

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

Юрченко Леся Петрівна

УДК 537.226; 537.611; 621.314

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

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат дисертації на здобуття наукового
ступеня кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.

Науковий керівник: член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор
Глинчук Майя Давидівна,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України,
завідувач відділом.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
Калабухова Катерина Миколаївна
Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є.Лашкарьова НАН України,
провідний науковий співробітник;

доктор фізико-математичних наук, професор
Трубіцин Михайло Павлович,
Дніпровський національний університет
ім. Олеся Гончара, завідувач кафедри фізики
твердого тіла та оптоелектроніки.

Захист відбудеться 17 жовтня 2018 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ, вул. Кржижановського, 3.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ, вул. Кржижановського, 3.

Автореферат розісланий _____ 2018 р.

Вчений секретар

Спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01

кандидат технічних наук

Коржова Н. П.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми досліджень. Протягом останніх десятиліть вченими всього світу приділяється багато уваги отриманню матеріалів з наперед заданими властивостями, що відкриває шлях для їх широкого використання для різноманітних потреб. На сьогодні широке застосування знаходять полікристалічні п'єзоелектричні сегнетоелектричні 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 А і В – катіони різних розмірів та зарядового стану. Найбільш широко використовуються п'єзоелектричні керамічні матеріали на основі титанату барію $BaTiO_3$ (один з найперших сегнетоелектриків із п'єзоелектричними властивостями, що був відкритий), титанат свинцю $PbTiO_3$, цирконат-титанат свинцю (на сьогодні використовується найширше) та магноніобат свинцю $PbMg_{1/2}Nb_{2/3}O_3$ та матеріали на їх основі. Ці матеріали належать до класу сегнетоелектриків, тобто в них під дією певних факторів, як-то температура, тиск, домішки та власні дефекти, виникає спонтанний електричний дипольний момент, тобто матеріал поляризується.

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. Такі матеріали належать до класу так званих мультифероїків. 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 виявились більш придатними для практичних застосувань. Наявність подібних матеріалів дозволить суттєво покращити функціональні параметри існуючих електронних приладів та створити нові функціональні можливості. Проте дані матеріали все ще мало вивчені, зокрема, природа аномальних властивостей наноструктурованих та складних композиційних матеріалів.

Останнім часом актуальною стає мініатюризація приладів, що вимагає визначення залежностей фізичних властивостей матеріалів від розміру їх структурних елементів. 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. Таким чином, дослідження локальних властивостей та їх розподілу є більш інформативними ніж дослідження, що визначають тільки середні по об'єму характеристики зразка, і тому радіоспектроскопічні методи, зокрема, метод електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), є особливо корисними. Головною перевагою цих методів є можливість за їх допомогою вивчати локальні властивості твердих тіл, що є дуже важливим у випадку наноматеріалів, зокрема нанозерених керамік, нанопорошків, тонких плівок.

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 матеріалів з необхідними для використання властивостями, що забезпечать мініатюризацію приладів електронної техніки, і спрямована представлена робота. Актуальність і важливість результатів роботи визначається також вивченням природи та механізмів прояву аномальних властивостей оксидних матеріалів зі структурою перовськіту, які до цього часу ще не були встановлені.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження за темою дисертації відповідає основним напрямкам 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 використання 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 перовскітів» (№ 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 перовскітів» (№ 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 і 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 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ та його твердому розчині з PbTiO_3 на основі вивчення 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 дефектів кристалічної ґратки кераміки на основі BaTiO_3 на її властивості, зокрема, можливість існування позитивного температурного коефіцієнту опору при кімнатній температурі, необхідного для створення позисторів.

- 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 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 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 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ та тверді розчини $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$, керамічні зразки BaTiO_3 , SrTiO_3 і $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ з додаванням різного типу домішок (Ca, Cr, Ni, Fe та ін.), а також нанорозмірні порошки SrTiO_3 , BiFeO_3 і нанозеренна кераміка на основі твердих розчинів $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})_x\text{--}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})_{1-x}\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_x\text{--}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})_{1-x}\text{O}_3$ та $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3\text{--PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{--PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$.

Методи дослідження: дослідження локальної та дефектної структури матеріалів, їх електрофізичних властивостей проведено методами діелектричної та радіоспектроскопії (електронного парамагнітного та ядерного магнітного резонансів). Детальний аналіз отриманих експериментальних даних 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 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (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 слабого

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 раніше нашими колегами на зразках $\text{Pb}(\text{FeM}_2)_x(\text{ZrTi})\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$).

Вперше використано методи ЕПР і ядерного магнітного резонансу (ЯМР) для визначення і характеристики внутрішніх та домішкових дефектів у нанопорошках SrTiO_3 , легованих хромом. Різні умови росту та теплової обробки було застосовано для визначення дефектів, що дозволило пов'язати структуру наночастинок та процес кристалізації. Ідентифіковано спектри ЕПР парамагнітних центрів, що належать іонам на поверхні та у середині наночастинок.

Методами ЕПР та ЯМР досліджено структурні та діелектричні характеристики керамічних матеріалів на основі $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) з додаванням домішок різного типу та концентрації. 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 магнетоплюмбїту 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 внутрішніх дефектів на електрофізичні та структурні характеристики. Це дає можливість використати отриману інформацію при розробці та створенні 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 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 Єлісеєвим 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_3 – 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; 4th 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність обраної теми дисертаційної роботи та її зв'язок з науковими програмами, сформульовані мета та задачі, які треба вирішити для її досягнення, визначені методи, об'єкт і предмет дослідження, викладено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведено дані про особистий внесок автора, апробацію результатів, кількість публікацій, а також про структуру та обсяг дисертації.

Перший розділ дисертації присвячений дослідженню релаксорних сегнетоелектриків $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) та їх твердих розчинів з PbTiO_3 (PT). Релаксори – це розупорядковані системи, в яких співіснують ближній і далекий порядки, так що вони перебувають у змішаній фазі. Вони мають ряд незвичайних властивостей, які привертають до них увагу вчених. Серед особливостей властивостей релаксорів можна відзначити такі: температурна залежність часу діелектричної релаксації підкоряється закону Фогеля-Фулчера, а не простому закону Арреніуса; динамічна сприйнятливість –

законам Кола-Кола, Гавриляка-Негами, а не закону Дебая, а температури максимумів різних властивостей (сприйнятливості, поляризації, п'єзокоефіцієнтів, теплоємності та ін.) розмиті в області температури Кюрі поблизу максимуму діелектричної проникності.

Найбільш яскравим представником релаксорів є PMN, де існують локальні полярні області порядку декількох десятків нанометрів (радіуса кореляції), у яких є далекий порядок. Додавання до нього класичного сегнетоелектрика РТ дозволяє одержувати нові, корисні для застосування властивості, зокрема, суттєво підвищує п'єзоелектричні та електромеханічні властивості.

Перед нами стояло завдання дослідити механізми, що спричиняють незвичайні властивості релаксорів PMN, зокрема, реорієнтаційний рух нанорозмірних полярних кластерів, які формуються у цих матеріалах при температурі, названій температурою Бернса. Було виконане високотемпературне (290–800 К) дослідження локальних статичних і динамічних властивостей PMN і PMN-РТ у релаксорній фазі (вище 280 К) і при переході через температуру Бернса (620 К). Нижче цієї температури полярні кластери стають статичними в часовій шкалі принаймні 2 нс. Були записані спектри ЕПР PMN і PMN-хРТ ($x = 0,075$ (невелика концентрація титанату свинцю), 0,1, 0,2, 0,33 (твердий розчин зі складом в районі морфотропної області)). Отримані спектри ЕПР представлені на рис. 1. Всі вони, як буде показано далі, демонструють рушійне звуження ліній зі збільшенням температури. Це відбувається внаслідок переорієнтаційного руху полярних кластерів. Всі спектри ідентифіковані як такі, що належать іонам Mn^{2+} у різному кристалічному оточенні.

