

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДНІПРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ОЛЕСЯ ГОНЧАРА

СІДАК ВАСИЛЬ МИХАЙЛОВИЧ

УДК 537.226:548.4; 538.956

**РЕЛАКСАЦІЙНІ ЯВИЩА ТА СТРУКТУРНІ ДЕФЕКТИ
У КРИСТАЛАХ НАТРІЙ-БІСМУТОВОГО ТИТАНАТУ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дніпро – 2025

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Дніпровському національному університеті імені Олеся Гончара Міністерства освіти і науки України (м. Дніпро).

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Трубіцин Михайло Павлович,
Дніпровський національний університет
імені Олеся Гончара (м. Дніпро),
директор науково-дослідного інституту
енергоєфективних технологій і матеріалознавства

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Грбар Олександр Олексійович,
Ужгородський національний університет
(м. Ужгород),
професор кафедри фізики напівпровідників;

кандидат фізико-математичних наук, доцент
Філоненко Наталія Юріївна,
Дніпровський державний медичний університет
(м. Дніпро),
доцент кафедри мікробіології, вірусології,
імунології, епідеміології та медико-біологічної
фізики й інформатики.

Захист відбудеться «16» січня 2026 р. о 15-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.051.02 Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара за адресою: 49010, м. Дніпро, вул. Наукова, 9, корпус 12, аудиторія 512.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара за адресою: 49010, м. Дніпро, вул. Ніла Амстронга, 8.

Автореферат розісланий «14» грудня 2025 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 08.051.02
кандидат фіз.-мат. наук

В. Р. Колбунов

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Фізичні явища, обумовлені взаємодією діелектричних кристалів з полями різної природи, знаходять широкі застосування у пристроях сучасної мікро- та наноелектроніки, сенсорики, медицини, енергетики. Одними з найбільш затребуваних активних діелектриків є п'єзоелектрики. Здатність перетворювати механічну енергію на електричну та у зворотному напрямку, забезпечила широке застосування п'єзоелектриків у датчиках тиску, ультразвукових перетворювачах, приводах систем високоточного позиціонування, системах виявлення вібрації, генераторах електроенергії та ін.

На сьогодні основним матеріалом, що використовується в промисловій п'єзо-техніці, є кераміка на базі твердих розчинів цирконату-титанату свинцю $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT). Високий вміст свинцю в складі (понад 60 % за масою) створює значну екологічну небезпеку під час їх виробництва та утилізації. Тому на початку XXI століття виробництво PZT-кераміки зазнало суворих міжнародних обмежень (директива Європейського Союзу про обмеження вмісту небезпечних речовин, Restriction of Hazardous Substances – RoHS).

У даний час дослідниками провідних наукових центрів Європи, США та Азії ведеться пошук екологічно безпечних п'єзоелектриків, що не містять свинцю. Натрій-бісмутовий титанат $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT) є одним з найбільш перспективних еко-дружніх п'єзоелектриків для заміни PZT у промисловому виробництві. NBT демонструє властивості сегнетоелектрика-релаксора, має високу температуру максимуму діелектричної проникності ($T_m \approx 593$ K) в околі переходу з ромбодричної до тетрагональної фази та значну спонтанну поляризацію (~ 38 мкКл/см²). Для підвищення п'єзоелектричних характеристик до рівня промислових зразків PZT, на основі NBT створюють тверді розчини з іншими кристалами сімейства перовскіту.

Вдалим виявилось сполучення натрій-бісмутового титанату з титанатом барію та створення твердих розчинів $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$ (NBT-BT). Найвищі значення п'єзоелектричного модуля (d_{33}) та коефіцієнта електромеханічного зв'язку (k_p) отримують для складів твердих розчинів NBT-BT поблизу так званої морфотропної фазової межі (МФМ), тобто в області концентрацій, що на фазовій діаграмі розділяє ромбодричну фазу з боку NBT і тетрагональну з боку BT. В околі МФМ енергетична близькість обох фазових станів обумовлює структурну нестабільність й аномально високу сприйнятливність твердих розчинів NBT-BT до зовнішніх полів. Як результат, прикладення зовнішнього електричного поля спричиняє винятково високу деформацію.

На початковому етапі досліджень наявністю дефектів у структурі кристалів NBT та твердих розчинів NBT-BT, зазвичай, нехтували. Проте відомо, що дефекти решітки суттєво впливають на фізичні властивості кристалів, й, навіть, стають вирішальним фактором у системах, що зазнають структурних фазових переходів. З попередніх даних відомо, що фізичні властивості кристалів NBT та твердих розчинів NBT-BT суттєво залежать від якості використовуваних реактивів, режимів вирощування та післяростової обробки. Всебічне вивчення дефектної структури та розробка методів її контролю є актуальним

завданням щодо створення на основі NBT п'єзоматеріалів для практичного використання. До ефективних методів керування дефектами решітки належать контроль стехіометрії, легування домішками, термічна обробка в різних атмосферах та ін. Актуальними є комплексні дослідження кристалів, в яких вміст дефектів є якісно і кількісно контрольованим.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.

Дисертація виконана в рамках державних програм фундаментальних досліджень, які проводилися в період з 2012 по 2025 рр. на кафедрі фізики твердого тіла та оптоелектроніки, а згодом у Науково-дослідному інституті енергоефективних технологій і матеріалознавства (НДІ ЕТiМ) Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара (ДНУ). Основні результати отримані в ході виконання держбюджетних тем: «Фізичні принципи підвищення оптичної якості кристалів для функціональної електроніки» (№ державної реєстрації 012U000196, 2012 – 2014 рр.), «Активні діелектрики і широкозонні напівпровідники для твердотільної іоніки, акустооптики, п'єзотехніки та сенсоріки» (№ державної реєстрації 0117U001205, 2017 – 2019 рр.), «Високоєфективні матеріали для функціональної електроніки на основі складних оксидів та халькогенідів металів» (№ державної реєстрації 0119U100694, 2019 – 2021 рр.), «Активні діелектрики на основі складних оксидів для функціональної електроніки» (№ державної реєстрації 0120U102239, 2020 – 2022 рр.), «Функціональні матеріали на основі складних оксидів для техніки оборонного та цивільного призначення» (№ державної реєстрації 0122U001228, 2022 – 2023 рр.), «Кристали, склокераміка та стекла складних оксидів для техніки подвійного призначення» (№ державної реєстрації 0123U101854, 2023 – 2025 рр.), «Функціональні матеріали на основі кристалів, стекол і нанокompatитів складних оксидів» (№ державної реєстрації 0124U000524, 2024 – 2026 рр.).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є визначення механізмів релаксаційних явищ і встановлення природи дефектів кристалічної решітки у натрій-бісмутовому титанаті NBT і твердих розчинах NBT-BT. Мету дисертації було досягнуто шляхом вивчення спектрів електричних та оптичних властивостей. Виконувалися такі завдання:

- приготувати кераміку NBT методом твердофазного синтезу;
- дослідити спектри діелектричної проникності, електропровідності та комплексного імпедансу кристалів NBT і твердих розчинів NBT-BT;
- визначити механізми діелектричної релаксації в досліджуваних матеріалах, запропонувати модель для опису спостережуваних аномалій;
- провести виміри та аналіз спектрів оптичного поглинання та фотолюмінесценції в монокристалах NBT;
- дослідити вплив термічної обробки на повітрі та у вакуумі на електричні та оптичні властивості;
- встановити природу структурних дефектів, що визначають процеси електричної поляризації та переносу заряду, явища оптичного поглинання та фотолюмінесценції у досліджуваних кристалах.

Об'єкт дослідження – релаксаційні явища та дефекти решітки у кристалах натрій-бісмутового титанату та твердих розчинах на його основі.

Предмет дослідження – спектри діелектричної проникності, електропровідності та імпедансу, оптичного поглинання та фотолюмінесценції у кристалах NBT і NBT-VT.

Методи дослідження. Монокристали NBT і NBT-VT були вирощені з розплаву за методом Чохральського. Кераміку NBT виготовлено шляхом твердофазного синтезу, який проводився на основі даних диференціального термічного аналізу. Структура отриманих зразків визначалася за допомогою рентгенофазового аналізу. Вміст власних дефектів контролювався шляхом термообробки зразків на повітрі та у вакуумі. Явища електричної поляризації й перенесення заряду вивчалися із застосуванням методів діелектричної та імпедансної спектроскопії. Спектри електричних властивостей вимірювались у змінному полі (10^2 – 10^5 Гц) в інтервалі температур 300–800 К й аналізувались на основі методу еквівалентних схем заміщення. Спектри оптичного поглинання та фотолюмінесценції вивчалися у діапазоні довжин хвиль $\lambda = 370$ – 900 нм при температурах 80 і 295 К. Обробка експериментальних даних здійснювались за допомогою комп'ютерного моделювання.

