

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДНІПРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ОЛЕСЯ ГОНЧАРА

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Сідак Василь Михайлович

УДК 537.226:548.4; 538.956

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

Спеціальність 01.04.07 – «Фізика твердого тіла»
(фізико-математичні науки)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук.
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ В. М. Сідак

Науковий керівник Трубіцин Михайло Павлович, доктор фізико-математичних
наук, професор

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.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню актуальної науково-технічної задачі – встановленню фізичних механізмів релаксаційних явищ та ідентифікації природи структурних дефектів, що визначають функціональні властивості перспективних безсвинцевих п'єзоелектричних матеріалів на основі натрій-бісмутового титанату $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT). П'єзоелектрики, здатні перетворювати механічну енергію на електричну і навпаки, є одними з найбільш затребуваних активних діелектриків у сучасній мікроелектроніці, сенсоріці та енергетиці. На сьогоднішній день основним матеріалом у промисловій п'єзотехніці залишається кераміка на основі цирконату-титанату свинцю $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT). Однак високий вміст свинцю створює значну екологічну небезпеку, що призвело до суворих міжнародних обмежень на виробництво PZT-кераміки, зокрема директиви RoHS Європейського Союзу. У зв'язку з цим, пошук екологічно безпечних безсвинцевих аналогів є пріоритетним завданням для провідних наукових центрів світу, і NBT розглядається як один з найперспективніших кандидатів для заміни PZT.

Значну увагу приділено всебічному дослідженню зв'язку «дефектна структура – фізичні властивості» у кристалах NBT та твердих розчинах $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$ (NBT-BT). Для підвищення п'єзоелектричних характеристик до рівня промислових зразків PZT, на основі NBT створюють тверді розчини, серед яких система NBT-BT виявилася особливо вдалою. Найвищі значення п'єзоелектричних властивостей досягаються для складів поблизу морфотропної фазової межі (МФМ), де енергетична близькість ромбоєдричної та тетрагональної фаз зумовлює структурну нестабільність та аномально високу чутливість до зовнішніх полів. Ці матеріали є провідними екологічно безпечними кандидатами

для заміни токсичної п'єзокераміки на основі цирконату-титанату свинцю $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT), виробництво якої суворо обмежується міжнародними директивами. Однак, широкому практичному застосуванню матеріалів на основі NBT перешкоджає неповне розуміння ролі власних дефектів кристалічної ґратки у формуванні їхніх електричних та оптичних властивостей. Хоча відомо, що дефекти суттєво впливають на фізичні властивості, на початковому етапі досліджень їх роллю зазвичай нехтували. Проте, подальшого з'ясування потребують як механізми релаксаційних процесів, так і розробка шляхів для контрольованої зміни властивостей матеріалу з метою оптимізації його експлуатаційних характеристик. Розв'язання цих завдань є важливим як з фундаментального, так і з практичного погляду, оскільки дозволяє створити науково обґрунтовані підходи до розробки високоефективних елементів для сучасної мікроелектроніки, сенсорики та п'єзотехніки.

У дисертаційній роботі були виконані наступні завдання:

1. Приготовано кераміку NBT методом твердофазного синтезу.
2. Досліджено спектри діелектричної проникності, електропровідності та комплексного імпедансу кристалів NBT і твердих розчинів NBT-VT.
3. Визначено механізми діелектричної релаксації в досліджуваних матеріалах, запропонувати модель для опису спостережуваних аномалій.
4. Проведено виміри та аналіз спектрів оптичного поглинання та фотолюмінесценції в монокристалах NBT.
5. Досліджено вплив термічної обробки на повітрі та у вакуумі на електричні та оптичні властивості.
6. Встановлено природу структурних дефектів, що визначають процеси електричної поляризації та переносу заряду, явища оптичного поглинання та фотолюмінесценції у досліджуваних кристалах.

Природу дефектних станів у кристалах натрій-бісмутового титанату NBT і твердих розчинах NBT-VT вивчено шляхом виміру спектрів електричних та оптичних властивостей. Термічну обробку кристалів на повітрі та у вакуумі використано задля контролю за вмістом власних дефектів. Структуру зразків

контролювали за допомогою рентгенофазового аналізу. Спектри електричних властивостей вимірювали у змінному полі в діапазоні частот 10^2 – 10^5 Гц та інтервалі температур 300–800 К, а аналіз проводили на основі методу еквівалентних схем заміщення. Оптичні властивості досліджували у діапазоні довжин хвиль 370–900 нм при температурах 80 і 295 К. Обробка експериментальних даних здійснювалась за допомогою комп'ютерного моделювання. 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.

Отримані наступні наукові результати:

1. Вперше показано, що інтенсивний релаксаційний максимум діелектричної проникності поблизу 700 К у кристалах NBT і NBT-BT 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 ($Ti^{3+}-V_O$).

Результати, отримані в ході виконання дисертаційної роботи, розширюють уявлення про фізичні процеси, що відбуваються у безсвинцевих сегнетоелектриках-релаксорах. Запропоновано технологічні підходи щодо контролю над вмістом власних дефектів решітки кристалів NBT і NBT-BT. 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 викладанні 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.

Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів (Розділ 1 «Сегнетоелектрик-релаксор $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ »; Розділ 2 «Досліджувані кристали та методики експериментальних вимірювань»; Розділ 3 «Діелектрична релаксація в кристалах $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ та твердих розчинах $(1-x)Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3-xBaTiO_3$ »; Розділ 4 «Електропровідність кристалів $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ та твердих розчинів $(1-x)Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3-xBaTiO_3$ »; Розділ 5 «Оптичні спектри та структурні дефекти в кристалах $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ »), загальних висновків, списку використаних джерел та додатку.

Обсяг загального тексту дисертації складає 152 сторінки, з них основного тексту 117 сторінок. Робота містить 3 таблиці та 54 рисунки. Список використаних джерел включає 124 найменувань.

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. – Qualifying scientific work on the rights of a manuscript.

Thesis for the degree of Candidate of Physical and Mathematical Sciences, specialty 01.04.07 – Solid State Physics. – Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, 2025.

The dissertation is dedicated to solving a relevant scientific and technical problem: establishing the physical mechanisms of relaxation phenomena and identifying the nature of structural defects that determine the functional properties of promising lead-free piezoelectric materials based on sodium bismuth titanate $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT). Piezoelectrics, capable of converting mechanical energy into electrical energy and vice versa, are among the most in-demand active dielectrics in modern microelectronics, sensor technology, and energy sectors. To date, the primary material in industrial piezotechnics remains ceramics based on lead zirconate titanate $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT). However, the high lead content poses a significant environmental hazard, which has led to strict international restrictions on PZT ceramic production, particularly the European Union's RoHS directive. In this regard, the search for environmentally safe lead-free analogs is a priority task for leading scientific centers worldwide, and NBT is considered one of the most promising candidates to replace PZT.

Significant attention is paid to the comprehensive investigation of the "defect structure – physical properties" relationship in NBT crystals and $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{–BaTiO}_3$ (NBT-BT) solid solutions. To increase piezoelectric characteristics to the level of industrial PZT samples, solid solutions are created based on NBT, among which the NBT-BT system has proven particularly successful. The highest values of piezoelectric properties are achieved for compositions near the morphotropic phase boundary (MPB), where the energetic proximity of rhombohedral and tetragonal phases causes structural instability and anomalously high sensitivity to external fields. These materials are leading

environmentally safe candidates for replacing toxic piezoceramics based on lead zirconate titanate (PZT). However, the widespread practical application of NBT-based materials is hindered by an incomplete understanding of the role of intrinsic crystal lattice defects in forming their electrical and optical properties. Although it is known that defects significantly influence physical properties, their role was usually neglected at the initial stage of research. Nevertheless, both the mechanisms of relaxation processes and the development of ways to control material properties to optimize their operational characteristics require further clarification. Solving these tasks is important from both fundamental and practical perspectives, as it allows for the creation of scientifically grounded approaches to developing highly efficient elements for modern microelectronics, sensor technology, and piezotechnics.

The following tasks were accomplished in the dissertation work:

1. NBT ceramics were prepared by the method of solid-state synthesis.
2. Spectra of dielectric permittivity, electrical conductivity, and complex impedance of NBT crystals and NBT-BT solid solutions were investigated.
3. Mechanisms of dielectric relaxation in the investigated materials were determined, and a model was proposed to describe the observed anomalies.
4. Measurements and analysis of optical absorption and photoluminescence spectra in NBT single crystals were conducted.
5. The influence of thermal treatment in air and vacuum on electrical and optical properties was investigated.
6. The nature of structural defects determining the processes of electrical polarization and charge transport, as well as optical absorption and photoluminescence phenomena in the investigated crystals, was established.

The nature of defect states in sodium bismuth titanate (NBT) crystals and NBT-BT solid solutions was studied by measuring the spectra of electrical and optical properties. Thermal treatment of crystals in air and vacuum was used to control the content of intrinsic defects. The structure of the samples was monitored using X-ray diffraction analysis. Spectra of electrical properties were measured in an alternating field in the frequency range of 10^2 – 10^5 Hz and temperature interval of 300–800 K, with analysis

conducted based on the method of equivalent circuit substitution. Optical properties were investigated in the wavelength range of 370–900 nm at temperatures of 80 and 295 K. Experimental data processing was carried out using computer modeling. The obtained results allowed for the determination of the physical mechanisms of electrical polarization and charge transport, optical absorption, and photoluminescence. The nature of the defects responsible for the observed phenomena was established. The results of the work allow for deepening scientific understanding of the nature of intrinsic defects and establishing "defect structure – physical properties" relationships for NBT crystals and solid solutions based on them.

The following scientific results were obtained:

1. It is shown for the first time that the intense relaxation maximum of dielectric permittivity near 700 K in NBT and NBT-BT crystals is caused by space-charge polarization at the boundaries of polar regions of nanometer size. Oxygen vacancies (V_O) and electrons trapped by titanium ions (Ti^{3+}) act as mobile charged defects.

2. For the first time, a model accounting for the non-equilibrium nature of the crystal's relaxor state is proposed to describe the $\epsilon(T)$ anomaly. The model allows for describing and predicting the dielectric response, taking into account experimental conditions and the energy parameters of defects.

3. The electrical conductivity of NBT crystals has a mixed character. Ionic transport is caused by the migration of oxygen vacancies, while electronic transport is associated with the movement of electrons via regular titanium ions (Ti^{3+}). It is demonstrated for the first time that thermal treatment in air and vacuum allows for controlling the type of conductivity.

4. The greater structural ordering of NBT-BT crystals compared to NBT leads to a decrease in the electrical conductivity of the solid solutions due to the reduced mobility of oxygen vacancies.

5. It is proven for the first time that optical absorption and photoluminescence are determined by electronic transitions in Ti^{3+} ions located in trigonally and tetragonally distorted oxygen octahedra. The distortion of oxygen octahedra is associated with the Jahn-Teller effect and the emergence of associated pair centers ($Ti^{3+}-V_O$).

The results obtained during the dissertation work expand the understanding of physical processes occurring in lead-free ferroelectric relaxors. Technological approaches for controlling the content of intrinsic lattice defects in NBT and NBT-BT crystals are proposed. Managing the defect structure allows for optimizing the electrical and optical properties of the investigated crystals. The proposed model for describing dielectric relaxation can be applied to functionally active dielectrics where relaxation processes associated with non-equilibrium defects are observed. The investigated relaxation phenomena are typical for a wide range of crystalline dielectrics. The obtained results can be used in teaching the disciplines "Solid State Physics," "Current Problems of Condensed Matter Physics," "Physics of Dielectrics," "Modern Materials Science," and "Research Methods in Modern Physics," which are part of the training program for second and third-level higher education applicants at DNU.

The dissertation consists of an introduction, 5 chapters (Chapter 1 "Ferroelectric-relaxor $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ "; Chapter 2 "Investigated Crystals and Experimental Measurement Techniques"; Chapter 3 "Dielectric Relaxation in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Crystals and $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ Solid Solutions"; Chapter 4 "Electrical Conductivity of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Crystals and $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ Solid Solutions"; Chapter 5 "Optical Spectra and Structural Defects in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Crystals"), general conclusions, a list of references, and an appendix.

The total volume of the dissertation is 152 pages, with the main text comprising 117 pages. The work contains 3 tables and 54 figures. The list of references includes 124 entries.

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

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 $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ 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 $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ 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 $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ 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 $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ and $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ // *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 $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ 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.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	16
ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1 СЕГНЕТОЕЛЕКТРИК-РЕЛАКСОР $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$	24
1.1 Активні діелектрики зі структурою перовскіту.....	24
1.1.1 Кристали сегнетоелектриків-релаксорів	25
1.1.2 Екологічно безпечні п'єзоелектрики	26
1.2 Кристали $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$	27
1.2.1 Кристалічна структура	27
1.2.2 Фізичні властивості	31
1.3 Тверді розчини на основі $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$	34
1.3.1 Фазові діаграми	34
1.3.2 Електрофізичні властивості $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$	37
1.4 Структурні дефекти в кристалах сімейства перовскіту	40
РОЗДІЛ 2 ДОСЛІДЖУВАНІ КРИСТАЛИ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ВИМІРЮВАНЬ.....	46
2.1 Вирощування монокристалів і приготування кераміки	46
2.2 Методики вимірювань	50
2.2.1 Електричні властивості	50
2.2.2 Спектри оптичного поглинання та фотолюмінесценції	54
2.3 Комп'ютерна обробка експериментальних результатів	58
РОЗДІЛ 3 ДІЕЛЕКТРИЧНА РЕЛАКСАЦІЯ В КРИСТАЛАХ $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ТА ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$	61
3.1 Релаксація діелектричної проникності в $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$	62
3.1.1 Монокристали	62
3.1.2 Кераміка	64
3.1.3 Дефектні дипольні центри	66
3.2 Аномалії $\epsilon(\omega, T)$ у твердих розчинах $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$	68
3.3 Вплив термічної обробки на поведінку $\epsilon(\omega, T)$	71
3.3.1 Монокристали та кераміка $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$	72

	15
3.3.2 Кристали $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$	80
3.4 Діелектрична релаксація та нерівноважні дефектні стани	85
Висновки до розділу 3	94
РОЗДІЛ 4 ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ КРИСТАЛІВ $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$	
ТА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$.....	96
4.1 Спектри електропровідності та імпедансу	96
4.1.1 Монокристали $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$	96
4.1.2 Кераміка $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$	106
4.1.3 Кристалічні розчини $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$	109
4.2 Механізми перенесення заряду.....	111
Висновки до розділу 4	118
РОЗДІЛ 5. ОПТИЧНІ СПЕКТРИ ТА СТРУКТУРНІ ДЕФЕКТИ	
В КРИСТАЛАХ $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$	119
5.1 Оптичне поглинання	119
5.2 Фотолюмінесценція	122
5.3 Моделі оптично активних дефектних центрів	125
Висновки до розділу 5	131
ВИСНОВКИ.....	132
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	135
ДОДАТОК А.....	149

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

NBT – кристали $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$;

NBT-BT – кристали твердих розчинів $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$;

МФМ – морфотропна фазова межа;

ПНО – полярні області нанометрового розміру;

T – температура за шкалою Кельвіна;

T_R – температура сегнетоелектричного фазового переходу в кристалах NBT;

T_m – температура максимуму діелектричної проникності;

T_D – температура Бернса;

T_{an1} – температура низькотемпературного відпалу;

T_{an2} – температура високотемпературного відпалу;

V_O – киснева вакансія;

ϵ' і ϵ'' – дійсна та уявна частина діелектричної проникності відповідно;

σ – питома електропровідність;

Z' і Z'' – дійсна та уявна частина комплексного імпедансу відповідно;

t – оптичне пропускання;

α – коефіцієнт оптичного поглинання;

C – стала Кюрі;

n – концентрація заряджених частинок, що акумулюються на границях полярних нанодоменів;

τ_R – час релаксації поляризації у зовнішньому полі;

τ_D – характерний час розпаду полярних нанодоменів;

E – енергія активації при зміні напрямку поляризації;

U – енергетичний параметр, що визначає тепловий розпад поляризації;

k_B – стала Больцмана;

γ – швидкість зміни температури;

I^{PL} , I^{PLE} – інтенсивність фотолюмінесценції в спектрах випромінювання і спектрах збудження, відповідно.

ВСТУП

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 ($T_m \approx 593$ К) 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 ромбоєдричну фазу з боку NBT і тетрагональну з боку BT. В околі МФМ енергетична близькість обох фазових станів обумовлює структурну нестабільність й аномально високу сприйнятливість 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 наноккомпозитів 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 $\epsilon(T)$ 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 октаедрів. 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 викладанні 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 ЕТіМ 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 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.

РОЗДІЛ 1 СЕГНЕТООЛЕКТРИК-РЕЛАКСОР $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$

1.1 Активні діелектрики зі структурою перовскіту

Оксидні перовскіти мають загальну формулу ABO_3 [1]. Хоча оксиди становлять найбільш чисельну та цікаву групу сполук зі структурою перовскіту, деякі карбіди, нітриди, галогеніди та гідриди також кристалізуються в цій структурі. Широка різноманітність властивостей цих сполук пояснюється тим, що близько 90% природних металевих елементів періодичної таблиці є стабільними в оксидній структурі перовскітного типу. Крім того, існує можливість синтезувати багатокомпонентні перовскіти шляхом часткового заміщення катіонів у положеннях А і В, що призводить до утворення заміщених сполук із формулою $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$. Інші важливі особливості перовскітів пов'язані зі стабільністю змішаних або незвичайних ступенів окиснення в їхній кристалічній структурі.

Формула ABO_3 описує склад оксидних перовскітів, де катіон А є більшим за розміром, ніж катіон В ($r_A > r_B$). У цій структурі катіон В має октаедричну координацію з шістьма аніонами О, а катіон А має кубооктаедричну координацію з дванадцятьма аніонами [1]. В ідеальній структурі, де атоми торкаються один одного, відстань В-О дорівнює $a/2$ (a – параметр кубічної елементарної комірки), тоді як відстань А-О становить $a/\sqrt{2}$. При цьому між іонними радіусами виконується таке співвідношення: $r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O)$. Проте було виявлено, що кубічна структура все ще зберігається в сполуках ABO_3 , навіть якщо це рівняння не виконується точно. Як міру відхилення від ідеальної ситуації, Голдсміт ввів коефіцієнт толерантності (t), визначений рівнянням:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (1.1)$$

який застосовний при кімнатній температурі до емпіричних іонних радіусів. Ідеальна структура перовскіту (ABO_3) вимагає коефіцієнта толерантності $t = 1$, хоча вона зберігається і при $0,75 < t < 1,0$. Кубічна структура перовскіту рідко зустрічається (лише при $t \approx 1$ та високих температурах), а в більшості випадків виникають спотворення. Спотворення часто пов'язані із заміщенням у В-позиції двома різними іонами (В і В') з формулою $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ (або $\text{AB}_{0,5}\text{B}'_{0,5}\text{O}_3$). Така комірка

подвоєна відносно ABO_3 . При різниці зарядів B і B' атоми кисню зміщуються до більш зарядженого катіона, зберігаючи октаедричну симетрію. Відомі спотворені структури мають орторомбічну, ромбоєдричну та тетрагональну симетрію, тоді як моноклінна та триклінна симетрії зустрічаються рідко [2].

1.1.1 Кристали сегнетоелектриків-релаксорів

Сегнетоелектрики-релаксори — це сегнетоелектричні матеріали, які характеризуються розмитим фазовим переходом і сильною діелектричною дисперсією, що проявляється як широкий, залежний від частоти максимум діелектричної проникності (ϵ) при зміні температури.

Фізичні властивості сегнетоелектриків релаксорів обговорювались у кількох оглядах [3–6] і було запропоновано загальне визначення релаксорних сегнетоелектриків [7]. Згідно з літературними даними, релаксорні сегнетоелектрики можна розглядати як окрему групу матеріалів, що мають наступні характерні властивості [5]:

1. Релаксори характеризуються «тонкою» петлею гістерезису та низькою залишковою поляризацією (P_R). Це зумовлено тим, що після зняття зовнішнього поля орієнтовані нанодомени повертаються до хаотичного стану, втрачаючи макроскопічну поляризацію.

2. В релаксорах індукована електричним полем поляризація плавно спадає в околі температури максимуму діелектричної проникності (T_m). Однак, на відміну від класичних сегнетоелектриків, вона не обнуляється і зберігає скінченні значення при температурах, що значно перевищують T_m .

3. Наявність широкого (розмитого) максимуму на температурній залежності дійсної частини діелектричної проникності $\epsilon'(T)$. Крім того, для них характерна сильна частотна дисперсія: зі збільшенням частоти вимірювального поля температура максимуму T_m зміщується у бік вищих температур, а його амплітуда зменшується.

4. Залежність $\epsilon'(T)$ демонструє суттєве відхилення від закону Кюрі – Вейса в широкому температурному діапазоні, що може сягати від кількох десятків до кількох сотень градусів вище температури максимуму діелектричної

проникності T_m . Закон Кюрі – Вейса для релаксорів починає виконуватися лише при температурах, які значно перевищують T_m [8, 9].

5. В релаксорах не відбувається істинного структурного фазового переходу при температурі максимуму діелектричної проникності T_m . Спостережуваний пік на залежності $\epsilon'(T)$ є не ознакою зміни симетрії, а проявом процесу уповільнення руху диполей. Для прозорих релаксорів оптична анізотропія при T_m не існує.

6. У релаксорах температурна залежність характерного часу релаксації $\ln\tau(1/T)$ є нелінійною, а для опису результатів експерименту використовується відношення Фогеля – Фулчера [10].

Властивості релаксорів тісно пов'язані з їх унікальною полярною структурою, а саме з існуванням полярних областей нанометрового розміру (ПНО) та їх реакцією на зовнішні подразники. Ці області локально скорельованої поляризації виникають при температурі Бернса (T_D), яка зазвичай значно перевищує температуру максимуму діелектричної проникності (T_m) [11]. Полярне впорядкування існує лише в межах кожної нанорозмірної області, але через відсутність взаємодії між ними поява ПНО не призводить до встановлення дальнього полярного порядку, характерного для класичного сегнетоелектричного фазового переходу. Саме динамічний відгук ПНО у змінному полі є причиною надзвичайно високих значень діелектричної проникності в широкому температурному інтервалі поблизу T_m .

1.1.2 Екологічно безпечні п'єзоелектрики

П'єзоелектричні матеріали утворюють основу багатьох компонентів, що використовуються в системах зв'язку, оборонних системах, промисловій автоматизації, медичній діагностиці, зберіганні енергії та інформаційних технологіях [13–16]. Традиційно п'єзоелектричні матеріали готуються або з неорганічних сполук, що містять токсичні елементи, або з полімерів, для яких потрібні серії обробок, включаючи поляризацію у високому електричному полі при підвищеній температурі [14, 16].

Історично першим п'єзоелектриком був кварц, згодом — BaTiO_3 , проте якісний стрибок відбувся у 50-х роках із відкриттям кераміки PZT [16] та морфотропної фазової межі (МФМ), де електромеханічні властивості є максимальними [17, 18].

Через високу токсичність свинцю в PZT [19] та міжнародні обмеження (RoHS) актуальним є створення безсвинцевих матеріалів. Хоча повної заміни PZT ще не знайдено, досліджуються перовскіти (актуальні для приводів) та неперовскіти (для фільтрів). Безсвинцеві перовскіти (NBT, BaTiO_3 , KNbO_3) мають високі п'єзоефіцієнти, проте їхніми недоліками є низька температура Кюрі та технологічні труднощі виготовлення [20].

Найбільш перспективними вважаються тверді розчини на основі натрій-NBT, зокрема системи $(1-y)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-y\text{BaTiO}_3$ $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ та $(1-y)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-y\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ $(1-y)\text{NBT}-y\text{KBT}$. Вони також демонструють МФМ з піковими властивостями [21, 22]. Завдяки високим характеристикам та можливості легування [21], матеріали на основі NBT є провідними кандидатами на заміну токсичних свинцевих п'єзоелектриків.

1.2 Кристали $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$

1.2.1 Кристалічна структура

Натрій-бісмутовий титанат ($\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$) являє собою розупорядковану складну перовскітну сполуку, в якій А-позиція кристалічної ґратки статистично заміщена двома різними катіонами — натрієм (Na^+) та бісмутом (Bi^{3+}). При кімнатній температурі NBT має спотворену структуру перовскіту типу ABO_3 з ромбодричною симетрією (просторова група $R3c$) [23]. У цій структурі іони титану (Ti^{4+}) займають В-позицію, утворюючи з іонами кисню (O^{2-}) тривимірний каркас із з'єднаних вершинами октаєдрів TiO_6 (рис. 1.1). Катіони натрію та бісмуту, в свою чергу, розташовуються у порожнинах цього октаєдричного каркаса. Особливістю структури NBT є відсутність дальнього порядку в розташуванні катіонів натрію та бісмуту на вузлах А-підґратки. Саме це катіонне

розупорядкування є однією з фундаментальних причин, що зумовлюють унікальні релаксорні та сегнетоелектричні властивості цього матеріалу.

Вперше натрій-бісмутовий титанат був синтезований та ідентифікований Г. А. Смоленським та А. І. Аграновською у 1959 році. У подальшій публікації [24] було представлено результати рентгеноструктурного аналізу, які однозначно підтвердили, що отримана сполука належить до структурного типу перовскіту. В рамках припущення про кубічну симетрію елементарної комірки було розраховано її параметр, що склав $a = 3,88 \text{ \AA}$.

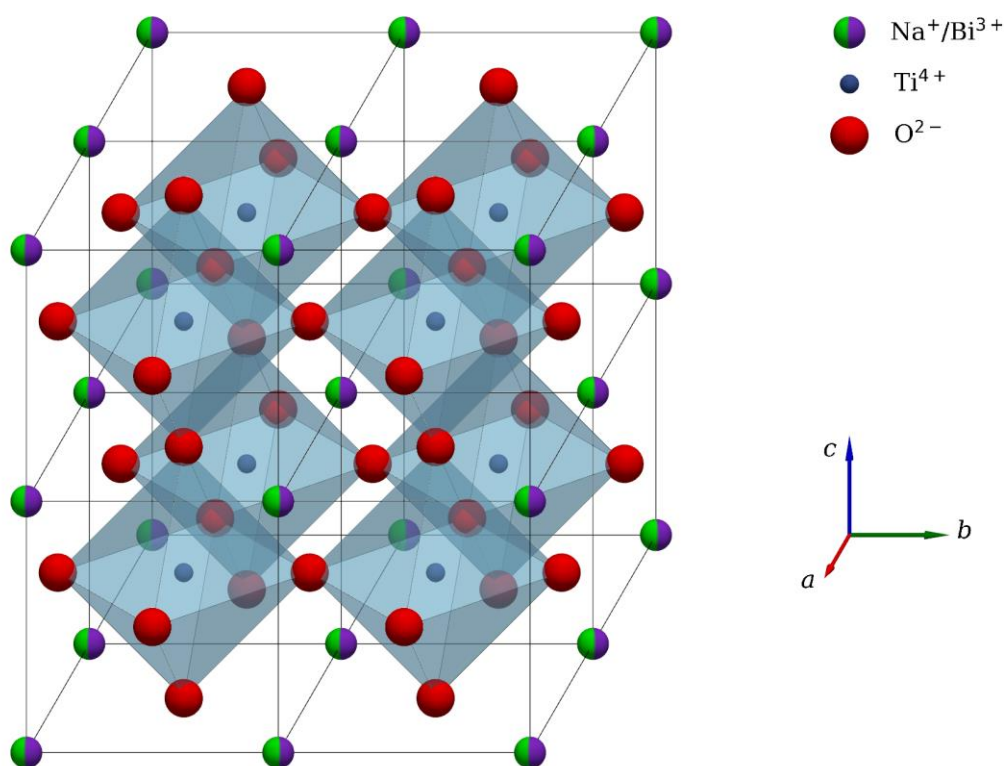


Рисунок 1.1 – Зображення кубічної структури NBT.

З моменту свого відкриття NBT став об'єктом інтенсивних досліджень, спрямованих на вивчення його структурних фазових переходів. Ранні рентгеновські порошкові дослідження [25] встановили послідовність переходів, що відбуваються при охолодженні з високих температур: із кубічної фази (вище 813 K) в тетрагональну (близько 773 K), а потім у ромбоєдричну (нижче ~ 533 K). У цій роботі також було виявлено широкі температурні області співіснування фаз, однак просторові групи симетрії визначені не були.

Подальші, більш точні дослідження на монокристалах NBT, проведені Звіргздсом та іншими [26], уточнили температури цих переходів: перехід з кубічної в тетрагональну фазу відбувається при 793 К, а з тетрагональної в ромбодрічну — при 533 К. Важливим досягненням цієї роботи стало визначення відповідних просторових груп (рис. 1.2): $Pm\bar{3}m$ (кубічна), $P4mm$ (тетрагональна) та $R3c$ (ромбодрічна). Примітно, що область співіснування тетрагональної та ромбодрічної фаз, за даними цієї роботи, становила лише 55 К, що суттєво вужче за раніше опубліковані дані.

Також висувалися гіпотези про існування низькотемпературного фазового переходу. На основі вимірювань швидкості звуку та діелектричних втрат, Суханіч та ін. [27] припустили наявність такого переходу при температурі близько 5 К. Проте ці дані не знайшли підтвердження в інших незалежних дослідженнях, і питання існування цієї низькотемпературної фази досі залишається відкритим.

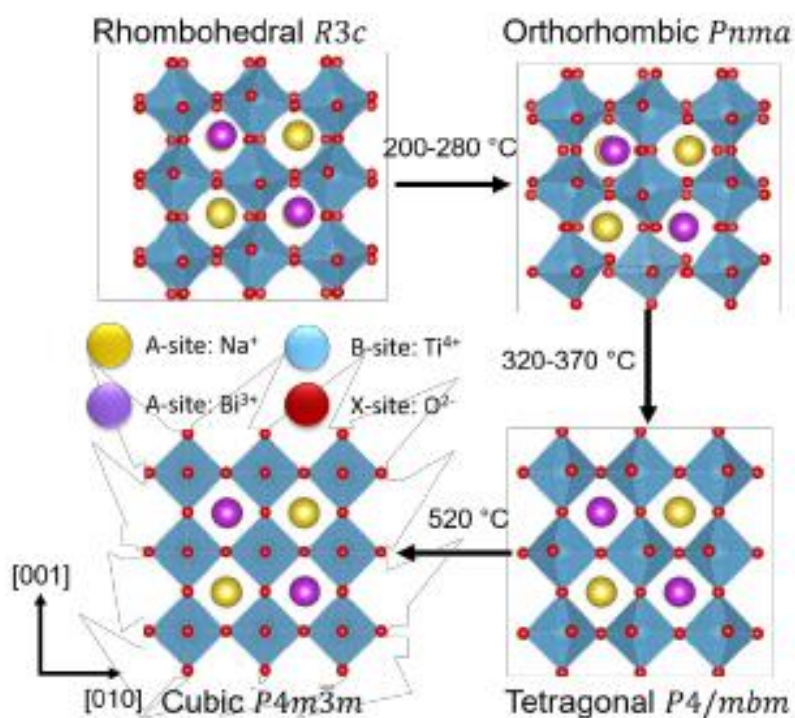


Рисунок 1.2 – Кристалографічні фази та залежні від температури фазові переходи NBT. Температури фазових переходів взяті з роботи [28].

Подальші детальні дослідження дозволили уточнити та доповнити картину фазових переходів у натрій-бісмутовому титанаті (NBT), синтезуючи дані з різних робіт. Сучасне розуміння послідовності структурних перетворень при охолодженні

NBT є наступним. За температур вище ~ 813 К матеріал існує в параелектричній кубічній фазі з просторовою групою симетрії $Pm\bar{3}m$. В інтервалі ~ 813 – 773 К відбувається перехід до неполярної тетрагональної фази [23]. За уточненими даними [29, 30], ця фаза має просторову групу $P4/mbm$. При подальшому охолодженні, в широкому температурному діапазоні ~ 673 – 528 К, відбувається перехід до сегнетоелектричної ромбоєдричної фази з просторовою групою $R3c$ [23]. Характерною особливістю цього переходу є співіснування тетрагональної та ромбоєдричної фаз у надзвичайно широкому температурному інтервалі, що дозволяє класифікувати його як розмитий.

Було проведено структурні дослідження фаз, що виникають у сполучі NBT в діапазоні температур 873 ± 5 К методом порошкової нейтронографії [29]. Цей метод чутливий до позицій кисню і дав багато інформації, особливо щодо октаєдричних деформацій та їх систематичної поведінки з температурою. Встановлено загальні тенденції зсувів катіонів і різні відхилення октаєдричної сітки від прототипної кубічної структури перовскіту. Згідно з результатами [30], між 495 і 593 К фаза є ромбоєдричною ($R3c$) з подвоєними осями псевдокубічних перовскітних комірок. У цій фазі атоми Na/Vi і Ti зміщуються паралельно один одному вздовж $[111]$, утворюючи полярну сегнетоелектричну фазу.

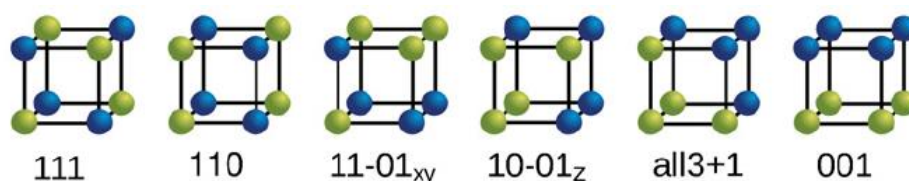


Рисунок 1.3 – Розподіл А-катіонів (Bi – зелений, Na – синій) у простій кубічній підгратці для різних конфігурацій перовскітної суперкомірки $2 \times 2 \times 2$ [31].

Шлях до розуміння складного характеру структурних перетворень в NBT був запропонований у роботах [31, 32], де автори досліджували термодинамічну стабільність різних конфігурацій розподілу іонів Na^+ та Bi^{3+} (рис. 1.3) в А-позиції за допомогою першопринципних розрахунків на основі теорії функціоналу густини. Основну увагу було приділено розташуванню катіонів у кубічній фазі, оскільки при високих температурах вони достатньо рухливі для

перевпорядкування, тоді як при нижчих температурах утворені конфігурації можна вважати «замороженими».

Розрахунки енергій для різних Bi/Na -конфігурацій проводилися для кубічних суперкомірок розміром $2 \times 2 \times 2$ з урахуванням здатності ґратки до релаксації для компенсації локальних дисбалансів заряду та напружень. Було встановлено, що релаксація структури, пов'язана переважно зі зміщеннями іонів кисню, кардинально змінює стабільність системи. Цікаво, що ті конфігурації, які були найбільш нестабільними для ідеальної нерелаксованої структури, ставали найбільш стабільними після релаксації. І навпаки, впорядкування типу кам'яної солі, що вважалось енергетично сприятливим в ідеальній ґратці, не могло ефективно релаксувати через високу симетрію і ставало енергетично не вигідним. Розрахунки передбачили, що найбільш стабільною є конфігурація з чергуванням площин $\{001\}$, збагачених іонами Bi^{3+} та Na^+ .

Тим не менш, різниця повних енергій для кількох найбільш стабільних конфігурацій виявилася досить малою, меншою за теплову енергію в області існування кубічної фази. Це означає, що може виникати лише короткосяжне хімічне впорядкування, і кілька різних $\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}$ -конфігурацій можуть утворюватися з майже однаковою ймовірністю. Таким чином, було зроблено висновок, що локальні області з різним хімічним порядком можуть діяти як зародки для ПНО, що й зумовлює релаксорну поведінку NBT [31].

1.2.2 Фізичні властивості

Натрій-бісмутівий титанат поводить себе як сегнетоелектрик-релаксор і демонструє розмиті (дифузні) фазові переходи [28]. Ступінь розмиття фазового переходу безпосередньо пов'язаний із рівнем структурного безладу. Матеріали зі значним розупорядкуванням демонструють ширший максимум діелектричної проникності. Фізична модель, що пояснює це явище, припускає наявність у структурі локальних флуктуацій складу. Кожна така мікрообласть має власну, дещо відмінну температуру фазового переходу, і, відповідно, власний локальний максимум діелектричної проникності. Макроскопічно спостережуваний широкий

пік $\epsilon(T)$ (рис. 1.4) є суперпозицією цих численних локальних максимумів. Таким чином, матеріал поводить себе як композитна матриця, де усереднений відгук ансамблю цих мікрообластей визначає його загальні властивості.

Відносна діелектрична проникність ϵ NBT демонструє частотно-незалежний максимум при температурі близько 590 К (рис. 1.8). Крім цього, на температурній залежності $\epsilon(T)$ спостерігається характерний вигин (або "плече") в районі ~ 490 К [34, 35]. Нижче 490 К в матеріалі з'являється сильна частотна дисперсія, а аналіз петель гістерезису (P - E) дозволяє ідентифікувати цю низькотемпературну фазу як сегнетоелектричну.

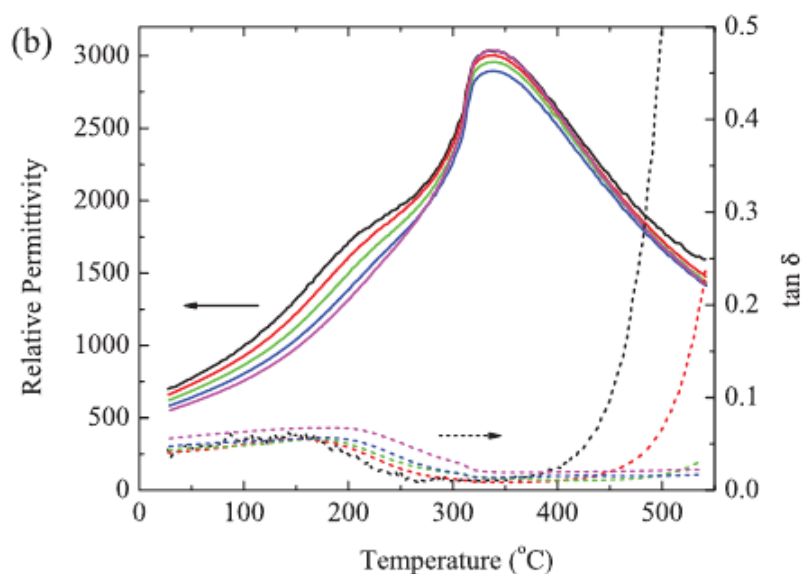


Рисунок 1.4 – Діелектрична проникність та втрати, виміряні як функція температури на частотах 0,1; 1; 10; 100 та 1000 кГц для NBT [33].

Підвищення температури вище 490 К сприяє розвитку орторомбічної фази, що викликає переорієнтацію полярних моментів та їхню взаємну компенсацію. Внаслідок цього кристал втрачає сегнетоелектричні властивості і набуває антисегнетоелектричного характеру. Релаксорні властивості, що спостерігаються в діапазоні 470–500 К, імовірно, пов'язані з динамічними стрибками катіонів між різними позиціями поблизу структурних меж в орторомбічній фазі ($Pnma$). Фазовий перехід, що відповідає максимуму $\epsilon(T)$ при ~ 590 К, є переходом зі стану антисегнетоелектрика в стан параелектрика (тетрагональна фаза). Дослідження показали, що ця параелектрична тетрагональна фаза має локальне нанорозмірне

впорядкування катіонів в А-позиції (симетрія $P4_2/mnm$), що узгоджується з її загальними центросиметричними та неполярними властивостями. Важливою особливістю NBT є значний температурний гістерезис діелектричної проникності (понад 50–55 K) в околі максимуму $\epsilon(T)$ [34]. Цей гістерезис пояснюється різницею температур появи (при охолодженні) та зникнення (при нагріванні) проміжної антисегнетоелектричної фази.

Багато дослідників зосереджувалися на впливі нестехіометрії NBT на А-позиції [37-40] і Ті-позиції [40]. На рис. 1.5 показано вплив нестехіометрії на діелектричну проникність ϵ_r і тангенс втрат $\text{tg}\delta$. Нестехіометрія як Na, так і Bi має помірний вплив на ϵ_{max} і T_m . Однак дефіцит натрію або надлишок бісмуту призводить до зниження температури деполяризації (T_d) та сприяє досягненню низьких значень діелектричних втрат ($\text{tg}\delta$). Навпаки, надлишок натрію або дефіцит бісмуту спричиняє підвищення температури деполяризації (T_d) та призводить до значного зростання діелектричних втрат.

