежності часу релаксації іонів у релаксорі

Ми використали формулу (1.3) та рис. 1.7 для того, щоб знайти час релаксації τ з температурної залежності ширини лінії ЕПР. Результат для релаксора PMN представлено на рис. 1.8 як залежність часу релаксації τ від нормалізованої температури $(T - T_g)^{-1}$, де T_g – температура, при якій рух іонів заморожується. З цього рисунку можна бачити, що звуження спектральних ліній зі зростанням температури підпорядковується закону Фогеля-Фулчера:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{T - T_g}\right). \qquad (1.5)$$

У нашому випадку ми отримали такі величини для параметрів рівняння (1.5): температура замерзання T_g = 220 К, енергія активації E_a = 880 К, $\tau_0 = 10^{-13}$ с$^{-1}$. Порівняння цих значень з тими самими параметрами, отриманими з даних діелектричних вимірів [21, 24, 28], показує, що вони співвідносяться досить добре.

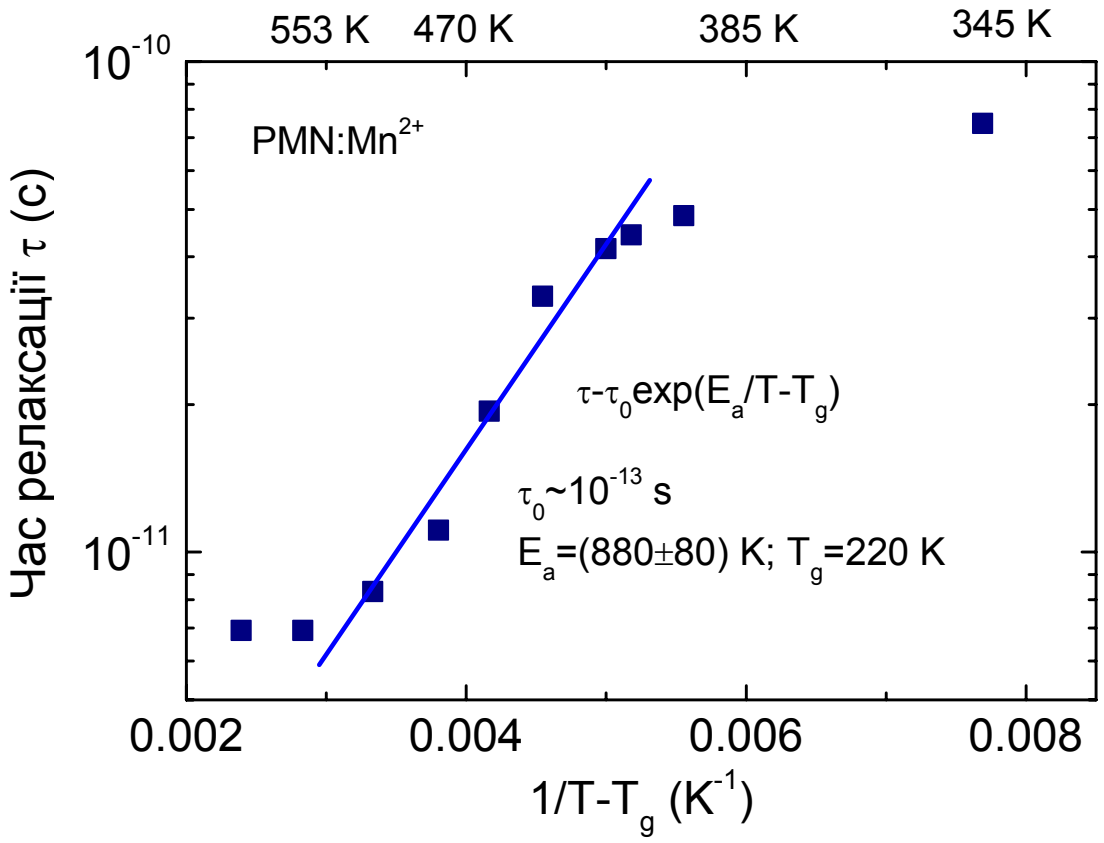


Рисунок 1.8 – Залежність часу релаксації від оберненої приведеної температури для іонів Mn^{2+} у полярних кластерах PMN

Подібне рухове звуження спостерігалось для спектру ЕПР домішки Fe^{3+}. Спектр ЕПР Fe^{3+} вперше було описано в роботі [46]. Він також складається з двох спектральних компонентів (рис. 1.9).

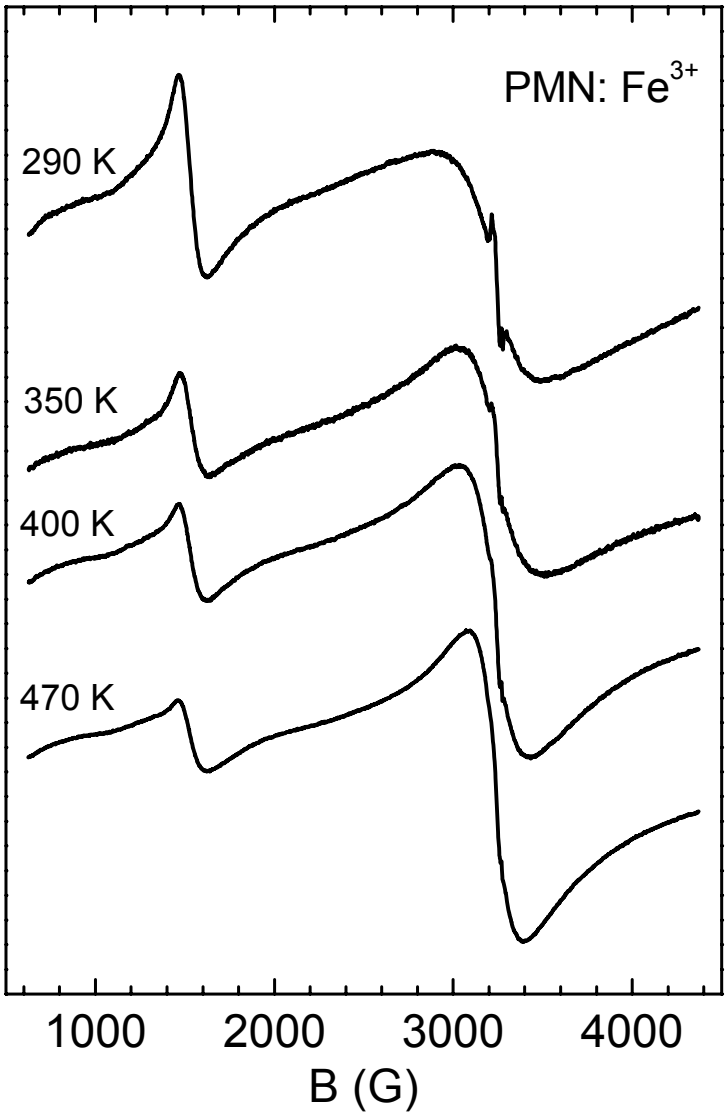


Рисунок 1.9 – Температурна залежність спектрів ЕПР іонів Fe^{3+} у PMN [46]

Одна спектральна компонента спостерігається у магнітних полях 50–150 мТ (*g*-фактор становить 4–6,5). Ця лінія є досить широкою і, за виключенням інтенсивності, практично не змінюється з температурою. Зазвичай такий спектр приписують іону Fe^{3+}, локалізованому у сильно спотворених структурах, де компоненти кристалічного поля D, $E >> g\beta B$

[45]. Друга спектральна лінія спостерігається поблизу B_0 = 320 мТ ($g \approx$ 2,000). Вона належить центральному переходу 1/2 ↔ –1/2 іона Fe^{3+}, локалізованого в областях з в середньому кубічною симетрією. Ця лінія демонструє чітке рухове звуження, подібне до поведінки спектру 3 іона Mn^{2+}. Отже, ми можемо приписати цю компоненту іонам Fe^{3+}, локалізованим на полярних кластерах, що рухаються. Температурна залежність звуження спектру також приблизно задовольняє закону Фогеля-Фулчера (рис. 1.10) з параметрами, близькими до тих, що отримані для Mn^{2+}, а саме: T_g = 220 К, E_a = 840 К, $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-13}$ $с^{-1}$.

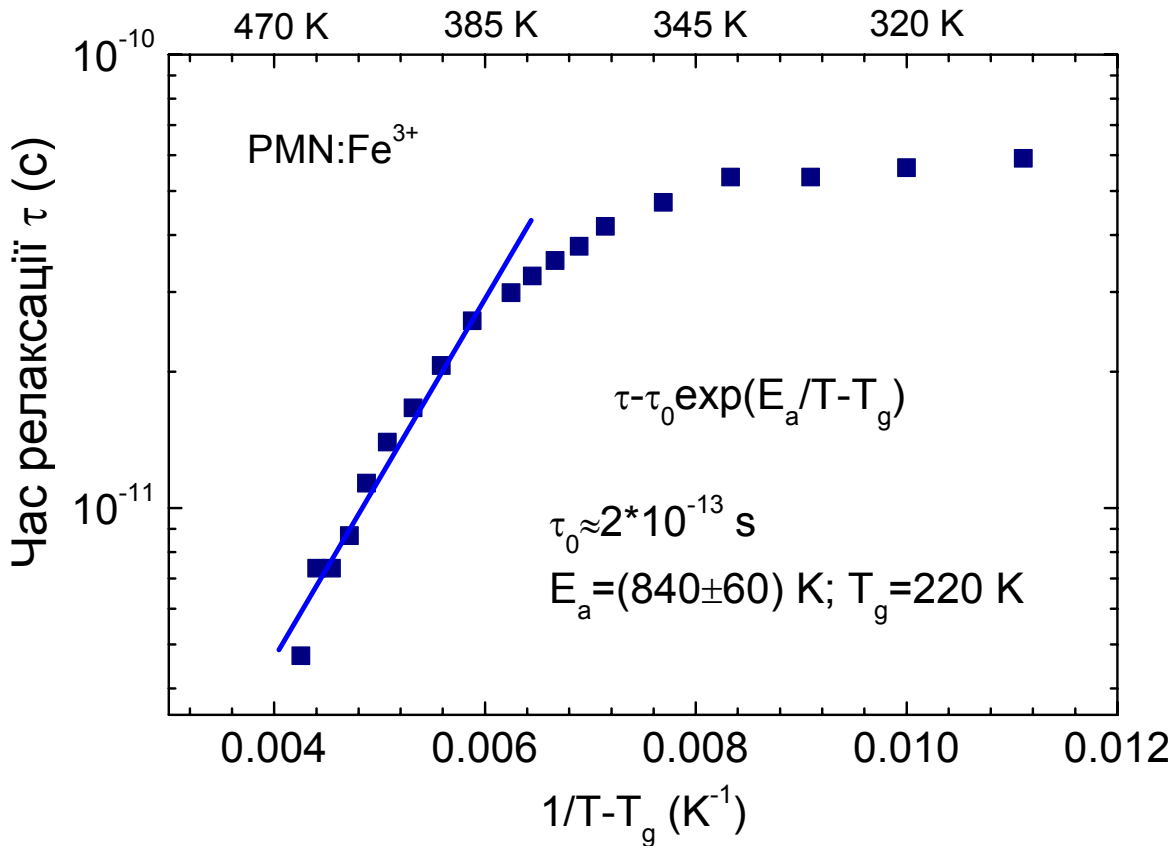


Рисунок 1.10 – Температурна залежність часу релаксації іонів Fe^{3+} у PMN [46]. Суцільна лінія – розрахунок за законом Фогеля-Фулчера

Слід зауважити, що рівняння (1.3) не дійсне у режимі повільного руху при T < 390–400 К. Отже, температурна залежність ширини лінії при більш

низьких температурах відхиляється від тієї, що передбачена рівнянням (1.3). Більше того, при T < 390 K ширина лінії може змінюватись внаслідок збільшення спотворення гратки зі зниженням температури. При високих температурах діапазон часів релаксації, що вимірюються, обмежений остаточною шириною лінії, яка є доволі великою – близько 46–48 Гс для Mn^{2+}. При таких температурах внесок спін-граткової релаксації може бути досить великим і остаточна ширина лінії буде зростати зі зростанням температури. Таким чином, звуження ліній спектра спостерігається тільки до певної температури (у випадку PMN без додавання PT вона становить приблизно 550 K), після чого спектр не змінюється (див. рис. 1.8).

1.3.3. Визначення концентрації полярних областей в PMN–PT різного складу

Спектри ЕПР іонів Mn^{2+} для твердих розчинів PMN–7,5PT та PMN–33PT (див. рис. 1.5 та 1.6, відповідно) подібні до спектрів у чистому PMN. Зокрема, компоненти спектрів та їхня поведінка зі зміною температури подібні до тих, що спостерігались для PMN. Однак, слід зауважити, що підвищення вмісту PT у твердому розчині призводить до збільшення інтенсивності спектра 3, що досить помітно вже у твердих розчинах PMN–7,5PT навіть при кімнатній температурі.

Із температурної залежності для твердих розчинів PMN–PT, яка представлена на рис. 1.7, видно, що додавання PT призводить до розширення ліній при кімнатній температурі та до зсуву температурного інтервалу рухового звуження у бік більш високих температур. Розрахунки показали, що додавання 7,5 % PT майже не змінює енергію активації E_a, збільшується лише температура замерзання T_g. Поведінка спектра PMN–33PT також подібна до спектра чистого PMN. Однак, тут треба взяти до уваги, що при такій концентрації PT при зростанні температури до 400 K відбувається перехід із сегнетоелектричної ромбоедричної фази у параелектричну кубічну

[24]. Такий фазовий перехід спричиняє додаткове розширення ліній спектра ЕПР і робить аналіз звуження ліній більш складним. Тому для такого складу твердих розчинів кількісний аналіз температурної залежності ширини лінії не проводився. Однак, на якісному рівні з рисунка 1.7 добре видно, що температурний інтервал звуження спектра зсувається до вищих температур приблизно на 100 градусів порівняно з чистим PMN. Таким чином, додавання $PbTiO_3$ до PMN гальмує реорієнтаційну динаміку кластерів внаслідок зростання бар'єру для їхньої переорієнтації.

Отримані дані про поведінку спектра 3 дають нам можливість віднести його до іонів Mn^{2+}, що знаходяться в полярних нанообластях, у яких іони гратки нецентрально зміщені і зазнають реоріентаційного руху – стрибають між симетричними нецентральними положеннями. Такі рухливі області можуть призводити до рухомого звуження спектру і чим вище температура і, відповідно, вище частота реоріентацйних рухів, тим ближче до кубічної симетрії локального оточення іона марганцю і, відповідно, спектр ЕПР вужчий. При цьому з рис. 1.7 видно, що ширина ліній спектра 3 збільшується із зростанням вмісту PT. Це свідчить про те, що додавання PT гальмує рух нанокластеров, перешкоджаючи звуженню ліній спектра Mn^{2+}.

Відповідно, широка компонента – спектр 1 – належить до областей, де іони гратки зміщуються переважно статично. Для таких іонів енергія активації для зміни положення значно більша, ніж kT, навіть при температурах 600–700 К.

Припустивши, що обидва спектри 1 і 3 повністю описують марганець, що міститься в зернах досліджуваної кераміки, і іони Mn^{2+} рівномірно розподілені у зернах, з інтегральної інтенсивності спектрів 1 і 3 можна розрахувати відносний об'єм рухомих полярних областей. Отримані значення інтегральної інтенсивності спектра 3 як функції температури представлено у таблиці 1.1. Видно, що для чистого PMN частка полярних областей у зразку варіюється від 32 % до 22 % зі зростанням температури.

При додаванні 7,5 % PT інтенсивність спектра 3 знижується до 12–16 %, що відбиває зменшення об'єму полярних кластерів. Однак, при подальшому зростанні вмісту PT, інтенсивність спектра 3 дещо зростає. Така поведінка спектра Mn^{2+} у PMN–33PT може бути пов'язана з існуванням областей, збагачених титаном, із кристалічною структурою, типовою для $PbTiO_3$. В таких областях іони Mn^{2+} знаходяться в приблизно кубічному оточенні, характерному для параелектричної фази, тобто у структурно упорядкованих октаедричних положеннях. Спектр ЕПР таких іонів Mn^{2+} матиме вузькі лінії.

Таблиця 1.1 – Температурна залежність інтенсивності спектра ЕПР Mn^{2+} у PMN та PMN–PT

Зразок	Температура, K	Відносна інтенсивність спектра 3
PMN	290	–
	430	32 %
	500	23 %
	650	22 %
PMN–7.5PT	290	10 %
	430	12 %
	510	12 %
	575	16 %
PMN–33PT	290	16 %
	580	12 %
	710	17 %
	760	21 %

Отже, представлені у таблиці 1.1 концентрації відповідають внеску як полярних кластерів, так і областей гратки, збагачених титаном. При $T < 400$–

450 K лише ці збагачені Ti області роблять внесок у спектр 3, оскільки в інших областях кристала, що містять здебільшого іони Mg та Nb, спектр 3 майже неспостережений, як і в чистому PMN. Таким чином, відносний об'єм збагачених Ti областей становить близько 10–16 % від загального об'єму матеріалу. З іншого боку, при більш високих температурах стають видимими ЕПР спектри, що належать полярним кластерам. Тому при 700 K інтегральна інтенсивність спектра 3 збільшується. З цих даних ми можемо оцінити частку полярних кластерів у PMN–33PT як приблизно 5 %.

1.4. Дослідження впливу мікроструктури на електрострикційні властивості кераміки PMN–PT

Твердий розчин PMN–PT належить до електрикційних матеріалів, що мають широке застосування, зокрема, завдяки своїм високим діелектричним характеристикам. Тому нам видалось доцільним дослідити деякі властивості твердого розчину PMN–7,5PT, корисні для використання. Також було проведене порівняння з даними для зразків кераміки 85PMN–15PT + 1 ваг.% La_2O_3, отриманої за різними технологіями, а саме: зразок I – кераміка виготовлена за колумбітовою технологією, не розмелювалась та не містила надлишків MgO; зразок II – порошки синтезувались з оксидів та містили 10 % фази пірохлору; зразок III–V – порошки виготовлялись за колумбітовою технологією і розмелювались протягом 15, 5 та 0 год для синтезу $MgNb_2O_6$; VI – порошки V розмелювались для отримання менших розмірів порошку. Для порошків II–VI вихідні суміші містили надлишок оксиду MgO (4 мол. %). Детально умови виготовлення усіх зразків описано в роботі [40]. Було проконтрольовано середні розміри частинок синтезованих порошків (D_p) та зерен кераміки (D_c), які представлені у таблиці 1.2.

Відносна діелектрична проникність кераміки вимірювалась в частотному діапазоні від 25 Гц до 100 кГц з використанням E7-20 RLC вимірювача. Повздовжня деформація S_{11} та поляризація P при 0,01 Гц та 0,05

Гц, відповідно, вимірювались як функції електричного поля E при кімнатній температурі та амплітуді поля 10 кВ/см. Зразки мали форму дисків діаметром 10 мм завтовшки 1–2 мм, на які було нанесено срібну пасту в якості електродів.

Таблиця 1.2 – Мікроструктурні, діелектричні та електромеханічні параметри досліджуваних матеріалів

Зразок	Параметри матеріалу					
	D_p, мкм	D_c, мкм	P, мкК/см^2	$S_{11} \times 10^{-4}$	$M_{11} \times 10^{-16}$, м^2/В^2	d_{33}, пК/Н
PMN-PT	0,84	9,75	19,5	8,00	16,3	81,9
I	–	7,24	19,7	8,55	13,6	29,2
II	–	1,51	12,9	3,02	3,6	–7,5
III	1,25	2,26	16,6	6,00	6,9	5,2
IV	1,07	2,79	17,6	6,21	7,2	0,3
V	0,71	6,31	19,9	8,36	14,1	7,9
VI	0,64	6,88	20,9	9,29	16,8	16,2

З таблиці 1.2 видно, що розмір зерен кераміки обернено відноситься до розміру частинок вихідних матеріалів. Найменший розмір зерен мають кераміки, синтезовані з оксидів. Причиною цього є те, що первинні порошки містили домішкову фазу, а синтез супроводжувався спіканням [47]. Поверхневий шар такої кераміки складається з більших зерен (5–20 мкм) зі структурою пірохлору внаслідок втрати PbO.

З даних таблиці можна оцінити вплив модифікуючих домішок на мікроструктуру кераміки. Розмір зерен найбільший у кераміці PMN–7,5PT, що не містить іонів La^{3+} та надлишку MgO. Додавання La_2O_3 (зразок I) помітно зменшує розмір дерен, але не впливає на їх розкид. Надлишок MgO

у зразку VI, виготовленому за стандартною колумбітовою технологією, ще більше зменшує середній розмір зерна і дещо збільшує середньоквадратичне відхилення величини розміру зерен.

Для релаксорних сегнетоелектриків температурна залежність діелектричної проникності ε поблизу її максимуму описується відношенням [48]

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_{max}}\left(1 + \frac{(T - T_{max})^2}{2\delta^2}\right), \qquad (1.6)$$

де ε_{max} – максимальна величина діелектричної проникності, T_{max} – відповідна температура, а δ – розмитість переходу.

Частотні залежності для ε_{max}, T_{max} та δ, отримані підгонкою наших експериментальних даних до рівняння (1.6), представлені на рис. 1.11, 1.12 та 1.13, відповідно.

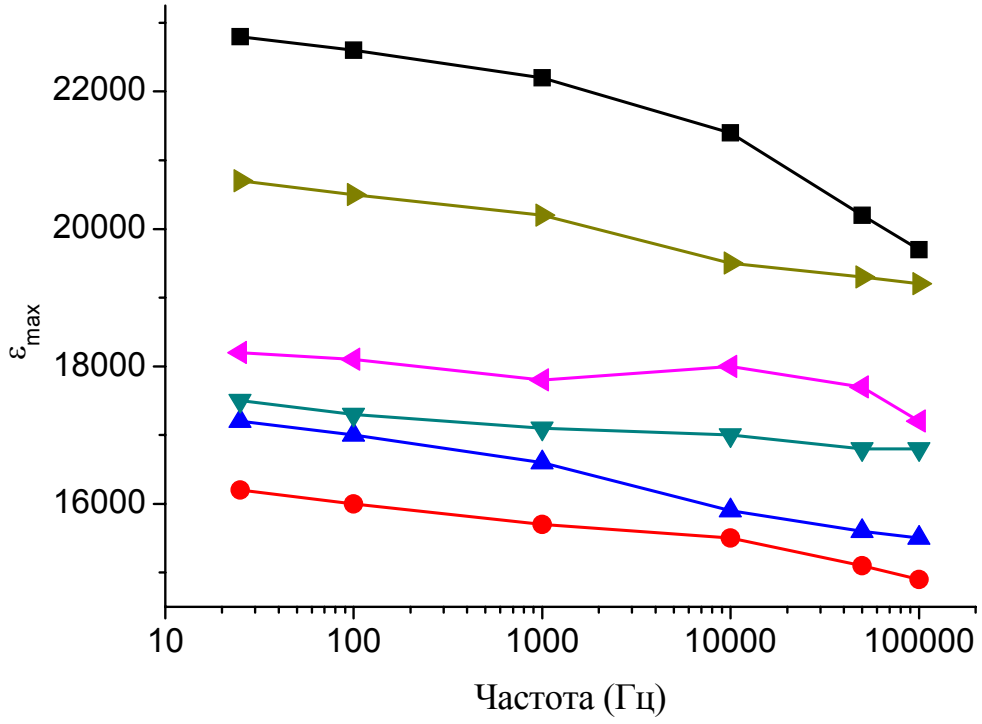


Рисунок 1.11 – Частотна залежність максимуму діелектричної проникності температури максимуму діелектричної проникності: ■ – твердий розчин PMN-7,5PT; ►– зразок I; ▲ – зразок II; ▼ – зразок III; ◄ – зразок V; ● – зразок VI

Всі величини, виміряні у слабкому полі, можуть бути використані для порівняння матеріалів. Величина T_{max} визначає робочий діапазон температур, ε_{max} – коефіцієнт електрострикції M_{ij}, який пов'язує деформацію з прикладеним електричним полем, а δ характеризує їх температурну стабільність.

З табл. 1.2 та рис. 1.11 можна бачити, що величина ε_{max} пропорційно пов'язана із розміром зерен кераміки. Найбільша ε_{max} спостерігається для твердого розчину PMN–7,5PT. Додавання La зменшує розмір зерен і, відповідно, знижує значення ε_{max}. Надлишок MgO призводить до такого самого ефекту.

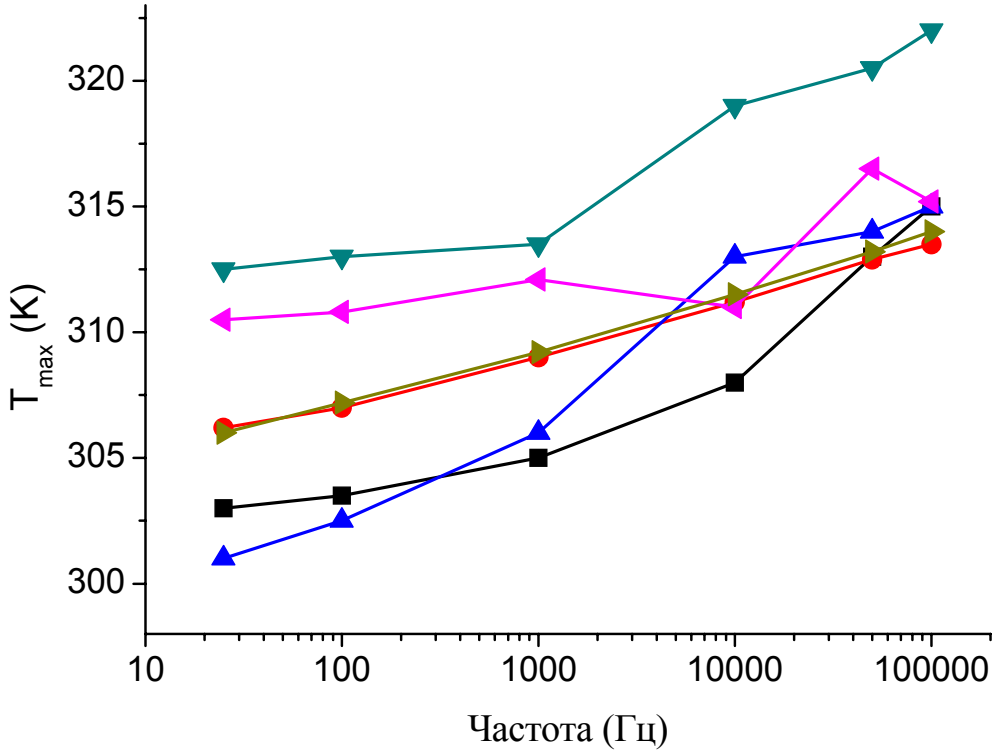


Рисунок 1.12 – Частотна залежність температури максимуму діелектричної проникності для досліджуваних керамік. Позначення збігаються з позначеннями на рис. 1.11

Кераміка PMN–7,5PT також має найменшу розмитість δ у всьому частотному діапазоні, в якому проводились дослідження (рис. 1.13). Також слід зазначити, що, незважаючи на велику різницю у розмірах зерен (майже у 4,8 рази), практично однакові значення δ мають зразки I і II. Отже, можна зробити висновок, що розмір зерен суттєво не впливає на розмитість максимуму діелектричної проникності. Додавання в процесі синтезу до зразків з домішкою лантану надлишку MgO збільшує вплив вмісту лантану на розмитість δ. Viehland та Li [49] пояснили індуковане домішками збільшення розмитості максимуму ε в термінах макроскопічної композиційної неоднорідності, на противагу до мікро-неоднорідних областей, які відрізняються за співвідношенням Mg/Nb.

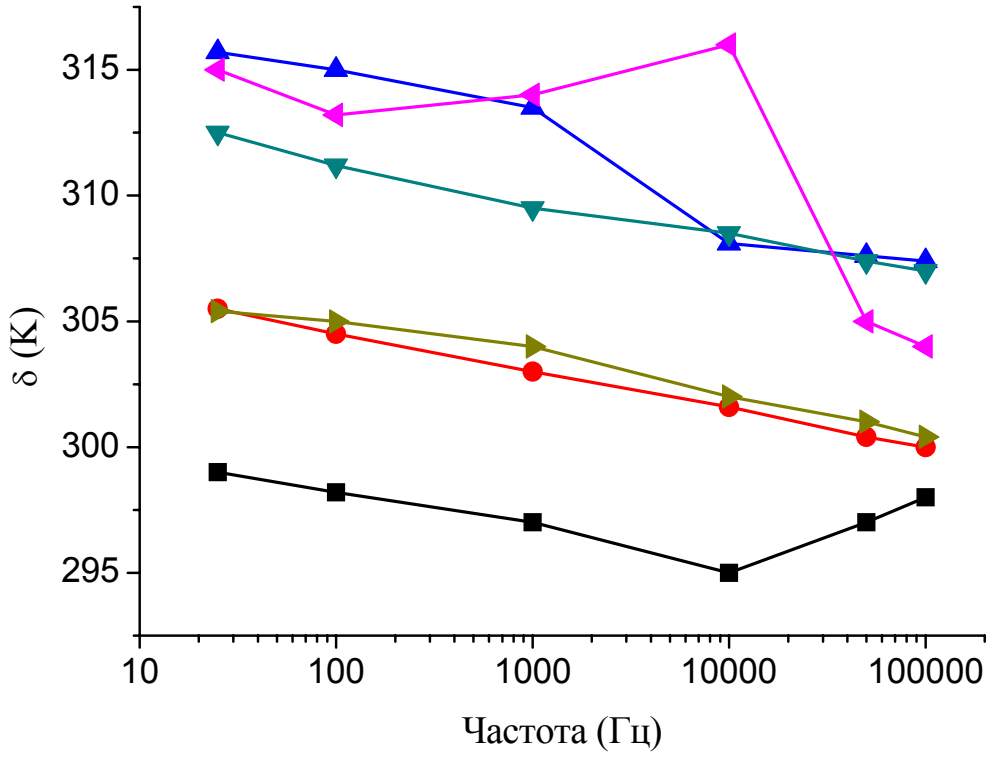


Рисунок 1.13 – Частотна залежність параметру розмитості максимуму діелектричної проникності для досліджуваних керамік. Позначення збігаються з позначеннями на рис. 1.11

Криві $T_{max}(f)$ досліджуваних матеріалів подібні за формою (рис. 1.12), тобто вони можуть використовуватись в однаковому температурному діапазоні. Кераміка PMN–7,5PT має найнижчу температуру T_{max}; найвища T_{max} спостерігається для кераміки VI, виготовленої за стандартною колумбітовою технологією з надлишком MgO, що додається в процесі виготовлення як прекурсор. Таким чином, надлишок MgO у колумбітовому процесі підвищує T_{max}. Однією з можливих причин для такого явища є те, що колумбіт містить менший відсоток основних компонентів, і, відповідно, склад твердого розчину зсувається у бік PT. Дійсно, крива $T_{max}(f)$ для кераміки I, виготовленої за колумбітовою технологією без надлишку MgO, майже збігається з кривою для кераміки II, отриманої за оксидною технологією з надлишком MgO. Отже, на збільшення температури T_{ma} впливає саме спосіб отримання кераміки.

У таблиці 1.2 представлено значення повздовжньої деформації S_{11} та поляризації P, отримані у полі E = 10 кВ/см, визначені, як описано в роботі [50]. З цих даних видно, що, хоча зразок PMN–7,5PT має найвище значення ε у слабкому полі, його деформація S_{11} помітно менша, ніж для зразків I, V, VI. Дане дослідження не надає переконливих свідчень про те, що розмір зерен і допування впливають на коефіцієнт електрострикції Q_{11}, який пов'язує S_{11} і P. Величина S_{11} у зразках I, V, VI зростає при E = 10 кВ/см внаслідок збільшення напруженості електричного поля до рівня, коли $P(E)$ починає насичуватись. У керамiках II–VI, які ідентичні за хімічним складом, величина S_{11} пропорційна розміру зерен.

В інтервалі від –5 до +5 кВ/см залежність $S_{11}(E)$ (середня деформація як функція збільшення та зменшення поля) добре описується поліномом другого ступеня. Величини M_{11} та коефіцієнта п'єзоелектричного заряду d_{33} перераховані у таблиці 1.2. Значення d_{33} були визначені з меншою точністю, ніж M_{11}, що пов'язано з проблемою «установки нуля» для $S_{11}(E)$, як видно з

від'ємної величини d_{11} для зразка II. Однак очевидно, що п'єзоелектричний внесок у деформацію менший у випадку матеріалів, легованих лантаном.

Значення S_{11}, отримані при E = 10 кВ/см, значно нижчі, ніж можна було б очікувати з даних для M_{11} і d_{33}. Ця розбіжність найменша для керамік II–IV, які мають малий розмір зерен. Залежність $S_{11}(E)$ для цих керамік є майже квадратичною функцією поля у всьому діапазоні проведених досліджень від –10 до +10 кВ/см.

Отже, з проведених вимірів можна зробити висновок, що зменшення розмірів зерен призводить не тільки до зменшення діелектричної проникності, а й до зсуву процесів, пов'язаних з насиченням поляризації, у бік більш високих полів.

1.5. Висновки до розділу 1

Спектри ЕПР іонів Mn^{2+} та Fe^{3+} у релаксорному сегнетоелектрику PMN складаються з двох основних компонент: 1) одна температурно незалежна складова відповідає резонансу від областей, де кубічна перовськітова структура спотворюється статично; 2) інша складова є температурно залежною, демонструє рухове звуження ліній спектра при температурах T = 350–500 К та відповідає областям, де іонні зміщення зазнають істотних динамічних флуктуацій. Такі іонні зміщення, на нашу думку, взаємодіють у полярних кластерах, які відповідають за діелектричну релаксацію у PMN. Об'єм цих областей становить приблизно від 20 % до 30 %. Параметри закону Фогеля-Фулчера, який описує рух іонів у PMN, співвідносяться з тими самими параметрами, що описують діелектричну релаксацію: E_a = 840–880 К, $\tau_0 \sim 10^{-13}$ с, T_g = 220 К.

Дані ЕПР підтверджують, що полярні кластери припиняють рухатись (тобто стають статичними) у часовій шкалі більше 10^{-11} с при температурі нижче 470–480 К.

ЕПР не виявив змін у спектрі іонів Mn^{2+} при температурах від 500 К до 800 К, тобто навіть значно вищих за температуру Бернса 620 К. При таких температурах спектр ЕПР від полярних кластерів рухово усереднюється і, отже, відбиває тільки усереднену за часом симетрію гратки. Таким чином, електронний парамагнітний резонанс не може розрізнити правильну симетрію гратки при температурах, вищих за температуру Бернса, внаслідок швидкого руху іонів на часовій шкалі ЕПР.

Загальний об'єм полярних нанообластей зменшується у твердих розчинах 0,67PMN–0,33PT до приблизно 5 %. Додавання $PbTiO_3$ до PMN пригнічує реорієнтаційну динаміку полярних нанообластей.

Проведене дослідження діелектричних характеристик твердих розчинів PMN–PT, отриманих різними способами, чистих та легованих La, показало, що при однаковому хімічному складі зменшення розмірів зерен кераміки зменшує діелектричну проникність як у малих, так і у високих полях, зменшує коефіцієнт електрострикції M_{11} цих керамік, а також зсуває процеси, пов'язані з насиченням поляризації, у бік вищих полів. За отриманими результатами можна зробити висновок, що оптимальний розмір зерен має перевищувати 6 мкм.

Легування лантаном зменшує розмір зерен і, відповідно, низькопольове значення проникності кераміки на основі твердого розчину PMN–PT, але збільшує розмитість максимуму її проникності, що поліпшує температурну стабільність її функціональних властивостей. Збільшення повздовжньої деформації у високих полях показує, що легування лантаном має певні переваги перед звичайним твердим розчином PMN–PT при застосуванні як активного матеріалу в актюаторах та підводних гідролокаторах.

Розділ 2
ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МУЛЬТИФЕРОЇКІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСЬКІТУ

2.1. Магнітні властивості нанокомпозиту на основі $BiFeO_3$

Матеріали, що поєднують електричний і магнітний дальні порядки, називаються магнітоелектричними мультифероїками. В таких матеріалах зв'язок між електричним і магнітним упорядкуваннями може бути настільки сильним, що електричну поляризацію можна перемикати магнітним полем, а намагніченість – електричним полем. Багато з таких матеріалів кристалізуються у структуру перовськіту. До них належить, зокрема, $BiFeO_3$, який є найбільш відомим магнітоелектричним мультифероїком [51-53]. Йому приділяється особлива увага ще й тому, що він має температуру магнітного та електричного упорядкування вище кімнатної, на відміну від багатьох інших магнітоелектриків і мультифероїків, у яких характерні властивості виявляються при низьких температурах. Температура Кюрі переходу в сегнетоелектричну фазу для $BiFeO_3$ становить T_C ~ 1100 K, температура Неєля антиферомагнітного фазового переходу – T_N ~ 643 K. Елементарна комірка у фазі перовськіту (група симетрії Pm3m) являє собою куб, у центрі якого міститься іон Fe, оточений кисневим октаедром, а у вершинах – іони Bi. При зниженні температури до $T < T_C$ перовськітна кубічна структура переходить у ромбоедрично спотворену із групою симетрії R3c з подвоєною елементарною коміркою вздовж однієї з діагоналей куба (рис. 2.1). Цей структурний перехід супроводжується поворотом кисневих октаедрів на кут 14°. Поляризація, що виникає в результаті такого переходу, направлена вздовж напрямку [111] і має досить велике значення (близько 60 мкКл/см^2). Нижче температури Неєля існує спінова циклоїда з періодом λ ~ 600 Å [54, 55], причиною виникнення якої є

флексомагнітоелектрична взаємодія, що характеризується поверхневою енергією $\gamma P_s \sim 0{,}6$ ерг/см^2. Завдяки цій взаємодії спонтанна електрична поляризація індукує просторову модуляцію спіну [56].

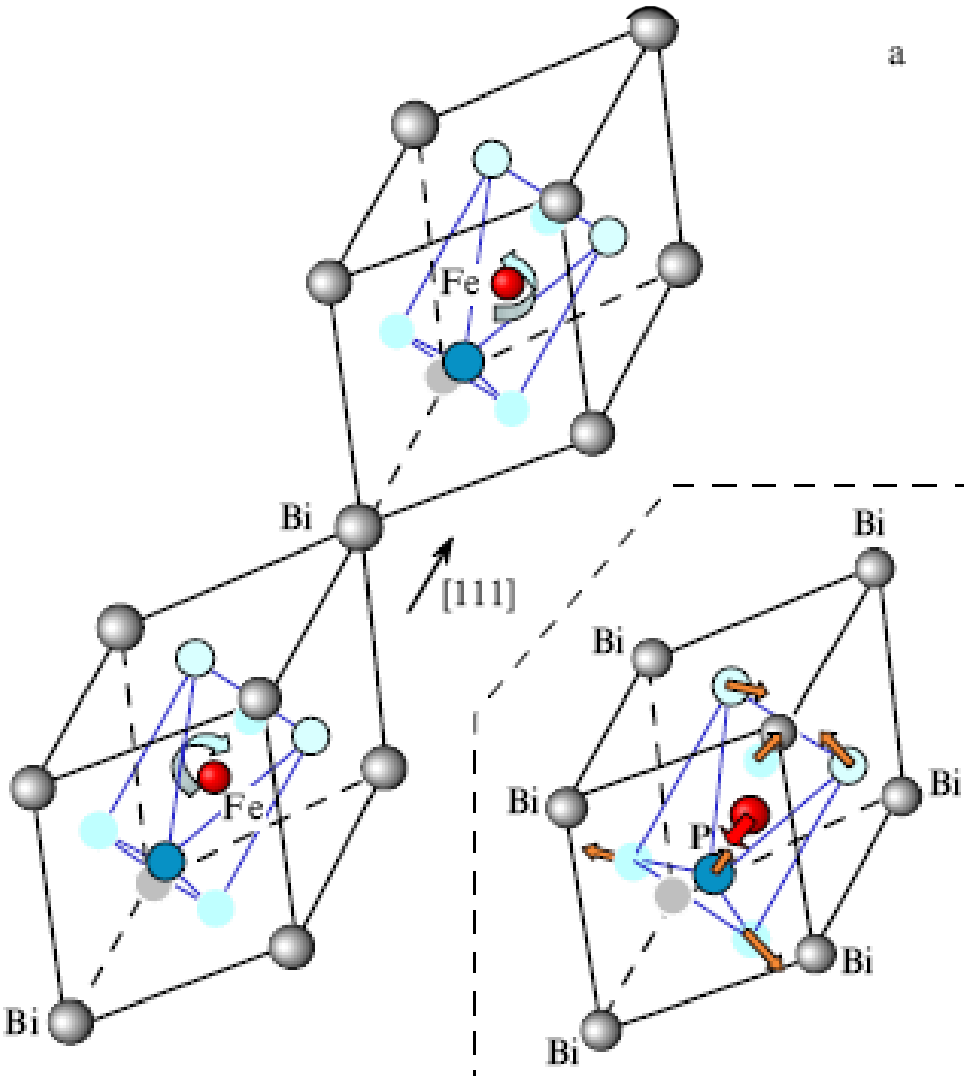


Рисунок 2.1 – Комірка $BiFeO_3$, що являє собою ромбоедрично спотворену комірку перовськіту, подвоєну за рахунок антипаралельного обертання кисневих октаедрів навколо осі [111] [8]

Спінова циклоїда є дуже цікавим об’єктом дослідження. Наявні роботи по вивченню її структури та просторової модуляції від температури, магнітної анізотропії і концентрації домішок [57, 58] не вичерпують цю тему

і не роблять її менш актуальною. Для практичного застосування найбільший інтерес представляють нанорозмірні матеріали на основі $BiFeO_3$, оскільки найцікавіші ефекти, що спостерігались у фериті вісмуту, в макророзмірних матеріалах відбуваються у великих полях (близько 200 кОе), що виключає їх широке використання. Так, тонкі плівки $BiFeO_3$ все ще мають високі (більше кімнатної) температури електричного та магнітного упорядкування [59, 60], а спінова циклоїда у них не виникає, що дає можливість виявляти слабкий феромагнетизм в досить помірних полях [61], а також доволі високий магнітоелектричний ефект близько 10 пс/м [62]. Отже, можна очікувати подібної поведінки і від нанорозмірних частинок $BiFeO_3$, які було обрано як об’єкти нашого дослідження [63].