Наукова новизна отриманих результатів визначається тим, що вперше:

- показано, що інтенсивна діелектрична аномалія в кристалах NBT і твердих розчинах NBT-VT ($T \sim 700$ К) обумовлена явищами об'ємно-зарядової поляризації на границях полярних нанодоменів в області релаксорного стану;
- шляхом термічної обробки доведено, що аномалія $\varepsilon(T)$ у кристалах NBT і NBT-VT зумовлена кисневими вакансіями (V_O) та супутніми дефектами;
- для опису діелектричної аномалії запропоновано модель, що поєднує релаксаційний відгук на основі моделі Коула-Коула та кінетичне рівняння, яке відображає нерівноважний характер поляризаційних явищ;
- показано, що термічна обробка дозволяє змінювати механізм переносу заряду в монокристалах NBT і переводити матеріал у стан з переважно електронним типом провідності;
- доведено, що процеси оптичного поглинання та фотолюмінесценції визначаються електронними переходами в іонах Ti^{3+} , розташованих всередині тригонально та тетрагонально спотворених кисневих октаєдрів. Встановлено кореляцію між оптичними та діелектричними властивостями.

Практичне значення отриманих результатів полягає в наступному:

- запропоновано технологічні підходи щодо контролю над вмістом власних дефектів решітки кристалів NBT і NBT-VT. Керування дефектною структурою дає змогу оптимізувати електричні та оптичні властивості досліджуваних кристалів;
- запропонована модель для опису діелектричної релаксації може бути застосована до функціонально-активних діелектриків, де спостерігаються релаксаційні процеси, пов'язані з нерівноважними дефектами;
- досліджувані релаксаційні явища є типовими для широкого кола кристалічних діелектриків. Отримані результати можуть бути використані при викла-

данні дисциплін «Фізика твердого тіла», «Актуальні проблеми фізики конденсованого стану», «Фізика діелектриків», «Сучасне матеріалознавство», «Методи досліджень у сучасній фізиці», що входять до програми підготовки здобувачів другого та третього рівня вищої освіти в ДНУ.

Особистий внесок здобувача. Робота виконувалась на кафедрі фізики твердого тіла та оптоелектроніки, а також у НДІ ЕТiМ ДНУ. Основні результати, що виносяться на захист, отримані особисто здобувачем. Тематика досліджень запропонована науковим керівником доктором фіз.-мат. наук, проф. Трубіциним М.П. Ідеї та методи вирішення наукових задач обговорювались з науковим керівником. Зразки монокристалів NBT та NBT-VT надані доц. Крузіною Т.В. Кераміку NBT виготовлено здобувачем. Термообробку зразків проведено спільно з с.н.с. Поповим С.О. Вимірювання електричних властивостей проведені автором особисто. Спектри оптичного поглинання вимірювались спільно з с.н.с. Щетинкіним В.С. Спектри фотолюмінесценції виміряно разом з доц. Хмеленко О.В. Обробку експериментальних даних виконано автором особисто. У плануванні експериментів та обговоренні отриманих результатів приймали участь: проф. Трубіцин М.П., проф. Панченко Т.В., доц. Крузіна Т.В., с.н.с. Попов С.О., доц. Дуда В.М.

Ступінь достовірності наукових результатів. Достовірність отриманих результатів та обґрунтованість висновків забезпечується комплексним характером проведеного дослідження. Надійність експериментальних даних ґрунтується на використанні високоякісних зразків монокристалів та кераміки, застосуванні сучасного обладнання, а також на взаємній узгодженості результатів, отриманих незалежними методами. Аналіз даних проводився на основі сучасних фізичних моделей із використанням комп'ютерних технологій. Отримані результати корелюють з наявними літературними даними, пройшли апробацію на міжнародних наукових конференціях та опубліковані у журналах, які індексуються у міжнародних наукометричних базах даних Web of Science та Scopus, а також у рецензованих фахових виданнях.

Апробація результатів дисертації. Основні результати доповідались та обговорювались на міжнародних конференціях: International Conference “Functional Materials-2013” (ICFM’2013, Ukraine, Crimea, Partenit, Sept. 2, 2013); XI, XII і XIII Міжнародні конференції «Фізичні явища в твердих тілах» (Україна, Харків, 3-6 грудня 2013 р.; 1-4 грудня 2015 р.; 5-8 грудня 2017 р.); International Young Scientists Forum on Applied Physics (Dnipropetrovsk, 2015); VII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (Україна, Дніпро, 26-30 вересня 2016 р.); International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2017 – May 29 - June 2, 2017, Lviv, Ukraine); VIII, IX International Conferences “Nanotechnologies and Nanomaterials” (NANO-2020, August 26-27, Lviv, 2020; NANO-2021, Aug. 25–27, 2021), X Міжнародний науковий семінар «Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем» (Ужгород, 26–27 жовтня 2021 р.); щорічні підсумкові конференції ДНУ у період з 2012 по 2024 рр.

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано у 23 наукових працях, з яких 4 статті у зарубіжних спеціалізованих виданнях, що індексуються у міжнародних наукометричних базах Web of Science і Scopus; 2 статті у фахових виданнях України категорії А; 6 статей у наукових фахових виданнях категорії Б. Результати дисертації апробовані в 11 матеріалах і тезах доповідей на міжнародних конференціях (1 з яких у виданні, що входить до наукометричних баз Web of Science і Scopus).

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків та списку використаних літературних джерел та додатку. Обсяг загального тексту дисертації складає 152 сторінки (6,3 д.а), з них основного тексту 117 сторінок (4,9 д.а.). Робота містить 3 таблиці та 54 рисунки. Список використаних джерел включає 124 найменування.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність і доцільність дослідження, визначено зв'язок дисертації з науковими програмами, планами, темами, сформульовано мету та завдання роботи. Описано об'єкт, предмет і методи досліджень, висвітлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів. Виділено особистий внесок автора. Наведено інформацію про публікації за темою дисертації та апробацію результатів, структуру й об'єм роботи.

Перший розділ присвячений огляду літературних даних за темою дисертації. Розглянуто сучасний стан проблеми щодо пошуку екологічно безпечних альтернатив п'єзоматеріалам на основі цирконату-титанату свинцю (PZT). Проаналізовано властивості твердих розчинів, зокрема системи NBT-BT, та роль морфотропної фазової межі у досягненні оптимальних п'єзоелектричних характеристик. Основну увагу приділено науковим працям, в яких вивчено особливості поведінки сегнетоелектриків-релаксорів, а також вплив структурних дефектів на їхні електрофізичні властивості.

Детально розглянуто роль кисневих вакансій як основного типу точкових дефектів та їх вплив на електричні й оптичні властивості. Показано, що утворення асоційованих комплексів на основі V_O та накопичення супутніх дефектів на границях зерен і доменних стінках є причиною ефектів старіння у сегнетоелектриках. Незважаючи на значний обсяг досліджень, ключовим невирішеним питанням залишається встановлення конкретних механізмів впливу власних та індукованих дефектів на електричні та оптичні властивості перспективних матеріалів на основі NBT.

У другому розділі представлено опис технології вирощування монокристалів NBT і твердих розчинів $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ ($x = 0,13$) за методом Чохральського, а також приготування кераміки NBT методом твердофазного синтезу. Склад досліджуваного твердого розчину (0.87NBT-0.13BT) був обраний поблизу області МФМ.

Вміст дефектів контролювався термообробкою на повітрі та у вакуумі за температур $T_{\text{an1}} = 870 \text{ K}$ і $T_{\text{an2}} = 1070 \text{ K}$. Після кожного етапу термообробки проводили виміри електричних або оптичних властивостей.

Електричні властивості вимірювали за допомогою моста змінного струму Р 5083. Спектри комплексного імпедансу $Z^*(T, \omega)$ вимірювалися за допомогою установки на основі TESLA Impedancemeter BM 507.

Спектри оптичного пропускання реєстрували з використанням двопробеневого спектрофотометра Specord M-40, а отримані дані перераховували в спектри оптичного поглинання з урахуванням відбиття від поверхонь зразка. Для дослідження спектрів фотолюмінесценції використовували автоматизований спектральний комплекс, що включає систему оптичного збудження, фотоелектричної реєстрації та систему управління.

Комп'ютерна обробка експериментальних результатів здійснювалася за допомогою Python-коду в середовищі Jupyter Notebook.

У третьому розділі представлено результати дослідження діелектричної релаксації в кристалах NBT і твердих розчинах 0.87NBT-0.13BT. На рис. 1а показані температурні залежності діелектричної проникності (ϵ), виміряні в режимі нагрівання вихідних монокристалів NBT, які раніше не піддавалися термічній обробці. На низьких частотах вимірювального поля $f < 10$ кГц на кривій $\epsilon(T)$ домінує частотно-залежний інтенсивний максимум в інтервалі 670 – 720 К. Підвищення частоти f призводить до різкого зменшення амплітуди та зсуву аномалії в бік високих температур. Для $f > 10$ кГц стає добре помітним дифузний пік поблизу $T_m \sim 620$ К, який асоціюється з відгуком полярних нанодоменів з ромбоєдричною структурою (група симетрії $R3c$), розподілених у неполярній матриці тетрагональної фази (група $P4/mbm$). Перехід з тетрагональної парафази до ромбоєдричної сегнетофази відзначається перегином залежності $\epsilon(T)$ в околі $T_R \sim 490$ К. У режимі подальшого охолодження й на наступних температурних циклах низькочастотний релаксаційний максимум ϵ в області 670 – 720 К зникає (вставка до рис. 1а), тоді як пік і перегин залежності $\epsilon(T)$ в околі T_m і T_R , відповідно, виявляють незначний гістерезис. На відміну від монокристалів, у кераміці NBT залежності $\epsilon(T)$, виміряні при першому нагріванні, відображають лише структурні перетворення при T_m і T_R і не виявляють релаксаційної аномалії.