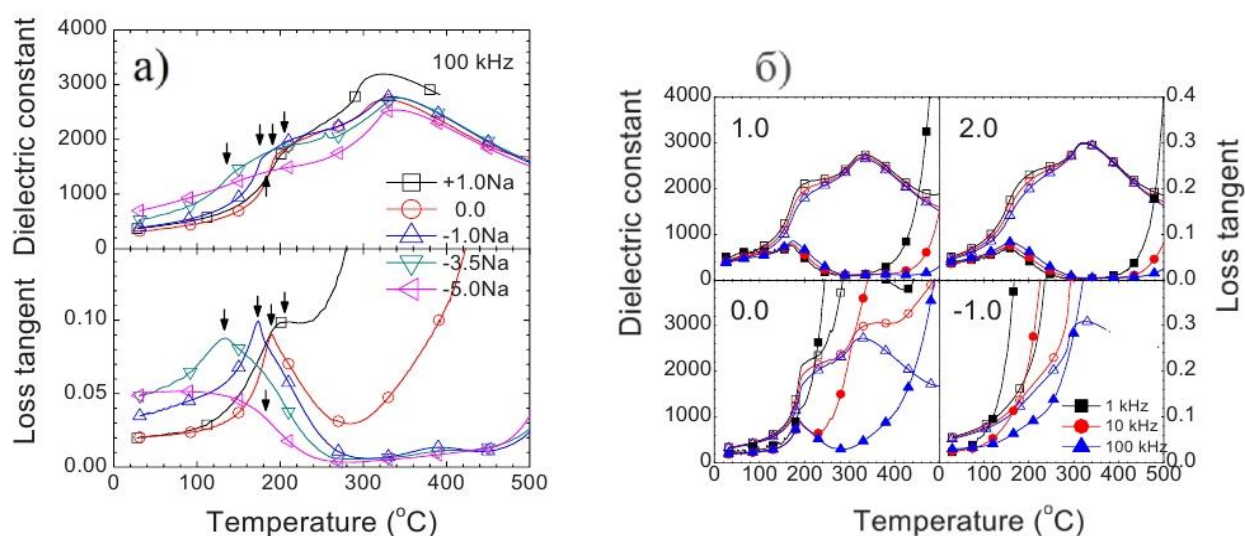


Рисунок 1.5 – Вплив нестехіометрії по а) Na, б) Bi на діелектричну проникність і тангенс втрат NBT [37, 38].

Одним із суттєвих недоліків натрій-бісмутового титанату (NBT) як сегнетоелектричного матеріалу є його відносно висока провідність, що призводить до значних струмів витоку. Вимірювання, проведені Авраменко та ін. [41], показали, що провідність монокристалів NBT при кімнатній температурі

становить $\sim 10^{-13}$ См/см⁻¹. Енергія активації (E_a) не є сталою і змінюється при характерних температурах: вона зростає з 0,8 до 1,3 еВ при температурі деполяризації $T_d \approx 470$ К, і далі до 1,92 еВ при температурі максимуму діелектричної проникності, $T_m \approx 590$ К.

Таким чином, унікальна сукупність властивостей робить NBT одним із ключових кандидатів для розробки нового покоління безсвинцевих п'єзоелектричних матеріалів. Водночас висока чутливість до найменших змін складу висуває жорсткі вимоги до контролю технологічних процесів його синтезу для отримання матеріалів із відтворюваними та стабільними характеристиками.

1.3 Тверді розчини на основі $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$

Для подальшого покращення вже багатообіцяючих властивостей NBT, які, однак, супроводжуються помітними «недоліками» щодо можливих застосувань, протягом останніх десятиліть було виготовлено та досліджено численні тверді розчини. Деякі з них мають велике значення для заміни свинцевмісних альтернатив. Усі розглянуті тут тверді розчини на основі NBT забезпечують чудові властивості у відповідних галузях застосування.

1.3.1 Фазові діаграми

Однією з ключових властивостей натрій-бісмутовий титанату (NBT) є його здатність утворювати морфотропні фазові межі з іншими перовскітами тетрагональної симетрії, такими як титанат свинцю (PbTiO_3 , PT), титанат барію (BaTiO_3 , BT) та титанат бісмуту-калію ($\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, KBT). Склади в околі МФМ демонструють значно покращені п'єзоелектричні властивості [21, 22, 42–44]. Цей факт, у поєднанні з легкістю отримання щільної кераміки, робить тверді розчини на основі NBT одними з найперспективніших безсвинцевих п'єзоелектричних матеріалів. Проте, серйозним недоліком, що обмежує практичне застосування цих матеріалів, є їхня низька температура деполяризації (T_d). Для чистого NBT вона становить близько 458 К, а для високоп'єзоелектричних складів поблизу МФМ цей показник знижується до ~ 373 К. Наприклад, система $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{--K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$ (NBT-KBT-BT) на МФМ демонструє високі

коєфіцієнти електромеханічного зв'язку ($k_{33} = 0,56$) та п'єзоелектричної постійної ($d_{33} = 181$ пКл/Н), але її T_d становить лише 386 К [45]. Оскільки вище T_d п'єзоелектричні властивості зникають, робочий температурний діапазон таких пристроїв є значно обмеженим. Таким чином, підвищення температури деполяризації складів на МФМ є критичним завданням для їхнього практичного впровадження.

Раніше було досліджено бінарні системи $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ [46] та $(1-y)\text{NBT}-y\text{KBT}$ [21]. Було встановлено існування МФМ при $x = 0,06-0,07$ для $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ та при $y = 0,16-0,20$ для $(1-y)\text{NBT}-y\text{KBT}$, де спостерігаються найкращі п'єзоелектричні властивості. Фазову діаграму трикомпонентної системи NBT-KBT-BT представлено на рисунку 1.6. У цій системі спостерігається МФМ, що розділяє області з ромбоєдричною (з надлишком NBT) та тетрагональною (з надлишком KBT та BT) симетрією. Дослідження були переважно зосереджені на складах, що знаходяться в околі МФМ. Зокрема, розглядалася система твердих розчинів, що описується формулою $x(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-y(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3-z\text{BaTiO}_3$, для якої $x + y + z = 1$.

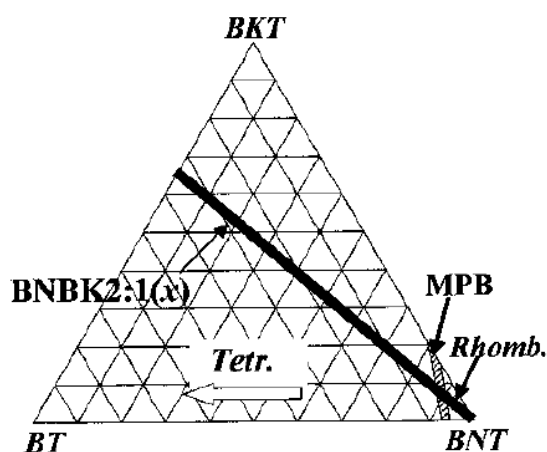


Рисунок 1.6 – Фазове співвідношення потрійної системи між $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ і BaTiO_3 [47].

Структурна складність натрій-бісмутового титанату тісно пов'язана з катіонною неупорядкованістю у підгратці Na/Bi [12]. Ця складність додатково посилюється при утворенні твердих розчинів з іншими перовскітами, наприклад, у системі NBT-BT. Так, для твердих розчинів $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ в діапазоні складів

$0,06 \leq x \leq 0,09$ спостерігається сильна частотна дисперсія діелектричної проникності в околі температури деполяризації (T_d) [12]. Аналіз фазової діаграми системи NBT–BT (рис. 1.7) показує наступні тенденції. З боку, збагаченого NBT, температура максимуму діелектричної проникності (T_m), що відповідає переходу в параелектричну фазу, знижується з 593 К для чистого NBT до ~ 550 К для складу з $x = 0,05$, після чого її залежність від вмісту BT стає слабкою. Температура переходу в антисегнетоелектричний тетрагональний стан (T_2) швидко зменшується і зливається з лінією температури деполяризації (T_d) при $x \approx 0,02-0,03$. При концентраціях $x \geq 0,06$ спостерігається розходження температурних залежностей: $T_d(x)$ починає зростати, тоді як $T_2(x)$ продовжує знижуватися. Ця область розходження визначає морфотропну фазову границю (рис. 1.7). Високотемпературний перехід між параелектричними фазами з тетрагональною та кубічною симетрією також зміщується в область нижчих температур, наближаючись до лінії T_m при $x \approx 0,05$. На сьогодні залишається відкритим питання, чи зливається цей перехід з лінією $T_m(x)$ при $x > 0,05$, чи він розчиняється усередненій кубічній фазі з локальними тетрагональними спотвореннями.

Природа фазового стану в системі $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ для області, що визначається як $0,05 < x < 0,11$ та $T_d < T < T_m$, досі залишається предметом наукових дискусій [12]. На основі аналізу пружної податливості, Кордеро та ін. висунули припущення, що для $x > 0,05$ при температурах нижче T_d фаза є псевдокубічною з локальними тетрагональними спотвореннями [49]. Для складів у цьому діапазоні концентрацій характерна частотна дисперсія діелектричної проникності релаксорного типу поблизу T_d , яка є значно більш вираженою порівняно з чистим NBT. Дослідження доменної структури за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії при кімнатній температурі виявляють її суттєву еволюцію зі збільшенням вмісту BaTiO_3 . Так, для складу з $x = 0,04$ спостерігаються сегнетоелектричні ромбоєдричні домени розміром ~ 100 нм, що утворюють кластери складної морфології. При збільшенні x до 0,07 та 0,09 відбувається їхня трансформація в нанодомени з локальною тетрагональною симетрією $P4bm$. Подальше збільшення концентрації BaTiO_3 до $x = 0,11$ призводить до стабілізації

тетрагональної фази $R4mm$ при кімнатній температурі, що проявляється у формуванні великих пластинчастих сегнетоелектричних доменів.

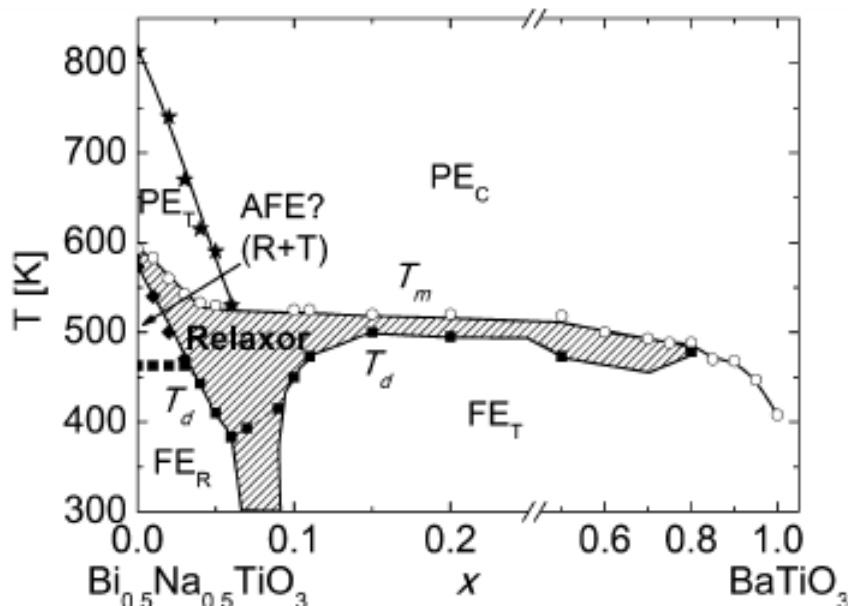


Рисунок 1.7 – Фазова діаграма системи $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$, побудована на основі результатів діелектричних, сегнетоелектричних та непружних вимірювань [48].

Таким чином, ключовим завданням для подальшого розвитку цих матеріалів є підвищення температури деполаризації. Це вимагає глибокого розуміння зв'язку між хімічним складом, локальною структурою та фазовою стабільністю для створення матеріалів, що поєднують високі п'єзоелектричні характеристики з широким діапазоном робочих температур.

1.3.2 Електрофізичні властивості $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$

Система твердих розчинів $(1-x)\text{NBT-xBT}$, вперше досліджена Такенакою та ін. у 1991 році [46], є одним із ключових безсвинцевих п'єзоелектричних матеріалів. У цій системі більший за розміром іон барію ($1,61 \text{ \AA}$) заміщує іони Na ($1,39 \text{ \AA}$) та Bi ($1,17 \text{ \AA}$) в А-позиції перовскітної структури [50]. Подальші дослідження за допомогою рентгенівської та нейтронної дифракції виявили можливість індукованого електричним полем фазового переходу в околі МФМ [51, 52]. Сучасне розуміння схиляється до того, що МФМ в системі NBT-BT є не чіткою лінією, а скоріше областю співіснування ромбоєдричної та тетрагональної фаз,

межі якої залежать від прикладеного електричного поля [50]. Ця область також характеризується зміною доменної структури від мікронних розмірів до полярних нанообластей, що є ключовим для прояву високих п'єзоелектричних властивостей.

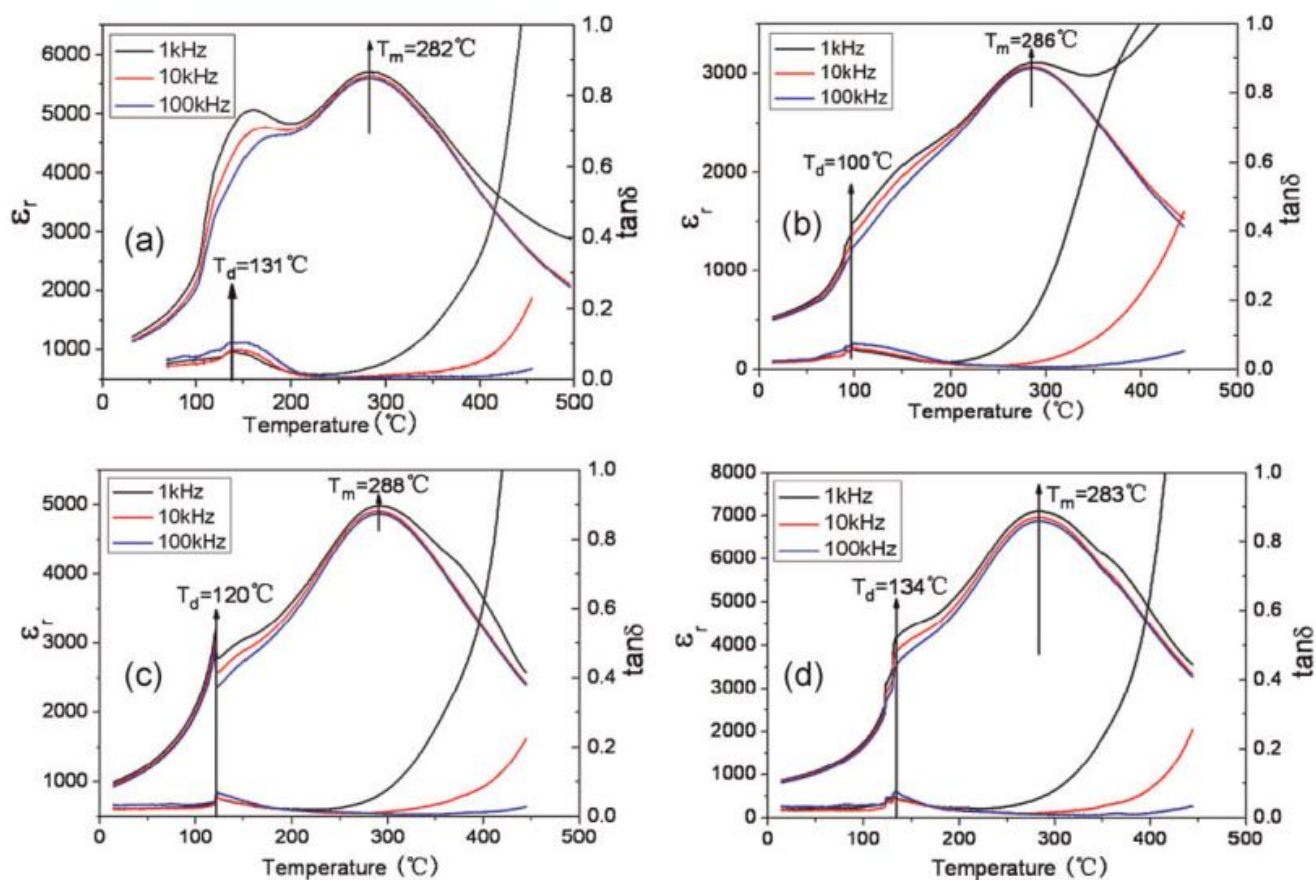


Рисунок 1.8 – Температурні залежності діелектричної проникності ϵ_r і втрат $\text{tg}\delta$ для $\langle 001 \rangle$ -орієнтованих кристалів $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ при 1, 10 і 100 кГц: (a) $x = 0,04$; (b) $x = 0,05$; (c) $x = 0,06$; (d) $x = 0,07$ [96].

На рис. 1.8 представлені температурні та частотні залежності діелектричної проникності ϵ та тангенса кута діелектричних втрат ($\text{tg}\delta$) для поляризованих монокристалів NBT-ВТ з орієнтацією $\langle 001 \rangle$. На цих залежностях чітко спостерігаються дві діелектричні аномалії (піки) при температурах, позначених як T_d та T_m . Температура T_d має ключове значення для практичного застосування монокристалів системи NBT-ВТ. Традиційно її інтерпретують як температуру фазового переходу від сегнетоелектричного стану до антисегнетоелектричного [46]. Температура T_m , у свою чергу, відповідає переходу від антисегнетоелектричного стану до параелектричного. Експериментально значення T_d часто визначають за

температурою першого піку на залежності $\text{tg}\delta$ [50]. Слід зазначити, що в літературі існують і альтернативні погляди на фізичну природу переходу при T_d [51–53].

Додатково було досліджено залежність діелектричних властивостей від кристалографічної орієнтації для зразків монокристалів NBT-4BT, поляризованих уздовж напрямків $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ та $\langle 111 \rangle$ [23]. Згідно з цими даними, значення температури максимуму та максимальної діелектричної проникності (T_m , ϵ_{\max}) при частоті 1 кГц становлять (579 К, 3718) для орієнтації $\langle 001 \rangle$, (578 К, 3613) для $\langle 110 \rangle$ та (580 К, 3600) для $\langle 111 \rangle$. Незначна різниця між цими показниками дозволяє зробити висновок про майже ізотропний характер діелектричних властивостей та їхню слабку залежність від кристалографічної орієнтації за однакових умов вимірювання.

Таблиця 1.1 – Електрофізичні властивості монокристалів $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$

x	ϵ_c (1 кГц)	$\text{tg}\delta$ (1 кГц)	d_{33} (пКл/В)	k_p (%)	N (Гц·м)
0,04	1230	0,018	283	50	2,210
0,05	1100	0,027	420	66–67	1,825
0,06	1040	0,019	400	68–70	1,755
0,07	993	0,027	373	66	1,825

У табл. 1.1 представлено п'єзоелектричні та діелектричні властивості монокристалів системи NBT-BT для різних складів, включаючи зразки, леговані Mn. Встановлено, що композиції з $x = 0,05$, $0,06$ та $0,07$, які знаходяться в околі МФМ між ромбоєдричною та тетрагональною фазами, демонструють значно покращені п'єзоелектричні характеристики. Це посилення властивостей пояснюється збільшенням кількості еквівалентних напрямків спонтанної поляризації поблизу МФМ, що полегшує її переорієнтацію під дією зовнішнього поля. Цей механізм, відомий як «інженерія доменів», вперше був детально описаний для релаксорних сегнетоелектриків на основі свинцю [54]. Композиційна залежність п'єзоелектричних властивостей монокристалів NBT-BT в околі МФМ демонструє чітку тенденцію. При додаванні BT до NBT п'єзоелектричні коефіцієнти спочатку різко зростають, досягають максимальних значень, а потім поступово зменшуються. Оптимальні показники спостерігаються в діапазоні складів $0,05 < x < 0,07$.

Аналіз літературних даних свідчить, що висока електропровідність та специфічна діелектрична поведінка кристалів NBT не можуть бути вичерпно пояснені в рамках моделі ідеальної кристалічної структури. Наявність значних струмів витоку та релаксаційних аномалій вказує на те, що вирішальну роль у формуванні фізичних властивостей відіграють власні точкові дефекти. Це обумовлює необхідність детального аналізу природи структурних дефектів у перовскітах, чому присвячено наступний підрозділ.

1.4 Структурні дефекти в кристалах сімейства перовскіту

Структурна неупорядкованість у перовскітах визначається як будь-яке відхилення від ідеальної кристалічної ґратки і може бути як статичною, так і динамічною [55]. Ці дефекти класифікують за їхньою розмірністю: від нульвимірних точкових дефектів (вакансій) до тривимірних об'ємних включень [56-58]. Фундаментальним джерелом неупорядкованості є структурна гнучкість ґратки перовскіту, стабільність якої описується фактором толерантності Гольдшмідта [59]. Відхилення цього фактора від ідеального значення викликає спотворення, зокрема нахили октаедрів, що є однією з форм дефектності.

Точкові дефекти, особливо поширені в оксидах кисневі вакансії (V_O), відіграють центральну роль у визначенні функціональних властивостей [60]. Вони можуть утворювати пари для збереження зарядової нейтральності та створювати локалізовані електронні стани, що діють як "пастки" для носіїв заряду. Протяжні дефекти, такі як дислокації та межі зерен, також суттєво впливають на властивості: дислокації можуть слугувати пріоритетними шляхами для хімічних реакцій [61], а межі зерен у полікристалах можуть як перешкоджати, так і сприяти транспорту заряду через сегрегацію дефектів та утворення "шарів об'ємного заряду" [62, 63]. Хімічна неупорядкованість, пов'язана зі змінами складу, є стратегією для налаштування параметрів матеріалу [61], тоді як динамічна неупорядкованість включає корельовані рухи атомів. Особливим випадком є релаксорні сегнетоелектрики, де взаємодія статичної хімічної неупорядкованості та динамічних полярних нанообластей призводить до унікальних макроскопічних властивостей [64]. Здатність контролювати концентрацію дефектів є основою

інженерії дефектів — потужного інструменту для цілеспрямованої модифікації властивостей матеріалів [65].

Катіонне заміщення в оксидах перовскіту, що полягає у легуванні позицій А та/або В домішковими елементами, є ефективним методом для цілеспрямованого створення кисневих вакансій. Такі дефектні оксиди описуються загальною формулою $A_{(1-x)}A'_xV_{(1-\gamma)}V'_\gamma O_{3-\beta}$, де A' та V' є допантами [66]. Встановлено, що катіонне заміщення на А-позиції переважно генерує кисневі вакансії, тоді як легування В-позиції здебільшого призводить до зміни електронної структури без значного утворення вакансій. Цей механізм можна проілюструвати на прикладі часткового заміщення рідкісноземельного елемента (А) на лужноземельний метал (A') з нижчою валентністю. Таке заміщення створює ефективний негативний заряд у катіонній підгратці. Для збереження електронейтральності системи ця зміна компенсується утворенням позитивно зарядженої кисневої вакансії. Енергетична вигідність такого заміщення зумовлена невеликою різницею в іонних радіусах між лужноземельними та рідкісноземельними металами.

Важливо зазначити, що утворення кисневих вакансій не є єдиним можливим механізмом зарядової компенсації при аліовалентному заміщенні. Альтернативний шлях полягає в електронній компенсації, яка реалізується через створення електронної дірки (h^*) [65]. Фізично цей процес відповідає підвищенню ступеня окиснення катіона перехідного металу на В-позиції. Таким чином, при акцепторному легуванні існують дві конкуруючі реакції компенсації заряду: іонна (утворення кисневих вакансій) та електронна (утворення електронних дірок). Домінуючий механізм визначається термодинамікою системи, а саме відносними енергіями Гіббса утворення кисневих вакансій та електронних дірок. Цей термодинамічний баланс є надзвичайно чутливим до зовнішніх умов, таких як температура і парціальний тиск кисню (p_{O_2}), а також до хімічної природи катіона на В-позиції.

Кисневі вакансії можуть також утворюватися внаслідок власної нестехіометрії, а саме дефіциту катіонів на А-позиції, без необхідності введення легуючих домішок. Прикладами таких систем є сполуки типу

$(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})_{1-x}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ та $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ [66]. Дослідження системи $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) показали, що у стехіометричному зразку ($x=0$) відсутні поверхневі форми кисню, які асоціюють з кисневими вакансіями, тоді як у зразках з дефіцитом на А-позиції ($x>0$) такі форми з'являються. Дані мессбауерівської спектроскопії при кімнатній температурі підтверджують існування окисно-відновної пари $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$. Встановлено, що зразки з дефіцитом на А-позиції демонструють вищий позитивний потенціал, що свідчить про їхню підвищену активність в окисно-відновних процесах.

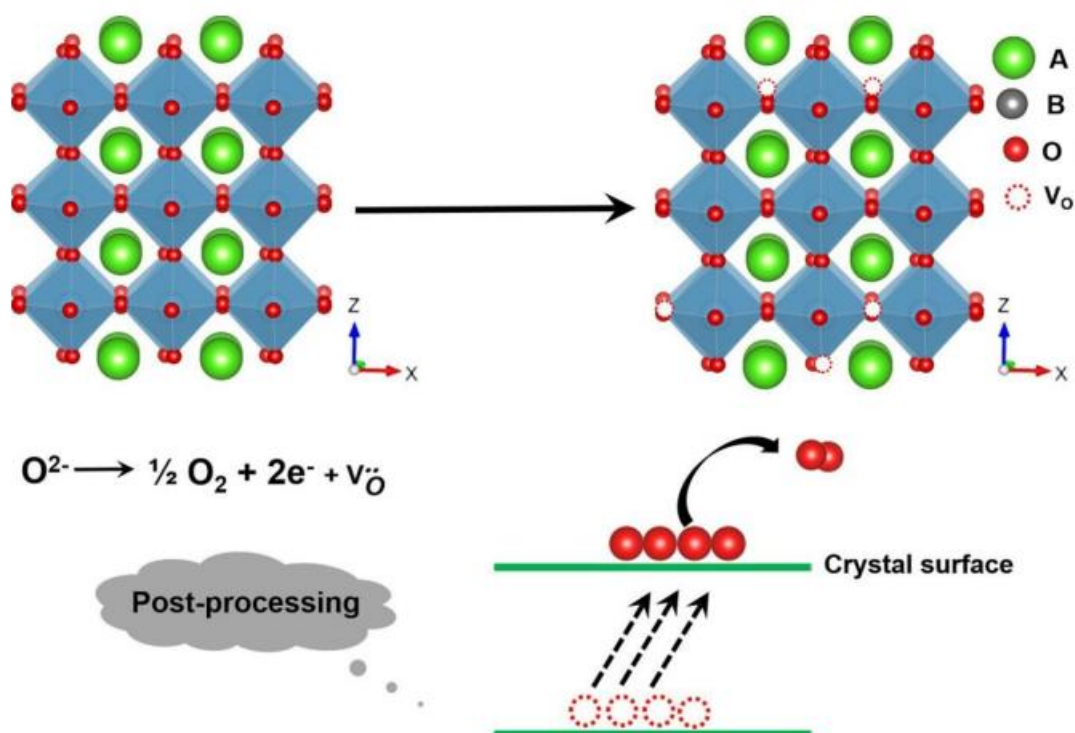
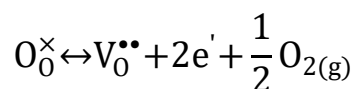


Рисунок 1.9 – Схематичне зображення утворення кисневих вакансій за термічної обробки [66]

Іншим поширеним методом створення кисневих вакансій є індукування аніонної нестехіометрії шляхом постобробки. Зазвичай це досягається термічним відпалом перовскіту при підвищених температурах в атмосфері з низьким парціальним тиском кисню або у відновлювальній середовищі [67]. Як відновлювальні атмосфери для створення кисневих вакансій зазвичай використовують інертні гази (азот, аргон), водень, їхні суміші, або проводять відпал у вакуумі.

Процес термічного або хімічного відновлення полягає в тому, що за високих температур та у відновлювальній атмосфері (низький парціальний тиск кисню, p_{O_2}) кисень з кристалічної ґратки отримує достатньо енергії, щоб покинути кристал і утворити газоподібний O_2 (рис. 1.9). При виході кисню зі свого вузла, у кристалі виникає вакеансія $V_O^{\bullet\bullet}$ з ефективним позитивним зарядом ($2+$) та залишаються два електрони e' . Фундаментальна рівновага дефектів, що описує цей процес, записується в нотації Крегера-Вінка так:



Кожен член цієї реакції має такий сенс: іон кисню на своєму вузлі (O_O^{\times}) видаляється, створюючи подвійно позитивно заряджену вакеансію ($V_O^{\bullet\bullet}$) і залишаючи в кристалі два електрони ($2e'$). Ці електрони зазвичай локалізуються на сусідніх катіонах В-типу, знижуючи їхній ступінь окиснення (наприклад, $2Ti^{4+} + 2e' \rightarrow 2Ti^{3+}$). Порівняння діаграм Брауера (які ілюструють залежність концентрацій дефектів від O_2 для нелегованих та акцепторно-легованих матеріалів виявляє потужний принцип дизайну матеріалів. У нелегованому матеріалі діапазон p_{O_2} , де домінують іонні дефекти (кисневі вакеансії), може бути дуже вузьким. Введення фіксованої концентрації акцепторних домішок дозволяє значно розширити цей діапазон. В результаті концентрація кисневих вакеансій стає не тільки високою, але, що критично важливо, стабільною до коливань кисневого середовища.

Асоціація кисневих вакеансій в оксидах зі структурою перовскіту

На відміну від застарілої моделі ідеального газу, де кисневі вакеансії вважалися ізольованими дефектами, сучасні дослідження доводять, що вони активно взаємодіють між собою та з іншими недосконаlostями кристала. Ці взаємодії призводять до складних явищ, таких як асоціація, агрегація та сегрегація (рис. 1.10). При легуванні перовскіту катіоном з нижчою валентністю утворюються позитивно заряджені кисневі вакеансії ($V_O^{\bullet\bullet}$) для компенсації заряду [68]. Однак кулонівське притягання змушує ці вакеансії "захоплюватися" домішками,

утворюючи стабільні, але малорухливі дефектні асоціати, такі як $(A'_B - V_O^{\bullet\bullet})^\bullet$ [69], що обмежує іонну провідність. Крім того, кисневі вакансії взаємодіють і з катіонними вакансіями для підтримки електронейтральності.

Вакансії також активно взаємодіють з електронними дефектами. Електрони, що залишаються після утворення вакансії, можуть локалізуватися на сусідніх катіонах, створюючи квазічастинки, що називаються поляронами. Дослідження показали, що киснева вакансія не просто пасивно притягує полярон, а активно змінює його орбітальну конфігурацію, змушуючи її орієнтуватися безпосередньо в бік вакансії [70]. Це демонструє, що вакансія є активним центром, який модифікує локальну електронну структуру.

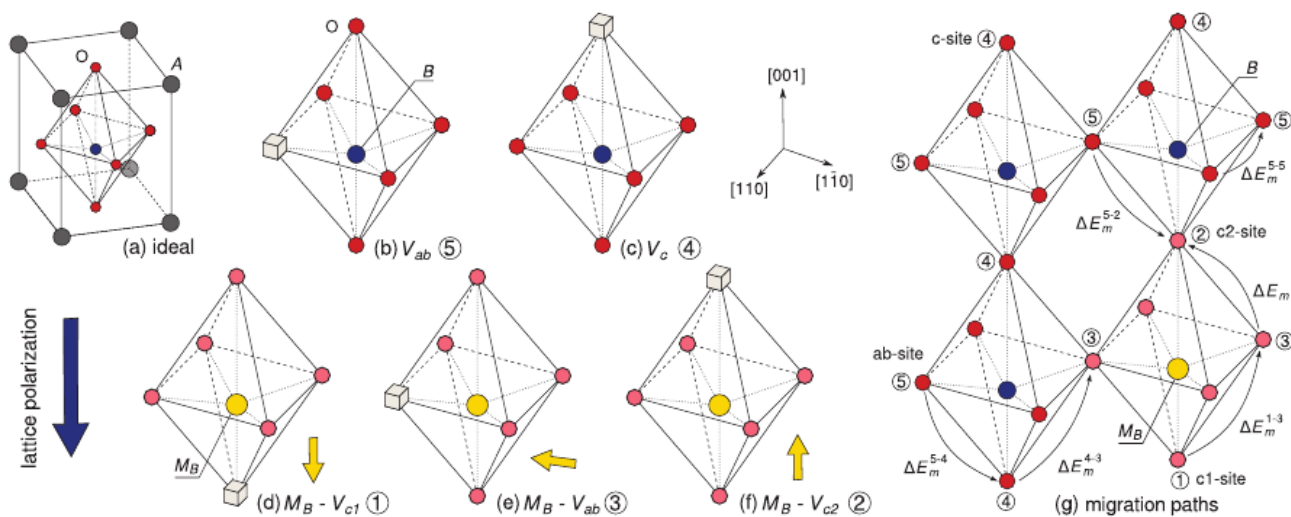


Рисунок 1.10 – (а) Структурні моделі дефектів у гратці перовскіту [69]: (а) Елементарна комірка ідеальної тетрагональної гратки перовскіту (ABO_3). (b), (c) Вільні (неасоційовані) кисневі вакансії. (d)–(f) Дефектні комплекси: кисневі вакансії, асоційовані з домішковими катіонами на В-позиції. (g) Синім і жовтим колами показано власні та домішкові атоми на В-вузлах, відповідно.

При високих концентраціях V_O виявляють тенденцію до самоорганізації, утворюючи лінійні кластери або ланцюжки вздовж певних кристалографічних напрямків, як це було продемонстровано для $SrTiO_{3-\delta}$ [71]. Така кластеризація фундаментально змінює властивості матеріалу: вона різко знижує рухливість вакансій, оскільки енергія дисоціації такого кластера значно вища, ніж для ізольованої вакансії, що фактично "заморожує" іонний транспорт [72]. Крім того, ці

кластери модифікують локальну електронну структуру, наприклад, сприяючи локалізації двох електронів на одному катіоні титану з утворенням Ti^{2+} [71].

Кисневі вакансії також енергетично схильні до накопичення на протяжних дефектах, таких як межі зерен та доменні стінки, оскільки енергія їхнього утворення в цих областях є нижчою. У полікристалічних матеріалах сегрегація позитивно заряджених вакансій на межах зерен створює локальний позитивний заряд, який компенсується прилеглим негативним шаром об'ємного заряду [73]. Це призводить до формування електростатичного потенційного бар'єру (модель Мотта – Шотткі), який значно перешкоджає іонному транспорту і є основною причиною високого опору меж зерен у твердих електролітах [74, 75].

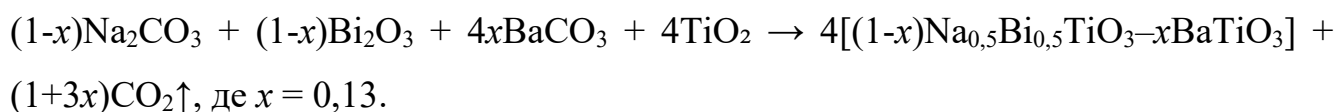
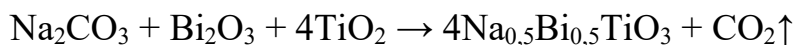
У сегнетоелектричних матеріалах аналогічний процес сегрегації вакансій на доменних стінках призводить до їхнього «закріплення» (пінінгу) [76]. Це ускладнює рух доменних стінок під дією зовнішнього електричного поля, що є необхідним для п'єзо- та сегнетоелектричного відгуку. Як наслідок, спостерігається збільшення коерцитивного поля матеріалу та прискорення процесів деградації, таких як старіння та втома.

РОЗДІЛ 2 ДОСЛІДЖУВАНІ КРИСТАЛИ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ВИМІРЮВАНЬ

2.1 Вирощування монокристалів і приготування кераміки

На кафедрі фізики твердого тіла та оптоелектроніки Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара були отримані номінально чисті кристали NBT і $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ ($x = 0,13$). Вирощування здійснювалося за методом Чохральського, тобто шляхом витягування кристалів з розплаву. Метод Чохральського детально описаний в літературі [77] і застосовується в промисловості.

Для отримання розплаву використовувалася шихта у вигляді суміші порошків оксидів Na_2CO_3 , TiO_2 , Bi_2O_3 та BaCO_3 кваліфікації «ос. ч.». Сполуки NBT і NBT-13%BT утворюються через твердофазні хімічної реакції



Підготовчий етап включав гомогенізацію суміші порошків в агатовій ступці у присутності етилового спирту протягом 2 годин. Після висушування, шихта пресувалася в брикети під тиском 5–7 МПа. Подальший синтез здійснювався шляхом багатостадійного відпалу. Двостадійний відпал при 1070 К та 1470 К з тривалістю від 1 до 24 годин забезпечував проходження основної реакції та випаровування CO_2 . Після цього пориста шихта знову розмелювалася, гомогенізувалася та пресувалася. Повне завершення хімічної реакції та спікання кераміки для отримання однофазної шихти досягалося на наступних стадіях відпалу при 1250 К та 1470 К.

Готову шихту розплавляли у платиновому тиглі, перегрівали на 15–20 К вище точки плавлення та гомогенізували протягом 3–5 годин. Затравки, вирізані з оптично однорідних кристалів NBT та орієнтовані вздовж напрямку [111], занурювали у розплав. Швидкість витягування кристала становила 1–2 мм/год при

швидкості обертання 30 об/хв. Після відриву від розплаву кристал охолоджували зі швидкістю 40 К/год до 800 К, після чого піч вимикали.

В результаті були отримані прозорі кристали об'ємом до 3 см³ із зеленувато-жовтим забарвленням та помітною опалесценцією (рис. 2.1). Для подальших досліджень вирощені кристали розрізали на пластини товщиною 0,1–2,5 мм перпендикулярно до осі росту [111].



Рисунок 2.1 – Кристал NBT, вирощений методом Чохральського.

Виготовлення кераміки $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ проходило у два етапи. На першій стадії сировину (Bi_2O_3 , TiO_2 , Na_2CO_3 та BaCO_3) зважували згідно стехіометричного співвідношення. Подальша обробка включала гомогенізацію суміші шляхом мокрого помелу в агатовій ступці у присутності етилового спирту протягом 2 годин. Після висушування при 470 К протягом 24 годин, порошок одноосно пресувався в таблетки діаметром 40 мм під тиском 10 МПа. Отриману таблетку відпалювали при температурі 1070 К протягом 1 години на повітрі. Нагрів до 1070 К відбувався зі швидкістю 100 К/год, охолодження – зі швидкістю 50 К/год. Мета першого етапу – видалення вологи, очищення речовини від легких домішок, здійснення початкового синтезу матеріалу. Рентгенофазовий аналіз (рис. 2.2) показав, що після цього етапу основною фазою в матеріалі є сполука зі структурою NBT, що свідчить про успішне проходження реакції без значних втрат бісмуту та порушення стехіометрії. Додаткові рефлекси при $28,3^\circ$ та $31,2^\circ$ можна віднести до слідів пірохлорної фази, швидше за все, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [78] або $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ [79].

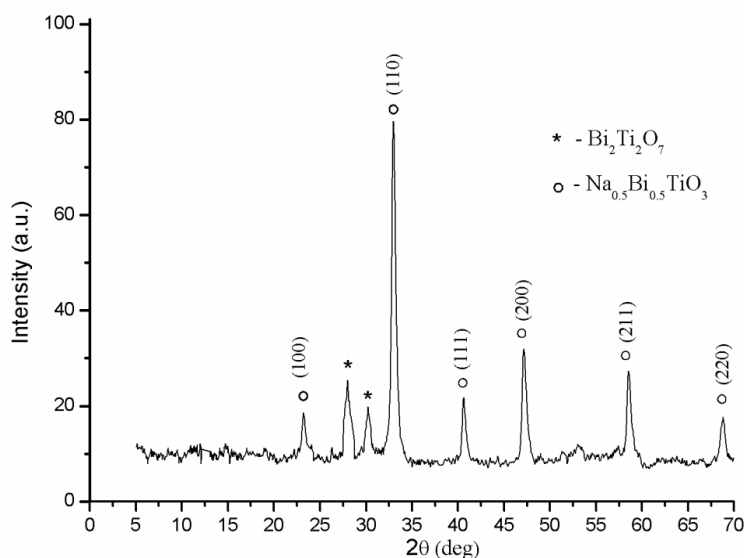


Рисунок 2.2 – Рентгенівські дифрактограми кераміки NBT після відпалу при $T = 1070$ К протягом 15 год на повітрі [80]

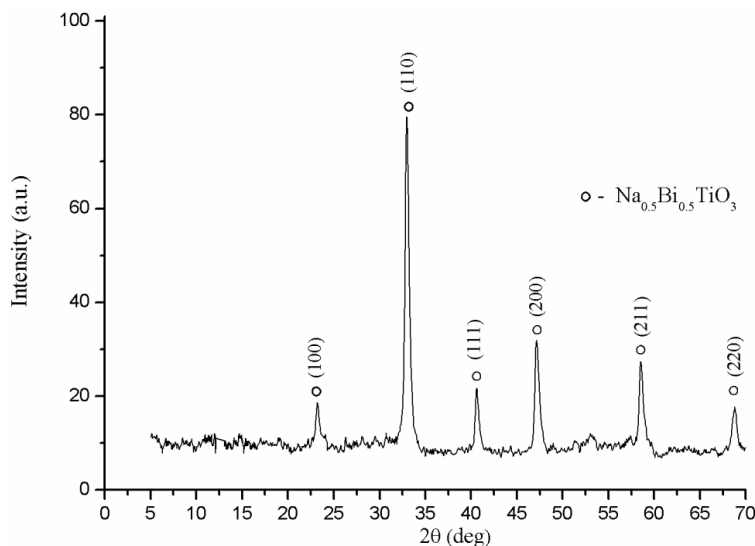


Рисунок 2.3 – Дифрактограми рентгенівських променів кераміки NBT, відпаленої при $T = 1370$ К протягом 2 год у повітрі [80].