2.1.1. Методика та деталі експерименту

Було досліджено наночастинки $BiFeO_3$ із середнім розміром 30 нм і 110 нм, введені у полімер. Для їх синтезу $Bi(NO_3)_3$ та $Fe(NO_3)_3$ змішувались у молярному відношенні 1:1. Після розведення 1 г суміші у 20 мл дистильованої води, додавалось 32 г суміші PVA і D-сахарози у масовому відношення 1:10, після чого усі змішані компоненти прогрівались протягом 1 год при 90 °C до повного розчинення. Отриманий розчин випарювався до в’язкого стану, з якого було виготовлено прекурсор шляхом нагрівання при 220 °C протягом 30 хв. Після відпалювання при температурах від 530 °C до 880 °C було отримано порошок фериту вісмуту.

Магнітні властивості вивчались шляхом вимірювання магнітного резонансу на спектрометрі ЕПР Bruker X-діапазону, що дозволило отримати важливу інформацію про локальні властивості наночастинок $BiFeO_3$.

2.1.2. Дослідження локальних властивостей $BiFeO_3$ методом ЕПР

Виміряні спектри магнітного резонансу наночастинок $BiFeO_3$ наведено на рис. 2.2. Сильний магнітний резонанс спостерігається у полях близько 3000 Гс, що відповідають величині g-фактора g = 2,0–2,1. Для зразка з розміром частинок 110 нм резонансна лінія широка і має анізотропну форму. У зразку з меншим розміром частинок видно, що резонанс з g ~ 2,0 складається з вужчих резонансних ліній, які до того ж зсунуті у бік більш високих полів. Також у цьому зразку існують резонансні лінії в інтервалі полів 500–2000 Гс з g >> 2 (див. рис. 2.2).

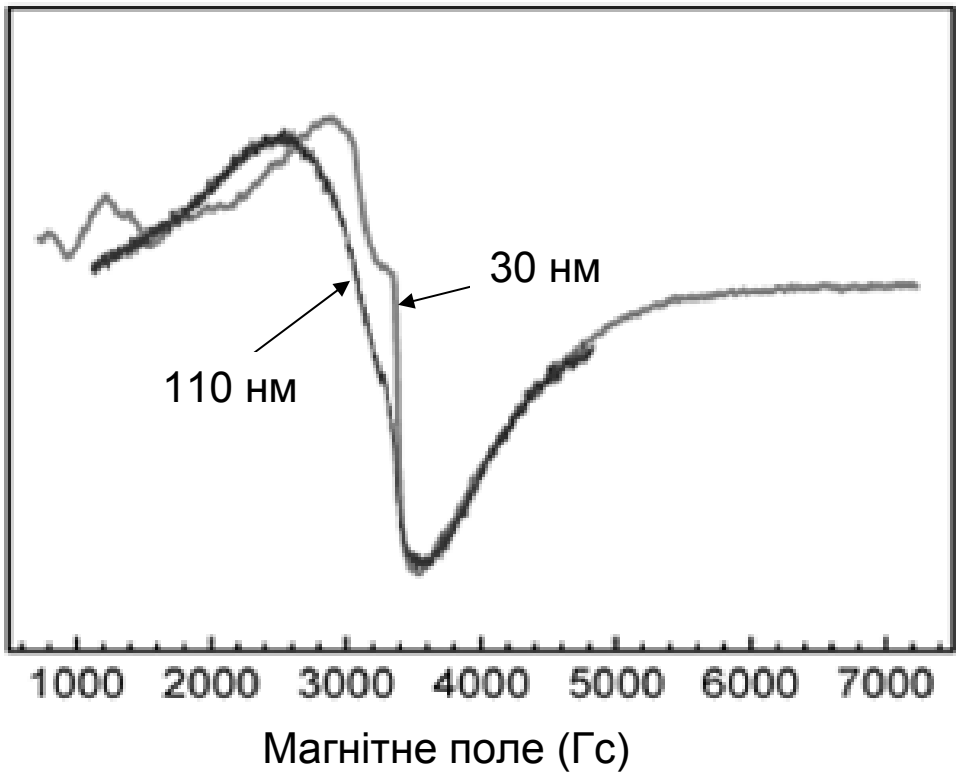


Рисунок 2.2 – Спектри ФМ резонансу наночастинок $BiFeO_3$ різного розміру, записані при кімнатній температурі

Спостережувана анізотропія ліній та наявність кількох резонансів у нижчих полях може свідчити про те, що у нанорозмірних частинках $BiFeO_3$

ми спостерігаємо феромагнітний (ФМ) спін-хвильовий резонанс. Дійсно, антиферомагнітний (АФМ) або парамагнітний резонанси в об'ємному фериті вісмуту в X-діапазоні не спостерігаються, оскільки цей матеріал належить до антиферомагнетиків з дуже великими значеннями частоти АФМ резонансу $\omega_{AFM} \sim 10^{12}$ Гц. Отже у відносно низьких магнітних полях на частоті 9,4 ГГц ми не маємо можливості записати цей резонанс. У нанорозмірних зразках змінні магнітні поля можуть викликати спінові хвилі. Якщо поле збуджує хвилю так, що на розмірі частинки укладається непарне число півхвиль, можна спостерігати резонансні явища, які залежать від розміру частинок. При цьому $BiFeO_3$ стає феромагнетиком, тобто сумарний магнітний момент матеріалу вже не дорівнює нулю, а отже ми маємо можливість спостерігати ФМ резонанс.

Отримані нами спектри для наночастинок $BiFeO_3$ розміром 30 нм (рис. 2.3) є типовими для феромагнітного спін-хвильового резонансу, для якого

$$\frac{\omega_k}{\gamma} = B_0 + NM_0 + Dk^2,$$

$$k = \frac{n\pi}{L},\ D = 2JSa^2. \qquad (2.1)$$

Тут ω_k – частота спін-хвильового резонансу, γ – гіромагнітне відношення, B_0 – зовнішнє магнітне поле, M_0 – намагніченість матеріалу, N – фактор розмагнічування; член Dk^2 пов'язаний з магнітною обмінною взаємодією, D – стала, що залежить від обмінної енергії, J – обмінний інтеграл, a – стала гратки, S – спін, k – хвильове число, L – розмір частинки, n – кількість півхвиль, що укладається на цьому розмірі. Для нашого випадку $L \sim 30$ нм.

Як видно з рівняння (2.1), малий розмір магнітних частинок сприяє збуренню спінових хвиль з більшим значенням хвильового вектору, який має суттєвий внесок у резонансне поле, що пояснює зсув резонансних ліній у бік менших полів для частинок з меншим розміром.

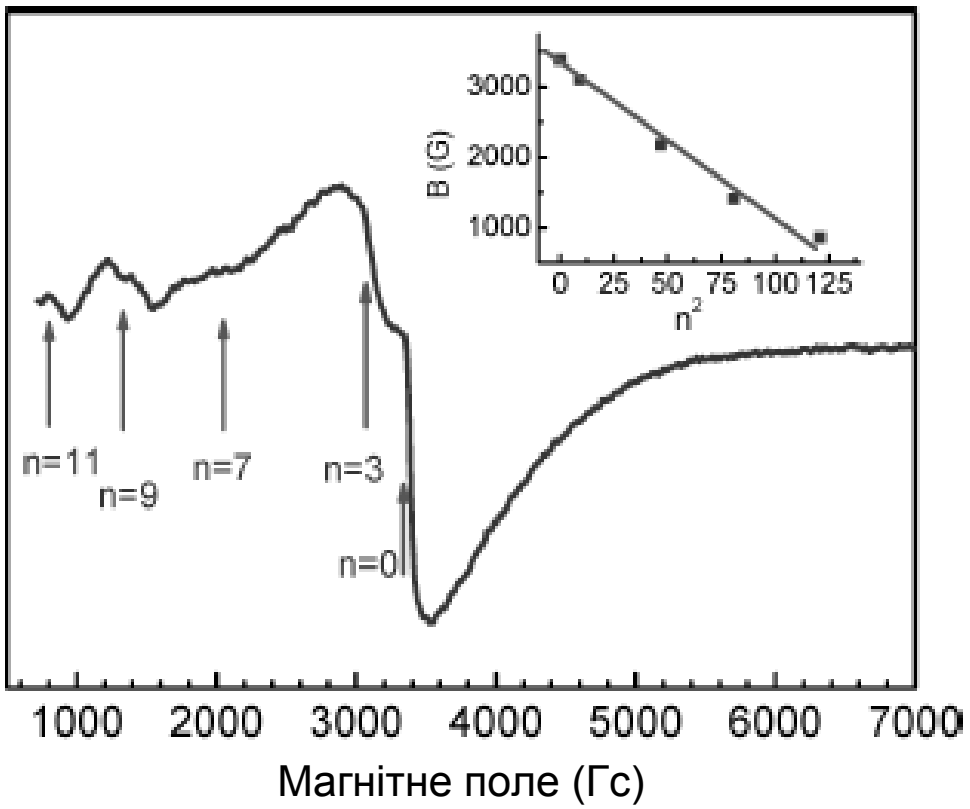


Рисунок 2.3 – ФМ спін-хвильовий резонанс у наночастинках $BiFeO_3$ розміром 30 нм. На вставці: залежність магнітного поля резонансної лінії від квадрату кількості півхвиль, що укладаються на розмірі частинки

Якщо виконується умова перпендикулярності спінів до поверхні, то залежність поля від n^2 виглядатиме як пряма, як випливає з рівняння (2.1). Записані нами спін-хвильові резонанси добре описуються цією залежністю, що показано на вставці до рисунку 2.3 і свідчить, що у нашому випадку ця умова виконується.

Отримані дані свідчать про те, що через розмірні ефекти структура спінової циклоїди може бути зруйнована, коли розмір частинок співрозмірний з періодом циклоїди. Саме це дозволяє спостерігати слабкий феромагнетизм частинок фериту вісмуту в помірних полях, а також лінійний магнітоелектричний ефект при кімнатній температурі, про який піде мова далі.

2.2. Великий магнітоелектричний ефект при кімнатній температурі у нанозеренних кераміках мультифероїків-перовськітів із загальною формулою $Pb(B'B'')O_3$

Пошуки мультифероїків, які мають найвищі магнітоелектричні (ME) властивості при кімнатній температурі, є актуальною проблемою для створення новітніх функціональних матеріалів [64]. Для сучасних електронних приладів на базі фероїків значний ME зв'язок при кімнатній температурі особливо важливий, але до недавнього такі характеристики не були виявлені навіть для гетероструктурних мультиферроїків [65-67].

Найбільш перспективними виявились нанозеренні кераміки твердих розчинів перовськітів із загальною формулою $Pb(B'B'')O_3$. Відкриття однофазних магнітоелектриків, які зберігають високі ME властивості при кімнатній температурі, на основі твердого розчину сегнетоелектричних антиферомагнетиків $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ (PFT) та $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (PFN) із $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ (PZT) опубліковано в роботах [65-68].

PFN – це антиферомагнетик нижче температури Неєля, $T_N = 143–170$ K і сегнетоелектрик при температурах T нижчих за температуру Кюрі, $T_C = 379–393$ K [60]. PFN має константу біквадратичного ME зв'язку $2{,}2\times10^{-22}$ см/(ВА) при 140 K [70]. PFT є антиферомагнетиком із температурою Неєля 133–180 K і сегнетоелектриком із фазовим переходом при температурі Кюрі, яка змінюється в інтервалі $T_C = 247–256$ K, залежно від чистоти зразків. T_C слабко залежить від частоти зовнішнього поля. PZT – це немагнітний, нормальний сегнетоелектрик із температурою переходу Кюрі що змінюється в інтервалі 666–690 K, в залежності від технології приготування зразку, та значним п’єзоелектричним ефектом. Тут представлено результати нашої роботи [71], де були розглянуті тверді розчини $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})_x–(Zr_{1/2}Ti_{1/2})_{1-x}O_3$ (PFT_xPZT_{1-x}) та $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_x–(Zr_{1/2}Ti_{1/2})_{1-x}O_3$ (PFN_xPZT_{1-x}), і коротко обговорені їх властивості при температурах $T \geq 100$ K.

Величезний ефективний МЕ коефіцієнт у наноструктурованому PFT-PZT, який доходить до $1{,}3\times10^{-7}$ с/м для $x = 0{,}3$ і 0,4 є нелінійним ефектом [66]. Набагато менше значення лінійного МЕ коефіцієнту, $1{,}3\times10^{-11}$ с/м, відповідає неструктурованому матеріалу або мікро-кераміці [67].

Раніше теоретично було показано [72], що отримати великий лінійний коефіцієнт МЕ можливо завдяки розмірному ефекту в наноструктурованих пластинах матеріалу PFT–PZT [65, 67]. Зокрема, було показано, що наноструктура цих керамік відіграє вирішальну роль у сильній МЕ взаємодії, а друга компонента твердого розчину PZT індукує феромагнітну фазу шляхом зміни знаку температури Кюрі магнітної підсистеми, що визначає поведінку магнітної сприйнятливості при $T > T_N$. Теоретичний опис вищезгаданих властивостей мікрокераміки PFT_xPZT_{1-x} та PFN_xPZT_{1-x} виявив аномальну залежність сегнетоелектричних та магнітоелектричних властивостей від складу x [73].

Метою роботи, результати якої представлено у даному розділі, було теоретичне моделювання залежності МЕ ефекту у нанозеренних кераміках мультифероїків-перовськітів від середнього розміру зерна. Використаний підхід Ландау-Гінзбурга-Девоншира ґрунтується на попередніх роботах наших співробітників, де було показано, що він здатний описати аномальні магнітоелектричні властивості нанокерамік різного хімічного складу. Отримані результати висвітлили фізичні механізми аномалій властивостей і, таким чином, відкрили шлях для створення нових мультифероїків з великим магнітоелектричним зв’язком при кімнатній температурі.

2.2.1. Ефективний коефіцієнт МЕ зв’язку у твердих розчинах нанокерамік PZT-PFT і PZT-PFN

Об'ємна густина вільної енергії Гіббса в рамках торії Ландау-Гінзбурга (Л-Г) – має вид [74]:

$$G_{PM} = g_P + g_L + g_M + g_{el} + g_{ME},$$

$$g_P = \frac{\alpha_P}{2} P_i^2 + \frac{\beta_{Pij}}{4} P_i^2 P_j^2 + q_{ijkl}^{(e)} u_{ij} P_k P_l \ ,$$

$$g_L = \frac{\alpha_L}{2} L_i^2 + \frac{\beta_{Lij}}{4} L_i^2 L_j^2 + q_{ijkl}^{(m)} u_{ij} L_k L_l \,,$$

$$g_{el} = \frac{c_{ijkl}}{2} u_{ij} u_{kl} + \frac{A_{ijklmn}}{2} u_{ij} u_{kl} P_m P_n + \frac{B_{ijklmn}}{2} u_{ij} u_{kl} L_m L_n + \frac{C_{ijklmn}}{2} u_{ij} u_{kl} M_m M_n \,,$$

де g_P – поляризаційна енергія, g_L – антиферомагнітна енергія, g_M – феромагнітна енергія, g_{el} – пружна енергія. **P** – поляризація, $L_i = (M_{ai} - M_{bi})/2$ – компоненти вектора антиферомагнітного параметра порядку двох еквівалентних підграток *a* та *b*, і $M_i = (M_{ai} + M_{bi})/2$ – компоненти вектора феромагнітного параметра порядку – намагніченості; u_{ij} – тензор пружних деформацій; $q_{ijkl}^{(e)}$, $q_{ijkl}^{(l)}$ і $q_{ijkl}^{(m)}$ – коефіцієнти електро- та магнітострикції, c_{ijkl} – компоненти тензора пружних жорсткостей.

Лінійній та біквадратичний внески у МЕ енергію мають такий вид:

$$g_{ME} = \mu_{ij} M_i P_j + \frac{\eta_{ijkl}^{FM}}{2} M_i M_j P_k P_l + \frac{\eta_{ijkl}^{AFM}}{2} L_i L_j P_k P_l \ , \qquad (2.2)$$

μ_{ij} – компоненти тензору білінійного МЕ зв'язку, η_{ijkl}^{FM} і η_{ijkl}^{AFM} – компоненти тензору біквадратного МЕ зв'язку. Тензори η_{ijkl}^{FM} і η_{ijkl}^{AFM}, як було показано у роботі [75], містять електро- та магнітострикційні внески:

$$\eta_{ijkl}^{FM}(R) = -\eta_{ijkl} + \left(q_{ijmn}^{(e)} s_{mnsp} q_{spkl}^{(m)} - \left(\tilde{A}_{ijsp} g_{ksn}^{(m)} g_{lpn}^{(m)} + \tilde{B}_{ijsp} g_{ksn}^{(e)} g_{lpn}^{(e)} \right) \right) \left(1 + \frac{R_{\mu 1}}{R} + \left(\frac{R_{\mu 2}}{R} \right)^2 \right), \qquad (2.3)$$

$$\eta_{ijkl}^{AFM}(R)=\eta_{ijkl}+\left(q_{ijmn}^{(e)}s_{mnsp}q_{spkl}^{(l)}-\left(\tilde{C}_{ijsp}g_{ksn}^{(m)}g_{lpn}^{(m)}+\tilde{D}_{ijsp}g_{ksn}^{(e)}g_{lpn}^{(e)}\right)\right)\left(1+\frac{R_{\mu 1}}{R}+\left(\frac{R_{\mu 2}}{R}\right)^2\right). \quad (2.4)$$

де η_{ijkl} – "істинний" тензор МЕ зв'язку; s_{mnsp} – пружна піддатливість; $g_{ijk}^{(e)}$ і $g_{ijk}^{(m)}$ – тензори п'єзоелектричного та п'єзомагнітного ефектів, відповідно; R – середній радіус зерна нанокераміки. Оскільки стрикційний, п'єзоелектричний і п'єзомагнітний тензори сильно залежать від хімічного складу x, коефіцієнти МЕ зв'язку η_{ijkl}^{FM} і η_{ijkl}^{AFM} можуть суттєво варіюватися для PFN і PFT.

Характеристичні радіуси $R_{\mu 1}$ та $R_{\mu 2}$ виникають завдяки ефекту поверхневого натягу (коефіцієнт поверхневого натягу μ). Залежно від технологічних умов значення $R_{\mu 1}$ та $R_{\mu 2}$ можуть змінюватися від кількох нанометрів до кількох сотень нанометрів і тому внесок $(R_{\mu 1}/R) + (R_{\mu 2}/R)^2$ у рівняння (2.3), (2.4) може збільшити коефіцієнт МЕ зв'язку у $10–10^3$ разів для середнього розміру $R \propto 20–50$ нм.

Коефіцієнт α_P лінійно залежить від температури: $\alpha_P=\alpha_{TY}\left(T-T_Y^C\left(1-\frac{R_{PY}}{R}\right)\right)$, де Y = "N" чи "T", а $T_Y{}^C$ – температури сегнетоелектричного переходу в однорідному об'ємі. Коефіцієнти α_L та α_M описуються виразами: $\alpha_L=\alpha_{LT}\left(T-T_N^Y\left(1-\frac{R_{LY}}{R}\right)\right)$ та $\alpha_M=\alpha_{MT}\left(T-\theta_C^Y\left(1-\frac{R_{MY}}{R}\right)\right)$. Температури Нєєля ($T_N{}^Y$) та Кюрі ($\theta_C{}^Y$) такі ж самі, як і для однорідного об'єму. Критичні розміри R_{PY}, R_{LY} і R_{MY} виникають з ефекту поверхневого натягу, зв'язаного з електрострикцією та магнітострикцією. Критичні розміри можуть бути додатними або від'ємними в залежності від форми нанообласті, знаків тензорних коефіцієнтів електро- і

магнітострикції і напряму поверхневого напруження (стиснення чи розтягнення). Всі ці величини залежать від складу x твердих розчинів PFN_xPZT_{1-x} і PFT_xPZT_{1-x}. Їх типові значення становлять (1–10) нм.

Для оцінки коефіцієнту лінійного МЕ зв'язку в об'ємному однорідному матеріалі врахуємо, що коефіцієнт МЕ білінійного зв'язку пропорційний $\mu_{ij} \propto g^{(e)}_{jqs} d^{(m)}_{iqs}$, де $g^{(e)}_{ijk}$ і $d^{(m)}_{ijk}$ – тензори п'єзоелектричного і п'єзомагнітного ефектів відповідно [75, 76]. Тому для оцінки внеску п'єзоефекту в білінійний член зв'язку твердого розчину потрібно оцінити добуток, $g^{(e)}_{jqs} d^{(m)}_{iqs}$. Відповідна спонтанна деформація $u^{(m)}_{ij} \propto s^{-1}_{ijps} q^{(m)}_{pskl} M_k M_l \propto s_{ijkl} d^{(m)}_{qkl} M_q$, де s_{ijkl} – компоненти тензору пружної піддатливості. Використовуючи значення $s_{ijkl} \propto 5\times10^{-12}$ Па$^{-1}$, максимальний п'єзоелектричний коефіцієнт, який відповідає морфотропній границі $Pb_{0.5}Zr_{0.5}TiO_3$, $g^{(e)}_{ijk} \propto 0{,}1$ Вм/Н при кімнатній температурі, а також спонтанну намагніченість $M \sim 5\times10^3$ А/м і значення магнетострикційної деформації $u^{(m)} \propto q^{(m)} M^2 / s \sim 10^{-6}$, отримуємо, що $d^{(m)} \propto u^{(m)} / (sM) \sim 10^2$ Па·м/А. Тому $g^{(e)} d^{(m)} \sim 10$ В/А і $\mu_{ij} \propto 10$ В/А або $1{,}3\times10^{-10}$ с/м. Це значення принаймні на три порядки менше, ніж значення ефективного МЕ коефіцієнту $\alpha = 1{,}3\times10^{-7}$ с/м, виміряні у роботі [66] для шаруватих наноструктурних матеріалів, де природа МЕ зв'язку виявляється нелінійною, а ефективний коефіцієнт МЕ зв'язку не задовольняє строгому визначенню лінійного МЕ зв'язку. З іншого боку для однофазних мультифероїків типовий коефіцієнт лінійного МЕ зв'язку порядку 10^{-10} с/м, в той час як для гетероструктур його значення зростає з 10^{-6} до 10^{-8} с/м.

Оцінимо ефективний МЕ коефіцієнт для шаруватих наноструктурних матеріалів, враховуючи їх фероїчну нелінійність і розмірні ефекти. Для випадку руху сегнетоелектричних доменних стінок в зовнішньому магнітному полі H має бути використаний більш складний вираз для α^{eff}_{ij}:

$$\alpha_{ij}^{eff}(R) = \alpha_{ij} + \beta_{ijk}(R)\varepsilon_{kl}^{eff} E_l^{coer} + \gamma_{ijk}(R)\chi_{kl} H_l^{crit} + \eta_{ijkl}(R)\varepsilon_{kn}^{eff} E_n^{coer}\chi_{lm} H_m^{crit} . \quad (2.5)$$

Тут об'ємна ε_{kl}^{eff} – локальна діелектрична проникність, χ_{kl} – магнітна проникність, коефіцієнти $\beta_{ijk}(R) \propto \left(1 + \frac{R_{\mu\beta}}{R}\right)$, $\gamma_{ijk}(R) \propto \left(1 + \frac{R_{\mu\gamma}}{R}\right)$ і $\eta_{ijkl}(R) \propto \left(1 + \frac{R_{\mu 1}}{R} + \left(\frac{R_{\mu 2}}{R}\right)^2\right)$. Відповідно до термодинамічної теорії локальна діелектрична проникність ε^{eff} в безпосередній близькості від сегнетоелектричної доменної стінки може бути набагато вище, ніж об'ємне значення діелектричної проникності $\varepsilon_{ij} \sim 1000$.

Залежність квадратичного ME коефіцієнту α^{eff} від середнього радіуса зерна R нанорозмірних керамік PFT_xPZT_{1-x} і PFN_xPZT_{1-x} була розрахована з рівняння (2.5) для $x = 0{,}4$ і наведена на рисунках 2.4,а та 2.4,б, відповідно**.** Величина α^{eff} нормована на об'ємне значення α. Критичне магнітне поле $H_j^{crit} = 3$ кЕ, коерцитивне електричне поле, "об'ємне" коерцитивне поле $E_i^{coer} = 15$ кВ/см і діелектрична проникність взяті з роботи [65] для x = 0,4. Всі інші матеріальні параметри для PFT_xPZT_{1-x} і PFN_xPZT_{1-x} наведені у роботах [72, 73]. З рисунку видно, що ME коефіцієнти різко зростають (від 50 до 200 і більше) із зменшенням радіуса зерна менше 10 нм. Таким чином досягається велике значення $\alpha^{eff} \sim (10^{-8}–10^{-7})$ с/м для наноструктурних матеріалів, на відміну від звичайного об'ємного значення $\alpha \sim (10^{-11}–10^{-10})$ с/м.

Нещодавно були виявлені феромагнітна і магнітоелектрична фази при кімнатних температурах із достатньо сильним лінійним і біквадратичним ME зв'язками у твердих розчинах PFN–PZT і PFT–PZT [65-67]. Механізм цього явища полягає в тому, що PZT має великі п'єзоелектричні коефіцієнти і сегнетоелектричну поляризацію, які посилюють лінійний і нелінійний ME зв'язок, біквадратичний ME зв'язок суттєво підсилюється розмірними ефектами. Однак в чистому PFN і PFT, так само як і в звичайному не

нанорозмірному $(PFN)_x(PT)_{1-x}$, внесок від біквадратичного ME зв'язку виявляється недостатнім для переходу у феромагнітний стан.

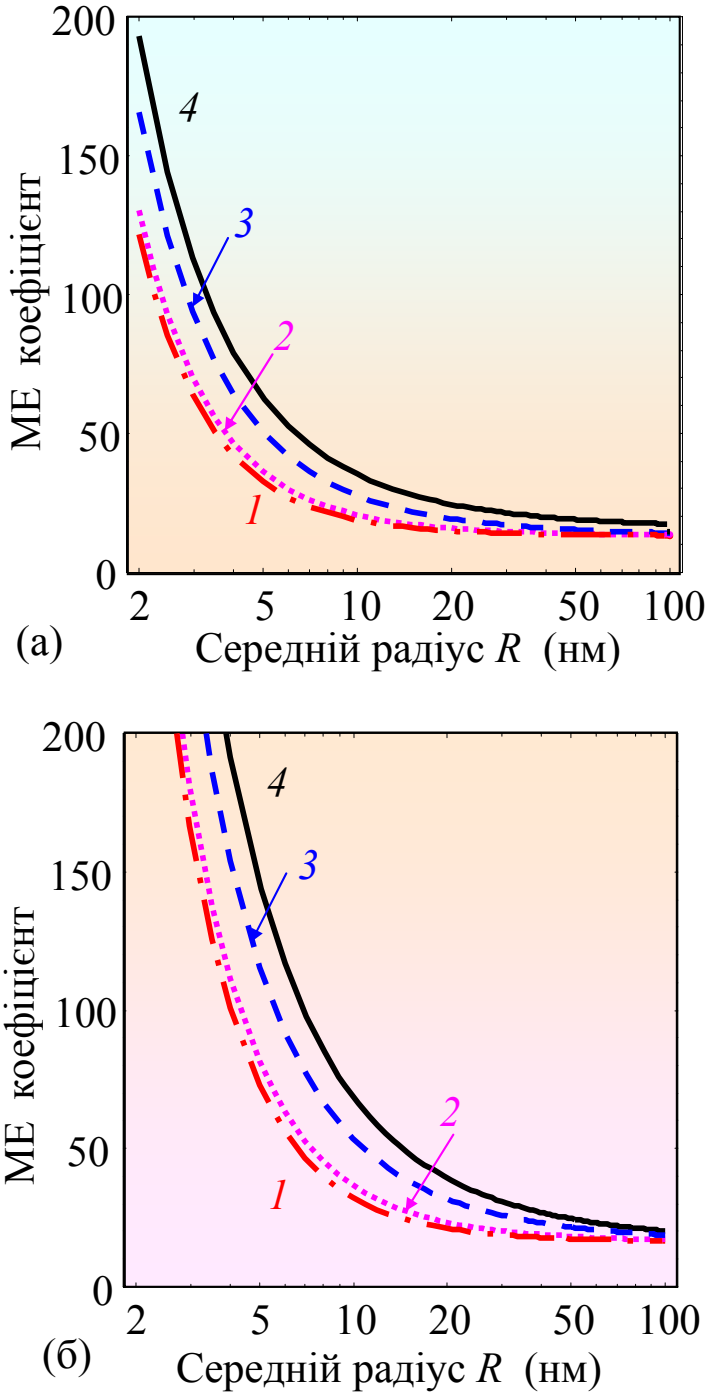


Рисунок 2.4 – Залежність квадратичного ME коефіцієнту α^{eff} від середнього розміру зерна R нанорозмірних керамік $PFT_xPZT_{(1-x)}$ (а) і $PFN_xPZT_{(1-x)}$ (б), розрахована з рівняння (2.5) для хімічного складу $x = 0{,}4$ та різних характерних радіусів: R_μ = 10 нм (1), 20 нм (2), 50 нм (3), 100 нм (4).

У випадку нанокерамік з твердих розчинів PFT_xPZT_{1-x} та PFN_xPZT_{1-x} їх великі (за рахунок домішки PZT) п’єзо- і електрострикційні коефіцієнти, значення констант МЕ зв'язку разом із достатньо великою поляризацією, дозволяє підтримувати феромагнітну фазу навіть при кімнатних температурах.

2.3. Висновки до розділу 2

Вперше виміряний феромагнітний резонанс у наночастинках $BiFeO_3$ з розмірами 110 нм і 30 нм. Кілька резонансних ліній, виявлених у спектрах наночастинок $BiFeO_3$ з середнім розміром 30 нм, можуть бути приписані феромагнітному спін-хвильовому резонансу. Виявилось, що неспіврозмірна структура спінової циклоїди руйнується внаслідок розмірного ефекту з урахуванням феромагнетизму.

Проведено теоретичний розгляд ефектів поверхневого натягу на границі нанорозмірного зерна у $PFT_xPZT_{(1-x)}$ і $PFN_xPZT_{(1-x)}$, що дозволило пояснити основні експериментальні результати, які спостерігали Еванс та ін. [66] і Санчес та ін. [65]. А саме, аномально великий ефективний коефіцієнт МЕ зв’язку α_{ij}^{eff} виникає у нанокераміці за рахунок розмірних та локальних ефектів, які збільшують його на 1–3 порядки в порівнянні зі звичайними кераміками. Показано, що існує реальна можливість збільшити величину $\alpha_{ij}^{eff}/\alpha_{ij}$ на 1–3 порядки завдяки розмірним ефектам і доменній структурі. Таким чином, розглянута в роботі нанозеренна кераміка з розмірами зерен 20–50 нм завдяки великому магнітоелектричному ефекту при кімнатній температурі є дуже перспективною для створення нового покоління пристроїв електронної техніки.

Розділ 3.
ДОСЛІДЖЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНОЇ ПОЗИСТОРНОЇ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ ТИТАНАТУ БАРІЮ

3.1. Позисторний ефект у титанаті барію

Титанат барію $BaTiO_3$ належить до сегнетоелектриків зі структурою перовськіту і визнаний класичним сегнетоелектриком, модельним для вивчення відповідних властивостей. Його структура представлена на рис. 3.1

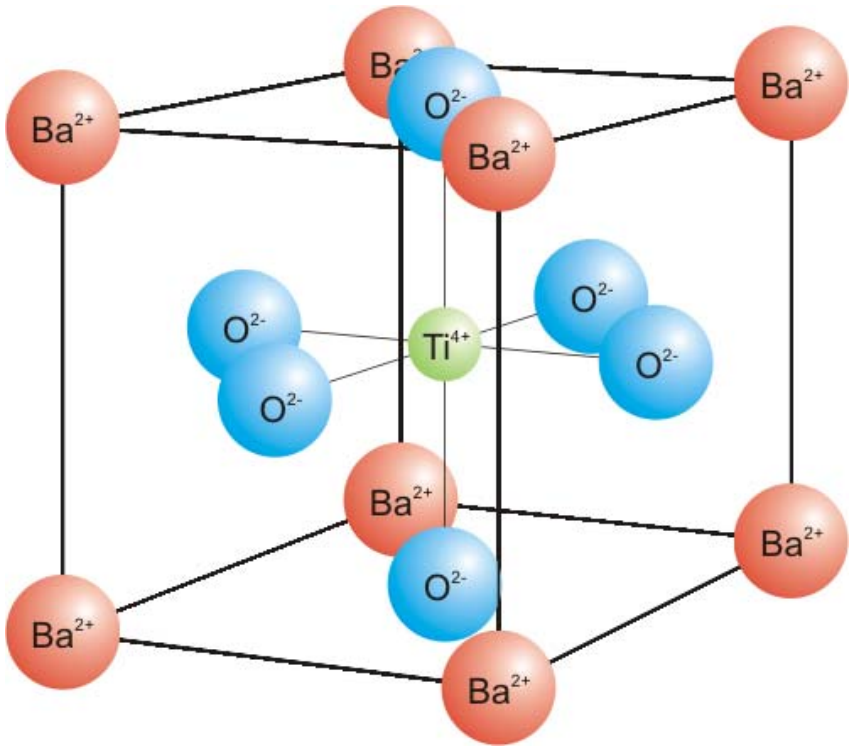


Рисунок 3.1 – Кристалічна структура сегнетоелектрика $BaTiO_3$

Інтерес до титанату барію пояснюється широкими можливостями його практичного застосування, оскільки поряд з високою механічною міцністю та хімічною стійкістю $BaTiO_3$ виявляє величезне різноманіття сегнетоелектричних властивостей не тільки при кімнатній температурі, а й при більш високих температурах. Провідну роль при цьому відіграють легуючі добавки (див. роботи [77-81]). Завдяки можливості змінювати

температуру фазового переходу разом з величинами спонтанної поляризації, піроелектричного коефіцієнта, коефіцієнта п'єзоелектричного зв'язку, коефіцієнта теплового розширення тощо з'являється можливість для розробки приладів та пристроїв на базі сегнетоелектриків. Для п'єзоелектричних застосувань зазвичай корисно мати незалежні від температури діелектричні властивості, а для цього треба зсунути температуру фазового переходу вбік від кімнатної. З іншого боку, для пристроїв з позитивним температурним коефіцієнтом опору (ПТКО) бажано мати фазовий перехід близько до температури оточуючого середовища. Так, наприклад, у ряді робіт [82, 83] показано, що ізовалентні добавки значно впливають на температуру сегнетоелектричного фазового переходу: Pb зсуває T_C в бік високих температур, а Sr, Sn і Zr – знижують її. Ізовалентні домішки до кераміки $BaTiO_3$ не мають помітного впливу на електропровідність в об'ємі зерен, тоді як домішки іншої валентності впливають як на сегнетоелектричну поведінку, так і на провідність, оскільки $BaTiO_3$ є напівпровідником з домішковою провідністю. Добавки можуть значно впливати на кінетику кристалізації кераміки, оскільки дифузія в процесі спікання піддається впливу домішок і компенсуючих заряд дефектів. Швидке зростання зерен кераміки перешкоджає зменшенню пористості, тому крупнозерниста кераміки менш щільна. Для підвищення щільності кераміки титанату барію вводять, наприклад, невелику кількість ніобію [84], що одночасно сприяє утворенню і найбільш мілкозернистої кераміки. Леговані рідкоземельними елементами титанати широко використовуються при виробництві багатошарових конденсаторів. Якість цих матеріалів сильно залежить від якості границь зерен, оскільки вони збільшують ізоляційний опір і строк використання конденсаторів під впливом зовнішнього електричного поля.

Однією з найбільш привабливих для практичного використання властивостей кераміки $BaTiO_3$ є ефект ПТКО. Суть цього ефекту полягає у значному зростанні опору з підвищенням температури, яке має місце у

деяких сегнетоелектриках з домішками поблизу температури фазового переходу T_C (рис. 3.2). Цей ефект дозволяє використовувати відповідні матеріали в якості позисторів, які широко застосовуються в системах теплового контролю і мають перевагу – відсутність механічних деталей, що швидко зношуються, вібро- та пило стійкість.

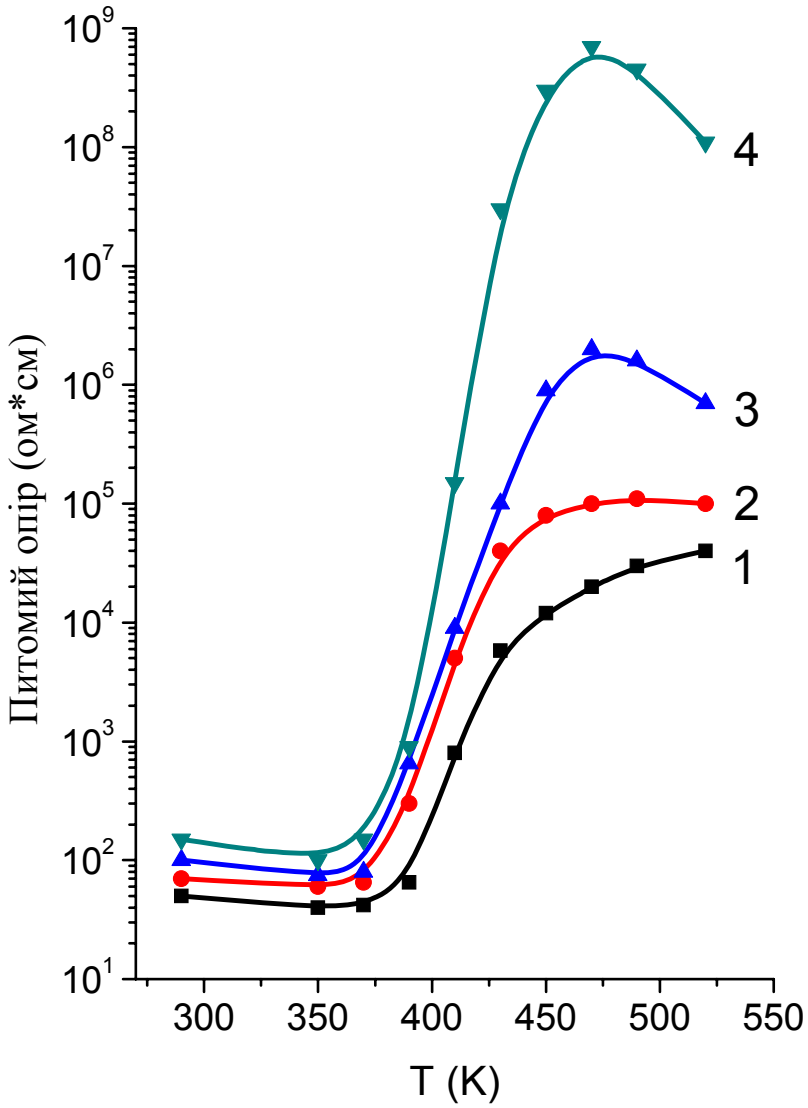


Рисунок 3.2 – Температурна залежність електроопору напівпровідникової кераміки $BaTiO_3$, легованої різними домішками: 1 – нелегована; 2 – Cr; 3 – Fe; 4 – Mn [85]

Вплив домішок на ефект ПТКО та розмір зерен широко вивчався багатьма авторами [79, 86, 87]. Як правило, цей ефект пов’язують з існуванням зеренних границь, які найчутливіші до присутності домішок у

зразку та до їх зарядового стану. Очевидно, що детальне розуміння електронної, кристалографічної та хімічної природи домішки або дефекта, їх положення у кристалічній гратці, зарядового стану відіграє визначну роль при рішенні задач з оптимізації робочих характеристик матеріалів шляхом управління реальною структурою. Тому для розуміння фізичної суті ефекту ПТКО актуальним є дослідження електронної структури домішок. Одним з методів, що дозволяють визначити структуру енергетичних рівнів парамагнітних центрів, тонкі деталі будови кристалічної гратки та параметри, які характеризують кінетику спін-граткової релаксації, внутрішні поля, утворені дефектами кристалічної гратки, є електронний парамагнітний резонанс (ЕПР). Широкі можливості застосування ЕПР визначаються інформацією, яку можна отримати з аналізу кількості резонансних ліній, їх положення, ширини, інтенсивності та форми.