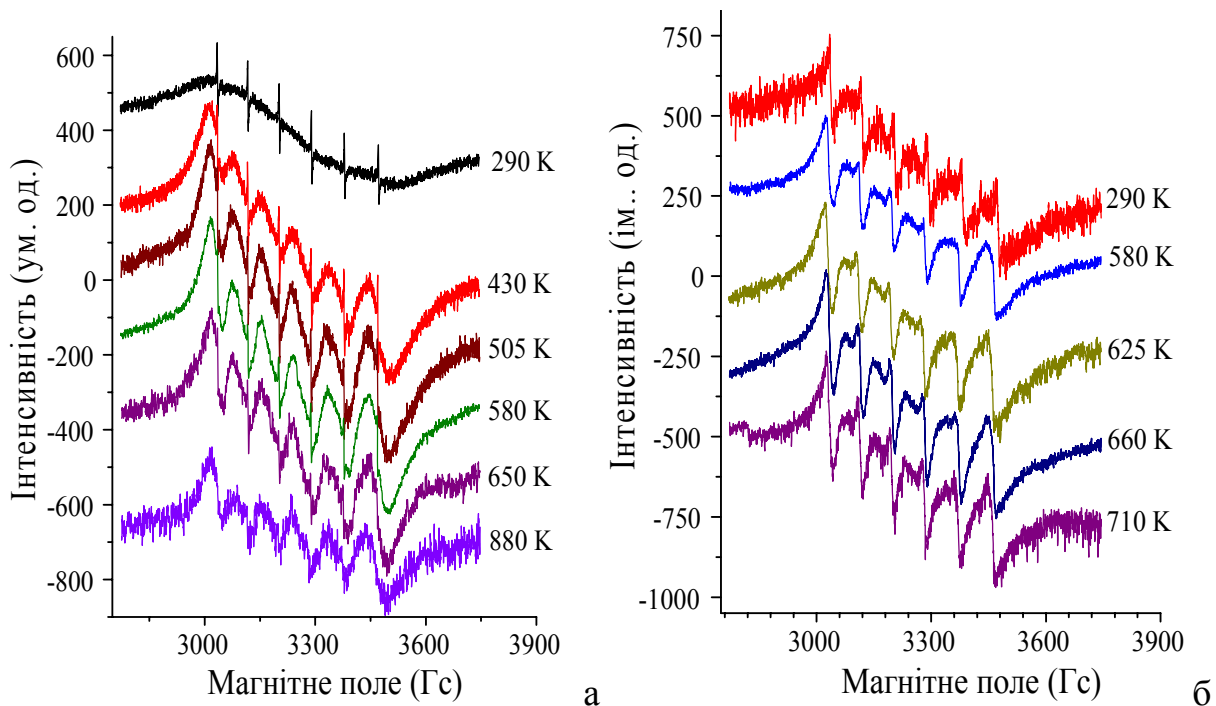


Рис. 1. Спектри ЕПР релаксора PMN (а) та твердих розчинів 0,67PMN-0,33РТ (б), записані при різних температурах

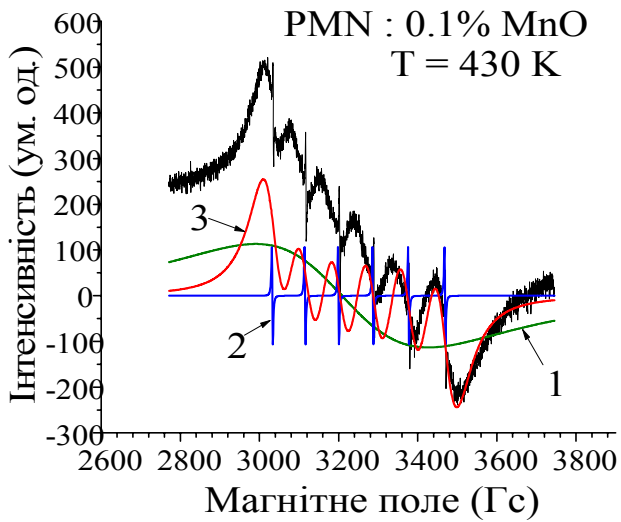


Рис. 2. Спектри ЕПР PMN, розділені на складові лінії

Поведінка спектра 2 (його ширина лінії й положення не змінюється зі зміною температури, а інтенсивність залежить від природи кераміки) вказує на те, що він походить від іонів Mn^{2+} , локалізованих у міжзеренному просторі, які не належать структурі PMN. 3 інтегральної інтенсивності спектра оцінена частка міжзеренного простору, що становить 2–3 %. Найцікавішим виявився спектр 3, інтенсивність якого зростає зі збільшенням температури, а ширина лінії зменшується. Цей спектр ми віднесли до іонів марганцю в областях, де відбувається динамічне спотворення, тобто існує рухливість іонів ґратки.

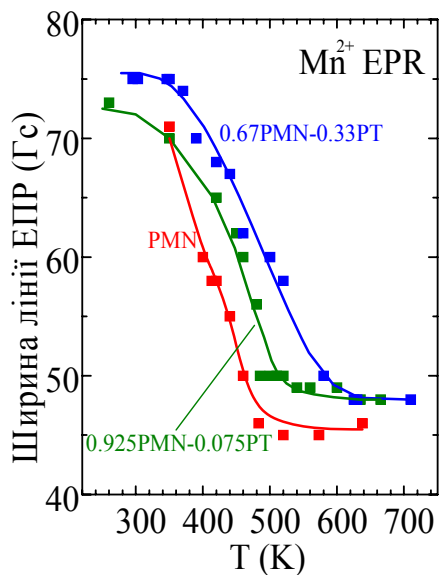


Рис. 3. Температурні залежності ширини лінії ЕПР іонів Mn^{2+} , що демонструють рухове звуження зі збільшенням температури, у PMN та твердих розчинах з PT

На рис. 2 представлено результати обробки отриманих спектрів у комп'ютерній програмі Peakfit для розділення складних спектрів на складові. Широка лінія 1 походить від іонів Mn^{2+} , які перебувають в областях, у яких кубічна структура перовськіту порушується статично неупорядкованим розташуванням іонів магнію і ніобію в кристалічній ґратці. Про це свідчить, зокрема те, що інтенсивність спектра 1 не змінюється з температурою.

Спектри ЕПР твердих розчинів PMN-xPT, а саме, залежність ширини ліній, інтенсивності спектрів і співвідношення інтенсивностей ліній, що належать різним спектрам від додавання PT, підтвердили висновок про те, що спектри 1 і 3 належать структурі PMN. З експериментальних даних були отримані залежності ширини ліній спектра 3 від температури для всіх досліджених зразків. Результати представлені на рис. 3. Різке звуження лінії зі збільшенням температури в діапазоні 400–550 K вказує на рухливе звуження спектра, що зазвичай відбувається, коли парамагнітний іон перебуває в нецентральному положенні в ґратці. Зокрема, це може бути швидкий рух іонів між декількома симетрично еквівалентними положеннями. Форма кожної рухомо звуженої надтонкої лінії іона Mn^{2+} може бути записана по відомій формулі

$$I(B) = \frac{I_0(\delta_r + \delta_0)}{(B - B_r)^2 + (\delta_r + \delta_0)^2}, \quad (1)$$

де δ_r – ширина рухово звуженої лінії, $\delta_0 \approx 4,5$ мТл – остаточна ширина лінії. Для $S = 5/2$ (як у випадку іона Mn^{2+}) ширина рухово звуженої лінії записується

$$\delta_r \approx 2,8D^2\tau, \quad (2)$$

де τ – середній час перебування іона в певному положенні (час релаксації), D – константа розщеплення спінових рівнів у нульовому магнітному полі, яка відображає локальне спотворення ґратки навколо іона Mn^{2+} . Величину D можна оцінити зі спектру ЕПР при низьких температурах, де реорієнтаційний рух уповільнений. У нашому випадку розрахована константа D становить $190 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Нами було використано формулу (2) та рис. 2 для того, щоб знайти час релаксації з температурної залежності ширини лінії ЕПР. Результат для чистого PMN представлений на рис. 4 як залежність τ від нормалізованої температури $(T - T_g)^{-1}$, де T_g – температура,