На другому етапі синтезу таблетки, отримані після первинного відпалу, були подрібнені та знову піддані помолу в середовищі етилового спирту протягом двох годин. Після висушування гомогенізований порошок пресували в диски діаметром 20 мм та товщиною 2 мм, прикладаючи тиск 20 МПа протягом 10 хвилин. Фінальне спікання кераміки проводилося на повітрі при температурі 1370 К з витримкою протягом двох годин. Швидкість нагріву та охолодження становила 60 К/год. Як показано на рентгенівській дифрактограмі (рис. 2.3), застосування вищої

температури на цьому етапі дозволило повністю усунути сліди пірохлорної фази, що спостерігалися після першого етапу. В результаті було отримано однофазну кераміку, структура якої повністю відповідає NBT [80].

Термообробка зразків

З метою контролю вмісту дефектів, зразки монокристалів і кераміки піддавались термообробці у атмосферах з різним вмістом кисню (на повітрі і у вакуумі). Для дослідження впливу температури та парціального тиску кисню на стан дефектної підсистеми в кристалах і кераміці твердих розчинів на основі NBT було реалізовано дві послідовності термічної обробки. Температурні режими були обрані для вивчення різних процесів: низькотемпературна обробка ($T_{an1} \approx 870$ К) була спрямована на дисоціацію дефектних комплексів, що впливають на поляризаційні властивості, тоді як високотемпературна обробка ($T_{an2} \approx 1070$ К) мала на меті зміну концентрації мобільних дефектів, відповідальних за іонну провідність.

Перша послідовність (далі — послідовність I) включала початковий відпал вихідних зразків на повітрі при $T_{an1} \approx 870$ К протягом 1 години (швидкість нагріву – 100 К/год, охолодження – 50 К/год), після якого проводився відпал при 1070 К у вакуумі протягом 2 годин (швидкість нагріву та охолодження ~ 200 К/год).

Друга послідовність (далі — послідовність II) передбачала, що вихідні зразки спочатку відпалювалися на повітрі при $T_{an2} \approx 1070$ К протягом 1 години (швидкість нагріву та охолодження – 50 К/год), а потім піддавалися аналогічному другому етапу — відпалу при $T_{an2} \approx 1070$ К у вакуумі протягом 2 годин зі швидкістю нагріву та охолодження ~ 200 К/год.

Термообробка на повітрі проводилась за допомогою печі опору. Регулювання і контроль температури печі і зразків проводились за допомогою терморегулятора РИФ-101 і вольтметра DIGITALMULTIMETR. Вимірювання температури зразків здійснювалося з використання хромель-алюмелевою термопари з похибкою $\pm 0,5$ К. Термообробка у вакуумі проводилась у вакуумному універсальному посту ВУП-5М під тиском ~ 5 Па. Після кожного етапу термообробки проводились вимірювання

електричних і оптичних властивостей зразків. Перед термообробкою електроди знімалися алмазною пастою.

Представлені методики синтезу та постобробки дозволяють отримати відтворені результати для встановлення фундаментальних зв'язків "склад–структура–властивості". Систематичне варіювання умов термічної обробки дозволяє цілеспрямовано модифікувати дефектну підсистему кристалів та кераміки, що є ключовим для розуміння механізмів, які визначають їхні електричні та оптичні характеристики, та для оптимізації їхніх функціональних властивостей.

2.2 Методики вимірювань

2.2.1 Електричні властивості

Вирощені монокристали розрізали на окремі пластинки паралельно ростовим граням (111). Для отримання гладкої поверхні, кожний зразок шліфувався трьома абразивними порошками (карбід вольфраму) з розміром зерен 20, 10, та 5 мкм. На останньому етапі проводилася поліровка алмазною пастою. На головні площини підготовлених пластинок методом магнетронного розпилення в атмосфері аргону на вакуумному універсальному посту ВУП-5М наносили платинові електроди круглої форми діаметром 4 мм.

Вимірювання електричної ємності (C) та тангенса кута діелектричних втрат ($\text{tg}\delta$) проводилися за допомогою моста змінного струму Р 5083 у частотному діапазоні від 500 Гц до 100 кГц. Точність вимірювання ємності становила 10^{-3} пФ, а тангенса кута діелектричних втрат — 0,001.

Для проведення вимірювань використовувалася експериментальна установка, до складу якої входить система контролю температури та вимірювальний контур (рис. 2.4). Система контролю температури складається з блоку програмного керування РИФ-101 БР (1) та силового блоку РИФ-101 БС (2), які керують роботою печі електричного опору (3). Зразок розміщується у кристалотримачі (4), оснащеному регулювальною (5) та вимірювальною (6) хромель-алюмелевими термопарами. Для забезпечення стабільності вимірювань холодний спай термопар термостатується при температурі 273 К за допомогою

посудини Дьюара з сумішшю води та льоду (7). Вимірювання електричних параметрів зразка здійснюється за допомогою автоматичного моста змінного струму Р5083 (8) та цифрового вольтметра Ф4834 (9).

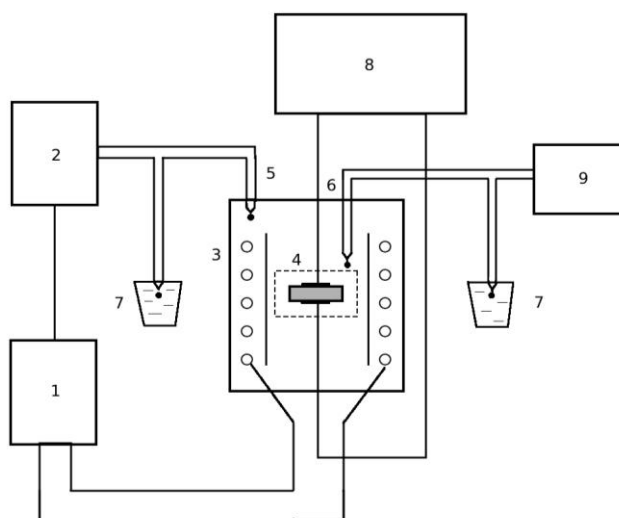


Рисунок 2.4 – Блок-схема установки для вимірювання електричної ємності та тангенса кута діелектричних втрат.

Для проведення вимірювань використовувався спеціально розроблений кристалотримач, призначений для роботи в широкому температурному діапазоні (від 300 К до 820 К), що характеризується низькою власною електричною ємністю. Конструкція тримача включає вбудовану піч опору для нагріву та систему контактних електродів для забезпечення електричного контакту зі зразком. Контроль температури здійснювався за допомогою цифрового вольтметра, який реєстрував сигнал з хромель-алюмелевої термопари, робочий спай якої розташовувався в безпосередній близькості до зразка.

Прецизійне регулювання температури здійснюється за допомогою блоку РИФ-101 БР, який забезпечує як лінійний нагрів, так і точну термостабілізацію. Сигнал зворотного зв'язку від хромель-алюмелевої термопари, розташованої поблизу нагрівального елемента печі, подається на вхід блоку РИФ-101 БР, де порівнюється із заданим значенням. На основі сигналу розбалансу силовий блок РИФ-101 БС модулює потужність змінного струму, що подається на піч. Така система керування дозволяє точно підтримувати задану швидкість нагріву або

оохолодження та забезпечує довготривалу стабільність температури з точністю не гірше ± 0.5 К. Можливість програмного керування температурним режимом дозволяє додатково враховувати інерційні властивості печі, забезпечуючи високу точність у всіх режимах роботи.

На основі вимірянних значень ємності та тангенса кута діелектричних втрат проводився розрахунок фундаментальних електричних характеристик досліджуваних матеріалів, таких як діелектрична проникність та питома електропровідність. Для повного опису відгуку діелектричного матеріалу на змінне електричне поле використовується формалізм комплексної діелектричної проникності ε^* . Цей підхід дозволяє одночасно охарактеризувати як здатність матеріалу накопичувати енергію, так і процеси її розсіяння. Математично комплексна діелектрична проникність записується як:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'', \quad (2.1)$$

де ε' – дійсна частина діелектричної проникності, що характеризує здатність матеріалу поляризуватися та накопичувати енергію в електричному полі; ε'' — уявна частина діелектричної проникності, яка є мірою енергетичних втрат у матеріалі, зумовлених, зокрема, рухом носіїв заряду та релаксаційними процесами.

Дійсна частина діелектричної проникності, ε' , розраховувалася з експериментально вимірної ємності зразка (C) за стандартною формулою для плоского конденсатора:

$$\varepsilon' = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S}, \quad (2.2)$$

де C — виміряна ємність зразка (Ф); d — його товщина (м); S — площа електродів (м²), а $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – діелектрична стала.

Уявна частина діелектричної проникності ε'' визначалася через експериментально вимірну величину тангенса кута діелектричних втрат ($\text{tg}\delta$), який за визначенням є відношенням уявної частини до дійсної $\text{tg}\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$. Звідси ε'' розраховується як:

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \cdot \text{tg}\delta \quad (2.3)$$

Питома електропровідність на змінному струмі (σ) пов'язана з діелектричними втратами в матеріалі і може бути знайдена із співвідношення $\sigma = \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \operatorname{tg}\delta$, де $\omega = 2\pi f$ — циклічна частота зовнішнього електричного поля, а f — лінійна частота. Підставляючи вирази для ϵ' та ϵ'' , отримуємо кінцеву формулу для розрахунку питомої електропровідності безпосередньо з експериментальних даних:

$$\sigma = 2\pi f \cdot \frac{C \cdot d}{S} \cdot \operatorname{tg}\delta, \quad (2.4)$$

де ϵ'' — уявна частина діелектричної проникності $\epsilon'' = \epsilon' \cdot \operatorname{tg}\delta$, $\omega = 2\pi f$ — циклічна частота зовнішнього електричного поля.

Аналіз температурних та частотних залежностей розрахованих величин $\epsilon'(T, f)$, $\epsilon''(T, f)$ та $\sigma(T, f)$ дозволяє розділити різні фізичні процеси, що відбуваються в матеріалі, та визначити їхні ключові параметри, такі як енергії активації та часи релаксації.

Дослідження спектрів комплексного імпедансу

Для дослідження електричних властивостей методом імпедансної спектроскопії використовувалася установка на базі імпедансметра "TESLA Impedancemeter VM 507". Схема експериментальної установки представлена на рис. 2.5. Цей прилад дозволяє вимірювати модуль повного опору ($|Z|$) в діапазоні від 3 до $3 \cdot 10^6$ Ом та зсув фаз (φ) в межах від -90° до $+90^\circ$. Вимірювання проводилися у спеціально сконструйованій екранованій печі з використанням кристалотримача з низькою власною ємністю. Температура зразка контролювалася за допомогою прецизійного регулятора РИФ-101. Для вимірювання температури використовувалася хромель-копелева термопара, розташована в безпосередній близькості до зразка, термо-ЕРС якої реєструвалася цифровим вольтметром Ф4834. Вимірювання проводилися в діапазоні температур 600–900 К у частотному діапазоні від 10 Гц до 100 кГц. Дані реєструвалися як у режимі нагрівання зі швидкістю 150 К/год, так і в режимі охолодження, яке здійснювалося покроково з кроком 25 К та стабілізацією температури протягом 15 хвилин на кожному кроці.

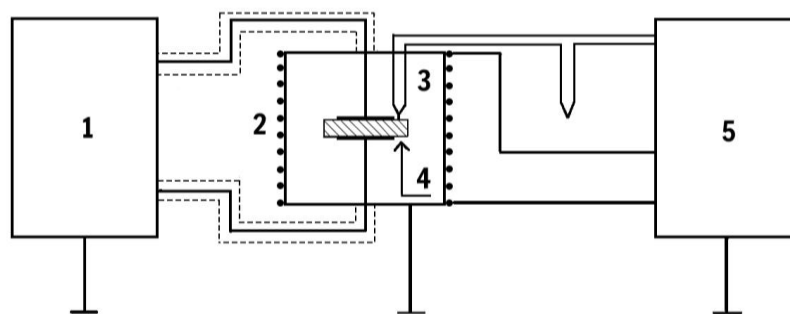


Рисунок 2.5 – Схема експериментальної установки для вимірювання імпедансу. 1 – TESLA Impedancemeter BM 507, 2 – піч опору, 3 – хромель-копельова термопара, 4 – тримач зі зразком, 5 – блок стабілізації температури.

На основі експериментально вимірянних значень модуля імпедансу ($|Z|$) та фазового кута (φ) проводився розрахунок дійсної (Z') та уявної (Z'') частин комплексного імпедансу (Z^*). Комплексний імпеданс, що є повним описом опору матеріалу змінному струму, виражається як $Z^* = Z' - iZ''$, де Z' — дійсна частина (активний опір), що характеризує дисипативні процеси (втрати енергії) в матеріалі, а Z'' — уявна частина (реактивний опір), що описує накопичення енергії в електричному полі. Дійсна і уявна частини комплексного імпедансу розраховувались за формулами

$$Z' = Z \cdot \cos(\varphi), Z'' = Z \cdot \sin(\varphi). \quad (2.5)$$

Аналіз частотних залежностей Z' та Z'' дозволяє розділити внески від різних електрофізичних процесів у матеріалі.

2.2.2 Спектри оптичного поглинання та фотолюмінесценції

Для дослідження спектрів оптичного пропускання використовувалися зразки монокристалів NBT та NBT-VT. Зразки мали форму пластин товщиною від 0,2 до 2,5 мм та площею 5×8 мм², вирізаних перпендикулярно до осі росту кристалів, що відповідає кристалографічному напрямку [111]. Реєстрація спектрів оптичного пропускання $t(\nu)$ проводилася за допомогою двопроменевого спектрофотометра Specord M-40 у спектральному діапазоні від 31000 до 11000 см⁻¹. Блок-схема експериментальної установки представлена на рис. 2.6. Основними її елементами є

спектрофотометр та кріостат для контролю температури зразка. Для живлення нагрівача, розташованого в кристалотримачі, використовувався стабілізований блок живлення Б5-47, що забезпечував плавний нагрів зразка. Температура зразка контролювалася за допомогою термопари, ЕРС якої вимірювалася мілівольтметром. Для запобігання запотіванню оптичних вікон кріостата використовувався зовнішній нагрівач, підключений до лабораторного автотрансформатора (ЛАТР).

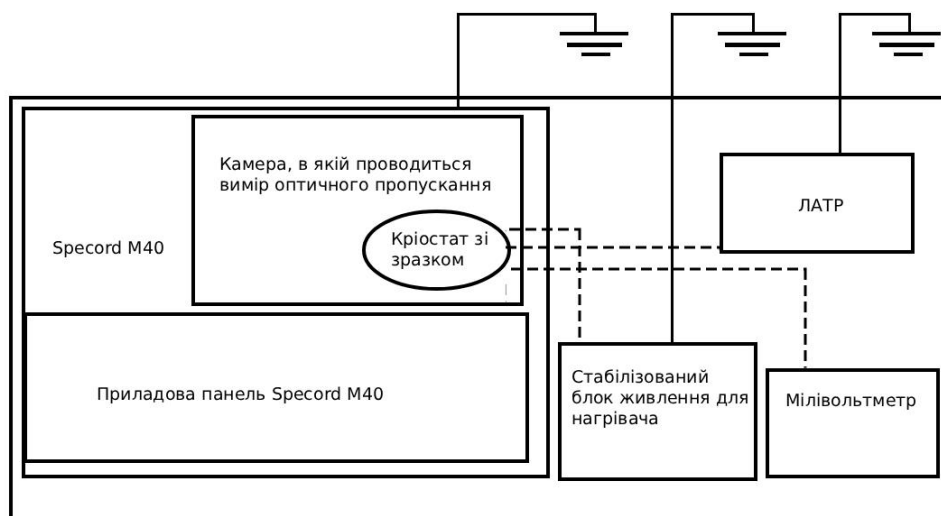


Рисунок 2.6 – Блок-схема експериментальної установки для реєстрація спектрів оптичного пропускання.

Для визначення коефіцієнта оптичного поглинання α на основі експериментально виміряних спектрів пропускання t використовувалася процедура перерахунку, що враховує багаторазове відбиття світла від передньої та задньої граней зразка. В області відносної прозорості зразка ($t > 10\%$), де внесок багаторазових внутрішніх відбиттів є суттєвим, зв'язок між пропусканням та поглинанням описується наступним співвідношенням:

$$t = \frac{(1 - R)^2 \cdot e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}}, \quad (2.6)$$

де t – вимірне оптичне пропускання, d – товщина зразка, R – коефіцієнт відбиття від однієї грані зразка, α – шуканий коефіцієнт оптичного поглинання. Спектр відбиття R розраховувався за формулою Френеля для нормального падіння світла

$R(h\nu) = [(n-1)/(n+1)]^2$, використовуючи дані для показника заломлення $n(h\nu)$ з роботи [81].

З рівняння (2.6) коефіцієнт поглинання α виражається в явній формі:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4t^2 R^2}}{2t} \right) \quad (2.7)$$

У спектральній області поблизу краю фундаментального поглинання, де пропускання є низьким ($t < 10\%$), внесок від багаторазових відбиттів стає нехтувано малим. У цьому випадку для розрахунку коефіцієнта поглинання використовувалося спрощене співвідношення, що враховує лише одноразове проходження світла та відбиття від двох поверхонь:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2}{2t} \quad (2.8)$$

Ця апроксимація дозволяє коректно визначити α в області сильного поглинання, де використання повної формули (2.7) може призводити до значних обчислювальних похибок.

Дослідження спектрів фотолюмінесценції

Для дослідження фотолюмінесценції використовувався автоматизований спектральний комплекс, призначений для реєстрації та подальшої математичної обробки спектрів випромінювання і збудження в діапазоні довжин хвиль від 200 до 2000 нм. Функціональна схема установки, наведена на рис. 2.7, складається з системи оптичного збудження, системи фотоелектричної реєстрації та системи керування.

Система оптичного збудження включає кілька джерел випромінювання. Для збудження використовувалися лазер ЛГМ-505 (1), що генерує випромінювання з довжиною хвилі 337 нм (енергія фотонів 3,68 еВ) та середньою потужністю 120 мВт, і лазер ЛГН-517 (3) з довжиною хвилі 441,6 нм (2,81 еВ) та середньою потужністю 10 мВт. Окрім лазерних джерел, застосовувалася ксенонова лампа

високого тиску ДКсШ-1000 (5) середньою потужністю 1000 Вт. Кожне джерело випромінювання було підключене до відповідного блоку живлення (2, 4, 6).

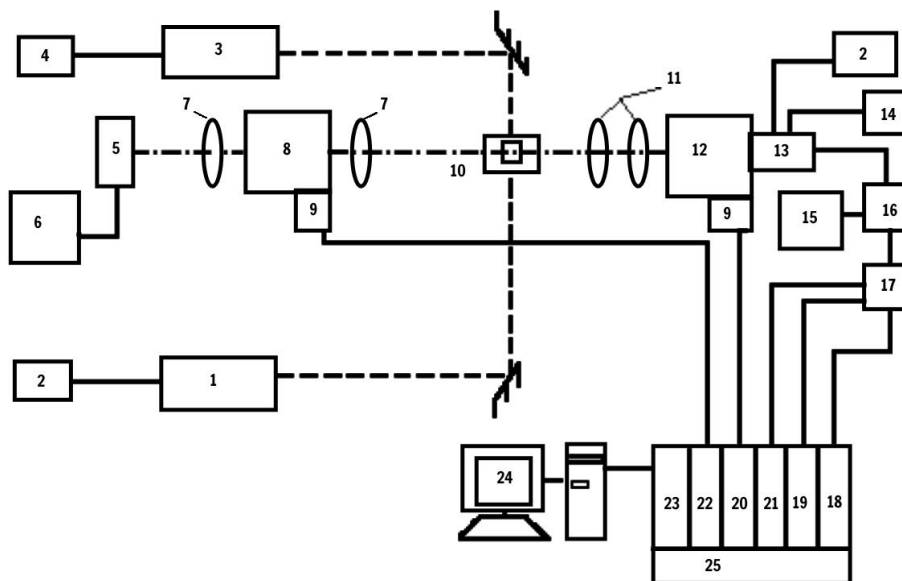


Рисунок 2.7 – Блок-схема оптичного спектрального комплексу для дослідження фотолумінесценції.

Під час експерименту випромінювання спрямовується перпендикулярно до оптичної осі системи та фокусується на зразок за допомогою системи фокусувальних лінз (7). Зразок розміщується в кварцовому кріостаті (10). До проходження на зразок збудливе світло проходить через монохроматор, який для дистанційного керування оснащено кроковим двигуном ДШМ-200-2 (9) із знижуючим редуктором. Цей двигун з'єднаний із модулем управління (21), що входить до складу системи КАМАК (25).

Після збудження речовини її власне випромінювання фокусується конденсором (11) на вхідну щілину реєстраційного монохроматора МДР-12 (12). Далі світлова енергія перетворюється у електричний сигнал за допомогою фотоелектронного помножувача ФЕП-136 (13), що має торцевий оптичний вхід, електростатичне фокусування електронів і систему з 11 діодів.

Отримані від ФЕП одноелектронні імпульси підсилюються широкопasmовим високочастотним транзисторним підсилювачем (16), після чого подаються на двопороговий дискримінатор (17). Рівні порогів задаються двома цифро-аналоговими перетворювачами ЦАП (19, 20), керування якими також здійснює

система КАМАК (25). Оброблені імпульси надходять на лічильник (18), інтегрований до комплексу КАМАК. Система здатна реєструвати до 10^5 імпульсів за секунду. Загальне керування усім вимірювальним комплексом здійснюється за допомогою системи КАМАК (25), з'єднаної з персональним комп'ютером ІВМ-486 (24) через блок сполучення (23).

2.3 Комп'ютерна обробка експериментальних результатів

Для обробки експериментальних даних, отриманих при дослідженні електричних та оптичних властивостей кристалів $\text{Na}_{0,5}\text{V}_{1,5}\text{TiO}_3$ та твердих розчинів на його основі, було застосовано програмний код, розроблений мовою Python. Програмний комплекс, реалізований в інтерактивному середовищі Jupyter Notebook, призначений для аналізу діелектричної проникності, електропровідності, оптичного пропускання та спектрів фотолюмінесценції. Архітектура програмного забезпечення передбачає послідовну обробку, що охоплює кілька етапів: від завантаження первинних експериментальних даних до їхньої візуалізації та подальшого теоретичного моделювання.

Ініціалізація та завантаження даних

Початковий етап обробки даних включає імпорт фундаментальних наукових бібліотек мови Python: Pandas для роботи з табличними структурами даних, NumPy для виконання чисельних операцій, SciPy для доступу до спеціалізованих математичних функцій, та Matplotlib для візуалізації результатів. Після ініціалізації середовища виконується завантаження первинних експериментальних вимірювань із зовнішнього файлу формату XLSX. Цей підготовчий етап забезпечує перетворення статичних даних у програмні об'єкти, структуровані для подальшого аналізу.

Теоретичне моделювання та аналіз фізичних процесів

Математичне моделювання експериментальних даних реалізовано у функціональному блоці Model, що є ключовим компонентом програмного

комплексу. Цей блок містить набір функцій, кожна з яких інкапсулює математичну модель для опису певного фізичного механізму. Шляхом підгонки параметрів моделей, таких як енергії активації чи часи релаксації, до експериментальних даних, програма дозволяє кількісно визначити фізичні характеристики досліджуваного матеріалу.

Для опису внеску в діелектричну проникність, зумовленого фазовими переходами, призначена функція E_{ps_inf} . Вона моделює аномалії на температурній залежності ϵ' , апроксимуючи їх сумою чотирьох функцій Гауса. Кожен гаусіан характеризується положенням на температурній шкалі, амплітудою та шириною, що дозволяє відтворити експериментальну форму піків.

Аналіз релаксаційних процесів виконується за допомогою функції $E_{ps_p_c}$, яка розраховує комплексний діелектричний внесок від поляризації. В її основі лежить узагальнена модель Коула – Коула, що дозволяє враховувати розподіл часів релаксації через параметр α . Температурна залежність середнього часу релаксації τ у моделі описується законом Арреніуса, що пов'язує його з енергією активації процесу E_a .

Функція E_{ps_c} моделює внесок наскрізної електропровідності σ в уявну частину діелектричної проникності ϵ'' . Температурна залежність провідності в цій моделі описується законом Арреніуса з енергією активації E_c . Цей розрахунок дозволяє коректно відокремити діелектричні втрати, зумовлені провідністю, від втрат, пов'язаних із релаксаційними процесами.

Сумарна комплексна діелектрична проникність розраховується функцією E_{ps_tot} . Вона інтегрує результати попередніх розрахунків шляхом послідовного виклику функцій E_{ps_inf} , $E_{ps_p_c}$ та E_{ps_c} і підсумовування їхніх внесків. Результат роботи цієї функції порівнюється з експериментальними даними для валідації теоретичної моделі.

Для аналізу спектрів комплексного імпедансу використовується функція $Impedance$, яка базується на методі еквівалентних електричних схем. Реалізована модель фізично відповідає неоднорідному матеріалу і складається з двох послідовно з'єднаних RC ланцюгів.

Візуалізація результатів

Завершальний етап обробки даних полягає у візуалізації та порівняльному аналізі, що реалізовано у блоці Plots. Функції цього блоку використовують бібліотеку Matplotlib для суміщення на одному графіку експериментальних даних та теоретичних залежностей, розрахованих за допомогою розроблених моделей. Таке візуальне зіставлення дозволяє оцінити ступінь адекватності теоретичної моделі експериментальним результатам.

Набір допоміжних функцій, таких як T_exp та ReEps_exp, слугує для вибірки даних з відповідних стовпців DataFrame, що спрощує структуру основного коду візуалізації.

Візуалізація результатів здійснюється за допомогою спеціалізованих функцій. Функція plot_eps призначена для аналізу діелектричних властивостей; вона наносить на один графік експериментальні точки для заданої частоти та теоретичні криві для дійсної та уявної частин діелектричної проникності, розраховані функцією Eps_tot. Для аналізу імпедансних спектрів використовується функція plot_imp, яка будує годографи комплексного імпедансу (діаграми Найквіста). Вона візуалізує залежність уявної частини імпедансу від дійсної, суміщаючи експериментальні точки, отримані при різних частотах, та теоретичну криву, згенеровану функцією Impedance.

Таким чином, розроблений програмний комплекс є інструментом, що забезпечує перехід від первинних експериментальних даних до отримання валідованих кількісних характеристик, необхідних для глибокого розуміння фізичних процесів та оптимізації властивостей досліджуваних функціональних матеріалів.

РОЗДІЛ 3 ДІЕЛЕКТРИЧНА РЕЛАКСАЦІЯ В КРИСТАЛАХ $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ТА ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$

Аналіз літератури свідчить, що, незважаючи на встановлений факт існування діелектричних аномалій у титанаті натрію-вісмуту (NBT) у високотемпературній області (приблизно 650–850 K), їхня фізична природа залишається предметом дискусій. Існуючі інтерпретації не дають вичерпного пояснення всієї сукупності експериментальних даних, зокрема сильної частотної дисперсії та, що принципово, оборотної зміни властивостей під дією термічної обробки.

В одній з перших робіт, що намагалася пояснити цю аномалію, Парк та Чанг зафіксували розмитий максимум діелектричної проникності в районі 720 K [53]. Подальші експерименти показали, що ця аномалія зникла при високих частотах, супроводжувалася значними діелектричними втратами і практично повністю усувалася при заміні срібних електродів на іонно-блокуючі платинові [82]. На основі цих спостережень було зроблено висновок, що аномалія не є проявом істинного фазового переходу, а має дефектну природу, пов'язану з поляризацією об'ємного заряду та міжфазними явищами на межі електрод-кристал. Альтернативні пояснення в рамках моделі дифузного фазового переходу також не змогли повністю описати поведінку NBT [25]. Невідповідності в даних різних дослідників можуть бути пов'язані з варіаціями у чистоті вихідних реагентів та особливостями технології синтезу зразків.

Ключовим недоліком існуючих моделей є їхня нездатність пояснити експериментальний факт: аномалія є нестабільною і її можна оборотно індукувати або усувати за допомогою термічної обробки. Оскільки відомо, що концентрацію та стан власних дефектів кристалічної ґратки можна контролювати шляхом відпалу в різних атмосферах і при різних температурах, це є вагомим свідченням на користь дефектного механізму.

Даний розділ присвячений дослідженню високотемпературної діелектричної релаксації в кристалах NBT та твердих розчинах на його основі (NBT-BT) з метою встановлення її безпосереднього зв'язку з дефектною підсистемою та з'ясування фізичних механізмів, відповідальних за її прояв.

3.1 Релаксація діелектричної проникності в $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$

Навіть для номінально чистого титанату натрію-вісмуту фізична природа високотемпературної діелектричної аномалії залишається не до кінця з'ясованою. Ранні дослідження зафіксували розмитий максимум діелектричної проникності в районі 720 К, який зникав при високих частотах і супроводжувався значними втратами [82]. Було встановлено, що ця аномалія практично повністю зникає при заміні активних срібних електродів на іонно-блокуючі платинові, що вказувало на її дефектну природу, пов'язану з об'ємно-зарядовою поляризацією. Метою даного підрозділу є дослідження високотемпературної діелектричної релаксації в монокристалах і кераміці $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ для з'ясування її механізмів.

3.1.1 Монокристали

На рис. 3.1а представлені температурні залежності діелектричної проникності ϵ' монокристалів NBT, виміряні в режимі нагрівання. На вставці до рис. 3.1а показано залежності, отримані в режимі охолодження. Для вихідних зразків, які раніше не піддавалися термічній обробці, в режимі нагрівання спостерігається суттєва частотна залежність $\epsilon'(T)$ у всьому досліджуваному діапазоні. На низьких частотах (0,5–1 кГц) можна виділити декілька характерних особливостей: перегин в області $T_R \approx 490$ К, що відповідає переходу до сегнетоелектричної ромбоєдричної фази; дифузний пік поблизу $T_m \approx 620$ К, який пов'язують з переходом у сегнетоеластичну тетрагональну фазу [21, 113]; та найбільш виражену частотно-залежну аномалію у вигляді максимуму біля 670 К. При температурах вище 750 К спостерігається сильне нелінійне зростання як дійсної ϵ' (рис. 3.1а), так і уявної ϵ'' (рис. 3.1б) частин діелектричної проникності, що є характерним для термічно активованих процесів, пов'язаних із рухливістю дефектів. Порівняння залежностей $\epsilon'(T)$, отриманих у режимах нагрівання та охолодження (рис. 3.1а), виявляє значні розбіжності та великий температурний гістерезис. Ключовою відмінністю є необоротний характер високотемпературної аномалії: релаксаційний максимум біля 670 К спостерігається лише під час першого циклу нагрівання і повністю відсутній як при подальшому охолодженні,

так і при наступних циклах вимірювань. Низькотемпературний гістерезис в області 470 – 620 К, що зберігається на всіх частотах, автори робіт [33, 82] пов'язують із пружною взаємодією між антисегнетоелектричними областями.

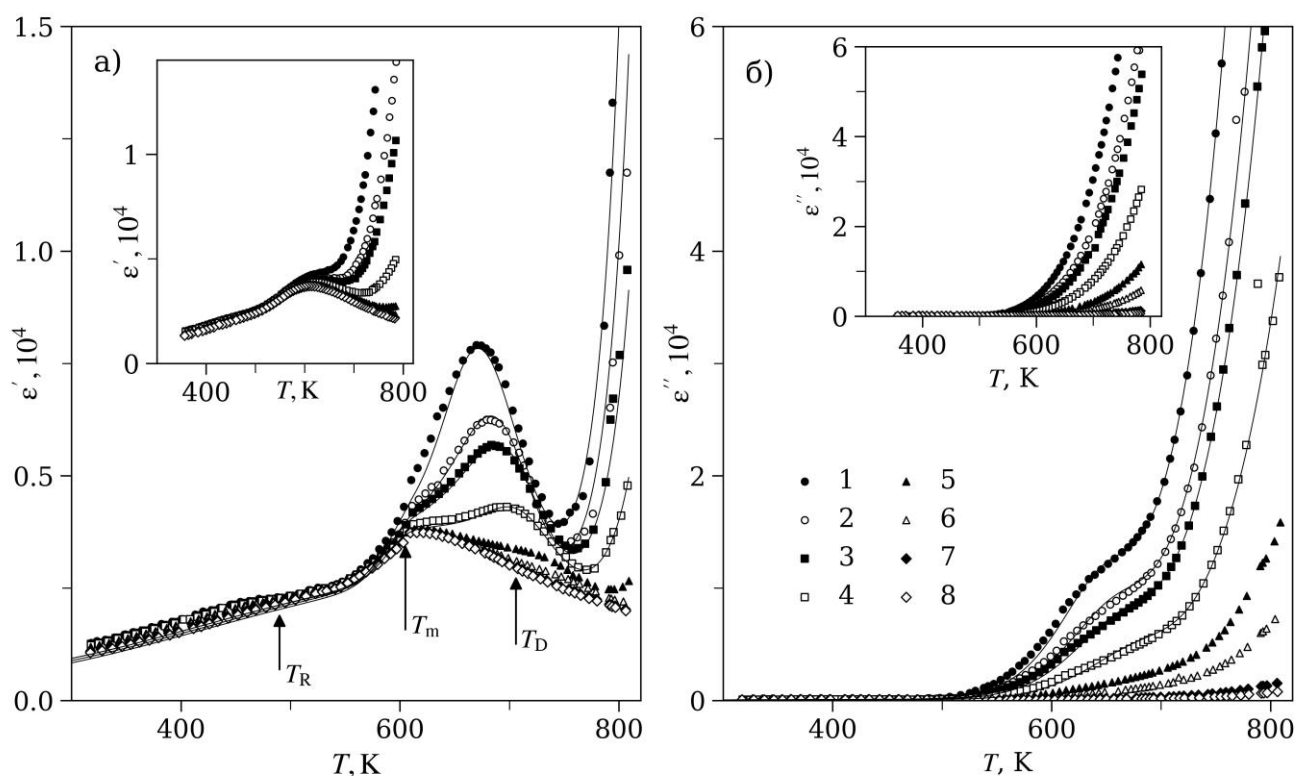


Рисунок 3.1 – Залежності $\epsilon'(T)$ (а) та $\epsilon''(T)$ (б), виміряні при нагріванні та охолодженні (вставка) вихідних кристалів NBT. Частоти змінного поля становили $f = 0,5$ (1); $0,8$ (2); 1 (3); 2 (4); 5 (5); 10 (6); 50 (7); 100 (8) кГц. Суцільні лінії розраховано на основі (3.3, 3.5) (детальний опис моделі наведено у підрозділі 3.4).

Така поведінка високотемпературних аномалій діелектричної проникності вказує на наявність у вихідних кристалах повільно релаксуючих полярних дефектів, стан яких змінюється при першому нагріванні. Утворення вакансій в А-позиції в структурі NBT (типу $A'A''BO_3$) є наслідком втрат частини Na і Bi в процесі росту кристалів. Для компенсації заряду, створеного вакансіями Na і Bi, утворюється необхідне число кисневих вакансій V_O . Ці вакансії можуть асоціюватися з катіонними вакансіями, утворюючи полярні дефектні комплекси, відповідальні за спостережувану низькочастотну діелектричну релаксацію при ~ 670 К. При нагріванні вище ~ 720 К ці комплекси необоротно дисоціюють. Утворені незв'язані, більш рухливі вакансії роблять внесок у провідність, що

пояснює експоненційне зростання ϵ' та ϵ'' при високих температурах. Асоціація полярних дефектів після закінчення першого циклу нагрівання-охолодження вимагає тривалого часу, що істотно перевищує характерні часи експерименту. Тому при повторних циклах вимірювань релаксаційний максимум ϵ' при 670 К не реєструється. Вочевидь, при першому нагріванні вище 770 К вміст таких дефектів значно знижується і максимум $\epsilon'(T)$ при ~ 670 К не виявляється для подальших температурних циклів нагрів-охолодження.

3.1.2 Кераміка

Температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності ϵ' для спеченої кераміки NBT, виміряні в режимі нагрівання, представлені на рисунку 3.2а. На кривих $\epsilon'(T)$ спостерігаються дві основні аномалії, що проявляються на всіх частотах вимірювального поля: перегин в області $T_R \approx 490$ К та дифузний пік поблизу $T_m \approx 620$ К. На відміну від монокристалів (п. 3.1.1), у керамічних зразках повністю відсутня інтенсивна високотемпературна релаксаційна аномалія, і діелектричний відгук відображає лише структурні перетворення при T_R та T_m . Залежності $\epsilon'(T)$, виміряні в наступних температурних циклах, повністю збігаються, вказуючи на відсутність необоротних змін.

На температурних залежностях уявної частини діелектричної проникності (ϵ'' , рис. 3.2б) у діапазоні високих частот ($f > 10$ кГц) можна виділити два максимуми при температурах ~ 430 К та ~ 670 К. У високотемпературній області ($T > 500$ К) спостерігається сильна частотна залежність ϵ'' та її нелінійне зростання на низьких частотах.

Порівняльний аналіз діелектричних властивостей кераміки та монокристалів NBT виявляє як спільні риси, так і принципові відмінності. Спільною властивістю є наявність низькотемпературного гістерезису ϵ' величиною ~ 40 – 50 К в області 470 – 620 К. Однак, на відміну від монокристалів, у кераміці відсутній гістерезис при $T > 620$ К, а також не спостерігається максимум проникності при 670 К. Крім того, значення ϵ'' у високотемпературному діапазоні для кераміки ($\sim 5 \cdot 10^3$) є приблизно на порядок нижчими, ніж для монокристалів ($\sim 5 \cdot 10^4$), що вказує на

суттєво менші діелектричні втрати та, ймовірно, нижчу концентрацію рухливих дефектів у спечених зразках.

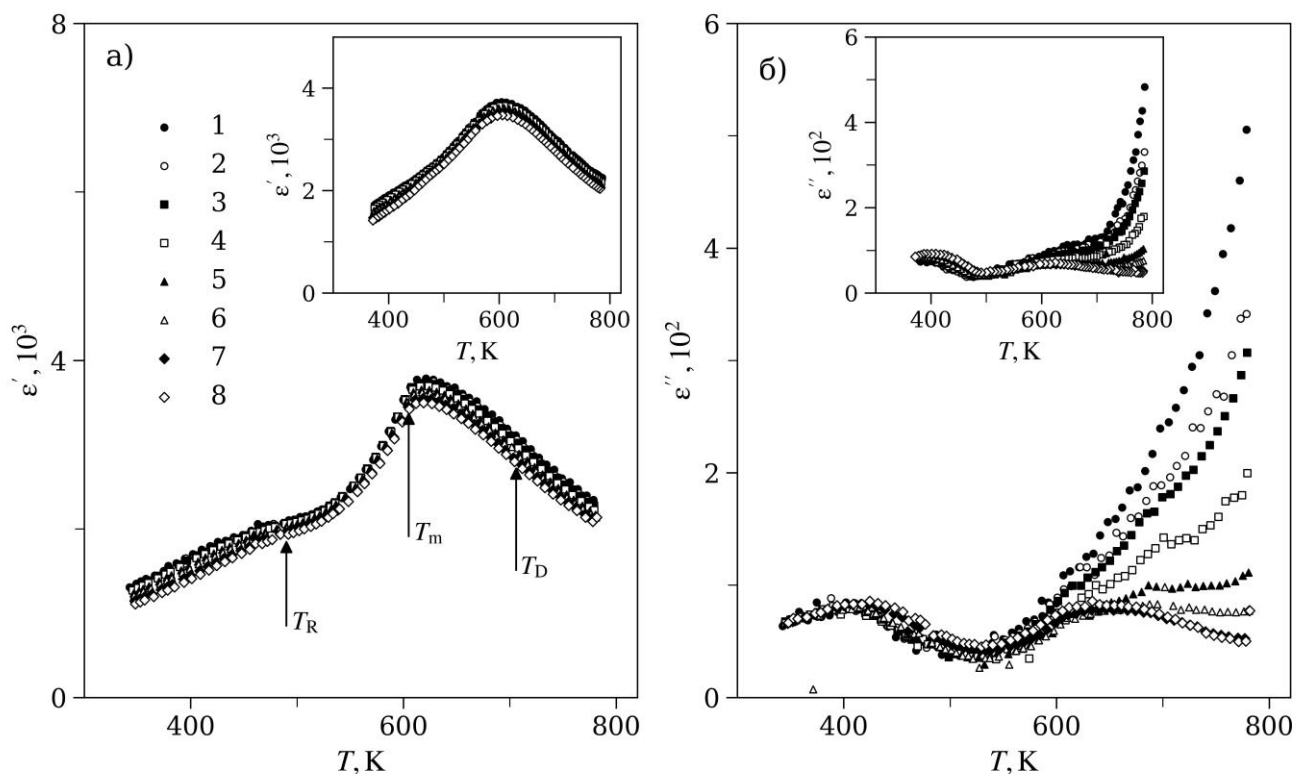


Рисунок 3.2 – Залежності $\epsilon'(T)$ (а) та $\epsilon''(T)$ (б), виміряні при нагріванні та охолодженні (вставка) необробленої кераміки NBT. Частоти змінного поля вказані у підпису до рис. 3.1.