На рис. 1б показано залежності $\epsilon(T)$, виміряні при нагріванні монокристала 0,87NBT-0,13BT, який попередньо не піддавався термічній обробці. При першому нагріванні для частот $f = 0,5\text{--}10$ кГц спостерігається інтенсивний майже симетричний релаксаційний максимум $\epsilon(T)$, амплітуда якого на один порядок вища порівняно з піком $\epsilon(T)$ у кристалах NBT (рис. 1а). Подібно до NBT, для наступних температурних циклів охолодження та нагріву у кристалічних розчинах релаксаційний максимум проникності зникає.

Спостереження релаксаційної аномалії $\epsilon(T)$ у кристалах NBT і 0,87NBT - 0,13BT свідчить про наявність полярізаційних явищ, які обумовлені нерівноважними станами й зникають при нагріванні до верхньої межі дослідженого інтервалу температур $T \sim 800$ К. Більша амплітуда піку в твердих розчинах вказує на вищу концентрацію дефектних станів, що відповідають за аномалію. Характер аномалії $\epsilon(T)$ суттєво відрізняється від сходинко-подібного зростання проникності в моделі звичайного релаксатора.

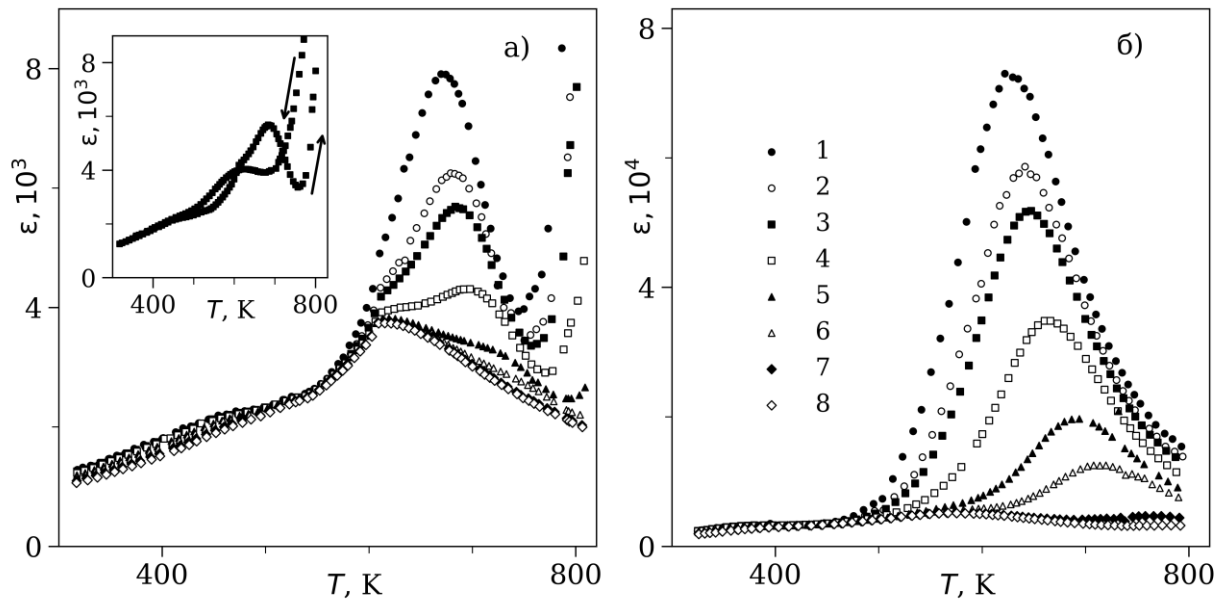


Рисунок 1 – Залежності $\epsilon(T)$, виміряні при нагріванні попередньо необроблених (а) монокристалів NBT і (б) твердих розчинів 0,87NBT-0,13BT. Частоти змінного поля $f = 0,5$ (1); 0,8 (2); 1 (3); 2 (4); 5 (5); 10 (6); 50 (7); 100 (8) кГц. На вставці – залежності $\epsilon(T)$, виміряні при нагріванні та охолодженні ($f = 1$ кГц).

Відомо, що для кристалів складних оксидів найбільш типовими власними дефектами є кисневі вакансії, супутні заряд-компенсуючі дефекти та асоційовані комплекси на основі V_O . У кристалах NBT і 0,87NBT-0,13BT контроль над вмістом власних дефектів здійснювався шляхом термічної обробки зразків на повітрі та у вакуумі. Рис. 2 демонструє вплив термообробки на діелектричну проникність кристалів NBT. Можна бачити, що відпал на повітрі (рис. 2а) призводить до зникнення релаксаційної аномалії. Одночасно зникає частотна дисперсія й залежності $\epsilon(T)$ для усіх частот f в обраному масштабі практично співпадають. Напроти, подальший відпал у вакуумі відновлює релаксаційний максимум (рис. 2б), який підсилюється, приблизно, в три рази порівняно з необробленим зразком (пунктир на рис. 2 б). При подальшому охолодженні низькочастотний релаксаційний максимум ϵ зникає (вставка до рис. 2б). Ураховуючи, що термообробка на повітрі зменшує, а відпал у вакуумі збільшує концентрацію кисневих вакансій, можна заключити, що інтенсивна діелектрична релаксація визначається дефектами на основі V_O .

Для кераміки NBT отримано аналогічний результат – відпал у вакуумі ($T_{an2} = 1070$ K) призводить до виникнення на залежності $\epsilon(T)$ інтенсивного релаксаційного максимуму ($\epsilon_{max} \approx 3 \cdot 10^4$ для $f = 1$ кГц), який може бути усунений нагрівом до ~ 800 K у процесі вимірювань, або відпалом на повітрі ($T_{an1,2} = 870, 1070$ K).

Для монокристалів твердого розчину 0,87NBT-0,13BT термообробка на повітрі також призводить до зникнення інтенсивної релаксаційної аномалії $\epsilon(T)$. Подальша обробка у вакуумі відновлює релаксаційний пік $\epsilon(T)$, який за амплітудою є на порядок вищим у порівнянні з кристалом NBT після аналогічної обробки.

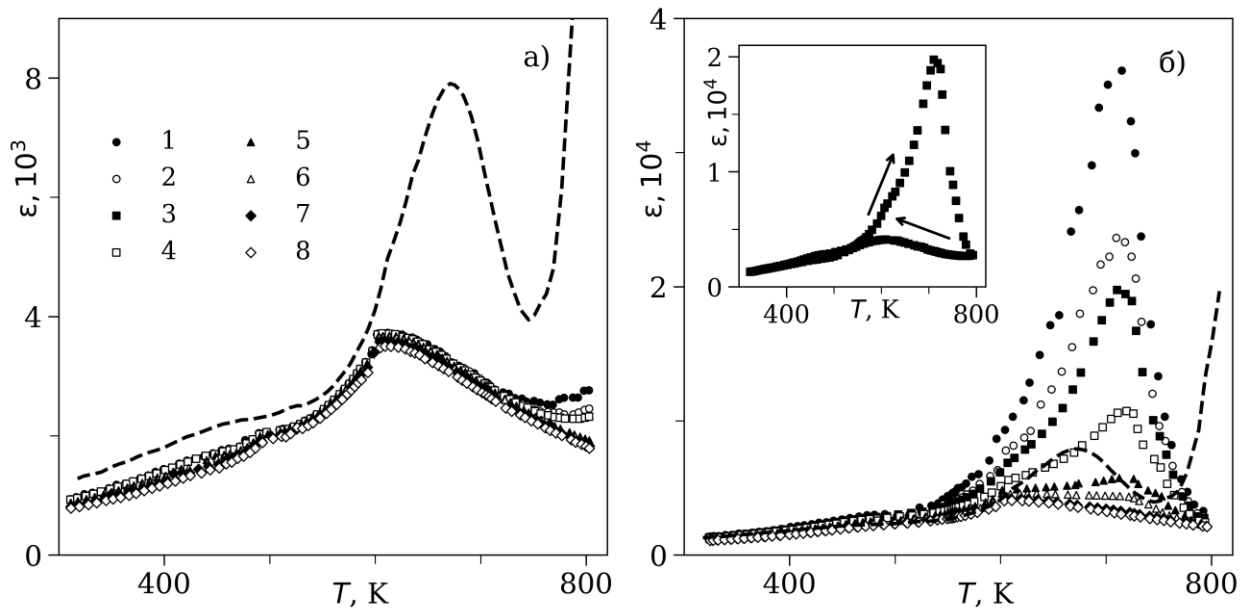


Рисунок 2 – Вплив термообробки на поведінку $\epsilon(T)$ кристалів NBT: (а) відпал на повітрі ($T_{\text{an2}} = 1070$ К, 1 год.); (б) наступний відпал у вакуумі ($T_{\text{an2}} = 1070$ К, 2 год.). На вставці – залежності $\epsilon(T)$, виміряні при нагріванні й охолодженні ($f = 1$ кГц). Частоти змінного поля вказані у підпису до рис. 1. Для порівняння пунктиром зображено залежність $\epsilon(T)$ необроблених монокристалів NBT ($f = 1$ кГц).