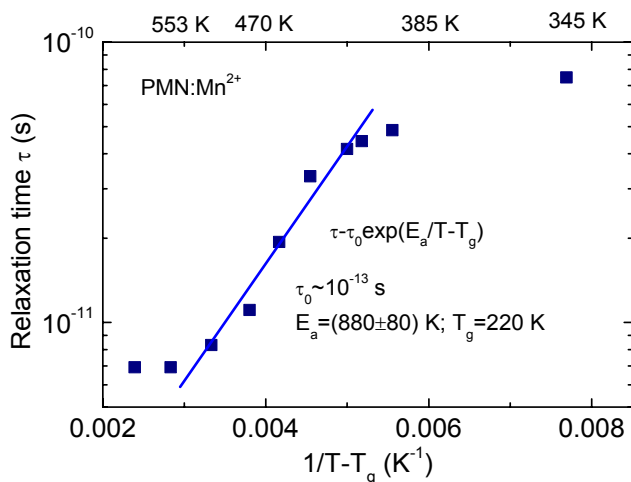


Рис. 4. Залежність часу релаксації від оберненої приведенної температури для іонів Mn^{2+} у полярних кластерах PMN

при якій рух іонів заморожується. З малюнка видно, що звуження спектральних ліній з ростом температури відповідає часу релаксації, що підпорядковується закону Фогеля-Фулчера

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

Ми оцінили

параметри цього рівняння: $T_g = 220$ К, $E_a = 880$ К, $\tau_0 = 10^{-13} \text{ с}^{-1}$, які дуже добре співвідносяться з даними, отриманими раніше з діелектричних вимірів. Додавання РТ приводить до збільшення

інтенсивності й розширення ліній спектра 3 і зсуву інтервалу його рушійного звуження у бік більш високих температур. Це свідчить про те, що додавання РТ, з одного боку, гальмує рух нанокластерів, з іншого боку, збільшує загальний об'єм областей, збагачених іонами Ті, де структура є впорядкованою, близькою до $RbTiO_3$. З інтегральної інтенсивності спектрів 1 і 3 було розраховано відносний об'єм рухомих полярних областей. У чистому PMN вони склали близько 25–30 %, тоді як при додаванні 7,5 % РТ їхня частка впала до 12–15 %, а додавання 33 % РТ знизило вміст полярних областей до 5 %. Отже, дані ЕПР підтвердили, що полярні кластери стають статичними при температурі нижче 470–480 К, а додавання РТ пригнічує реорієнтаційну динаміку полярних нанообластей.

Другий розділ присвячений дослідженню магнітних властивостей мультифероїків. Матеріали, в яких поєднуються електричні й магнітні далекі порядки, називаються магнітоелектричними мультифероїками. У таких матеріалах зв'язок між електричним і магнітним упорядкуваннями може бути настільки сильним, що електричну поляризацію можна перемикаєти магнітним полем, а намагніченість – електричним полем. Багато

таких матеріалів кристалізуються в структуру перовськіту. До них належить, зокрема, BiFeO_3 , який є найбільш відомим магнітоелектричним мультифероїком. 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. Нанорозмірні матеріали, зокрема тонкі плівки BiFeO_3 все ще мають високі (більше кімнатної) температури електричного та магнітного упорядкування, при цьому виявляють слабкий феромагнетизм в досить помірних полях, а також доволі високий магнітоелектричний ефект близько 10 пс/м. Ми обрали в якості об'єктів дослідження нанорозмірні частинки BiFeO_3 . Було досліджено наночастинки BiFeO_3 із середнім розміром 30 нм і 110 нм, введені у полімер. Виміряні спектри магнітного резонансу наночастинок BiFeO_3 наведено на рис. 5. 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 резонанс з $g \sim 2,0$ складається з вузьких резонансних ліній. Також у цьому зразку існують резонанси в інтервалі полів 500–2000 Гс.

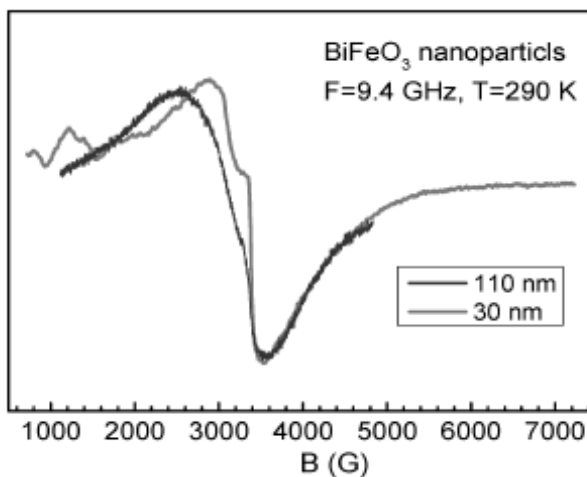


Рис. 5. Спектри ЕПР наночастинок BiFeO_3 (рис. 6) є типовими для феромагнітного спінової хвильового резонансу, для якого

$$\frac{\omega_k}{\gamma} = B_0 + NM_0 + Dk^2, \quad k = \frac{n\pi}{L}. \quad (4)$$

Тут ω_k – частота спінової хвильового резонансу, B_0 – зовнішнє магнітне поле; M_0 – намагніченість, D – стала, що залежить від обмінної енергії, k – хвильове число, L – розмір частинки, n – число півхвиль, що укладається на цьому розмірі. Для нашого випадку $L \sim 30$ нм. 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. Спінової хвильові резонанси, як видно з рис. 6, добре описуються залежністю n^2 , у

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, якщо BiFeO_3 стає феромагнетиком, тобто сумарний магнітний момент матеріалу вже не дорівнює нулю, ми маємо можливість спостерігати ФМ резонанс. Отримані нами резонанси

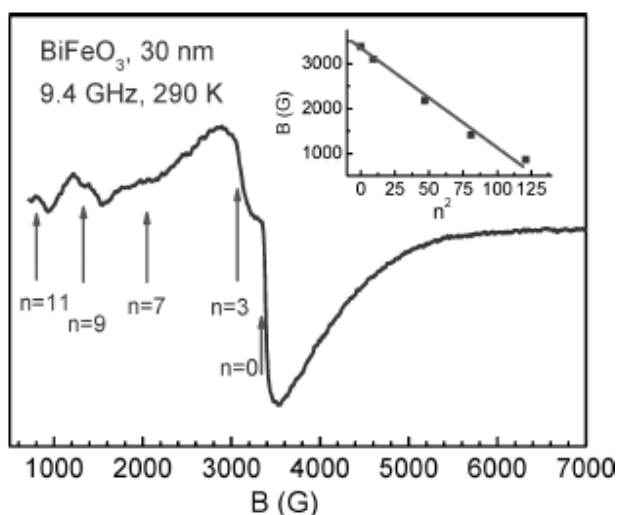


Рис. 6. ФМ спін-хвильовий резонанс у BiFeO_3

рамках дисертаційної роботи здійснено теоретичне дослідження твердих розчинів $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})_x-(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})_{1-x}\text{O}_3$ ($\text{PFT}_x\text{PZT}_{1-x}$) та $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_x-(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})_{1-x}\text{O}_3$ ($\text{PFN}_x\text{PZT}_{1-x}$). Зокрема, проведене теоретичне моделювання залежності МЕ ефекту у нанозеренних кераміках мультифероїків-перовськітів від середнього розміру зерна. Залежність квадратичного МЕ коефіцієнту α^{eff} від середнього радіуса зерна R нанозеренних керамік $\text{PFT}_x\text{PZT}_{1-x}$ і $\text{PFN}_x\text{PZT}_{1-x}$ була розрахована для $x = 0,4$ з рівняння

$$\alpha_{ij}^{eff}(R) = \alpha_{ij} + \beta_{ijk}(R)\varepsilon_{kl}^{eff}E_l^{coer} + \gamma_{ijk}(R)\chi_{kl}H_l^{crit} + \eta_{ijkl}(R)\varepsilon_{kn}^{eff}E_n^{coer}\chi_{lm}H_m^{crit} \quad (5)$$