Відмінності в діелектричній поведінці необроблених монокристалів та кераміки NBT, зокрема відсутність у кераміці релаксаційного максимуму поблизу ~ 670 K та суттєво нижчі значення ϵ'' у високотемпературній області, пояснюються різною термічною історією зразків та, як наслідок, різною концентрацією дефектів. Процес вирощування монокристалів NBT за методом Чохральського відбувається за температур, близьких до точки плавлення (~ 1570 K). За таких умов відбувається часткове випаровування летких компонентів, зокрема оксидів натрію та вісмуту. Втрата позитивно заряджених іонів Na^+ та Bi^{3+} призводить до утворення в структурі катіонних вакансій, що для збереження загальної електронейтральності кристала компенсується генерацією позитивно заряджених кисневих вакансій (V_O). Ці дефекти асоціюються, утворюючи стабільні полярні комплекси. Саме ці повільно релаксуючі полярні дефекти відповідають за появу інтенсивного та частотно-

залежного максимуму діелектричної проникності, що спостерігається у вихідних монокристалах в області 670 К під час першого нагрівання.

На відміну від цього, синтез кераміки відбувається за значно нижчих температур спікання (~1270 К). При цих температурах випаровування натрію та вісмуту є значно менш інтенсивним. Як наслідок, у керамічних зразках не утворюється висока концентрація V_O та пов'язаних із ними полярних дефектних комплексів. Через це в температурній залежності діелектричної проникності кераміки відсутня інтенсивна релаксаційна аномалія при 670 К, яка є характерною рисою необроблених монокристалів, а значення діелектричних втрат у високотемпературній області є на порядок нижчими.

3.1.3 Дефектні дипольні центри

Структурні дефекти суттєво впливають на фізичні властивості кристалічних матеріалів, особливо тих, що зазнають фазових переходів. Хоча концентрацію дефектів можна частково контролювати на етапі синтезу, вони також можуть індукуватися зовнішніми факторами, такими як термічне збудження або опромінення. Для кристалів складних оксидів зі структурою перовскіту кисневі вакансії (V_O) є найбільш типовими дефектами, утворення яких може супроводжуватися появою катіонних вакансій або захопленням збуджених електронів іонами титану. Дослідження методом ЕПР однозначно показали, що такі дефекти можуть виникати як термічно або фотоіндуковані центри в номінально чистих і легованих кристалах сімейства перовскіту [83–85].

Завдяки кулонівській взаємодії, кисневі вакансії можуть асоціюватися з іншими дефектами, створюючи полярні комплекси. Термічно активовані стрибки вакансій та пов'язаних з ними захоплених електронів між сусідніми позиціями призводять до переорієнтації дипольних моментів та сприяють переносу заряду. У загальному випадку, міграція незв'язаних кисневих вакансій між октаедрами TiO_6 також робить внесок в іонну провідність матеріалу.

У попередніх розділах (3.1.1 та 3.1.2) було висунуто припущення, що інтенсивний діелектричний пік зумовлений повільно релаксуючими полярними

дефектами, які термічно руйнуються при нагріванні. Численні дослідження підтверджують, що в структурах типу перовскіту іони титану можуть захоплювати слабо зв'язані електрони, утворюючи термічно або фотоіндуковані центри Ti^{3+} [85, 86]. Якщо захоплений електрон не пов'язаний з іншими дефектами, він може перескакувати між позиціями титану, роблячи внесок в електропровідність [41]. Однак ситуація змінюється, якщо центр Ti^{3+} знаходиться в найближчій координаційній сфері кисневої вакансії (V_O). Як показали автори робіт [87, 88], захоплений титаном електрон та киснева вакансія можуть утворювати стабільний асоційований комплекс ($Ti^{3+}-V_O$) (рис. 3.3а). Такі центри мають власний електричний дипольний момент, здатний до переорієнтації у зовнішньому полі, що робить внесок у діелектричну проникність. При нагріванні теплове збудження може викликати дисоціацію цих комплексів, що пояснює необоротне зникнення релаксаційного максимуму.

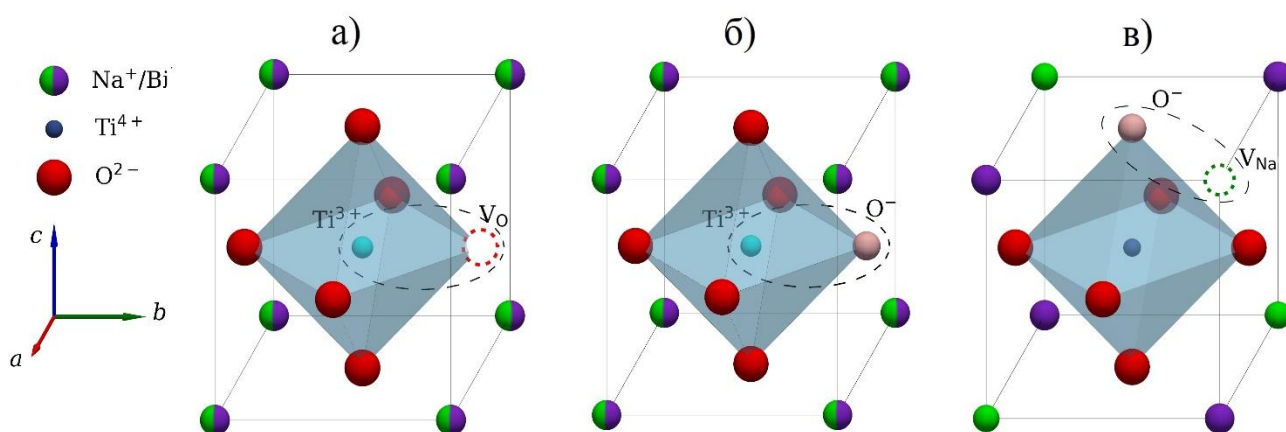


Рисунок 3.3 – Фрагмент кристалічної структури NBT з дипольним комплексом $Ti^{3+}-V_O$ в межах кисневого октаедра (а), дипольний комплекс $Ti^{3+}-O^-$ (б) та $V_{Na}-O^-$ (в).

В оксидних кристалах дірки, що компенсують заряд акцепторних дефектів, таких як катіонні вакансії, можуть локалізуватися на сусідніх іонах кисню, утворюючи зв'язані малі діркові полярони. Такі дефектні комплекси (наприклад, катіонна вакансія, асоційована з іоном O^-) є більш стабільними, ніж вільні полярони, і мають глибші енергетичні рівні в забороненій зоні [89, 90]. Прямим

експериментальним підтвердженням існування таких комплексів є дані електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Зокрема, дослідження модельних систем, таких як BaTiO_3 , легований акцепторними домішками (наприклад, Na^+ на місці Ba^{2+}), чітко ідентифікують сигнали від центрів O^- . Аналіз надтонкої взаємодії в спектрах ЕПР безпосередньо підтверджує утворення стабільного комплексу між акцепторним центром та локалізованою на кисні діркою, наприклад, типу $(\text{Na}'_{\text{Bi}} - \text{O}^\bullet)^{\times}$ [91, 92].

Поглинання фотона з енергією, що дорівнює або перевищує ширину забороненої зони ($\sim 2,92$ eV), ініціює перехід електрона з валентної зони (O 2p-орбіталі) в зону провідності (Ti 3d-орбіталі). У полярній решітці перовскіту вільні носії заряду швидко самолокалізуються: електрон захоплюється іоном Ti^{4+} , утворюючи малий електронний полярон Ti^{3+} , а дірка захоплюється іоном O^{2-} , утворюючи дірковий полярон O^- . При зближенні ці полярони можуть утворити зв'язану пару $(\text{Ti}^{3+} - \text{O}^-)$, що є, по суті, самолокалізованим екситоном (рис. 3.3б).

Інший механізм утворення дефектів пов'язаний з процесом росту кристалів NBT, під час якого відбувається випаровування летких компонентів з А-позиції, зокрема натрію. Втрата іонів Na^+ призводить до утворення катіонних вакансій з ефективним негативним зарядом (V_{Na}). Для збереження електронейтральності цей заряд компенсується утворенням електронної дірки (h), яка в полярній решітці NBT швидко самолокалізується на найближчому іоні кисню, перетворюючи його на парамагнітний центр O^- . Подальше кулонівське притягання між негативно зарядженою вакансією та позитивно зарядженим дірковим поляроном призводить до їх асоціації у стабільний, електронейтральний дипольний комплекс $(V_{\text{Na}} - \text{O}^-)$ (рис. 3.3в).

3.2 Аномалії $\epsilon(\omega, T)$ у твердих розчинах $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$

Введення BaTiO_3 до складу NBT додатково ускладнює дефектну структуру та, як наслідок, діелектричний відгук матеріалу. Утворення твердих розчинів призводить до зміни локальних спотворень ґратки, що може впливати на енергію утворення та рухливість дефектів, зокрема кисневих вакансій. Цей розділ

присвячений вивченню високотемпературної діелектричної аномалії в твердих розчинах NBT-BT.

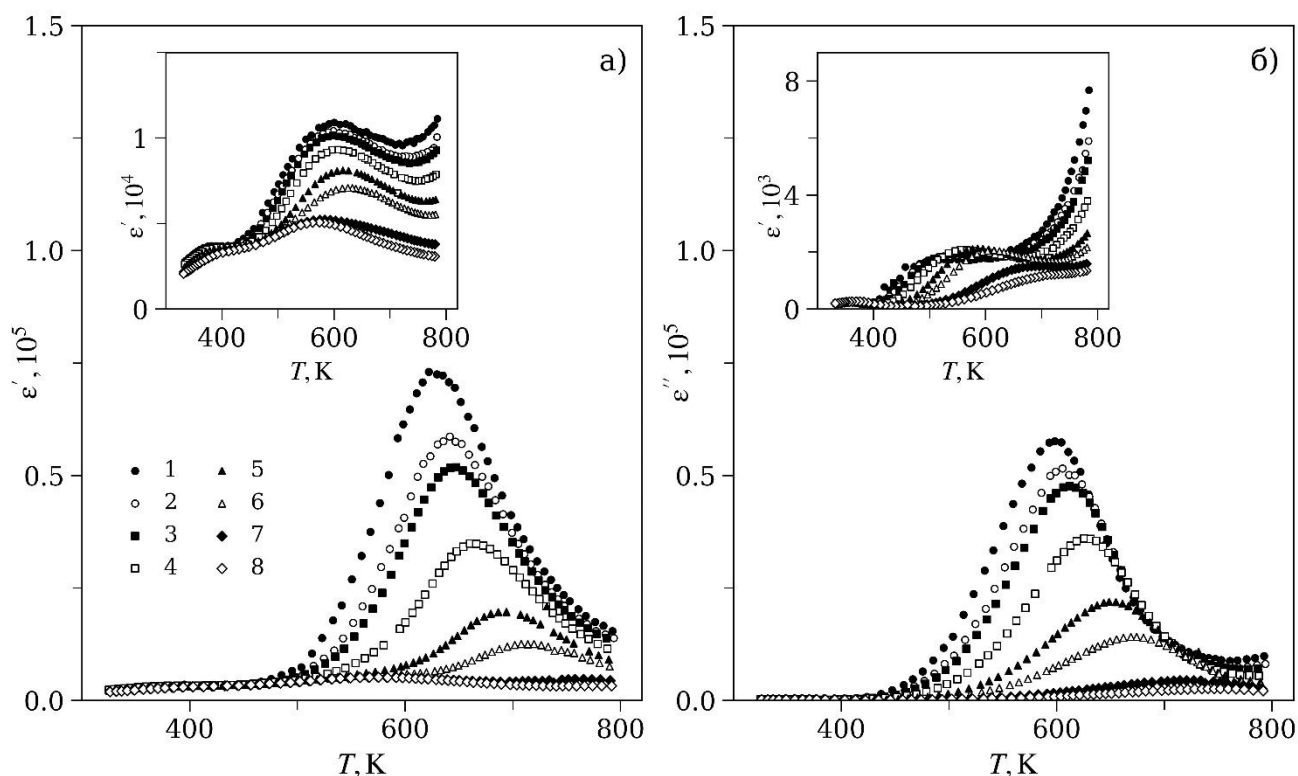


Рисунок 3.4 – Залежності $\epsilon'(T)$ (а) та $\epsilon''(T)$ (б), виміряні при нагріванні та охолодженні (вставка) вихідних кристалів 0,87NBT-0,13BT. Частоти змінного поля вказані у підпису до рис. 3.1.

На рис. 3.4 показано температурно-частотні залежності діелектричної проникності (ϵ' та ϵ'') для необробленого монокристала складу 0,87NBT-0,13BT, виміряні в режимі нагрівання. У низькочастотному діапазоні ($f = 0,5\text{--}10$ кГц) спостерігається інтенсивний, майже симетричний максимум ϵ' в інтервалі 630–720 К (рис. 3.4а). Цей максимум демонструє виражену релаксаційну поведінку: зі збільшенням частоти його амплітуда різко зменшується, а положення зміщується в бік вищих температур, стаючи практично нерозрізненим при $f > 10$ кГц. На залежностях $\epsilon''(T)$ (рис. 3.4б) також фіксується частотно-залежний максимум з амплітудою, сумірною з аномалією на $\epsilon'(T)$. На фоні інтенсивної аномалії $\epsilon'(T)$ при вищих частотах стають помітними інші, менш виражені особливості: вигин при 420 К та дифузний пік біля 580 К. Згідно з даними роботи [93], ці дві аномалії пов'язані зі структурними фазовими переходами.

Порівняння вимірювань, проведених у режимах нагрівання та подальшого охолодження (вставки до рис. 3.4а та 3.4б), виявило значний температурний гістерезис. Інтенсивний низькочастотний релаксаційний максимум як на $\epsilon'(T)$, так і на $\epsilon''(T)$ спостерігається під час першого циклу нагрівання. Після нагрівання зразка до температур вище 800 К амплітуда аномалії знижується майже на порядок і не відновлюється в наступних циклах вимірювань. Така поведінка вказує на термічно активований процес, що призводить до дисоціації або перебудови дефектних структур, відповідальних за спостережувану повільну релаксацію.

Аналогічна низькочастотна діелектрична дисперсія та температурний гістерезис раніше спостерігалися в кристалах чистого NBT. У випадку NBT це явище пояснюється відгуком повільно релаксуючих полярних дефектів, асоційованих з дипольними комплексами, що утворюються за участю кисневих вакансій. Для досліджуваного твердого розчину 0,87NBT-0,13BT релаксаційний максимум $\epsilon'(T)$ локалізований поблизу 630 К, тоді як для NBT він знаходиться біля 670 К. Важливо відзначити, що амплітуда цього максимуму у зразках 0,87NBT-0,13BT ($\epsilon'_{\max} \approx 5 \cdot 10^4$ для $f = 1$ кГц) є більш ніж на порядок вищою, ніж у кристалах NBT ($\epsilon'_{\max} \approx 3 \cdot 10^3$ для $f = 1$ кГц), що свідчить про значно вищу концентрацію дефектів у твердом розчині. Водночас високотемпературне зростання $\epsilon'(T)$, характерне для чистого NBT, у даному випадку не спостерігається, що, ймовірно, пов'язано зі зменшенням рухливості мобільних заряджених дефектів.

Відомо, що характер розподілу та неупорядкованість катіонів Na^+ та Bi^{3+} в А-позиції, а також наявність кисневих вакансій впливають на властивості NBT [92, 94]. Структурні та фазові перетворення в 0,87NBT-0,13BT є складнішими, ніж у NBT, через безлад в А-позиціях, зайнятих іонами Na^+ , Bi^{3+} та Ba^{2+} з різною валентністю, масою та іонним радіусом. Відповідні заміщення катіонів у ґратці NBT відіграють ключову роль і значно покращують сегнетоелектричні властивості. Структурна неупорядкованість в А-позиції структури 0,87NBT-0,13BT може бути результатом нестехіометрії Bi, Na та Ba, спричиненої випаровуванням оксидів під час синтезу кераміки та росту кристалів. Надлишковий заряд, внесений вакансіями Bi, Na та Ba, компенсується необхідною кількістю кисневих вакансій. Тому роль кисневих

вакансій також є важливою і сильно впливає на властивості системи NBT-BT. Релаксаційні максимуми $\epsilon'(T)$ для вирощених кристалів 0,87NBT-0,13BT та NBT спостерігаються поблизу 630 K та 670 K відповідно. У п. 3.1.3 було показано, що така низькочастотна діелектрична дисперсія в NBT визначалася власними дефектами, пов'язаними з дипольними комплексами, утвореними кисневими вакансіями V_O . Можна припустити, що подібні дипольні дефекти існують і в твердих розчинах 0,87NBT-0,13BT і спричиняють повільну діелектричну релаксацію (рис. 3.5). Вища концентрація таких дефектів у 0,87NBT-0,13BT порівняно з NBT та, ймовірно, вища енергія їх асоціації пояснюють спостережувані відмінності в діелектричному відгуку. Дипольні дефекти дисоціюють після термічної обробки, і релаксаційний пік $\epsilon'(T)$ зникає.

3.3 Вплив термічної обробки на поведінку $\epsilon(\omega, T)$

Структурні недосконалості суттєво впливають на фізичні властивості кристалів, іноді зумовлюючи явища, нехарактерні для ідеальної ґратки. Відтак, всебічне дослідження природи власних та домішкових дефектів і механізмів їхнього впливу на властивості матеріалів є актуальною науковою задачею. Результати таких досліджень стали підґрунтям для розробки технологічних підходів до контрольованого формування дефектної підсистеми, що отримало назву «інженерія дефектів». Ключовими інструментами цього підходу є легування ізо- та гетеровалентними домішками, застосування зовнішніх полів, а також термічна обробка в контрольованих атмосферах, яка є центральним методом у даній роботі.

Чутливість високотемпературної діелектричної релаксації до умов термічної обробки є експериментальним свідченням її дефектної природи. Зокрема, відпал в атмосферах із різним парціальним тиском кисню є відомим методом контролю концентрації кисневих вакансій. Тому в даному підрозділі досліджується вплив відпалу на повітрі (окиснювальна атмосфера) та у вакуумі (відновлювальна атмосфера) на діелектричні спектри кристалів NBT та NBT-BT. Порівняльний аналіз властивостей зразків до та після зазначених обробок дозволить встановити

безпосередній зв'язок між спостережуваними діелектричними аномаліями та концентрацією кисневих вакансій у структурі.

3.3.1 Монокристали та кераміка $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$

Згідно з результатами, представленими вище (п. 3.1) можна припустити, що в необробленому кристалі NBT існує два типи дефектів: дипольні дефекти, що за припущенням призводять до появи релаксаційного максимуму $\epsilon'(T)$ і рухливі дефекти, що дають внесок в ϵ'' при високих температурах. Вміст кисневих вакансій, а отже і більш складних дефектів, в які вони входять, можливо контролювати шляхом відпалу при певних температурах в атмосферах з різним вмістом кисню.

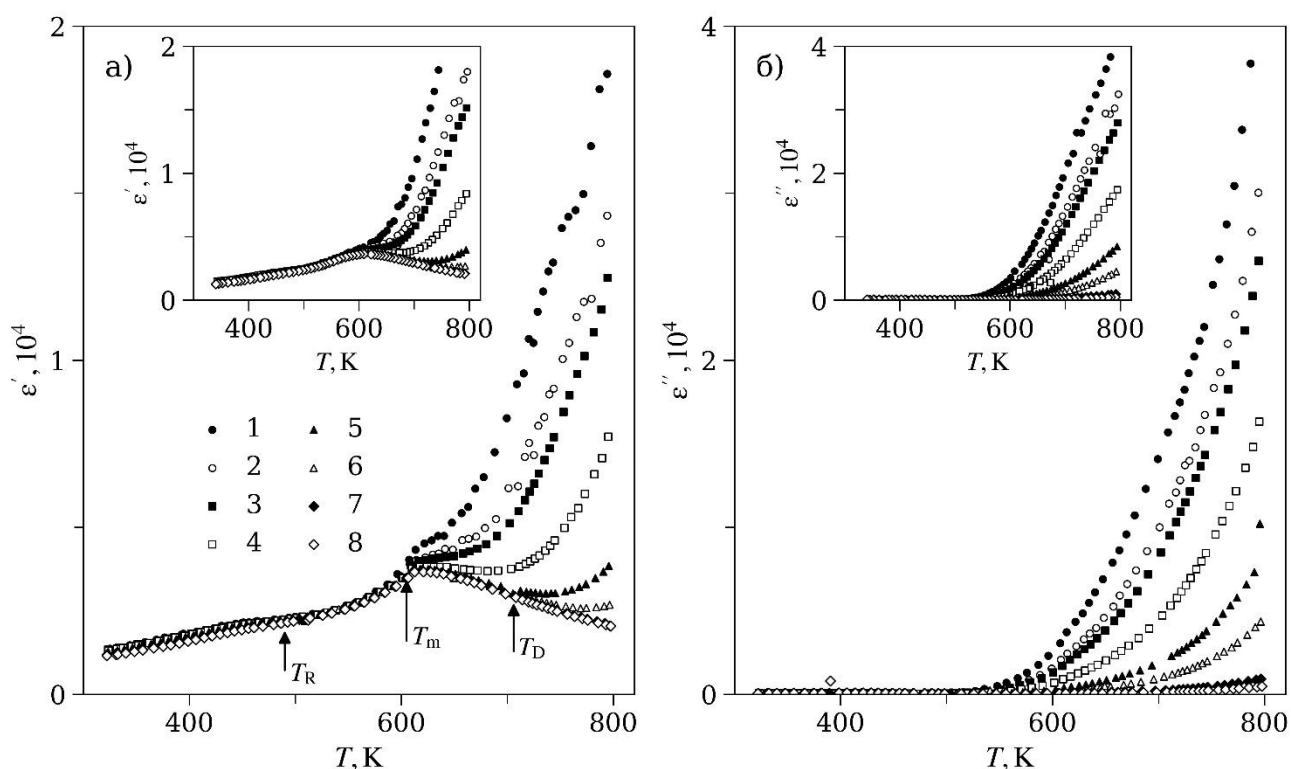


Рисунок 3.5 – Залежності $\epsilon'(T)$ (а) та $\epsilon''(T)$ (б), виміряні при нагріванні та охолодженні (вставка) кристалів NBT, відпалених у повітрі при температурі 870К. Частоти змінного поля $f = 0,5$ (1); 0,8 (2); 1 (3); 2 (4); 5 (5); 10 (6); 50 (7); 100 (8) кГц.

На рис. 3.5а представлено температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності (ϵ') монокристалів NBT після відпалу на повітрі при 870 К. При нагріванні вище 600 К спостерігається значне частотно-залежне зростання ϵ' , при цьому характерний для даної системи релаксаційний максимум

відсутній. Аналогічна поведінка властива й уявній частині діелектричної проникності (ϵ''), температурні залежності якої показано на рис. 3.5б. Зокрема, в області температур $T > 600$ К фіксується її нелінійне зростання ϵ'' , яке є найбільш вираженим на низьких частотах вимірювального поля та нівелюється зі збільшенням f . Така поведінка $\epsilon''(T)$ пов'язується з внеском у діелектричні втрати мобільних заряджених дефектів. Вимірювання проводили на вихідних зразках, вирізаних перпендикулярно до напрямку росту, в режимах нагрівання та охолодження зі швидкістю 100 К/год.

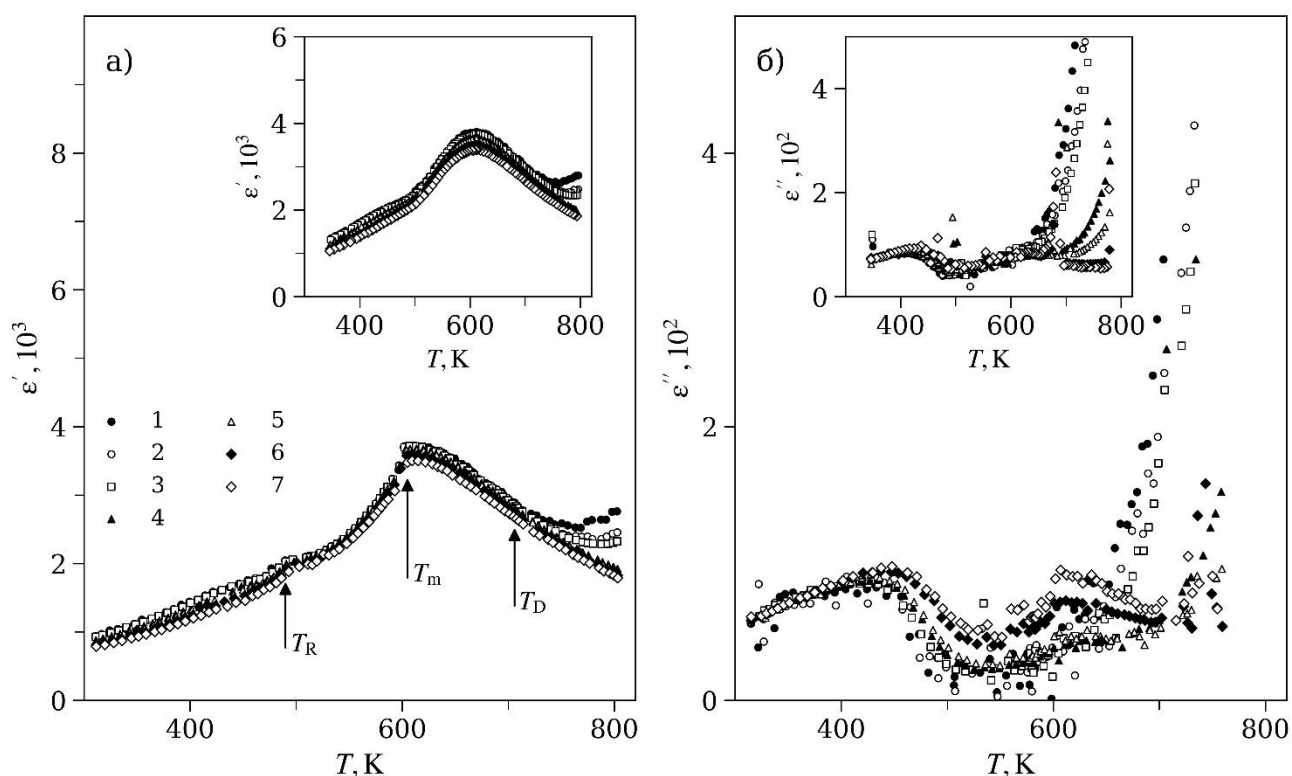


Рисунок 3.6 – Залежності $\epsilon'(T)$ (а) та $\epsilon''(T)$ (б), виміряні при нагріванні та охолодженні (вставка) кристалів NBT, відпалених у повітрі при температурі 1070К. Частоти змінного поля становили $f = 0,5$ (1); $0,8$ (2); 1 (3); 5 (4); 10 (5); 50 (6); 100 (7) кГц.

На рис. 3.6а представлено температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності ϵ' для кристалів NBT, відпалених на повітрі при 1070 К. Поблизу ~ 490 К чітко спостерігається перегин на кривій $\epsilon'(T)$ із помітною частотною дисперсією, що асоціюється з переходом від сегнетоелектричного до релаксорного стану. У високотемпературній області виявляється широкий

інтенсивний максимум при $T_m^{\text{heat}} \sim 610$ К, який слабо залежить від частоти вимірювального поля f . Цей пік демонструє температурний гістерезис: під час охолодження максимум зміщується до нижчих температур ($T_m^{\text{cool}} \sim 600$ К), а подальший спад ϵ' відбувається повільніше порівняно з режимом нагрівання (вставка до рис. 3.6а). Важливо зазначити, що високотемпературний відпал (1070 К, рис. 3.6а) призводить не тільки до зникнення релаксаційного максимуму ($T \sim 670$ К), а й до усунення високотемпературного зростання ϵ' (при $T > 750$ К), яке спостерігалось у вихідних (рис. 3.1) та відпалених при 870 К (рис. 3.7) зразках через ємнісні ефекти.

Температурні залежності уявної частини діелектричної проникності ϵ'' для цих зразків показано на рис. 3.6б. На кривих $\epsilon''(T)$ наявні лише слабо виражені аномалії, що корелюють з особливостями на залежностях $\epsilon'(T)$. Вище ~ 650 К значення ϵ'' починає зростати, причому цей ефект є найбільш вираженим на низьких частотах і нівелюється з їх збільшенням. Ключовим результатом є те, що значення ϵ'' у високотемпературній області зменшилися приблизно на два порядки порівняно з необробленими та відпаленими при 870 К зразками. Це вказує на значне зменшення концентрації мобільних заряджених дефектів, що визначають величину діелектричних втрат. Отримані результати добре узгоджуються з даними, опублікованими в інших роботах [48, 92, 93, 95].

З метою дослідження впливу підвищеної концентрації кисневих дефектів на електричні властивості, монокристали NBT піддавалися термічній обробці у вакуумі. Для цього використовувалися зразки, що відрізнялися попередньою термічною історією: зразки послідовності I, попередньо відпалені на повітрі при 870 К, та зразки послідовності II, попередньо відпалені на повітрі при 1070 К. Подальша вакуумна обробка для обох типів зразків проводилася при температурі 1070 К протягом 2 годин.

На рис. 3.7а представлено температурні залежності діелектричної проникності ϵ' , виміряні в режимі нагрівання для зразків NBT типу А після їхнього відпалу у вакуумі. Спостерігається суттєва частотна залежність ϵ' у всьому досліджуваному температурному діапазоні, яка є особливо вираженою в околі

670 К. На низьких частотах ($f < 2$ кГц) можна виділити ті ж характерні аномалії, що й у вихідному кристалі: перегин при $T_R \approx 490$ К, дифузний пік поблизу $T_m \approx 620$ К та нелінійне зростання ϵ' при $T > 700$ К.

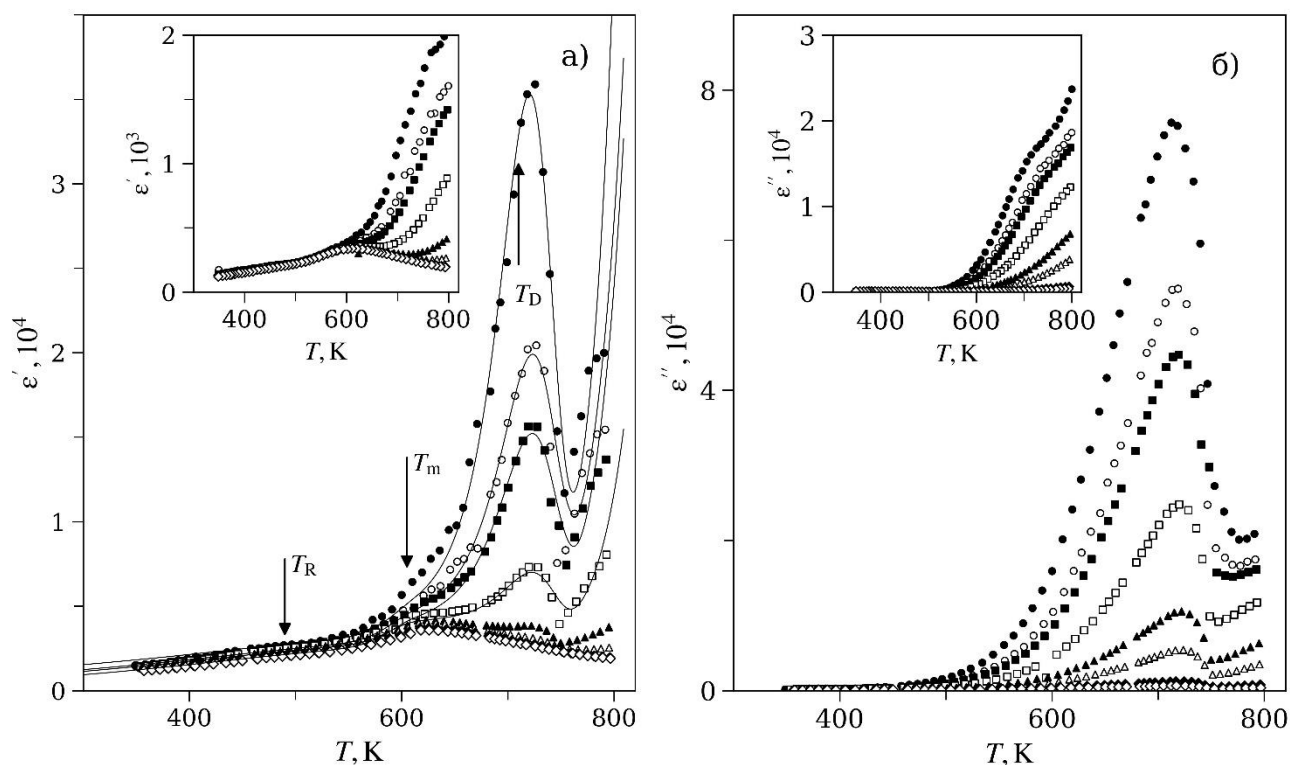


Рисунок 3.7 – Залежності $\epsilon'(T)$ (а) та $\epsilon''(T)$ (б), виміряні при нагріванні та охолодженні (вставка) зразків NBT послідовності І, відпалених у вакуумі при температурі 1070К. Частоти змінного поля вказані у підпису до рис. 3.1. Суцільні лінії розраховано на основі (3.3, 3.5).

Вакуумна обробка зразків типу А призвела до значного посилення високотемпературної релаксаційної аномалії. У порівнянні з вихідним зразком, частотно-залежний максимум $\epsilon'(T)$ змістився на ~ 30 К у бік вищих температур (до ~ 700 К), а його амплітуда збільшилася приблизно в 5 разів. На залежностях уявної частини діелектричної проникності $\epsilon''(T)$ (рис. 3.7б) також спостерігається інтенсивний частотно-залежний максимум на фоні нелінійного зростання, амплітуда якого ($\sim 8 \cdot 10^4$) приблизно у 2 рази перевищує амплітуду максимуму ϵ' . Важливою особливістю є необоротний характер цієї індукованої вакуумним відпалом аномалії. Порівняння режимів нагрівання та охолодження показує, що релаксаційний максимум на залежностях $\epsilon'(T)$ та $\epsilon''(T)$ спостерігається лише під час

першого циклу нагрівання і повністю зникає при подальшому охолодженні та в наступних циклах вимірювань.

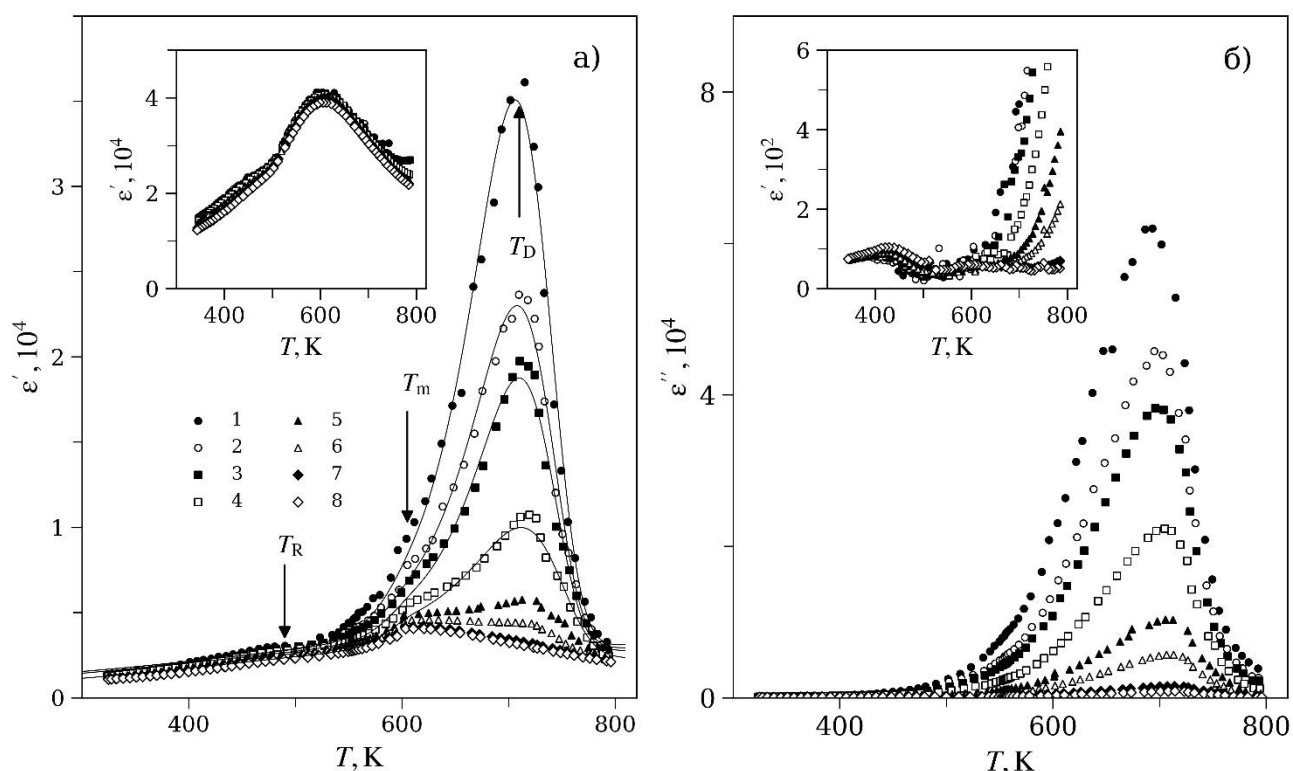


Рисунок 3.8 – Залежності $\epsilon'(T)$ (а) та $\epsilon''(T)$ (б), виміряні при нагріванні та охолодженні (вставка) зразків NBT послідовності II, відпалених у вакуумі при температурі 1070К. Частоти змінного поля вказані у підпису до рис. 3.1. Суцільні лінії розраховано на основі (3.3, 3.5).

На рис. 3.8а представлено температурні залежності діелектричної проникності (ϵ') для зразків NBT типу В, виміряні в режимі нагрівання після відпалу у вакуумі при 1070 К. У результаті цієї обробки в діапазоні 700–720 К з'являється інтенсивний, майже симетричний максимум ϵ' , який демонструє виражену релаксаційну поведінку: зі збільшенням частоти його амплітуда зменшується, а положення зміщується в бік вищих температур, стаючи практично нерозрізненим при $f > 10$ кГц.

Менш інтенсивні аномалії, що спостерігаються на вищих частотах, такі як вигин при ~ 480 К та дифузний пік при T_m , збігаються з аналогічними особливостями, що спостерігалися для зразків, відпалених на повітрі (рис. 3.7а), і відображають структурні фазові переходи в NBT. Як і в попередніх випадках,

індукований вакуумним відпалом низькочастотний пік $\epsilon'(T)$ спостерігається лише під час першого циклу нагрівання, зникаючи при подальшому охолодженні (вставка до рис. 3.8а).

На рис. 3.8б показано відповідний максимум на температурних залежностях уявної частини діелектричної проникності (ϵ''). Цей пік також різко зменшується зі збільшенням частоти і зникають у наступних циклах охолодження та нагрівання. Після першого циклу нагрівання-охолодження температурні залежності $\epsilon''(T)$ стають подібними до залежностей для зразків, відпалених на повітрі при 1070 К (рис. 3.8б): вони демонструють лише слабо виражені аномалії, що відповідають фазовим переходам, та експоненційне зростання втрат при $T > 650$ К.