Надзвичайно високі значення ϵ в максимумі релаксаційного піку ($\sim 10^4$, $f \sim 0,5\text{--}2$ кГц, рис. 2б) не можуть бути пов'язані з внеском дипольних дефектів, які мають звичайний порядок концентрації ($\sim 10^{18}$ см⁻³). Такі величини ϵ є типовими для процесів об'ємно-зарядової поляризації. Відповідно, зникнення діелектричної релаксації при нагріванні до ~ 800 К у процесі вимірів або після відпалу на повітрі слід приписати зміні просторової неоднорідності досліджуваних кристалів. Область температур, де спостерігається релаксаційний пік $\epsilon(T)$, відповідає інтервалу, в якому співіснують нанодомени полярної ромбоєдричної фази з матрицею неполярної тетрагональної парафази. Температура Бернса, при якій в процесі нагріву полярні нанодомени зникають, для кристалів NBT складає $T_D \approx 700$ К, що відповідає високотемпературному крилу релаксаційного піку $\epsilon(T)$. Таким чином, спостережувану релаксаційну аномалію $\epsilon(T)$ можна приписати накопиченню рухливих заряджених дефектів на границях полярних доменів нанометрового розміру. Вплив термообробки вказує, що рухливі дефекти пов'язані з вакансіями кисню.

Вигляд діелектричної аномалії на рис. 1, 2 відрізняється від сходинкоподібної температурної залежності відгуку класичного дебаївського релаксатора різким спаданням високотемпературного крила піку $\epsilon(T)$. Така поведінка може з'явитися внаслідок зменшення при нагріві концентрації частинок, що є джерелом поляризації. Як згадувалося вище, в області високотемпературного крила піку $\epsilon(T)$ знаходиться температура Бернса T_D , вище якої полярні нанодомени ромбоєдричної фази зникають і відбувається остаточний перехід до

тетрагональної парафазі. Отже, відхилення від класичного виду релаксаційної аномалії можна пов'язати зі зменшенням в процесі нагріву розміру й кількості полярних нанодоменів, на границях яких концентруються заряджені дефекти.

Діелектричні спектри в області релаксаційної аномалії описано на основі моделі Коула-Коула

$$\varepsilon^*(T, \omega) = \varepsilon_\infty + \frac{C(T)/T}{1+(i\omega\tau_R)^{1-\alpha}} \quad (1)$$

та з урахуванням зменшення при нагріві концентрації частинок, що викликають поляризацію. У виразі (1) ε_∞ – діелектрична проникність на високих частотах; параметр C пропорційний до концентрації частинок n ; $\omega = 2\pi f$ – циклічна частота прикладеного поля; $\tau_R = \tau_R^0 \exp(E/k_B T)$ – час релаксації поляризації у зовнішньому полі; E – енергія активації при зміні напрямку поляризації; k_B – стала Больцмана; параметр $0 \leq \alpha < 1$ описує розмиття діелектричного спектру в реальних структурах. Зменшення числа полярних нанодоменів і, відповідно, концентрації (n) заряджених частинок, що акумулюються на їх границях, описано кінетичним рівнянням $dn/dt = -n/\tau_D$, із характерним часом $\tau_D = \tau_D^0 \exp(U/k_B T)$, де τ_D^0 і U – параметри, які визначають швидкість спаду нерівноважної поляризації. Враховуючи, що при вимірах температура зразків змінювалася з постійною швидкістю $T(t) = T_0 + \gamma \cdot t$ (T_0 – початкова температура, γ – швидкість нагріву, t – поточний час), у кінетичному рівнянні диференціювання за часом можна замінити похідною за температурою. В результаті стала Кюрі (C) в (1) стає залежною від температури:

$$C(T) = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{1}{\gamma\tau_D^0} \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) dT\right). \quad (2)$$

Співставлення результатів розрахунку на основі моделі Коула-Коула (1) і чисельного розв'язку (2) з даними вимірів дано на рис. За для термічно обробленого у вакуумі кристалу 0,87NBT-0,13BT, в якому релаксаційна аномалія є найбільш інтенсивною. Видно, що використана модель дає змогу з гарною точністю описати експериментальні дані. Параметри, отримані з розрахунків для кристалів NBT і 0,87NBT-0,13BT, зведено в Таблицю 1.

Модель на основі (1, 2) дозволяє описати ряд специфічних рис отриманих даних. Згідно з (2) форма аномалії $\varepsilon(T)$ залежить від швидкості нагрівання γ і, відповідно, від поточного часу t . На рис. 3б показано, як змінюється поведінка $\varepsilon(T)$ зі зміною γ . У граничному випадку $\gamma \rightarrow 0$ пік діелектричної проникності відсутній, оскільки полярні нанобласті встигають релаксувати й зникають за нижчих температур порівняно з інтервалом, у якому можна зафіксувати переключення об'ємно-зарядової поляризації. Подальше збільшення γ призводить до появи і збільшення амплітуди піка $\varepsilon(T)$, оскільки протягом експерименту все більша частина нанодоменів залишається у наявності (криві 1–3 на рис. 3б). За проміжних значень γ спостерігається майже симетрична форма аномалії $\varepsilon(T)$. Для межі $\gamma \rightarrow \infty$ співвідношення полярної та неполярної фаз під час експерименту практично не змінюється й вигляд аномалії $\varepsilon(T)$ прямує до

асиметричної сходинко-подібної форми відгуку звичайного дебаївського релаксатора (крива 5 на рис. 3б).

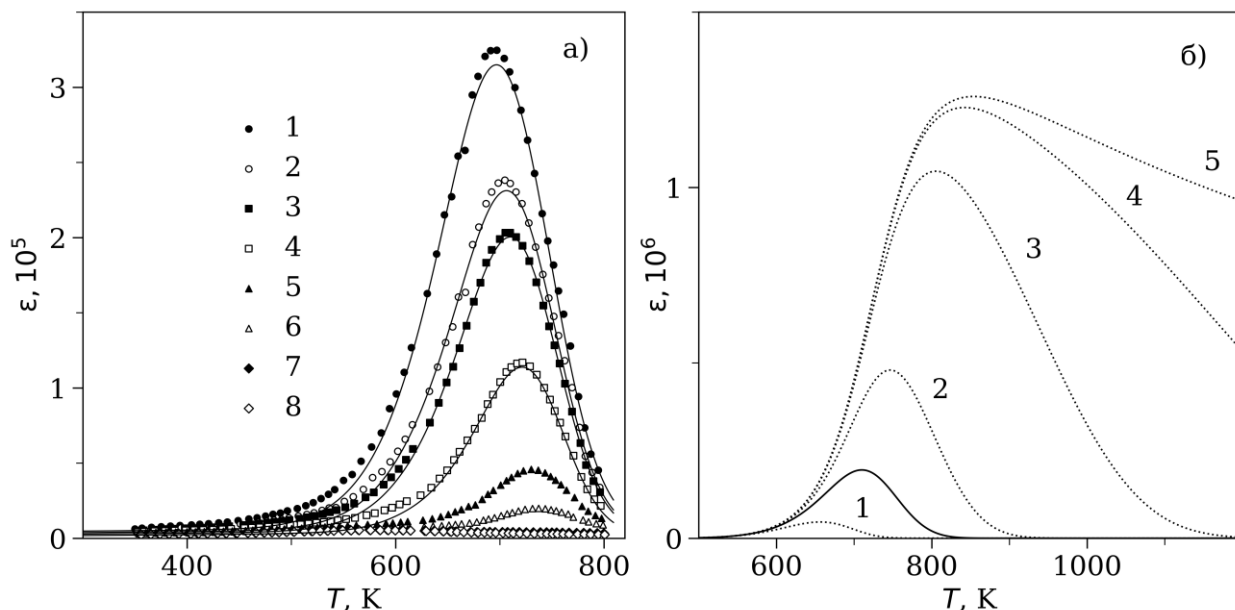


Рисунок 3 – (а) Експериментальні залежності $\varepsilon(T)$ для кристала 0,87NBT-0,13BT ($x=0,13$), відпаленого у вакуумі (1070 К, 2 год); символами представлені дані вимірів для частот, вказаних у підпису до рис. 1, суцільні лінії розраховано на основі (1, 2). (б) Розраховані за допомогою (1, 2) штрихові криві 1–5 ($f=1$ кГц) демонструють вплив швидкості нагріву на форму аномалії $\varepsilon(T)$: $\gamma = 0,1$ (1); 1 (2); 10 (3); 10^2 (4); 10^6 (5) К/хв. Суцільна лінія відповідає експериментальному режиму ($\gamma = 1,7$ К/хв).

Таблиця 1 – Значення параметрів у виразах (1, 2) для залежностей $\varepsilon(T)$ у кристалах NBT (рис. 2а) і твердих розчинах $(1-x)$ NBT- x BT.

Монокристал	$C_0, 10^8$ К	α	E, eV	$\tau_R^0, 10^{-13}$ с	U, eV	$\tau_D^0, 10^{-2}$ с
NBT	2,8(5)	0,13(1)	1,25(3)	6(4)	0,67(2)	1,8(1)
0,87NBT-0,13BT	11(1)	0,29(6)	1,24(2)	5(1)	0,64(1)	6,5(5)

Застосована модель передбачає, що подібну зміну форми аномалії $\varepsilon(T)$ (рис. 3б) можна спостерігати й в залежності від співвідношення між швидкостями діелектричної релаксації τ_R^{-1} і спаду поляризації τ_D^{-1} . Очевидно, що специфічні особливості аномалії $\varepsilon(T, \omega)$ спостерігаються внаслідок того, що релаксація проникності проявляється при температурах, для яких фазовий стан кристалу характеризується співіснуванням областей полярної і неполярної фаз.