і наведена на рисунках 7(а) і 7(б), відповідно. Величина α^{eff} нормована на об'ємне значення α . З рисунка видно, що МЕ коефіцієнти різко зростають (від 50 до 200 і більше) зі зменшенням радіуса зерна до менш ніж 10 нм. Таким чином, для наноструктурних матеріалів досягається велике значення $\alpha^{eff} \sim (10^{-8}-10^{-7})$ с/м, на відміну від звичайного об'ємного значення $\alpha \sim (10^{-11}-10^{-10})$ с/м. Отже, існує реальна можливість збільшити величину $\alpha_{ij}^{eff}/\alpha_{ij}$ на 1–3 порядки завдяки розмірним ефектам і доменній структурі.

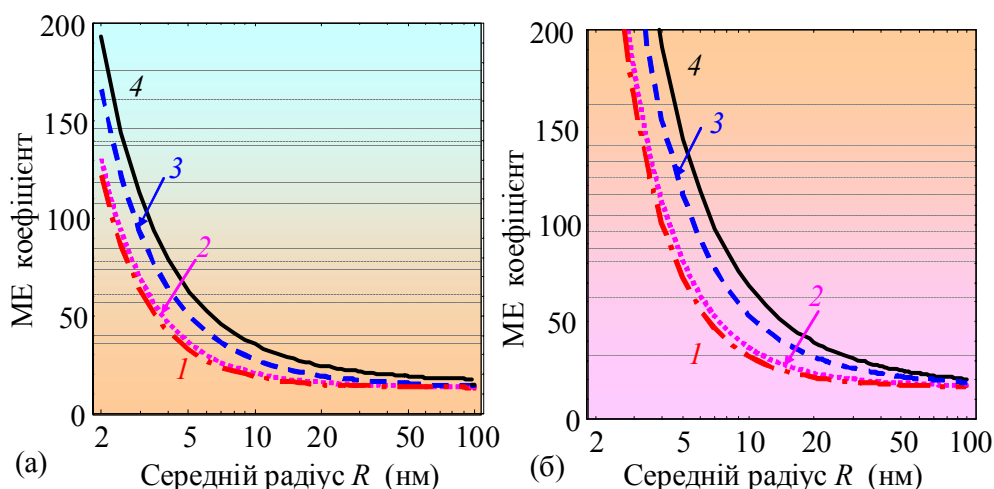


Рис. 7. Залежність квадратичного МЕ коефіцієнту α^{eff} від розміру зерна R нанозеренних керамік $\text{PFT}_x\text{PZT}_{1-x}$ (а) і $\text{PFN}_x\text{PZT}_{1-x}$ (б) для $x = 0,4$ та різних характеристичних радіусів R_μ : 10 нм (1), 20 нм (2), 50 нм (3), 100 нм (4)

відповідності до рівняння (4). Отримані дані свідчать про те, що розмірні ефекти дійсно спричиняють слабкий феромагнетизм частинок фериту вісмуту.

Пошуки мультифероїків, які мають найвищі магнітоелектричні (МЕ) властивості при кімнатній температурі, є актуальною задачею для створення нових функціональних матеріалів. Найбільш перспективними виявились нанозеренні кераміки твердих розчинів перовськітів із загальною формулою $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$. В

У третьому розділі представлені результати дослідження позисторної кераміки на основі титанату барію. Інтерес до BaTiO_3 пояснюється широкими можливостями його практичного застосування. Привабливою властивістю титанату барію є ефект позитивного температурного коефіцієнту опору (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 . Цей ефект дозволяє використовувати відповідні матеріали в якості позисторів.

Методом електронного парамагнітного резонансу було досліджено зразки BaTiO_3 з домішкою Се, а також $\text{BaTiO}_3:\text{Ce}$, в які було введено 0,1 ат. % Mn, та зразки кераміки $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ різного складу, леговані іонами Nb та Mn. Додавання стронцію дозволяє знизити температуру фазового переходу T_C , а невелика кількість ніобію та церію вводиться у кераміку для утворення провідності в зернах. На зразках $\text{BaTiO}_3:\text{Ce}$ спостерігався спектр ЕПР, представлений на рис. 8, а. Найінтенсивніша лінія має g -фактор 1,9612. Вона віднесена нами до центрів Ti^{3+} . Крім неї у спектрі спостерігаються лінія з $g = 5,549$ та комплекс ліній у районі g -фактора 2,0. Ці спектри ідентифіковано як такі, що належать парамагнітному центру $\text{Fe}^{3+}-\text{V}_\text{O}$ та іонам Mn^{2+} , відповідно.

Легування кераміки титанату барію іонами Sr, Nb та Mn приводить до появи в районі g -фактора 2,0 інтенсивного спектру Mn^{2+} (рис. 8, б). Видно, що інтенсивність спектра зменшується при збільшенні концентрації стронцію (концентрації марганцю та ніобію у зразках не змінювались).

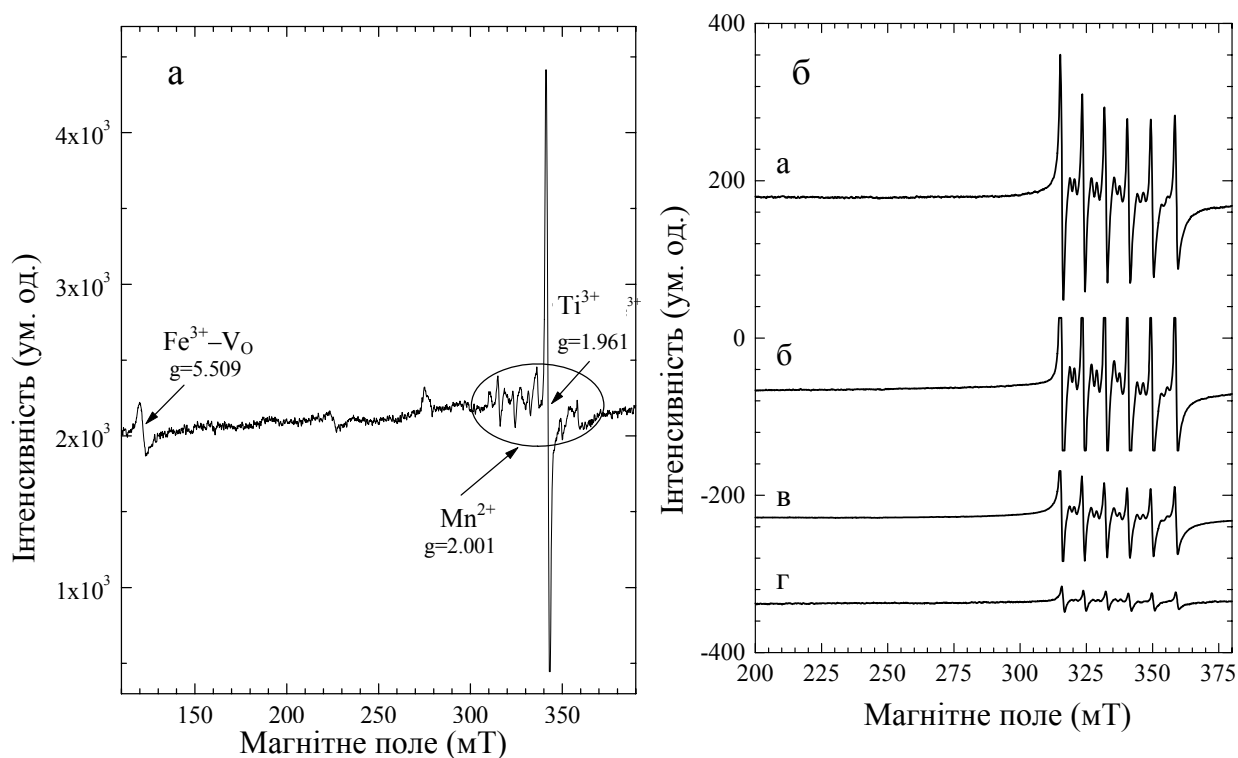


Рис. 8. Спектри ЕПР кераміки BaTiO_3 , допованої Ce_2O_3 (а) та кераміки $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, допованої MnO та Nb_2O_5 (б), різного складу: а – $x = 0,2$; б – $x = 0,3$; в – $x = 0,35$; г – $x = 0,4$