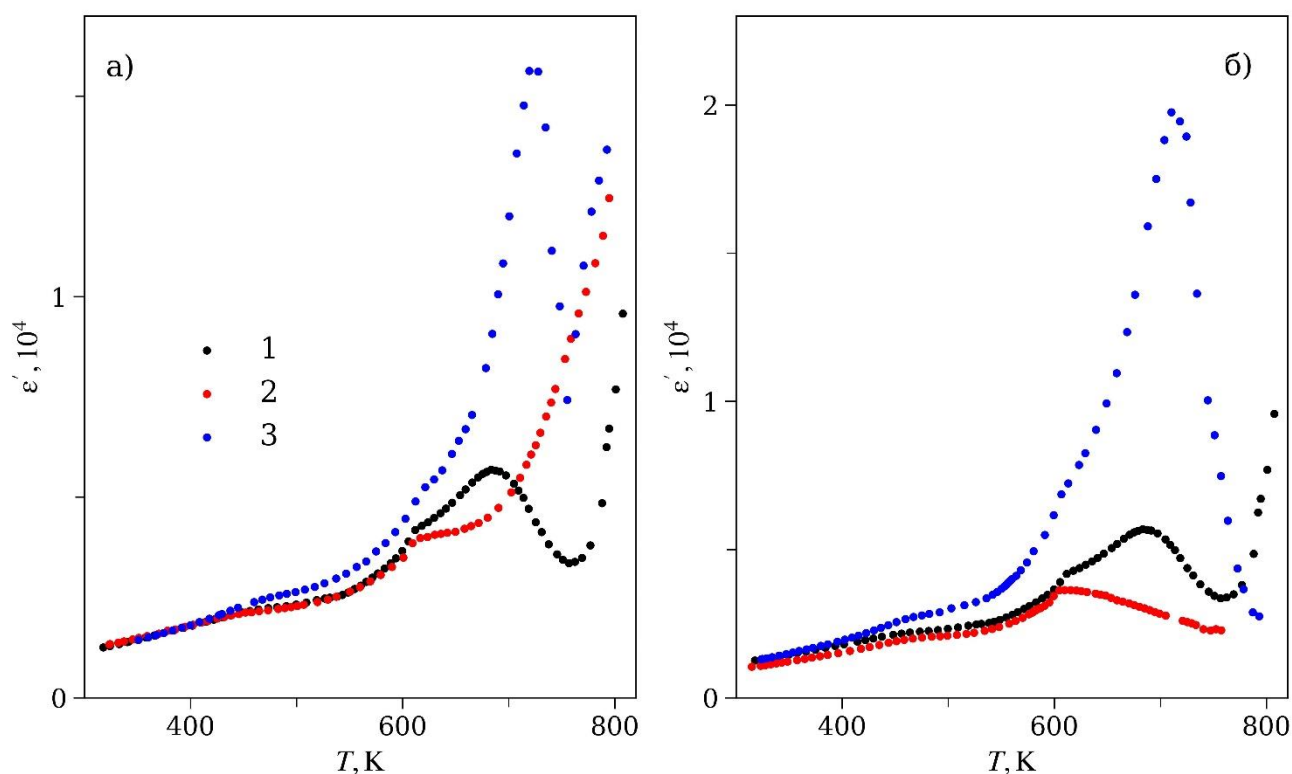


Рисунок 3.9 – Залежності $\epsilon'(T)$ монокристалів NBT після термообробки: (а) послідовність I (1 – необроблений кристал; 2 – оброблений на повітрі, 870 К; 3 – оброблений у вакуумі, 1070 К). (б) послідовність II (1 – необроблений кристал; 2 – оброблений на повітрі, 1070 К; 3 – оброблений у вакуумі, 1070 К). Частота змінного поля $f = 1$ кГц.

Порівняльний аналіз результатів для двох послідовностей термічної обробки представлений на рис. 3.9. Для першої послідовності (рис. 3.9а), вихідний,

необроблений зразок (крива 1) демонструє релаксаційну аномалію в діапазоні 600–700 К з максимумом діелектричної проникності поблизу 670 К. Після відпалу на повітрі при 870 К (крива 2) інтенсивність цього релаксаційного піку значно зменшується, проте нелінійне зростання $\epsilon'(T)$ та $\epsilon''(T)$ при температурах вище 700 К, пов'язане з провідністю, зберігається. Подальший відпал у вакуумі при 1070 К (крива 3) призводить до відновлення та значного посилення низькочастотного релаксаційного максимуму, амплітуда якого зростає приблизно в п'ять разів порівняно з вихідним станом.

На відміну від цього, друга послідовність обробки (рис. 3.9б) призводить до більш кардинальних змін. Високотемпературний відпал на повітрі при 1070 К (крива 2) спричиняє зникнення не лише релаксаційного піку біля 670 К, але й нелінійного зростання діелектричної проникності та втрат при $T > 700$ К. Це свідчить про те, що вища температура відпалу на повітрі ефективніше усуває дефекти, відповідальні за високотемпературну провідність. Однак, як і в першому випадку, подальший відпал у вакуумі при тій самій температурі 1070 К (крива 3) знову індукує інтенсивний релаксаційний максимум. Таким чином, результати обох послідовностей обробки узгоджуються між собою і підтверджують, що вакуумна термічна обробка є причиною утворення або активації дефектів, відповідальних за спостережувану релаксацію.

Надалі розглядався вплив термічної обробки на електричні властивості керамічних зразків NBT. Температурні залежності діелектричної проникності, виміряні в режимі нагрівання для кераміки, попередньо відпаленої на повітрі при 1070 К, представлені на рис. 3.10. На відміну від монокристалів, залежність $\epsilon'(T)$ для кераміки практично не змінюється після термічної обробки на повітрі. Вона відображає лише структурні перетворення в околі температур T_R та T_m і не містить високотемпературних аномалій (рис. 3.10а). Температурна поведінка уявної частини діелектричної проникності (ϵ'') для цих зразків показана на рис. 3.10б.

На залежностях $\epsilon''(T)$ спостерігаються лише слабкі аномалії, що корелюють з особливостями на кривих $\epsilon'(T)$. Починаючи з температури близько 600 К, значення ϵ'' демонструє стрімке, частотно-залежне зростання, характерне для процесів

провідності. Слід зазначити, що величини ϵ'' у високотемпературній області також практично не змінилися у порівнянні з необробленими керамічними зразками. Цей факт може свідчити про те, що відпал на повітрі при 1070 К не призводить до суттєвої зміни концентрації мобільних заряджених дефектів, які є основним джерелом високотемпературних діелектричних втрат у кераміці.

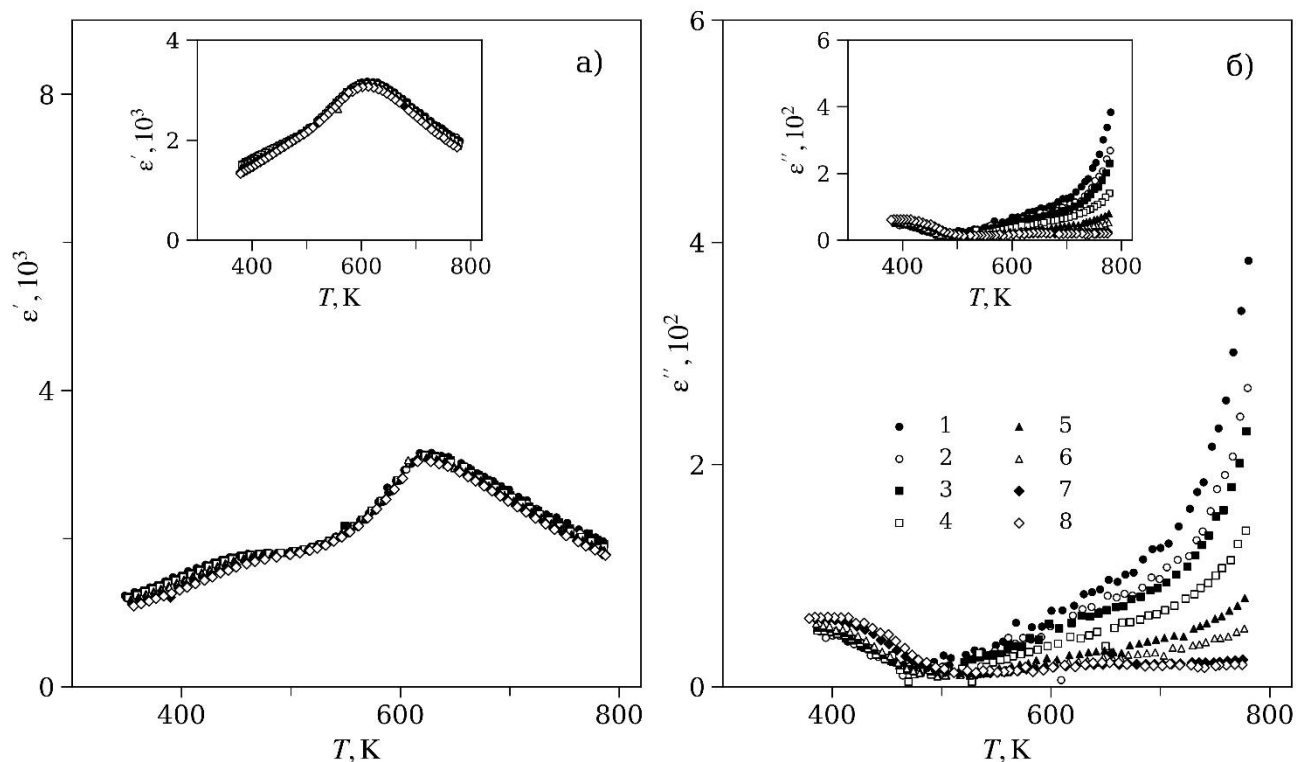


Рисунок 3.10 – Залежності $\epsilon'(T)$ (а) та $\epsilon''(T)$ (б), виміряні при нагріванні та охолодженні (вставка) зразків кераміки NBT, відпалених у повітрі при температурі 1070 К. Частоти змінного поля вказані у підпису до рис. 3.1.

Далі зразки кераміки NBT піддавали термообробці у вакуумі, охолоджували до кімнатної температури, після чого вимірювали їх електричні властивості. Отримані дані наведено на рис. 3.11. Видно, що після термообробки в діапазоні 700 – 780 К $\epsilon'(T)$ демонструє інтенсивний максимум ($\epsilon_{\max} \sim 5 \cdot 10^4$, $f = 0.5$ кГц), який сильно залежить від частоти f (рис. 3.11а). Зі збільшенням f пік $\epsilon'(T)$ різко зменшується за величиною і зміщується в бік вищих температур. Подібно до даних, отриманих для монокристалів NBT (п. 3.1.1), інтенсивний максимум $\epsilon'(T)$ (рис. 3.11а) можна було виявити лише для першого циклу нагрівання, і він зникав для наступних циклів охолодження і нагрівання.

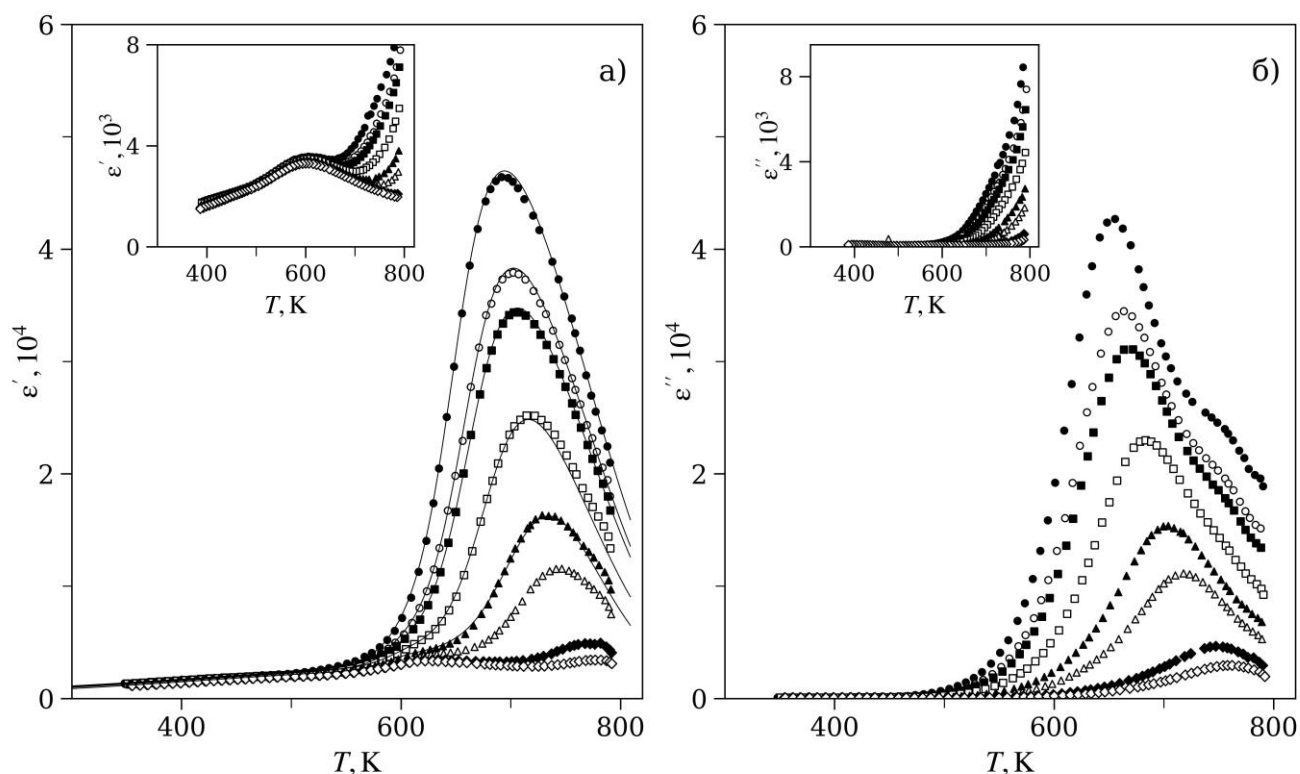


Рисунок 3.11 – Залежності $\epsilon'(T)$ (а) та $\epsilon''(T)$ (б), виміряні при нагріванні та охолодженні (вставка) зразків кераміки NBT, відпалених у вакуумі при температурі 1070К. Частоти змінного поля вказані у підпису до рис. 3.1. Суцільні лінії розраховано на основі (3.5, 3.7).

На рис. 3.11б показано залежності $\epsilon'(T)$ кераміки NBT, попередньо термічно обробленої у вакуумі (1070 К, 2 год). Можна виділити пік $\epsilon''(T)$, який відповідає максимуму дійсної частини діелектричної проникності (рис. 3.11а). Зі збільшенням частоти змінного поля піки $\epsilon''(T)$ різко зменшуються і зникають при наступних циклах охолодження і нагрівання. Температурні залежності уявної частин діелектричної проникності ϵ'' , виміряні при охолодженні кристалів, подібні до залежностей монокристалів NBT, відпалених у вакуумі при температурі 1070К (рис. 3.10). Залежності $\epsilon''(T)$ демонструють слабо виражені аномалії, відповідні до перегину і широкого піку $\epsilon'(T)$.

3.3.2 Кристали $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$

В монокристалі NBT спостерігали повільну діелектричну релаксацію зі специфічною частотною дисперсією в околі 670 К (п. 3.1.1, п. 3.3.1). Було

висловлено припущення, що аномальна релаксація ϵ зумовлена асоційованими дефектними комплексами на основі кисневих вакансій (V_O). Цей пункт присвячено дослідженню електричних властивостей кристалічного розчину $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$, склад якого $x = 0,13$ вибрано поблизу морфотропної фазової межі [48, 96, 97]. Для отримання інформації про дефекти, які впливають на електричні властивості, було виміряно діелектричну проникність ϵ для попередньо необробленого кристала $0,87\text{NBT}-0,13\text{BT}$, а також для кристалів, оброблених на повітрі та у вакуумі.

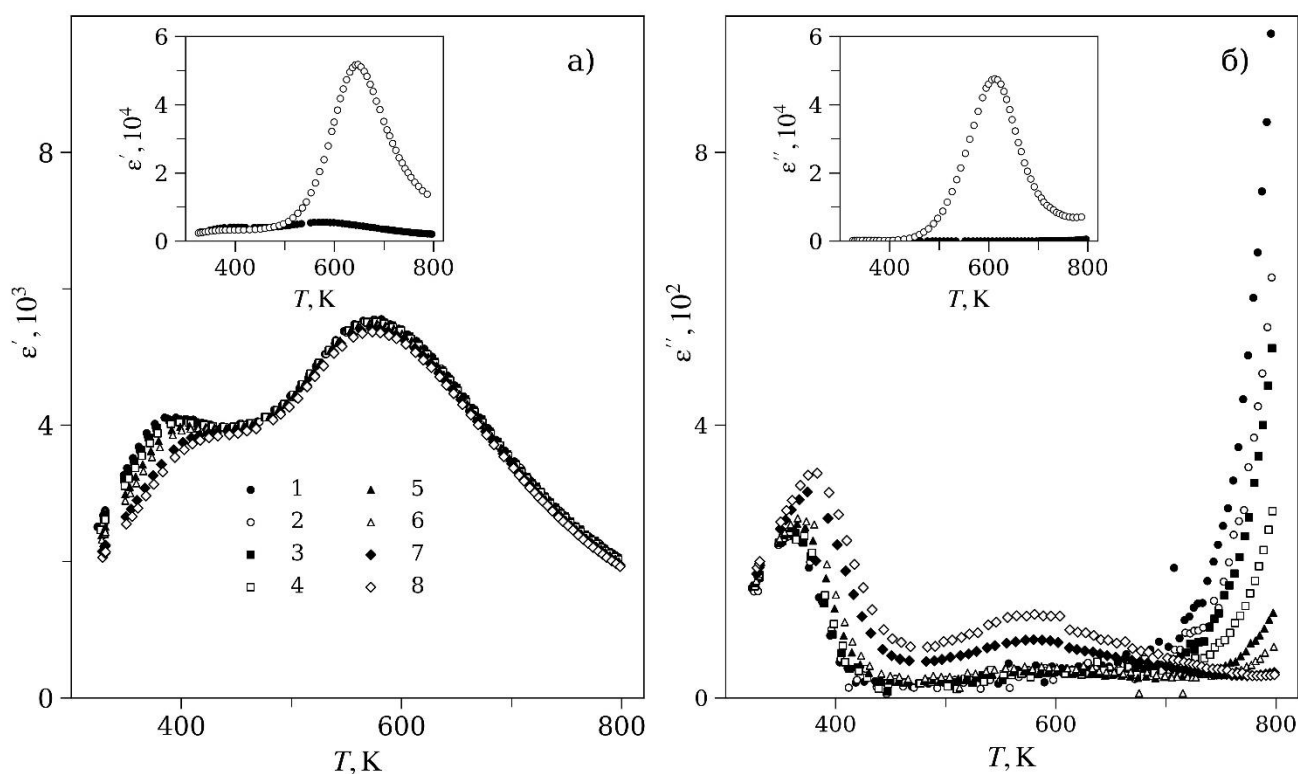


Рисунок 3.12 – Залежності $\epsilon'(T)$ (а) та $\epsilon''(T)$ (б) зразків монокристала $0,87\text{NBT}-0,13\text{BT}$, відпалених на повітрі при температурі 1070 К. На вставці показано порівняння з необробленими монокристалами. Частоти змінного поля вказані у підпису до рис. 3.1.

На рис. 3.12 показано температурні залежності діелектричної проникності та провідності зразків $\text{NBT}-0,13\text{BT}$, відпалених на повітрі при 1070 К протягом 1 год. Після термообробки зразка $\text{NBT}-x\text{BT}$ на повітрі були виміряні температурно-частотні залежності діелектричної проникності при нагріванні. Отримані результати наведено на рис. 3.12а, б. Слід зазначити, що в досліджуваному кристалі

концентрація компонента ВТ ($x = 0,13$) лежить дещо за межами інтервалу МФМ ($0,05 < x < 0,09$), який зазвичай згадується в літературі [12, 96], і структура повинна відповідати скоріше тетрагональній сегнетоелектричній фазі ВТ. Тим не менше, можна бачити, що нижче ~ 470 К $\epsilon'(T)$ досить плавно зменшується і демонструє помітну частотну дисперсію (рис. 3.14а). Згідно з даними, опублікованими в роботі [98], склади NBT-ВТ за межами області МФМ демонструють частотну дисперсію вище T_d і стрибкоподібне зменшення $\epsilon'(T)$ при переходах до ромбічної сегнетоелектричної фази чистого NBT ($x < 0,05$) або до тетрагональної сегнетоелектричної фази чистого ВТ ($x > 0,09$). Розбіжність між значенням концентрації ВТ ($x = 0,13$) та інтервалом МФМ ($0,05 < x < 0,09$) може бути зумовлена меншою концентрацією добавки ВТ у монокристалі, вирощеному з розплаву, порівняно з її вмістом у шихті, що використовувалася. Таким чином, поведінка $\epsilon'(T, f)$, $\epsilon''(T, f)$ має вигляд залежностей для композицій NBT- x ВТ в інтервалі МФМ.

Після термічної обробки на повітрі спостерігаються суттєві зміни в діелектричному відгуку матеріалу. Релаксаційний максимум $\epsilon'(T)$ поблизу 630 К, характерний для вихідних зразків, повністю зникає, і відповідний внесок в уявну частину діелектричної проникності ϵ'' також відсутній (рис. 3.12). Крім того, значення ϵ'' при високих температурах зменшується на порядок, а експоненційне зростання не спостерігається аж до 800 К. На відміну від необроблених зразків, у яких спостерігався значний температурний гістерезис (рис. 3.3), залежності діелектричної проникності, виміряні при нагріванні та охолодженні для відпалених кристалів, практично збігаються. Такий ефект термічної обробки, аналогічний тому, що спостерігався раніше для кристалів чистого NBT (п. 3.3.1), свідчить про необоротне термічне руйнування дефектних комплексів, які є причиною повільної діелектричної релаксації в околі 630 К.

Після термообробки на повітрі зразок 0,87NBT-0,13ВТ відпалювали у вакуумі при 1070 К протягом 2 год. На рис. 3.13а наведено залежності $\epsilon'(T)$ та для цього зразка. Видно, що обробка у вакуумі відновлює релаксаційний пік ϵ' . Крім

того, максимум $\epsilon'(T)$ стає на порядок вищим і дещо зміщується в бік вищих температур порівняно з необробленим кристалом (рис. 3.3). Як і раніше, релаксаційний пік $\epsilon'(T)$ можна було виявити лише під час першого циклу нагріву і він зникав під час наступних температурних циклів.

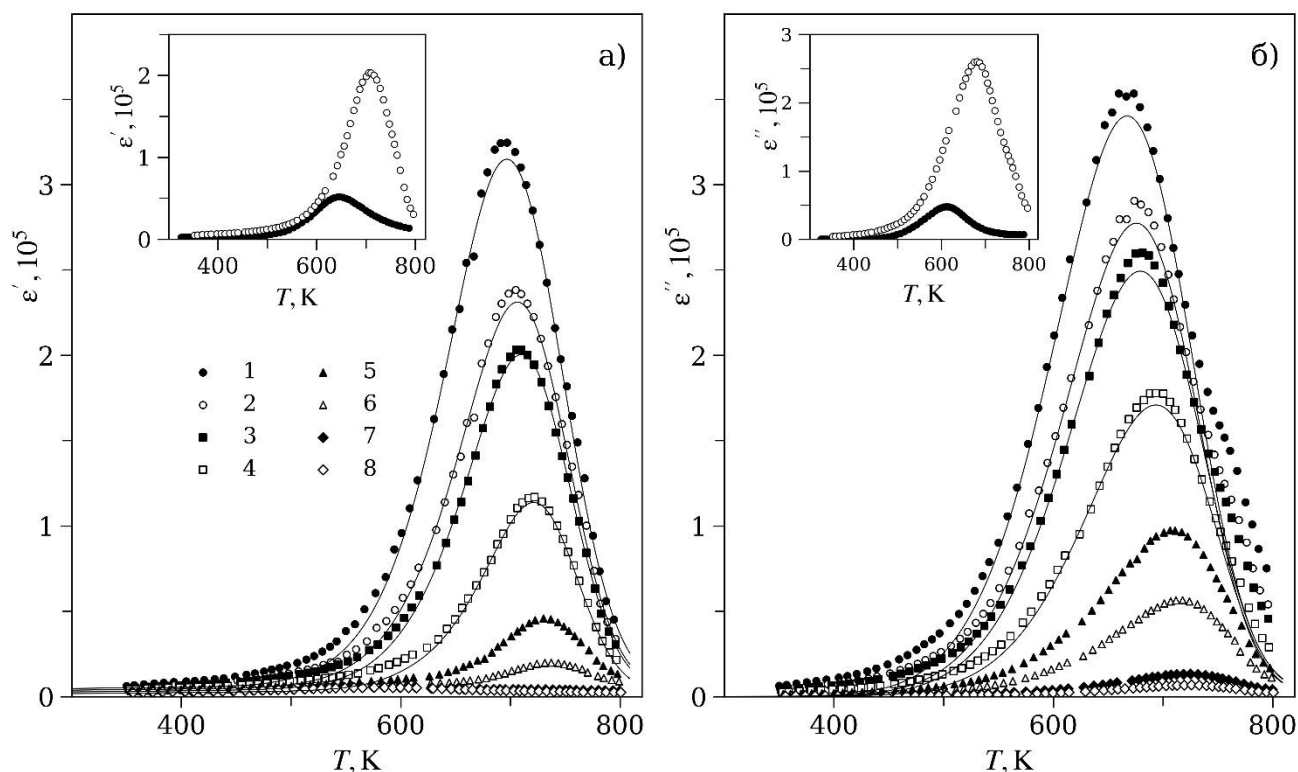


Рисунок 3.13 – Залежності $\epsilon'(T)$ (а) та $\epsilon''(T)$ (б), виміряні при нагріванні та охолодження (вставка) зразків монокристала 0,87NBT-0,13BT, відпалених у вакуумі при температурі 1070 К. Частоти змінного поля вказані у підпису до рис. 3.1.

Як і для чистого кристала NBT (рис. 3.8), відпал у вакуумі викликає появу інтенсивних піків $\epsilon'(T)$ і $\epsilon''(T)$. Знову ж таки, зі збільшенням частоти f ці піки різко зменшуються за величиною, дещо зміщуються в область високих температур і зникають при наступному охолодженні та наступних температурних прогонах. Тим не менш, існує помітна різниця між аномаліями діелектричної проникності, що виникають в NBT (рис. 3.10) і 0,87NBT-0,13BT (рис. 3.13). При однакових режимах термообробки у вакуумі піки $\epsilon'(T)$ і $\epsilon''(T)$ виявилися приблизно на порядок вищими в твердому розчині 0,87NBT-0,13BT порівняно з чистим NBT.

Як було показано, для необроблених та відпалених у вакуумі кристалів NBT та 0,87NBT-0,13BT інтенсивний релаксаційний пік діелектричної проникності

спостерігається лише під час першого циклу нагрівання і необоротно зникає при подальшому охолодженні, а також у зразках, попередньо відпалених на повітрі. Ця поведінка свідчить про те, що спостережувана діелектрична релаксація пов'язана з термічно нестабільними дипольними дефектами, які руйнуються при нагріванні до температур ~ 800 К.

Аналогічні ефекти, що спостерігалися раніше для чистого NBT, дозволяють припустити єдиний механізм для обох систем. Цей механізм полягає у відгуку релаксуючих полярних дефектних комплексів на основі кисневих вакансій. Термічна обробка у вакуумі призводить до утворення додаткових кисневих вакансій, що, в свою чергу, спричиняє відновлення та значне посилення релаксаційного піку. Той факт, що цей пік може бути усунений відпалом на повітрі та відновлений відпалом у вакуумі, є прямим доказом його дефектної природи.

Проте, надзвичайно високі значення діелектричної проникності в піку ($\sim 10^4$ – 10^5 при $f \sim 1$ кГц, рис. 3.7, 3.8, 3.11, 3.13) не можуть бути пов'язані з внеском дипольних дефектів з не надто високою концентрацією. Такі гігантські значення діелектричної проникності є характерними для неоднорідних середовищ, в яких спостерігаються явища об'ємно-зарядової поляризації. Таким чином, інтенсивні аномалії діелектричної проникності (рис. 3.7, 3.8, 3.11, 3.13), найімовірніше, можуть бути пов'язані з ефектами об'ємно-зарядової поляризації. Згідно з [48], при температурі (~ 1070 К), що використовується для термообробки, підгратка Bi^{3+} в структурі NBT залишається стабільною. Таким чином, після термообробки у вакуумі можна очікувати на збільшення концентрації V_O . В цьому випадку можна припустити появу наступних типових дефектів: i) кисневі вакансії V_O ; ii) електрони, що компенсують заряд V_O і локалізовані на титані Ti^{3+} ; iii) асоційовані комплекси на основі обох цих дефектів. Дані роботи [99] показали, що перенесення заряду в NBT при помірних і високих температурах в основному визначається рухом поляронів і кисневих вакансій. Порівняння даних (рис. 3.8 і рис. 3.11) показує, що для монокристалічного і керамічного NBT обговорювана діелектрична аномалія має майже однакову величину. Отже, міжзеренні границі в кераміці не відіграють суттєвої ролі і накопичення рухомих заряджених дефектів відбувається

поблизу локальних структурних неоднорідностей усередині кристалітів. Можна відзначити, що положення інтенсивних піків діелектричної проникності на рис. 3.7, 3.8, 3.11 відповідають температурам Бернса T_D , розрахованим за параметрами теплового розширення в роботі [95]. Таким чином, спостережувані аномалії, найімовірніше, пов'язані з механізмом об'ємно-зарядової поляризації, що виникає внаслідок накопичення заряджених дефектів на границях полярних областей нанометрового розміру. Отже, відхилення форми діелектричного піку від класичного релаксаційного вигляду (а також його зникнення) обумовлене термічною нестабільністю цієї структури: в процесі нагрівання відбувається зменшення розміру й концентрації полярних нанодоменів, що усуває межі розділу, необхідні для накопичення заряду.

3.4 Діелектрична релаксація та нерівноважні дефектні стани

Релаксаційна аномалія, виявлена при першому нагріванні, свідчить про наявність нерівноважних дипольних станів у необроблених та термооброблених у вакуумі кристалах NBT та NBT-VT. Зникнення аномалії ϵ після термообробки на повітрі і для наступних температурних циклів (дані в п.3.1.1 і 3.1.2) свідчить про те, що полярні нанодоменні розпадаються після обробки при $T > 700$ К за час від декількох хвилин до декількох годин.

Щоб аналізувати релаксаційну аномалію ϵ як таку, треба відокремити її від внесків іншого походження. По-перше, треба відокремити залежність $\epsilon'(T)$, спричинену фазовими переходами та структурними змінами в кристалі NBT та NBT-VT. У чистому вигляді цей внесок можна взяти як залежність $\epsilon'(T)$, виміряну на частоті $f=10^2$ кГц, за якої внесок від повільних процесів об'ємно-зарядової поляризації фактично відсутній. По-друге, необхідно врахувати високотемпературне зростання ϵ' , що спостерігається вище 750 К. Таке зростання було виявлено лише для низьких частот поля ($f < 20$ кГц) і може бути пов'язане з рухомими зарядженими дефектами, які збільшують ємність зразка. Цей внесок можна описати експоненціальним зростанням $\epsilon_{\text{mob. def}} \sim (-W/k_B T)$, де W – висота потенціального бар'єру, який долають рухомі дефекти, а k_B – стала Больцмана.

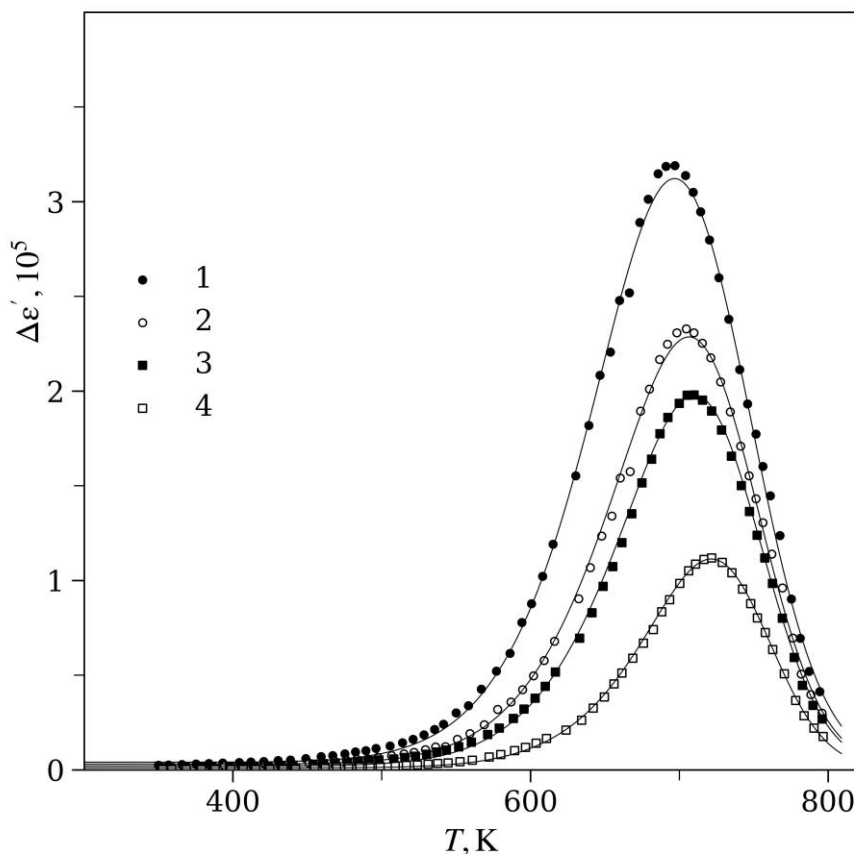


Рисунок 3.14 – Пік $\Delta\epsilon'(T)$, обумовлений об'ємно-зарядовою поляризацією на границях полярних нанодоменів. Розрахований на основі даних рис. 3.12а, які скориговані на фонові внески. Частоти змінного поля становили $f = 0,5$ (1); $0,8$ (2); 1 (3); 2 (4) кГц. суцільні лінії розраховано на основі (3.3, 3.5).

На рис. 3.14 показані аномалії релаксації ϵ' монокристалів NBT-ВТ, отримані з даних на рис. 3.12 шляхом віднімання інших внесків, згаданих вище. Можна помітити, що залежності $\Delta\epsilon'(T, f)$ досить сильно відрізняються від поведінки, передбаченої простою моделлю Дебая. Дійсно, низько- та високотемпературне крила піку $\Delta\epsilon'(T)$ майже симетричні, а не сильно асиметричні ступінчасті температурні аномалії, характерні для дебаївського релаксатора. Зі збільшенням частоти поля f пік $\Delta\epsilon'(T)$ різко зменшується, але його температурний зсув майже не виражений. Можна показати, що таку своєрідну діелектричну релаксацію можна описати, враховуючи, що при нагріванні дипольні центри термічно руйнуються і їх концентрація зменшується.

Дійсно, в рамках моделі Дебая діелектрична характеристика описується виразом [100]

$$\varepsilon^*(T, \omega) = \varepsilon_\infty + \frac{C/T}{1+i\omega\tau_R}, \quad (3.1)$$

де ε_∞ – високочастотна діелектрична проникність; C – стала Кюрі; ω – циклічна частота зовнішнього електричного поля; τ – час релаксації. Статична діелектрична проникність підпорядковується закону Кюрі:

$$\varepsilon(T) = \varepsilon_\infty + C/T. \quad (3.2)$$

Тут $C(T) \sim n$, де n – концентрація частинок, що релаксують. Час релаксації поляризації у зовнішньому полі залежить від температури відповідно до закону Арреніуса $\tau_R = \tau_R^0 \exp(E/k_B T)$, де E – енергія активації при зміні напрямку поляризації; k_B – стала Больцмана

Для з'ясування природи процесів, відповідальних за температурну поведінку релаксаційного максимуму діелектричної проникності, було досліджено кінетику його термічного затухання. Дослідження проводилося в ізотермічних умовах: зразок монокристала NBT нагрівався до температури, що відповідає максимуму аномалії (~670 K), після чого проводилася реєстрація часової залежності діелектричної проникності.

Апроксимація отриманої експериментальної кривої затухання експоненційною функцією дозволила визначити характерний час цього процесу, $\tau_D \approx 2,5$ год. Отримана величина є співмірною з тривалістю самого експерименту, що вказує на нерівноважний характер спостережуваного явища. Це дозволяє припустити, що процес затухання пов'язаний не з класичною релаксацією при постійній концентрації релаксаторів, а з поступовою зміною їхньої концентрації.

Кінетична модель

Врахування ролі конфігураційної та коливальної ентропії дипольних дефектів дозволили інтерпретувати дані лише на якісному рівні та не дали правильного кількісного опису експериментальних результатів [101]. Більш точно поведінку $\varepsilon(T, f)$ у кристалах NBT та NBT-VT можна описати, поєднуючи модель

релаксатора Дебая з кінетичним рівнянням, що визначає спад поляризованих утворень з температурою.

Дійсно, у зовнішньому полі змінного струму поведінку діелектричної проникності можна описати формулами Коула – Коула [102]

$$\varepsilon^*(T, \omega) = \varepsilon_\infty + \frac{C/T}{1+(i\omega\tau_R)^{1-\alpha}} \quad (3.3)$$

Тут ε_∞ – це діелектрична проникність на високих частотах; параметр $C \sim n$ пропорційний концентрації частинок, що викликають поляризацію; $\omega = 2\pi f$ – циклічна частота зовнішнього поля; τ_R — час релаксації поляризації у зовнішньому полі; параметр $0 \leq \alpha < 1$ феноменологічно описує розмиття діелектричного спектру в невпорядкованих системах.

Крім того, слід врахувати, що джерело поляризації є нерівноважним. Зменшення числа полярних нанодоменів i , відповідно, концентрації (n) заряджених частинок, що акумулюються на їх границях, описано кінетичним рівнянням [103]

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau_D} \quad (3.4)$$

Тут $\tau_D = \tau_D^0 \exp(U/k_B T)$ – характерний час зникнення полярних нанодоменів; τ_D^0 і U – часовий та енергетичний параметри, що визначають тепловий розпад нестійкої поляризації. У (3.4) можна перейти від диференціювання за часом до похідної за температурою, врахувавши, що під час експериментів зразки нагрівалися і охолоджувалися з постійною швидкістю. Отже, температуру зразків можна записати як $T(t) = T_0 + \gamma \cdot t$, де T_0 – початкова температура; γ – швидкість зміни температури; t – поточний час. Таким чином, пам'ятаючи, що $C \sim n$, з урахуванням рівняння (3.4) можна переписати сталу Кюрі у вигляді

$$C(T) = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{1}{\gamma\tau_D^0} \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) dT\right). \quad (3.5)$$

Залежність $C(T)$ можна обчислити з (3.5) чисельно або використати наближений розв'язок (3.5) [104]:

$$C(T) = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{k_B T^2}{\gamma\tau_D^0(U + k_B T)} \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right)\right) \quad (3.6)$$

Експериментальні дані, показані на рис. 3.14, можна описати за допомогою формули Коула – Коула (3.3) у поєднанні з розв'язком (3.5) кінетичного рівняння (3.4). Розраховані криві показано на рис. 3.1, 3.7, 3.8, 3.11 і 3.13 суцільними лініями, а параметри у формулах (3.3) та (3.5), отримані з розрахунків, зведено в табл. 3.1. З рисунків видно, що використана модель дає змогу з високою точністю описати експериментальні дані.

Таблиця 3.1 – Значення параметрів у формулах (3.3) та (3.5), отримані з залежностей діелектричної проникності, наведених на рис. 3.8, 3.11 і 3.13.

		C_0, K	α	E, eV	τ_R^0, c	U, eV	τ_D^0, c
Монокристал	NBT	$2,8(5) \cdot 10^8$	0,13(1)	1,25(3)	$6(4) \cdot 10^{-13}$	0,67(2)	$1,8(1) \cdot 10^{-2}$
	NBT – xBT (x=0,13)	$1,1(1) \cdot 10^9$	0,29(6)	1,24(2)	$5(1) \cdot 10^{-13}$	0,64(1)	$6,5(5) \cdot 10^{-2}$
Кераміка	NBT	$3,4(8) \cdot 10^7$	0,09(1)	1,21(1)	$1,2(2) \cdot 10^{-13}$	0,67(2)	$1,1(2) \cdot 10^{-1}$

Припускаючи, що головним механізмом є об'ємно-зарядова поляризація, ми не маємо апріорної інформації щодо значень τ_R^0 , τ_D^0 та α , тому залишили їх вільними. Розгляд τ_R^0 і τ_D^0 як підгоночних параметрів дав змогу майже на порядок зменшити середньоквадратичне відхилення між розрахованими та експериментальними даними. Криві, обчислені за допомогою моделі зображені на рис. 3.14 суцільними лініями.

Фоновий внесок у $\varepsilon'(T)$ внаслідок фазового переходу, враховано так, як описано раніше. У вибраному масштабі цей внесок виявляє лише слабку залежність від температури й у чистому вигляді помітний на рис. 3.15, де відсутній інтенсивний максимум $\varepsilon'(T)$. Значення параметрів, використаних у формулах (3.3) та (3.5) і усереднених для всіх досліджених частот, наведено в табл. 3.1.

Як видно, підгонка розрахунків до експерименту, на відміну від попереднього припущення, дає суттєво різні величини передекспоненційних множників τ_R^0 та τ_D^0 . Значення τ_R^0 має порядок, типовий для ґраткових частот, тоді

як τ_D^0 виявилося на дванадцять порядків більшим, що відповідає наднизькочастотному діапазону. Очевидно, таке надзвичайно велике значення τ_D^0 можна пов'язати з механізмом поляризації об'ємного заряду.