У четвертому розділі представлені результати вивчення механізмів перенесення заряду у кристалах NBT і твердих розчинах 0,87NBT-0,13BT.

Рис. 4 демонструє вплив термообробки на повітрі на температурні залежності спектрів електричного імпедансу $Z^*(\omega)$, які представлені у вигляді діаграм Найквіста. Термообробка у вакуумі для вивчення електропровідності виявилася неінформативною, оскільки значне зростання діелектричної релаксації (рис. 2) маскує внески від перенесення заряду.

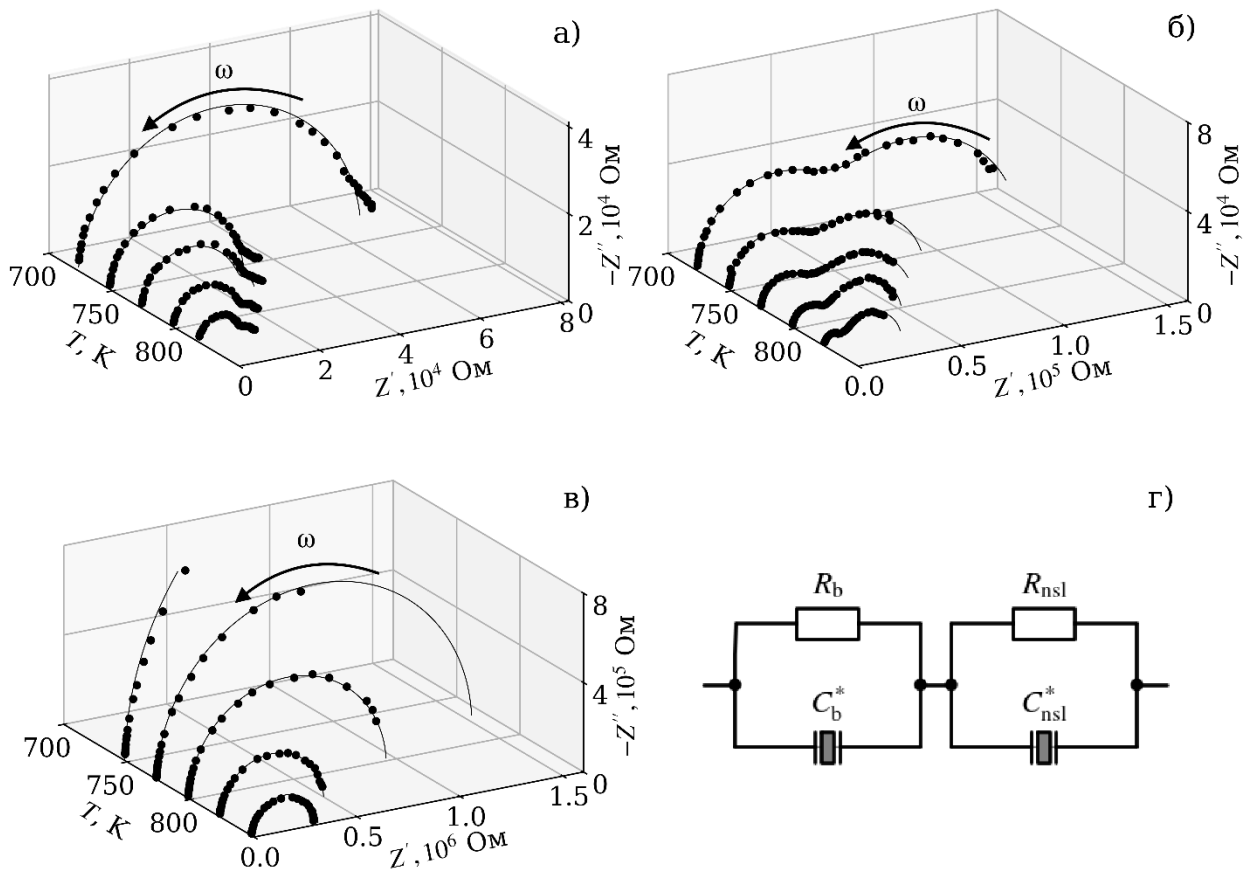


Рисунок 4 – Спектри імпедансу $Z^*(\omega, T)$ для монокристалів NBT: (а) попередньо необроблені зразки; (б) зразки, відпалені на повітрі за $T_{an1} = 870$ К, 1 год.; (в) зразки, відпалені на повітрі за $T_{an2} = 1070$ К, 2 год. Кружки – експеримент, суцільні лінії розраховані на основі імпедансу (3) еквівалентної схеми (г).

Для вихідних зразків годографи містять дві півкола (рис. 4а), низькочастотне (НЧ) меншого діаметру й високочастотне (ВЧ) більше за діаметром. При нагріві відносний внесок НЧ дуги збільшується. Годографи зразків, відпалених на повітрі при T_{an1} (рис. 4б), також складаються з двох півкіл, що мають порівняні діаметри й частково перекриваються. З підвищенням температури внесок НЧ дуги в загальний імпеданс стає основним. У спектрах зразків, відпалених на повітрі при T_{an2} (рис. 4в), спостерігається лише одне півколо, що відповідає НЧ дугам на рис. 4а,б.

У рамках методу еквівалентних схем заміщення одиночна дуга на діаграмах Найквіста моделюється імпедансом на основі паралельного RC -кола: $Z^*(\omega) = Z^*(\omega = 0)/[1 + i\omega\tau]$, де $\tau = RC$ – час релаксації імпедансу, R і C – ефективні електричний опір та ємність середовища. Більш ретельний аналіз спектрів імпедансу показує, що для всіх досліджених зразків центри півкіл у площині (Z'', Z') трохи зміщені вниз відносно осі абсцис (рис. 4а–в). Така поведінка виникає внаслідок розподілу релаксаційних параметрів $(Z'(\omega = 0), \tau)$ у реальних матеріалах й описується заміною у паралельному RC -колі звичайної ємності на частотно-залежну узагальнену ємність $C^* = A \cdot (i\omega)^{n-1}$, де параметр $n = 1 - \delta$ є дещо меншим за одиницю.

Наявність на діаграмах рис. 4а,б двох півкіл описується моделлю послідовних шарів, для якої еквівалентною схемою є послідовне з'єднання двох паралельних RC -кіл. З рис. 4а,б видно, що порівняно з необробленим кристалом, для відпаленого при T_{an1} зразка зростає внесок НЧ дуги. Очевидно, що обмін киснем відбувається через поверхню зразка й призводить до зменшення концентрації кисневих вакансій у приповерхневому шарі. Відповідно, на годографах рис. 4а,б НЧ дугу можна зіставити з перенесенням заряду у приповерхневому шарі з меншим вмістом V_O , а ВЧ дугу приписати об'єму зразка з більшою концентрацією V_O . Повний імпеданс еквівалентної схеми, зображеної на рис. 4г, записується у вигляді:

$$Z^*(\omega) = [(R_b^{-1} + i\omega C_b^*)^{-1} + (R_{nsl}^{-1} + i\omega C_{nsl}^*)^{-1}], \quad (3)$$

де R_b , C_b^* і R_{nsl} , C_{nsl} є ефективні опір та узагальнена ємність об'єму зразка й приповерхневого шару, відповідно.

Спектри $Z^*(\omega)$ для кераміки NBT мають більш складний вигляд внаслідок внесків від об'єму зерен і від міжзеренних областей. Ефект відпалу на повітрі для кераміки має якісно той же характер, що й для кристалів NBT. Для необроблених кристалів 0,87NBT-0,13BT діаграми $Z^*(\omega)$ містять одиночне півколо, що відповідає НЧ дугам на рис. 4а–в.

Перетини півкіл з дійсною віссю на рис. 4 дозволяють визначити імпеданс у постійному полі $Z'(\omega = 0)$ і відповідну електропровідність $G(\omega = 0) = R^{-1}$ для досліджуваних процесів перенесення заряду. Розраховані з даних на рис. 4 температурні залежності $G(0)$, представлені у координатах Арреніуса на рис. 5.

Попередні дослідження нестехіометричних кристалів показали, що електропровідність NBT характеризується змішаним іонно-електронним механізмом. Для іонного механізму (тип I) властиві енергії активації у діапазоні $E \approx 0,4\text{--}0,9$ еВ, електронний транспорт (тип III) демонструє більш високу енергію активації $E_a \approx 1,6\text{--}1,7$ еВ. Якщо іонний та електронний внески є порівняними, провідність є змішаною (тип II), енергія активації набуває проміжних значень між 0,9 і 1,6 еВ.

Аналіз температурних залежностей $G(0)$ (рис.5) показує, що у вихідному стані об'єм кристала NBT має змішану іонно-електронну провідність (тип II, $E \approx 1,0$ еВ), а приповерхневий шар – переважно іонну (тип I, $E \approx 0,7$ еВ). Пое-тапна термообробка на повітрі підвищує внесок до загального імпедансу від приповерхневого шару за рахунок збільшення його опору й товщини. Термообробка при $T_{an1} = 870$ К не впливає на провідність від об'єму (рис. 5а). Одночасно на порядок зменшується провідність приповерхневого шару й механізм транспорту міняється на змішаний (тип II, $E \approx 1,0$ еВ, рис. 5б). Після відпалу при $T_{an2} = 1070$ К внесок до імпедансу від об'єму (ВЧ дуга на діаграмах рис. 4а,б) вже не реєструється (рис. 4в). Провідність, що відповідає НЧ дузі, зменшується ще на порядок і набуває переважно електронного характеру

(тип III, $E \approx 1,4$ eV, рис. 5б). Очікується, що після обробок на повітрі область зі зменшеним вмістом V_O зростає і займає значну частину об'єму зразка.