Іонний радіус Ce^{3+} (1,034 Å) значно перевищує іонний радіус Ti^{4+} (0,68 Å), отже іони церію займають вузол типу А у ґратці BaTiO_3 . Для компенсації

надлишкового позитивного заряду, який вноситься іонами церію у ґратку титанату барію, виникають вільні електрони та центр Ti^{3+} , лінію якого ми спостерігаємо у спектрі ЕПР.

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. Однією з найефективніших серед таких добавок є 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 В у ґратці перовскіту і, подібно до іонів Ce^{3+} , вносять надлишковий позитивний заряд. Для його компенсації утворюються центри $Ti^{3+}-Nb^{5+}$ або центри $Nb^{5+}-Mn^{3+}$. В результаті наших вимірювань кераміки $BaTiO_3$, допованої Nb, Sr, Ce та Mn, при кімнатній температурі спостерігався спектр іонів Mn^{2+} . Сильна залежність інтенсивності цього спектра від концентрації Sr пов'язана зі зменшенням розміру зерен кераміки зі збільшенням концентрації Sr. Оскільки спостережувані нами спектри походять від іонів Mn^{2+} , розміщених у зернах, то зменшення розмірів зерен призводить до зменшення кількості таких іонів, а отже і до зменшення інтенсивності спектра. Також можлива перезарядка іонів Mn^{2+} до стану Mn^{3+} , спектр якого методом ЕПР не спостерігається.

Було проведено вимірювання електроопору для усіх досліджуваних зразків. Воно показало, що при кімнатній температурі опір зростає на порядок величини зі збільшенням концентрації Sr. Таким чином, 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. Крім того, 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.

У **четвертому розділі** викладені результати вивчення внутрішніх і домішкових дефектів у кераміці та нанорозмірних порошках $SrTiO_3$. Віртуальний сегнетоелектрик $SrTiO_3$ є класичним представником класу матеріалів з простою структурою перовскіту, що є кубічною до 105 К, нижче якої вона перетворюється у тетрагональну структуру. Електронні властивості й фазова діаграма залежать від змісту кисню й домішок.

Нами було проведено дослідження за допомогою методу ЕПР неконтрольованих домішок в $SrTiO_3$, легованому Ba або Ca з концентраціями менше ніж 6 мол.%. 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 порошоків за різних умов температурної обробки (рис. 9).

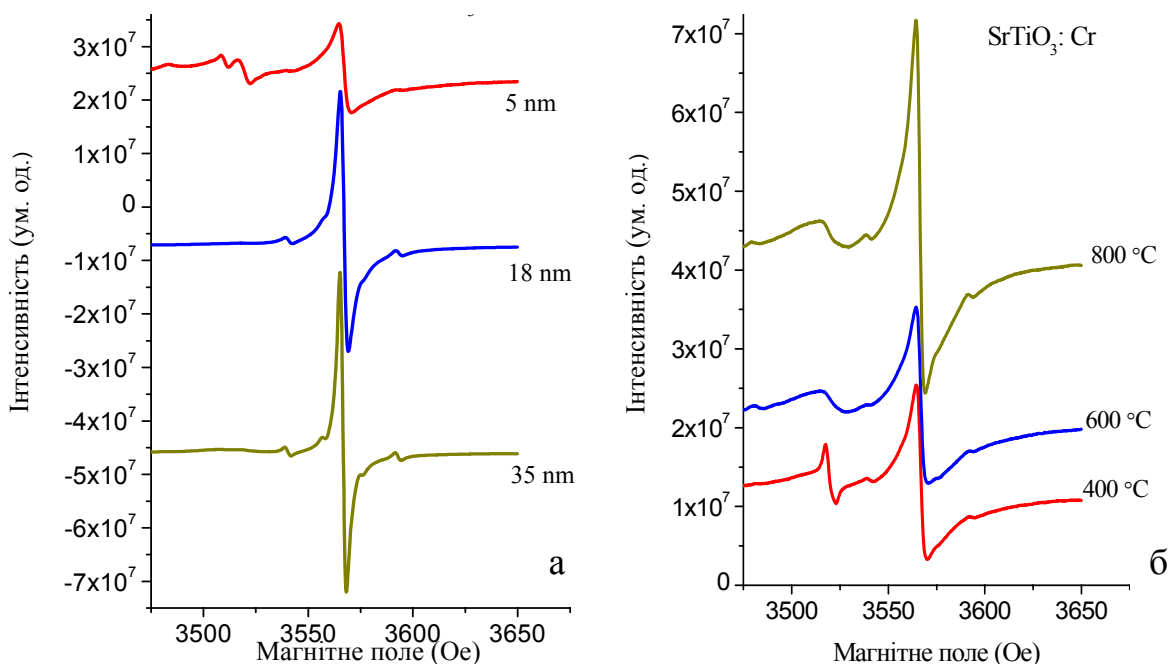


Рис. 9. Спектри ЕПР іонів Cr^{3+} у нанопорошках $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}$ з різним розміром зерен (а) та у нанопорошках $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}$ з розміром зерен 5 нм, відпалених при різних температурах (б)

Для визначення умов формування наночастинок $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}$ умови синтезу зразків та теплової обробки змінювались, щоб досягти значного впливу на структуру вихідних частинок. Отримано спектри ЕПР у нанопорошках SrTiO_3 з розмірами частинок 5 нм, 18 нм та 35 нм. Результати представлено на рис. 9, а. В усіх зразках $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}$, де іони хрому заміщують іони Ti^{4+} , спостерігались спектри ЕПР домішкових іонів Cr^{3+} . Зразки з розміром частинок 5 нм було відпалено при температурах 400, 600 та 800 °С. Відповідні спектри ЕПР іонів хрому представлено на рис. 9, б.

Отримані спектри було проаналізовано за допомогою програми Peakfit для розділення резонансних ліній. Результат розділення для зразків з розміром частинок 35 нм представлено на рис. 10. Асиметричну лінію центрального переходу можна описати як суперпозицію кількох ліній.

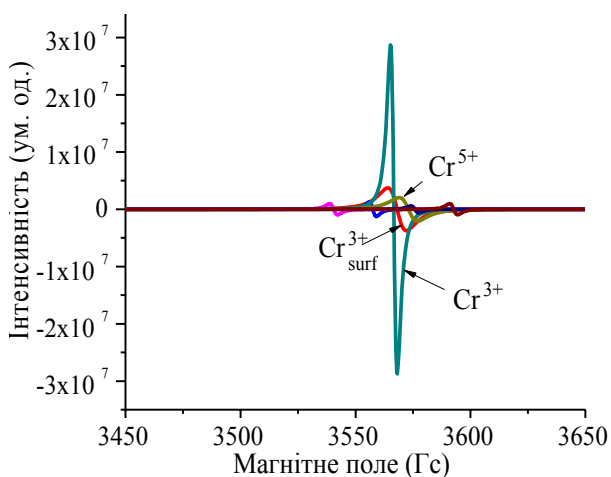


Рис. 10. Розділення спектрів ЕПР у нанопорошках $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}$ з розміром зерен 35 нм

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. 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. Компенсація надлишкового негативного заряду зазвичай відбувається завдяки виникненню кисневих вакансій. Із аналізу спектрів ЕПР було отримано дані про те, що кисневі вакансії містяться у третій координаційній сфері іонів Cr^{3+} та представляють лінійний комплекс $\text{Cr}^{3+}-\text{O}-\text{Ti}^{3+}-\text{V}_{\text{O}}-\text{Ti}^{3+}$.