Залежності часу діелектричної релаксації $\tau_R(1/T)$ та часу спаду поляризації $\tau_D(1/T)$, обчислені за даними з табл. 3.1, показано на рис. 3.15. Видно, що для всього дослідженого інтервалу значення τ_D суттєво перевищують типовий час (~ 1 с) одного вимірювання при певній температурі T і частоті f . З іншого боку, значення τ_D є порівнянними з тривалістю одного вимірювального циклу (~ 3 – 4 години).

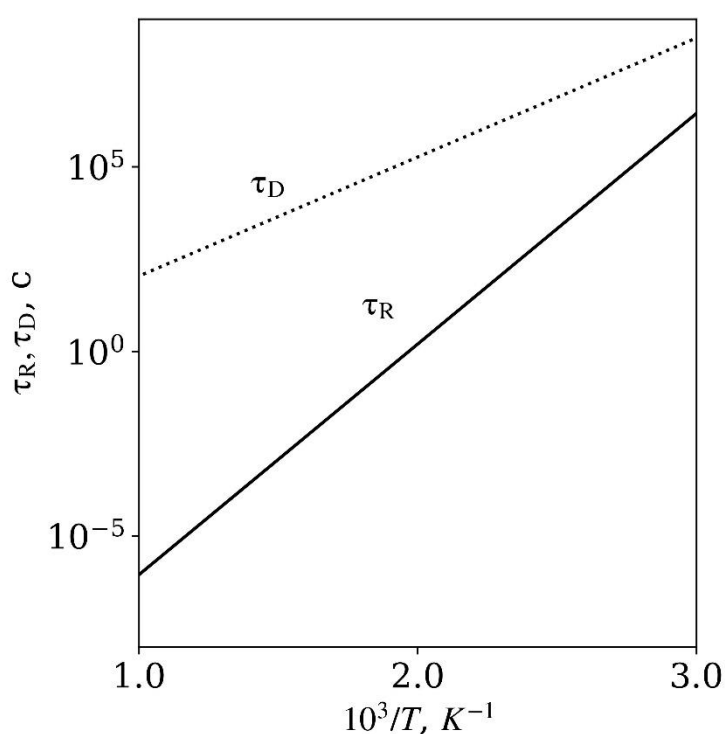


Рисунок 3.15 – Залежності часу діелектричної релаксації $\tau_R(1/T)$ та часу спаду поляризації $\tau_D(1/T)$, обчислені за даними, наведеними в табл. 3.1.

Цікавим є питання, як нерівноважний стан поляризації змінює діелектричний спектр, зображений у комплексній площині ($\epsilon'' - \epsilon'$). На рис. 3.16 порівнюються діаграми ($\epsilon'' - \epsilon'$), розраховані для моделі Коула–Коула (3.3) (рис. 3.16а) та для моделі, яка враховує температурний розпад поляризації (3.5) (рис. 3.16б).

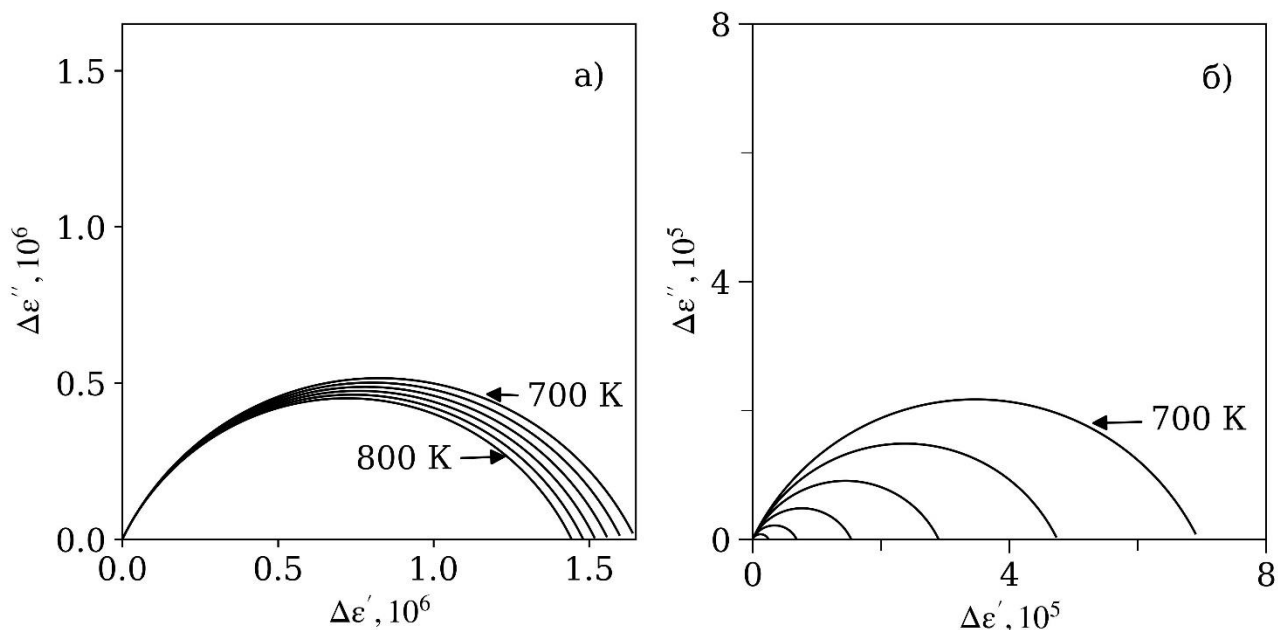


Рисунок 3.16 – Діаграма Коула–Коула для дебайвського релаксатора (а) та для моделі, що враховує розпад нерівноважної поляризації (б). Температури: $T = 700; 720; 740; 760; 780; 800$ К.

Видно, що майже напівколова форма діаграм зберігається. Це виглядає природним, оскільки кінетичне рівняння (3.5), яке описує температурний розпад поляризації, не містить частоти f і, отже, не змінює частотну дисперсію діелектричної проникності. Температурний розпад поляризації лише спричиняє різкіше зменшення амплітуди аномалії ϵ при нагріванні. У моделі Дебая амплітуда аномалії та діаметр півкіл у площині $(\epsilon'' - \epsilon')$ зменшуються з температурою як $(\epsilon'(0) - \epsilon'(\infty)) \sim 1/T$ (рис. 3.16а), тоді як у випадку нестабільної поляризації ці величини зменшуються з температурою набагато різкіше (рис. 3.16б).

Можна показати, що модель, яка поєднує формули Коула – Коула (3.3) з кінетичним рівнянням (3.4), дозволяє описати специфічні особливості діелектричної релаксації, що обговорюються. Так, (3.5) передбачає, що форма діелектричної аномалії $\epsilon(T, f)$ має залежати від часу і від швидкості нагрівання γ . Такі залежності справді виявляються експериментально в діапазоні інтенсивного низькочастотного діелектричного піка. Крім того, можна очікувати, що поведінка $\epsilon(T, f)$ має залежати від співвідношення між швидкостями діелектричної релаксації τ_R^{-1} і поляризаційного спаду τ_D^{-1} . Дійсно, аномалія $\epsilon'(T, f)$ набуває специфічного

вигляду (рис. 3.14), оскільки згасання нерівноважної поляризації стає помітним в тому ж температурному інтервалі, де реєструється діелектричний пік. Таким чином, можна очікувати, що тип діелектричної аномалії для певних значень γ , повинен залежати від співвідношення між енергіями активації U/E . Розглянемо згадані ефекти.

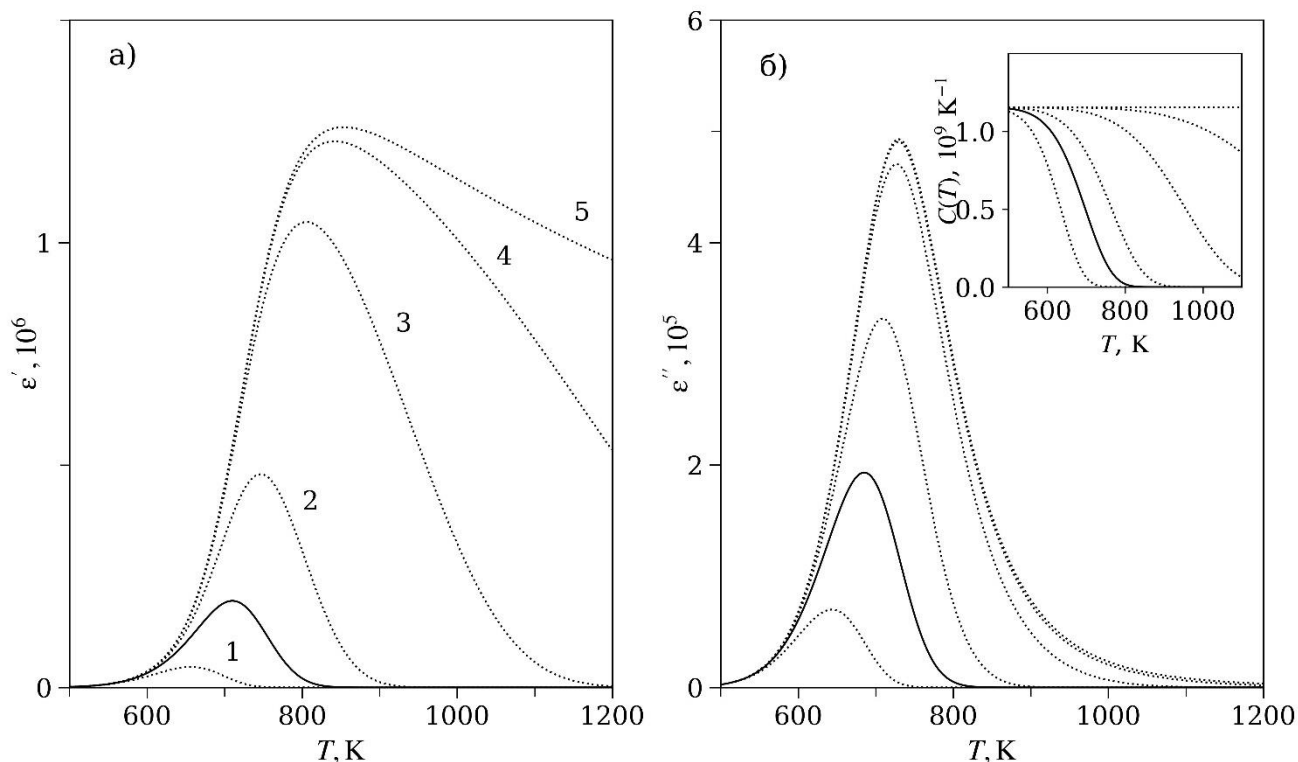


Рисунок 3.17 – Внесок нестабільної поляризації в діелектричну аномалію $\Delta\epsilon(T)$. Штрихові криві розраховано з використанням таких швидкостей нагрівання $\gamma = 0,1$ (1); 1 (2); 10 (3); 10^2 (4); 10^6 (5) К/хв. Параметри в (3.3, 3.5) взято для монокристалів 0,87NBT-0,13BT на частоті $f=1$ кГц. Суцільна лінія розрахована для експериментальних даних на рис. 3.14 ($\gamma = 1,7$ К/хв, $f=1$ кГц). На вставці показано відповідні залежності постійної Кюрі $C(T)$.

На рис. 3.17 показано, як при фіксованій частоті f змінюється поведінка $\epsilon'(T)$ та $\epsilon''(T)$ зі зміною γ . Якщо швидкість нагрівання γ достатньо велика ($\gamma \rightarrow \infty$), розпад нерівноважної поляризації під час експерименту майже не позначається, і залежність $\epsilon'(T)$ прямує до асиметричної «сходинокоподібної» форми, передбаченої простою моделлю Дебая (рис. 3.17 а). Майже симетричну форму аномалії $\epsilon'(T)$ спостерігають за проміжних значень γ . Подальше зниження γ зменшує амплітуду

піка $\epsilon'(T)$. У граничному випадку $\gamma \rightarrow 0$ пік діелектричної проникності зникає, оскільки поляризаційні утворення повністю релаксують за нижчих температур порівняно з інтервалом, у якому аномалію $\epsilon(T)$ можна зафіксувати при вищих γ .

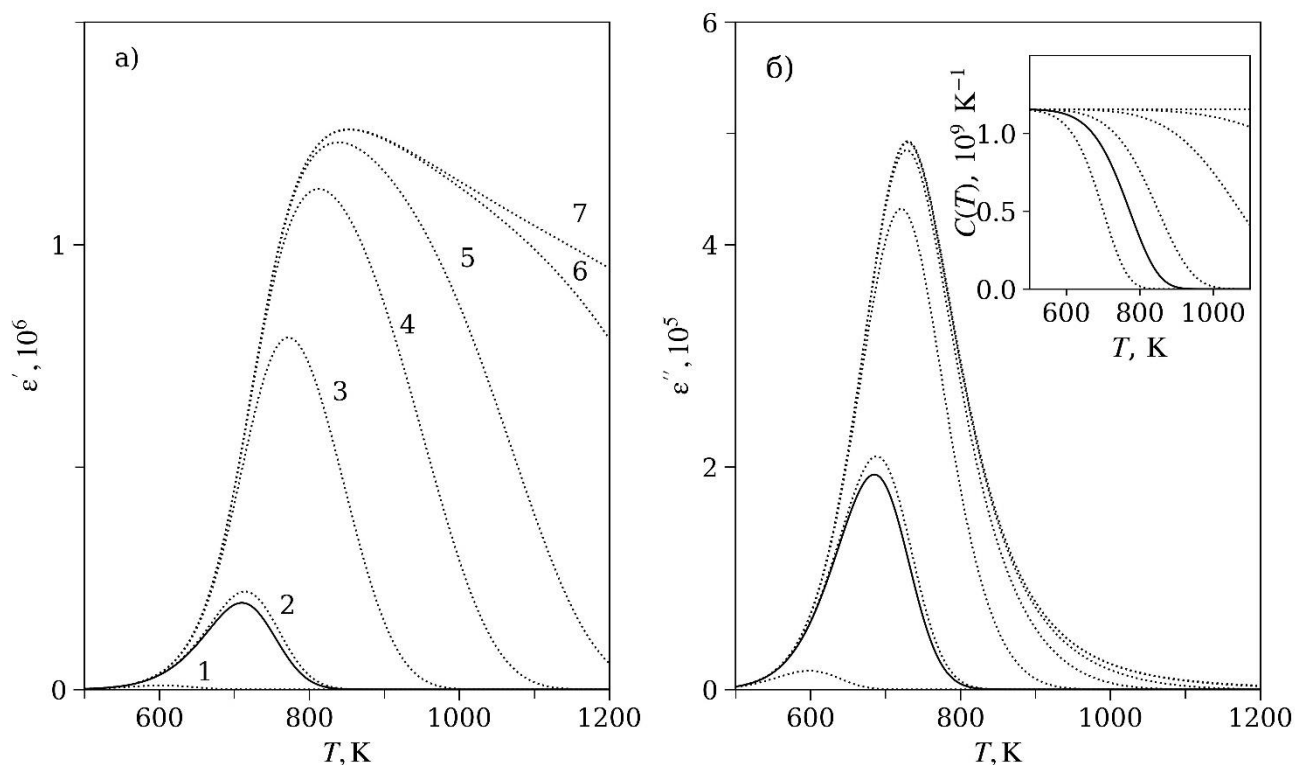


Рисунок 3.18 – Діелектрична аномалія $\Delta\epsilon(T)$ (штрихові лінії), розрахована для таких співвідношень $U/E = 0,4$ (1); $0,5$ (2); $0,6$ (3); $0,7$ (4); $0,8$ (5); 1 (6), $1,2$ (7). Значення $E = 1,27$ еВ фіксоване, а значення U варіюється. Суцільна лінія відповідає експериментальним даним на рис. 3 ($U/E = 0,49$, $f = 1$ кГц). Залежності $C(T)$ наведено на вставці.

На рис. 3.17 б видно, що поведінка $\epsilon''(T)$ змінюється з γ набагато менш виразно, ніж $\epsilon'(T)$: зниження γ зберігає пікову форму аномалії $\epsilon''(T)$, лише спричиняючи помітніше зменшення її амплітуди та високотемпературного крила. Вставка до рис. 3.17 показує розраховану температурну залежність сталої Кюрі. При нагріванні $C(T)$ демонструє сходинкоподібне зниження, що свідчить про розпад нерівноважної поляризації. За високих швидкостей нагрівання γ стала Кюрі набуває максимально можливого значення й практично не залежить від температури в усьому дослідженому інтервалі. Натомість при низьких значеннях γ

стала Кюрі при нагріванні зменшується до нуля ще до того, як встигає проявитися діелектрична релаксація.

Подібні перетворення $\varepsilon'(T)$ та $\varepsilon''(T)$, показані на рис. 3.16, очікуються й при зміні співвідношення між швидкостями діелектричної релаксації τ_R^{-1} і спаду поляризації τ_D^{-1} або між енергетичними параметрами U/E . Дебаєподібна поведінка проникності прогнозується за досить великого відношення U/E . Зменшення U/E знижує амплітуди та змінює форму аномалій ε' і ε'' , зрештою призводячи до їх зникнення. Очевидно, специфічні особливості аномалії $\varepsilon(T, f)$ спостерігаються тому, що температурний розпад поляризації та її релаксація у зовнішньому електричному полі проявляються в одному й тому самому діапазоні температур. На рис. 3.18 показано, як аномалії $\varepsilon'(T)$ і $\varepsilon''(T)$ змінюють свою форму при зміні відношення між енергіями активації U/E . За вищих значень U/E спостерігається дебаївська поведінка ε' . При зменшенні цього відношення діелектрична проникність $\varepsilon'(T)$ набуває проміжної пікоподібної форми, а при подальшому зниженні U/E аномалія повністю зникає. У вставці до рис. 3.18 наведено відповідні залежності сталої Кюрі $C(T)$.

Висновки до розділу 3

1. Встановлено, що низькочастотний релаксаційний максимум діелектричної проникності, який спостерігається у необроблених монокристалах NBT та NBT-BT, має нерівноважну природу і зумовлений наявністю дефектів кристалічної ґратки.

2. Виявлено сильний вплив термічної обробки на повітрі та у вакуумі на релаксаційні аномалії $\varepsilon(T)$ у кристалах NBT і твердих розчинах NBT-BT. Доведено що ці аномалії зумовлені дефектами на базі кисневих вакансій (V_O).

3. Аномально високі значення діелектричної проникності у максимумі ($\varepsilon'_{\max} \sim 10^4 - 10^5$) вказують на об'ємно-зарядовий механізм поляризації. Припускається, що цей механізм обумовлений накопиченням рухливих заряджених дефектів на границях полярних областей нанометрового розміру. В якості заряджених дефектів виступають кисневі вакансії (V_O) та електрони, захоплені іонами титану (Ti^{3+}).

4. Запропоновано модель, що описує діелектричну аномалію, зумовлену нерівноважними дефектними станами. Модель дозволила кількісно описати специфічну форму температурно-частотних залежностей $\epsilon(T, f)$. Також модель дає змогу спрогнозувати діелектричний відгук в залежності від умов експерименту та енергетичних параметрів дефектів.

РОЗДІЛ 4 ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ КРИСТАЛІВ $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ТА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$

У попередньому розділі було проаналізовано аномальну, термічно нестабільну діелектричну релаксацію, що спостерігається в монокристалах натрій-бісмутового титанату (NBT) та його твердих розчинах з титанатом барію (NBT-BT). Було показано, що інтенсивний релаксаційний максимум діелектричної проникності, який виникає при першому нагріванні необроблених зразків, пов'язаний з наявністю в кристалічній структурі дефектних центрів (п. 3.1.3). Контрольовані експерименти з термічною обробкою в різних атмосферах однозначно вказали на ключову роль кисневих вакансій та асоційованих з ними дипольних комплексів у виникненні цієї аномалії (п. 3.2). Водночас було встановлено, що надзвичайно високі значення діелектричної проникності (порядку 10^4 – 10^5) не можуть бути пояснені лише переорієнтацією дипольних комплексів з реалістичною концентрацією (п.3.3.2). Це дозволило припустити, що значний внесок у спостережувані явища робить об'ємно-зарядова поляризація.

Для розуміння природи носіїв заряду, їхньої динаміки та розмежування внесків від різних процесів (наприклад, об'ємних властивостей кристалічної ґратки, впливу границь зерен у кераміці чи приелектродних шарів) необхідно залучити спектроскопію електропровідності та імпедансу. Метод дозволяє розділити та охарактеризувати процеси переносу заряду, що відбуваються в матеріалі в широкому діапазоні частот і температур. Даний розділ присвячений дослідженню механізмів перенесення заряду в кристалах NBT та твердих розчинах NBT-BT.

4.1 Спектри електропровідності та імпедансу

4.1.1 Монокристали $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$

В даному пункті представлені результати дослідження електричних властивостей монокристалів NBT. Основну увагу приділено встановленню зв'язку між дефектною підсистемою кристала та його електричними властивостями, а також вивченню впливу термічної обробки на ці характеристики.

Електричний відгук матеріалу на змінне електричне поле може бути повністю описаний за допомогою комплексної провідності (σ^*). Ця величина є комплексним числом і складається з дійсної (σ') та уявної (σ'') частин: $\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$. Дійсна частина σ' характеризує сумарні втрати енергії в матеріалі, що включають як процеси переносу заряду (наскрізна провідність), так і релаксаційні процеси, пов'язані з поляризацією. У загальному випадку, її можна представити у вигляді суми двох внесків:

$$\sigma'(\omega) = \sigma(\omega = 0) + \sigma_p(\omega). \quad (4.1)$$

Тут $\sigma(\omega=0)$ є частотно незалежна електропровідність в постійному полі. Частотно залежний внесок $\sigma_p(\omega)$ визначається діелектричними втратами, що виникають внаслідок поляризаційних процесів.

Температурна залежність провідності, пов'язаної з термічно активованим рухом носіїв заряду, зазвичай описується законом Арреніуса:

$$\sigma(T) = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right), \quad (4.2)$$

де E – енергія активації процесу перенесення заряду, k_B – стала Больцмана. Коефіцієнт A у (4.2) визначається виразом $A = nq^2\delta^2\nu/(zk_B)$, де n – концентрація носіїв заряду, δ – довжина «стрибка» носія, q – заряд частинки, ν – частота коливань решітки, z – число найближчих квазістійких позицій.

Результати вимірів $\sigma(T)$ необроблених монокристалів NBT представлені на рис. 4.1 у координатах Арреніуса. Для вихідних зразків добре видно дві ділянки з різним характером залежності $\sigma(1/T)$. При високих температурах ($T > 700$ К) експериментальні залежності для всіх використовуваних частот практично збігаються. Оцінка енергії активації електропровідності по нахилу лінійних ділянок залежностей $\sigma(1/T)$ дає величини 0,9 еВ при нагріванні (рис. 4.1а) і 0,7 еВ при охолодженні (рис.4.1б). На низькотемпературній ділянці ($T < 500$ К) електропровідність слабо залежить від температури, але має місце суттєва залежність від частоти прикладеного поля. При температурах близьких до T_R (температура сегнетоелектричного фазового переходу) спостерігається перегин кривої $\sigma(1/T)$ при нагріві зразків, а також в режимі охолодження

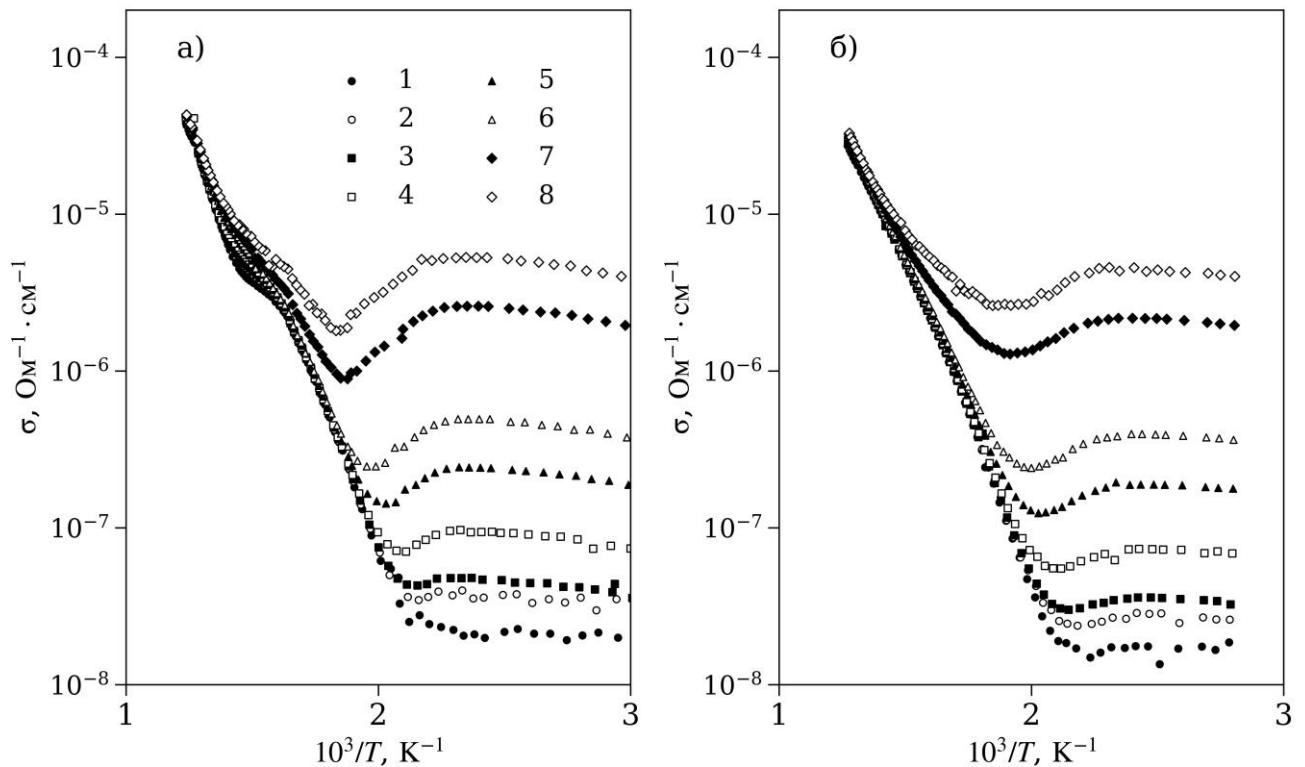


Рисунок 4.1 – Залежності $\sigma(1/T)$ вихідних зразків монокристалів NBT, виміряні в змінному полі при нагріванні (а) та охолодженні (б) зразків. Частоти змінного поля становили $f=0,5$ (1); $0,8$ (2); 1 (3); 2 (4); 5 (5); 10 (6); 50 (7); 100 (8) кГц.

Частотно залежний внесок $\sigma_p(\omega)$ визначається діелектричними втратами в результаті поляризаційних процесів і в рамках моделі Дебая може бути представлений у вигляді

$$\sigma_p(\omega) = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega) = \varepsilon_0 \omega^2 \tau \cdot \frac{\varepsilon(\omega = 0) - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4.3)$$

З (4.3) випливає, що частотну залежність електропровідності в області низьких температур ($T < 500$ К, рис. 4.1) можна пов'язати з внеском $\sigma_p(\omega)$, тобто з процесами поляризації. З (4.3) бачимо, що при $\omega\tau \ll 1$ виконується $\sigma_p(\omega) \sim \omega^2$, тоді як в наближенні $\omega\tau \gg 1$ маємо $\sigma_p(\omega) = \text{const}(\omega)$. З даних рис. 4.1 випливає, що при низьких температурах реалізується наближення $\omega\tau \ll 1$. Значить, електропровідність при $T < 500$ К обумовлена процесами поляризації, швидкими в порівнянні з частотами вимірювального поля.

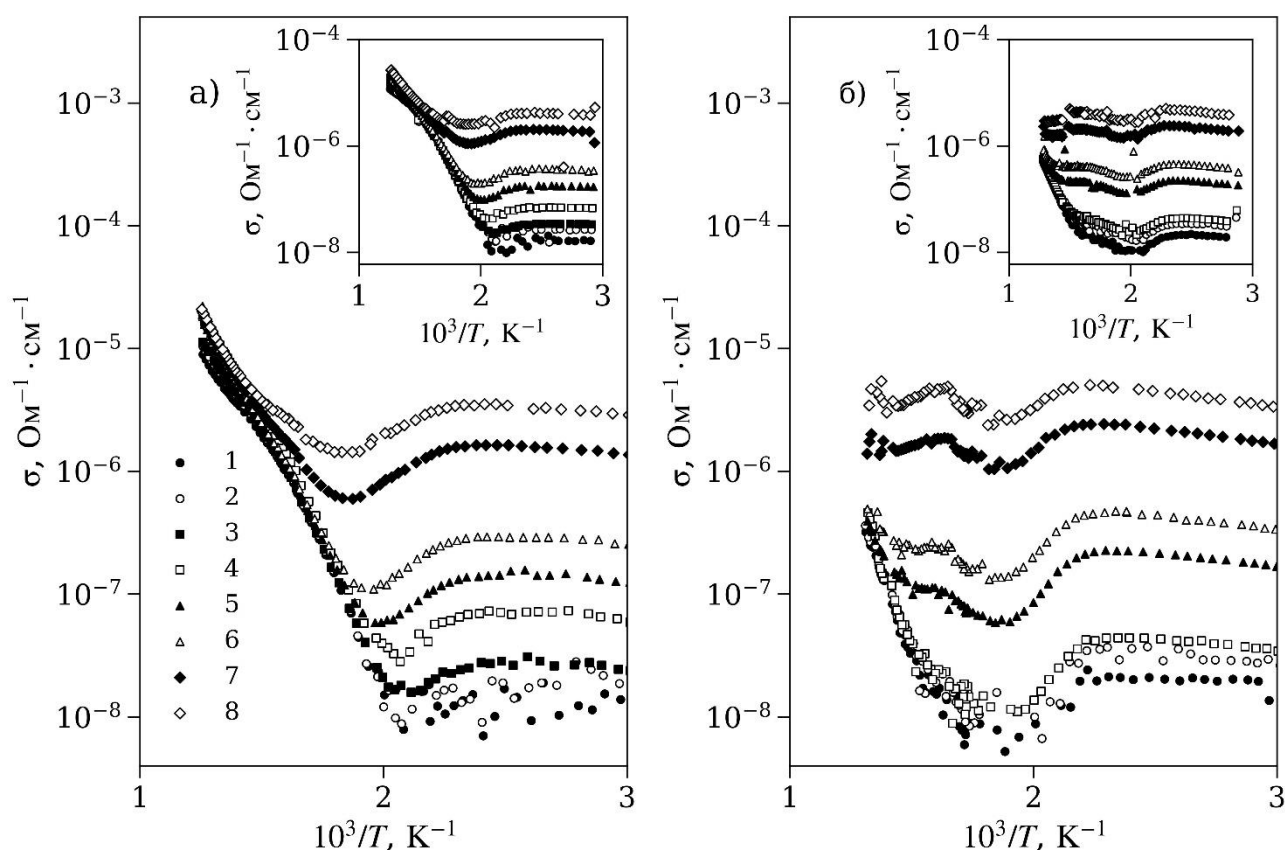


Рисунок 4.2 – Залежності $\sigma(1/T)$ монокристалів NBT: відпалених у повітрі при $T_{\text{анл}} = 870$ К (а), відпалених у повітрі при температурі 1070 К (б), виміряні в змінному полі при нагріванні та охолодженні (вставка) зразків. Частоти змінного поля вказані у підпису до рис. 4.1.

З метою визначення механізмів переносу заряду у монокристалах NBT було досліджено вплив термічної обробки на спектри електропровідності та імпедансу. На рисунку 4.2а представлено температурні залежності $\sigma(1/T)$ монокристалів NBT, відпалених у повітрі при температурі 870 К. Встановлено, що в області низьких температур ($T < 500$ К) провідність слабо залежить від температури, однак демонструє виражену частотну дисперсію. При нагріванні ви ще ~ 700 К спостерігається експоненційне зростання σ , причому її залежність від частоти вимірювального поля зникає, що свідчить про домінування внеску наскрізної провідності. Розрахунок енергії активації електропровідності за нахилом лінійних ділянок залежностей $\lg \sigma(1/T)$ дає значення 0,9 еВ для режиму нагрівання (рис. 4.2а) та 0,7 еВ для режиму охолодження (вставка до рис. 4.2а).

На рис. 4.26 показано температурні залежності провідності σ зразків монокристалів NBT, відпалених у повітрі при температурі 1070 К. На відміну від зразків, оброблених при нижчій температурі, для цих кристалів спостерігається частотна залежність σ у всьому діапазоні температур, а лінійна, частотно-незалежна ділянка $\sigma(1/T)$ відсутня. Спостерігається типова для діелектриків поведінка: провідність зростає зі збільшенням частоти вимірювального поля f і слабо залежить від температури, особливо на високих частотах. Лише при низьких частотах ($f < 2$ кГц) та для температур вище 500 К починає проявлятися експоненційне зростання σ , що відображає зростаючий внесок термічно активованого переносу заряду. Величина σ на порядок нижче, ніж у вихідних зразках. Це можна пояснити тим, що при $T > 900$ К відбувається заповнення кисневих вакансій іонами, які надійшли з навколишнього середовища.

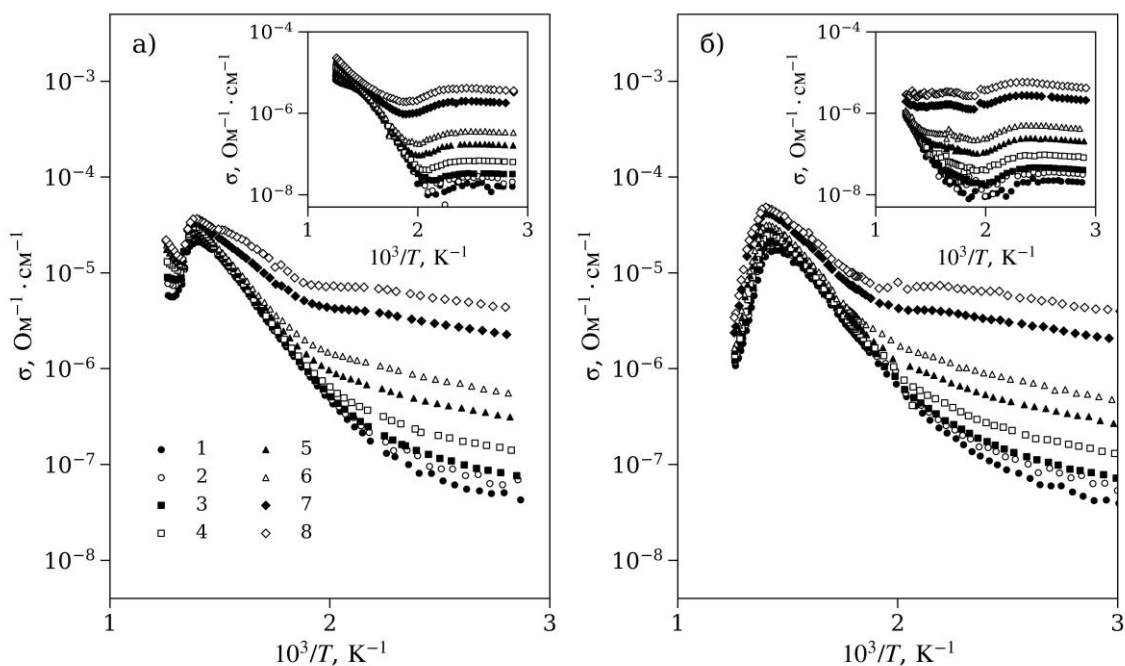


Рисунок 4.3 – Залежності $\sigma(1/T)$ зразків монокристалів NBT: відпалених у вакуумі при температурі 870 К (а), відпалених у вакуумі при температурі 1070 К (б), виміряні в змінному полі при нагріванні та охолодженні (вставка) зразків. Частоти змінного поля вказані у підпису до рис. 4.1.

На рис. 4.3а представлено температурну залежність провідності (σ) для монокристалів NBT після першої послідовності обробки (відпал на повітрі при 870 К, потім у вакуумі при 1070 К). В області низьких температур ($T < 420$ К)

провідність слабо залежить від температури, але демонструє значну частотну дисперсію. У високотемпературній області на залежностях $\sigma(1/T)$ з'являється частотно-залежний максимум, який корелює з положенням піку діелектричної проникності $\epsilon'(T)$ і зумовлений тим самим процесом повільної діелектричної релаксації. Цей максимум спостерігається лише під час першого циклу нагрівання і необоротно зникає при подальшому охолодженні. За винятком цієї релаксаційної аномалії, загальна поведінка провідності $\sigma(T, f)$ є нечутливою до даної послідовності термічної обробки.

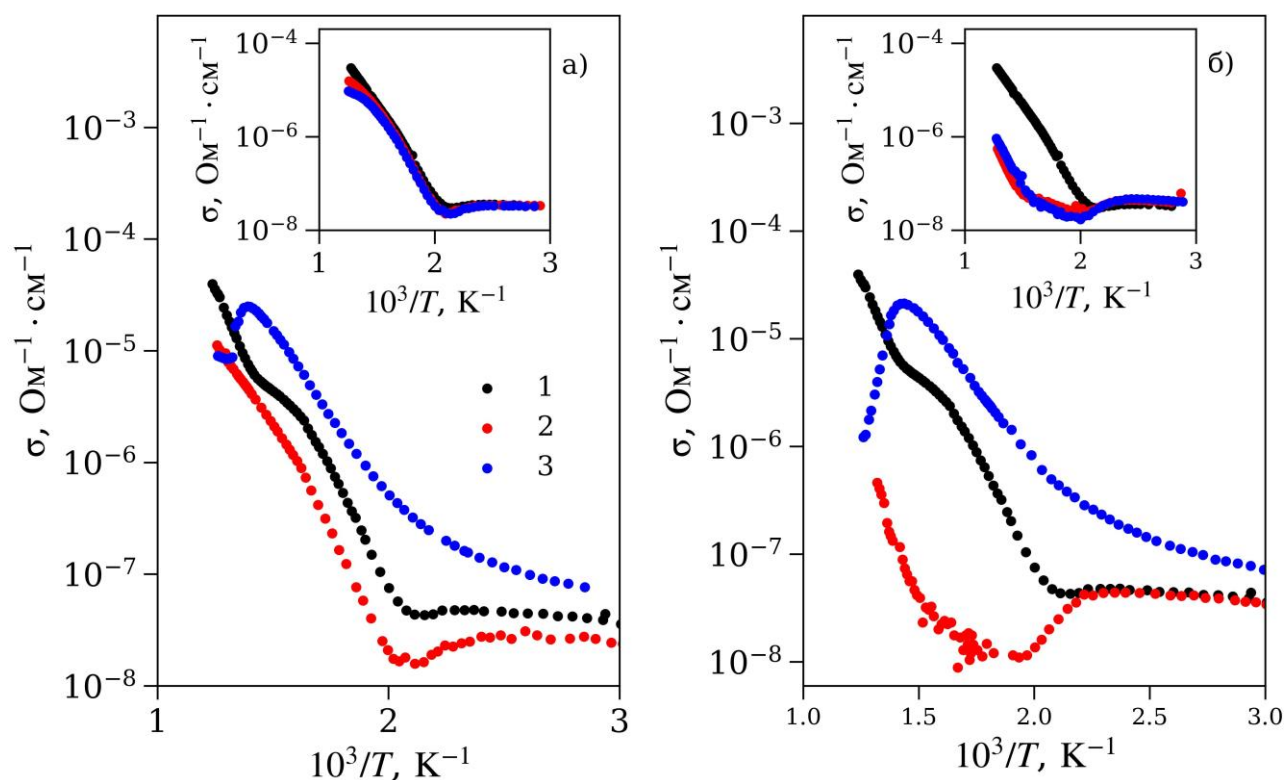


Рисунок 4.4 – Залежності $\sigma(1/T)$ монокристалів NBT після термообробки: (а) послідовність I (1 – необроблений кристал; 2 – оброблений на повітрі, 870 К; 3 – оброблений у вакуумі, 1070 К). (б) послідовність II (1 – необроблений кристал; 2 – оброблений на повітрі, 1070 К; 3 – оброблений у вакуумі, 1070 К). На вставках показані залежності $\epsilon''(T)$. Частота змінного поля $f = 1$ кГц.

На рисунку 4.3б показано аналогічні залежності для монокристалів NBT після другої послідовності обробки (відпал на повітрі при 1070 К, потім у вакуумі при 1070 К). Як і в попередньому випадку, у високотемпературній області виникає частотно-залежний максимум провідності, пов'язаний з діелектричною

релаксацією. Цей максимум також є необоротним і спостерігається лише під час першого циклу нагрівання після вакуумного відпалу.

Результати двох послідовностей термічної обробки виявляють ключові закономірності (рис. 4.4). Перша послідовність (відпал на повітрі при 870 К, потім у вакуумі при 1070 К) показала, що основний механізм провідності є незмінним: енергія активації ($\sim 0,9$ еВ при нагріванні, $\sim 0,7$ еВ при охолодженні) та загальна величина провідності практично не змінюються (рис. 4.4а). Однак вакуумний відпал індукує появу тимчасового, аномального піка провідності під час першого нагрівання, який корелює з максимумом діелектричної проникності та зникає при подальшому охолодженні.