У даній роботі було проведено комплексне дослідження кераміки титанату барію з різними добавками методами рентгеноструктурного аналізу, рентгеноспектрального мікроаналізу, електронного парамагнітного резонансу, а також вимірювання температурної залежності опору для виявлення корисних для практичного застосування характеристик і для з’ясування природи явищ, що спостерігаються. Основні результати опубліковані в роботах [88, 89],

3.2. Технологічна схема отримання зразків та методика експерименту

В якості вихідних реактивів було використано барій вуглекислий і стронцій вуглекислий марки "ч", диоксид титану та оксид свинцю марки "осч". Як легуючі добавки було використано оксиди ніобію, церію та марганцю. При цьому церій і марганець вводили у шихту у вигляді розчину азотнокислих сполук, які розкладалися на відповідні оксиди у процесі обпалу зразків. Вихідні матеріали змішували у стехіометричному співвідношенні. Мокрий помол здійснювали за допомогою планетарного

млина у поліетиленових барабанах з тілами, що мелють, з плавленого частково стабілізованого ітрієм диоксида цирконію. Зразки для дослідження (таблетки діаметра 12 мм і завтовшки 2 мм) пресували у сталевих прес-формах. Як технологічну зв'язку використовували 35%-й розчин полівинілового спирту. Обпалювання зразків здійснювали на повітрі у тиглях із щільно спеченого диоксида цирконію.

Отримані зразки ідентифікували рентгенографічним методом за діфрактограмами порошків, знятими на установці ДРОН-4-07 у CuK_{α}-випромінюванні з Ni фільтром.

Вимірювання спектрів ЕПР проводились при кімнатній температурі (300 К) на спектрометрі SE/X 2544, який працює на частоті 9,4 ГГц. Для ЕПР досліджень використовувались порошки відповідних складів кераміки.

3.3. Спектри ЕПР кераміки титанату барію $BaTiO_3$, легованої Sr, Nb та Mn

Методом електронного парамагнітного резонансу було досліджено зразки $BaTiO_3$ з домішкою Ce, а також $BaTiO_3$:Ce, в які було введено 0,1 ат. % Mn, та зразки кераміки $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ різного складу, леговані іонами Nb та Mn.

На зразках титанату барію, легованих оксидом церію, спостерігався спектр ЕПР, представлений на рис. 3.3. Найінтенсивніша лінія має g-фактор 1,9612. Лінія з таким g-фактором спостерігалась раніше та описана у багатьох роботах, проте її природа досі широко дискутується. Найчастіше її приписують або центру Ti^{3+}–Ln^{3+} (де Ln^{3+} – іон рідкоземельних елементів [79]), або центру Ti^{3+}–O^{-} [90]. Крім неї у спектрі спостерігається лінія з g = 5,549. Подібний спектр з близьким значенням g-фактора спостерігався раніше співробітниками нашого відділу у керамічних зразках титанату барію, легованих іонами рідкоземельних елементів (Y, La, Sm, Dy) [80]. Цей спектр було ідентифіковано як такий, що належить парамагнітному центру

Fe–V_O. У спектрі також можна виділити комплекс ліній у районі g-фактора 2,0. Найвірогідніше ці два спектри належать іонам марганцю, який увійшов до зразка в якості неконтрольованої добавки.

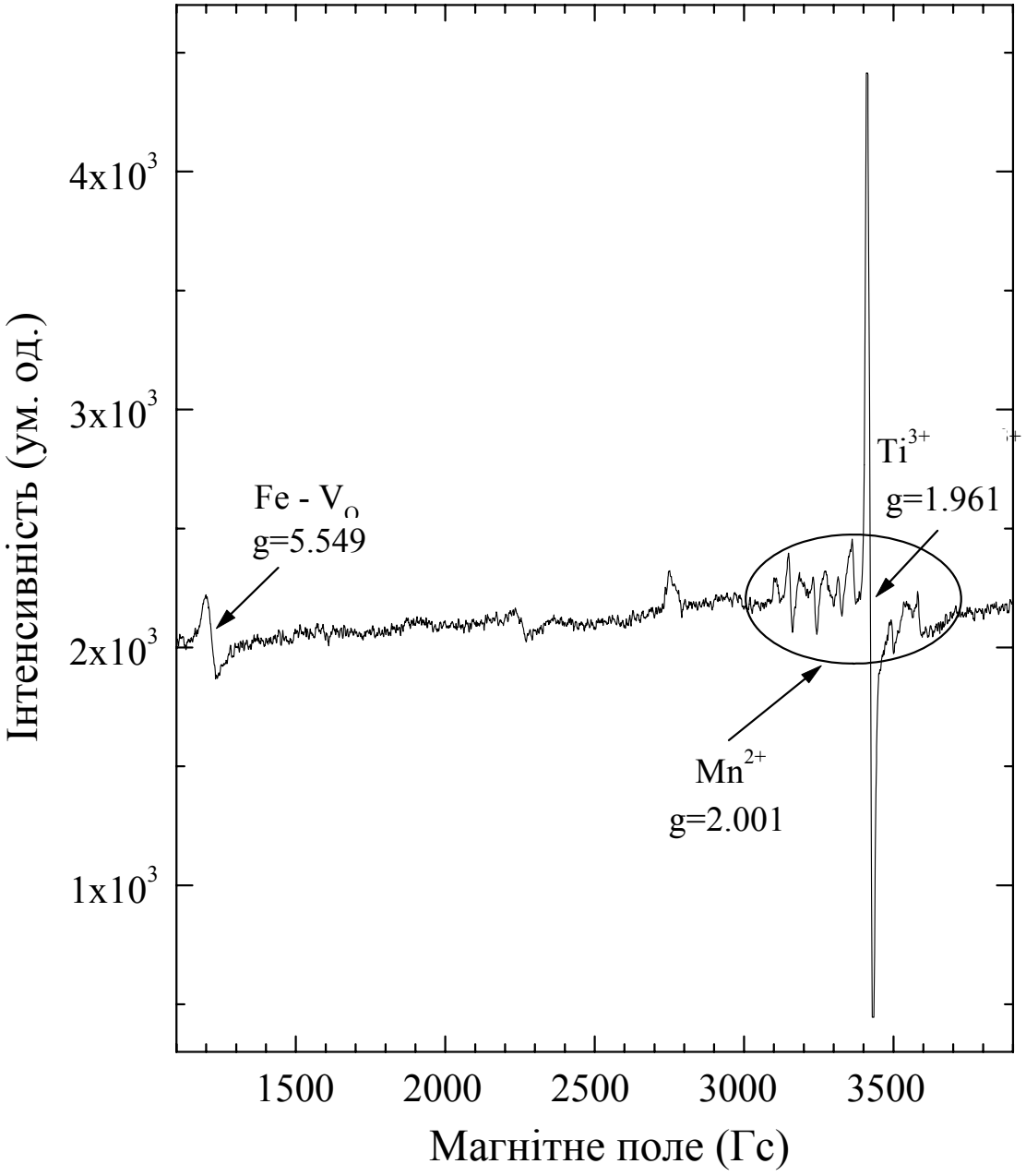


Рисунок 3.3 – Спектр ЕПР кераміки $BaTiO_3$, легованої Ce_2O_3

На рис. 3.4 представлено спектр ЕПР зразка титанату барію, легованого оксидом церію та марганцем. Можна зауважити, що спектр за виглядом схожий на спектр, що спостерігається у зразку без марганця. Однак

інтенсивність ліній в районі g-фактора 2,0 значно зросла, а інтенсивність ліній ЕПР з g-фактором 1,9612 трохи зменшилась. Інтенсивність спектра, що належить парамагнітному центру $Fe–V_O$, практично не змінилась.

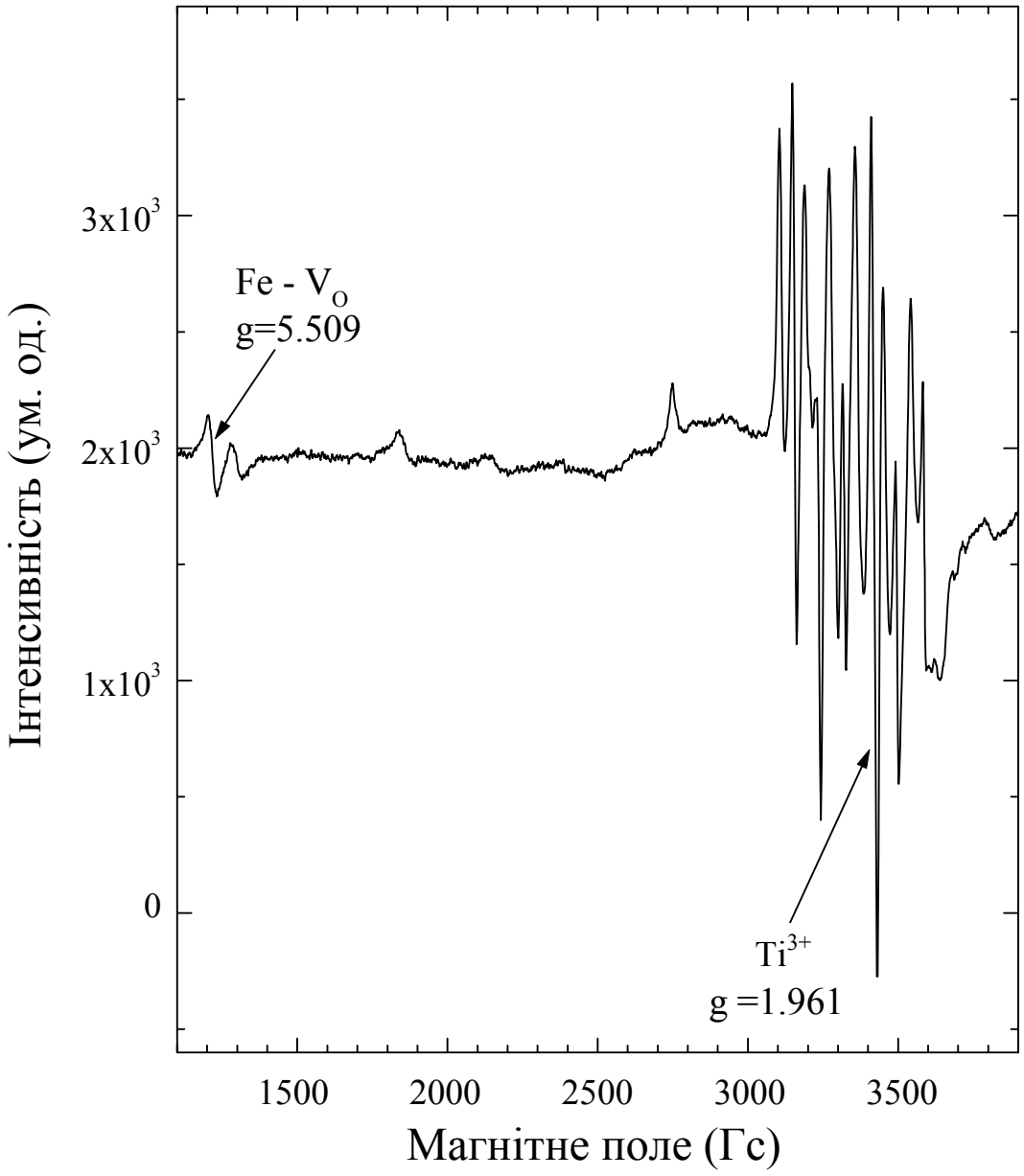


Рисунок 3.4 – Спектр ЕПР кераміки $BaTiO_3$, легованої MnO та Ce_2O_3

Легування кераміки титанату барію іонами стронцію, ніобію та марганцю приводить до появи в районі g-фактора 2,0 добре вивченого спектра, що належить іонам Mn^{2+} (рис. 3.5). Видно, що інтенсивність спектра

зменшується при збільшенні концентрації стронцію (концентрації марганцю та ніобію у зразках не змінювались).

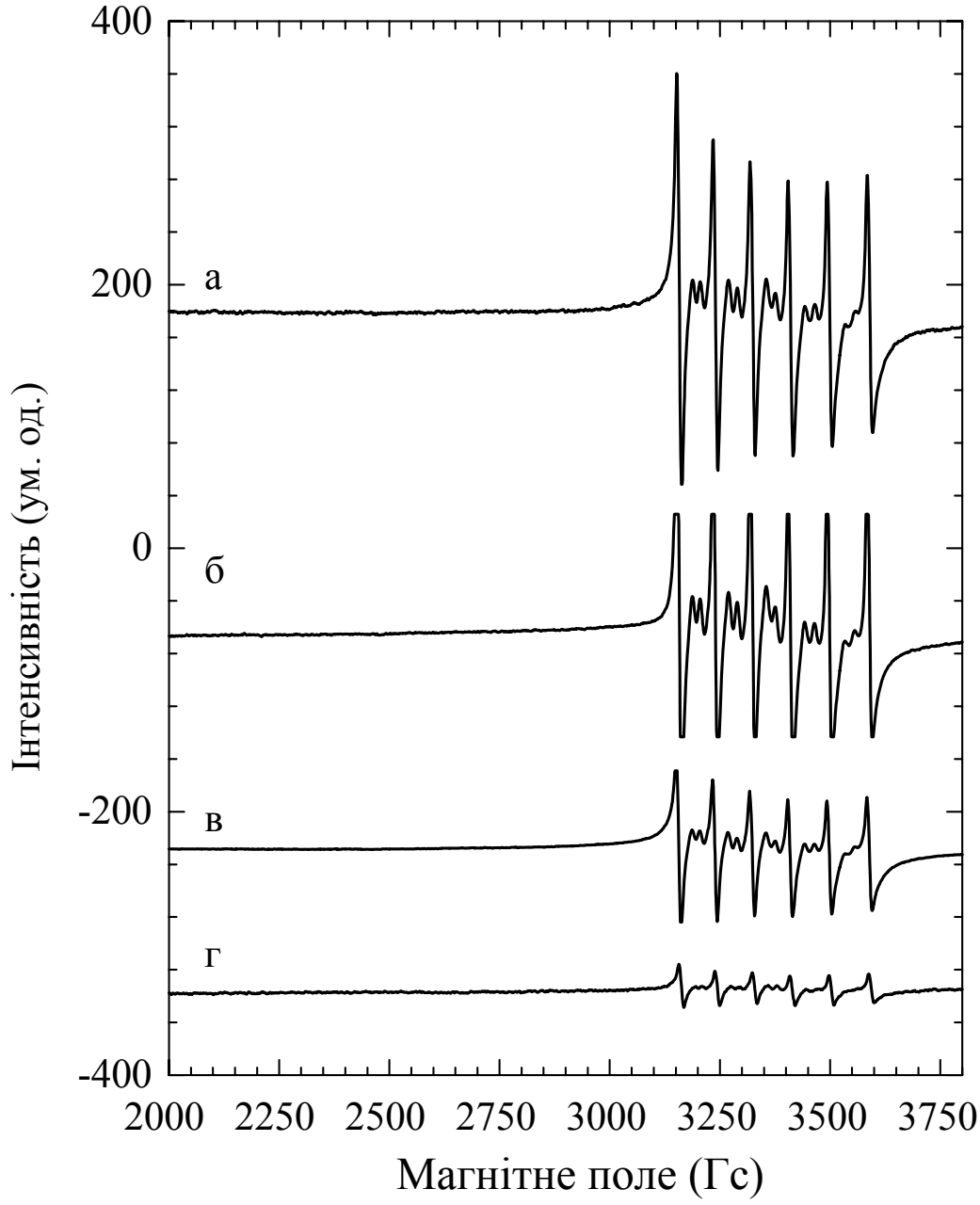


Рисунок 3.5 – Спектр ЕПР іонів Mn^{2+} у кераміці $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, легованій MnO та Nb_2O_5, різного складу: а – x = 0,2; б – x = 0,3; в – x = 0,35; г – x = 0,4

Залежність інтенсивності спектра марганцю від концентрації стронцію представлена на рис. 3.6. Зазначимо, що у цій серії зразків спектр, що належить центру Fe^{3+}–V_O, не спостерігався.

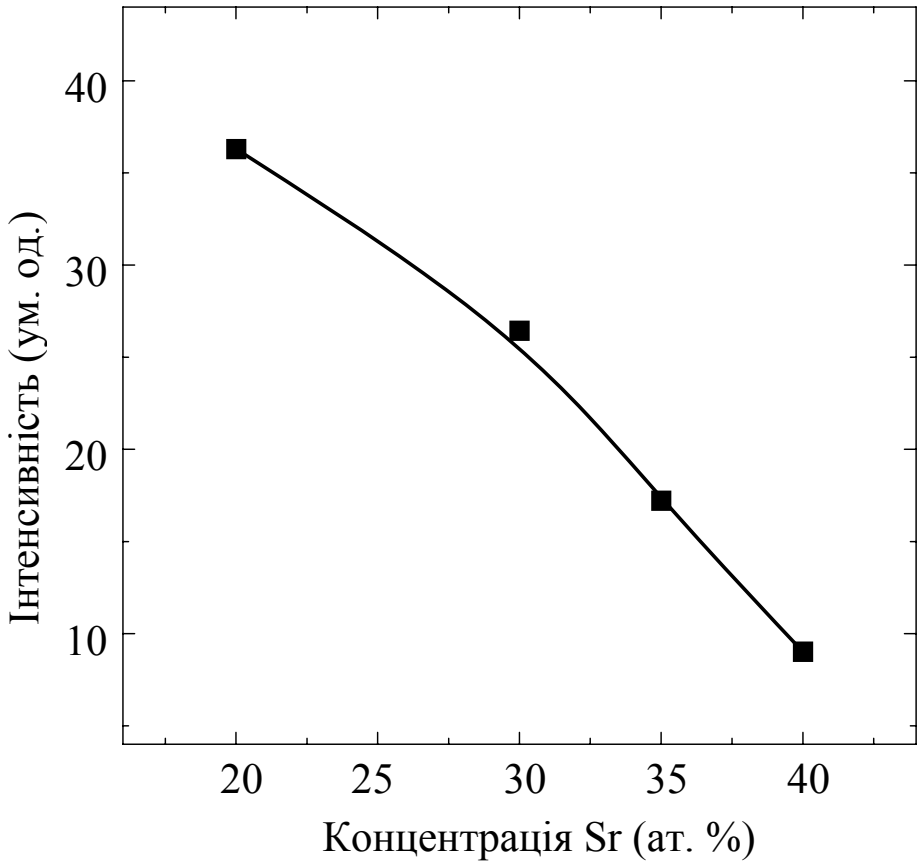


Рисунок 3.6 – Залежність інтенсивності спектра ЕПР іонів Mn^{2+} у $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, легованому MnO та Nb_2O_5, від концентрації стронцію

3.4. Інтерпретація спектрів ЕПР та механізми зарядової компенсації

Іони 3d-металів, які заміщують Ti^{4+}, зазвичай є акцепторами та діють як пастка для носіїв. Важливо розглядати вплив донорних і акцепторних домішок одне на одну та на властивості кераміки $BaTiO_3$ у цілому внаслідок необхідності компенсації надлишкового заряду, який вноситься домішками у гратку $BaTiO_3$. Такий взаємний вплив може привести до зміни зарядового стану домішки, зміни її положення у гратці і, як результат, до появи центрів Ti^{3+}. Подібні центри спостерігались також у легованій кераміці ЦТС [91]. У спектрах зразків титанату барію, легованого іонами церію, спостерігається лінія ЕПР, що належить парамагнітному центру Ti^{3+}–Ce^{3+} (g = 1,9612). Як

відомо, іонний радіус Ce^{3+} становить 1,034 Å, що значно перевищує іонний радіус Ti^{4+} (0,68 Å). Отже іони церію займають вузол типу A у гратці $BaTiO_3$. Для компенсації надлишкового позитивного заряду, який вноситься іонами церію у гратку титанату барію, може виникнути центр Ti^{3+}-Ce^{3+} і, як наслідок, у спектрі спостерігатиметься лінія, відповідна до цього парамагнітного центру. Подібні спектри вивчались колегами з нашого відділу раніше у зразках $BaTiO_3$, легованих іонами рідкоземельних елементів (див. [79]). Оскільки спостерігалась кореляція інтенсивності ліній ЕПР з концентрацією рідкоземельних іонів, не викликало сумніву, що спостережений спектр належить центру Ti^{3+}–Ln^{3+}, де Ln^{3+} – іон рідкоземельного елемента. Більш того, показано, що напівпровідникові властивості, які спостерігались у $BaTiO_3$: Ln, теж корелюють з інтенсивністю лінії з g = 1,9612 (у зразках з максимальною інтенсивністю цієї лінії спостерігався мінімальний опір і при зменшенні інтенсивності зростав опір зразків). Таким чином, не викликає сумніву, що спектр з g = 1,9612, що спостерігався нами, належить центру Ti^{3+}–Ce^{3+} і саме наявність у кераміці таких центрів обумовлює напівпровідникові властивості титанату барію.

У зразках $BaTiO_3$, легованих ніобієм, марганцем і стронцієм, такий спектр не спостерігався. Добре відомо, що ефект ПТКО, який спостерігається у кераміці $BaTiO_3$, легованій донорами (наприклад, рідкоземельними іонами чи іонами Nb^{5+}), може бути значно підвищений шляхом додавання невеликої кількості 3d-іонів. Найбільш ефективними серед таких добавок є Cu^{2+} чи Mn^{2+}. Таке додаткове легування приводить до досить великого відношення значень опору max/min при переході з кубічної параелектричної фази у тетрагональну сегнетоелектричну фазу. Іони ніобію Nb^{5+} (іонний радіус 0,69 Å) займають вузол типу B у гратці перовськіту і, подібно до іонів Ce^{3+}, вносять надлишковий позитивний заряд. Для його компенсації утворюються центри Ti^{3+}–Nb^{5+}, але їх g-фактор дещо відрізняється від g-фактора центра Ti^{3+}–Ce^{3+}. Однак у наших дослідженнях спектр ЕПР центра Ti^{3+}–Nb^{5+} виявити не вдалося, оскільки у зразках

спостерігався дуже інтенсивний спектр марганцю, g-фактор однієї з надтонких ліній якого співпадає з положенням ліній Ti^{3+}–Nb^{5+}. З іншого боку, для зарядової компенсації можуть утворюватись центри Nb^{5+}–Mn^{3+}. Нажаль Mn^{3+} непарамагнітний, тому неможливо спостерігати його методом ЕПР. Зазвичай ми можемо бачити тільки спектри іонів Mn^{2+} (S = 5/2) та Mn^{4+} (S = 3/2).

Досліджувана серія зразків спеціально іонами заліза не легувалася. Однак, як відомо, у кераміці, що містить титан, залізо присутнє як обов'язкова домішка, а оскільки у керамічних зразках завжди є власні дефекти (наприклад, вакансії кисню), то можлива поява спектра, що належить центру аксіальної симетрії Fe^{3+}–V_O. У кераміці титанату барію такий спектр може утворюватись у результати розщеплення спінових рівнів великим тетрагональним кристалічним полем, яке утворює вакансія кисню V_O, внаслідок чого може спостерігатись тільки одна лінія з g = 5,549 (B ~ 100 mT). Її можна описати ефективним спін-гамільтоніаном

$$H_{\text{эфф}} = g_{\text{эфф}} \beta H S_{\text{эфф}}$$

з ефективним спіном S_{eff} = 1/2. Такий тип спектра спостерігався для всіх центрів з вакансіями кисню та детально досліджений для парамагнітних центрів Fe^{3+}–V_O і Mn^{2+}–V_O у кераміці $SrTiO_3$ [92]. У монокристалах $BaTiO_3$ спектр ЕПР центрів Fe^{3+}–V_O раніше спостерігався у ромбоедричній фазі (за температури $T < 90$ K) у зразках, легованих залізом. При кімнатній температурі (в тетрагональній фазі) цей сигнал спостерігався у керамічних зразках $BaTiO_3$, легованих ніобієм і залізом, або у зразках, легованих іонами рідкоземельних елементів, у той час як на зразках, додатково легованих оловом, подібний спектр не спостерігався [84]. У досліджуваній серії зразків спектр аксіальної симетрії Fe^{3+}–V_O спостерігався тільки у титанаті барію, легованому іонами церію та іонами марганцю і церію. У зразках, легованих

ніобієм, марганцем і стронцієм, такий спектр був відсутній. Це може бути пов'язане з тим, що внаслідок зарядової компенсації Fe^{3+} перейшов у непарамагнітний стан Fe^{2+} і став недосяжний для ЕПР досліджень.

У чистій кераміці $BaTiO_3$ є можливість спостерігати спектр Mn^{2+} у низькотемпературних сегнетоелектричних фазах (орторомбічній та ромбоедричній) або у параелектричній фазі ($T > T_C$). Щоб спостерігати такі спектри при кімнатній температурі (тетрагональна фаза), необхідно легувати $BaTiO_3$ для створення спотворення гратки та зміни локальної симетрії. Подібний спектр спостерігався раніше при кімнатній температурі у зразках $BaTiO_3$, легованих La і Mn, і описаний у роботі [81]. Показано, що цей спектр належить двом центрам марганцю з g-факторами $g_{\parallel}$ = 2,028 і $g_{\perp}$ = 2,0024. Вище температури T_C було зафіксовано тільки один спектр з більшою інтенсивністю. В результаті наших вимірювань кераміки $BaTiO_3$, легованої Nb, Sr, Ce та Mn, при кімнатній температурі спостерігався спектр іонів Mn^{2+}. Дані, отримані за допомогою електронної мікроскопії, показали зменшення розмірів зерен кераміки зі збільшенням концентрації Sr. Отже, сильна залежність інтенсивності спектра марганцю від концентрації Sr може бути пов'язана саме зі зменшенням розмірів зерен. Оскільки спостережувані нами спектри походять від іонів Mn^{2+}, розміщених у зернах, то зменшення розмірів зерен призводить до зменшення кількості таких іонів за рахунок переходу іонів марганцю на границі зерен або у міжзеренний простір з подальшою перезарядкою до стану Mn^{3+}, який не є парамагнітним. Відповідно, зменшується й інтенсивність спектра Mn^{2+}.

3.5. Вивчення опору отриманих зразків кераміки $BaTiO_3$

Опір вимірювався чотиризондовим методом. Попередньо на торцеві поверхні досліджуваних зразків шляхом послідовного втирання індію та спектрально чистого графіту були нанесені покриття, що проводять, питомі поверхневі опори яких не перевищують 0.5 Ом/см^2. Зразки вміщувались у

вимірювальну комірку, основною частиною якої є притискаючий пристрій, за допомогою якого здійснювався електромеханічний контакт зразка з вимірювальною схемою. Сила притискання під час усіх вимірювань не змінювалась і дорівнювала 49 Н, площа контакту була 0,5 $см^2$, тиск становив $9{,}8 \cdot 10^5$ Па. Притискаючий пристрій з досліджуваним зразком вміщувався у герметичний товстостінний мідний стакан, який слугував корпусом вимірювальної комірки. Об'єм комірки перед проведенням вимірів заповнювався аргоном. Плавна зміна температури комірки із зразком здійснювалась у термостаті як у режимі нагрівання, так і в режимі охолодження. Вимірювання опору та температури проходило при сталій швидкості зміни температури 45 °/год. При такій швидкості максимальна різниця кривих $R(T)$ у режимі нагрівання та охолодження не перевищувала 2 %. Температура вимірювалась за допомогою мідь-константанової термопари. Електроопір вимірювався при сталому струмі 10 мкА; падіння напруги на зразку фіксувалось універсальним цифровим вольтметром В7-34А з похибкою вимірювання напруги від'ємної та додатної полярності ±0,01 %.

Відомо, що церій може існувати у двох валентних станах +3 і +4. Згідно з цим він може входити у кристалічну гратку титанату барію, заміщуючи або барій ($Ba^{2+} \rightarrow Ce^{3+}$), або титан ($Ti^{4+} \rightarrow Ce^{4+}$). При заміщенні двовалентного барію тривалентним церієм останній виступає як донор, викликаючи перехід відповідної кількості Ti^{4+} у Ti^{3+}, що обумовлює появу провідності у кераміці. При заміщенні $Ti^{4+} \rightarrow Ce^{4+}$ перехід $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ відсутній. Оскільки при спіканні кераміки церій може займати обидва положення, його переважне входження у те чи інше положення залежить від взаємного співвідношення у кераміці барію та титану.

При надлишку титану та недостачі барію церій переходить у чотиривалентний стан й ізоморфно заміщує титан за схемою $Ti^{4+} \rightarrow Ce^{4+}$. Проведені нами досліди повністю підтвердили наведені міркування.

На рис. 3.7 представлені результати вимірювання температурної залежності питомого опору керамічних зразків $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, легованих невеликою кількістю добавок ніобію (0,3 ат.%) та марганцю (0,1 ат.%). З рис. 3.7 видно, що при кімнатній температурі питомий опір усіх зразків дуже низький і змінюється у незначних границях від 2,5 кΩ·м до 4,7 кΩ·м. При підвищенні температури спостерігається значний ріст опору із збільшенням вмісту стронцію, тобто досліджувані зразки мають ефект позитивного температурного коефіцієнту опору. Зі збільшенням концентрації стронцію температура початку росту опору зсувається у бік низьких температур і при концентрації 0,4 цей зсув становить більш як 60 градусів.

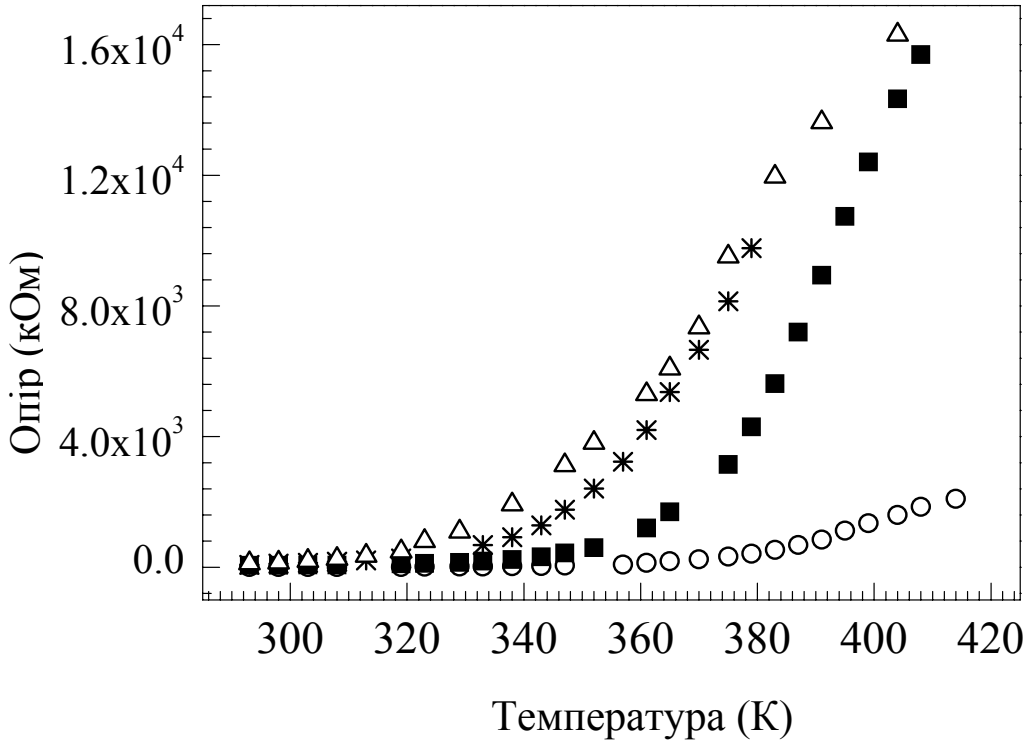


Рисунок 3.7 – Температурна залежність опору керамічних зразків титанату барію з різною концентрацією стронцію *x*: ○ – 0,2; ■ – 0,3; ∗ – 0,35; Δ – 0,4

Мінімальний опір зразків при кімнатній температурі залежить як від степені заміщення барію стронцієм, так і від кількості введеної легуючої добавки церію (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Опір зразків, легованих оксидом церію, при кімнатній температурі (кОм)

Вміст SrO, мол.%	Вміст CeO, мол.%							
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
15,0	10	2	–	35	140	1000	–	–
25,0	–	100	10	3	12	100	1000	–
35,0	–	1000	–	85	20	6	70	1000

При отриманні зразків, легованих оксидом ніобію, було використано технологічний режим, відпрацьований для отримання зразків, легованих оксидом церію. У табл. 3.2 наведено опір зразків при кімнатній температурі залежно від кількості введеної легуючої добавки оксиду ніобію при сталому вмісті оксиду стронцію 25 мол.%.

Отримано типові залежності опору зразків позисторної кераміки, легованої 0.3 мол.% оксиду ніобію, від температури при різній степені заміщення барію стронцієм. З отриманих даних видно, що область початку ПТКО закономірно зміщується у сторону низьких температур із зростанням степені заміщення барію стронцієм. Однак варто зазначити, що склади позисторної кераміки з відносно низькою температурою Кюрі (T_C < 40 °C) мають ширину зони перетворення більш як 7–10 °C, що не дозволяє використання позисторного ефекту для регулювання температури об’єкта, що нагрівається, з точністю ±0,5 °C, яка потребується у більшості випадків.

.

Таблиця 3.2 – Опір зразків, легованих оксидом ніобію

Кількість введеного оксиду ніобію, мол.%	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Опір зразків, кОм	300,0	10,0	3,0	100,0	> 1000,0

Разом з тим існує низка задач, наприклад, у пристроях для зігрівання людей в екстремальних і критичних ситуаціях, коли необхідно підтримувати температуру із заданою точністю у межах 37–38 °С. Для рішення таких задач може бути використаний принцип позисторного регулювання за допомогою термодатчиків і електронного блока управління. Для цього необхідні термодатчики з максимально високою чутливістю. Разом з тим чутливість термоопорів, що випускаються промисловістю, відносно невисока. Так, для кращих типів термоопорів, таких як ММТ-1, ММТ-4, КМТ-4 та інших, температурний коефіцієнт опору не перевищує 3–5 %/град. Для розробленої нами позисторної кераміки у температурному діапазоні до 40 °С цей показник значно вищий і може досягати значень більше ніж 20 %/град, що дозволяє суттєво спростити конструкцію електронного блока управління та підвищити точність регулювання заданої температури. Розроблений прилад пройшов успішне випробування на спеціальних мішках для зігрівання людей у кризових ситуаціях.

Вимірювання електроопору показало, що при кімнатній температурі опір зростає на порядок величини зі збільшенням концентрації Sr. Температура ефекту ПТКО сильно залежить від вмісту Sr і при x = 0,4 стрибок опору відбувається при 60 °С, що є дуже важливим для застосувань наприклад, у пристроях, де необхідні термодатчики з максимально високою чутливістю.

3.6. Висновки до розділу 3

У нашій роботі ми вивчили вплив домішок Sr, Ce, Nb та Mn на властивості кераміки $BaTiO_3$. Іони Nb і Ce обумовлюють напівпровідникові властивості кераміки $BaTiO_3$, а іони Mn створюють центри, які є пастками для носіїв заряду. $SrTiO_3$ є віртуальним сегнетоелектриком з $T_C(SrTiO_3) << T_C(BaTiO_3)$. Отже, легування $BaTiO_3$ титанатом стронцію призводить до зсуву T_C у бік нижчих температур. На основі отриманих результатів та попередніх досліджень зроблено передбачення типу та концентрації домішок у кераміці $BaTiO_3$, що забезпечать ефект ПТКО при кімнатній температурі. Було виготовлено відповідні зразки та експериментально підтверджено існування ефекту позитивного температурного коефіцієнту опору при температурах, близьких до кімнатної, при вмісті стронцію більше 35 ат. % та концентраціях церію, ніобію та марганцю 0,1–0,3 ат. %. Таким чином, для досягнення потрібної величини ефекту ПТКО та температурного діапазону його існування доречним є легування кераміки $BaTiO_3$ домішками кількох типів.

Оскільки домішки і недовершеності кристалічної гратки відіграють провідну роль у сегнетоелектричних матеріалах, в особливостях їх властивостей, результати, отримані при дослідженні дефектів і домішок у $BaTiO_3$, можуть бути використані при виготовленні матеріалів з наперед заданими корисними властивостями.

Розділ 4
ВИВЧЕННЯ ВЛАСНИХ ТА ДОМІШКОВИХ ДЕФЕКТІВ У $SrTiO_3$

Безсвинцеві перовськітні оксиди з високою діелектричною сприйнятливістю й електричною поляризацією привертають особливу увагу вчених завдяки своїм корисним для використання властивостям [93-95]. До таких матеріалів належать віртуальні сегнетоелектрики, які є параелектриками аж до абсолютного нуля температур, але вже невелика зміна констант взаємодії, викликана, наприклад, тиском або додаванням домішок, робить їх істинними сегнетоелектриками. Віртуальний сегнетоелектрик $SrTiO_3$ є класичним представником класу матеріалів з простою структурою перовськіту, що є кубічною до 105 K, нижче якої вона перетворюється у тетрагональну структуру.

Через високу здатність до поляризації віртуальних сегнетоелектриків домішки можуть сильно впливати на властивості ґратки матеріалу, особливо в низькій температурній області (див. наприклад [96]). Електронні властивості й фазова діаграма титанату стронцію залежать від змісту кисню й домішок. Тому виявлення й дослідження цих домішок видається важливою задачею. За низької концентрації легуючих іонів, ізовалентні атоми, що мають іонний радіус, менший або більший ніж іони, які вони заміщують, можуть істотно впливати на властивості і навіть індукувати сегнетоелектрику [97-99]. Аналіз світової літератури відносно впливу домішок на властивості віртуальних сегнетоелектриків $SrTiO_3$ дозволив встановити, що ізовалентні домішки, такі як Ca^{2+}, який заміщує Sr^{2+}, індукують сегнетоелектричний фазовий перехід, температура якого T_C залежить від концентрації домішок. Оскільки всі властивості цих матеріалів мають аномалії поблизу T_C, виникає можливість створення матеріалів на замовлення з високим рівнем властивостей, таких як діелектрична сприйнятливість, п’єзоелектричні модулі, теплоємність, піроелектричний коефіцієнт тощо.

Електронний парамагнітний резонанс, як вже було зазначено, є найчутливішим методом для того, щоб досліджувати домішки. Неконтрольовані домішки з кількома десятками мас. % концентрації були виявлені й вивчені нещодавно в іншому віртуальному сегнетоелектрику $KTaO_3$ [100, 101]. Наскільки нам відомо, до нашої роботи не було ніякого дослідження неконтрольованих домішок в наноструктурному $SrTiO_3$, легованому ізовалентними іонами.

Титанат стронцію є перспективним матеріалом, чиї функціональні властивості широко використовуються у численних активних елементах п’єзоелектричних перетворювачів, оптичних модуляторах, приладах пам’яті, конденсаторах з високою діелектричною сталою, мікрохвильових приладах, фотокаталізаторах тощо. Мініатюризація мікроелектронних виробів, мікроелектромеханічних систем, перехід до нанотехнологій потребують розробки нових високоточних технологічних методів для виробництва титанатів як високоякісних однорідних композитів у формі нанопорошків або плівок з контрольованою морфологією, які містять знехтувано малу кількість функціональних домішок. Розробка нових методів синтезу, аналіз зміни структури нанопорошків титанату стронцію при різних температурах, а також вивчення кореляції між їх структурою та характеристиками поляризації, що залежать від концентрації внутрішніх і домішкових дефектів, є важливими завданнями для науковців, які працюють у цій галузі. Можливість контролю власних і домішкових дефектів, таких як кисневі вакансії V_O або іони перехідних металів Mn, Fe, Cr, створить нове покоління електронних пристроїв на основі оксидних матеріалів зі структурою перовськіту [102-104]. Незважаючи на значні досягнення у цій галузі, інтерес до розробки нових підходів до виробництва наноструктурованих і нанорозмірних перовськітоподібних оксидів та дослідження взаємозв’язків між умовами синтезу, розмірами та властивостями цих матеріалів постійно зростає [105]. Моделі, що існують нині, не надають ясного розуміння природи внутрішніх і домішкових дефектів у $SrTiO_3$ [106-108].

У цьому розділі представлено результати дослідження за допомогою методу ЕПР неконтрольованих домішок в $SrTiO_3$, легованому Ba або Ca з концентраціями менше ніж 6 мол.% [109]. Були виявлені домішкові іони Mn^{4+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, що заміщують Ti^{4+}, а також парамагнітні центри з вакансіями кисню або стронцію. Крім цього, було вивчено природу структурних дефектів (власних і домішкових) у легованому хромом $SrTiO_3$ ($SrTiO_3$:Cr) у формі високодисперсних порошків за різних умов температурної обробки [110]. Для визначення умов формування наночастинок $SrTiO_3$:Cr умови синтезу зразків та теплової обробки змінювались, щоб досягти значного впливу на структуру вихідних частинок і процесу дегідратації та кристалізації.