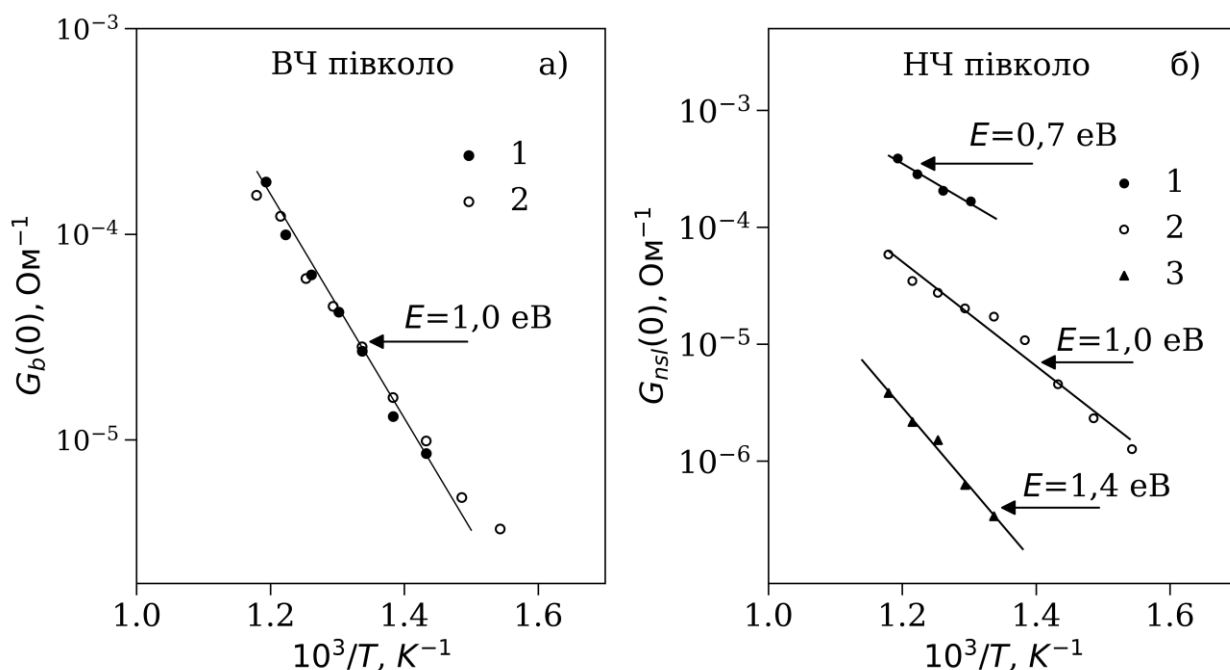


Рисунок 5 – Залежності $G(0)$ від $(1/T)$, отримані з (а) височастотного та (б) низькочастотного півкола діаграм $Z^*(\omega, T)$ (рис. 4). 1 – необроблений кристал NBT; 2, 3 – кристал NBT, відпалений на повітрі за $T_{an1} = 870$ К і $T_{an2} = 1070$ К, відповідно.

Отримані дані дозволяють приписати іонну провідність міграції кисневих вакансій. Утворення V_O локально вносить до решітки ефективний позитивний заряд, який компенсується виникненням додаткових негативно заряджених дефектів, ймовірно електронних центрів (Ti^{3+}). Можна припустити, що електронний внесок у провідність кристалів NBT обумовлений рухом електронів по регулярних іонах титану.

Зниження електропровідності у твердому розчині 0,87NBT-0,13BT порівняно з кристалом NBT приписується зменшенню рухливості кисневих вакансій. Аналіз структури показує, що решітка 0,87NBT-0,13BT є більш щільно упакованою та стабільною у порівнянні з NBT. Як результат, у твердому розчині рух V_O пов'язаний з подоланням більш високих потенціальних бар'єрів.

П'ятий розділ присвячений вивченню оптичних властивостей кристалів NBT та ідентифікації природи оптично активних центрів.

На рис. 6а показано стаціонарні спектри оптичного поглинання для вихідних (α_0) і термічно оброблених на повітрі (α_{air}) та у вакуумі (α_{vac}) кристалів NBT. Вплив відпалу на поглинання продемонстрований на рис. 6б, де представлені різниці $\Delta\alpha_1 = \alpha^{air} - \alpha_0$ і $\Delta\alpha_2 = \alpha^{vac} - \alpha^{air}$. Після обробки на повітрі поглинання зменшується в діапазоні $h\nu = 1,5-3,0$ eV (крива 1 на рис. 6б). Подальший відпал у вакуумі збільшує оптичне поглинання (крива 2 на рис. 6б).

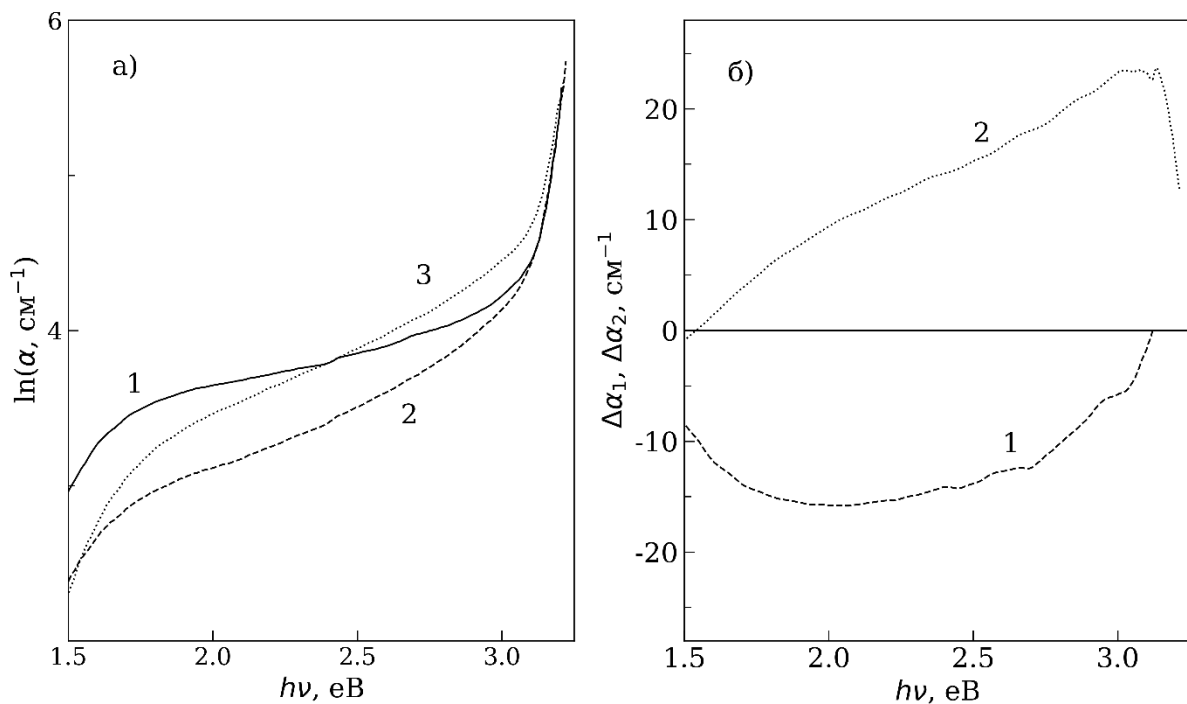


Рисунок 6 – (а) Спектри стаціонарного оптичного поглинання необробленого кристала NBT (α_0 , крива 1), кристалів, оброблених на повітрі (α_{air} , крива 2) та у вакуумі (α_{vac} , крива 3). Обробки проводилися за $T_{\text{an2}} = 1070$ К, спектри виміряно за $T = 80$ К. (б) Різницеві поглинання $\Delta\alpha_1$ (крива 1) і $\Delta\alpha_2$ (крива 2) (див. текст).

Зміни в спектрах оптичного поглинання NBT після термічних обробок зумовлені електронними центрами (Ti^{3+}), що компенсують ефективний заряд кисневих вакансій (V_O) й утворюються внаслідок локалізації електрона на катіоні титану. Природа поглинання визначається спотворенням кисневих октаедрів навколо іонів Ti^{3+} , що дозволяє виділити два типи центрів.

1. Центри Ti^{3+} у тригонально спотворених кисневих октаедрах (рис. 7а). Внутрішньоцентрові електронні переходи (${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$) в таких центрах обумовлюють інтенсивну смугу поглинання з максимумом при 2,95 еВ. Тригональне спотворення виникає внаслідок ефекту Яна-Теллера.
2. Тетрагональне спотворення кисневих октаедрів приписано утворенню асоційованих комплексів ($\text{Ti}^{3+}-\text{V}_\text{O}$) (рис. 7б). Переходи типів (${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2E_g$, ${}^2B_{1g}$, ${}^2A_{1g}$) обумовлюють широку полосу поглинання в низькоенергетичній області (1,8–2,8 еВ).

Перенесення заряду між іонами титану призводить до значного розширення спостережуваних смуг оптичного поглинання.