Друга послідовність (відпал на повітрі при 1070 К, потім у вакуумі при 1070 К) продемонструвала можливість керування властивостями (рис. 4.4.б). Високотемпературна обробка на повітрі призводить до значного зниження провідності через "заліковування" кисневих вакансій. Подальший відпал у вакуумі знову індукує появу необоротного релаксаційного піку. Це підтверджує, що пік не пов'язаний зі стаціонарним переносом заряду, а є проявом діелектричної релаксації термічно нестабільних дефектів.

Таким чином, електричні властивості NBT можна гнучко налаштовувати, контролюючи як концентрацію стабільних носіїв заряду, так і тимчасові поляризаційні внески. Хоча дослідження температурно-частотних залежностей провідності надає важливу інформацію, додаткове застосування методу імпедансної спектроскопії є обґрунтованим для отримання більш детального розуміння процесів переносу заряду.

На рис. 4.5 показані спектри імпедансу $Z^*(\omega)$ для вирощених зразків, представлених у вигляді діаграм Найквіста ($Z'-Z''$) у комплексній площині. Експериментальні годографи представлені дугами з двох півкіл для досліджуваних температур. Відомо, що одна дуга таких спектрів, як правило, моделюється комплексним імпедансом на основі еквівалентної схеми паралельного RC-кола [105]:

$$Z_1^*(\omega) = Z(\omega = 0)[1 + i\omega\tau]^{-1}, \quad (4.4)$$

де ω – циклічна частота вимірювального поля, $\tau = RC$ – час релаксації імпедансу. Центри дуг на рис. 4.5. трохи зміщені вниз від осі абсциси Z' . Така особливість типова для реальних діелектриків і може бути пояснена розподілом τ в об'ємі зразків.

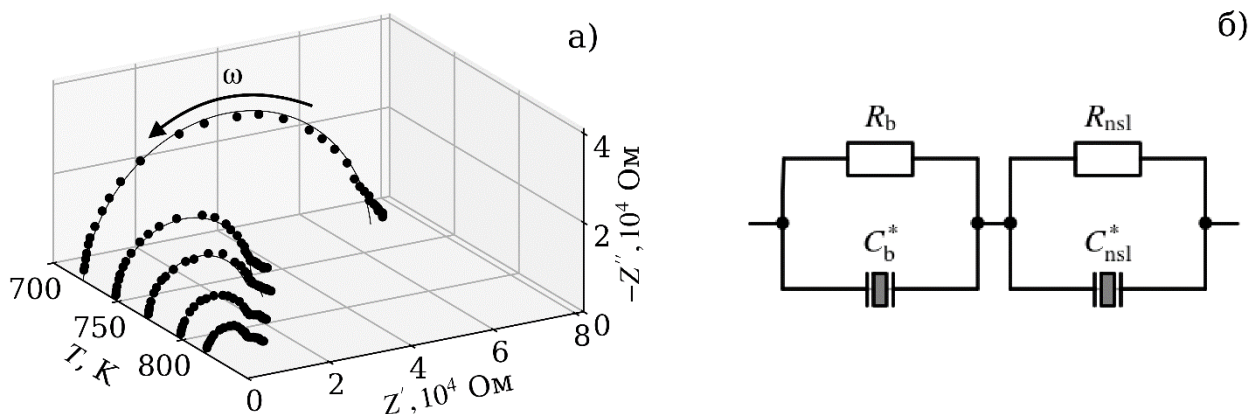


Рисунок 4.5 – Годографи ($Z'-Z''$) для вихідних зразків монокристалів NBT. Точки представляють експериментальні дані, суцільні лінії були обчислені за допомогою еквівалентної схеми, зображеної на вставці.

Феноменологічно такий зсув можна описати, замінивши в (4.4) звичайну ємність C залежною від частоти [105]

$$C^* = A \cdot (i\omega)^{n-1} \quad (0 \leq n \leq 1). \quad (4.5)$$

З урахуванням цього, вираз (4.4) набуває вигляд

$$Z_1^*(\omega) = Z(\omega = 0)[1 + (i\omega\tau)^n]^{-1} \quad (4.6)$$

Згідно з даними [41, 42] перенесення заряду в кристалах NBT поєднує електронну та іонну складові. Комбінація електронної та іонної провідності відповідає моделі "паралельних шарів" [105] і описується паралельним з'єднанням RC ланцюжків, відповідних даним механізмам. Легко показати, що паралельне з'єднання декількох паралельних RC-ланок еквівалентно одному паралельному RC-ланцюжку, з параметрами, усередненими за наявними механізмами провідності.

Проте експериментальні спектри мають складнішу форму (дві дуги), що є характерним для систем, які описуються в рамках моделі «послідовних

шарів» [105]. Ця модель припускає наявність в зразку принаймні двох просторово та електрично розділених областей, що з'єднані послідовно. Повний комплексний імпеданс системи (Z^*) в такому випадку є сумою імпедансів кожної з цих областей:

$$Z^*(\omega) = [R_1^{-1} + i\omega C_1^*]^{-1} + [R_2^{-1} + i\omega C_2^*]^{-1}. \quad (4.7)$$

Відповідно, годографи на рис. 4.5 можна інтерпретувати як суму відгуків від об'єму зразка та приповерхневих шарів поблизу напівпрозорих платинових електродів. Загальний імпеданс тоді записується як $Z^*(\omega) = Z_b^*(\omega) + Z_{nsl}^*(\omega)$, де Z_b^* та Z_{nsl}^* – імпеданси об'єму та приповерхневого шару відповідно. Таким чином, високочастотне півколо на годографі рис. 4.5 може бути співставлене провідності в об'ємі зразка, яка включає електронну та іонну складові. Низькочастотна дуга відповідає переносу заряду в приповерхневому шарі.

Годографи імпедансу для вихідних монокристалів були успішно описані за допомогою еквівалентної схеми, що складається з двох послідовно з'єднаних паралельних RC-ланцюжків (рис. 4.5б). Розраховані за цією моделлю залежності, що враховують співвідношення для повного імпедансу (4.7) з компонентами $R_1 = R_b$, $R_2 = R_{nsl}$, $C_1^* = C_b^*$ та $C_2^* = C_{nsl}^*$, зображені на рис. 4.5 суцільними лініями.

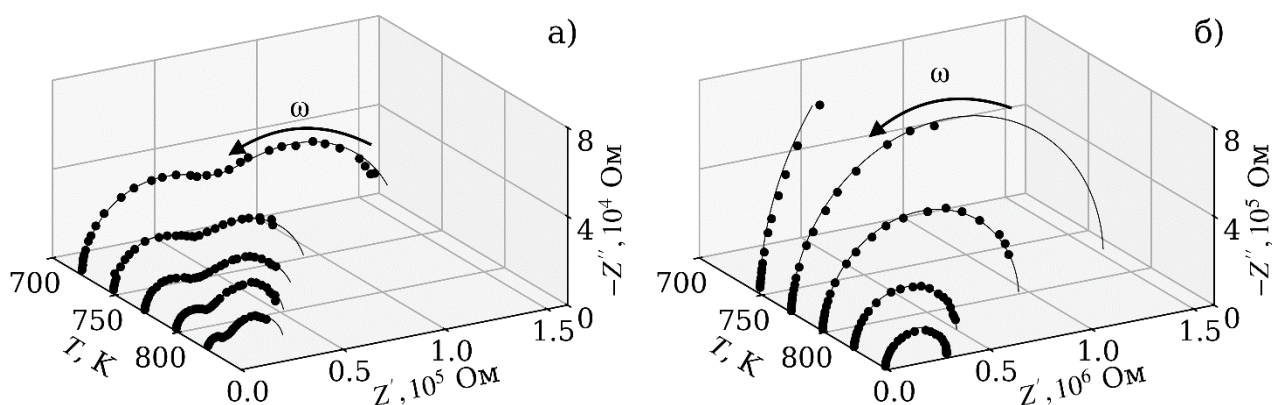


Рисунок 4.6 – Спектри імпедансу $Z^*(\omega, T)$ для монокристалів NBT: (а) зразки, відпалені на повітрі за $T_{an1} = 870$ К, 1 год; (б) зразки, відпалені на повітрі за $T_{an2} = 1070$ К, 2 год. Кружки – експеримент, суцільні лінії розраховані на основі імпедансу (4.7) еквівалентної схеми рис. 4.5а.

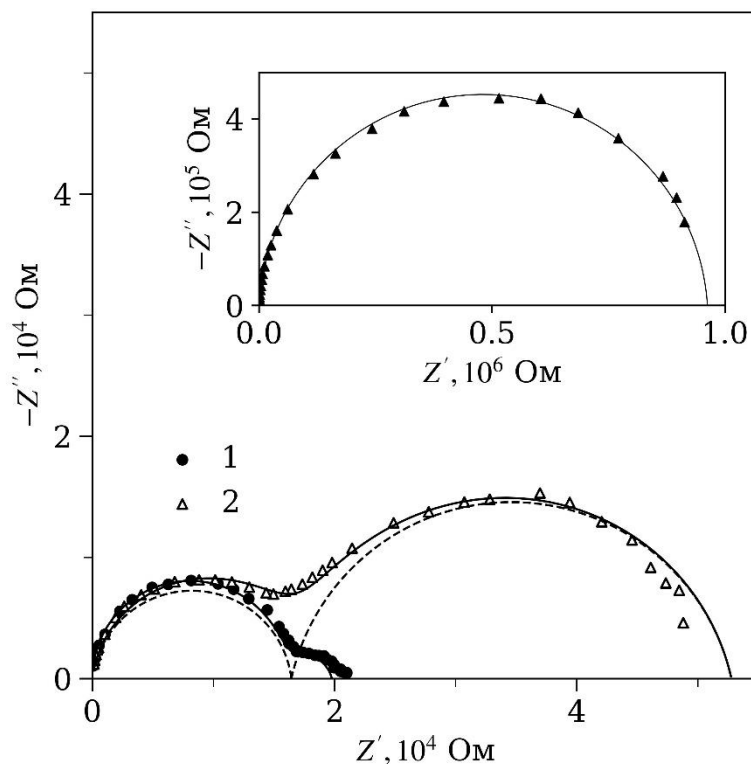


Рисунок 4.7 – Годографи, виміряні при $T = 798 \text{ K}$ для зразків NBT: 1 – вирощений; 2 – відпалений при T_{an1} ; 3 – відпалений при T_{an2} . Через різницю в масштабах графік 3 подано окремо на вставці. На годографі для вирощеного зразка (1) можна розрізнити появу низькочастотної дуги.

Годографи імпедансу для монокристалів, відпалених при $T_{\text{an1}} = 870 \text{ K}$ (рис. 4.6а), також містять дві дуги, що може бути описано еквівалентною схемою з двох послідовно з'єднаних паралельних RC-ланцюжків. Відповідні годографи ($Z' - Z''$) зображені на рис. 4.6а суцільними лініями. Порівняльний аналіз годографів для необробленого кристала (рис. 4.5) та зразка, відпаленого при T_{an1} (рис. 4.6а), показує, що внесок низькочастотної (НЧ) дуги зростає після термообробки. Оскільки обмін киснем з атмосферою відбувається через поверхню, це призводить до зменшення концентрації кисневих вакансій (V_{O}) у приповерхневому шарі. Відповідно, НЧ дугу на годографах доцільно зіставити з перенесенням заряду у приповерхневому шарі з меншим вмістом V_{O} , тоді як високочастотну (ВЧ) дугу слід приписати об'єму зразка з вищою концентрацією V_{O} . Експериментальні годографи зразка, термообробленого при $T_{\text{an2}} = 1070 \text{ K}$, являють собою майже ідеальні дуги, показані на рис. 4.6б і описані за

допомогою (4.4). Діаграми, розраховані за допомогою (4.4), зображені на рис. 4.6б суцільними лініями.

На рис. 4.7 продемонстровано вплив термічної обробки на годографи імпедансу монокристалів (NBT). Порівняльний аналіз годографів для вихідного монокристала та зразків, відпалених при температурах T_{an1} і T_{an2} , показує суттєві зміни у їхніх характеристиках. Для низькочастотної дуги швидкість релаксації τ^{-1} залишається практично незмінною, тоді як її діаметр, що відповідає опору $R = Z(\omega=0)$, зростає більше ніж на порядок після відпалу при T_{an2} . Натомість високочастотна дуга для вихідного та відпаленого при T_{an1} зразків демонструє майже ідентичні характеристики (як R , так і τ^{-1}).

Відомо, що відпал на повітрі за відповідних температур стимулює обмін киснем між зразком та атмосферою, що призводить до зменшення концентрації кисневих вакансій (V_O) у структурі матеріалу. Як було показано в п. 3.3.1, відпал при T_{an1} спричиняє руйнування полярних комплексів, але практично не впливає на загальну концентрацію рухомих носіїв заряду, відповідальних за електропровідність. З цього випливає, що за не надто високих температур (T_{an1}) можна очікувати зменшення вмісту V_O переважно у приповерхневому шарі.

Таким чином, високочастотні дуги, що спостерігаються для вихідного та відпаленого при T_{an1} зразків, можна асоціювати з процесами переносу заряду в об'ємі кристала, де концентрація рухомих дефектів залишається близькою до початкової. Водночас низькочастотні дуги, які стають чітко вираженими для зразка, обробленого при T_{an1} , та домінують у спектрі зразка, обробленого при T_{an2} , доцільно пов'язувати з провідністю в областях, збіднених кисневими вакансіями внаслідок відпалу.

4.1.2 Кераміка $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$

На відміну від монокристалів, кераміка є сукупністю хаотично орієнтованих кристалічних зерен, розділених міжзеренними областями. Ці межі є дефектними областями, що суттєво впливають на електричні властивості: вони створюють бар'єри для носіїв заряду, підвищуючи опір, або спричиняють додаткові

поляризаційні ефекти. Таким чином, вивчення електропровідності та комплексного імпедансу кераміки дозволяє відокремити об'ємні властивості зерен від ефектів міжзеренних меж.

На рис. 4.8а наведено температурні залежності провідності $\sigma(T)$ необробленої кераміки, побудовані в шкалі Арреніуса. Видно, що σ зростає з частотою змінного поля f і слабо залежить від температури. Така поведінка є типовою для діелектриків при низьких температурах і може бути пояснена струмами зміщення. Лише на найнижчих частотах $f < 2$ кГц і для $T > 500$ К провідність починає експоненціально зростати з нагріванням, що дає майже лінійні ділянки на діаграмі Арреніуса. Така поведінка відображає зростаючий внесок термічно активованого переносу заряду.

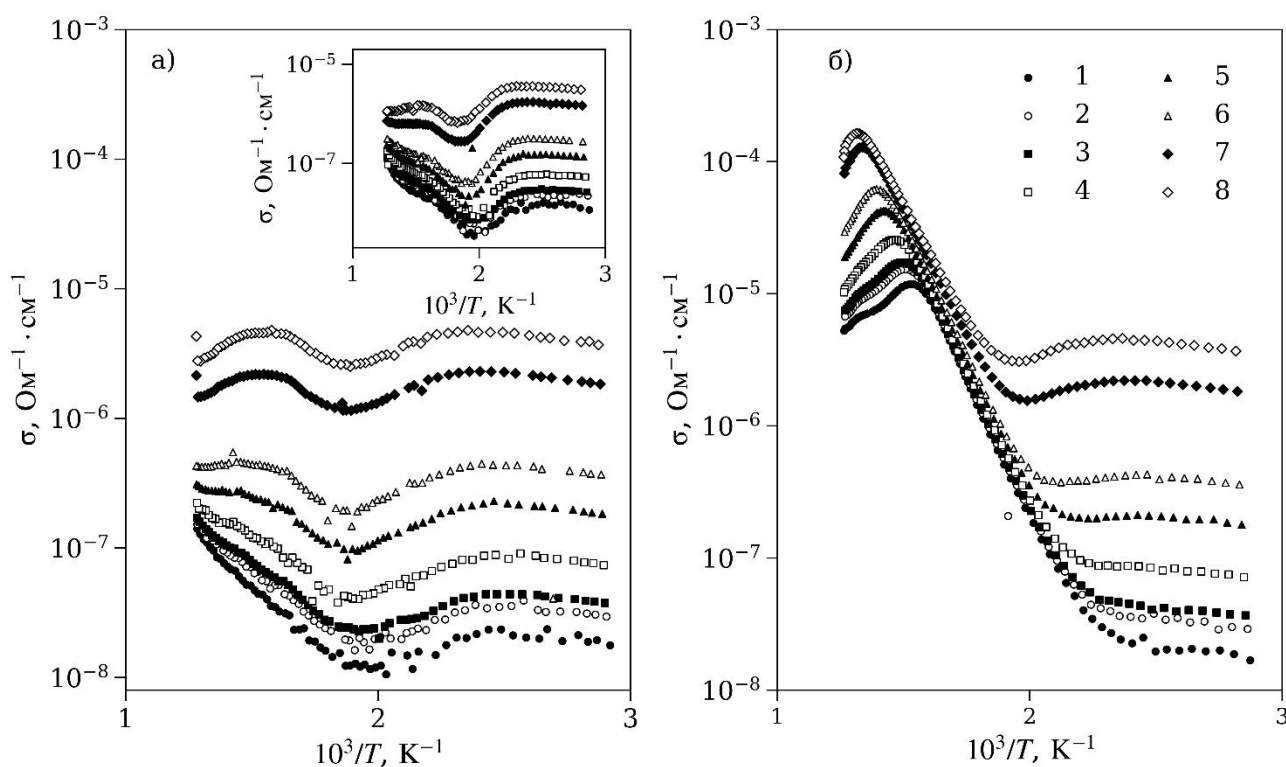


Рисунок 4.8 – Залежності $\sigma(1/T)$ кераміки NBT: (а) необроблені зразки, та зразки, відпалені на повітрі при T_{an2} (вставка); (б) зразки, відпалені у вакуумі при T_{an2} . Частоти змінного поля вказані у підпису до рис. 4.1.

Термічна обробка на повітрі при температурі $T_{an2} = 1070$ К, як видно із залежностей $\sigma(1/T)$, наведених на вставці до рис. 4.8а, не призводить до суттєвих змін у характері електропровідності. На противагу цьому, відпал у вакуумі при тій же температурі кардинально змінює поведінку системи (рис. 4.8б). У

низькотемпературному інтервалі ($T < 500$ К) залежність $\sigma(1/T)$ залишається подібною до залежності необробленого зразка. Однак при вищих температурах спостерігається інтенсивний пік провідності, який корелює з положенням релаксаційного максимуму на температурній залежності діелектричної проникності $\epsilon'(T)$. У подальшому високотемпературному діапазоні внесок діелектричної релаксації зникає, і залежності $\sigma(1/T)$ стають аналогічними до тих, що спостерігалися для зразків, відпалених на повітрі.

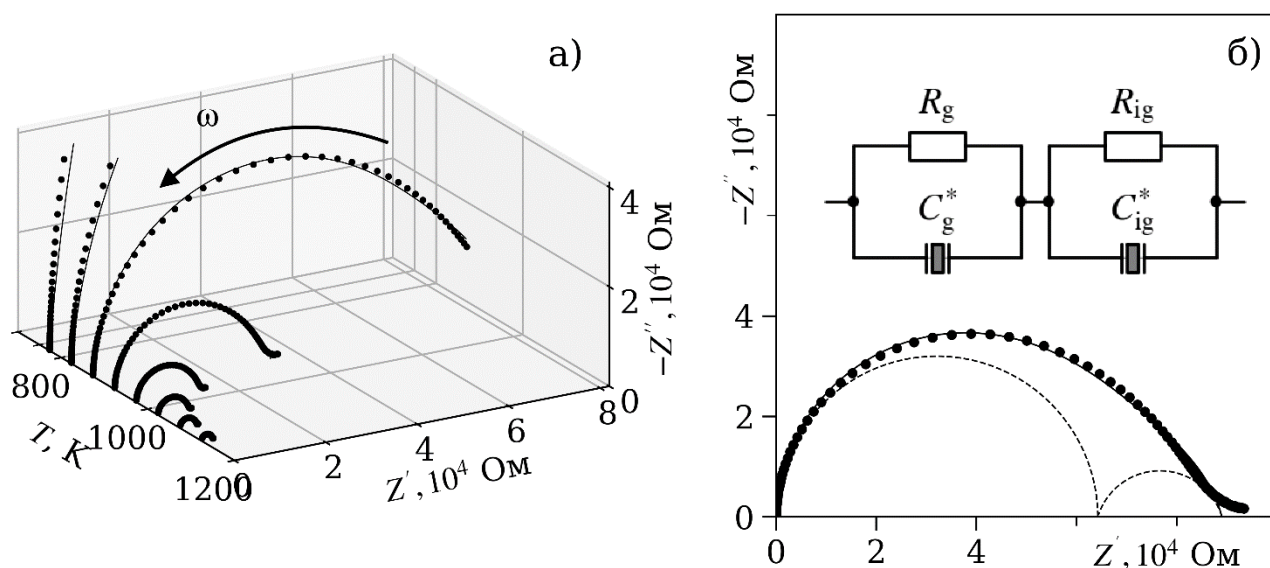


Рисунок 4.9 – Спектри імпедансу кераміки NBT, виміряні за різних температур (а), та їх детальний вигляд при 823 К (б). Символами позначено експериментальні дані, суцільними лініями — результати розрахунку за моделлю двох послідовно з'єднаних RC-елементів ($R_g C_g^*$ та $R_{ig} C_{ig}^*$), що відповідають внескам від зерен та міжзеренних меж. Штрихові лінії демонструють розраховані індивідуальні внески цих елементів при 823 К.

Спектри імпедансу кераміки NBT $Z^*(\omega)$ представлені у вигляді діаграм у комплексній площині ($Z'-Z''$) на рис. 4.9. Попередній візуальний огляд показує, що експериментальні дані на рис. 4.9 не можуть бути описані імпедансом простого паралельного RC кола. Можна виділити дві очевидні розбіжності з цією простою моделлю. По-перше, центр дуги зміщений вниз від осі Z' . По-друге, експериментальні точки досить сильно відхиляються від ідеального півкола в низькочастотній частині.

Перше протиріччя є звичайною особливістю для неоднорідних середовищ. Така поведінка описується виразом (4.7). Друга невідповідність експериментальних годографів ідеальному півколу помітна в низькочастотній частині спектрів (рис. 4.9). Таке відхилення можна зрозуміти, якщо взяти до уваги, що кераміка NBT являє собою двофазну систему і складається з кристалітів NBT та міжфазного простору. Природно припустити, що зерна фази NBT ізольовані одне від одного і оточені міжзеренним простором, який створює суцільне середовище. Електричний відгук такої системи може бути адекватно змодельований еквівалентною схемою, що складається з двох послідовно з'єднаних паралельних RC-ланок, одна з яких відповідає за відгук об'єму зерен ($R_g C_g$), а інша — за відгук міжзеренних меж ($R_{ig} C_{ig}$). Повний комплексний імпеданс такої схеми визначається виразом (4.8), де компоненти R_1 та R_2 відповідають опорам зерен (R_g) та міжзеренних меж (R_{ig}) відповідно. Годографи, розраховані за допомогою цього співвідношення, демонструють відмінне узгодження з експериментальними даними, що підтверджується суцільними лініями на рис. 4.9.

4.1.3 Кристалічні розчини $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$

Як було показано у п. 3.1.3 та 3.3.2, амплітуда діелектричної аномалії $\epsilon(T)$ у зразках $0,87\text{NBT}-0,13\text{BT}$ є приблизно на порядок вищою, ніж у кристалах NBT, що свідчить про значно вищу концентрацію дефектів у твердому розчині. Відмінності в діелектричному відгуку можна пояснити вищою концентрацією та, ймовірно, більшою енергією асоціації цих дефектів у твердому розчині. Спостережувані аномалії можуть бути пов'язані з накопиченням мобільних заряджених дефектів у неоднорідній кристалічній матриці, що містить полярні нанообласті. Для глибшого з'ясування природи цих мобільних носіїв заряду було проведено дослідження електропровідності та комплексного імпедансу монокристалів $0,87\text{NBT}-0,13\text{BT}$.

Аналіз температурних залежностей електропровідності $\sigma(1/T)$, представлених в координатах Арреніуса (рис. 4.10а), дозволяє виділити три області з різним характером поведінки. У низькотемпературному інтервалі ($T < 420 \text{ K}$) провідність слабо залежить від температури, проте демонструє значну частотну

дисперсію. Така поведінка може бути зумовлена домінуючим внеском струмів зміщення та поляризаційних процесів. В діапазоні температур 420–580 К провідність стає практично незалежною від частоти f , але експоненційно зростає з нагріванням, що однозначно свідчить про термоактивований механізм транспорту заряду. При подальшому нагріванні, приблизно при 630 К, на кривих $\sigma(1/T)$ з'являється частотно-залежний пік, який корелює з $\epsilon'(T)$. Високотемпературний відпал на повітрі при T_{an2} призводить до значного зниження загальної провідності та зникнення релаксаційного максимуму, що пояснюється заповненням кисневих вакансій. Важливо, що подальша термообробка у вакуумі при тій самій температурі T_{an2} призводить до відновлення піку на залежності $\sigma(1/T)$, підтверджуючи ключову роль кисневих вакансій у спостережуваних явищах.

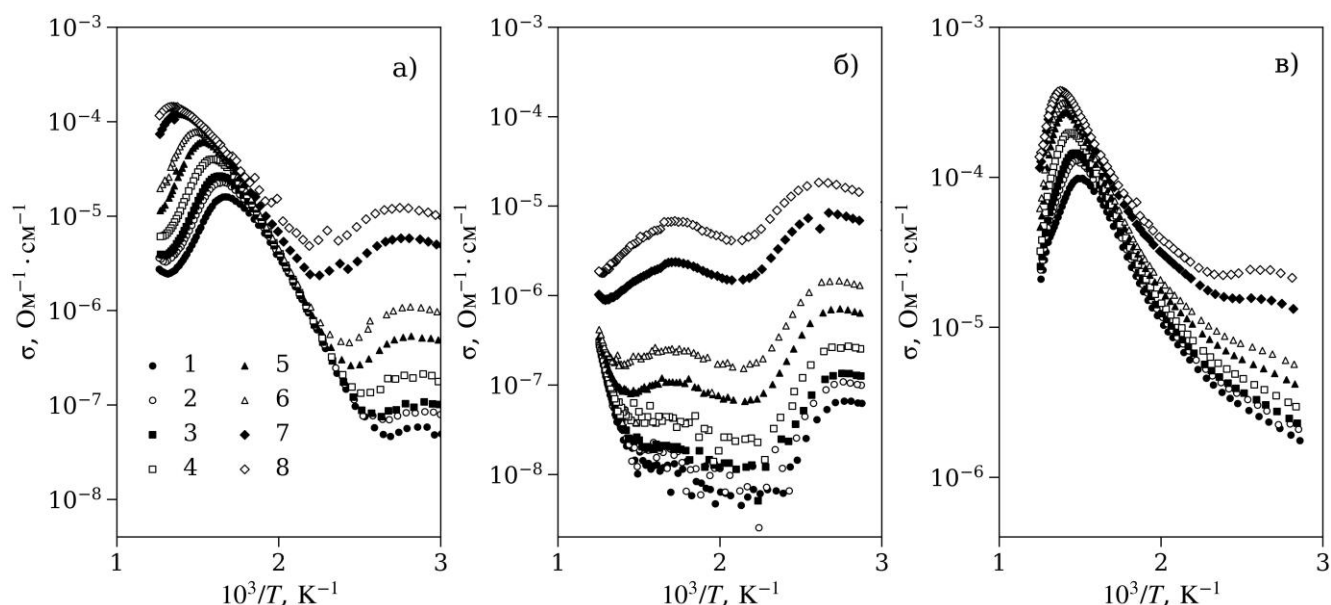


Рисунок 4.10 – Залежності $\sigma(1/T)$ вихідних зразків монокристалів NBT-BT, виміряні в змінному полі при нагріванні (а) та охолодженні (б) зразків. Частоти вимірювального поля становили $f = 0,5$ (1); $0,8$ (2); 1 (3); 2 (4); 5 (5); 10 (6); 50 (7); 100 (8) кГц.

На рис. 4.11 показано спектри імпедансу $Z^*(\omega)$ для 0,87NBT-0,13BT, побудовані у вигляді графіків у комплексній (Z'' - Z') площині. Видно, що отримані годографи складаються з однієї дуги півкола, діаметр якої значно зменшується при нагріванні. Такі годографи можна описати імпедансом одного паралельного

RC-ланцюжка. Годографи, розраховані за допомогою виразу (4.7), показані на рис. 4.11 суцільними лініями.

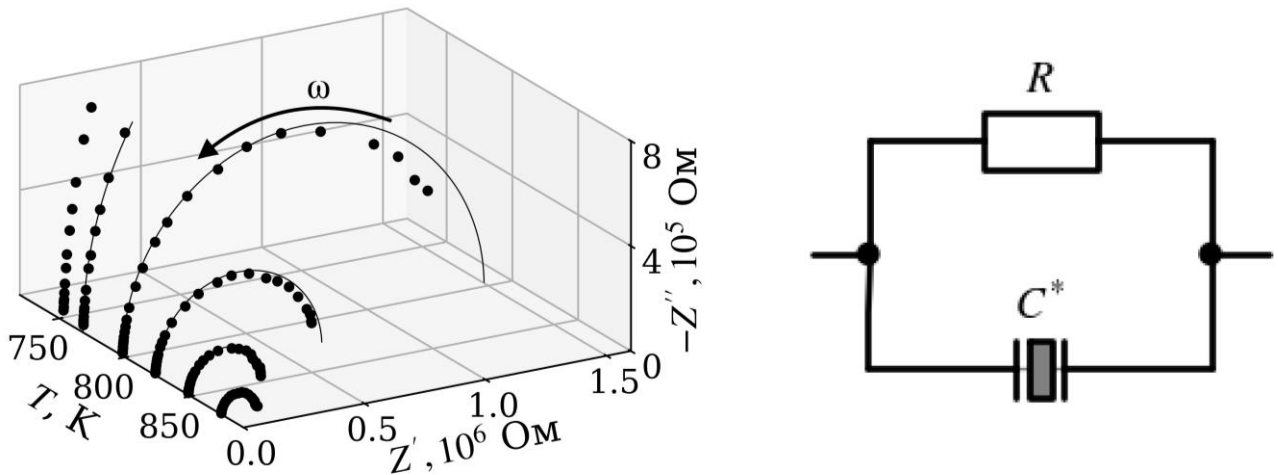


Рисунок 4.11 – Спектри імпедансу $Z^*(\omega, T)$ для монокристалів 0,87NBT-0,13BT. Кружки – експеримент, суцільні лінії розраховані на основі імпедансу (4.7) еквівалентної схеми рис. 4.11б.

Як показано в п. 4.1.1, високочастотна дуга на годографі NBT може бути пов'язана з перенесенням заряду в об'ємі зразка, де концентрація V_O відповідає концентрації V_O у вирощеному необробленому кристалі. Низькочастотна дуга на годографі NBT (вставка до рис. 4.7) зумовлена перенесенням заряду в приповерхневих шарах, де вміст V_O значно зменшився після відпалу. Порівняння даних на рис. 4.11 і 4.6 показує, що частотний діапазон одиночної дуги на годографах 0,87NBT-0,13BT відповідає низькочастотній дузі на годографі NBT. При цьому діаметр дуги для 0,87NBT-0,13BT істотно більший, що свідчить про зниження електропровідності твердого розчину більш ніж на порядок порівняно з чистим NBT. Високочастотна дуга, яка надійно виявляється для NBT, на діаграмах 0,87NBT-0,13BT взагалі не спостерігається (рис. 4.11).

4.2 Механізми перенесення заряду

Автори робіт [42, 106, 107] досліджували електричні властивості кераміки NBT з різною нестехіометрією. Електричні властивості кераміки NBT залежать від співвідношення Na/Vi, що дозволяє класифікувати її на три типи. При дефіциті

вісмуту ($\text{Na}/\text{Bi} \geq 1$) матеріал є оксид-іонним провідником (Тип I) з високою іонною провідністю ($t_{\text{ion}} \approx 0,9$) та низькою енергією активації ($E_a \approx 0,4\text{--}0,9$ eV). Навпаки, невеликий надлишок вісмуту ($\text{Na}/\text{Bi} < 1$) призводить до формування діелектрика (Тип III), де іонний транспорт пригнічений, а домінує електронний ($t_{\text{ion}} < 0,1$) з високою енергією активації ($E_a \approx 1,6\text{--}1,7$ eV). Між цими станами існує проміжний змішаний провідник (Тип II) зі збалансованими іонними та електронними внесками ($t_{\text{ion}} \approx 0,5$), що часто пов'язаний із наявністю вторинних фаз.

Відомо, що перетин дуг годографів з віссю абсцис дозволяє 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. 4.5, 4.6, 4.9, 4.11 температурні залежності $G(0)$, представлені у координатах Арреніуса на рис. 4.12 і 4.13. Значення енергії активації, отримані з залежностей $G(0)$ від $(1/T)$ представлені у таблиці 4.1.

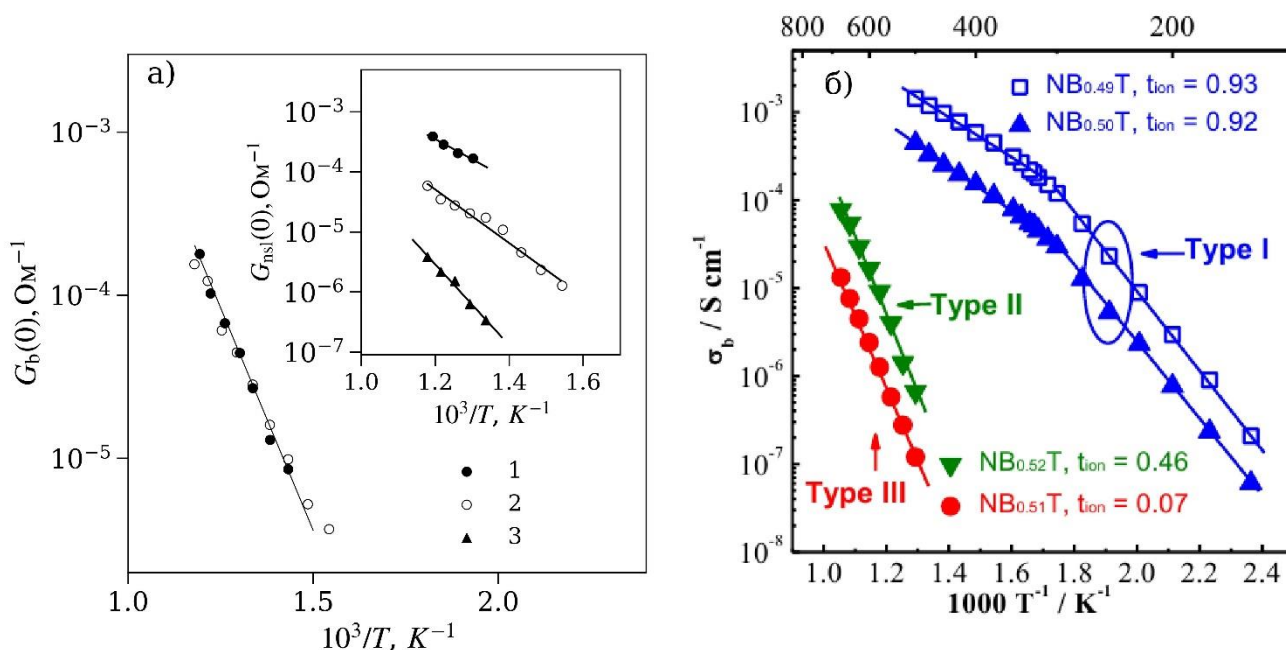
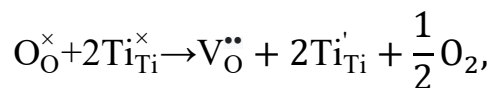


Рисунок 4.12 – (а) Залежності $G(0)$ від $(1/T)$, отримані з високочастотного низькочастотного (вставка) півкола діаграм $Z^*(\omega, T)$ (рис. 4.5, 4.6). 1 – необроблений кристал NBT; 2, 3 – кристал NBT, відпалений на повітрі за $T_{\text{an1}} = 870$ K і $T_{\text{an2}} = 1070$ K, відповідно. (б) Залежності $\sigma(0)$ $(1/T)$, для NBT з різною нестехіометрією Bi на А-позиції: $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,49}\text{TiO}_{2,985}$, $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,51}\text{TiO}_{3,015}$, $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,52}\text{TiO}_{3,03}$. Перебудовано за даними [87].

На основі аналізу залежностей електропровідності, представлених на рис. 4.12, можна обґрунтувати зміну домінуючих типів провідності в монокристалах NBT внаслідок термічної обробки. Для цього доцільно окремо розглянути температурні залежності провідності, розраховані з високочастотного півкола (що відповідає об'єму зразка, рис. 4.12а) і низькочастотного півкола (що характеризує приповерхневий шар, вставка до рис. 4.12а). У вихідному стані об'єм кристала демонструє змішаний іонно-електронний тип провідності (Тип II) з енергією активації $E_a \approx 1,0$ еВ. На противагу цьому, у приповерхневому шарі домінує іонний транспорт (Тип I) з $E_a \approx 0,7$ еВ, що узгоджується з даними для кераміки NBT з різною нестехіометрією [87], які показано на рис. 4.12б.

Поетапна термообробка на повітрі призводить до збільшення внеску приповерхневого шару в загальний імпеданс за рахунок зростання його опору та товщини. Зокрема, відпал при $T_{an1} = 870$ К не впливає на об'ємну провідність, однак провідність приповерхневого шару зменшується на порядок, а механізм транспорту змінюється на змішаний (Тип II, $E_a \approx 1,0$ еВ). Після наступного відпалу при $T_{an2} = 1070$ К внесок від об'єму (високочастотна дуга) в імпедансних спектрах вже не реєструється. Провідність процесу, що відповідає низькочастотній дузі, зменшується ще на порядок і набуває переважно електронного характеру (Тип III, $E_a \approx 1,4$ еВ). Ці результати дозволяють припустити, що термічна обробка на повітрі спричиняє розширення області зі зменшеним вмістом кисневих вакансій (V_O) від поверхні вглиб зразка, що й зумовлює спостережувану еволюцію механізмів провідності.

Зростання електропровідності в області температур $T > 700$ К можна пояснити термічною активацією рухливості носіїв заряду, зокрема кисневих вакансій V_O , що узгоджується з результатами, представленими в розділі 3. Ці дефекти сформувалися в структурі ще під час процесу росту кристала (при $T > 1500$ К) внаслідок часткової втрати кисню ґраткою. Компенсація заряду цих дефектів відбувається за рахунок локалізації електронів на сусідніх катіонах титану Ti^{4+} . Цей процес у позначеннях Крегера – Вінка описується наступною квазіхімічною реакцією:



де O_O^\times , Ti_{Ti}^\times – нейтральні заповнені вузли, $V_O^{\bullet\bullet}$ – киснева вакансія, Ti_{Ti}' – іон Ti^{4+} , що захопив надлишковий електрон. У зовнішньому електричному полі кисневі вакансії та захоплені електрони можуть перестрибувати між вузлами, роблячи внесок в іонний та електронний перенос заряду (рис. 4.13).

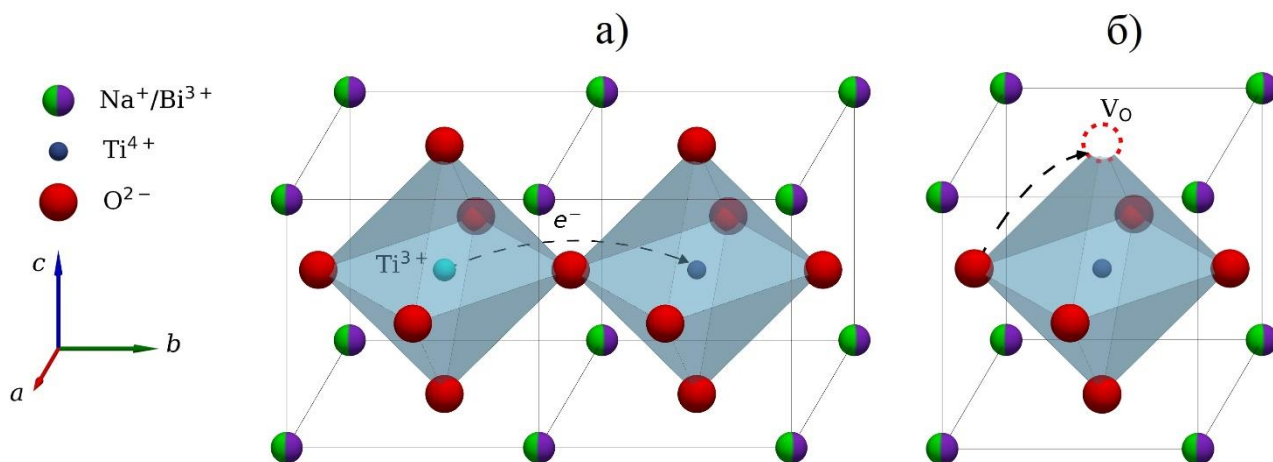


Рисунок 4.13 – Схематичне зображення механізмів провідності у кристалічній структурі NBT: (а) стрибковий перенос електрона між іонами титану та (б) міграція кисневих вакансій.