4.1. Підготовка зразків і рентгенівський контроль

Керамічні зразки $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$, $Sr_{1-x}Ba_xTiO_3$ з концентраціями x = 0,01, 0,02, 0,04 і 0,06 були виготовлені за звичайною керамічною технологією змішування оксидів зі стадіями синтезу і спікання. Суміш реактивів $SrCO_3$, $CaCO_3$ або $BaCO_3$ була зважена відповідно до складу вищезгаданих композицій. Після кульового розмелювання в спирті протягом 5 годин з використанням барабанів з тефлону й куль двоокису цирконію в планетарному млині порошки були висушені та потім відпалені при 1200 ^oC протягом 4 год. Відпалені порошки мололися знову протягом 5 год, щоб одержати розмір частинок менше 5 мкм. Таблетки діаметром 10 мм були одноосно спресовані під тиском 100 МПа. Відпал був виконаний у повітрі при 1400 ^oC протягом 1 год.

Щільність отриманих керамічних зразків була в межах від 94 % до 98 % від теоретичної рентгенівської щільності, значення щільності були виміряні методом Архімеда, використовуючи діетиловий фталат як імерсійну рідину.

Рентгенівські дифракційні порошкограми, записані при кімнатній температурі на дифрактометрі DRON-1.5 з використанням CuKα-випромінення, від керамічних порошків досліджуваних зразків відповідали кубічній фазі P3m3 (221) симетрії та структурі перовськіту (див. рис. 3.1). Розрахований методом найменших квадратів параметр ґратки становив a = 0,38970 нм. Це значення фактично збігається зі стандартом ASTM для $SrTiO_3$ 84-0443 (a = 0,38980 нм).

Параметри ґратки всіх досліджених зразків були ідентичні в межах помилки визначення їхніх розмірів (± 0,00005 нм). Таким чином, різниця в атомних числах і в іонному радіусі Sr, Ca, Ba в межах існуючої концентрації легування не впливає на параметри ґратки твердих розчинів. На рис. 4.1 як зразок наведена рентгенівська лінійна діаграма твердого розчину $Sr_{0.94}Ca_{0.06}TiO_3$.

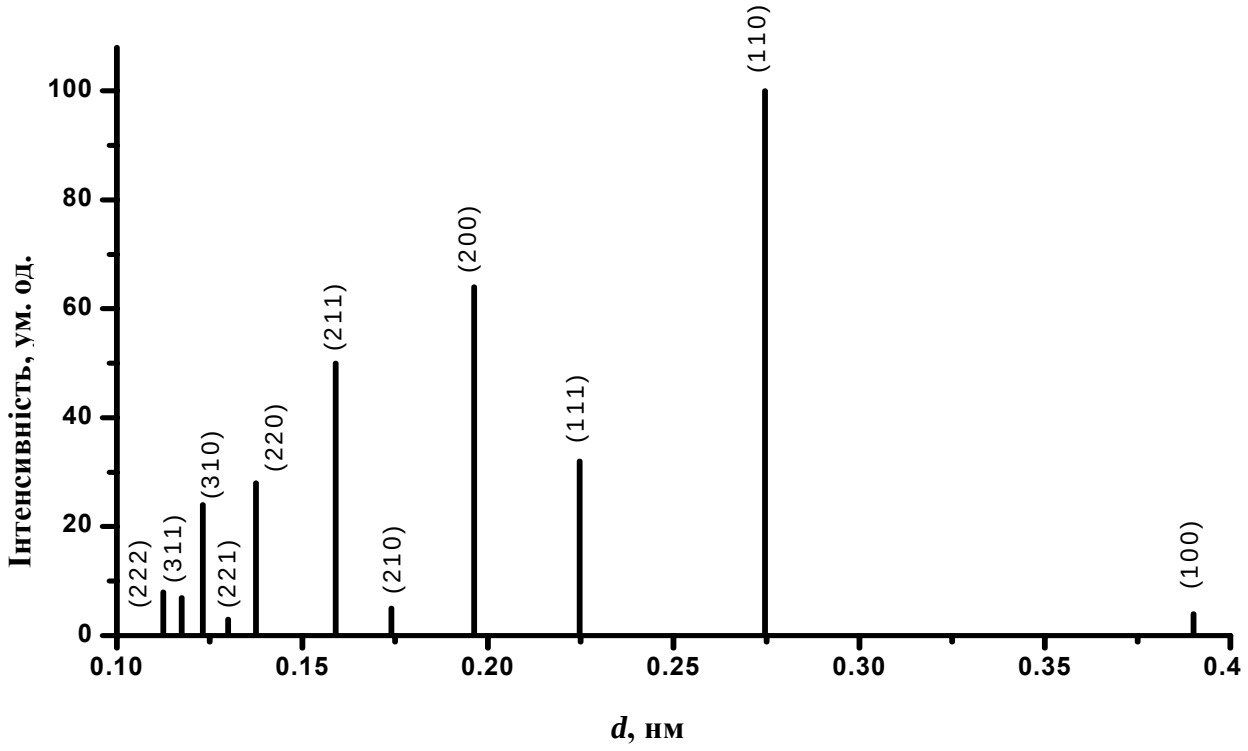


Рисунок 4.1 – Рентгенівська лінійна діаграма твердого розчину $Sr_{0.94}Ca_{0.06}TiO_3$

Наночастинки $SrTiO_3$:Cr були отримані двофазним сольвотермальним методом, який детально описаний у роботі [111]. Напівгідрат ацетат стронцію був розведений при 300 °C в олеїновій кислоті у молярному відношенні 1:6. Потім 0,7 ммоль n-бутоксиду титану змішували з 0,8 ммоль розчину олеату стронцію та 11 мл толуолу. Стронцій використовувався у надлишковій кількості для того, щоб врахувати можливе утворення $SrCO_3$ і попередити формування TiO_2 у кінцевому продукті. Після цього до отриманого розчину додавали 3,5 мл 4M NaOH з невеликою добавкою $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ у кількості 0,1 мол.% по відношенню до титану. Суміш вміщувалась у тефлонову чашку, яку герметично закривали в автоклав з нержавіючої сталі, що був попередньо прогрітий до 180 °C і витримувався при цій температурі протягом 12 год. Для отримання якомога більшої кількості матеріалу, синтез повторювався кілька разів з кожною новою порцією. Після синтезу вищу прозору фазу толуолу було відокремлено та змішано з етанолом у кількості від 3-х до 4-х об'ємів толуолу. Жовтуватий осад був зібраний та розведений у толуолі. Після цього знову додали від 3-х до 4-х об'ємів етанолу, осад зібрали та висушили. Щоб позбавитись надлишку Sr, порошок промивався у 1 М оцтової кислоти. Для отримання ряду порошків з різними розмірами частинок отримані зразки відпалювались у повітрі протягом 1 год при 400, 600 та 800 °C. Порошки вивчались методом рентгенівської дифракції за допомогою PAN аналітичного рентгенівського дифрактометра з CoK випромінюванням та порошку Ag в якості внутрішнього стандарту.

Вимірювання спектрів ЕПР проводились з використанням ЕПР спектрометра ELEXSYS E580 FT/CW X-band (Bruker). Усі спектри реєструвались при кімнатній температурі. Розмір частинок було оцінено на основі вимірів TEM (transmission electron microscopy) на мікроскопі JEOL JEM-1200EX. Додатково для підтвердження отриманих даних було записано ЯМР спектри ядер ^{47}Ti та ^{49}Ti на спектрометрі AVANCE 400 (Bruker).

4.2. Вивчення власних та домішкових дефектів у легованих хромом нанопорошках $SrTiO_3$

Було записано спектри ЕПР у нанопорошках $SrTiO_3$ з розмірами частинок 5 нм, 18 нм та 35 нм. Результати представлено на рис. 4.2.

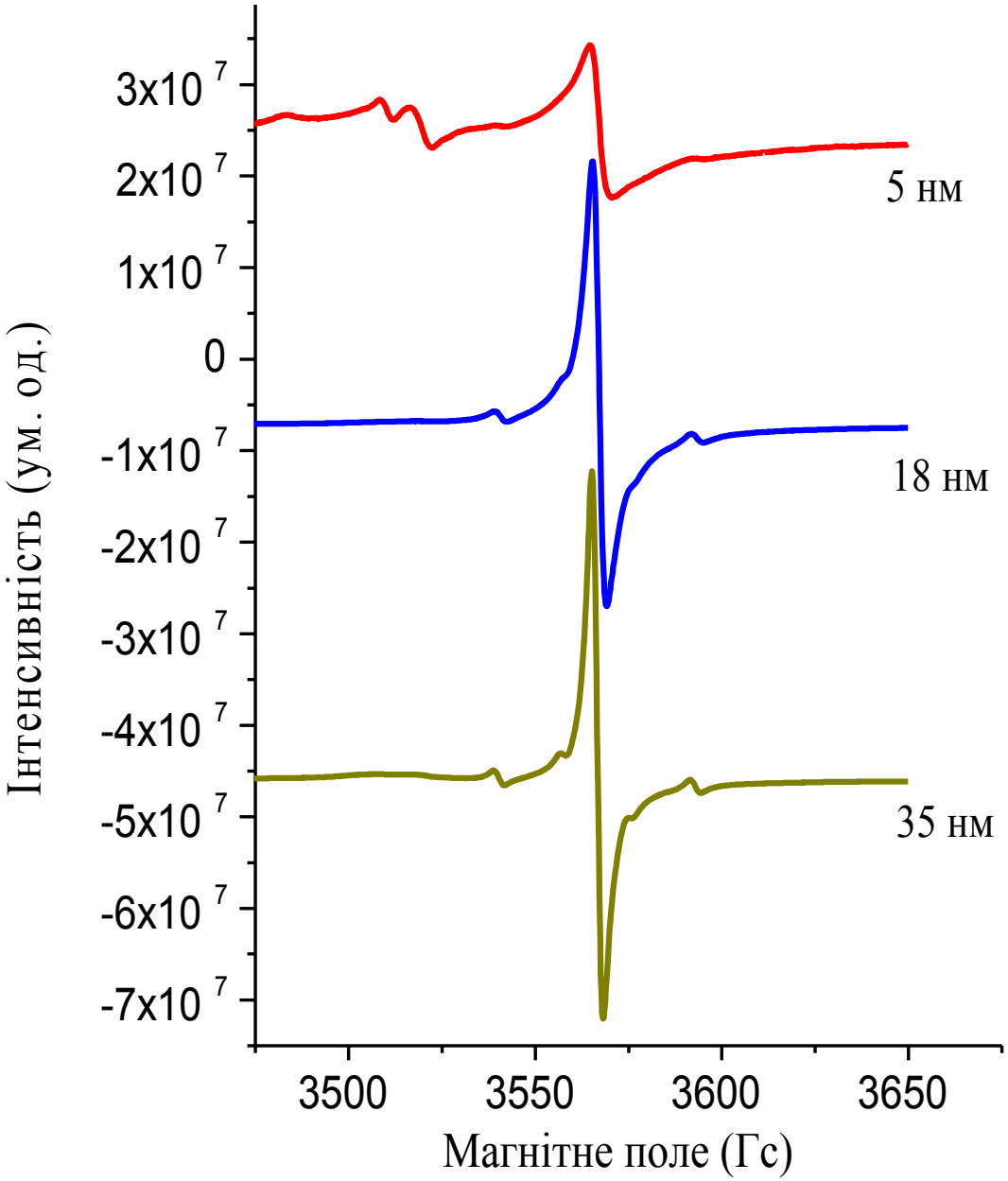


Рисунок 4.2 – Спектри ЕПР іонів Cr^{3+} у нанопорошках $SrTiO_3$:Cr з різним розміром зерен

Два добре розділені спектри надтонкої структури спостерігаються з обох боків основної резонансної лінії для обох партій зразків. Дві зовнішні лінії ЕПР цього спектра мають більшу інтенсивність і більше розрізняються, у той час як пара ліній, ближчих до центральної, менш видима. Всі чотири лінії рівновіддалені від центральної лінії в межах точності вимірів. Відстань від основного резонансного піку свідчить про те, що надтонка структура чотирьох ліній належить ізотопу ^{53}Cr з ядерним спіном $I = 3/2$. Величина резонансного поля центральної лінії та наявність надтонкої структури дозволяють нам з впевненістю віднести центральну лінію до домішкових іонів Cr^{3+}. Вона присутню в усіх зразках $SrTiO_3$:Cr, де іони хрому замішують іони Ti^{4+}.

Такий самий спектр ЕПР іонів Cr^{3+} спостерігався у монокристалах $SrTiO_3$:Cr [112-114]. Монокристали $SrTiO_3$, що вивчались в цих роботах, були вирощені методом кристалізації при плавленні у полум'ї (метод Вернейля) та леговані хромом. Іони Cr^{3+} мають електронний спін $S = 3/2$, отже спектр ЕПР цих іонів може бути описаний спін-гамільтоніаном

$$\hat{H} = \mu_B gHS + D(S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) + E(S_x^2 - S_y^2) + ASI \qquad (4.1)$$

з такими константами: $g_x = g_y = 1{,}9761 \pm 0{,}0005$, $g_z = 1{,}9783 \pm 0{,}0005$, $D = 0{,}466 \pm 0{,}002$ см$^{-1}$, $|E| = 0{,}273 \pm 0{,}005$ см$^{-1}$, $|A| = (16{,}2 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-4}$ см$^{-1}$.

В роботі [113] спостерігались спектри ЕПР іонів Cr^{3+} від двох парамагнітних центрів (ПЦ): кубічний октаедричний ПЦ Cr^{3+} та слабший ПЦ Cr^{3+} ромбічної симетрії. Зарядова компенсація здійснювалась завдяки кисневим вакансіям V_O. Можна припустити, що спостережувані спектри ЕПР ПЦ Cr^{3+} відрізняються один від одного внаслідок технології синтезу нанопорошків $SrTiO_3$, легованих хромом. Отже, зарядовий стан та симетрія ПЦ Cr^{3+} у нанопорошках $SrTiO_3$ значно залежать від технології синтезу та концентрації внутрішніх і домішкових дефектів.

Зразки з розміром частинок 5 нм було відпалено при температурах 400, 600 та 800 °С. Відповідні спектри ЕПР іонів хрому представлено на рис. 4.3. На якісному рівні видно, що відпал призводить до зростання інтенсивності центрального резонансу та замивання низько польової лінії, що присутня у спектрі. До того ж більш явною стає надтонка структура спектра ^{53}Cr.

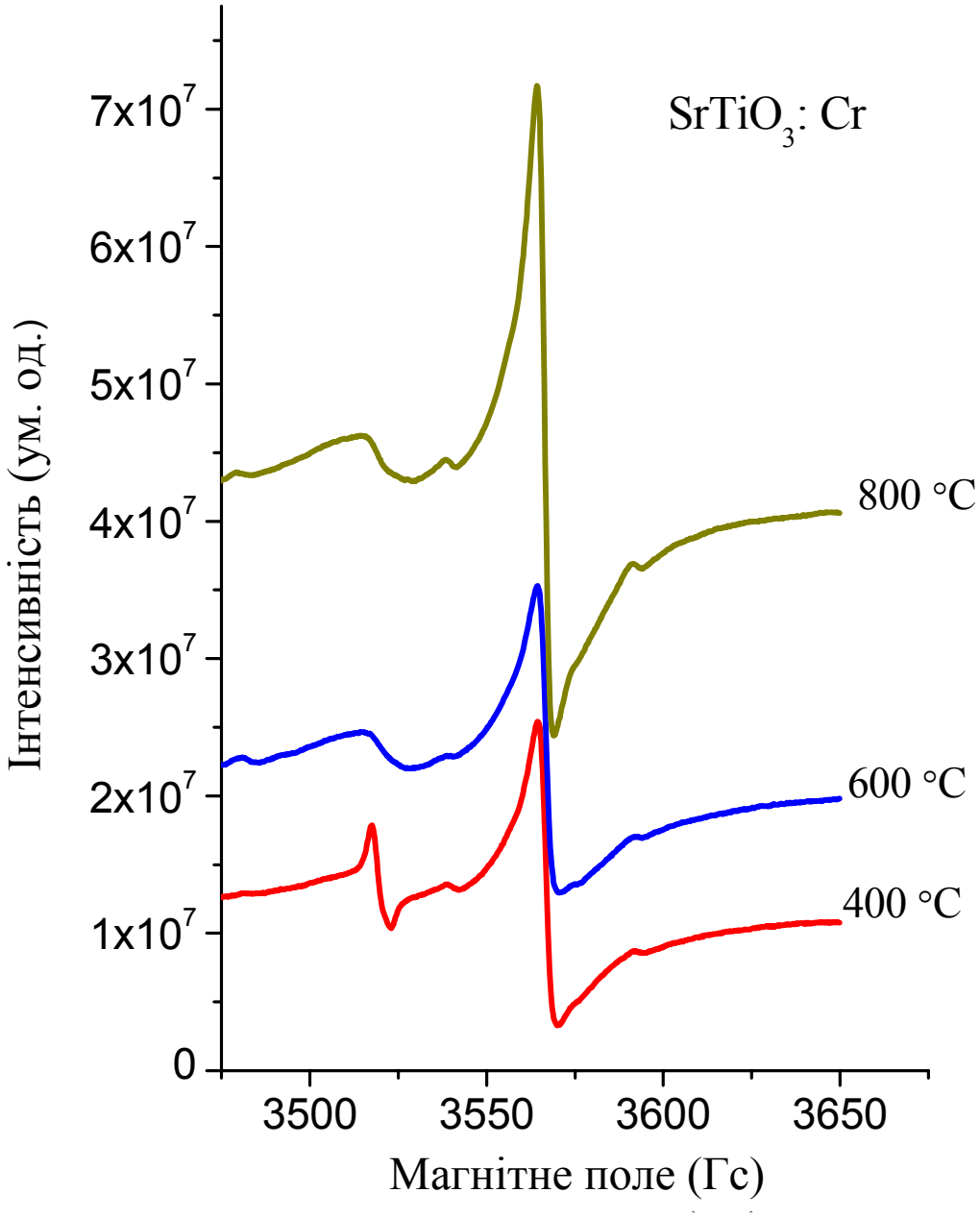


Рисунок 4.3 – Спектри ЕПР іонів Cr^{3+} у нанопорошках $SrTiO_3$:Cr з розміром зерен 5 нм, відпалених при різних температурах

4.2.1. Спектри ЕПР хрому в областях, віддалених від поверхні

Отримані спектри було проаналізовано за допомогою програми Peakfit для розділення резонансних ліній. Результат розділення для зразків з розміром частинок 35 нм представлено на рис. 4.4.

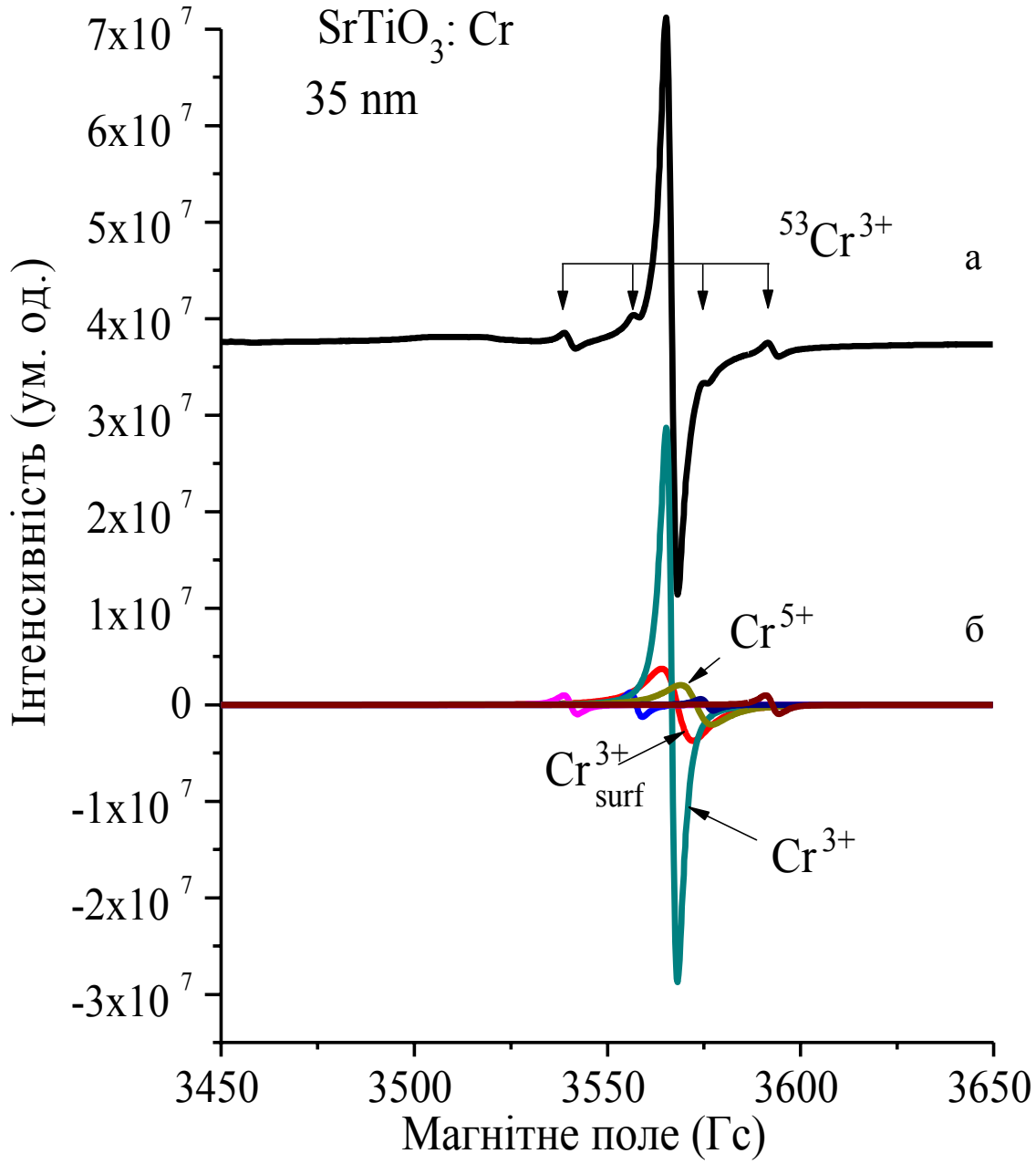


Рисунок 4.4 – Розділення спектрів ЕПР у нанопорошках $SrTiO_3$:Cr з розміром зерен 35 нм: а – експеримент; б – комп'ютерна обробка за допомогою програми Peakfit

Асиметричну лінію центрального переходу можна описати як суперпозицію кількох ліній. При цьому, виходячи з аналізу спектрів для усіх зразків, можна бачити, що інтенсивність центральної вузької лінії з g-фактором g = 1,978 зменшується зі зменшенням розмірів частинок. При цьому зростає інтенсивність іншої лінії, яка стає домінуючою для зразків з розміром частинок 5 нм (рис. 4.5). Така поведінка лінії, значення g-фактора, а також той факт, що зразки були леговані іонами хрому, тобто ці парамагнітні центри переважають будь-які неконтрольовані домішки – все це дало нам можливість стверджувати, що вузька спектральна лінія належить іонам Cr^{3+}, які містяться в областях частинки, віддалених від поверхні.

Розташування іонів Cr^{3+} на місці Ti^{4+} призводить до виникнення надлишкового негативного заряду. Цей надлишок має бути скомпенсований для того, щоб дотриматись вимог електронейтральності матеріалу. У подібних випадках компенсація надлишкового негативного заряду зазвичай відбувається завдяки виникненню кисневих вакансій. Така модель підтверджується результатами роботи [115], в якій була знайдена значна кореляція між Cr^{3+} та V_O. Із аналізу спектрів ЕПР було отримано дані про те, що кисневі вакансії містяться у третій координаційній сфері іонів Cr^{3+} та представляють лінійний комплекс Cr^{3+}–O–Ti^{3+}–V_O–Ti^{3+}.

4.2.2. Поверхневі центри хрому

Більш складні спектри ЕПР спостерігались у вихідних зразках легованих хромом нанопорошків $SrTiO_3$ з розмірами частинок 5 нм (див. рис. 4.2). Видно, що у спектрах з’являються дві додаткові лінії у нижчих полях. Також помітно зростає інтенсивність двох ліній з g-факторами 1,970 та 1,975. Результат розділення центрального резонансу цього спектру на складові з використанням програми Peakfit представлено на рис. 4.5. Крім вузької лінії іонів Cr^{3+}, розташованих в об’ємі частинки, присутні резонанси,

інтенсивність яких зменшується зі збільшенням розмірів частинки. Логічно припустити, що ці резонанси походять від парамагнітних центрів, які містяться на поверхні частинки. Одна з цих ліній спостерігалась раніше на тонких плівках $SrTiO_3$ [116] і була приписана поверхневому центру Cr^{3+}_{surf}.

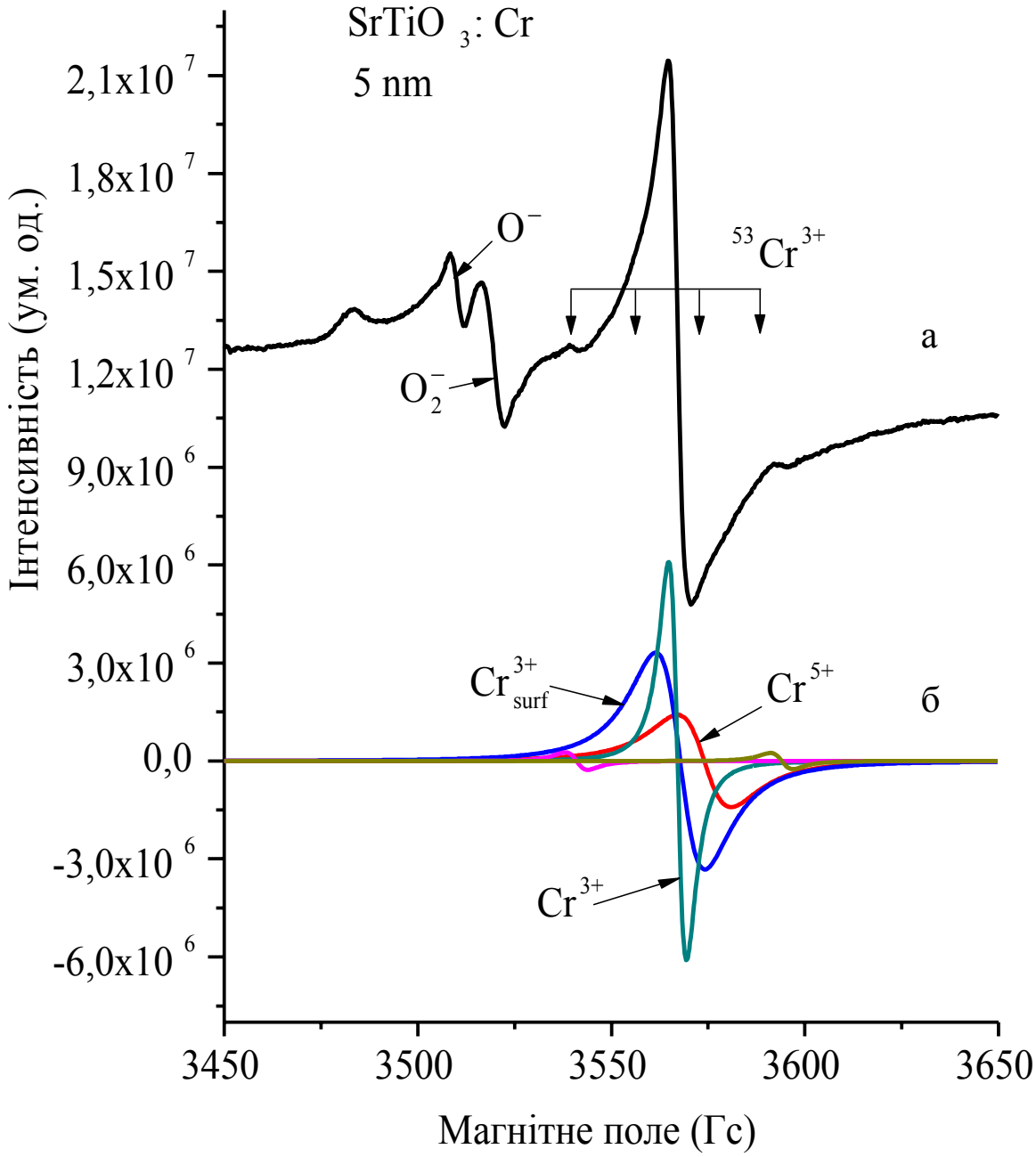


Рисунок 4.5 – Розділення спектрів ЕПР у нанопорошках $SrTiO_3$:Cr з розміром зерен 5 нм: а – експеримент; б – комп'ютерна обробка за допомогою програми Peakfit

Інша лінія з $g \approx 1{,}970$ може бути віднесена до іона Cr^{5+}. Раніше спектри ЕПР ПЦ Cr^{5+} спостерігались у нанопорошках $SrTiO_3$ та ZrO_2 [117-119]. Залежність інтенсивностей цих сигналів ЕПР від температури відпалу подібна до тієї, що спостерігається для ПЦ Cr^{3+}_{surf}. Таким чином, іони Cr^{5+} також можуть бути віднесені до поверхневих. Слід зазначити, що зазвичай лінії ЕПР іону Cr^{5+} спостерігаються при низьких температурах (див., наприклад, [117, 120]). Те, що ми записали спектр цього ПЦ, можна пояснити розмірними ефектами.

Крім зазначених ліній від поверхневих парамагнітних центрів хрому, спостерігається дві ліній у нижчих полях, природу яких буде розглянуто далі. Ці лінії з'являються тільки у зразках з найменшим розміром частинок, а інтенсивність лінії, віднесеної до Cr^{3+}_{surf}, зростає зі зменшенням розміру частинок. Це дозволило нам стверджувати, що всі ці центри знаходяться на поверхні частинок.

Лінія ЕПР Cr^{3+}_{surf} ($g = 1{,}975$) зсунута у бік більших магнітних полів по відношенню до лінії, яка належить об'ємному центру Cr^{3+} ($g = 1{,}978$). Порівняння величини зміни g-фактора з теоретично розрахованою у роботі [121] дозволяє нам пов'язати цю лінію з поверхневим ПЦ. Розрахунок проводився за формулою

$$\Delta g = -\frac{e\hbar}{2m^2c^2}\frac{1}{\Delta E}\sin^2\theta\int \psi^* L_x\left[\overline{\nabla} U \times \overline{p}\right]_x \psi d^3r \equiv -A\sin^2\theta,$$

де ΔE – різниця енергій між основним і збуреним станом; **L**, **U** та **p** – кутовий момент, електричний потенціал та імпульс парамагнітного електрона; θ – кут між напрямком магнітного поля та нормаллю до поверхні, ψ – хвильова функція.

Як було показано у [121], різниця у значеннях g-факторів, які відповідають парамагнітним центрам на поверхні та всередині зразка,

становить $\Delta g = -(3-5)\cdot 10^{-3}$, тобто лінія ЕПР від центрів на поверхні частинки зсунута у бік більших магнітних полів відносно об'ємної лінії на кілька десятків гаусс згідно з експериментом. Це добре узгоджується з отриманою нами величиною $\Delta g = -0{,}003$ для ліній Cr^{3+} всередині та на поверхні наночастинок.

Інтенсивність резонансної лінії Cr^{3+}_{surf} у $SrTiO_3$:Cr з розмірами частинок 18 нм та 35 нм значно нижча (див. рис. 4.4 і 4.5). Отже очевидно, що у нанопорошках парамагнітні центри Cr^{3+}_{surf} «відчувають поверхню».

Дослідження спектрів зразків, відпалених при різних температурах (див. рис. 4.3), показало, що в усіх нанопорошках, які вивчались, інтенсивність ліній ЕПР, а саме: ліній Cr^{5+}, поверхневого Cr^{3+}_{surf} та об'ємного Cr^{3+}, залежить від температури відпалу. Інтенсивність ліній ЕПР Cr^{3+} збільшується зі зростанням температури відпалу, доводячи збільшення кількості відповідних центрів. Це також добре узгоджується з отриманими раніше відомостями про те, що зі зростанням температури відпалу зростає розмір частинок, а отже і частка ПЦ, які містяться всередині частинки, збільшується [122].

Відносну частку наночастинок у поверхневому шарі матеріалу можна оцінити із відношення інтенсивностей ліній ЕПР Cr^{3+} і Cr^{3+}_{surf}. Із порівняння інтегральних інтенсивностей ліній, що належать іонам хрому на поверхні та всередині частинок, ми зробили висновок, що частка іонів Cr^{3+} на поверхні частинки зростає у 4,3 рази. Крім того, ширина лінії від ПЦ Cr^{3+}_{surf} також збільшується зі зменшенням розмірів зразка, що узгоджується з загальним правилом для спектрів ПЦ в об'ємі та на поверхні наночастинок (див., наприклад, [122])

4.2.3. Спектри ЕПР центрів кисню

Як зазначалось раніше, разом з добре розрізненими сигналами від іонів хрому у різних положеннях та різному зарядовому стані, спектр ЕПР містить сильно уширені сигнали у нижчих резонансних полях. Беручи до уваги форму (гаусова форма ліній) та величину g-факторів (g = 2,004 і 2,008) цих сигналів, ми віднесли їх до кисневих парамагнітних центрів O^- та O_2^- (див. рис. 4.5). Ці центри ідентифіковані у вихідних зразках нанопорошків $SrTiO_3$:Cr з розміром частинок 5 нм, а також відпалених при температурах 400, 600 та 800 °C. У нанопорошках $SrTiO_3$:Cr з розмірами частинок 18 та 35 нм спектри ПЦ O^- та O_2^- не спостерігались. Сигнал ЕПР з g = 2,004 пов'язаний з наявністю абсорбованих іонів кисню O_2^- на поверхні нанопорошків $SrTiO_3$:Cr. Такі центри спостерігались раніше у TiO_2, SrO_2, Al_2O_3 і формуються на частково відновленій поверхні матеріалу шляхом абсорбції кисню [123]. Отримана величина g-фактора g = 2,004 вказує на стабілізацію іонів O_2^- поблизу іонів Ti^{4+} у TiO_2. Наявність таких центрів викликана захопленням кисню O_2 на іонах титану Ti^{3+} за такою формулою: $2Ti^{3+} + O_2 = 2Ti^{4+} + O_2^-$.

Сигнал ЕПР з близьким значенням g-фактора g = 2,008 раніше спостерігався у TiO_2 і був пов'язаний з термально стимульованим формуванням діркових центрів O^- [124]. Крім того, подібний спектр O^- описаний для $BaTiO_3$ в роботі [125]. Досі немає чіткого розуміння того, за яких умов з'являються і стабілізуються поверхневі та об'ємні центри O^-. Було показано, що параметри спектрів ЕПР захоплених радикалів O^- співвідносяться з параметрами спектрів ПЦ O_2^- і неможливо відокремити їх без використання ізотопів кисню [126]. Спектр ЕПР абсорбованих центрів O^- в оксидах дещо спотвореної C_{2v} симетрії (SnO) не спостерігався, оскільки поверхневі дірки O^- швидко захоплюють електрон: $O^- + e^- = O^{2-}$. Спектри

ЕПР іонів O^{2-} не спостерігаються. Швидкість цієї реакції можна зменшити, створюючи пастки для електронів, наприклад, шляхом введення домішок.

Сигнал ЕПР O^- може спостерігатись в оксидах з низькою провідністю [127]. Очевидно, з цієї причини ми можемо спостерігати сигнал ЕПР від центрів O^- у нанопорошках легованого хромом $SrTiO_3$, чия електропровідність є низькою. Висока дисперсія порошків, створюючи великі енергетичні бар'єри на границях зерен, також ускладнює рекомбінацію електронних і діркових центрів.

4.2.4. Порівняння даних ЕПР та ЯМР досліджень

Усі зразки було досліджено також методом ЯМР (див. [110]). Було записано спектри ядер ^{47}Ti (I = 5/2)) та ^{49}Ti (I = 7/2) на частоті 28,2 МГц. Отримані дані було порівняно з даними досліджень методом ЕПР. Це порівняння підтвердило існування іонів Ti^{3+} та Ti^{4+}, а також взаємодію іонів Ti^{4+} з парамагнітними центрами різної природи, а саме: Ti^{3+}, Cr^{5+}, Cr^{3+}_{surf}, O^- та O_2^-. Так, спектри ЯМР від обох ядер титану були досить інтенсивними у нанопорошках з розміром дерен 18 і 35 нм, при цьому їхня інтенсивність зменшувалась у зразках з розміром частинок 5 нм – як вихідних, так і відпалених при різних температурах. Це можна пояснити співіснуванням іонів Ti^{4+} і Ti^{3+} з переважною кількістю останніх. Така ситуація можлива за умови, що у зразках з найменшим розміром зерен присутня велика кількість іонів кисню O^- та O_2^-, а також фрагментів OH^-, які пов'язані, відповідно, з іонами Ti^{3+}, Ti^{4+} та молекулами води, локалізованими на різних поверхневих центрах та фрагментах структури. Аналіз спектрів ЯМР показав зростання інтенсивностей обох сигналів від іонів титану в різному зарядовому стані у нанопорошках з розміром частинок 18 нм, відпалених при 800 °C, що корелює з даними ЕПР про різке зростання інтенсивності лінії об'ємного Cr^{3+} при одночасному зменшенні інтенсивності сигналів ЕПР Cr^{5+} і Cr^{3+}_{surf}.

У зразках з розміром частинок 35 нм спостерігались вузькі інтенсивні сигнали від обох ядер титану, у той час як широка лінія, яку раніше було пов'язано з існуванням в матеріалі великої кількості іонів O^-, O_2^- та фрагментів OH^-, локалізованих на різних поверхневих центрах, практично зникала. Це також добре узгоджується з даними ЕПР, які свідчать, що у зразках з розміром зерен 35 нм зростає інтенсивність лінії ЕПР іонів Cr^{3+} в об'ємі частинки, сигнали від поверхневих центрів Cr^{3+}_{surf} та Cr^{5+} сильно зменшуються, а сигнали від центрів O^- та O_2^- зникають. Наявність вузьких ліній ЯМР ^{47}Ti і ^{49}Ti та лінії ЕПР об'ємних центрів Cr^{3+} свідчить про те, що іони Ti^{3+} і Cr^{3+} локалізовані у практично досконалих октаедричних положеннях.

Попередній аналіз структури і оптичних властивостей [128], а також порівняння його результатів з результатами, отриманими методами ЕПР і ЯМР, показали, що спостережувані спектри парамагнітних центрів Cr^{3+}_{surf}, O^- та O_2^- належать до структури оксиду титану.

4.3. Дослідження неконтрольових домішок у кераміці $SrTiO_3$

Для порівняння з даними, отриманими для нанорозмірних порошків $SrTiO_3$, а також досліджених раніше зразків кераміки з додаванням іонів марганцю, було виконано дослідження методом ЕПР домішок у кераміці $SrTiO_3$, легованій іонами Ba та Ca. Вимірювання спектрів ЕПР було здійснено при T = 300 K за допомогою радіоспектрометра Radiopan SE/X2410, що працював в частотній області 9,3 Ггц. Спостережувані спектри представлені на рис. 4.6 і 4.7. В усіх керамічних зразках $SrTiO_3$, легованих Ba або Ca, спектри подібні, а саме вузькі й інтенсивні центральні лінії біля g-фактора $g \sim 2$ і слабші лінії по обидва боки від центральних. Такий тип спектрів ЕПР характерний для зразків кераміки, де всі лінії тонкої структури змазані і зберігається тільки центральна лінія, яка відповідає переходу між

спіновими станами ±1/2. Оскільки надтонкі лінії в кераміці також зберігаються, походження ліній слабкої інтенсивності може бути зумовлене надтонкою структурою, пов'язаною із взаємодією спіну парамагнітного електрона зі спінами ядер.