У спектрах досліджуваних зразків крім вузької лінії іонів Cr^{3+} , розташованих в середині частинки, присутні резонанси від парамагнітних центрів, які містяться на поверхні частинки. До таких центрів належать іони $\text{Cr}^{3+}_{\text{surf}}$, $\text{Cr}^{5+}_{\text{surf}}$, O^- та O_2^- . Спектри двох останніх центрів з'являються тільки у зразках з найменшим розміром частинок, а інтенсивність лінії, віднесеної до $\text{Cr}^{3+}_{\text{surf}}$, зростає зі зменшенням розміру частинок. Лінія, яка майже співпадає з вузькою лінією від Cr^{3+} в ядрі, але має більшу ширину та зростає зі зменшенням розміру частинок, на нашу думку, належить до спектра поверхневих іонів хрому у зарядовому стані Cr^{5+} . Лінія ЕПР $\text{Cr}^{3+}_{\text{surf}}$ ($g = 1,974$) 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 ($\Delta g = 0,004$) з теоретично розрахованою раніше М.Д.Глинчук ($\Delta g = -(3-5) \cdot 10^{-3}$) дозволяє нам пов'язати цю лінію з поверхневим ПЦ. Всі ці міркування дозволили нам стверджувати, що всі ці центри знаходяться у приповерхневому шарі. Дослідження спектрів зразків, відпалених при різних температурах (див. рис. 9), показало, що в усіх нанопорошках інтенсивність ліній ЕПР залежить від температури відпалу. Поведінка ліній ЕПР Cr^{3+} добре узгоджується з отриманими раніше відомостями про те, що зі зростанням температури відпалу зростає розмір частинок, а отже і частка ПЦ, які містяться в середині частинки, збільшується. Відносну частку наночастинок у поверхневому шарі матеріалу було оцінено із відношення інтенсивностей ліній ЕПР Cr^{3+} та $\text{Cr}^{3+}_{\text{surf}}$. З'ясовано, що частка іонів Cr^{3+} на поверхні частинки зростає у 4,3 рази зі зменшенням розміру від 35 до 5 нм.

Спектр ЕПР містить також сильно уширені сигнали з $g = 2,004$ і $2,008$, які походять від кисневих парамагнітних центрів O^- та O_2^- (див. рис. 9). Ці центри ідентифіковані у вихідних зразках нанопорошків $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}$ з розміром частинок 5 нм, відпалених при температурах 400, 600 та 800 °С. Сигнал ЕПР з $g = 2,004$ пов'язаний з наявністю абсорбованих іонів кисню O_2^- на поверхні нанопорошків $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}$, а сигнал ЕПР з $g = 2,008$ – з термально стимульованим формуванням діркових центрів O^- . Аналіз даних, отриманих методами ЕПР і ЯМР, показав, що спостережувані спектри парамагнітних центрів $\text{Cr}^{3+}_{\text{surf}}$, O^- та O_2^- належать також до структури TiO_2 .

Виконано дослідження методом ЕПР домішок у нанозеренній кераміці SrTiO_3 , легованій іонами Ва та Са. В усіх керамічних зразках SrTiO_3 , легованих Ва або Са, спектри подібні (рис. 11), а саме вузькі й інтенсивні центральні лінії біля g -фактора $g \sim 2$ і слабші лінії по обидва боки від центральних, що відповідає переходу між спіновими станами $\pm 1/2$. Отримані

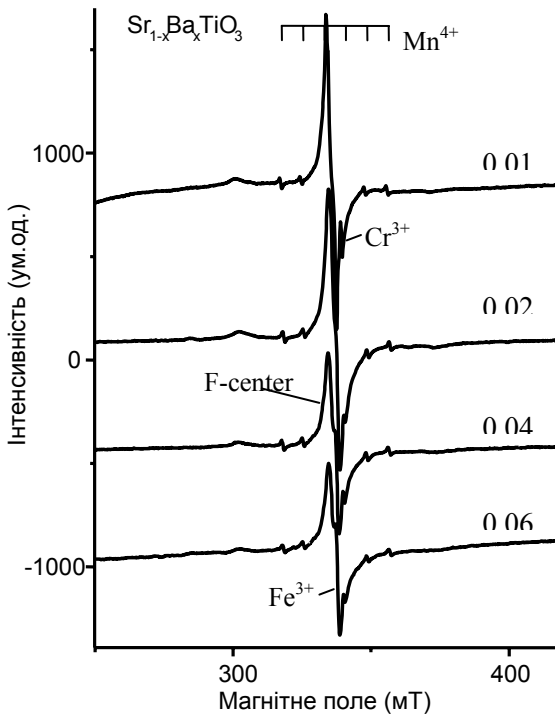


Рис. 11. Спектри ЕПР SrTiO_3 з різними концентраціями домішки барію Ва.

значення g -фактора $g = 1,9920$ і константи надтонкої структури A свідчать про те, що в зразках спостерігаються спектри Mn^{4+} ($3d^3$), що заміщують Ti^{4+} в SrTiO_3 . 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+} .

Хоча типи неконтрольованих домішок практично однакові у зразках з різними концентраціями легуючих домішок Ва або Са, інтенсивності спектрів виявились залежними від концентрації домішок. Причина спостережуваного сильного зменшення інтенсивностей ліній ЕПР від концентрації легуючих домішок пов'язана зі зменшенням розмірів зерна, яке викликає зменшення інтенсивності спектрів ЕПР домішок у зерні.

П'ятий розділ представляє результати дослідження дефектної структури твердих розчинів на основі цирконату-титанату свинцю PZT. Цей матеріал є одним з найважливіших сегнетоелектричних матеріалів і інтенсивно використовується для різних приладів. Оптимізація технології виготовлення кераміки на основі PZT із заданими електрофізичними параметрами, корисними для певних застосувань, сьогодні досягається за рахунок легування матеріалу різними домішками. Методом ЕПР були вивчені оточення й природа кількох домішкових точкових дефектів у кераміці PZT різного складу, їх вплив на структурні, морфологічні й електрофізичні властивості. Було досліджено зразки складу $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Ti}_{0.475}\text{Zr}_{0.525})\text{O}_3$ з додаванням різної кількості Fe_2O_3 , PbO та NiO , а також $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ($x = 0,5175-0,5300$). Отримані складні спектри ЕПР були проаналізовані з використанням програми Peakfit для розділення резонансних ліній, типовий приклад якого представлений на рис. 12. Всі вони характеризувалися наявністю п'яти резонансних ліній. Для різних зразків ці лінії відрізнялися по інтенсивності, що залежала від вмісту заліза (y), відношення концентрацій Ti/Zr (x) і концентрації свинцю (n). Спектр 1 належить комплексу $\text{Fe}^{3+}-\text{V}_\text{O}$, що є дипольним дефектом. Лінія ЕПР із $g_2 \approx 4,3$ походить від парамагнітного центра орторомбічної симетрії в PZT. Зарядова компенсація в ґратці PZT відбувається завдяки негативно зарядженим вакансіям свинцю й центри V_O виникають як результат втрати Pb у процесі синтезу й спікання кераміки. Сигнал ЕПР із $g_3 \approx 4,3$ помітно зростає зі збільшенням вмісту Zr. Цей центр збігається з тим, що спостерігався в численних стеклах, і ідентифікований як Fe^{3+} . Симетрія оточення комплексу $\text{Fe}^{3+}-\text{V}_\text{O}$ змінюється з аксіальної на орторомбічну зі

збільшенням змісту заліза й свинцю. Збільшення концентрації парамагнітних центрів ромбічної симетрії відбувається зі зростанням вмісту заліза й свинцю. Вузька лінія ЕПР із $g_4 \sim 2$ належить іону Fe^{3+} у кубічному кристалічному полі. Такі іони Fe^{3+} локалізовані на місці титану й не мають вакансій кисню в найближчому оточенні. Широка лінія ЕПР із $g_5 \sim 2$ виникає, коли концентрація заліза в зразках стає більшою 0,05 ваг.% і також пов'язана з сильною диполь-дипольною взаємодією між іонами Fe^{3+} , розташованими в сусідніх елементарних комірках. Комплекс $Fe^{3+}-V_O$ є чутливим зондом локального оточення в кристалічній ґратці кераміки PZT і вказує на зміни симетрії з тетрагональної на ромбічну.