Спектри фотолюмінесценції кристалів NBT складаються з двох широких смуг випромінювання: фіолетової з максимумом при 2,83 еВ і зеленої з максимумом при 2,25 еВ. Це свідчить про наявність люмінесцентних центрів двох різних типів. Доводиться, що ці смуги відповідають електронним переходам відповідно в іонах Ti^{3+} всередині тригонально спотворених кисневих ок-

таєдрів і в асоційованих парах ($\text{Ti}^{3+}-\text{V}_\text{O}$) у тетрагонально спотворених октаедрах. Результати аналізу спектрів фотолюмінесценції добре узгоджуються з даними вивчення оптичного поглинання.

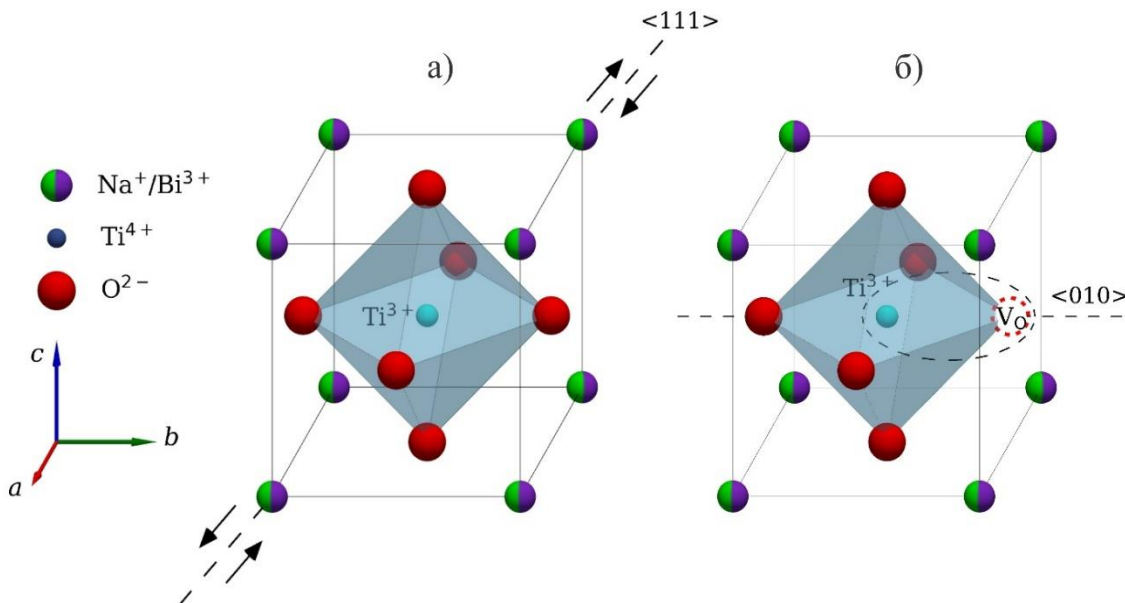


Рисунок 7 – Моделі центрів тривалентного титану: (а) Ti^{3+} у тригонально спотвореному кисневому октаедрі; (б) парний центр ($\text{Ti}^{3+}-\text{V}_\text{O}$) у тетрагонально спотвореному октаедрі.

Відзначимо кореляцію між впливом термічних обробок на оптичні й електричні властивості. Зміни в спектрах оптичного поглинання аналогічні поведінці низькочастотної діелектричної релаксації, що вказує на спільне походження обох ефектів. Оптичне поглинання та фотолюмінесценція обумовлені електронними переходами у тривалентних іонах титану в тригонально й тетрагонально спотворених кисневих октаедрах. Об'ємно-зарядова поляризація й перенесення заряду визначаються рухом вакансій кисню й міграцією електронів через регулярні іони титану.

ВИСНОВКИ

Природу дефектних станів у кристалах натрій-бісмутового титанату NBT і твердих розчинах NBT-ВТ вивчено шляхом виміру спектрів електричних та оптичних властивостей. Термічну обробку кристалів на повітрі та у вакуумі використано задля контролю за вмістом власних дефектів. Отримані результати дали змогу визначити фізичні механізми електричної поляризації та перенесення заряду, оптичного поглинання й фотолюмінесценції. Встановлено природу дефектів, відповідальних за спостережувані явища. Результати роботи дозволяють поглибити наукові уявлення про природу власних дефектів і встановити зв'язки «дефектна структура – фізичні властивості» для кристалів NBT і твердих розчинів на його основі.

Основними висновками є:

1. Вперше показано, що інтенсивний релаксаційний максимум діелектричної проникності поблизу 700 К у кристалах NBT і NBT-ВТ зумовлений об'ємно-

- зарядовою поляризацією на границях полярних областей нанометрового розміру. В якості рухливих заряджених дефектів виступають кисневі вакансії (V_O) й електрони, захоплені іонами титану (Ti^{3+}).
2. Вперше для опису аномалії $\epsilon(T)$ запропоновано модель, що ураховує нерівноважну природу релаксаторного стану кристалу. Модель дозволяє описати й спрогнозувати діелектричний відгук, враховуючи умови експерименту й енергетичні параметри дефектів.
 3. Електропровідність кристалів NBT має змішаний характер. Іонний транспорт обумовлений міграцією кисневих вакансій, а електронний пов'язаний з рухом електронів по регулярних іонах титану (Ti^{3+}). Вперше продемонстровано, що термічна обробка на повітрі та у вакуумі дозволяє керувати типом провідності.
 4. Більша впорядкованість структури кристалів NBT-BT порівняно з NBT призводить до зменшення електропровідності твердих розчинів внаслідок зниження рухливості кисневих вакансій.
 5. Вперше доведено, що оптичне поглинання та фотолюмінесценція визначаються електронними переходами в іонах Ti^{3+} , що розташовані в тригонально та тетрагонально спотворених кисневих октаедрах. Спотворення кисневих октаедрів пов'язується з ефектом Яна-Теллера та виникненням асоційованих парних центрів ($Ti^{3+}-V_O$).

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації в зарубіжних спеціалізованих виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз:

1. Kruzina T. V., SIDAK V. M., Trubitsyn M. P., Popov S. A., Suchanicz J. Thermal treatment and dielectric properties of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ single crystal // *Ferroelectrics*. 2014. Vol. 462, no. 1. P. 140–144. DOI: 10.1080/00150193.2014.891411
2. Kruzina T. V., SIDAK V. M., Trubitsyn M. P., Popov S.A., Tuluk A.Yu., Suchanicz J. Impedance spectra of as-grown and heat treated $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ crystals // *Acta Physica Polonica A*. 2018. Vol. 133, no. 4. P. 816–818. DOI: 10.12693/APhysPolA.133.816.
3. SIDAK V. M., Trubitsyn M. P. Dielectric relaxation and the dipole defects in $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ single crystal // *Applied Nanoscience (Switzerland)*. 2022. Vol. 12, no. 3. P. 775–780. DOI: 10.1007/s13204-021-01712-y.
4. SIDAK V.M., Trubitsyn M.P. Dielectric anomaly and space charge polarization in single crystals of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ and $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3 - BaTiO_3$. // *Nanostructured Surfaces, Nanocomposites and Nanomaterials, and Their Applications*. / eds. O. Fesenko, L. Yatsenko. Cham: Springer, 2023. (Springer Proceedings in Physics ; vol. 296). P. 365–382. DOI: 10.1007/978-3-031-42704-6_26.

Публікації в наукових фахових виданнях України, що входять до міжнародних наукометричних баз:

5. SIDAK V. M., Trubitsyn M. P., Panchenko T. V. Dielectric relaxation induced by oxygen vacancies in $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics // *Condensed Matter Physics*. 2022. Vol. 25, no. 4. Art. 43705. P. 1–10. DOI: 10.5488/CMP.25.43705.

6. Panchenko T. V., SIDAK V. M., Trubitsyn M. P. et al. Heat treatment effect on optical absorption and photoluminescence in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ crystals // Ukrainian Journal of Physical Optics. 2025. Vol. 26, iss. 4. Art. 04001. P. 1–12. DOI: 10.3116/16091833/Ukr.J.Phys.Opt.2025.04001.