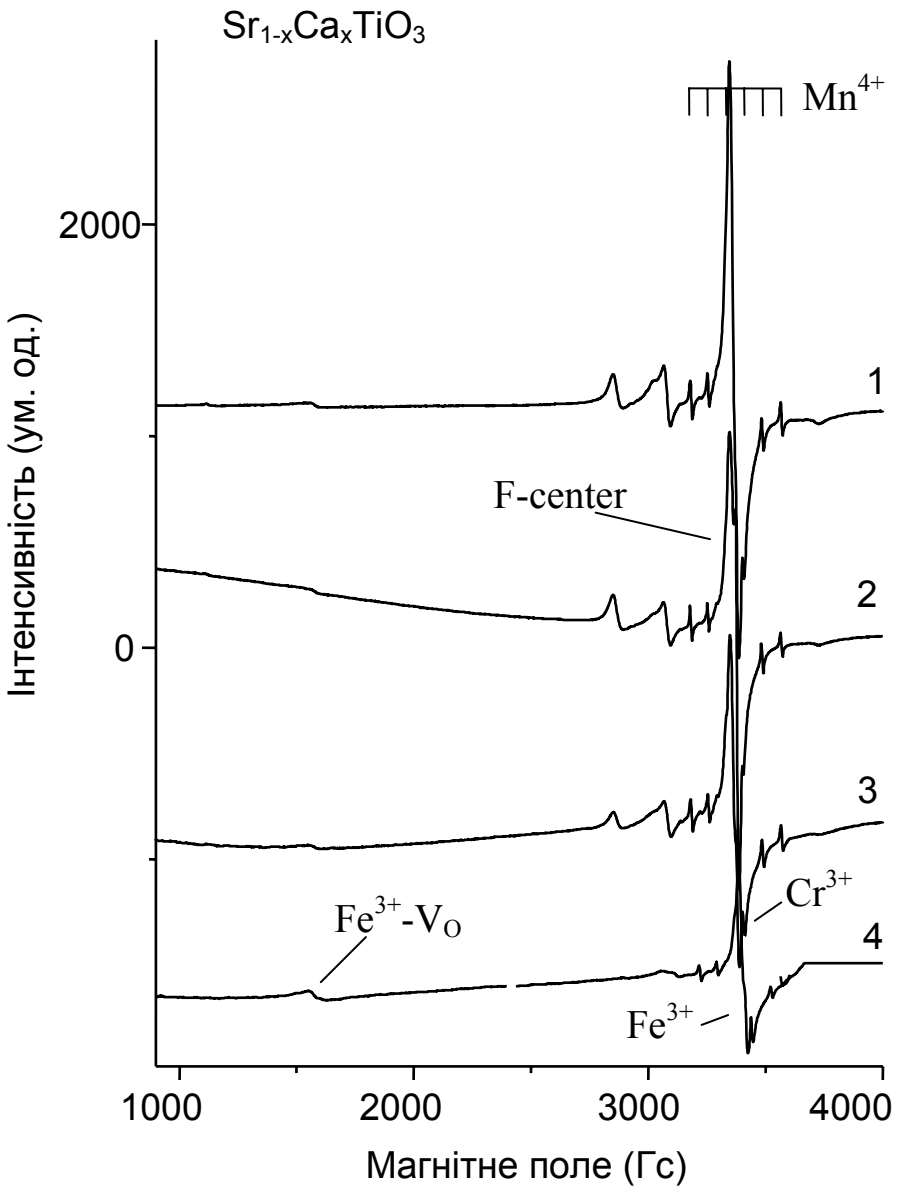


Рисунок 4.6 – Спектри ЕПР $SrTiO_3$ з різними концентраціями домішки кальцію Ca: x = 0,01 (1); 0,02 (2); 0,04 (3); 0,06 (4).

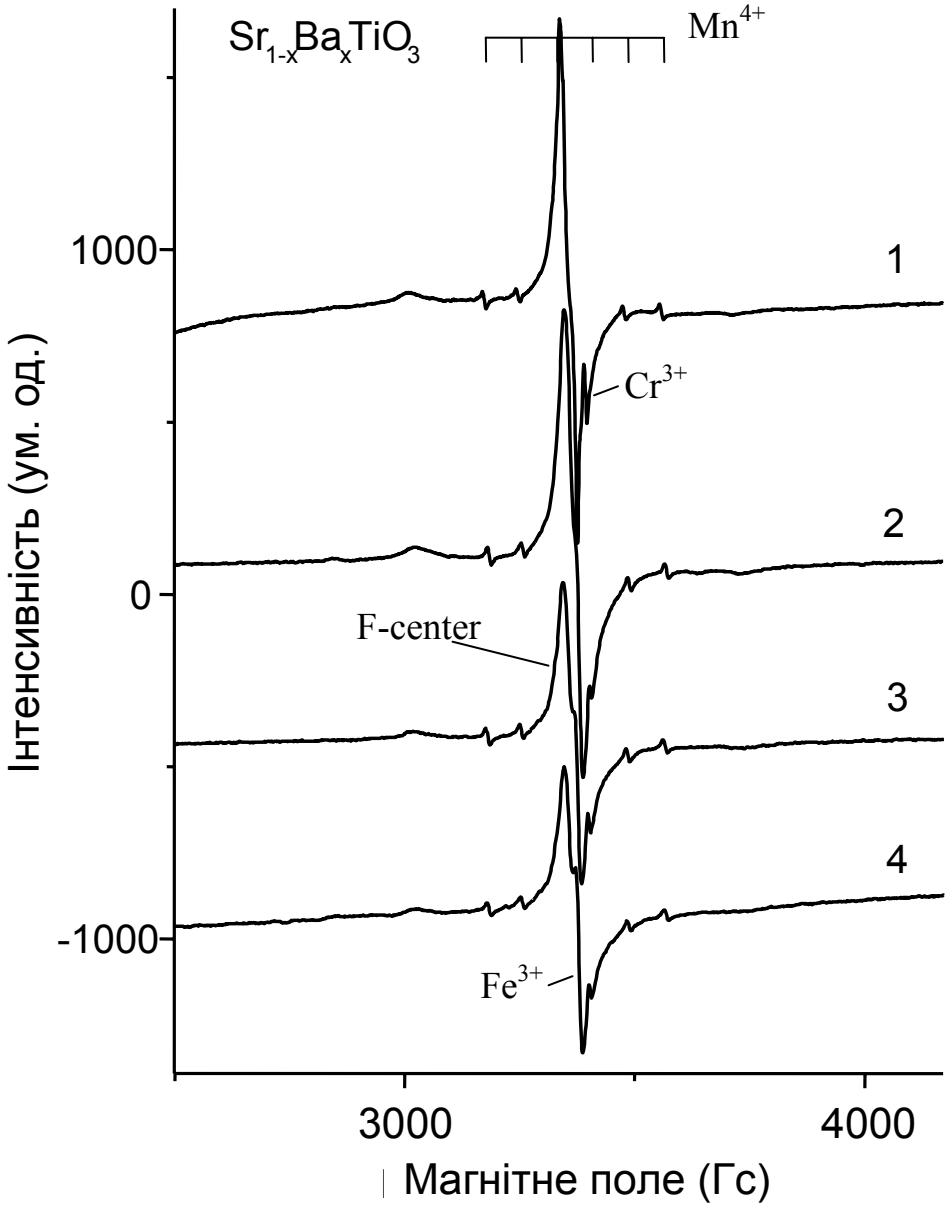


Рисунок 4.7 – Спектри ЕПР $SrTiO_3$ з різними концентраціями домішки барію Ba: x = 0,01 (1); 0,02 (2); 0,04 (3); 0,06 (4)

Ця структура корисна для ідентифікації невідомих домішок у кераміці. В усіх спектрах, зображених на рис. 4.6 і 4.7, можна бачити шість ліній низької інтенсивності, положення яких показано стрілками. Відстань між кожною парою найближчих ліній фіксована. Вона визначає надтонку константу, яка, таким чином, складає приблизно 7,3–7,4 мТ. Ці шість ліній з таким розподілом між ними, пов’язані із взаємодією спіну електрона із спіном ядра марганцю I = 5/2, характерні для спектра іонів Mn^{4+} ($3d^3$), що

заміщують Ti^{4+} в $SrTiO_3$ (див., наприклад, [129]). Цей спектр для монокристалу був досліджений досить детально раніше у роботі [130], де були отримані величина g-фактора $g = 1{,}9920 \pm 0{,}0002$ і значення константи надтонкої структури $A = (71{,}3 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-4}$ см$^{-1}$.

Беручи до уваги, що точність вимірів параметра в кераміці нижче, ніж у монокристалах, отримані значення A переконливо свідчать про те, що ми дійсно в наших зразках спостерігаємо спектри Mn^{4+}. Порівняння резонансний полів та величин g-факторів центральних ліній з відомими g-факторами монокристалів [131] приводить до висновку, що лінії з $g = 1{,}9996$ і $g = 1{,}9779$ належать до спектрів відповідно Fe^{3+} ($3d^5$) і Cr^{3+} ($3d^3$), причому обидві домішки заміщують Ti^{4+}. Такий самий спектр спостерігався нами від іонів Cr^{3+}, які містились у наночастинках $SrTiO_3$ в областях, віддалених від поверхні (див. розд. 4.2). Такий висновок підтверджує порівняння іонних радіусів R досліджуваних іонів. Дійсно, для іонів Ti^{4+}, Cr^{3+} і Fe^{3+} вони становлять, відповідно, 0,64 Å, 0,64 Å і 0,67 Å. Іони марганцю, як відомо, мають змінну валентність, при цьому $R(Mn^{4+}) = 0{,}52$ Å, а $R(Mn^{3+}) = 0{,}7$ Å. Однак, із умови зарядової компенсації випливає, що більш вірогідним є заміщення іонів Ti^{4+} іонами Mn^{4+}. При цьому через те, що $R(Mn^{4+}) < R(Ti^{4+})$, іон Mn^{4+} виявляється нецентральним.

У низьких магнітних полях спостерігається малоінтенсивна лінія, яка може належати центру Fe^{3+}–V_O (V_O – вакансія кисню) з ефективним g-фактором приблизно 5,549. Походження іншої лінії з $g \approx 2{,}001$ пов’язане з парамагнітним електроном, захопленим біля вакансії кисню, оскільки таке значення g-фактора близьке до g-фактора, відомого для F-центрів у кубічних кристалах. Слід зауважити, що компенсація надлишкового негативного заряду Cr^{3+} у вузлі Ti^{4+} може здійснюватись завдяки утворенню центрів Cr^{3+}–V_O, аналогічно центрам Fe^{3+}–V_O. Однак, оскільки концентрація іонів Cr^{3+} менша, ніж іонів Fe^{3+} (див. рис. 4.6, 4.7), а інтенсивність навіть спектрів Fe^{3+}–V_O досить мала, спостереження спектрів центру Cr^{3+}–V_O є малоймовірним.

Фізичні властивості сегнетоелектричних матеріалів мають сильну температурну залежність. Тому для отримання додаткової та поглиблення вже отриманої інформації було записано спектри ЕПР зразків кераміки $SrTiO_3$ з домішками Ba та Ca при температурі 77 K. На рис. 4.8 представлено отримані спектри для $SrTiO_3$:Ba. Спектри для зразків $SrTiO_3$:Ca були аналогічні наведеним. Видно, що спектри містять ті самі лінії іонів Cr^{3+} та Fe^{3+}, що спостерігались при кімнатній температурі, але інтенсивність всіх ліній збільшилася при T = 77 K (див. рис. 4.8). Найімовірніше, така поведінка пов'язана з впливом фактора Больцмана на заселеність спінових рівнів парамагнітних електронів, в результаті чого концентрація парамагнітних центрів збільшується. З іншого боку, відрізняються не тільки інтенсивності, а й вид спектрів, оскільки завдяки структурному фазовому переходу при T = 105 K симетрія гратки вже не кубічна – вона стає тетрагональною. Отже, парамагнітні центри мають іншу симетрію оточення, що призводить до зміни виду спектрів, а саме: спектри стають анізотропними. Нажаль, велике співвідношення шум/сигнал не дало нам можливості детально проаналізувати спектри, отримані при 77 K. На якісному рівні можна зауважити, що інтенсивність ліній, які належать іонам Fe^{3+} і Cr^{3+}, помітно зменшується зі зростанням концентрації домішки Ba, так само, як для спектрів, записаних при кімнатній температурі.

Зауважимо, що спектри іонів Mn^{4+} при низькій температурі не зафіксовано. Це можна пояснити тим, що вони не розрізняються через сильний шум.

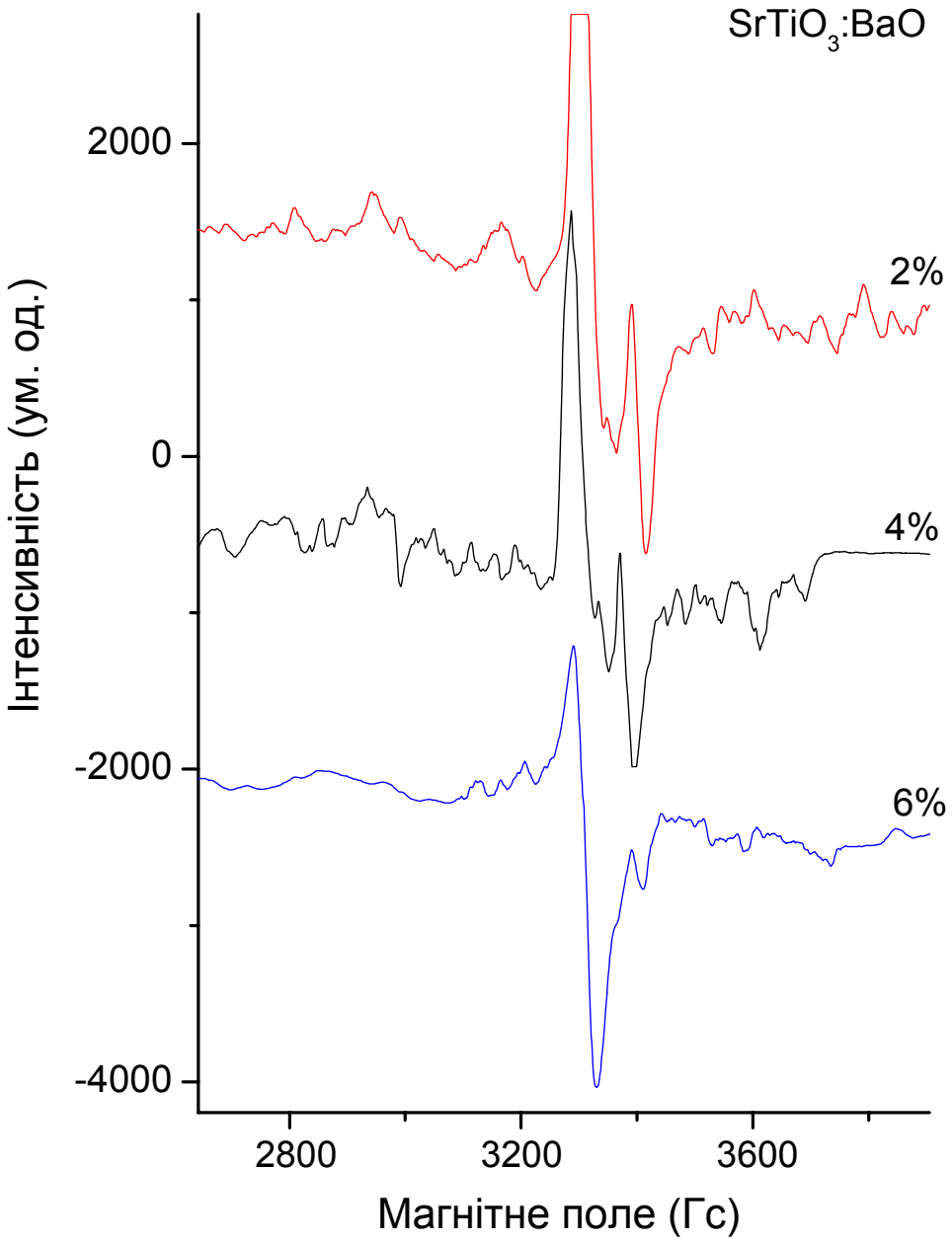


Рисунок 4.8 – Спектри ЕПР $SrTiO_3$ з різними концентраціями домішки барію Ba, записані при температурі T = 77 К: x = 0,02 (1); 0,04 (2); 0,06 (3)

Хоча було показано, що типи неконтрольованих домішок практично однакові у зразках з різними концентраціями легуючих домішок Ba або Ca, інтенсивності спектрів виявились залежними від концентрації домішок, як можна бачити на рис. 4.6–4.8. Залежність інтенсивностей спектрів ЕПР Fe^{3+} від концентрацій Ba і Ca наведена на рис. 4.9.

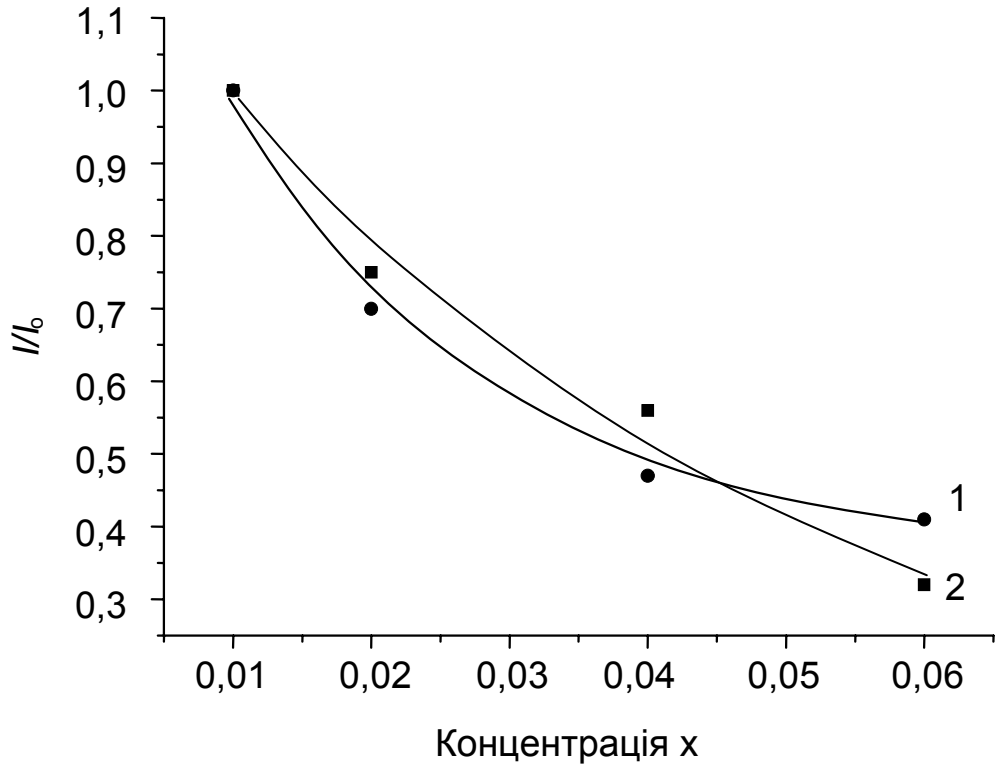


Рисунок 4.9 – Залежність нормованих інтенсивностей спектрів ЕПР у $SrTiO_3$ від концентрації Ba (1) і Ca (2)

Причина спостережуваного сильного зменшення інтенсивностей ліній ЕПР від концентрації легуючих домішок може бути пов’язана зі зміною структури зерна кераміки. Зокрема, зменшення розмірів зерна може викликати зменшення інтенсивності спектрів ЕПР домішок у зерні (див. наприклад [132]) за рахунок перезарядки парамагнітних іонів або переходу їх у міжзеренний простір. З іншого боку, не виключено, що ті компоненти суміші реагентів, що містили Ca і Ba, тобто оксидні перовськіти $CaTiO_3$ і $BaTiO_3$, мали різний ступінь чистоти, що і призвело до різної інтенсивності спектрів ЕПР неконтрольованих домішок. Однак, перший механізм видається нам більш ймовірним, оскільки для виготовлення зразків кераміки з різною концентрацією певною легуючою домішки використовувались одні й ті самі оксиди.

4.4. Висновки до розділу 4

Вперше було застосовано методи ЕПР і ЯМР для визначення і характеристики власних та домішкових дефектів у нанопорошках $SrTiO_3$, легованих хромом. Різні умови росту та теплової обробки було застосовано для визначення дефектів та пов'язування структури наночастинок та процесу кристалізації. Показано, що нанопорошки з розміром частинок 5 нм, отримані сольвотермальним методом, переважно перебувають у простій фазі типу перовськіту. Відпал при температурі 800 °C призводить до збільшення розмірів наночастинок і кількості оксиду титану, який початково присутній у малій кількості у досліджуваних порошках $SrTiO_3$:Cr. Було ідентифіковано спектри ЕПР парамагнітних центрів Cr^{3+}_{bulk}, O^-, O_2^-, Cr^{3+}_{surf} та Cr^{5+}. Показано, що поверхневі центри належать до структури оксиду титану. У відпалених зразках парамагнітні центри переважно локалізуються на поверхні та у фазі TiO_2. Знайдено зв'язок між вмістом центрів O^-, O_2^-, умовами синтезу та розміром частинок.

Проведено дослідження спектрів ЕПР керамічних зразків $Sr_{1-x}Ba_xTiO_3$ та $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ з x = 0,01; 0,02; 0,04 і 0,06 при кімнатній температурі та температурі 77 К. Отримані спектри ідентифіковані як такі, що належать іонам Mn^{4+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, які заміщують Ti^{4+} у вузлі В кристалічної гратки перовськіту. Причиною спостережуваного сильного зменшення інтенсивностей ліній ЕПР від концентрації легуючих домішок може бути зміна структури зерна кераміки.

Розділ 5
ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕФЕКТНОЇ СТРУКТУРИ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ ТИТАНАТУ-ЦИРКОНАТУ СВИНЦЮ

Цирконат-титанат свинцю $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT) зберігає провідні позиції у практичних застосуваннях завдяки своїм високим п'єзоелектричним та електромеханічним властивостям. Цей матеріал є одним з найважливіших сегнетоелектричних матеріалів та інтенсивно використовується для різних приладів. Зокрема, кераміка на основі цирконату-титанату свинцю є важливим класом сегнетоелектричних матеріалів, що застосовуються в конденсаторах, елементах пам'яті, ультразвукових датчиках, інфрачервоних детекторах, електрооптичних приладах, тощо [133, 134]. Тверді розчини на основі PZT зі структурою перовськіту мають формулу ABO_3, де вузол А займають іони Pb^{2+} (іонний радіус 1,18 Å), а вузол В – іони Zr^{4+} (0,72 Å) і Ti^{4+} (0,61 Å). Оптимізація технології виготовлення кераміки на основі PZT із заздалегідь заданими електрофізичними параметрами, корисними для певних застосувань, сьогодні досягається за рахунок легування матеріалу різними домішками. Домішкові іони можуть займати вузли А чи В гратки, виступаючи донорами чи акцепторами, з метою покращення електрофізичних параметрів [135]. Концентрація легуючих домішок визначається із границі розчинності даних іонів у твердих розчинах PZT [136] та впливу того чи іншого вмісту домішок на потрібні властивості матеріалу. Вплив домішок на електрофізичні параметри кераміки PZT вивчався багатьма авторами (див., наприклад, [137-142]). Однак, механізм такого впливу на електрофізичні властивості твердих розчинів на основі PZT, а отже і можливість їх регулювати легуванням вихідних керамік необхідним набором домішок, досі достеменно не з'ясований. Традиційно припускають, що додавання негативно заряджених домішок (Fe, Mn, Ni та ін.) може приводити до прискорення старіння та формування у перовськітовій гратці позитивно заряджених кисневих

вакансій V_O для компенсації надлишкового негативного заряду. Втім, це припущення також потребує перевірки.

Під впливом легуючих домішок електричні та магнітні властивості матеріалу змінюються, зокрема, внаслідок спотворення структури. Це спотворення призводить до зміни діелектричної проникності, діелектричних втрат, температури Кюрі та інших характеристик. У роботах [143, 144], де вивчалась залежність сегнетоелектричних властивостей від розміру зерен кераміки, було показано, що зменшення поверхневих зв'язків призводить до зниження температури Кюрі та діелектричної проникності. Наявність нанорозмірних зерен та висока щільність міжзеренних границь є причиною зниження електрофізичних властивостей сегнетоелектриків зі структурою перовськіту [145]. У нанорозмірних сегнетоелектричних матеріалах, легованих іонами перехідних металів, спостерігається феромагнетизм при кімнатній температурі [146-148]. У тонких плівках PZT, легованих залізом, спостерігались сегнетоелектричні та феромагнітні властивості [149]. Однак, вплив нанорозмірних ефектів на властивості твердих розчинів на основі PZT також все ще потребує детального вивчення та пояснення.

Зазвичай для застосувань від сегнетоелектричних матеріалів зі структурою перовськіту ABO_3 вимагається наявність високої діелектричної константи та широкої забороненої зони. Відомо, що $PbZrO_3$ має відносно широку заборонену зону, але малу діелектричну константу. $PbTiO_3$ характеризується високою діелектричною константою, але вузькою забороненою зоною. Поступове збільшення вмісту титану у твердому розчині $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ супроводжується зростанням діелектричної константи і зменшенням ширини забороненої зони [150]. З іншого боку, деформація кристалу внаслідок збільшення вмісту титану має протилежний ефект і призводить до збільшення ширини забороненої зони. Подальше зростання вмісту титану супроводжується зростанням симетрії кристалу і зменшенням ширини зони [150]. При приблизно рівній кількості титанату та цирконату свинцю відбувається морфотропний фазовий перехід між полярними фазами

з тетрагональною та ромбоедричною симетрією. PZT зі складом, що відповідає морфотропній фазовій границі (МФГ), має максимальну величину електромеханічного зв'язку, що обумовлює постійний інтерес до цього складу з точки зору застосування у п'єзоелектричних перетворювачах. Сили та напруження, пов'язані з катіонами у положенні А перовськітової гратки, сприяють далекому упорядкуванню [151], таким чином, локальне оточення катіону А і природа його хімічного зв'язку з найближчими іонами суттєво впливає на сегнетоелектричні властивості твердих розчинів на основі PZT.

У даному розділі викладено результати, отримані внаслідок вивчення методом ЕПР оточення і природи кількох домішкових точкових дефектів у кераміці PZT різного складу, їх впливу на структурні, морфологічні й електрофізичні властивості [152]. Також було проведене порівняння отриманих результатів з даними, отриманими методом ЯМР. Ці методи традиційно використовуються для визначення послідовності сегнетоелектричних фазових переходів, внутрішніх точкових дефектів і дипольних дефектів [153-156], локального положення іонів Ti [157] та іонів Pb [158] в оксидах зі структурою перовськіту ABO_3. Наше дослідження показало, що власні та домішкові дефекти можуть бути чутливими зондами для визначення характеристик локального кристалічного поля у певних точках кристалічної гратки PZT.

5.1. Зразки та обладнання

Досліджувані п'єзокерамічні матеріали різного складу були виготовлені за допомогою звичайної керамічної технології. Суміші оксидів PbO, $SrCO_3$, TiO_2, ZrO_2 та Fe_2O_3 перетирались за допомогою цирконієвих мелючих елементів згідно з потрібною формулою. Після просушування перемелені суміші прожарювались при 920 °C протягом 4 год у закритому тиглі з Al_2O_3. Готові зразки знову перемелювались і після висушування

пресувались у таблетки діаметром 12 мм завтовшки 2 мм. Потім таблетки спікались у закритому Al_2O_3-тиглі у повітрі з додаванням PbO.

Було досліджено зразки такого складу:

$Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.475}Zr_{0.525})O_3 + yFe_2O_3$; y = 0–0,4 ваг.%;

$Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.475}Zr_{0.525})O_3 + yFe_2O_3$ + 0,5 ваг.% PbO; y = 0–0,4 ваг.%;

$Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ + 0,3 ваг.% Fe_2O_3 + 0,5 ваг.% PbO; x = 0,5175–0,5300;

$Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.475}Zr_{0.525})O_3$ + 0,3 ваг.% Fe_2O_3 + nPbO; n = 0,5–2,0 ваг.%;

$Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0,475}Zr_{0,525})O_3 + x$NiO + 0,5 ваг.% PbO; x = 0–0,133 ваг.%;

$Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.475}Zr_{0.525})O_3$ + 0,1 ваг.% $Fe_2O_3 + x$NiO, x = 0–0,133 ваг.%;

$Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.475}Zr_{0.525})O_3 + yFe_2O_3$ + 0,066NiO + 0,5% PbO; y = 0–0,4 ваг.%.

Вимірювання спектрів ЕПР здійснювалось при кімнатній температурі на ЕПР спектрометрі ELEXSYS E580 FT/CW X-band (Bruker). Отримані складні спектри було проаналізовано з використанням програми Peakfit для розділення резонансних ліній. Типовий результат представлено на рис. 5.1.

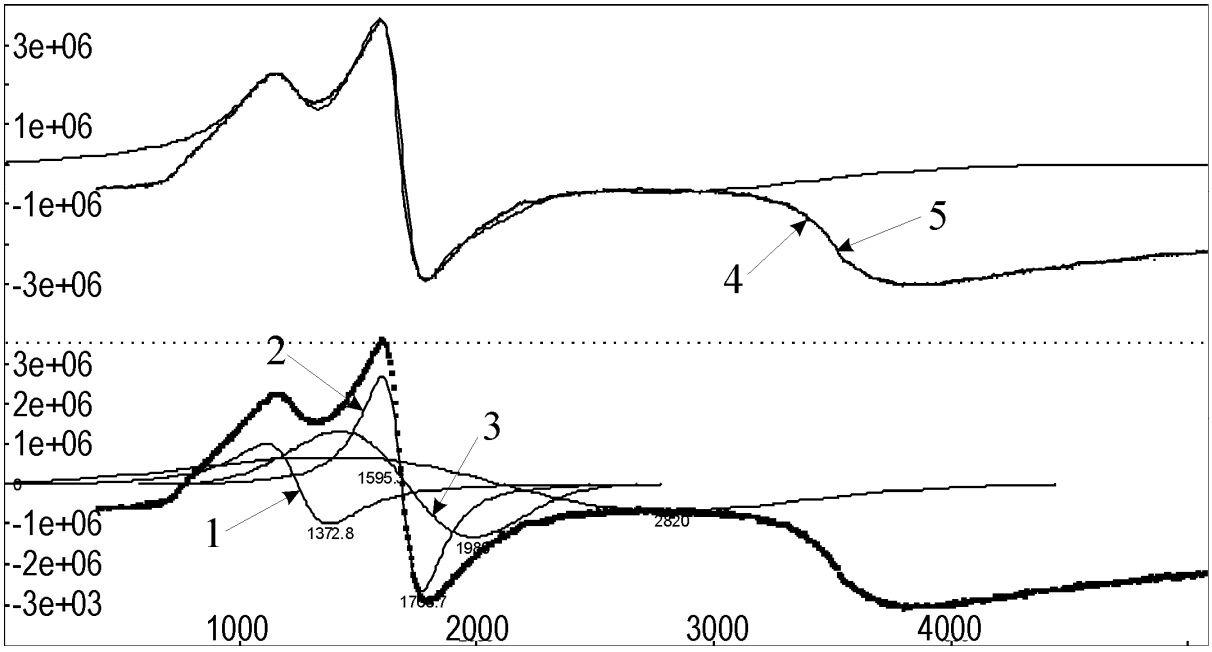


Рисунок 5.1 – Приклад розділення за допомогою програми Peakfit ліній спектра кераміки $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.475}Zr_{0.525})O_3 + Fe_2O_3$. 1 – аксіальний центр; 2, 3 – ромбічні центри у гратці та міжзеренному просторі; 4 – кубічний центр; 5 – лінія обмінної взаємодії

Для порівняння та отримання більш широкої інформації про досліджувані зразки було виконано вимірювання спектрів ЯМР на спектрометрі ЯМР Bruker AVANCE 400 серії. Обробка спектрів, їх розділення на компоненти та визначення параметрів тензора анізотропії хімічного зсуву проводились з використанням програмного пакету Topspin 1.3, що постачається фірмою Bruker. Для контролю якості зразків було отримано зображення мікроструктури досліджуваних зразків методом скануючої електронної мікроскопії за допомогою Field Emission Auger Microprobe JAMP-9500F ‘Jeol”. Електричні параметри вимірювались на приладі HP Agilent 4194A, діелектричні параметри – ємність і коефіцієнт втрат – на вимірювачі GwInstek LCR-817.

5.2. Дослідження спектрів ЕПР у кераміці PZT

5.2.1. Спектри ЕПР іонів Fe^{3+}

Спочатку розглянемо спектри ЕПР зразків, які були леговані іонами заліза або заліза та свинцю. Усі вони характеризувались наявністю п’яти резонансних ліній з g-факторами: $g_1 \sim 5{,}96$ (1); $g_{2,3} \sim 4{,}3$ (2, 3); $g_{4,5} \sim 2{,}0$ (4, 5) (див. рис. 5.1). Для різних зразків ці ліній відрізнялись за інтенсивністю, яка залежала від вмісту заліза (y), відношення концентрацій Ti/Zr (x) та концентрації свинцю (n).

При легуванні іонами заліза внаслідок невідповідності між зарядами іону Fe^{3+} та іонів Ti^{4+} або Zr^{4+}, які він заміщує, утворюється негативно заряджений іон заліза. В той же час у матеріалах типу PZT типовими і такими, що спостерігаються дуже часто, є кисневі вакансії V_O, які мають, відповідно, позитивний заряд. Це призводить до утворення парамагнітних дефектів Fe^{3+}–V_O [142, 159, 160]. Наявність сигналів ЕПР зі значеннями g-факторів $g \sim 5{,}96$ і $g \sim 4{,}3$ свідчить про те, що іони Fe^{3+} містяться у кисневих

октаедрах з різними спотвореннями [155]. Ці відхилення від симетрії правильно октаедра пов'язані з наявністю кисневих вакансій.

На рис. 5.2 представлено спектри ЕПР сигналів, які належать комплексам Fe^{3+}–V_O у полікристалічних матеріалах PZT з різними концентраціями заліза. Спін-гамільтоніан таких центрів записується як

$$\mathbf{H}_s = \beta_e \mathbf{HgS} + D[S^2_z - 1/3S(S+1)] + E(S^2_x + S^2_y), \qquad (5.1)$$

де β_e – електронний магнетон Бора, H – магнітне поле, **g** – g-тензор, S – електронний спін, D та E – аксіальна та ромбічна константи кристалічного поля, відповідно.

Обговоримо першу лінію з $g^{eff}_1 = 5{,}96$. Такий сигнал є характерним для систем з $S = 5/2$, тобто орбітально не виродженим в октаедричному полі з дуже сильним тетрагональним спотворенням [161, 162]. Зважаючи на це, ми можемо використати величину ефективного g-фактора (g^{eff}) для Крамерсового дублету з ефективним спіном $S = 1/2$. Як показали розрахунки, в цьому випадку $g^{eff}_\perp$ і $g^{eff}_\parallel$ мають вид

$$g^{eff}_\perp \approx 3g_\perp[1 - 1/2(g_e\beta_e H/D)^2], \quad g^{eff}_\parallel \sim g_\parallel. \qquad (5.2)$$

Спектр з таким самим g-фактором раніше спостерігався у $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ та $PbTiO_3$ і був ідентифікований як такий, що належить комплексу Fe^{3+}–V_O, який є дипольним дефектом [137, 161, 162]. Такий дефект з'являється у гратці тому, що іон Fe^{3+} заміщує іон Ti^{4+} і є негативно зарядженим дефектом гратки, тоді як вакансія кисню V_O є подвійно позитивно зарядженою відносно нейтральної гратки. При цьому найближчі вакансії кисню викликають велике тетрагональне спотворення комплексу Fe^{3+}–V_O, тобто у формулі (5.1) $D >> h\nu$, $E = 0$. Саме це дозволило з використанням теорії збурень отримати формулу (5.2) для $g^{eff}_\perp$.

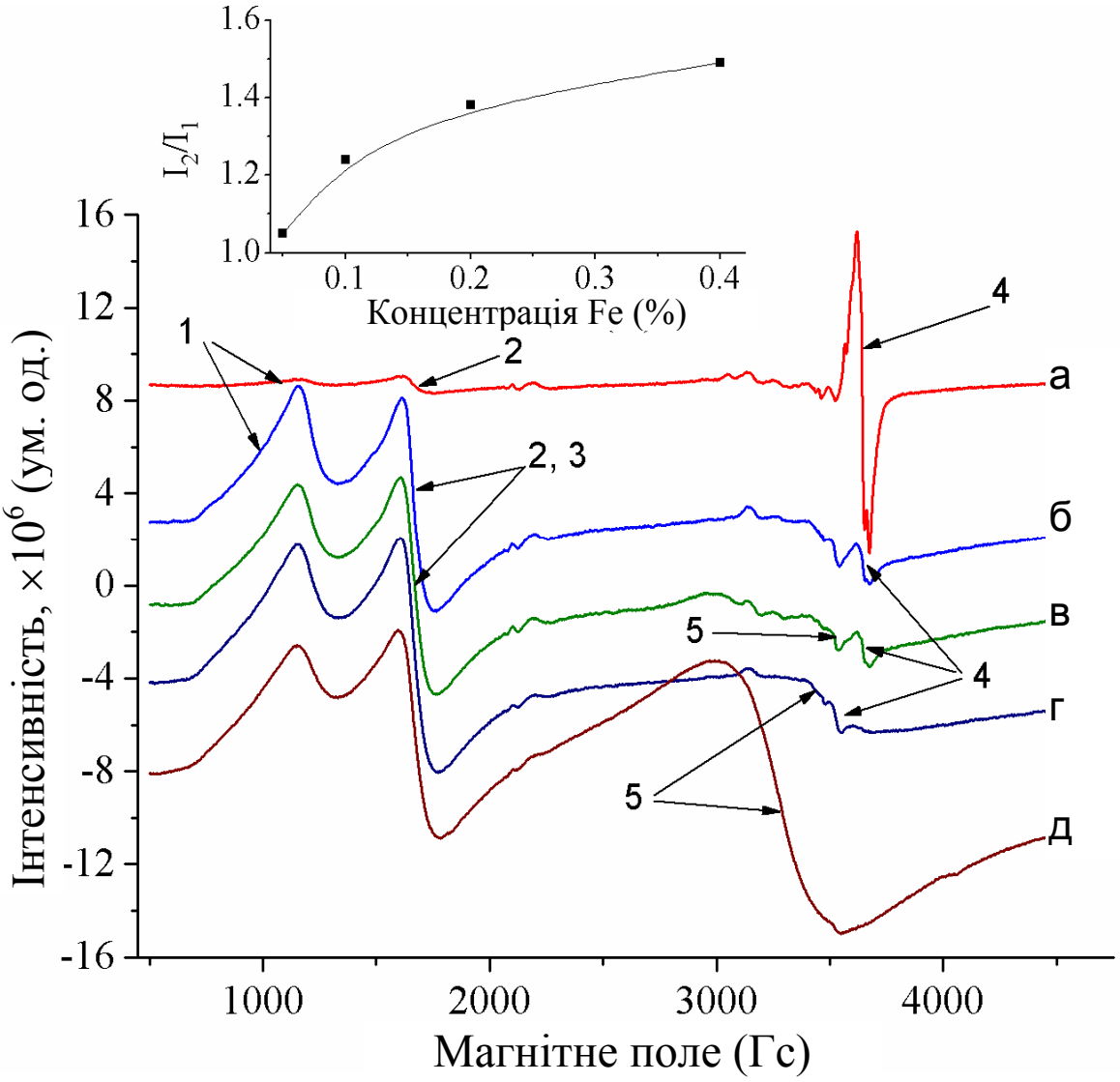


Рисунок 5.2 – Спектр ЕПР іонів Fe^{3+} різної симетрії для різного складу кераміки $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.475}Zr_{0.525})O_3 + yFe_2O_3$: y = 0 (а); 0,05 ваг.% (б); 0,1 ваг.% (в); 0,2 ваг.% (г); 0,4 ваг.% (д). 1 – аксіальний центр; 2, 3 – ромбічні центри у гратці та міжзеренному просторі; 4 – кубічний центр; 5 – лінія обмінної взаємодії. На вставці: залежність відношення інтенсивностей двох ліній 2 і 1 від вмісту заліза

У роботі [140] було показано, що може існувати усереднена компенсація заряду для цих комплексів, які при цьому залишаються позитивно зарядженими відносно нейтральної гратки, тобто локальної

компенсації цих дефектів не відбувається. Зарядова компенсація у гратці PZT може відбуватись завдяки внутрішнім подвійно негативно зарядженим вакансіям свинцю $V^{||}_{Pb}$ і вакансії кисню виникають як результат втрати PbO в процесі синтезу та спікання кераміки.

З рівняння (5.1) випливає, що якщо обидві константи D і E більші, ніж $g_e\beta_e H$, $E/D = 1/3$ (велике ромбічне кристалічне поле) і $S = 5/2$, спостерігається сигнал з g-фактором поблизу 4,3 [163]. В нашому випадку це лінія ЕПР з $g^{eff}_2 \approx 4{,}3$, яка походить від парамагнітного центру орторомбічної симетрії у PZT. Для $PbZrO_3$ спектр ЕПР комплексу Fe^{3+}–V_O містить кілька ліній зі значеннями $g^{eff} \approx 7{,}1$; 5,1 та 4,3. Це підтверджує орторомбічну симетрію.

Інтенсивність сигналу ЕПР з $g^{eff}_3 \approx 4{,}3$ помітно зростає зі збільшенням вмісту Zr. Цей центр збігається з тим, що спостерігався у численних стеклах [164], й ідентифікований як Fe^{3+}.

Симетрія оточення комплексу Fe^{3+}–V_O змінюється на орторомбічну зі збільшенням вмісту заліза, як можна бачити з вставки до рис. 4.2, а також з рис. 4.3, який показує спектри ЕПР для зразків PZT, легованих Fe і Sr, із різною концентрацією PbO. Зауважимо, що збільшення концентрації парамагнітних центрів ромбічної симетрії відбувається зі зростанням вмісту заліза та свинцю.