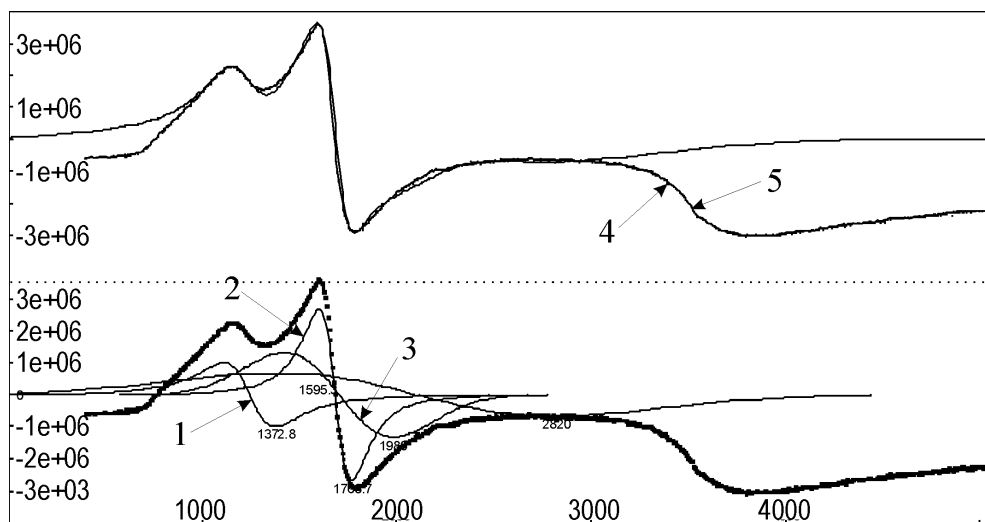


Рис.12. Розділення ліній спектра кераміки $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.475}Zr_{0.525})O_3 + Fe_2O_3$ за допомогою програми Reakfit. 1 – аксіальний центр; 2, 3 – ромбічні центри у ґратці та міжзеренному просторі; 4 – кубічний центр; 5 – лінія обмінної взаємодії

Результат вивчення парамагнітних центрів Fe^{3+} у зразках PZT при зміні відношення концентрацій Ti/Zr і постійному вмісті Fe і Pb показав, що збільшення концентрації титану приводить до зменшення кількості парамагнітних центрів Fe^{3+} з ромбічною симетрією (лінія 2) і збільшенню кількості аксіальних парамагнітних центрів (лінія 1), що вказує на зменшення спотворення структури в цілому. Аксіальна симетрія характеризується наявністю в оточенні іона Fe^{3+} однієї вакансії, і ріст кількості вакансій приводить до ромбічного спотворення. Зростання концентрації іонів Fe^{3+} з ромбічною симетрією оточення вказує на те, що в кристалічній структурі зразків збільшується спотворення, що впливає на їх сегнетоелектричні властивості. Отже, зміна фізичних властивостей (діелектричної константи, діелектричних втрат, поляризації) відбувається внаслідок деформацій структури й процесів перезарядження внутрішніх і домішкових іонів. Збільшення концентрації титану приводить до зменшення кількості парамагнітних центрів Fe^{3+} з ромбічною симетрією, тобто спотворення ґратки зменшується.

Досліджено точкові домішкові дефекти іонів нікелю й заліза у твердих розчинах на основі PZT. При збільшенні концентрації іонів нікелю й заліза спостерігається зменшення розмірів зерен у зв'язку з утворенням

нанорозмірних областей фази магнітопльомбітів PbNiO_3 і $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$. Записані спектри ЕПР належать комплексам $\text{Fe}^{3+}-\text{V}_\text{O}$ і іонам Ni^{3+} . Отримані спектри ЕПР (рис. 13) склалися із семи ліній: п'ять ліній подібні тим, які спостерігалися раніше у зразках без Ni (див. рис. 12), до яких додалися дві

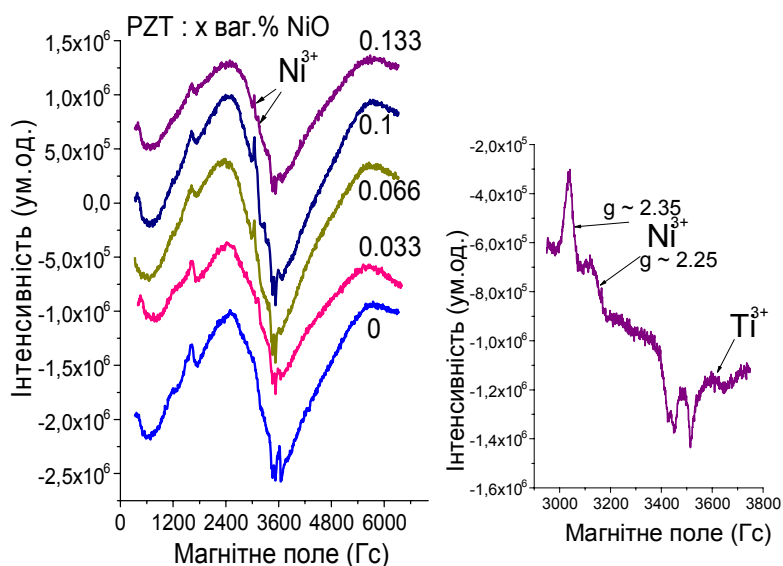


Рис. 13. Спектри ЕПР кераміки $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Ti}_{0.475}\text{Zr}_{0.525})\text{O}_3 + x\text{NiO}$ з різним вмістом нікелю (а). (б) – детальний вид спектра ЕПР PZT + 0,133 ваг. % NiO у високих полях

лінії з $g \sim 2,23$ і $g \sim 2,35$ від іонів Ni^{3+} ; обмінна лінія в цьому випадку пов'язана з іонами заліза й нікелю в концентраціях більше 0,1 ваг. %. Вперше в досліджуваних зразках зареєстровані спектри ЕПР іонів Ni^{3+} і широка лінія, пов'язана з виникненням в PZT нанообластей з високою концентрацією іонів Ni , а також магнітопльомбіту нікелю. Спектр ЕПР іонів Ni^{3+} складається із двох ліній: лінія з $g \sim 2,25$ належить центру $\text{Ni}^{3+}-\text{V}_\text{O}$, а лінія з $g \sim 2,35$ пов'язана з утворенням комплексу $\text{Ni}^{3+}-\text{V}_\text{O}^-$ (див. рис. 13, б).

Зміни електрофізичних властивостей (діелектричної константи, діелектричних втрат, поляризації) відбуваються внаслідок деформації структури й процесів перезарядження внутрішніх і домішкових іонів. У зразках з різною концентрацією Ni величини діелектричних параметрів збільшуються зі збільшенням концентрації нікелю. Порівняння даних ЕПР і діелектричних досліджень показує, що зменшення розміру зерен поліпшує 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 , $\text{tg}\delta$, d_{33} . Отже, зміна діелектричних параметрів досліджуваних зразків залежить не тільки від внутрішніх і домішкових дефектів і полів, які вони створюють, а й від появи нових нанорозмірних фаз PbNiO_3 , $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, які належать до мультифероїків. Саме ці структури відповідають широкій обмінній лінії ЕПР.