Публікації в наукових фахових виданнях України:

7. Duda V. M., Kruzina T. V., Popov S. O., Rutskyi O. S., SIDAK V. M., Trubitsyn M. P. Impedance relaxation in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics // Вісник Дніпропетровського університету. Серія: Фізика, радіоелектроніка. 2015. Т. 23, № 1. С. 100–103.
8. Kruzina T. V., SIDAK V. M., Trubitsyn M. P., Popov S.A., Suchanicz J. Mechanisms of electroconductivity in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystals // Вісник Харківського національного університету. Серія: Фізика. 2015. Вип. 23. С. 120–123.
9. Kruzina T. V., Panchenko T. V., SIDAK V. M., Popov S. A., Shchetinkin V. S. Electrical and optical properties of heat treated $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ crystals // Вісник Дніпропетровського університету. Серія: Фізика, радіоелектроніка. 2016. Т. 24, № 1. С. 106–109.
10. SIDAK V. M., Tuluk A. Yu., Trubitsyn M. P., Kruzina T. V. Electrical properties of $0.87 \text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.13\text{BaTiO}_3$ single crystals // Вісник Харківського національного університету. Серія: Фізика. 2017. Вип. 27. С. 44–48.
11. SIDAK V. M., Trubitsyn M. P., Kruzina T. V., Tuluk A. Yu. Impedance spectra of single crystalline $0.87\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.13\text{BaTiO}_3$ solid solutions // Вісник Дніпропетровського університету. Серія: Фізика, радіоелектроніка. 2017. Т. 25, № 1. С. 75–78.
12. SIDAK V. M., Trubitsyn M. P. Dipole defect decay and dielectric relaxation in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystal // Journal of Physics and Electronics. 2020. Vol. 28, no. 2. P. 87–90.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

13. Kruzina T. V., SIDAK V. M., Trubitsyn M. P., Popov S.A., Suchanicz J. Thermal treatment and dielectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystal // 13th International Meeting on Ferroelectricity (IMF-13): abstract book, Krakow, Poland, Sept. 2–6, 2013. Krakow, 2013. P. 367.
14. Kruzina T. V., SIDAK V. M., Trubitsyn M. P., Popov S.A., Suchanicz J. Low Frequency Dielectric Relaxation in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Single Crystal // 2014 Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics (ISAF/PFM) : proceedings, University Park, PA, USA, May 12–16, 2014. University Park: IEEE, 2014.
15. Kruzina T. V., SIDAK V. M., Trubitsyn M. P., Popov S. A., Suchanicz J. Electrically and optically active defects in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ crystals // Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT-2015): book of abstracts, Vilnius, Lithuania, Oct. 5–8, 2015. Vilnius, 2015. P. 169.
16. SIDAK V. M., Trubitsyn M. P. Structural Defects and Electrical Properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Crystal // International Young Scientists Forum on Applied Physics (YSF-2015): proceedings, Dnipropetrovsk, 2015. Dnipropetrovsk: IEEE, 2015. DOI: 10.1109/YSF.2015.7334239.

17. Крузіна Т. В., Дуда В. М., СІДАК В. М., Трубіцин М.П., Попов С.О., Суханіч Я. Механізми електропровідності монокристалів і кераміки $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ // Фізичні явища в твердих тілах: матеріали XII Міжнародної конференції, Харків, Україна, 1–4 грудня 2015 р. Харків, 2015. С. 171.
18. Крузіна Т. В., Дуда В. М., СІДАК В. М., Трубіцин М.П., Попов С.О., Суханіч Я. Спектри імпедансу монокристалів і кераміки $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ // VII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників: тези доповідей, Дніпро, Україна, 26–30 вересня 2016 р. Дніпро, 2016. С. 443–444.
19. Kruzina T. V., SIDAK V. M., Trubitsyn M. P., Popov S. A., Tuluk A. Yu., Suchanicz J. The electric properties of $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ and $0.87 \text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0.13\text{BaTiO}_3$ single crystals // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2017): abstract book, Lviv, Ukraine, May 29–June 2, 2017. Lviv, 2017. P. 62.
20. SIDAK V. M., Trubitsyn M. P. Non-Debye dielectric relaxation in $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ crystal // VIII International Conference “Nanotechnologies and Nanomaterials” (NANO-2020): book of abstracts, Lviv, Ukraine, Aug. 26–27, 2020. Lviv, 2020. P. 160.
21. SIDAK V. M., Trubitsyn M. P. Anomalous dielectric relaxation in $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ // IX International Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2021): book of abstracts, Lviv, Ukraine, Aug. 25–27, 2021. Lviv, 2021. P. 148.
22. СІДАК В. М., Трубіцин М. П., Панченко Т. В., Крузіна Т. В. $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ crystal dielectric and optical properties induced by the structural defects // X Міжнародний науковий семінар «Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем»: тези доповідей, Ужгород, 26–27 жовтня 2021 р. Ужгород, 2021. С. 45.
23. SIDAK V. M., Trubitsyn M. P. Space-charge polarization phenomena in single crystal and ceramics of bismuth sodium titanate // X International Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2022): book of abstracts, Lviv, Ukraine, Aug. 25–27, 2022. Lviv, 2022. P. 160.

АНОТАЦІЯ

Сідак В. М. Релаксаційні явища та структурні дефекти у кристалах натрій-бісмутового титанату. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро, 2025.

Дослідження електричних та оптичних властивостей дозволило визначити механізми релаксаційних явищ і встановити природу дефектів решітки у кристалах натрій-бісмутового титанату $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT) і твердих розчинах $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 . Інтенсивну діелектричну аномалію пов’язано з процесами об’ємно-зарядової поляризації на границях полярних нанообластей поблизу переходу з тетрагональної парафази до ромбоєдричної сегнетофази. Електропровідність кристалів NBT має змішаний іонно-електронний характер.

Процеси електричної поляризації й перенесення заряду обумовлені рухом вакансій кисню й міграцією електронів по регулярних іонах титану. Оптичне поглинання та фотолюмінесценція визначаються електронними переходами в іонах Ti^{3+} , розташованих у спотворених кисневих октаедрах. Термічна обробка дозволяє керувати електричними та оптичними властивостями. Отримані дані поглиблюють уявлення про зв'язок між дефектною структурою та фізичними властивостями кристалів NBT, що дозволяє оптимізувати їх характеристики для практичного застосування.

Ключові слова: натрій-бісмутовий титанат, діелектрична проникність, електропровідність, релаксаційні явища, дефекти кристалічної решітки, термічна обробка.

ABSTRACT

Sidak, V. M. Relaxation Phenomena and Structural Defects in Sodium Bismuth Titanate Crystals. – A qualifying scientific work submitted as a manuscript.

Thesis for a Candidate Degree in Physical and Mathematical Sciences, Specialty 01.04.07 – Solid State Physics. – Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, 2025.

The performed study addresses the critical need for environmentally benign functional materials. The central focus of the work is to understand the profound impact of proper defects on the material's functional properties.

Sodium-bismuth titanate $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (NBT) and its solid solutions $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3$ (NBT-BT) are considered as the promising eco-friendly candidates for replacing lead-based $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ ceramics in piezo-technics. Study of NBT and NBT-BT electrical and optical properties made it possible to establish the mechanisms of relaxation phenomena and identify the nature of proper lattice defects. To achieve this, the temperature-frequency dependences of dielectric permittivity, electrical conductivity and impedance, alongside optical absorption and photoluminescence spectra were analyzed in NBT and NBT-BT single crystals and ceramics. A key methodological approach was the use of heat treatment in both air and vacuum to control the concentration of proper defects and establish a direct link between the defect structure and the observed physical properties.

For the first time, it has been demonstrated that the intense dielectric anomaly observed near 700 K in NBT and NBT-BT crystals is related to space-charge polarization at the boundaries of polar nanoregions near the transition from the tetragonal paraelectric phase to the rhombohedral ferroelectric one. The pivotal role of oxygen vacancies (V_O) in this process was unequivocally proven: the anomaly was significantly suppressed by annealing in air and substantially enhanced after annealing in vacuum. A novel model was proposed to describe this relaxation anomaly, which, unlike standard models, additionally accounts for the thermal decay of polarizing entities. The model combines the Cole-Cole formalism with a corresponding kinetic equation and allows for a quantitative description of the experimental observations. This approach accurately predicts the dependence of the dielectric permittivity temperature and frequency behavior on experimental conditions.

The electrical conductivity of NBT crystals was found to be of mixed ion-electron type. In as-grown single crystals, the sample's bulk exhibits mixed conductivity, while in the near-surface layer ionic transport dominates. The latter is attributed to the movement of oxygen vacancies, while the electronic component is associated with electron hopping through regular titanium ions (Ti^{3+}). It was demonstrated that the dominant charge transport mechanism can be controlled via thermal treatment. Annealing in air effectively "heals" oxygen vacancies, suppressing the ionic component and transitioning the material to a state with predominantly electronic conductivity.

It was established that the optical absorption and photoluminescence in NBT crystal are governed by electronic transitions within Ti^{3+} ions. Two distinct types of optically active centers were identified: Ti^{3+} ions within trigonally distorted oxygen octahedra and associated complexes ($\text{Ti}^{3+}-\text{V}_\text{O}$) within tetragonally distorted octahedra. A direct correlation between the material's optical response and its dielectric properties was found, confirming their common origin in the defect subsystem.

The results obtained in the dissertation deepen the understanding of the intrinsic defects nature and the mechanisms governing the "defect structure – physical properties" relationship in NBT-based materials. The developed approaches for controlling the defect structure via thermal treatment provide a practical pathway to optimize the key electrical and optical properties of these materials for their application in modern functional devices.

Keywords: sodium-bismuth titanate, dielectric permittivity, electrical conductivity, relaxation phenomena, crystal lattice defects, thermal treatment.

Підписано до друку 10.12.2025. Формат
60x84/16. Ум. друк. ар 0,9. Наклад 100 прим.
Замовлення №11823

Видавець «ФОП Середняк Т.К.», 49000, Дніпро, 18, а/с 1212
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру
видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 4379
від 02.08.2012.

Ідентифікатор видавця в системі ISBN 7953
49000, Дніпро, 18, а/с 1212
тел. (096)-308-00-38, , (056)-798-04-00
E-mail: 7980400@gmail.com

Віддруковано на базі поліграфічно-видавничого центру «Кавун»
49000, Дніпро, 18, а/с 1212
тел. (066)-55-312-55, (056)-798-22-47
E-mail: arbuz.in.ua@gmail.com
www.arbuz.in.ua