Вузька лінія ЕПР з $g^{eff}_4 \sim 2$ (рис. 5.2) найвірогідніше належить іону Fe^{3+} у кубічному кристалічному полі. Такі іони Fe^{3+} локалізовані на місці титану і не мають вакансій кисню у найближчому оточенні. Компенсація надлишкового заряду має місце у більш віддалених областях. Широка лінія ЕПР з $g^{eff}_5 \sim 2$ (рис. 5.2) виникає, коли концентрація заліза у зразках стає більшою за 0,05 ваг.% і також пов’язана з іонами заліза у кубічному оточенні. Така сама лінія спостерігалась у концентрованих розчинах Fe_2O_3 у різних оксидах, зокрема $PbTiO_3$ [142]. Ця лінія ширша за лінію 4 внаслідок сильної диполь-дипольної взаємодії між іонами Fe^{3+}, розташованими у сусідніх елементарних комірках, тобто окремі (ізольовані) іони Fe^{3+}

містяться у кубічному кристалічному полі. Можна припустити, що при концентрації заліза більше 0,05 ваг.% іони Fe^{3+} формують кубічну підгратку.

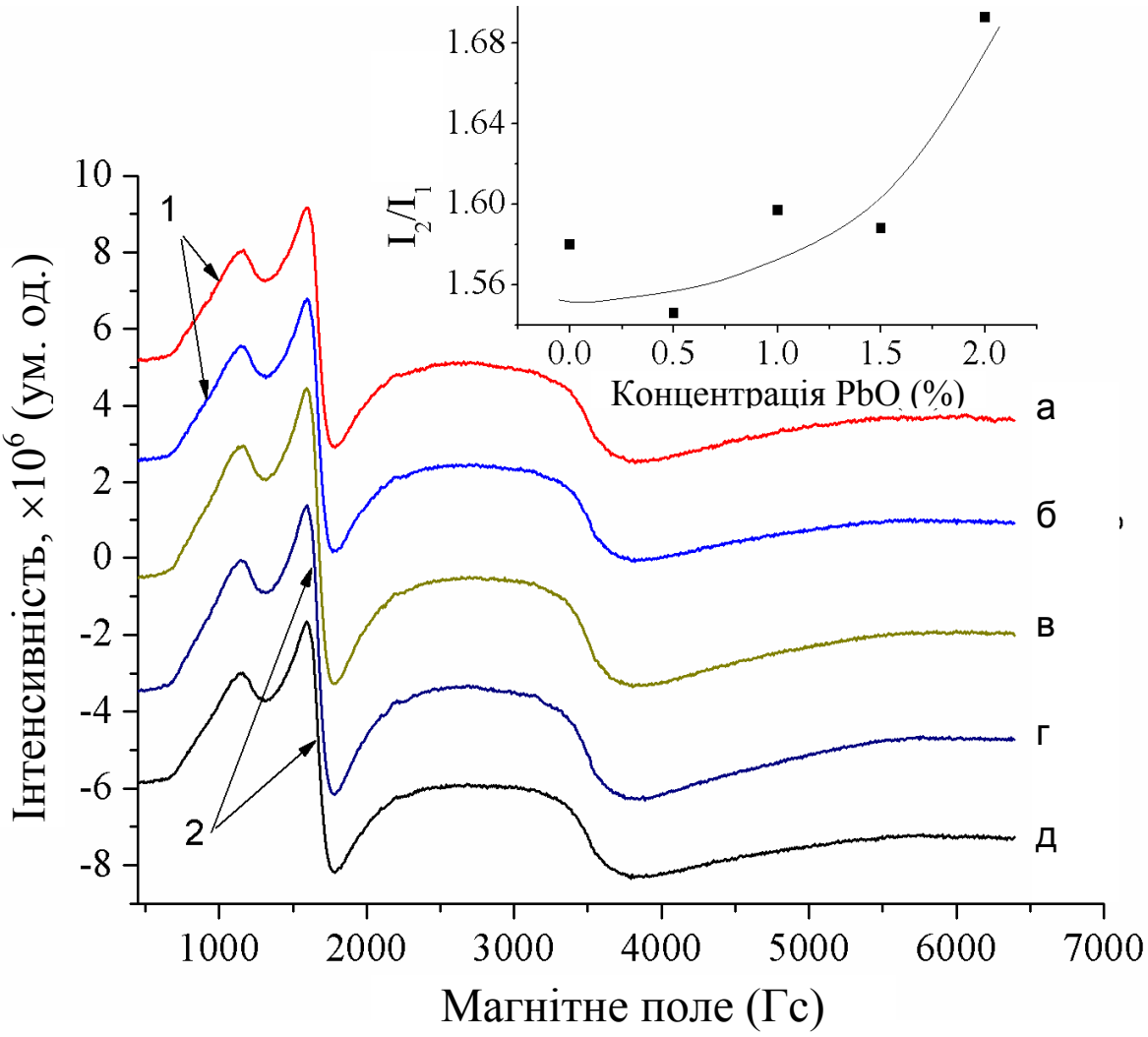


Рисунок 5.3 – Спектр ЕПР іонів Fe^{3+} різної симетрії для твердих розчинів $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.475}Zr_{0.525})O_3$ + 0,3 % Fe_2O_3 + *n*PbO: *n* = 0 (а); 0,5 ваг.% (б); 1 ваг.% (в); 1,5 ваг.% (г); 2 ваг.% (д). 1 – аксіальний центр; 2 – ромбічний центр На вставці: залежність відношення інтенсивностей ліній 2 і 1 від вмісту PbO

На рис. 5.4 представлено приклад розділення спектрів ЕПР кераміки твердих розчинів $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.475}Zr_{0.525})O_3$ з фіксованим вмістом свинцю 0,5 ваг.% та додаванням 0,4 ваг.% оксиду заліза Fe_2O_3. Записані спектри ЕПР

належать комплексам Fe^{3+}–V_O. Ці парамагнітні центри розташовані в кристалічній гратці на місцях іонів Ti(Zr). Комплекс Fe^{3+}–V_O є чутливим зондом локального оточення у кристалічній гратці кераміки PZT і вказує на зміни симетрії гратки від тетрагональної до ромбічної.

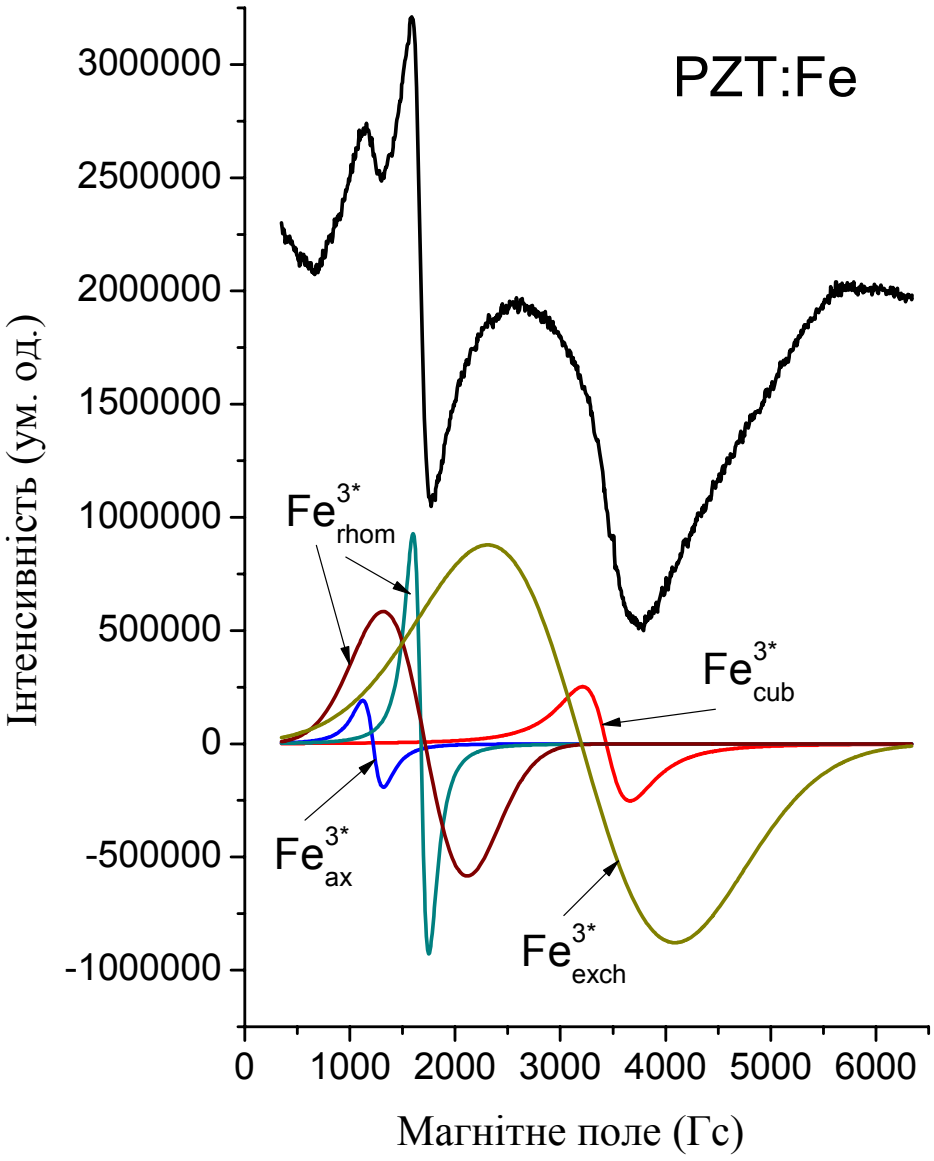


Рисунок 5.4 – Спектр ЕПР кераміки $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.475}Zr_{0.525})O_3$ + 0,4 ваг.% Fe_2O_3 + 0,5 % PbO, розділений на складові лінії.

Як вже було зазначено, отримані спектри ЕПР мають лінії з g-факторами $g \sim 5{,}96$ (Fe^{3+}_{ax}); 4,3 (Fe^{3+}_{rhom} у зерні та міжзеренному просторі,

яку ми позначили як Fe^{3+}_{glass}); 2,0 (обмінна лінія та лінія Fe^{3+}_{cub}). З рис. 5.4 видно, що інтенсивність сигналу ЕПР зі значенням g-фактора близько 2,0 зростає зі збільшенням концентрації Fe^{3+}. На рис. 5.5 наведено концентраційні залежності відношення інтенсивності лінії, що належить залізу в ромбічному оточенні Fe^{3+}_{rhom}, до інтенсивностей інших трьох ліній, з яких складається спектр досліджуваних зразків. Інтенсивність лінії ЕПР Fe^{3+}_{cub} не вивчалась, оскільки вона майже поглинається широкою та інтенсивною лінією обмінної взаємодії і може бути врахована тільки якісно.

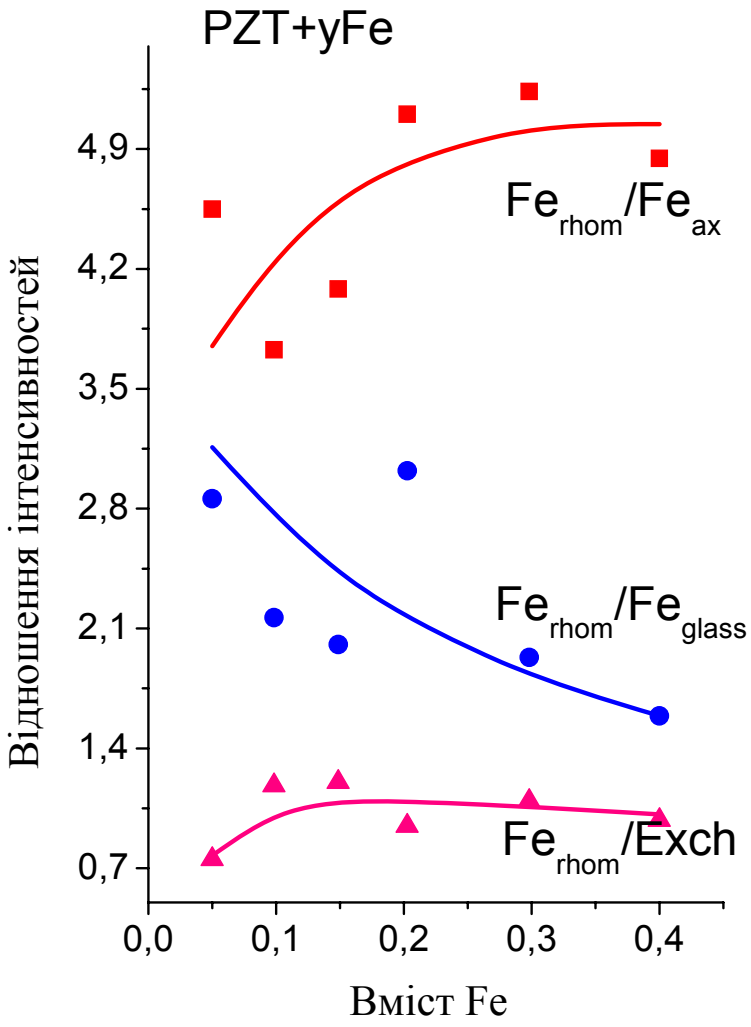


Рисунок 5.5 – Концентраційна залежність відносної інтенсивності основних ліній спектра ЕПР $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.475}Zr_{0.525})O_3 + yFe_2O_3$ + 0,5 % PbO

Лінія ЕПР з $g \sim 2{,}0$ пов'язана з виникненням у PZT нанообластей з підвищеною концентрацією заліза, а також з утворенням магнетоплюмбіта заліза. Інтенсивність цієї лінії зростає зі збільшенням концентрації заліза (див. рис. 5.5).

Результат вивчення парамагнітних центрів Fe^{3+} у зразках PZT при зміні відношення концентрацій Ti/Zr та сталому вмісті допантів Fe та Pb представлено на рис. 5.6. Коливання відношення концентрацій відбувалось в межах морфотропної області. Видно, що збільшення концентрації титану призводить до зменшення кількості парамагнітних центрів Fe^{3+} з ромбічною симетрією (лінія 2) і збільшенню кількості аксіальних парамагнітних центрів (лінія 1). Це пояснюється тим, що зі зростанням вмісту титану може збільшуватись кількість кисневих вакансій, що викликає створення більшої кількості парамагнітних центрів Fe^{3+}–V_O, тобто, ромбічних центрів з $g \sim 5{,}96$.

З отриманих даних випливає, що для зразків $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.475}Zr_{0.525})O_3 + yFe_2O_3$, які перебувають в морфотропній області, зі збільшенням вмісту заліза кількість парамагнітних центрів Fe^{3+} з ромбічною симетрією оточення зростає у порівнянні з центрами, що мають аксіальну симетрію. Аксіальна симетрія характеризується наявністю в оточенні іона Fe^{3+} однієї вакансії, і зростання кількості вакансій призводить до ромбічного спотворення. Таким чином, збільшення в структурі досліджуваних зразків кількості вакансій зі збільшенням вмісту заліза може означати, що однією з причин утворення вакансій є спотворення кристалічної гратки через необхідність зарядової компенсації. В такому випадку зростання концентрації іонів Fe^{3+} з ромбічною симетрією оточення вказує на те, що у кристалічній структурі зразків збільшується спотворення, в результаті чого зростає тиск у кристалічній гратці, який впливає на їхні сегнетоелектричні властивості.

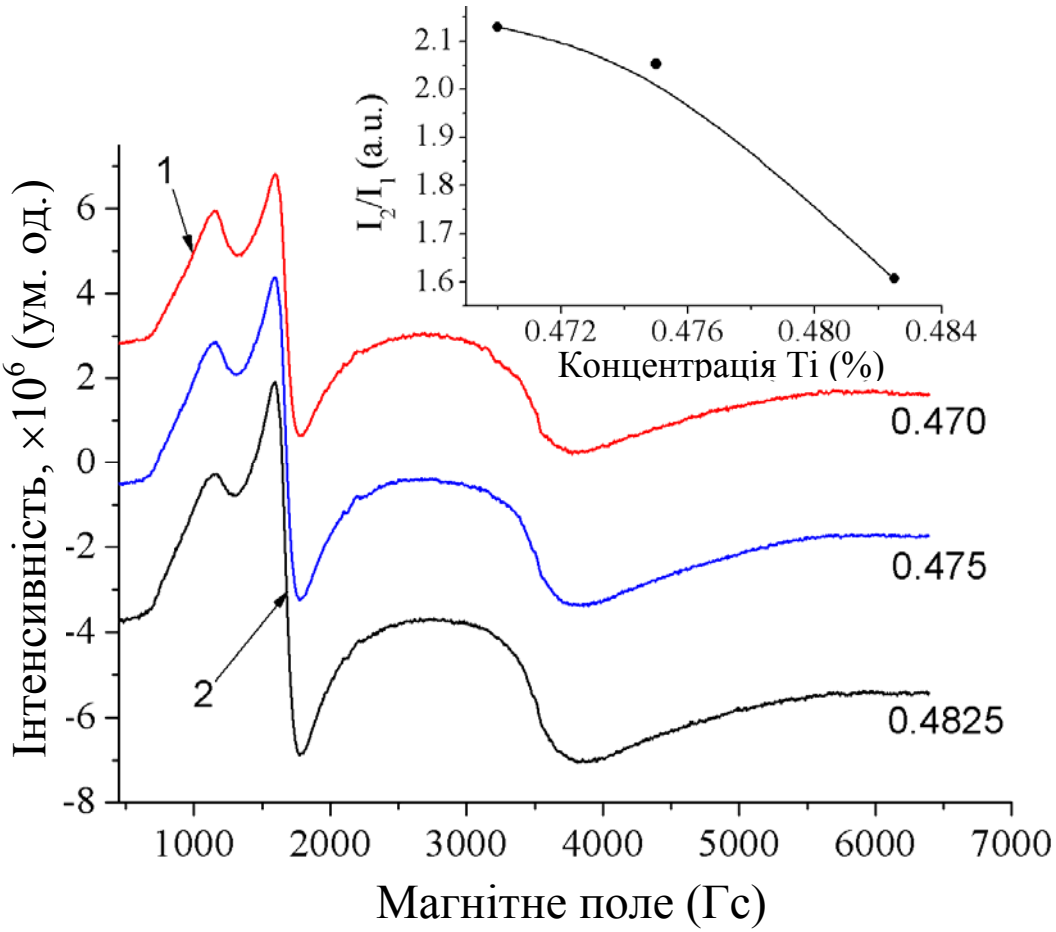


Рисунок 5.6 – Спектр ЕПР іонів Fe^{3+} різної симетрії для твердих розчинів $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ + 0,3 ваг.% Fe_2O_3 + 0,5 ваг.% PbO різного складу: x = 0,470 (а); 0,475 (б); 0,4825 (в). 1 – аксіальний центр; 2 – ромбічний центр. На вставці: залежність відношення інтенсивностей ліній 2 і 1 від вмісту титану

Для вивчення впливу заліза на структуру PZT співробітниками нашого відділу додатково було проведено дослідження методом ЯМР ядер ^{207}Pb. Воно показало, що атоми свинцю в зразках $PbZrO_3$ перебувають у двох положеннях у гратці з орторомбічною симетрією з приблизно однаковою відстанню Pb–O, яка в середньому становить 2,95 Å. Компоненти спектрів ЯМР з великим парамагнітним зсувом і великою анізотропією належать атомам свинцю, що мають мінімальну відстань до найближчих атомів кисню (2,26 Å) і більший ковалентний хімічний зв’язок свинець-кисень, що призводить до спотворення локальної симетрії і має суттєвий вплив на

п’єзоелектричні та сегнетоелектричні властивості даних матеріалів [165]. Додавання заліза до цих зразків не супроводжується суттєвою зміною симетрії оточення ядер Pb, а отже не призводить до формування нової фази. При цьому вплив заліза на спектри ЯМР для атомів свинцю в різних положеннях відрізняється. З даних, отриманих з аналізу спектрів ЯМР, можна зробити висновок, що залізо входить у структуру зразків, заміщуючи не тільки іони Zr^{4+}, а й іони Pb^{2+}.

Дослідження твердих розчинів $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.475}Zr_{0.525})O_3$ + nFe_2O_3 методом ЯМР показало, що зі зростанням концентрації заліза у зразках починається формування фази з тетрагональною симетрією. У той же час величина анізотропії свинцю в такому оточенні більша, ніж для $PbTiO_3$, що може означати дещо більше спотворення кристалічної гратки в порівнянні з $PbTiO_3$. Оскільки заміна атомів титану 3d-металами загалом зменшує спотворення гратки [166], подальша заміна титану залізом призводитиме до зростання фази з тетрагональною симетрією і зменшення спотворення кристалічної гратки у досліджуваних зразках. Таке припущення узгоджується з даними, отриманими методом ЕПР для зразків складу $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ (рис. 5.6), згідно з якими збільшення концентрації титану призводить до зменшення кількості парамагнітних центрів Fe^{3+} з ромбічною симетрією порівняно з центрами Fe^{3+}–V_O з аксіальною симетрією, що вказує на зменшення спотворення структури в цілому.

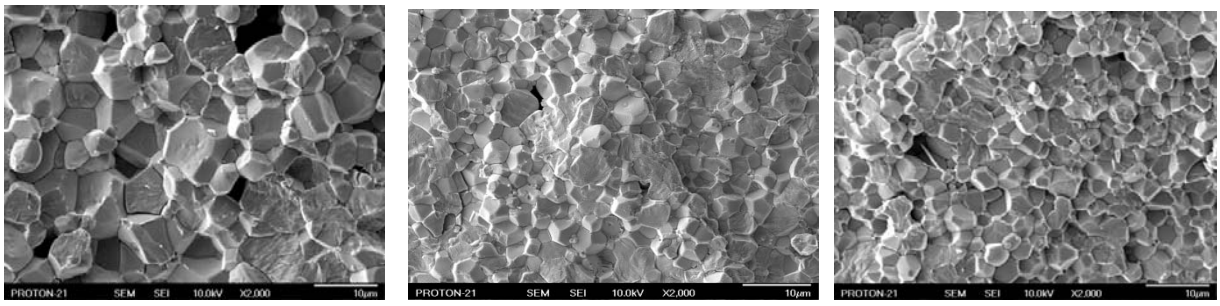
Отже, зміна фізичних властивостей (діелектричної константи, діелектричних втрат, поляризації) відбувається внаслідок деформацій структури та процесів перезарядки власних і домішкових іонів. Зростання концентрації Ті призводить до зменшення кількості парамагнітних центрів Fe^{3+} з ромбічною симетрією, тобто спотворення гратки зменшується.

Подальше збільшення вмісту заліза, яке призводить до спотворення гратки і покращення п’єзоелектричних властивостей досліджуваних структур, супроводжується формуванням фази з вищою симетрією, що погіршує ці властивості.

5.3. Природа дефектів та їх вплив на електрофізичні параметри твердих розчинів PZT, легованих іонами нікелю та заліза

В цьому розділі представлено результати дослідження природи точкових домішкових дефектів іонів нікелю та заліза у твердих розчинах на основі PZT, їх впливу на структурні, морфологічні й електрофізичні властивості цих матеріалів методом ЕПР.

Зображення сколів керамічних зразків кераміки PZT з додаванням нікелю, отримані методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), показані на рис. 5.7. Видно, що розмір зерен кераміки PZT + Fe_2O_3 (неконтрольована концентрація оксиду заліза становить 0,03–0,07 ваг. %) без вмісту NiO більший, ніж у зразках PZT + 0,133 ваг.% NiO і PZT + 0,133 ваг.% NiO + 0,1 ваг.% Fe_2O_3. Це пояснюється наступним чином. Додавання невеликої кількості акцепторних домішок призводить до надлишкової кількості кисневих вакансій і активізує ріст зерен за рахунок зменшення енергії активації при спіканні [167]. Іони Fe^{3+} переважно займають місце Ti^{4+} і частково – позицію Zr^{4+} і беруть участь у рості зерен. При збільшенні концентрації іонів нікелю та заліза спостерігається зменшення розмірів зерен у зв’язку з утворенням нанорозмірних областей фази магнетоплюмбіту $PbNiO_3$ та $PbFe_{12}O_{19}$ [168, 169].



а б в

Рисунок 5.7 – Фотографії зерен керамічних зразків твердих розчинів різного складу: а – PZT + 0,0 ваг.% NiO; б – PZT + 0,133 ваг.% NiO; в – PZT + 0,133 ваг.% NiO + 0,1 ваг.% Fe_2O_3, отримані методом СЕМ

5.3.1 Дослідження спектрів ЕПР іонів Ni^{3+}

Було досліджено кераміку твердих розчинів $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.475}Zr_{0.525})O_3$ з вмістом свинцю 0,5 ваг.% з додаванням різної кількості оксиду заліза Fe_2O_3 та оксиду нікелю NiO у різному співвідношенні (див. п. 5.1). Записані спектри ЕПР належать комплексам Fe^{3+}–V_O та іонам Ni^{3+}.

Отримані спектри ЕПР складались з семи ліній: п’ять ліній подібні до тих, що спостерігались раніше у зразках $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.475}Zr_{0.525})O_3 + yFe_2O_3$ з g-факторами $g \sim 5{,}96$ (Fe^{3+}_{ax}); 4,3 (Fe^{3+}_{rhom}); 4,3 (Fe^{3+}_{glass}); 2,0 (обмінна лінія) та 2,0 (Fe^{3+}_{cub}) (див. рис. 5.3), до яких додалось дві лінії з $g \sim 2{,}23$ і $g \sim 2{,}35$, які походять від іонів Ni^{3+}; крім того, обмінна лінія у даному випадку пов’язана з іонами заліза та нікелю у концентраціях більше 0,1 ваг. %. Відносна інтенсивність цих ліній очікувано залежить від концентрації заліза y та нікелю x.

На рис. 5.8 представлено спектри ЕПР зразків PZT + xNiO (x = 0,033; 0,066; 0,1; 0,133 ваг.%). Лінії ЕПР, що належать іонам Fe^{3+} в оточенні різної симетрії досить малоінтенсивні. Вперше у досліджуваних зразках зареєстровано спектри ЕПР іонів Ni^{3+} та широку лінію, пов’язану з виникненням нанообластей у PZT з високою концентрацією іонів Ni, а також магнетоплюмбіту нікелю. Детальний вигляд спектра ЕПР іонів Ni^{3+} показано на вставці до рис. 5.8. Видно, що він складається з двох ліній з різними g-факторами. Лінія з $g \sim 2{,}25$ належить центру Ni^{3+}–V_O, а лінія з $g \sim 2{,}35$ пов’язана з утворенням комплексу Ni^{3+}–V_O^-. Іони Ni^{3+} з електронним спіном S = 1/2, які мають $3d^7$ конфігурацію (сильне кристалічне поле), розміщуються у положеннях B кристалічної гратки, заміщуючи Ti або Zr, відповідно до різних дефектів кисневого октаедра.

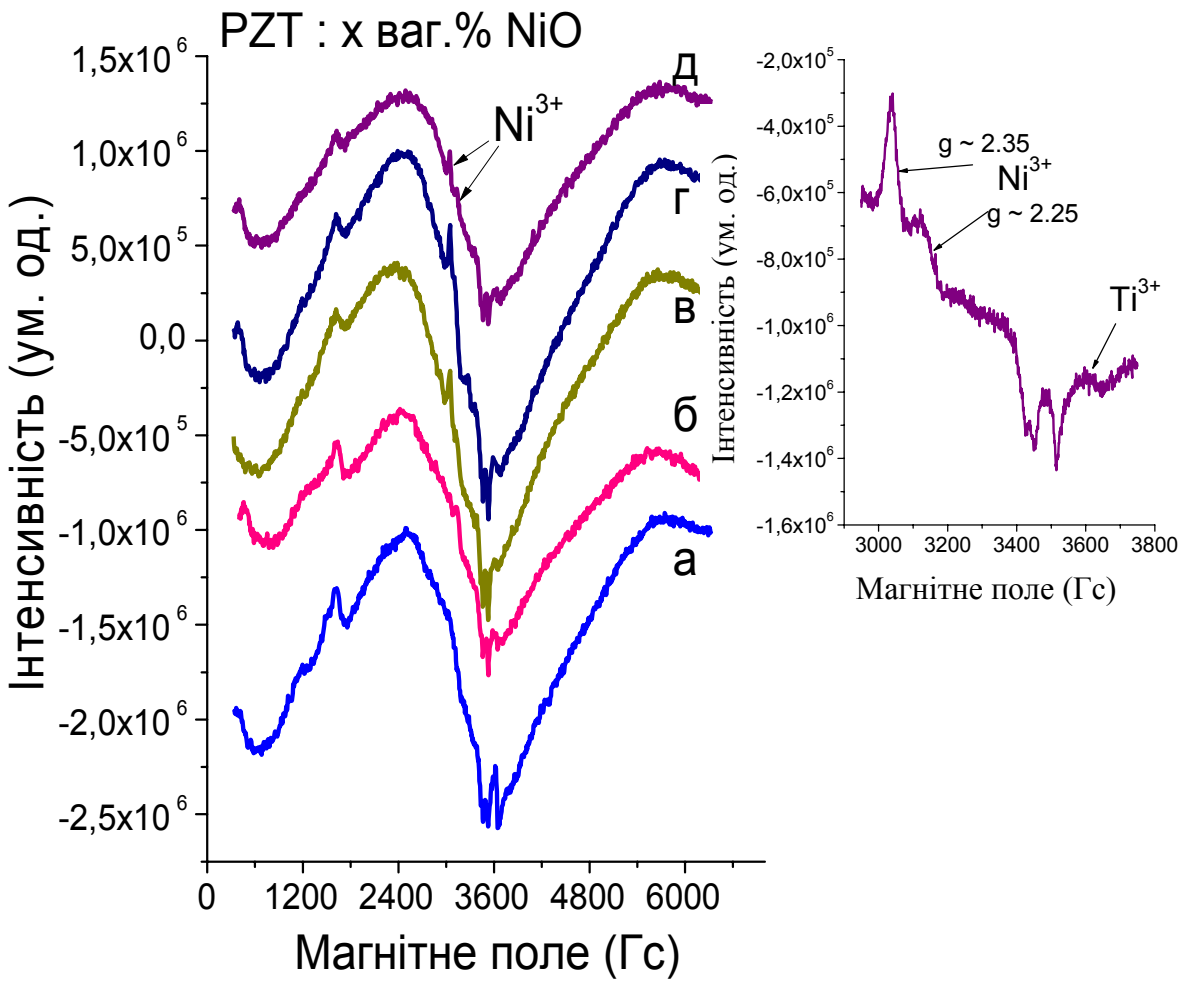


Рисунок 5.8 – Спектри ЕПР кераміки $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0,475}Zr_{0,525})O_3 + x$NiO з різним вмістом нікелю: x = 0,0 ваг.% (а); 0,033 ваг.% (б); 0,066 ваг.% (в); 0,1 ваг.% (г); 0,133 ваг.% (д). На вставці: детальний вид спектра ЕПР PZT + 0,133 ваг.% NiO у високих полях

Аналіз відносної інтенсивності спектрів ЕПР показав, що тільки невелика кількість іонів нікелю – близько 5 % – знаходиться в зарядовому стані 3+. Тож можна зробити висновок, що переважна кількість нікелю має стан Ni^{2+} або Ni^{4+}, перебуваючи у нанообластях з високою концентрацією іонів нікелю або у формі магнетоплюмбіту $PbNiO_3$. Слід зауважити, що поряд з іншими спостерігається лінія ЕПР з g ~ 1,96. Її інтенсивність зменшується зі збільшенням концентрації іонів нікелю. Цю лінію ми віднесли до іонів Ti^{3+} [170].

5.3.2. Дослідження спектрів твердих розчинів PZT з вмістом Ni та Fe

Спектри ЕПР твердих розчинів $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.475}Zr_{0.525})O_3$ + 0,1 ваг.% Fe_2O_3 + xNiO і $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.475}Zr_{0.525})O_3$ + $y$$Fe_2O_3$ + 0,066 ваг.% NiO представлені на рис. 5.9 і 5.10, відповідно.

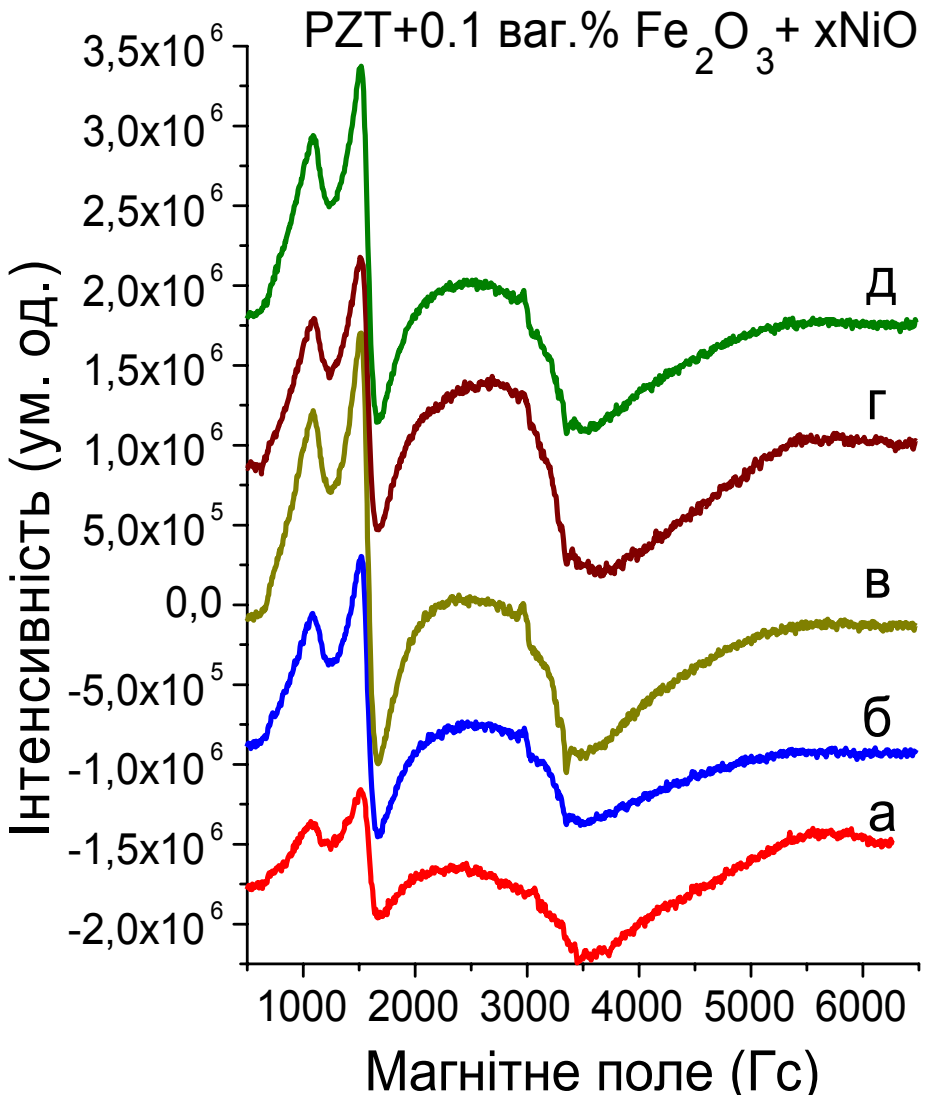


Рисунок 5.9 – Спектри ЕПР кераміки $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.475}Zr_{0.525})O_3$ + 0,1 ваг.% Fe_2O_3 + xNiO: x = 0,0 ваг.% (а); 0,033 ваг.% (б); 0,066 ваг.% (в); 0,1 ваг.% (г); 0,133 ваг.% (д).

Аналіз спектрів ЕПР зразків з фіксованою концентрацією заліза показав, що концентрація парамагнітних центрів Fe^{3+}_{ax}, Fe^{3+}_{rhom}, Fe^{3+}_{glass} дуже слабко залежить від вмісту NiO. Відносні інтенсивності ліній ЕПР парамагнітних центрів Ni^{3+}_{ax} та широкої обмінної лінії з $g \sim 2{,}0$, яка пов'язана з магнетоплюмбітами нікелю та заліза, зростають зі збільшенням концентрації NiO (див. рис. 5.11).

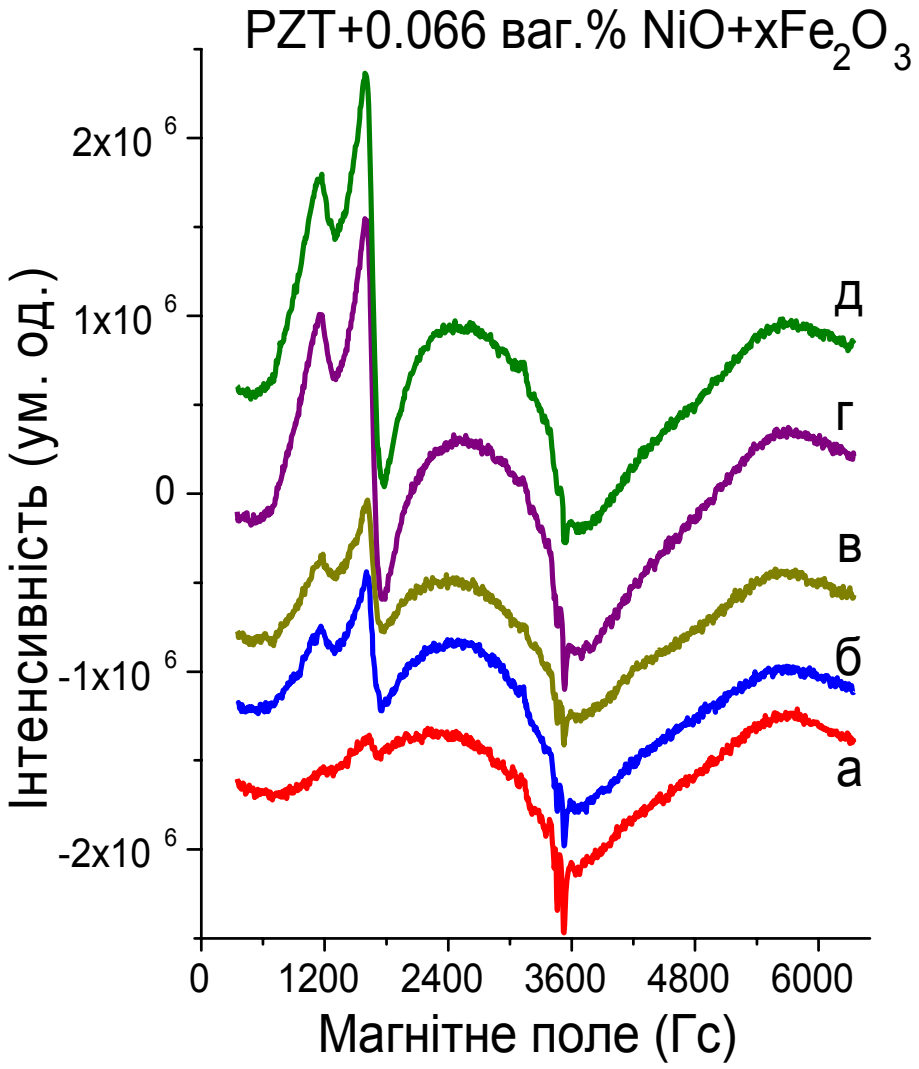


Рисунок 5.10 – Спектри ЕПР кераміки $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.475}Zr_{0.525})O_3 + yFe_2O_3$ + 0,066 ваг.% NiO: y = 0,0 ваг.% (а); 0,05 ваг.% (б); 0,1 ваг.% (в); 0,15 ваг.% (г); 0,2 ваг.% (д).

Очевидно, що інтенсивність лінії ЕПР парамагнітних центрів Ni^{3+}_{ax} залишається незмінною у зразках з фіксованою концентрацією NiO. При цьому концентрація парамагнітних центрів Fe^{3+}_{ax}, Fe^{3+}_{rhom}, Fe^{3+}_{glass} зростає (див. рис. 5.10). Інтенсивність лінії ЕПР R_{exch}, яка пов'язана з наявністю магнетоплюмбітів нікелю/заліза, слабко залежить від концентрації заліза.