ЗАГАЛЬНІ 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 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (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 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 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 (МЕ) ефект.

4. Теоретичний розгляд ефектів поверхневого натягу на границі нанорозмірного зерна у $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})_x-(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})_{1-x}\text{O}_3$ і $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_x-(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})_{1-x}\text{O}_3$ дозволив пояснити виявлений раніше експериментально в цих матеріалах аномально великий ефективний коефіцієнт МЕ 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, внутрішні 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 PZT та твердих розчинів на його основі показано вплив легуючих домішок та внутрішніх дефектів на структуру та властивості цих матеріалів. Показано, що збільшення вмісту заліза від 0 до 0,4 ваг. % призводить до додаткового спотворення ґратки 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 магнетоплюмбів 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 ґратки: $Mn^{3+}-Ti^{3+}-Pb^{4+}$ або $Nb^{5+}-Ti^{3+}$. При концентрації марганцю близько 0,02 ат.% і ніобію близько 0,08 ат.% середня відстань між домішковими іонами в підґратці титану-цирконію зменшується до кількох постійних ґратки, 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 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. 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.

4. 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.

5. Eremkin V. V. Microstructure effect on the properties of electrostrictive $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 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 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ and solid solutions $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ / 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.

11. Yurchenko L. P. Radiospectroscopy and dielectric spectra of the $\text{SrTiO}_3\text{:Ca, Ba}$ 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.

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.

13. Laguta V. V. NMR and EPR study of static and dynamic properties of relaxor based ferroelectrics $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ / 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.

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.

15. Быков И. П. Природа примесных дефектов и их влияние на электрофизические свойства в твердых растворах $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ / 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.

16. Bykov I. P. The peculiarities of influence of copper and lanthanum 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.

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 ґратки у релаксорному сегнетоелектрику $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) та твердих розчинах $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($x = 0,075-0,33$) 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 і пригнічує їх переорієнтаційну динаміку.

Феромагнітний спін-хвильовий резонанс спостерігався в наночастинках BiFeO_3 розміром менше критичного (110 нм та 30 нм). Показано, що структура спінової циклоїди руйнується розмірним ефектом, що призводить до появи слабого феромагнетизму.

Проведено теоретичне моделювання магнітоелектричного (МЕ) ефекту в нанозеренних кераміках мультифероїків $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})_x(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})_{1-x}\text{O}_3$ та $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_x(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})_{1-x}\text{O}_3$, 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 ґратці 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+} всередині та на поверхні наночастинок, а також поверхневих центрів Cr^{5+} , O^- та O_2^- . У відпалених частинках більшість парамагнітних центрів (ПЦ) знаходиться на поверхні частинок та у фазі TiO_2 . Виявлено кореляцію між спектрами O^- , O_2^- та умовами синтезу і розмірами частинок.

Досліджено характер внутрішніх і домішкових точкових дефектів у кераміці цирконату-титанату свинцю (PZT). Використовуючи ЕПР, в матеріалах були виявлені декілька положень заміщення домішок, в тому числі комплекси Fe^{3+} -вакансія кисню (V_O). Показано, що підвищення концентрації заліза до 0,4 мол. % призводить до додаткового спотворення кристалічної структури та, відповідно, до поліпшення електрофізичних параметрів п'єзокераміки. Часткове заміщення іонами Fe^{3+} і Ni^{3+} позицій А і В у ґратці перовськіту впливає на формування додаткових фаз магнітоплюмбіту $PbNiO_3$, $PbFe_{12}O_{19}$.

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

АННОТАЦІЯ

Юрченко Л. П. Исследование методом электронного парамагнитного резонанса дефектной структуры сегнетоэлектрических материалов со структурой перовскита. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела – Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2018.

Методом ЭПР исследованы локальное статическое и динамическое искажения решетки в релаксорном сегнетоэлектрике $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) и твердых растворах $(1-x)PMN-xPbTiO_3$ ($x = 0,075-0,33$) в диапазоне температур 290–800 К. Установлено существование областей с переориентирующимися наноразмерными полярными кластерами. Определены параметры закона Фогеля-Фулчера, описывающего скорость прыжков ионов между симметрично эквивалентными нецентрными положениями. Определена доля полярных нанообластей в PMN. Установлено, что добавление к PMN $PbTiO_3$ уменьшает объем полярных нанообластей и подавляет их переориентационную динамику.

Ферромагнитный спин-волновой резонанс наблюдался в наночастицах $BiFeO_3$ размером меньше критического (110 нм и 30 нм). Показано, что структура спиновой циклоиды разрушается размерным эффектом, что приводит к появлению слабого ферромагнетизма.

Проведено теоретическое моделирование магнитоэлектрического (МЭ) эффекта в нанозеренных керамиках мультиферроиков $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})_x(Zr_{1/2}Ti_{1/2})_{1-x}O_3$ и $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_x(Zr_{1/2}Ti_{1/2})_{1-x}O_3$, имеющих высокие МЭ свойства при

температурах выше 100 К, включая аномально большой МЭ эффект при комнатной температуре. Показано, что благодаря размерным эффектам в нанокерамике можно увеличить коэффициент МЭ связи на 1–3 порядка.

Изучены спектры ЭПР керамики BaTiO_3 , легированной или церием, или ниобием и стронцием. Исследована зависимость интенсивности спектров ЭПР Mn^{2+} и электрического сопротивления от концентрации стронция. На основе исследования взаимного влияния примесей Ce, Mn, Sr и Nb, их зарядов и положения в решетке на эффект положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКО) сделано предсказания типа и концентрации примесей в керамике BaTiO_3 , которые обеспечат эффект ПТКО при комнатной температуре.

Исследованы спектры ЭПР нанопорошков $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}$, полученных при различных условиях роста и термической обработки. Выявлено наличие парамагнитных ионов Cr^{3+} в центральной области и на поверхности наночастиц, а также поверхностных центров Cr^{5+} , O^- и O_2^- . В отожженных частицах большинство парамагнитных центров (ПЦ) находится на поверхности частиц и фазе TiO_2 . Обнаружена корреляция между спектрами O^- , O_2^- , условиями синтеза и размерами частиц.

Исследован характер собственных и примесных точечных дефектов в керамике цирконата-титаната свинца (PZT). Используя ЭПР, в материалах были обнаружены несколько положений замещения примесей, в том числе комплексы Fe^{3+} –вакансия кислорода (V_O). Показано, что повышение концентрации железа до 0,4 мол. % приводит к дополнительному искажению кристаллической структуры и, соответственно, к улучшению электрофизических параметров пьезокерамики. Частичное замещение ионами Fe^{3+} и Ni^{3+} на позициях А и В в решетке перовскита влияет на формирование дополнительных фаз магнитоплюмбита PbNiO_3 , $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Ключевые слова: наноматериал, перовскит, мультферроик, локальная кристаллическая структура, примесь, дефект, ЭПР

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 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) and solid solutions $(1-x)\text{PMN}-x\text{PbTiO}_3$ ($x = 0.075-0.33$) 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 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})_x(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})_{1-x}\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_x(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})_{1-x}\text{O}_3$, 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+} , $\text{Fe}^{3+}-\text{V}_\text{O}$ (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) $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}$ (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 $\text{Cr}^{3+}_{\text{bulk}}$, $\text{Cr}^{3+}_{\text{surf}}$, 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 additional distortion of the crystal structure and to improvement of the electrophysical parameters of the piezoceramics due to the increase of polar distortion. 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 , $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$.

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

Підписано до друку 11.09.2018 р. Формат 60×90/16
Ум. друк. арк. 0,9. Обл.-вид. арк. 0,9
Тираж 100 прим. Замовлення № 330

Дільниця оперативної поліграфії Інституту проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України
03142, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3