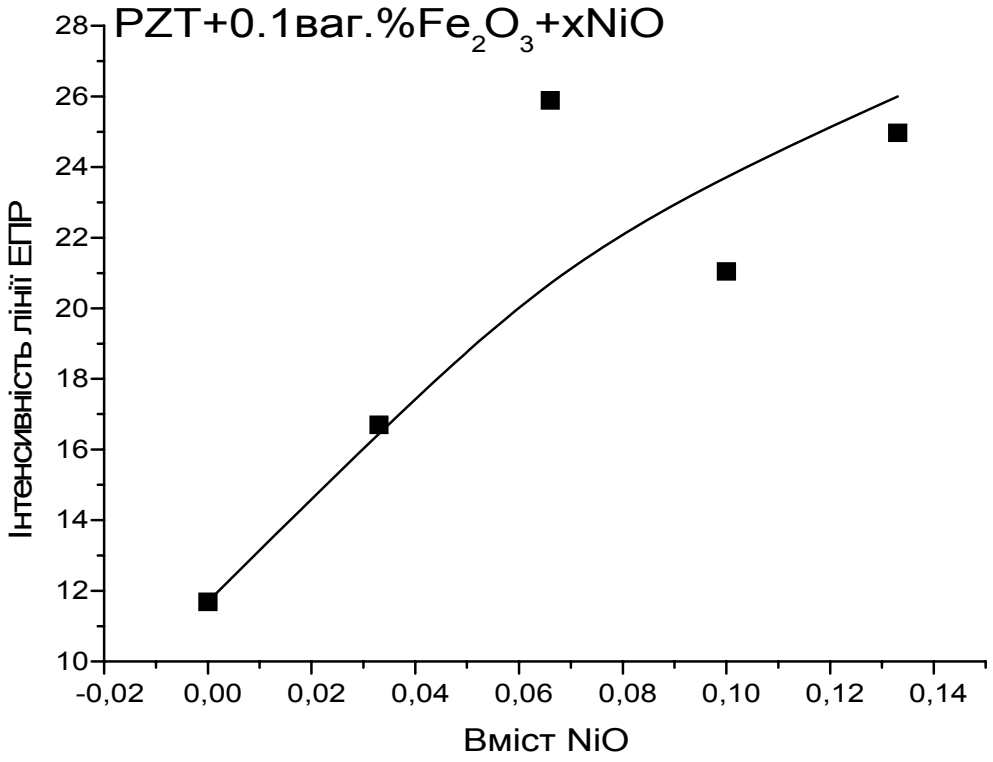


Рисунок 5.11 – Концентраційна залежність інтенсивності лінії спектра ЕПР обмінної взаємодії для $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.475}Zr_{0.525})O_3$ + 0,1 ваг.% Fe_2O_3 + *x*NiO

5.4. Електрофізичні дослідження

Зміни електрофізичних властивостей (діелектричної константи, діелектричних втрат, поляризації) відбуваються внаслідок деформації структури та процесів перезарядки власних і домішкових іонів [168]. Збільшення концентрації титану призводить до відносного зменшення кількості парамагнітних центрів Fe^{3+} ромбічної симетрії порівняно з центрами з аксіальною симетрією (див. рис. 5.6), що може вказувати на

зниження спотворення структури в цілому. В свою чергу, збільшення вмісту заліза у таких концентраціях викликає спотворення структури і покращення п’єзоелектричних властивостей досліджуваних сумішей, призводячи до формування фази з вищою симетрією при більш високих концентраціях, що має наслідком погіршення цих властивостей. При концентрації заліза більше 0,1 ваг.% утворюються нанообласті магнетоплюмбіту заліза $PbFe_{12}O_{19}$, які впливають на величини ε, tgδ [169].

Концентраційна залежність діелектричних параметрів ε, tgδ, d_{33} для досліджуваних зразків представлена у таблиці 5.1.

Таблиця 5.1. Результати досліджень діелектричних властивостей.

Концентрація домішок, ваг. %	Діелектричні параметри		
	ε	tgδ	d_{33}
PZT + xNiO			
0	1382	17	305
0,033	1416	19	335
0,066	1434	23	339
0,1	1467	25	351
0,133	1451	30	350
PZT + 0,1 ваг.% Fe_2O_3 + xNiO			
0	1184	17	301
0,033	1288	18	324
0,066	1322	21	328
0,1	1321	21	320
0,133	1348	25	332
PZT + yFe_2O_3 + 0,066 ваг.% NiO			
0	1458	31	336
0,05	1411	29	326
0,1	1344	28	318
0,15	1272	24	300
0,2	1215	21	293

Видно, що у зразках з різною концентрацією NiO величини діелектричних параметрів збільшуються зі збільшенням концентрації нікелю. Порівняння даних рис. 5.5 і табл. 5.1 показує, що зменшення розміру зерен покращує діелектричні властивості.

Результати діелектричних досліджень для зразків з фіксованим вмістом нікелю вказують на те, що при збільшенні концентрації заліза зменшуються як розмір зерна, так і величини ε, tgδ, d_{33}.

Отже, можна припустити, що зміна діелектричних параметрів досліджуваних зразків залежить не тільки від власних і домішкових дефектів і полів, які вони створюють, а й від появи нових нанорозмірних фаз $PbNiO_3$, $PbFe_{12}O_{19}$, що належать до мультифероїків. Саме ці структури відповідають широкій обмінній лінії ЕПР з $g \sim 2{,}0$.

5.5. Дослідження впливу на електрофізичні властивості PZT утворення твердих розчинів з $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ та $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$

Як зазначалось, легування системи PZT іонами змінної валентності дозволяє варіювати електрофізичні параметри матеріалів відповідно до конкретного застосування. Компенсація надлишкового заряду домішки може здійснюватися за рахунок утворення додаткових вакансій, які в розглянутих іонних кристалах не є електронейтральними. Надлишкові вакансії також впливають на властивості матеріалу. Наприклад, як вказано в [171], вакансії свинцю й кисню приводять до протилежних змін багатьох параметрів: вакансії свинцю підвищують діелектричну проникність, діелектричні втрати, пружну піддатливість, коефіцієнт електромеханічного зв'язку, об'ємний електричний опір, знижують механічну добротність, коерцитивне поле й підвищують стійкість матеріалу до старіння, у той час як кисневі вакансії мають зворотний ефект по всіх згаданих параметрах [172].

Як розвиток наших досліджень п'єзокераміки PZT, легованої різними домішками, результати яких представлені вище, ми дослідили п'єзоелектричну кераміку чотирикомпонентної системи твердих розчинів $PbZrO_3$–$PbTiO_3$–$Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ [173], призначена для роботи в резонансних силових режимах. Було проаналізовано три серії зразків, що відрізняються методикою синтезу:

Серія I – одностадійний синтез із простих оксидів з додаванням 1 ваг. % надлишку Pb при 850 °C;

Серія II – двостадійний синтез із простих оксидів, узятих у стехіометричному співвідношенні при температурах 850 і 900 °C;

Серія III – синтез із застосуванням прекурсору, що містить всі елементи, які займають позицію B перовськітової гратки, при 700 °C.

Подробиці синтезу, дані по мікроструктурі й п'єзоелектричних властивостях кераміки описані у роботах [174, 175]. Всі методики за рахунок використання високоенергетичного помелу дозволяють проводити спікання в діапазоні температур від 1000 до 1250 °C. Незалежно від методики синтезу максимум п'єзоактивності матеріалу досягається при температурі спікання від 1050 до 1100 °C. Разом з тим, методика синтезу впливає на мікроструктуру, величину діелектричної проникності $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, абсолютну величину п'єзоелектричного модуля d_{31} і коефіцієнт електромеханічного зв'язку k_p. Відбуваються зміни й у структурі твердого розчину.

Спектри ЕПР (рис. 5.12) було записано в інтервалі температур 77–300 К. Ідентифіковані спектри ЕПР Mn^{2+}, Mn^{4+} і Fe^{3+} (неконтрольована домішка, 0,02 %). Аналіз спектрів ЕПР проводився за вже описаною вище методикою за допомогою програми Peakfit. Раніше спектри ЕПР Mn^{2+} і Mn^{4+} у кераміці PZT спостерігались, наприклад, в роботі [176], спектри Fe^{3+} – в роботах [152, 159]. Як правило, іони марганцю й заліза перебувають у вузлах B гратки перовськіту ABO_3, але можливі виключення із цього правила й ці іони можуть розташовуватись у вузлах A. Таку ситуацію можна розглядати як двоїсту і відповідні домішкові іони можуть бути одночасно в A і B вузлах

[161]. Для тривалентних домішок можна запропонувати механізм самокомпенсації. Така поведінка домішок може збільшувати час життя п’єзокераміки.

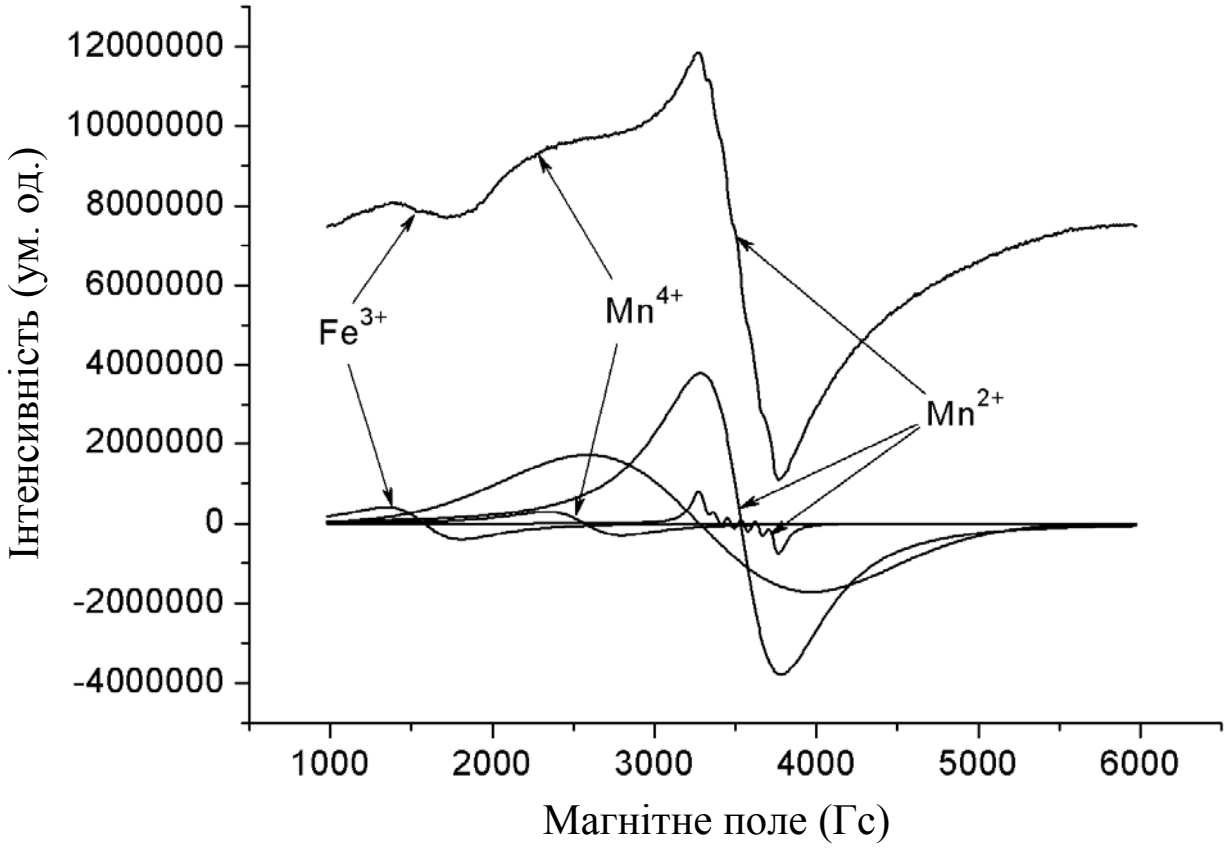


Рисунок 5.12 – Спектри ЕПР парамагнітних центрів Mn^{2+}, Mn^{4+} і Fe^{3+} при температурі 300 К

Було вивчено поведінку ліній ЕПР усіх складових спектру в залежності від температури. Особливістю спектрів ЕПР в I і II серіях є наявність чіткого мінімуму в залежностях інтенсивностей всіх ліній від температури спікання при 1100 °С (рис. 5.13, а, б). В III серії чіткий мінімум спостерігається лише для залежності від температури лінії ЕПР Mn^{2+}, для решти спектрів ЕПР відбувається плавне зменшення інтенсивності всіх спектрів до 1100 °С, а вище змін інтенсивності практично не спостерігається (рис. 5.13, в). Така поведінка інтенсивності цих парамагнітних центрів залежно від температури

спікання пов'язана з перезарядкою іонів $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$, $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$, $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, тобто парамагнітні іони, спектри яких ми спостерігаємо, перезаряджаються до непарамагнітного стану.

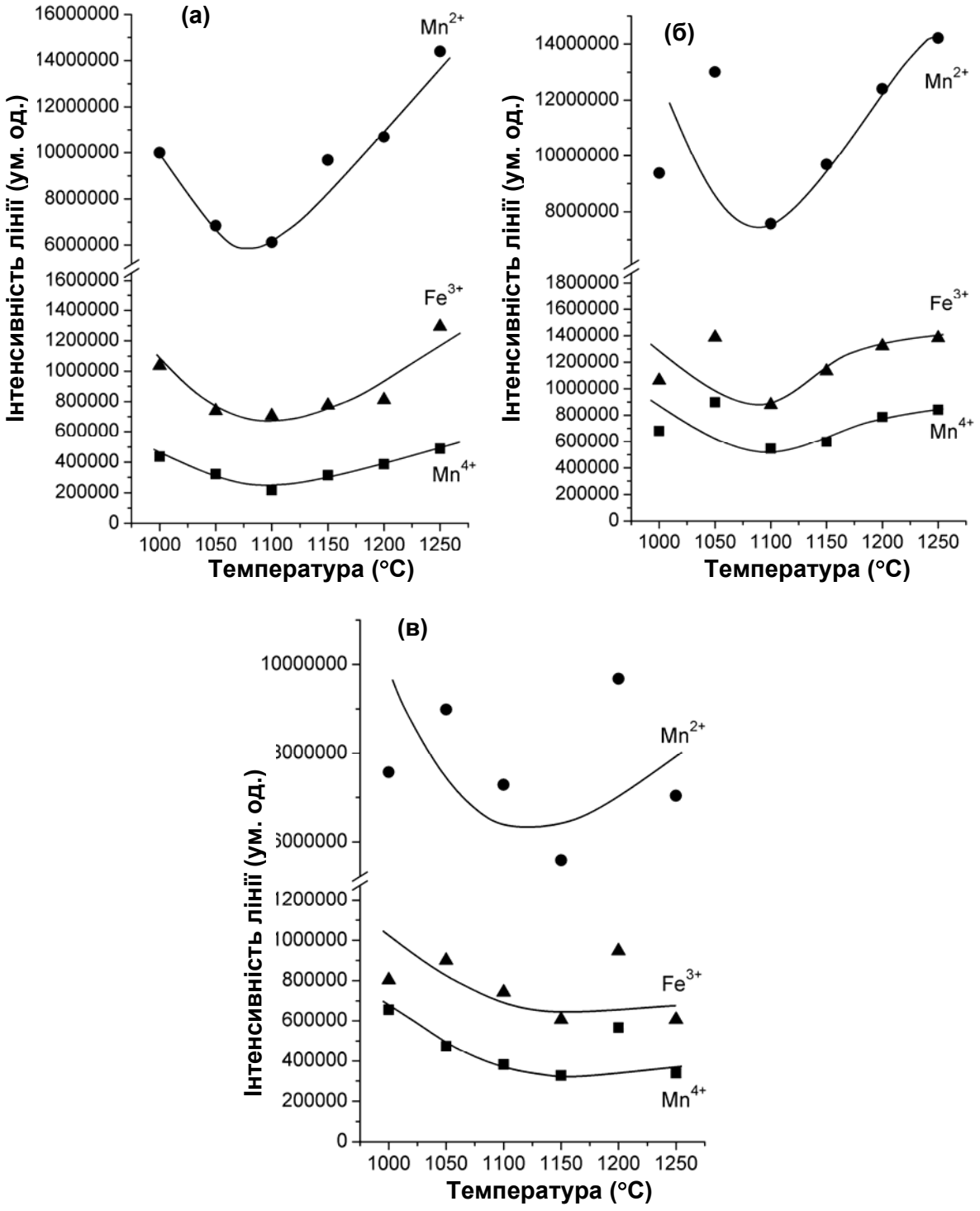


Рисунок 5.13 – Залежність інтенсивності ліній ЕПР Mn^{2+}, Mn^{4+} і Fe^{3+} від температури спікання: а – серія I; б – серія II; в – серія III

5.5.1. Моделі зарядової компенсації

Для пояснення впливу умов синтезу й температури спікання на зарядовий стан іонів Mn можливі запропоновані нижче моделі компенсації надлишкових зарядів іонів марганцю в їхньому найближчому оточенні. Для повноти картини дані по іонах марганцю узагальнені для випадку надлишкового позитивного заряду з урахуванням іонів Nb^{5+}, які заміщають Ti^{4+} (Zr^{4+}). Надлишковий заряд домішкового іона може компенсуватися власними дефектами гратки: Mn^{3+}–Ti^{3+}–Pb^{4+} або, відповідно, Nb^{5+}–Ti^{3+}. При концентрації марганцю близько 0,02 ат.% і ніобію близько 0,08 ат.% зменшується середня відстань між домішковими іонами в підгратці титану-цирконію, стаючи порядку декілька постійних гратки. При цьому з'являється можливість компенсації між парою однотипних домішкових іонів і власним дефектом (Mn^{3+}–Mn^{3+}–Pb^{4+} або Nb^{5+}–Nb^{5+}–V_{Pb}). Це пояснює аномальну поведінку інтенсивності лінії Mn^{2+} і Mn^{4+} в I і II серіях при 1100 °C, а також її спад в III серії зразків. З огляду на можливу присутність Pb^{4+} [177, 178], а також експериментальні дані ЕПР, що свідчать про відсутність Ti^{3+}, роль донорного дефекту може бути приписана іону Pb^{4+}.

Залежність механізму компенсації від умов синтезу й температури спікання можна пояснити за допомогою поняття критичного радіуса r_k, такого, що, якщо при малих концентраціях домішок відстань між двома домішковими іонами перевищує r_k, то кожний окремо взятий домішковий іон компенсує свій надлишковий заряд за допомогою перезарядження власного дефекту гратки. При концентрації Mn ~ 0,02 ат.% і Nb ~ 0,08 ат.% кращим може виявитися механізм компенсації, в якому беруть участь пари однотипних домішкових іонів, тобто два іони на відстані менше r_k і надлишковий заряд власного дефекту в гратці.

Зменшення інтенсивності ліній Mn^{2+} і Mn^{4+} дозволяє припустити, що надлишковий заряд іона Nb^{5+}, який розміщується в підгратці титану–цирконію, компенсується домішковим дефектом Mn^{3+} у тій самій підгратці

на відстані не менше постійної гратки. Проте, порівняння інтегральних інтенсивностей спектрів Mn^{2+} і Mn^{4+} показує, що концентрація іонів Mn^{3+} дуже мала. Отже, надлишковий заряд, який вноситься у гратку тільки невеликою частиною Nb^{5+}, компенсується Mn^{3+}. Можна припустити, що інша частина Nb^{5+} компенсується вакансіями свинцю, про можливість появи яких говориться в [176]. Запропонована модель показує, що роль "власного дефекту" для всіх трьох серій зразків грає домішка марганцю з фіксованою концентрацією, і найкращими механізмами зарядової компенсації є такі: Mn^{3+}–Mn^{3+}–Pb^{4+}, Nb^{5+}–Nb^{5+}–Mn^{2+} і Nb^{5+}– Nb^{5+}–V_{Pb}.

Слід зазначити, що на тлі розширених ліній ЕПР іонів Mn^{2+} і Mn^{4+} (це розширення обумовлене диполь-дипольною взаємодією) спостерігається ще один спектр Mn^{2+} зі слабко розділеною надтонкою структурою (перехід +1/2 $\leftrightarrow$ –1/2). Цей спектр можна приписати парамагнітним центрам Mn^{2+} в А або В вузлах гратки за відсутності в найближчому оточенні інших власних або домішкових дефектів $[Mn^{2+}|A|] \approx [Mn^{4+}|B|]$.

Спостережуваний спектр Fe^{3+} (рис. 5.12) може бути ідентифікований як парамагнітний центр із так званим повним ромбічним спотворенням і найбільш імовірними механізмами компенсації: Fe^{3+}–V_O–Pb_v; Fe^{3+}–$Ti^{3+}(Mn^{3+})$–Pb^{4+}. Відомо, що невелика домішка іонів Fe^{3+} у твердих розчинах PZT на кілька порядків змінює питому електропровідність, збільшує на десятки відсотків коерцитивне поле й коефіцієнт електромеханічного зв’язку. Аналіз ліній ЕПР іонів Fe^{3+} показав, що інтенсивність лінії цього центра також має мінімум при температурі спікання 1100 °С. Така температурна залежність інтенсивності ліній пояснюється тим, що іони Fe^{3+} або перезаряджаються до Fe^{2+}, або міняється локальна симетрія в оточенні парамагнітного центру Fe^{3+}, тобто симетрія стає кубічною.

5.6. Висновки до розділу 5

Різними методами було досліджено керамічні зразки PZT та твердих розчинів на його основі для отримання детальної інформації про структуру та властивості цих матеріалів. Показано, що при легуванні зразків нікелем і залізом спектри ЕПР містять широку обмінну лінію, яка пов'язана з утворенням нанорозмірних областей магнетоплюмбітів нікелю та заліза, а також з обмінною взаємодією між іонами Fe^{3+} і Ni^{3+} через кисневі вакансії: Fe^{3+}–V_O–Fe^{3+}; Ni^{3+}–V_O–Ni^{3+}; Fe^{3+}–V_O–Ni^{3+}. Нові наноструктурні кристалічні структури $PbNiO_3$ і $PbFe_{12}O_{19}$ дають основний вклад у широку лінію ЕПР з g ~ 2,0, оскільки інтенсивність цієї лінії залежить від типу та концентрації домішкових іонів.

Додавання нікелю до кераміки PZT пригнічує ріст зерен та збільшує міцність кераміки. Зниження діелектричної проникності та сегнетоелектричних властивостей спостерігалось в усіх зразках, які містили NiO. Але діелектричні проникність і втрати можуть бути покращені при концентрації NiO близько 0,066 ваг.%. Можна зробити висновок, що найкращим для системи PZT + NiO є склад із вмістом NiO ≤ 0,1 мас.%.

Нанорозмірні структури мають високі електричні та магнітні властивості при концентрації заліза або нікелю більше 0,1 ваг.%. Отримані результати свідчать про те, що концентрацію фази магнітоплюмбіту, а отже електричні та магнітні параметри нових матеріалів, можна контролювати, що є важливим для подальшого застосування цих матеріалів.

ВИСНОВКИ

В результаті проведеної роботи значно поглиблено знання про природу властивостей сегнетоелектричних матеріалів зі структурою перовськіту. З'ясовано вплив температури, хімічного складу, технологічного процесу, а також розмірів частинок або зерен на властивості керамічних матеріалів та нанопорошків. Висловлено рекомендації щодо оптимального складу та вмісту певних домішок для отримання матеріалів з наперед заданими корисними характеристиками.

1. Високотемпературні дослідження $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) та його твердих розчинів з $PbTiO_3$ за допомогою методу ЕПР показали, наявність рухливих полярних кластерів, рух яких уповільнюється при температурі нижче 470–480 К. Ці полярні кластери відповідальні за релаксорні властивості PMN та його твердих розчинів Оцінено загальний об'єм полярних нанообластей залежно від складу твердих розчинів PMN–PT. Показано, що зі збільшенням вмісту PT частка полярних областей зменшується, тобто додавання $PbTiO_3$ до PMN пригнічує реорієнтаційну динаміку полярних нанообластей.

2. Дослідження діелектричних характеристик твердих розчинів PMN–PT, отриманих різними способами, чистих та легованих La, показало, що при однаковому хімічному складі зменшення розмірів зерен кераміки зменшує діелектричну проникність, зменшує коефіцієнт електрострикції M_{11} цих керамік, а також зсуває процеси, пов'язані з насиченням поляризації, у бік вищих полів. Показано, що легування лантаном має певні переваги перед звичайним твердим розчином PMN–PT при застосуванні як активного матеріалу в актюаторах та підводних гідролокаторах внаслідок збільшення повздовжньої деформації.

3. На основі спектрів феромагнітного резонансу, вперше виміряних у наночастинках $BiFeO_3$ з розмірами 110 нм і 30 нм, зроблено висновок, що неспіврозмірна структура спінової циклоїди, яка існує у цьому матеріалі,

руйнується внаслідок розмірного ефекту. Як наслідок, нанорозмірний $BiFeO_3$ виявляє слабкий феромагнетизм, а також достатньо високий магнітоелектричний (ME) ефект.

4. Теоретичний розгляд ефектів поверхневого натягу на границі нанорозмірного зерна у $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})_x–(Zr_{1/2}Ti_{1/2})_{1-x}O_3$ і $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_x–(Zr_{1/2}Ti_{1/2})_{1-x}O_3$ дозволив пояснити спостережений раніше колегами з різних наукових закладів світу аномально великий ефективний коефіцієнт ME зв'язку α_{ij}^{eff}. Зокрема, показано, що він виникає у нанокераміці за рахунок розмірних та локальних ефектів, які збільшують його на 1–3 порядки в порівнянні зі звичайними кераміками. Отже, існує реальна можливість збільшити величину $\alpha_{ij}^{eff}/\alpha_{ij}$ на 1–3 порядки завдяки розмірним ефектам.

5. На основі результатів вивчення впливу домішок Sr, Ce, Nb та Mn на властивості кераміки $BaTiO_3$ та попередніх досліджень зроблено передбачення типу та концентрації домішок у кераміці $BaTiO_3$, що забезпечать ефект позитивного температурного коефіцієнту опору (ПТКО) при кімнатній температурі. Експериментально підтверджено існування ефекту ПТКО при температурах, близьких до кімнатної, при вмісті стронцію більше 35 ат. % та концентраціях церію, ніобію та марганцю 0,1–0,3 ат. %. Таким чином, для досягнення потрібної величини ефекту ПТКО та температурного діапазону його існування доречним є легування кераміки $BaTiO_3$ домішками кількох типів.

6. Отримано детальну інформацію про локальну структуру, власні та домішкові дефекти у нанорозмірних порошках з розмірами частинок від 5 до 35 нм у кераміці $SrTiO_3$. Виявлено, що в нанорозмірних частинках $SrTiO_3$ існують парамагнітні центри різної природи, а саме: Ti^{3+}, Cr^{3+}_{bulk}, Cr^{5+}, Cr^{3+}_{surf}, O^- та O_2^-. Показано, що нанопорошки з розміром частинок 5 нм, отримані сольвотермальним методом, переважно перебувають у простій фазі типу перовськіту. Відпал призводить до збільшення розмірів наночастинок і

кількості оксиду титану, який початково присутній у малій кількості у порошках $SrTiO_3$:Cr.

7. На прикладі кераміки $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT) та твердих розчинів на її основі показано вплив легуючих домішок та власних дефектів на структуру та властивості цих матеріалів. Показано, що збільшення вмісту заліза від 0 до 0,4 ваг. % призводить до додаткового спотворення гратки і відповідного покращення п'єзоелектричних властивостей досліджуваних структур. Однак при подальшому зростанні концентрації заліза, яке супроводжується формуванням фази з вищою симетрією, відбувається погіршення цих властивостей. При легуванні зразків нікелем і залізом спектри ЕПР містять широку обмінну лінію, яка пов'язана з утворенням нанорозмірних областей магнетоплюмбітів нікелю та заліза, а також з обмінною взаємодією між іонами Fe^{3+} і Ni^{3+} через кисневі вакансії: Fe^{3+}–V_O–Fe^{3+}; Ni^{3+}–V_O–Ni^{3+}; Fe^{3+}–V_O–Ni^{3+}. Додавання нікелю до кераміки PZT пригнічує ріст зерен та збільшує міцність кераміки.

8. Запропоновані моделі компенсації надлишкових зарядів іонів марганцю, ніобію та заліза в п'єзоелектричній кераміці твердих розчинів $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$–$PbMn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$–$PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, отриманих за різною методикою. Надлишковий заряд домішкового іона може компенсуватися власними дефектами гратки: Mn^{3+}–Ti^{3+}–Pb^{4+} або Nb^{5+}–Ti^{3+}. При концентрації марганцю близько 0,02 ат.% і ніобію близько 0,08 ат.% середня відстань між домішковими іонами в підгратці титану-цирконію зменшується до кількох постійних гратки, що дає можливість компенсації між парою однотипних домішкових іонів і власним дефектом (Mn^{3+}–Mn^{3+}–Pb^{4+} або Nb^{5+}–Nb^{5+}–V_{Pb}). Найбільш ймовірними механізмами компенсації для домішкових іонів заліза є Fe^{3+}–V_O–Pb_v; Fe^{3+}–Ti^{3+}(Mn^{3+})–Pb^{4+}.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Encyclopedia of Smart Materials / ed. M. M. Schwartz. – New York: John Willey & Sons, 2002. – 1176 p.
2. Shape Memory Materials / eds. K. Otzuka, C.M. Wayman. – Cambridge: Cambridge University Press, 1999. – 284 p.
3. Bhavsar R. Intelligence in novel materials / R. Bhavsar, N. Y. Vaidya, P. Ganguly, A. Humphreys, A. Robinsson, H. Tu, N. Wicks, G. H. Mskinley, F. Pauchet // Oilfields Review. – 2008. – Vol. 20, N 1. – P. 32–41.
4. Yang W. Origin of the high open circuit voltage in planar heterojunction perovskite solar cells: Role of the reduced bimolecular recombination / W. Yang, Y. Yao, C.-Q. Wu // J. Appl. Phys. – 2015. – Vol. 117. – P. 095502(7).
5. Kholkin A. Ceramics, Piezoelectric and Electrostrictive / A. Kholkin, B. Jadidian, A. Safari // in Encyclopedia of Smart Materials, ed. M. M. Schwartz. – New York: John Willey & Sons, 2002. – P. 139–148.
6. Флеров И. Н. Калорические и мультикалорические эффекты в кислородных ферроиках и мультиферроиках / И. Н. Флеров, Е. А, Михалева, М. В, Горев, А. В. Карташев // ФТТ. – 2015. – Т. 57, вып. 3. – С. 421–431.
7. Eerenstein W. Multiferroic and magnetoelectric materials / W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott // Nature. – 2006. – Vol. 442. – P. 750.
8. Пятаков А. П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А. П. Пятаков, А. К. Звездин // УФН. – 2012. – Т. 182, № 6. – С. 593–620.
9. Ishikawa K. Size Effect on the Phase Transition in $PbTiO_3$ Fine Particles / K. Ishikawa, T. Nomura, N. Okada, K. Tokada // Jpn. J. Appl. Phys. – 1996. – Part 1, Vol. 35. – P. 5196–5198.
10. Rychetsky J. The ferroelectric phase transition in small spherical particles / J. Rychetsky, O. Hudak // J. Phys.: Cond. Matter. – 1997. – Vol. 9. – P. 4955–4966.

11. Jiang B. Phenomenological theory of size effects in ultrafine ferroelectric particles of lead titanate / B. Jiang, L. A. Bursill // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 60 – P. 9978–9982.
12. Zhong W. L. Phenomenological study of the size effect on phase transitions in ferroelectric particles / W. L. Zhong, Y. G. Wang, P. L. Zhang, B. D. Qu // Phys. Rev. B.– 1994.– Vol. 50. – P. 698.
13. Perriat P. Thermodynamic considerations of the grain size dependency of material properties / P. Perriat, J.-C. Niepce, G. Caboche // Electroceramics.– 1994. – Vol. 41 – P. 635–649.
14. McNeal M. P. The effect of grain and particle size on the microwave properties of barium titanate ($BaTiO_3$) / M. P. McNeal, S.-J. Jang, R. E. Newnham // J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 83.– P. 3288.
15. Bottcher R. Size effect in Mn^{2+}-doped $BaTiO_3$ nanopowders observed by electron paramagnetic resonance / R. Bottcher, C. Klimm, D. Michel, H.-C. Semmelhack, G. Volkel // Phys. Rev. B.– 2000. – Vol. 62 – P. 2085.
16. Glinchuk M. D. Peculiarities of the radiospectroscopy line shape in nanomaterials / M. D. Glinchuk, A. N. Morozovskaya, A. M. Slipenyuk, I. P. Bykov // Appl. Magn. Res. – 2003. – Vol. 24 – P. 333–342.
17. Glinchuk M. D. Size effects in radiospectroscopy spectra on ferroelectric nanopowders / M. D. Glinchuk, I. V. Kondakova, A. M. Slipenyuk, V. V. Laguta, I. P. Bykov, A. V. Ragulya, V. P. Klimenko // Acta Polonica A.– 2005. – Vol. 108, N 1 – P. 47–60.
18. Glinchuk M. D. Effect of surface tension and depolarization field on ferroelectric nanomaterials properties / M. D. Glinchuk, A. N. Morozovskaya // Phys. Stat. Sol. (b).– 2003 – Vol. 238 – P. 81–91.
19. Glinchuk M. D. Ferroelectric thin film properties – Depolarization field and renormalization of a "bulk" free energy coefficients / M. D. Glinchuk, E. A. Eliseev, V. A. Stephanovich, R. Farhi // J. Appl. Phys. – 2003 – Vol. 93 – P. 1150–1159.
20. Glinchuk M. D. The peculiarities of the specific heat and dielectric permittivity related to the grain size distribution in ferroelectric nanomaterials

/ M. D. Glinchuk, P. I. Bykov // J. Phys.: Cond. Matter. – 2004 – Vol. 16 – P. 6779–6788.

21. Cross L. E. Relaxor ferroelectrics / L. E. Cross // Ferroelectrics. – 1987. – Vol. **76**, № 1. – P. 241–276.
22. Park S.-E. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals / S.-E. Park, T. R. Shrout // J. Appl. Phys. – 1997. – Vol. 82. – P. 1804–1810.
23. In Workshop on the Fundamental Physics of Ferroelectrics (Williamsburg, Virginia, February 8-11, 2009), Extended Abstracts. – electr. source: http://www.ornl.gov/sci/theory/ferro2009/book.pdf.
24. Bokov A. A. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure / A. A. Bokov, Z.-G. Ye // J. Mater. Sci. – 2006. – Vol. 41. – P. 31–52.
25. Kutnjak Z. The giant electromechanical response in ferroelectric relaxors as a critical phenomenon / Z. Kutnjak, J. Petzelt, R. Blinc // Nature. – 2006. – Vol. 441. – P. 956–959.
26. Ursic H. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$PbTiO_3$ (PMN-PT) Material for Actuator Applications / H. Ursic, M.S. Zarnik, M. Kosec // Smart Materials Research. – 2011. – Vol. 2011. – Article ID 452901, doi: 10.1155/2011/452901.
27. Samara G. A. The relaxational properties of compositionally disordered ABO_3 perovskites / G. A. Samara // J. Phys.: Condens. Matter. – 2003. – Vol. 15. – P. R367–R411.
28. Bovtun V. Central peak components and polar soft mode in relaxor $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ crystals / V. Bovtun, S. Kamba, A. Pashkin, M. Savinov, P. Samokhina, J. Petzelt, I. P. Bykov, M. D. Glinchuk // Ferroelectrics. – 2004. – Vol. 298. – P. 23–30.
29. Burns G. Crystalline ferroelectrics with glassy polarization behavior / G. Burns, F. H. Dacol // Phys. Rev. B. – 1983. – Vol. 28, № 5. – P. 2527–2530.
30. Bonneau P. Structural study of PMN ceramics by x-ray diffraction between 297 and 1023 K / P. Bonneau, P. Garnier, E. Husson, A. Morell // Mater. Res. Bull. – 1989. – Vol. 24. – P. 201–206.

31. De Mathan N. A structural model for the relaxor $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ at 5K / N. de Mathan, E. Husson, G. Calvarin, J. R. Gavarri, A. W. Hewat, A. Morell // J. Phys.: Condens. Matter. – 1991. – Vol. 3. – P. 8159–8172.
32. Zhao J. Neutron diffraction study of electrostrictive coefficients of prototype cubic phase of relaxor ferroelectric $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ / J. Zhao, A. E. Glazounov, Q. M. Zhang, B. Toby // Appl. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 72, N 9. – P. 1048–1050.
33. Hirota K. Neutron and X-ray scattering studies of relaxors / K. Hirota, S. Wakimoto, D. E. Cox // J. Phys. Soc. Jpn. – 2006. – Vol. 75. – P. 111006(13).
34. Jeong I.-K. Direct observation of the formation of polar nanoregions in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ using neutron pair distribution function analysis / I.-K. Jeong, T. W. Darling, J. K. Lee, Th. Proffen, R. H. Heffner, J. S. Park, K. S. Hong, W. Dmowski, T. Egami // Phys. Rev. Lett. – 2005. – Vol. 94. – P. 147602(4).
35. Naberezhnov A. Inelastic neutron scattering study of the relaxor ferroelectric $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ at high temperatures / A. Naberezhnov, S. B. Vakhrushev, B. Dorner, H. Moudden // Eur. Phys. J. B. – 1999. – Vol. 11. – P. 13–20.
36. Blinc R. Field cooled and zero field cooled ^{207}Pb NMR and the local structure of relaxor $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ / R. Blinc, V. V. Laguta, B. Zalar // Phys. Rev. Lett. – 2003. – Vol. 91, № 24. – P. 247601(4).
37. Gehring P. M. Reassessment of the Burns temperature and its relationship to the diffuse scattering, lattice dynamics, and thermal expansion in relaxor $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ / P. M. Gehring, H. Hiroka, C. Stock, S.-H. Lee, W. Chen, Z.-G. Ye, S. B. Vakhrushev, Z. Chowdhuri // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol. 79. – P. 224109.
38. Wertz J. E. Electron Spin Resonance / J. E. Wertz, J. R. Bolton // New York: McGraw-Hill, 1970. – 547 p.
39. Glinchuk M. D. Electron paramagnetic resonance investigation of polar nanoregions mobility in the relaxor $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ and solid solutions $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3 – PbTiO_3$ / M. D. Glinchuk, V. V. Laguta, L. P. Yurchenko,

J. Rosa, L. Jastrabik, V. V. Eremkin, V. G. Smotrakov // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 111. – P. 014104(6).

40. Eremkin V. V. Microstructure effect on the properties of electrostrictive $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ ceramics / V. V. Eremkin, V. G. Smotrakov, S. I. Shevtsova, A. I. Sokallo, A. E. Panich, L. P. Yurchenko, V. A. Mikheev, I. P. Bykov // Inorganic Materials. – 2009. – Vol. 45. – P. 1197–1201.
41. PeakFit, Version 4.12 // SeaSolve (Systat) Software Inc., http://www.sigmaplot/com/products/peakfit.
42. Laguta V.V. Paramagnetic dipole centers in $KTaO_3$: Electron-spin-resonance and dielectric spectroscopy study / V.V. Laguta, M.D. Glinchuk, I.P. Bykov, J. Rosa, L. Jastrabik, M. Savinov, Z. Trybula // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61, № 6. – P. 3897–3904.
43. Laguta V.V. Electron spin resonance investigation of Mn^{2+} ions and their dynamics in Mn-doped $SrTiO_3$ / V. V. Laguta, I. V. Kondakova, I. P. Bykov, M. D. Glinchuk, A. Tkach, P. M. Vilarinho, L. Jastrabik // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 76. – P. 054104.
44. Laulicht I. The charge state of Mn and defect dynamics in manganese doped $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ / I. Laulicht, Y. Yacobi, A. Baram // J. Chem. Phys. – 1989. – Vol. 91, № 1. – P. 79–84.
45. Kliava J. EPE of impurity ions in disordered solids distributions of the spin hamiltonian parameters / J. Kliava // Phys. Stat. Sol. B. – 1986. – Vol. 134, N 2. – P. 411–455.
46. Glinchuk M. D. The study of polycrystalline $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ by the electron paramagnetic resonance of Fe^{3+} ions / M. D. Glinchuk, V. Skorokhod, I.P. Bykov, V. Dimza, E. Cernoskova // J. Phys.: Condens. Matter. – 1994. – Vol. 6. – P. 3421–3428.
47. Eremkin V. V. Effect of High-Energy Milling on the Synthesis and Sintering of Ceramic Materials for Nanopositioning Systems / V. V. Eremkin, L. A. Shilkina, V. G. Smotrakov, A. E. Panich // Proc. Int. Sci. Technol. Conf. Fundamental Issues in Electronic Device Technology (Moscow: Mosk. Gos.

Inst. Radioelektroniki i Avtomatiki, 2007), part 1. – Moscow, 2007. – P. 182–186.

48. Pilgrim S. M. Diffuseness As a Useful Parameter for Relaxor Ceramics / S. M. Pilgrim, A. E. Sutherland, S. R. Winzer // J. Am. Ceram. Soc. – 1990. – Vol. 73, N 10. – P. 3122–3125.
49. Viehland D. Investigations of Electrostrictive $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$PbTiO_3$ Ceramics under High-Power Drive Conditions: Importance of Compositional Fluctuations on Residual Hysteresis / D. Viehland, J. F. Li // J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 89, N 3. – P. 1826–1835.
50. Pilgrim S. M. Electrostrictive Ceramics for Low-Frequency Active Transducers / S. M. Pilgrim // IEEE Trans. Ultrason. Ferroel Freq. Contr. – 2000. – Vol. 47, N 4. – P. 861–876.
51. Ravindran P. Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in $BiFeO_3$ / P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvag, O. Eriksson // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 74. – P. 224412.
52. Ruette B. Magnetic-field-induced phase transition in $BiFeO_3$ observed by high-field electron spin resonance: Cycloidal to homogeneous spin order / B. Ruette, S. Zvyagin, A. P. Pyatakov, A. Bush, J. F. Li, V. I. Belotelov, A. K. Zvezdin, D. Viehland // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 69. – P. 064114(7).
53. Ederer C. Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite / C. Ederer, N. A. Spaldin // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 71. – P. 060401(R).
54. Przenioso R. Does the modulated magnetic structure of $BiFeO_3$ change at low temperatures? / R. Przenioso, A. Palewicz, M. Regulski, I. Sosnowska, R. M. Ibberson, K. S. Knight // J. Phys.: Condens. Matter. – 2006. – Vol. 18, No. 6. – P. 2069–2075.
55. Palai R. Novel anisotropic ferromagnetic phase and spin-glass transition in multiferroic $BiFeO_3$ / R. Palai, H. Huhtinen, R. S. Katiyar, J. F. Scott // electr. source: ArXiv:0707.1657v1 [cond-mat.mtrl-sci] (11 July 2007).

56. Sosnowska I. Origin of the long period magnetic ordering in $BiFeO_3$ / I. Sosnowska, A. Zvezdin // J. Magn. Magn. Mater. – 1995. – Vol. 140–144. – P. 167–168.

57. Залесский А. В. Пространственно-модулированная магнитная структура в $BiFeO_3$ по результатам исследования спектров ЯМР на ядрах ^{57}Fe / А. В. Залесский, А. К. Звездин, А. А. Фролов, А. А. Буш // Письма в ЖЭТФ. – 2000. – Т. 71. – С. 682–686.

58. Залесский А. В. Концентрационный переход спин-модулированной структуры в однородное антиферромагнитное состояние в системе $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ по данным ЯМР на ядрах ^{57}Fe / А. В. Залесский, А. А. Фролов, Т. А. Химич, А. А. Буш // ФТТ. – 2003. – Т. 45, вып. 1. – С. 134–138.

59. Wang J. Epitaxial $BiFeO_3$ multiferroic thin film heterostructures / J. Wang, J. B. Neaton, H. Zeng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh // Science. – 2003. – Vol. 299. – P. 1719–1722.

60. Palkar V. R. Observation of saturated polarization and dielectric anomaly in magnetoelectric $BiFeO_3$ thin films / V. R. Palkar, J. John, R. Pinto // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 80. – P. 1628–1630.

61. Bai F. Destruction of spin cycloid in $(111)_c$-oriented $BiFeO_3$ thin films by epitiaxial constraint: Enhanced polarization and release of latent magnetization / F. Bai, J. Wang, M. Wuttig, J. Li, N. Wang, A. P. Pyatakov, A. K. Zvezdin, L. E. Cross, D. Viehland // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 86. – P. 032511.

62. Kumar A. Electric control of magnon frequencies and magnetic moment of bismuth ferrite thin films at room temperature / A. Kumar, J. F. Scott, R. S. Katiyar // Appl. Phys. Lett. – 2011. – Vol. 99. – P. 062504.

63. Laguta V. V. Magnetic Resonance and Local Properties of $BiFeO_3$ and Ni_2MnGa Layers / V. V. Laguta, I. P. Bykov, L. P. Yurchenko, R. Blinc, S. Wohlrab, G. Suchaneck, S. Kaskel // Ferroelectrics. – 2008. – Vol. 370. – P. 153–155.

64. Scott J. F. Applications of magnetoelectrics / J. F. Scott // J. Mater. Chem. – 2012. – Vol. 22. – P. 4567–4574.
65. Sanchez D. A. Symmetries and multiferroic properties of novel room-temperature magnetoelectrics: Lead iron tantalate–lead zirconate titanate (PFT/PZT) / D. A. Sanchez, N. Ortega, A. Kumar, R. Roque-Malherbe, R. Polanco, J. F. Scott, R. S. Katiyar // AIP Advances. – 2011. – Vol. 1. – P. 042169.
66. Evans D. M. Magnetic switching of ferroelectric domains at room temperature in multiferroic PZTFT / D. M. Evans, A. Schilling, A. Kumar, D. Sanchez, N. Ortega, M. Arredondo, R. S. Katiyar, J. M. Gregg, J. F. Scott // Nature Communications. – 2013. – Vol. 4. – P. 1534.
67. Sanchez D. A. Room-temperature single phase multiferroic magnetoelectrics: $Pb(Fe,M)_x(Zr,Ti)_{(1-x)}O_3$ [M = Ta, Nb] / D. A. Sanchez, N. Ortega, A. Kumar, G. Sreenivasulu, R. S. Katiyar, J. F. Scott, D. M. Evans, M. Arredondo-Arechavala, A. Schilling, J. M. Gregg // J. Appl. Phys. – 2013. – Vol. 113. – P. 074105.
68. Evans D. M. Switching ferroelectric domain configurations using both electric and magnetic fields in $Pb(Zr,Ti)O_3$–$Pb(Fe,Ta)O_3$ single-crystal lamellae / D. M. Evans, A. Schilling, A. Kumar, D. Sanchez, N. Ortega, R. S. Katiyar, J. F. Scott, J. M. Gregg // Phil. Trans. R. Soc. A. – 2014. – Vol. 372. – P. 20120450.
69. Mishra R. K. Bulk permittivity, low frequency relaxation and the magnetic properties of $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ceramics / R. K. Mishra, R. N. P. Choudhary, A. Banerjee // J. Phys.: Condens. Matter. – 2010. – Vol. 22, N 2. – P. 025901.
70. Kleemann W. Coexistence of antiferromagnetic and spin cluster glass order in the magnetoelectric relaxor multiferroic $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ / W. Kleemann, V. V. Shvartsman, P. Borisov, A. Kania // Phys. Rev. Lett. – 2010. – Vol. 105, N 25. – P. 257202.
71. Глинчук М. Д. Великий магнітоелектричний ефект при кімнатній температурі в нанозеренних кераміках мультифероїків-перовськітів / M.

Д. Глинчук, Л. П. Юрченко / Доповіді НАН України. – 2017. – № 12. – С. 45–51.

72. Glinchuk M. D. New room temperature multiferroics on the base of single-phase nanostructured perovskites / M. D. Glinchuk, E. A. Eliseev, A. N. Morozovska // J. Appl. Phys. – 2014. – Vol. 116. – P. 054101.
73. Glinchuk M. D. Theoretical description of anomalous properties of novel room temperature multiferroics $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})_x(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_{1-x}O_3$ and $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_x(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_{1-x}O_3$ / M. D. Glinchuk, E. A. Eliseev, A. N. Morozovska // J. Appl. Phys. – 2016. – Vol. 119. – P. 024102.
74. Glinchuk M. D. Misfit strain induced magnetoelectric coupling in thin ferroic films / M. D. Glinchuk, A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, R. Blinc // J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 105. – P. 084108.
75. Glinchuk M. D. Giant magnetic effect induced by intrinsic surface stress in ferroic nanorods / M. D. Glinchuk, E. A. Eliseev, A. N. Morozovska, R. Blinc // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 77. – P. 024106.
76. Eliseev E. A. Linear magnetoelectric coupling and ferroelectricity induced by the flexomagnetic effect in ferroics / E. A. Eliseev, M. D. Glinchuk, V. Khist, V. V. Skorokhod, R. Blinc, A. N. Morozovska // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 84. – P. 174112.
77. Matsuoka T. PTCR behavior of $BaTiO_3$ with Nb_2O_5 and MnO_2 additives / T. Matsuoka, M. Fujimura, Y. Matsuo, S. Hayakawa // J. Am. Ceram. Soc. – 1972. – Vol. 55. – P. 108–116.
78. Li W.-B. Enhanced energy storage density by inducing defect dipoles in lead free relaxor ferroelectric $BaTiO_3$-based ceramics / W.-B. Li, D. Zhou, L.-X. Pang // Appl. Phys. Lett. – 2017. – Vol. 110. – P. 132902(5). Або Taghaddos E. Lead-free piezoelectric materials and ultrasonic transducers for medical imaging / E. Taghaddos, M. Hejazi, A. Safari // J. Advanced Dielectrics. – 2015. – Vol. 5, N 2. – P. 1530002(15).
79. Glinchuk M. D. Influence of impurities on the properties of rare-earth-doped barium titanate ceramics / M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, S. M. Kornienko, V.

V. Laguta, A. M. Slipenyuk, A. G. Belous, O. I. Vyunov, O. Z. Yanchevskii // Journal of Materials Chemistry. – 2000. – Vol. 10. – P. 941–947.

80. Корниенко С. М. Примесные центры в керамике титаната бария, легированной редкоземельными ионами / С. М. Корниенко, И. П. Быков, М. Д. Глинчук, В. В. Лагута, А. Г. Белоус, Л. Ястрабик // ФТТ. – 1999. – Т. 41, вып. 10. – С. 1838–1842.
81. Kutty T. R. N. EPR study on the role of Mn in enhancing PTC of $BaTiO_3$. / T. R. N. Kutty, P. Muragaraj // Materials Letters. – 1985. – Vol. 3. – P. 195–199.
82. Slipenyuk A. M. ESR of Y and Pb-doped $BaTiO_3$ ceramics with positive temperature coefficient of resistivity / A. M. Slipenyuk, M. D. Glinchuk, V. V. Laguta, I. P. Bykov, S. N. Nokhrin, A. G. Belous, O. I. Vyunov, L. L. Kovalenko, L. Jastrabik // Ferroelectrics. – 2001. – Vol. 254. – P. 383–391.
83. Drofenik M. Origin of the Grain Growth Anomaly in Donor-Doped Barium Titanate / M. Drofenik // J. Am. Ceram. Soc. – 1993. – Vol. 76. – P. 123–128.
84. Jida S. Electron paramagnetic resonance of Nb-doped $BaTiO_3$ ceramics with positive temperature coefficient of resistivity / S. Jida, T. Miki // J. Appl. Phys. – 1996. – Vol. 80. – P. 5234–5239.
85. Burfoot J. C. Polar Dielectrics and Their Applications / J. C. Burfoot, G. W. Taylor // The Macmillan Press LTD, 1979. – 465 p.
86. Kutty T. R. N. EPR evidence for activation of trap centers in PTCR $BaTiO_3$ ceramics / T. R. N. Kutty, N. S. Gajbhiye, P. Muragaraj // Materials Research Bull. – 1985. – Vol. 20, N 5. – P. 565–574.
87. Slipenyuk A. M. ESR study of $BaTiO_3$ ceramics doped by Y and Ca / A. M. Slipenyuk, M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, V. V. Laguta, S. N. Nokhrin, A. G. Belous, O. I. Vyunov, L. L. Kovalenko, L. Jastrabik // Ferroelectrics. – 2001. – Vol. 254. – P. 349–357.
88. Yurchenko L. P. Impurities in perovskites: evidence from ESR of posistor barium titanate ceramics / L. P. Yurchenko, A. M. Slipenyuk, M. D.

Glinchuk, I. P. Bykov, V. A. Mikheev, V. D. Tkachenko, E. P. Garmash // Ferroelectrics. – 2003. – Vol. 288. – P. 235–241.

89. Slipenyuk A. M. Study of $BaTiO_3$ ceramics doped with Mn and Ce or Nb and Sr // A. M. Slipenyuk, M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, L. P. Yurchenko, V. A. Mikheev, O. A. Frenkel, V. D. Tkachenko, E. P. Garmash // Condensed Matter Physics. – 2003. – Vol. 6, № 2(34). – P. 237–244.
90. Kohne S. Ti^{3+} Jahn-Teller polarons and bipolarons in $BaTiO_3$ / S. Kohne, O. F. Schiermer, H. Hesse, T. W. Kool, V. Vikhnin // J. of Supercond. – 1999. – Vol. 12. – P. 193–195.
91. Glinchuk M. D. The study of Mn admixture influence on the properties of PLZT ceramics / M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, V. V. Skorokhod, T. Kala // Ferroelectrics. – 1992. – Vol. 131. – P. 233–237.
92. Schiermer O. F. Defects in neutron-irradiated strontium titanate: Ti^{3+} "Off center" on a Sr^{2+} site / O. F. Schiermer, K. A. Muller // Phys. Rev. B. – 1973. – Vol. 7. – P. 2986–2995.
93. Saifi M. A. Dielectric Properties of Strontium Titanate at Low Temperature / M. A. Saifi, L. E. Cross // Phys. Rev. B. – 1970. – Vol. 2. – P. 677–682.
94. Muller K. A. $SrTiO_3$: An intrinsic quantum paraelectric below 4 K / K. A. Muller, H. Burkard // Phys. Rev. B. – 1979. – Vol. 19. – P. 3593–3602.
95. Johnson D. W. Dielectric Relaxation in Strontium Titanates Containing Rare-Earth Ions / D. W. Johnson, L. E. Cross, F. A. Hummel // J. Appl. Phys. – 1970. – Vol. 41. – P. 2828–2833.
96. Klein R. S. Photoconductivity in $KTaO_3$:Li single crystals / R. S. Klein, G. E. Kugel, M. D. Glinchuk, R. O. Kuzian, I. V. Kondakova // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 54. – P. 9721–9728.
97. Bednorz J. C. $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$: an XY Quantum Ferroelectric with Transition to Randomness / J. C. Bednorz, K. A. Muller // Phys. Rev. Lett. – 1984. – Vol. 52. – P. 2289–2292.

98. Lemanov V. V. Ferroelectric properties of $SrTiO_3$-$PbTiO_3$ solid solutions / V. V. Lemanov, E. P. Smirnova, E. A. Tarakanov // Phys. Solid State. – 1997. – Vol. 39, N 4. – P. 628–631.
99. Martinez E. Dielectric and thermal properties of $xPbTiO_3$-$(1 - x)SrTiO_3$ polycrystals / E. Martinez, S. Garcia, E. Marin, O. Vasallo, G. Pena-Rodriguez, A. Calderon, J. M. Siqueiros // J. Mater. Sci. – 2004. – Vol. 39, N 4. – P. 1233–1239.
100. Laguta V. V. Symmetry-breaking Ta^{4+} centers in $KTaO_3$ / V. V. Laguta, M. I. Zaritskii, M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, J. Rosa, L. Jastrabik // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 58, N 1. – P. 156–162.
101. Laguta V. V. Photochromic centers and impurities in nominally pure $KTaO_3$ and $K_{1-x}Li_xTaO_3$ / V. V. Laguta, M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, J. Rosa, L. Jastrabik, R. S. Klein, G. E. Kugel // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 52, N 10. – P. 7102–7107.
102. Watanabe Y. Review of resistance switching of ferroelectrics and oxides in quest for unconventional electronic mechanisms // Ferroelectrics. – 2007. – Vol. 349. – P. 190–209.
103. Ahn C. H. Electric field effect in correlated oxide systems / C. H. Ahn, J. M. Triscone, J. Mannhart // Nature. – 2003. – Vol. 424. – P. 1015–1018.
104. Alvarado S. F. Electroluminescence in $SrTiO_3$:Cr single-crystal nonvolatile memory cells / S. F. Alvarado, F. La Mattina, J. G. Bednorz // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proc. – 2007. – Vol. 89. – P. 85–89.
105. Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology: Spectroscopy and Theory / ed. H. S. Nalwa // Academic Press, New York, 2000. – 681 p.
106. Properties of Perovskites and Other Oxides / eds. K. A. Muller, T. W. Kool. – NY, London, Singapore, Berlin, Shanghai, Hong Kong, Taipei, Chennai: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2010. – 562 p.
107. Janousch M. Role of oxygen vacancies in Cr-doped SrTiO3 for resistance-change memory / M. Janousch, G. I. Meijer, U. Staub, B. Delley, S. F. Karg, B. P. Andreasson // Adv. Mater. – 2007. – Vol. 19. – P. 2232–2235.

108. Rozenberg M. J. Nonvolatile memory with multilevel switching: A basic model / M. J. Rozenberg, I. H. Inoue, M. J. Sanchez // Phys. Rev. Lett. – 2004. – Vol. 92. – P. 178302.
109. Glinchuk M. D. The Study of Electronic Structure and Unavoidable Impurities in Incipient Ferroelectric $SrTiO_3$ Ceramics Doped by Ba or Ca / M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, T. N. Bondarenko, A. V. Zyrin, L. P. Yurchenko, E. P. Garmash V. N. Pavlikov // Ferroelectrics. – 2008. – Vol. 362. – P. 55–63.
110. Bykov I. Intrinsic and impurity defects in chromium-doped $SrTiO_3$ nanopowders: EPR and NMR study / I. Bykov, M. Makarova, V. Trepakov, A. Dejneka, L. Yurchenko, L. Jastrabik // Phys. Status Solidi b. – 2013. – Vol. 250. – P. 821–824.
111. Makarova M. Soft chemistry preparation methods and properties of strontium titanate nanoparticles / M. Makarova, A. Dejneka, J. Franc, J. Drahokoupil, L. Jastrabik, V. Trepakov // Opt. Mater. – 2010. – Vol. 32. – P. 803–806.
112. Muller K. A. Analysis of the spin-lattice parameters for Gd^{3+} and Eu^{2+} in cubic crystals / K. A. Muller, W. Berlinger // J. Phys. C. – 1983. – Vol. 16. – P. 6861–6874.
113. Meierling H. D. Charge compensation by O^{2-} vacancies in Cr^{3+} doped $SrTiO_3$ / H. D. Meierling // Phys. Stat. Sol. B. – 1971. – Vol. 43. – P. 191–197.
114. Stokowski S. E. Spectroscopic studies of $SrTiO_3$ using impurity-ion probes / S. E. Stokowski, A. L. Schawlow // Phys. Rev. – 1969. – Vol. 178. – P. 457–463.
115. La Mattina F. Controlled oxygen vacancies and space correlation with Cr^{3+} in $SrTiO_3$ / F. La Mattina, J. G. Bednorz, S. F. Alvarado, A. Shengelaya, K. A. Muller, H. Keller // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol. 80. – P. 075122.
116. Bykov I. P. Defects and Impurities in $SrTiO_3$ Films: Evidence from ESR / I. P. Bykov, M. D. Glinchuk, V. V. Laguta, A. M. Slipenyuk, S. M. Kornienko, L. Soukup, L. Jastrabik, A. Dejneka // Ferroelectrics. – 2000. – Vol. 239. – P. 349–356.

117. Muller K. A. Terahedrally coordinated Cr^{5+} in $SrTiO_3$ / K. A. Muller, K. W. Blazey, Th. W. Kool // Solid State Commun. – 1993. – Vol. 19. – P. 381–384.
118. Zhilinskaya E. A. EPR Investigation of Stabilized ZrO_2 Single Crystals Doped with Chromium and Manganese / E. A. Zhilinskaya, V. N. Lazukin, I. V. Chepeleva, V. V. Osiko // Phys. Status Solidi B. – 1980. – Vol. 98. – P. 419–425.
119. Быков И. П. Изменения ЭПР-характеристик наноразмерных частиц диоксида циркония при рентгеновском облучении и отжиге в атмосфере водорода / И. П. Быков, А. Б. Брик , М. Д. Глинчук, В. В. Бевз, Е. А. Калиниченко, Т. Е. Константинова, И. А. Даниленко // ФТТ. – 2008. – Т. 50, вып. 12. – С. 2214–2219.
120. De Jong H. J. Cr^{5+} in $SrTiO_3$: an example of a static Jahn-Teller effect in a d^1 system / H. J. de Jong, M. Glasbeek // Solid State Commun. – 1976. – Vol. 85, N 5. – P. 1197–1200.
121. Deigen M. G. Theory of local electronic states on the surface of nonmetallic crystals / M. G. Deigen, M. D. Glinchuk // Surf. Sci. – 1965. – Vol. 3. – P. 243–260.
122. Глинчук М. Д. Наноферроики / М. Д. Глинчук, А. В. Рагуля. – К.: Наукова думка, 2010. – 312 с.
123. Lunsford J. H. ESR of adsorbed oxygen species / J. H. Lunsford // Catalysis Rev. – 1974. – Vol. 8. – P. 135–157.
124. Chiesa M. Charge trapping in TiO_2 polymorphs as seen by Electron Paramagnetic Resonance spectroscopy / M. Chiesa, M. C. Paganini, S. Livragni, E. Giamello // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – Vol. 15. – P. 9435–9447.
125. Possenriede E. Paramagnetic defects in $BaTiO_3$ and their role in light-induced charge transport: I. ESR studies / E. Possenriede, P. Jacobs, O. F. Schirmer // J. Phys.: Condens. Matter. – 1992. – Vol. 4. – P. 4719–4742.

126. Cornaz P. F. Surface co-ordination of oxygen on oxygen-deficient TiO_2 and MoO_3 as revealed by e.s.r.-measurements / P. F. Cornaz, J. H. C. van Hooff, F. J. Pluijm, G. C. A. Schuit // J. Discussions of the Faraday Soc. – 1966. – Vol. 41. – P. 290–304.
127. Kolosov A. K. ESR of O^- and O_2^- stabilized on ^{95}Mo ions in a molybdenum-silica gel support system / A. K. Kolosov, V. A. Shvets, V. B. Kazansky // Chem. Phys. Lett. – 1975. – Vol. 34, N 2. – P. 360–362.
128. Makarova M. Size effect on the structure and optical properties in nano-crystalline $SrTiO_3$ / M. Makarova, J. Drahokoupil, P. Bykov, A. Dejneka, Z. Dlabacek, L. Jastrabik, V. Trepakov, P. Sazama, J. Franc, Y. Okawa, M. Aono // J. Surf. Sci. Nanotechnol. – 2012. – Vol. 10. – P. 406–410.
129. Laguta V. V. Electron spin resonance investigation of Mn^{2+} ions and their dynamics in Mn-doped $SrTiO_3$ / V. V. Laguta, I. V. Kondakova, I. P. Bykov, M. D. Glinchuk, A. Tkach, P. M. Vilarinho, L. Jastrabik // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. **76**. – P. 054104(6).
130. Muller K. A. Electron Paramagnetic Resonance of Manganese IV in $SrTiO_3$ / K. A. Muller // Phys. Rev. Lett. – 1959. – Vol. 2. – P. 341–343.
131. Poole C. P. Electron Spin Resonance / C. P. Poole, H. A. Farach // In: CRC Handbook of Spectroscopy. – Boca raton, FL, USA: CRC Press, 1974. – P. 217–314.
132. Glinchuk M. D. The influence of manganese admixture on the properties of PLZT ceramics / M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, V. V. Skorokhod, T. Kala // Ferroelectrics. – 1992. – Vol. 131, N 1. – P. 233–237.
133. Yamashita K. Ultrasonic Micro Array Sensors Using Piezoelectric Thin Films and Resonant Frequency Tuning / K. Yamashita, L. Chansomphou, H. Murakami, M. Okuyama // Sensors and Actuators A. – 2004. – Vol. 114. – P. 147–153.
134. Kim K. Integration of Lead Zirconium Titanate Thin Films for High Density Ferroelectric Random Access Memory / K. Kim, S. Lee // J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 100. – P. 051604.

135. Heartling G. H. Ferroelectric Ceramics: History and Technology / G. H. Heartling // J. Am. Ceram. Soc. – 1999. – Vol. 82. – P. 797–818.

136. Kleebe H. J. Formation of Magnetic Grains in Ferroelectric $Pb[Zr_{0.6}Ti_{0.4}]O_3$ Ceramics Doped With Fe^{3+} Above the Solubility Limit / H. J. Kleebe, S. Lauterbach, L. Silvestroni, H. Kungl, M. J. Hoffmann, E. Erdem, R. A. Eichel // Appl. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 94. – P. 142901.

137. Kala T. Electronic properties of $Pb(Zr,Ti)O_3$ solid solutions / T. Kala // Phase Transitions. – 1991. – Vol. 36. – P. 65–88.

138. Weston T. B. Lead zirconate lead titanate piezoelectric ceramics with iron oxide additions / T. B. Weston, A. H. Webster, V. M. McNamara // J. Am. Ceram. Soc. – 1969. – Vol. 52. – P. 253–257.

139. Takahashi S. Effects of impurity doping in lead zirconate titanate ceramics / S. Takahashi // Ferroelectrics. – 1982. – Vol. 41. – P. 143–156.

140. Rong F. C. Electron Paramagnetic Resonance investigation of acceptor centers in $Pb(Zr,Ti)O_3$ ceramics / F. C. Rong, G. J. Gerardi, E. H. Poindexter // J. Am. Ceram. Soc. – 1997. – Vol. 80. – P. 680–684.

141. Tan Q. Role of Defect Distributions and Mobility of Ferroelectric Phase Transformations in Lead Zirconate Titanante / Q. Tan, Z. Xu, J. Li, D. Viehland // Appl. Phys. Lett. – 1997. – Vol. 71. – P. 1062–1064.

142. Mestric H. High-Frequency Electron Paramagnetic Resonance Investigation of the Fe^{3+} Impurity Center in Polycrystalline $PbTiO_3$ in its Ferroelectric Phase / H. Mestric, R. A. Eichel, K.-P. Dinse, A. Ozarowski, J. V. Tol, L. C. Brunel // J. Appl. Phys. – 2004. – Vol. 96. – P. 7440–7444.

143. Arlt G. Force Constant and Effective Mass of 900 Domain Walls in Ferroelectric Ceramics / G. Arlt, N. A. Pertsev // J. Appl. Phys. – 1991. – Vol. 70. – P. 2283–2289.

144. Aguilera-Granja F. Ising Model of Phase Transitions in Ultrathin Films / F. Aguilera-Granja, J. L. Moran-Lopez // Solid State Commun. – 1990. – Vol. 74. – P. 155–158.

145. Buscaglia M.T. High Dielectric Constant and Frozen Macroscopic Polarization in Dense Nanocrystalline $BaTiO_3$ Ceramics / M.T. Buscaglia, M. Viviani, V. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, P. Nanni, Z. Zhao, M. Nygren, C. Harnagea, D. Piazza, C. Galassi // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73. – P. 064114.

146. Coey J. M. D. Magnetism in Hafnium Dioxide / J. M. D. Coey, M. Venkatesan, P. Stamenov, C. B. Fitzgerald, L. S. Dorneles // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 72. – P. 024450.

147. Hong N. H. Room-Temperature Ferromagnetism Observed in Undoped Semiconducting and Insulating Oxide / N. H. Hong, J. Sakai, N. Poirot, and V. Briz // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73. – P. 132404.

148. Thurber A. Ferromagnetism in Chemically Synthesized CeO_2 Nanoparticles by Ni Doping / A. Thurber, K. M. Reddy, V. Shutthanandan, M. H. Engelhard, C. Wang, J. Hays, A. Punnoose // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 76. – P. 165206.

149. Bai W. Effect of Fe Doping Concentration on Microstructure, Electrical and Magnetic Properties of $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ Thin Films Prepared by Chemical Solution Deposition / W. Bai, X. J. Meng, T. Lin, L. Tian, C. B. Jing, W. J. Liu, J. H. Ma, J. L. Sun, J. H. Chu // J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 106. – P. 124908.

150. Baedi J. The effect of excess titanium and crystal symmetry on electronic properties of $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ compounds / J. Baedi, S. M. Hosseini, A. Kompany // Computational Materials Science. – 2008. – Vol. 43. – P. 909–916.

151. Hill N. A. Why are there so few magnetic ferroelectrics? / N. A. Hill // J. Phys. Chem. B. – 2000. – Vol. 104. – P. 6694–6709.

152. Bykov I.P. Using the Methods of Radiospectroscopy (EPR, NMR) to Study the Nature of the Defect Structure of Solid Solutions Based on Lead Zirconate Titanate (PZT) / I.P. Bykov, Y.A. Zagorodniy, L.P. Yurchenko, A.M. Korduban, K. Nejezchleb, V.V. Trachevsky, V. Dimza, L. Jastrabik, A.

Dejneka // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. – 2014. – Vol. 61. – P. 1379–1385.

153. Warren W. L. Alignment of defect-dipoles in polycrystalline ferroelectrics / W. L. Warren, D. Dimos, G. E. Pike, K. Vanheusden, R. Ramesh // Appl. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 67. – P. 1689–1691.
154. Schönau K. A. Nanodomain structure of $Pb[Zr_{1-x}Ti_x]O_3$ at its morphotropic phase boundary: Investigations from local to average structure / K. A. Schönau, L. A. Schmitt, M. Knapp, H. Fuess, R-A. Eichel, H. Kungl, M. J. Hoffmann // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 75. – P. 184117.
155. Eichel R-A. Characterzation of defect structure in fcceptor-modified piezoelectric ceramics by multifrequency and multipuls electron paramagnetic resonance spectroscopy / R-A. Eichel // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – Vol. 91. – P. 691–701.
156. Zhao P. Lead-207 NMR spectroscopic study of lead-based electronic materials and related lead oxides / P. Zhao, S. Prasad, J. Huang, J. J. Fitgerald, J. S. Shore // J. Phys. Chem. B. – 1999. – Vol. 103. – P. 10617–10626.
157. Muller K. A. Electron paramagnetic resonance of Mn^{4+} in $BaTiO_3$ / K. A. Muller, W. Berlinger, K. W. Blazey, J. Albers // Solid State Commun. – 1987. – Vol. 61. – P. 21–25.
158. Robertson J. Band states and shallow hole traps in $Pb(Zr,Ti)O_3$ ferroelectrics / J. Robertson, W. L. Warren, B. A. Tuttle // J. Appl. Phys. – 1995. – Vol. 77. – P. 3975–3980.
159. Kutty T.R.N. Stability of Fe^{3+}-V_O Defect Pairs in Polycrystalline $Pb(Ti,Zr)O_3$ / T.R.N. Kutty, R. Balachandran // Mater. Chem. Phys. – 1985. – Vol. 13. – P. 467–475.
160. Warren W.L. Electron Paramagnetic Resonance Investigation of Acceptor Centers in $Pb(Zr,Ti)O_3$ Ceramics / W.L. Warren, B.A. Tuttle // J. Am. Ceram. Soc. – 1997. – Vol. 80. – P. 680–684.
161. Siegel E. Structure of transition-metal oxygen vacancy pair centers / E. Siegel, K. A. Muller // Phys. Rev. B. – 1979. – Vol. 19. – P. 109–120.

162. Muller K. A. Paramagnetic point and pair defects in oxide perovskites / K. A. Muller // J. de Phys. – 1981. – Vol. 42. – P. 551.
163. Dowsing R. D. Electron Spin Resonance of high-spin d^5 systems / R. D. Dowsing, J. F. Gibson // J. Chem. Phys. – 1969. – Vol. 50. – P. 294–302.
164. Caster T. Note on paramagnetic resonance of Fe in glass / T. Caster, G. S. Newell, W. C. Holton, C. P. Slichter // J. Chem. Phys. – 1960. – Vol. 32. – P. 668–673.
165. Zhao P. Lead-207 NMR spectroscopic study of lead-based electronic materials and related lead oxides / P. Zhao, S. Prasad, J. Huang, J. J. Fitgerald, J. S. Shore // J. Phys. Chem. B. – 1999. – Vol. 103. – P. 10617–10626.
166. Hill N. A. Why are there so few magnetic ferroelectrics? / N. A. Hill // J. Phys. Chem. B. – 2000. – Vol. 104. – P. 6694–6709.
167. Levi R.D. The Effect of Oxygen Vacancies in the Early Stages of $BaTiO_3$ Nanopowder Sintering / R.D. Levi, Y. Tsur // Adv. Mater. – 2005. – Vol. 17. – P. 1606.
168. Puthucheri S. Microstructural, Electrical, and Magnetic Properties of Acceptor-Doped Nanostructured Lead Zirconate Titanate / S. Puthucheri, P.K. Pandey, N.S. Gajbhiye, A. Gupta, A. Singh, R. Chatterjee, S.K. Date // J. Am. Ceram. Soc. – 2011. – Vol. 94 [11]. – P. 3941–3947.
169. Kleebe H.-J. Formation of magnetic grains in ferroelectric $Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$ ceramicsdoped with Fe^{3+} above the solubility limit / H.-J. Kleebe, S. Lauterbach, L. Silvestroni, H. Kungl, M.J. Hoffmann, E. Erdem, R.-A. Eichel // Appl. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 94. – P. 142901.
170. Eichel R.-A. Multifrequency electron paramagnetic resonance analysis of polycrystalline gadolinium-doped $PbTiO_3$—Charge compensation and site of incorporation / R.-A. Eichel, H. Meštrić, H. Kungl, M.J. Hoffmann // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 88. – P. 122506.
171. Яффе Б. П'єзоелектрична кераміка / Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе // М.: Мир, 1974. – 288 с.

172. Dai G.H. A study of Pb vacancies and Pb-O vacancy pairs in a doped $Pb_{0.85}Sr_{0.15}(Zr_{0.55}Ti_{0.45})O_3$ ceramics by positron annihilation / G.H. Dai, P.W. Lu, H.U. Huang // J. Mat. Sci. – 1991. – Vol. 2. – P. 164–170.
173. Быков И. П. Природа примесных дефектов и их влияние на электрофизические свойства в твердых растворах $PbZrO_3$-$PbTiO_3$-$Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ / И. П. Быков, В. В. Еремкин, М. А. Мараховский, А. А. Панич, В. Г. Смотраков, Л. П. Юрченко, Л. Ястрабик // Международная научно-техническая конференция INTERMATIC–2013 (Москва, Россия, 2–6 декабря 2013 г.), Материалы конференции, часть 2. – Москва, 2013. – С. 87–90.
174. Еремкин В. В. Особенности получения сегнетожесткой кераміки для использования в многослойных пьезоэлектрических преобразователях / В. В. Еремкин, М. А. Мараховский, А. Е. Панич // Датчики и Системы. – 2013. – № 1. – С. 47–49.
175. Еремкин В. В. Низкотемпературное спекание высокодисперсных порошков сегнетожесткой пьезокерамики ЦТС / В. В. Еремкин, М. А. Мараховский, А. А. Панич, В. Г. Смотраков // Ядерная физика и інжиніринг. – 2013. – Т. 4. № 6. – С. 509–513.
176. Hayashy K. Study of the Valence State of the Manganese ions in $PbTi_3$ Ceramics by Means of ESR / K. Hayashy, A. Ando, Y. Hamaji, Y. Sakabe // Jpn. J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 37. – P. 5237–5240.
177. Eyraud L. Influence of simultaneous heterovalent substitutions in both cationic sites on ferroelectric properties of PZT type ceramics / L. Eyraud, P. Eyraud, B. Claudel // J. Solid State Chem. – 1984. – Vol. 53. – P. 265–272.
178. Wersing W. Anomalous dielectric losses in manganese doped lead titanate-zirconate ceramics / W. Wersing // Ferroelectrics. – 1978. – Vol. 22. – P. 813.

ДОДАТОК

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Yurchenko L. P. Impurities in perovskites: evidence from ESR of posistor barium titanate ceramics / L. P. Yurchenko, A. M. Slipenyuk, M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, V. A. Mikheev, V. D. Tkachenko, E. P. Garmash // Ferroelectrics. – 2003. – Vol. 288. – P. 235–241.

2. Slipenyuk A. M. Study of $BaTiO_3$ ceramics doped with Mn and Ce or Nb and Sr // A. M. Slipenyuk, M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, L. P. Yurchenko, V. A. Mikheev, O. A. Frenkel, V. D. Tkachenko, E. P. Garmash // Condensed Matter Physics. – 2003. – Vol. 6, № 2(34). – P. 237–244.

3. Glinchuk M. D. The Study of Electronic Structure and Unavoidable Impurities in Incipient Ferroelectric $SrTiO_3$ Ceramics Doped by Ba or Ca / M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, T. N. Bondarenko, A. V. Zyrin, L. P. Yurchenko, E. P. Garmash, V. N. Pavlikov // Ferroelectrics. – 2008. – Vol. 362. – P. 55–63.

4. Laguta V. V. Magnetic Resonance and Local Properties of $BiFeO_3$ and Ni_2MnGa Layers / V. V. Laguta, I. P. Bykov, L. P. Yurchenko, R. Blinc, S. Wohlrab, G. Suchaneck, S. Kaskel // Ferroelectrics. – 2008. – Vol. 370. – P. 153–155.

5. Eremkin V. V. Microstructure effect on the properties of electrostrictive $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ ceramics / V. V. Eremkin, V. G. Smotrakov, S. I. Shevtsova, A. I. Sokallo, A. E. Panich, L. P. Yurchenko, V. A. Mikheev, I. P. Bykov // Inorganic Materials. – 2009. – Vol. 45. – P. 1197–1201,

6. Glinchuk M. D. Electron paramagnetic resonance investigation of polar nanoregions mobility in the relaxor $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ and solid solutions $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ – $PbTiO_3$ / M. D. Glinchuk, V. V. Laguta, L. P. Yurchenko, J. Rosa, L. Jastrabik, V. V. Eremkin, V. G. Smotrakov // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 111. – P. 014104(6).

7. Bykov I. Intrinsic and impurity defects in chromium-doped $SrTiO_3$ nanopowders: EPR and NMR study / I. Bykov, M. Makarova, V. Trepakov, A.

Dejneka, L. P. Yurchenko, A. Jäger, L. Jastrabik // Phys. Status Solidi b. – 2013. – Vol. 250. – P. 821–824.

8. Bykov I. P. Using the methods of radiospectroscopy (EPR, NMR) to study the nature of the defect structure of solid solutions based on lead zirconate titanate (PZT) / I. P. Bykov, Y. A. Zagorodniy, L. P. Yurchenko, A. M. Korduban, K. Nejezchleb, V. V. Trachevsky, V. Dimza, L. Jastrabik, A. Dejneka // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. – 2014. – Vol. 61, No 8. – P. 1379–1385.

9. Глинчук М. Д. Великий магнітоелектричний ефект при кімнатній температурі в нанозеренних кераміках мультифероїків-перовськітів / М. Д. Глинчук, Л. П. Юрченко / Доповіді НАН України. – 2017. – № 12. – С. 45–51.

10. Yurchenko L. P. Impurities in perovskites: evidence from ESR of posistor barium titanate ceramics / L. P. Yurchenko, A. M. Slipenyuk, M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, V. A. Mikheev, V. D. Tkachenko, E. P. Garmash // NATO ARW on Ferroelectricity (Dinard, France, October 15-18, 2002). Book of Abstracts.– Dinard, 2002. – P. 24. (poster report)

11. Yurchenko L. P. Radiospectroscopy and dielectric spectra of the $SrTiO_3$:Ca, Ba incipient ferroelectric ceramics / L. P. Yurchenko, I. P. Bykov, M. D. Glinchuk, E. P. Garmash, V. N. Pavlikov // French Thin Films Ferroelectrics and the 4th Franco-Ukrainian Meeting on Ferroelectrics (Amiens, France, November 22-24, 2006), Book of Abstracts. – Amiens, 2006. – P. 67. (poster report)

12. Scherbina O. I. EPR investigation of polar nanoclusters mobility in PMN-PT solid solutions / O. I. Scherbina, V. V. Laguta, I. P. Bykov, L. P. Yurchenko, M. D. Glinchuk // 12th European Meeting on Ferroelectricity (Bordeaux, France, 26 June–1 July, 2011), Book of Abstracts. – Bordeaux, 2011. – P. 36. (poster report)

13. Laguta V. V. NMR and EPR study of static and dynamic properties of relaxor based ferroelectrics (1-x)$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$-x$PbTiO_3$ / V. V. Laguta, R. Blinc, J. Zalar, O. I. Scherbina, L. P. Yurchenko, L. Jastrabik, J. Rosa // 12th

European Meeting on Ferroelectricity (Bordeaux, France, 26 June – 1 July, 2011), Book of Abstracts. – Bordeaux, 2011. – P. 72. (oral report)

14. Bykov I. P. The nature of the defect structure of solid solutions based on lead zirconate titanate (PZT): Evidence from EPR and NMR / I. P. Bykov, L. P. Yurchenko, Yu. A. Zagorodniy, V. V. Trachevsky, V. Dimza, K. Nejezchleb, L. Jastrabik, A. Dejneka // Joint IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics & Workshop on Piezoresponse Force Microscopy (ISAF/PFM) (Prague, Czech Republic, 21-25 July, 2013), Proceedings of Symposium. – Prague, 2013. – P. 197–200. (oral report)

15. Быков И. П. Природа примесных дефектов и их влияние на электрофизические свойства в твердых растворах $PbZrO_3$-$PbTiO_3$-$Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ / И. П. Быков, В. В. Еремкин, М. А. Мараховский, А. А. Панич, В. Г. Смотраков, Л. П. Юрченко, Л. Ястрабик // Международная научно-техническая конференция INTERMATIC–2013 (Москва, Россия, 2–6 декабря 2013 г.), Материалы конференции, часть 2. – Москва, 2013. – С. 87–90. (poster report)

16. Bykov I. P. The peculiarities of influence of copper and lantanum dopants on ferroelectric and relaxor properties of PLZT ceramics: The investigations by dielectric and radiospectroscopy (EPR, NMR) methods / I. P. Bykov, Yu. A. Zagorodniy, L. P. Yurchenko, V. V. Trachevsky, V. Dimza, L. Jastrabik, A. Dejneka // European Conference on Application of Polar Dielectrics (Vilnius, Lithuania, July 7-11, 2014), Book of Abstracts. – Vilnius, 2014. – P. 209. (oral report)