Значна частка іонної провідності у вихідних монокристалах NBT також пояснюється втратами оксиду вісмуту під час самого процесу росту [110]. Неконтрольована втрата легкого оксиду вісмуту (Bi_2O_3) при високих температурах синтезу неминує призводить до утворення вакансій вісмуту (V_{Bi}'''). Для збереження загальної електронейтральності кристала цей надлишок негативного заряду компенсується створенням позитивно заряджених кисневих вакансій ($V_O^{\bullet\bullet}$) за реакцією:



де Bi_{Bi}^\times та O_O^\times позначають іони на своїх регулярних позиціях у ґратці. Таким чином, у вихідних зразках співіснують два паралельні механізми переносу заряду: іонний, через перескоки іонів кисню по вакантних позиціях, та електронний. Висока концентрація цих дефектів обумовлює високу змішану провідність (Тип II в об'ємі

кристалу) з відносно низькою енергією активації ($E_a \approx 1,0$ eV). Високотемпературний відпал на повітрі (при T_{an2}) призводить до заповнення кисневих вакансій киснем з атмосфери. Цей процес ефективно пригнічує іонну складову транспорту, що веде до різкого зниження загальної електропровідності та зростання енергії активації до $E_a \approx 1,4$ eV. У такому стані провідність набуває переважно електронного характеру, а її енергія активації наближається до значення половини ширини забороненої зони ($E_a \approx E_g/2$).

Таблиця 4.1 – Величини енергії активації, отримані з температурних залежностей $G(\omega=0)(1/T)$ для кристалів NBT та NBT-VT

Кристал	Термообробка (атмосфера, температура)	Енергія активації $\sigma T(1/T)$ E , eV	
		Високочастотне півколо	Низькочастотне півколо
Монокристал NBT	Необроблений	1,0	0,7
	повітря, 870К	1,0	1,0
	повітря, 1070К	-	1,4
Кераміка NBT	Необроблений	1,3	1,5
Монокристал 0,87NBT-0,13BT	Необроблений	-	1,5
	повітря, 1070К	-	1,8

Аналіз температурних залежностей електропровідності кераміки NBT, проведений окремо для внесків від об'єму зерен (визначених з високочастотного півкола, рис. 4.14a) та міжзеренних меж (з низькочастотного півкола, вставка до рис. 4.14a), виявив подібні механізми транспорту. Встановлено, що як для зерен, так і для міжзеренних меж характерний змішаний, проте переважно електронний тип провідності. Цей висновок підтверджується високими значеннями енергії активації (E_a в діапазоні 1,3 – 1,5 eV) та низькими абсолютними величинами електропровідності для обох компонент (табл. 4.1).

Відмінності в електропровідності кераміки та монокристалів NBT зумовлені ключовими структурними і технологічними особливостями. По-перше, визначальним фактором є наявність у кераміці міжзеренних меж, які відсутні в

монокристалах. Ці межі функціонують як стоки для точкових дефектів, зокрема кисневих вакансій (V_O), знижуючи їхню концентрацію в об'ємі зерен. Крім того, вони слугують швидкими шляхами для дифузії кисню з атмосфери під час охолодження, що сприяє ефективному заповненню вакансій. По-друге, сам процес виготовлення кераміки відбувається за умов, менш сприятливих для генерації дефектів.

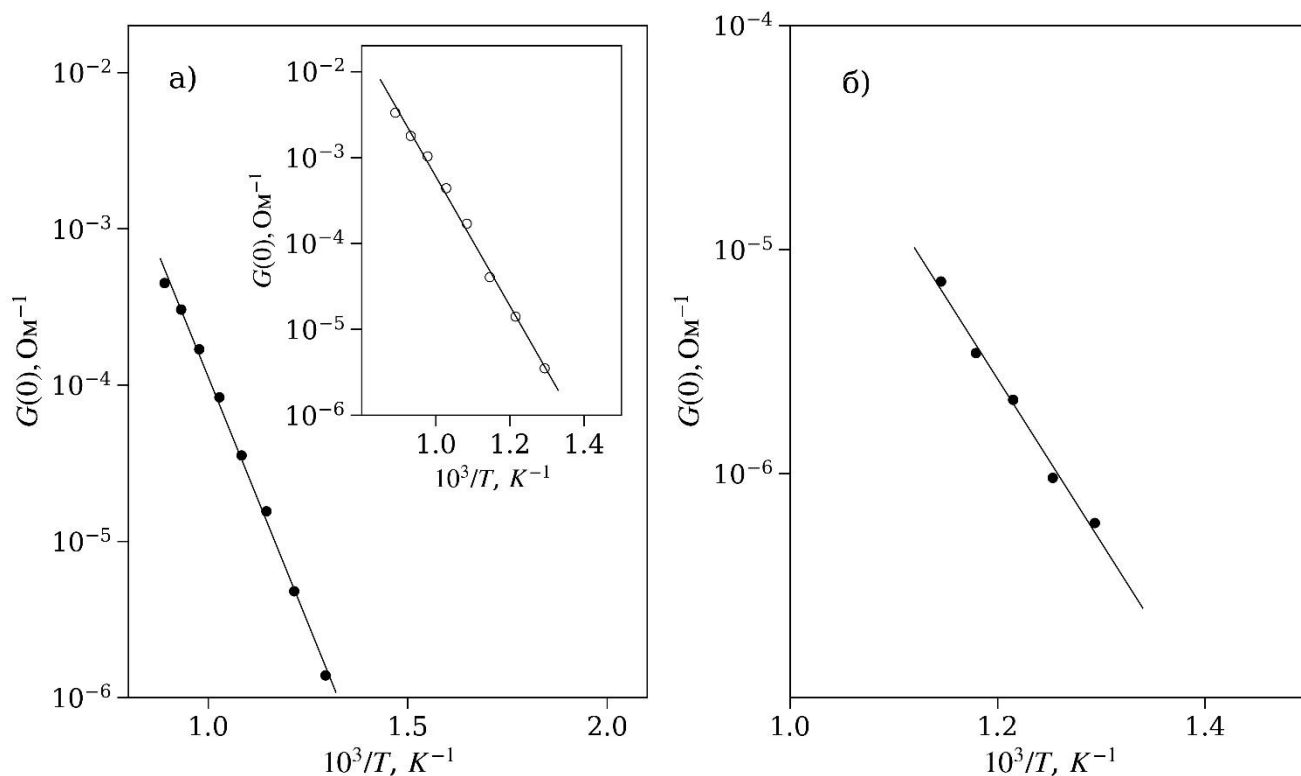


Рисунок 4.14 – Залежності $G(0)$ від $(1/T)$, отримані з високочастотного та низькочастотного (вставка) півкола діаграм $Z^*(\omega, T)$: (а) необроблена кераміка NBT; (б) вихідні монокристали NBT-ВТ.

Спикання кераміки потребує нижчих температур та меншого часу порівняно з вирощуванням монокристалів. Це суттєво зменшує випаровування летких компонентів (Na_2O , Bi_2O_3), що є основним механізмом утворення кисневих вакансій. Таким чином, комбінація умов синтезу та наявності міжзеренних меж як стоків для дефектів призводить до значно нижчої концентрації іонних носіїв заряду (кисневих вакансій) у кераміці NBT. Це, у свою чергу, зумовлює спостережувану

однорідну електропровідність із пригніченою іонною складовою як в об'ємі зерен, так і на їхніх межах.

Для монокристалів 0,87NBT-0,13BT провідність у постійному полі $G(0)$ більш ніж на порядок нижча, ніж для NBT (рис. 4.14б). Крім того, енергія активації переносу заряду в твердих розчинах майже вдвічі вища, ніж для кристалів NBT (табл. 4.1). Електропровідність для певного типу носіїв заряду описується виразом $\sigma = n \cdot q \cdot \mu$, де n , q і μ — концентрація, заряд і рухливість носіїв відповідно. У кристалах NBT перенесення заряду пов'язане з кисневими вакансіями (V_O), що утворюються внаслідок незначних втрат Bi_2O_3 під час вирощування монокристалів. Спостережуване зниження провідності $G(0)$ у твердому розчині 0.87NBT-0.13BT порівняно з чистим NBT може бути наслідком зменшення або концентрації n , або рухливості μ кисневих вакансій.

Згідно з літературними даними [107], концентрація V_O у вирощених кристалах NBT оцінюється в 0,25–0,5%, що відповідає втратам Bi_2O_3 в діапазоні 0,17–0,33%. Оскільки можна очікувати, що вміст V_O у твердому розчині 0,87NBT-0,13BT є того ж порядку, що і в кристалах NBT з аналогічною термічною передісторією, зменшення провідності, найімовірніше, слід пов'язувати зі зниженням рухливості носіїв заряду. Цей висновок підкріплюється тим, що для суттєвого зменшення концентрації V_O необхідний відпал на повітрі при значно вищій температурі $T_{an2} = 1070$ К. Таким чином, різниця в енергіях активації $G(0)$ (табл. 4.1) може бути прямо пов'язана з нижчою рухливістю V_O , що є наслідком відмінного рельєфу потенціалів кристалічних ґраток 0,87NBT-0,13BT і NBT. Наявність єдиної дуги на годографах імпедансу 0,87NBT-0,13BT (рис. 4.11) додатково вказує на те, що електричний відгук зразка майже повністю визначається приповерхневим шаром, збідненим кисневими вакансіями після термообробки. Відносний внесок від об'єму зразка, де концентрація V_O відповідає необробленому кристалу, стає настільки малим, що його не вдається виділити в експерименті.

Стабільність кристалів сімейства перовскітів зі структурою ABO_3 можна оцінити за допомогою коефіцієнта толерантності Гольдшмідта τ [108, 111]. Для найбільш стабільних структур цей коефіцієнт варіюється в діапазоні від 0,75 до

1,00. Як показано в роботах [108, 111], максимальна рухливість кисневих вакансій (V_O) спостерігається при $\tau \approx 0,96$, і при подальшому збільшенні цього фактора рухливість V_O швидко зменшується. Розрахунок фактора τ для кристалів NBT дає значення 0,982, тоді як для твердого розчину 0,87NBT-0,13BT значення τ є вищим і становить 0,993. Таким чином, більш щільне пакування ґратки та вищий ступінь структурної стабільності в твердому розчині, що відображається у вищому значенні τ , призводять до зменшення рухливості кисневих вакансій і, як наслідок, до зниження його електропровідності.

Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що електропровідність кристалів NBT має змішаний іонно-електронний тип. Іонна складова провідності визначається міграцією кисневих вакансій (V_O). Електронна складова зумовлена рухом e^- по регулярних іонах титану (Ti^{3+}). На відміну від монокристалів, кераміка NBT демонструє значно нижчу загальну провідність, яка має переважно електронний характер через нижчу концентрацію кисневих вакансій.

2. Вихідні монокристали NBT є електрично неоднорідними. В об'ємі кристала домінує змішаний іонно-електронний транспорт, тоді як у приповерхневому шарі провідність переважно іонна.

3. Показано, що термічна обробка є ефективним інструментом для керування величиною та типом електропровідності кристалів NBT. Високотемпературний відпал на повітрі (при 1070 K) призводить до заповнення кисневих вакансій, що зменшує іонну складову провідності. В результаті кристал переходить у стан із домінуючою електронною провідністю.

4. Зменшення електропровідності у твердому розчині 0,87NBT-0,13BT порівняно з чистим NBT пояснюється істотним зниженням рухливості носіїв заряду (V_O), що є наслідком вищої щільності пакування та структурної стабільності ґратки твердого розчину.

РОЗДІЛ 5. ОПТИЧНІ СПЕКТРИ ТА СТРУКТУРНІ ДЕФЕКТИ В КРИСТАЛАХ $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$

Термічна обробка кристалів NBT на повітрі та у вакуумі сильно впливала на діелектричну аномалію та свідчила про те, що кисневі вакансії (V_{O}) відіграють ключову роль у спостережуваній діелектричній релаксації та помітну роль у процесах перенесення заряду. Показано також, термічна обробка на повітрі та у вакуумі суттєво впливає на оптичну прозорість кристалів NBT. Таким чином, створювані дефекти демонструють як електричну, так і оптичну активність. Дотепер детально досліджувалися переважно структурні, сегнетоелектричні та електрофізичні властивості кристалів та кераміки NBT. Оптичне поглинання практично не вивчалось, тоді як люмінесценція не розглядалася взагалі. Цей розділ присвячено вивченню оптичного поглинання та фотолюмінесценції у вихідних та термічно оброблених кристалах NBT. На основі отриманих даних з'ясовується природи дефектів, що впливають на оптичні властивості кристала NBT.

5.1 Оптичне поглинання

Оптичні властивості вимірювали на необроблених зразках, вирізаних із вихідної монокристалічної булі NBT, а також на зразках, що були термічно оброблені на повітрі при $T_{\text{an2}}=1070$ К протягом 1 години, а потім у вакуумі при тій самій температурі, T_{an2} , протягом 2 годин. Після кожної обробки зразки повільно охолоджували до кімнатної температури. На рис. 5.1 показано необроблений зразок та зразки після термічної обробки на повітрі та у вакуумі. Термічна обробка на повітрі покращила оптичну прозорість зразків, тоді як відпал у вакуумі призвів до помітного потемніння зразків. Стаціонарні спектри оптичного пропускання для необробленого $t_0(\nu)$, відпаленого на повітрі $t^{\text{air}}(\nu)$ та у вакуумі $t^{\text{vac}}(\nu)$ зразків були зареєстровані за допомогою спектрофотометра Specord M40 при температурі 80 К в діапазоні довжин хвиль $\lambda=370\text{--}900$ нм (енергія квантів світла $h\nu = 3,3\text{--}1,38$ еВ, де $\nu = 10^3/\lambda$ см⁻¹).

На рис. 5.2а показано стаціонарні спектри оптичного поглинання для вихідних та термічно оброблених кристалів NBT. В інтервалі $h\nu=1,5\text{--}3,0$ еВ

оптичне поглинання $\alpha_0(h\nu)$ необробленого зразка досягає значення $\alpha_0 \sim 30 \text{ см}^{-1}$ і незначно змінюється з енергією квантів світла (крива 1 на Рис. 5.2а). Значення $\alpha_0 = 300 \text{ см}^{-1}$, отримане при $h\nu = 3,2 \text{ еВ}$, дає оцінку ширини забороненої зони $\Delta E_g \approx 3,2 \text{ еВ}$, що дещо вище за значення $\Delta E_g \approx 3,0 \text{ еВ}$, наведене в [109]. В області краю фундаментального поглинання, тобто при $h\nu > 3,0 \text{ еВ}$, $\alpha_0(h\nu)$ демонструє майже експоненціальне зростання. Така поведінка вказує на те, що в цьому інтервалі оптичне поглинання визначається переходами з локальних енергетичних станів, прилеглих до стелі валентної зони або до дна зони провідності. Характер залежності $\alpha_0(h\nu)$ відображає експоненціальний розподіл густини локальних станів у забороненій зоні з утворенням так званого «хвоста» станів. Після термічної обробки на повітрі поглинання кристала NBT зменшується в спектральному діапазоні $h\nu = 1,5\text{--}3,0 \text{ еВ}$, тоді як в інтервалі крайового поглинання $h\nu > 3,0 \text{ еВ}$ $\alpha^{\text{air}}(h\nu)$ змінюється незначно (крива 2 на рис. 5.2а). Подальший відпал у вакуумі збільшує оптичне поглинання $\alpha^{\text{vac}}(h\nu)$ (крива 3 на рис. 5.2а).

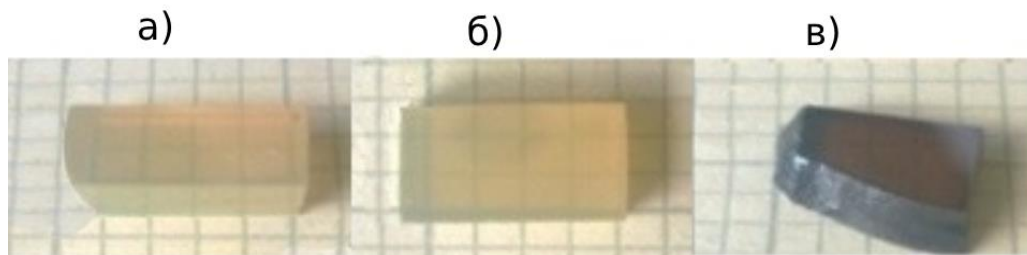


Рисунок 5.1 – Зразки монокристалів NBT: необроблений зразок (а) та після термічної обробки на повітрі при T_{an2} (б) та у вакуумі при T_{an2} (в)

Для характеристики ефектів термічної обробки на рис. 5.2б побудовано різниці спектрів поглинання $\Delta\alpha_1(h\nu) = \alpha^{\text{air}}(h\nu) - \alpha_0(h\nu)$ та $\Delta\alpha_2(h\nu) = \alpha^{\text{vac}}(h\nu) - \alpha^{\text{air}}(h\nu)$. Різниця поглинання $\Delta\alpha_1(h\nu)$ є від'ємною, проходить через розмитий мінімум при $\sim 2,0 \text{ еВ}$ і показує менш структуровані аномалії в діапазоні $2,3\text{--}3,0 \text{ еВ}$. Залежність $\Delta\alpha_2(h\nu)$ у досліджуваному діапазоні є додатною. Вона демонструє слабо розрізнені максимуми в інтервалі $2,0\text{--}2,8 \text{ еВ}$, показує більш виражений пік при $h\nu = 2,95 \text{ еВ}$ і різко спадає при $h\nu > 3,1 \text{ еВ}$. Залежності $\Delta\alpha_{1,2}$ слабо структуровані (рис. 5.2б). Тим

не менш, ефекти обробки є однозначними: обробка на повітрі зменшує поглинання (від'ємна $\Delta\alpha_1$), тоді як обробка у вакуумі збільшує поглинання (додатна $\Delta\alpha_2$).

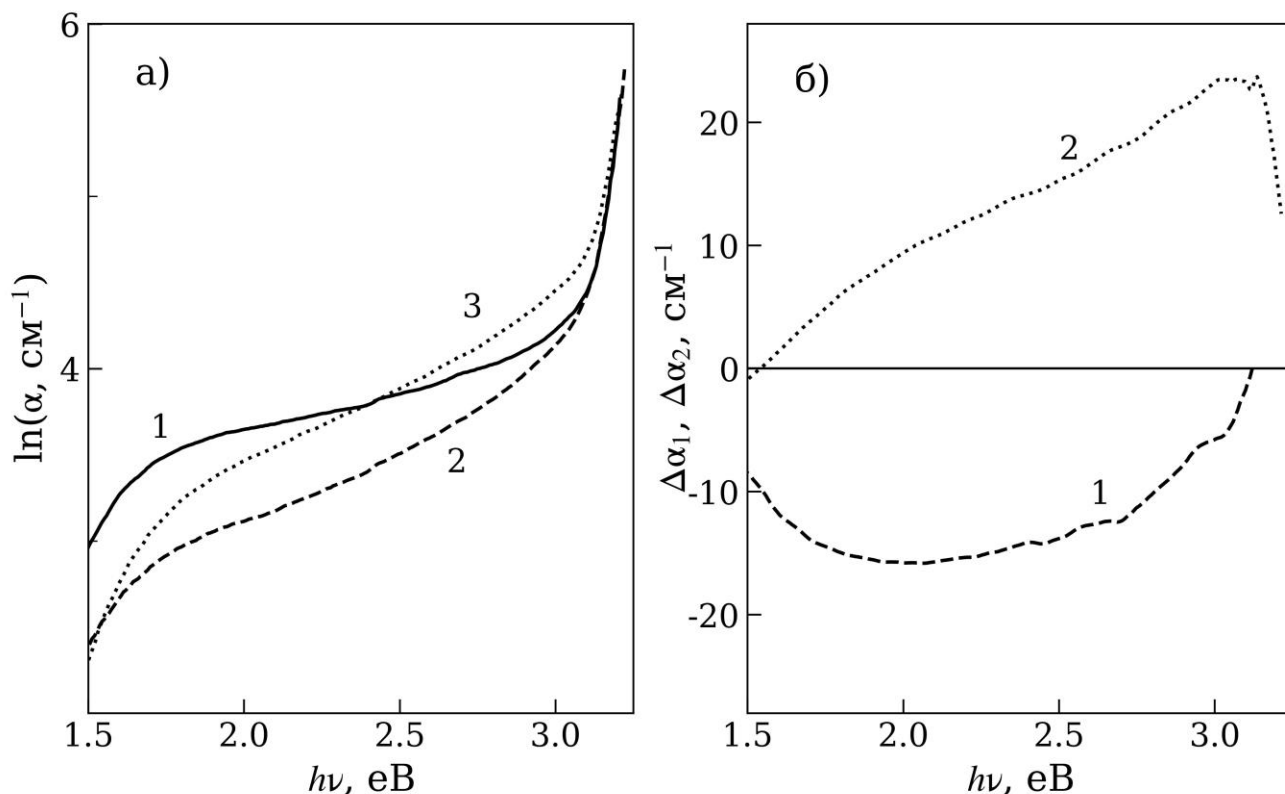


Рисунок 5.2 – (а) Спектри поглинання необробленого кристала NBT $\alpha_0(h\nu)$ (крива 1), кристалів, оброблених на повітрі $\alpha^{\text{air}}(h\nu)$ (крива 2) та у вакуумі $\alpha^{\text{vac}}(h\nu)$ (крива 3). Усі спектри виміряно при $T = 80$ К. (б) Різниці оптичного поглинання $\Delta\alpha_1$ (крива 1) та $\Delta\alpha_2$ (крива 2).

Типовими дефектами в кристалах оксидів є вакансії кисню V_O . Проте самі V_O є оптично неактивними і не впливають на спектри поглинання, але необхідність зарядової компенсації спричинює появу інших заряджених дефектів. Згідно з [48], в області $T_{\text{an2}} = 1070$ К в кристалічній ґратці NBT відбувається лише розм'якшення кисневої підґратки, тоді як катіонні підґратки залишаються досить жорсткими. Це означає, що при T_{an2} іони кисню стають достатньо рухливими, і кристалічна ґратка може обмінюватися киснем з навколишньою атмосферою. Таким чином спектри $\Delta\alpha_1(h\nu)$ і $\Delta\alpha_2(h\nu)$ показують, що обробка на повітрі (в атмосфері, збагаченій киснем) призводить до зниження концентрації дефектів, пов'язаних із вакансіями V_O .

Водночас, обробка у вакуумі (в умовах дефіциту кисню), навпаки, сприяє зростанню їх вмісту.

5.2 Фотолюмінесценція

На рис. 5.3 показано спектри збудження та випромінювання фотолюмінесценції, виміряні у вихідних та термічно оброблених кристалах NBT. Спектр збудження фотолюмінесценції $I^{PLE}(h\nu)$ (вставка до рис. 5.3) являє собою широку безструктурну смугу з максимумом при $h\nu^{PLE}_{\max} = 2,87$ eV ($\nu_{\max} = 23145$ cm^{-1}). Положення максимуму $I^{PLE}(h\nu)$ корелює з різницею поглинання $\Delta\alpha_2(h\nu)$, яка має максимум при $h\nu_{\max} = 2,95$ eV ($\nu_{\max} = 23790$ cm^{-1} , рис. 5.2б). Спектри фотолюмінесценції $I^{PL}(h\nu)$ показують дві широкі безструктурні смуги з $h\nu^{PL}_{\max1} = 2,83$ eV (22822 cm^{-1} , фіолетова люмінесценція) та $h\nu^{PL}_{\max2} = 2,25$ eV (18145 cm^{-1} , зелена люмінесценція). Малий стоксів зсув $\Delta_{St} = h\nu^{PLE}_{\max} - h\nu^{PL}_{\max1} = 0,04$ eV (322 cm^{-1} , рис. 5.5) характеризує фіолетову смугу фотолюмінесценції.

Кореляція спектрів випромінювання фотолюмінесценції $I^{PL}(h\nu)$ та спектрів поглинання $\Delta\alpha_2(h\nu)$ вказує на внутрішньоцентрову природу електронних переходів в іонах Ti^{3+} у тригонально спотворених кисневих октаедрах (рис. 5.2б та вставка до рис. 5.3). Подібні смуги поглинання з $h\nu_{\max} = 2,4-3,1$ eV ($\nu_{\max} = 19355-25000$ cm^{-1}) приписувалися електронним переходам в іонах Ti^{3+} у багатьох титановмісних перовскітах [112, 113, 114]. Зелена смуга люмінесценції при $h\nu^{PL}_{\max2}$ вказує на наявність люмінесцентних центрів іншої природи. Припускаємо, що ця смуга визначається іонами тривалентного титану, асоційованими з кисневими вакансіями $\text{Ti}^{3+}-V_{\text{O}}$ у тетрагонально спотворених октаедрах (рис. 5.3).

Термічна обробка на повітрі дала очікуваний результат. Обробка знижує концентрацію V_{O} і, відповідно, зменшує концентрацію центрів Ti^{3+} та асоційованих пар $\text{Ti}^{3+}-V_{\text{O}}$. Відповідно, інтенсивність фотолюмінесценції $I^{PL}(h\nu)$ падає (рис. 5.3, крива 2), так само як і зменшується оптичне поглинання (рис. 5.2а, крива 2). Термічна обробка у вакуумі знову зменшує інтенсивність люмінесценції, що є неочікуваним ефектом. Обробка у вакуумі збільшує концентрацію центрів Ti^{3+} та

асоційованих пар $Ti^{3+}-V_O$, що підтверджується додатною різницею поглинання $\Delta\alpha_2$ (рис. 5.2б). Однак інтенсивність фотолюмінесценції $I^{PL}(h\nu)$ у цьому випадку зменшується (рис. 5.3, крива 3).

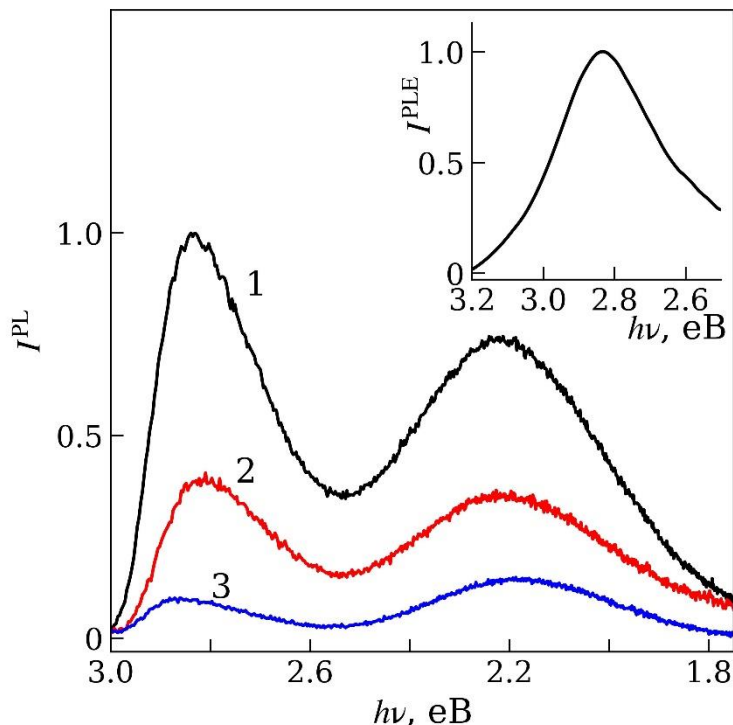


Рисунок 5.3 – Спектри випромінювання фотолюмінесценції $I^{PL}(h\nu)$ для необробленого кристала NBT (крива 1), кристала, термічно обробленого на повітрі (крива 2), та кристала, термічно обробленого у вакуумі (крива 3). Спектр збудження фотолюмінесценції $I^{PLE}(h\nu)$ показаний на вставці. Спектри вимірювали при $T = 295$ К.

Така поведінка вказує на те, що процеси гасіння фотолюмінесценції починають відігравати суттєву роль. Внутрішньоцентрове гасіння є можливим механізмом, коли безвипромінювальні електронні переходи відбуваються в люмінесцентних іонах-центрах Ti^{3+} та парах $Ti^{3+}-V_O$. У цьому випадку поглинена енергія світлових квантів витрачається на електрон-фононну взаємодію, а також на релаксацію коливань самих центрів. Цей механізм підтверджується наявністю стоксового зсуву внутрішньоцентрової смуги люмінесценції $\Delta S_T = 0,04$ eV (322 cm^{-1}). Крім того, зовнішнє гасіння є іншим можливим механізмом, коли

безвипромінювальні електронні переходи відбуваються поза люмінесцентними центрами. У цьому випадку поглинена енергія передається через велику кількість локальних рівнів у забороненій зоні. Наявність хвоста Урбаха густини локальних станів свідчить на користь цього механізму. Ці рівні відповідають за зростання поглинання поблизу краю забороненої зони після обробки кристалів NBT у вакуумі (рис. 5.2, крива 3). В обох випадках відбувається так зване концентраційне гасіння фотолюмінесценції, коли гасіння посилюється зі збільшенням концентрації люмінесцентних та гасячих центрів. Очевидно, що вивчення фотолюмінесценції при низьких температурах, дослідження коливальних спектрів ґратки, а також вивчення дефектної структури методами ЕПР та ЯМР допоможуть запропонувати більш детальні моделі фотолюмінесцентних центрів та механізмів гасіння люмінесценції в кристалах NBT. Розглядаючи спектри оптичного поглинання та фотолюмінесценції кристалів NBT, роль іонів Bi^{3+} заслуговує на додатковий коментар. Синя та ультрафіолетова люмінесценція в перовскітах, легованих іонами Bi^{3+} , привертає пильну увагу через перспективи застосування в детекторах гамма-випромінювання, сцинтиляторах для рентгенівської візуалізації та інших пристроях [114]. На відміну від перовскітів, легованих Bi^{3+} , іони бісмуту в NBT є основними компонентами, що утворюють кристалічну та енергетичну зонну структури.

Іони Bi^{3+} мають електронну конфігурацію $5d^{10}6s^2$, і оптичні переходи можуть відбуватися між основним синглетним рівнем 1S_0 та триплетними рівнями 3P_0 , 3P_1 , а також синглетним рівнем 1P_1 . У багатьох перовскітах спектр люмінесценції відповідає переходам $^3P_{0,1} \rightarrow ^1S_0$; при низьких температурах випромінює рівень 3P_0 , а при високих — випромінювання відбувається зі стану 3P_1 . Особливий механізм синьої та ультрафіолетової фотолюмінесценції виникає, коли іон Bi^{3+} знаходиться в кристалічній ґратці з катіонами nd^0 ($n=1,2,\dots,5$). За умови, що рівень 1S_0 збігається зі стеєю валентної зони, а ширина забороненої зони мала, збуджені рівні іона Bi^{3+} потрапляють в зону провідності кристала. Люмінесценція характеризується великим стоксовим зсувом [114].

Кристали NBT, що містять іони Ti^{4+} з електронною конфігурацією $3d^0$, мають ширину забороненої зони $\sim 3,2$ еВ, тому можна очікувати люмінесценцію з перенесенням заряду від іонів Bi^{3+} . Однак у перовскітах, легованих іонами Bi^{3+} , така люмінесценція збуджується при вищих енергіях, близьких до ширини її забороненої зони: 3,65 еВ ($CaTiO_3:Bi$ [115]), 4,07 еВ ($CaSnO_3:Bi$ [116]), 4,27-5,39 еВ ($LaInO_3:Bi$, $LaAlO_3:Bi$, $CaZrO_3:Bi$ [117]). Люмінесценція характеризується великим стоксовим зсувом ($\Delta_{St}=2,1$ еВ [115], 2,74 еВ [116], 0,75-1,12 еВ [117]). У кристалах NBT збудження люмінесценції відбувається при енергії 2,85 еВ, що менше ширини забороненої зони. Стоксів зсув ($\Delta_{St}=0,04$ еВ) також значно менший, ніж у згаданих перовскітах. Вищевказані невідповідності свідчать про те, що роль іонів Bi^{3+} у збудженні фіолетової фотолюмінесценції в кристалах NBT є незначною. Підтвердження цього припущення потребує подальших досліджень.

5.3 Моделі оптично активних дефектних центрів

Розглянемо природу дефектів, які змінюють спектр поглинання після термічних обробок (рис. 5.2). Кисневі вакансії є типовими дефектами в оксидних кристалах. Проте, самі V_O є оптично неактивними і не впливають на спектри поглинання. Поява кисневої вакансії локально вносить дисбаланс заряду (надлишковий позитивний заряд (+2)) в ґратку і вимагає появи додаткових дефектів з негативним ефективним зарядом (-2). Саме ці вторинні дефектні центри є оптично активними та визначають вигляд спектрів поглинання після термообробки. Часто електронейтральність кристалічної ґратки з V_O може бути пояснена зарядокомпенсуючими електронними центрами, в яких електрон повністю або частково локалізований на орбіталях сусідніх катіонів, таких як Ti . Кисневі вакансії також можуть стимулювати утворення вільних електронів у зоні провідності. Ці електрони також можуть захоплюватися на іонах Ti за допомогою поляронного механізму, подібно до того, як це відбувається в $BaTiO_3$ [118, 119]. У чотиривалентному стані іон титану (Ti^{4+}) має електронну конфігурацію $3d^0$ і є оптично неактивним. Захоплюючи електрон, тривалентний титан Ti^{3+} має електронну конфігурацію $3d^1$ і стає оптично активним. Основний стан вільного іона

Ti^{3+} відповідає п'ятикратно виродженому терму 2D . Схема розщеплення терма 2D у кристалічному полі лігандів показана на рис. 5.4. У кристалічному полі октаедричної симетрії терм 2D розщеплюється на трикратно вироджений терм ${}^2T_{2g}$ і двократно вироджений терм 2E_g .

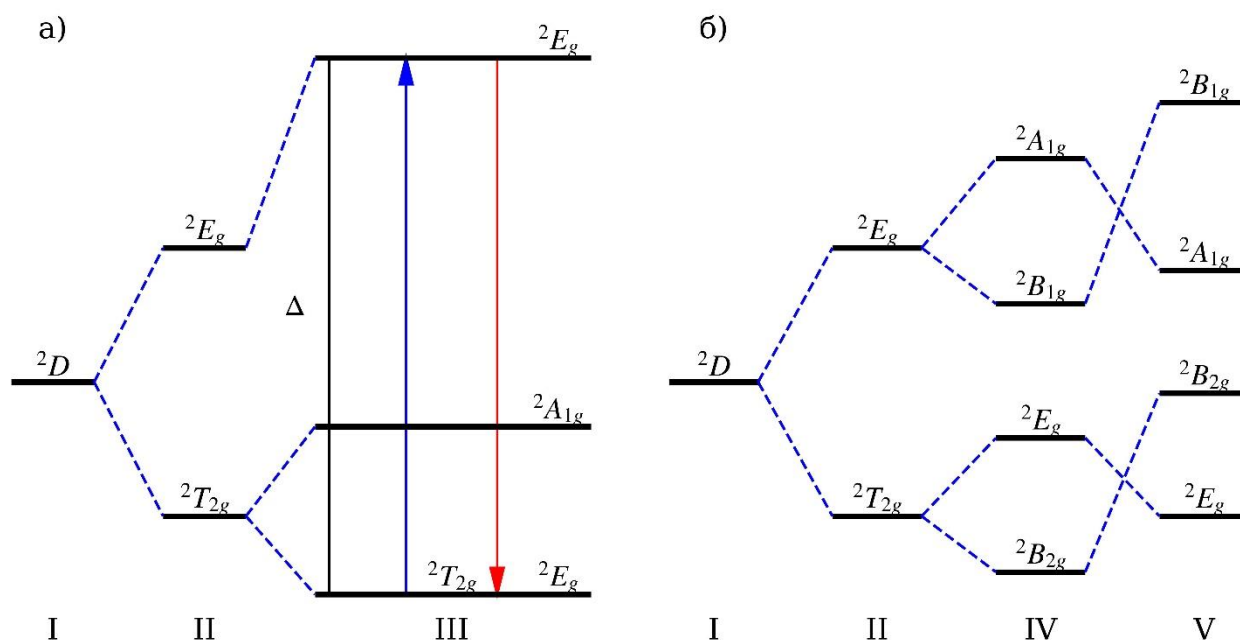


Рисунок 5.4 – (а) Терм 2D вільного одноелектронного іона (I) та його розщеплення в октаедричному кристалічному полі (II), тригонально спотвореному октаедрі (III), та (б) тетрагонально стиснутому (IV) або розтягнутому (V) октаедрі. Переходи, що відповідають збудженню та випромінюванню люмінесценції, показані стрілками на діаграмі (III).

Теорія кристалічного поля показує, що стан одноелектронних іонів перехідних металів в октаедричному кристалічному полі не є рівноважним. Стабілізація таких станів іонів відбувається через спотворення октаедричних комплексів внаслідок ефекту Яна – Теллера [113, 114, 120, 121]. Спотворення октаедрів може відбуватися альтернативно вздовж тригональної осі $\langle 111 \rangle$ або вздовж тетрагональної осі $\langle 100 \rangle$ залежно від співвідношення між параметрами електрон-фононної взаємодії [121]. Тому, інтерпретуючи оптичні спектри, необхідно враховувати, що поява центрів Ti^{3+} повинна супроводжуватися тригональним або тетрагональним спотворенням кисневих октаедрів. Крім того,

слід пам'ятати, що спектри поглинання вимірювали в сегнетоелектричній фазі ($T = 80 \text{ K}$), де кристалічна ґратка NBT вже була тригонально спотворена. Таким чином, тригональне збурення можна розглядати як основний тип спотворення октаедрів $(\text{Ti}^{3+})\text{O}_6$ у кристалі NBT. У тригонально спотвореному октаедрі рівень основного стану титану ${}^2T_{2g}$ розщеплюється на два підрівні, 2E_g , що енергетично збігається з ${}^2T_{2g}$, та ${}^2A_{1g}$ [113, 121] (Рис. 5.4а, III). Переходи ${}^2T_{2g} ({}^2E_g) \rightarrow {}^2E_g$ дають смугу поглинання, що спостерігається в інтервалі $\Delta = (2,5-3,1) \text{ eV}$ для ряду мінералів [113, 121] (рис. 5.4а, III). Спектральне положення цієї смуги дозволяє визначити силу кристалічного поля $Dq = 0.1\Delta$ (рис. 5.4а, III). Як обговорювалося вище, інтенсивна смуга поглинання при $h\nu_{\text{max}} = \Delta = 2,95 \text{ eV}$ (23790 cm^{-1}) домінує у спектрі $\Delta\alpha_2(h\nu)$ і менш чітко проглядається у спектрі $\Delta\alpha_1(h\nu)$ (рис. 5.2б). Спектральне положення вказує на те, що ця смуга може бути пов'язана з електронними переходами ${}^2T_{2g} ({}^2E_g) \rightarrow {}^2E_g$ в іонах Ti^{3+} у тригонально спотворених кисневих октаедрах (рис. 5.4а, III). У цьому випадку сила кристалічного поля становить $Dq = 2379 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 5.4а, III). Проте, цей механізм не може пояснити вплив термічної обробки на оптичне поглинання при нижчих енергіях ($h\nu \sim 1,8 - 2,8 \text{ eV}$), де $\Delta\alpha_1$ показує широкий мінімум при $2,0 \text{ eV}$, тоді як $\Delta\alpha_2$ демонструє кілька широких і слабо структурованих максимумів. Оптичне поглинання в цьому діапазоні $h\nu \sim 1,8 - 2,8 \text{ eV}$ може бути пов'язане з електронними переходами в іонах Ti^{3+} у тетрагонально спотворених кисневих октаедрах (рис. 5.4б, IV, V). Цей тип спотворення може виникати, коли V_{O} та зарядоккомпенсуючі центри Ti^{3+} утворюють асоційовані пари [119, 122]. У такому парному комплексі кисневий октаедр виявляється спотвореним вздовж зв'язку $\text{Ti}^{3+}-V_{\text{O}}$, тобто зазнає сильного тетрагонального спотворення, тоді як тригональне спотворення через ефект Яна – Теллера або сегнетоелектричний стан відіграє незначну роль. «Чисте» тетрагональне спотворення розщеплює терми ${}^2T_{2g}$, 2E_g на чотири підрівні (рис. 5.4б). Оптичне поглинання, викликане цими центрами (рис. 5.2б), характеризується переходами ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2E_g$, ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$ та ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ (рис. 5.4б, IV, V). Ці переходи породжують три смуги поглинання, що спостерігаються в титановмісних кристалах при $h\nu_{\text{max}} \sim 1,6 \text{ eV}$ (13000 cm^{-1}), $2,2 \text{ eV}$

(18000 cm^{-1}) та $4,1\text{ eV}$ (33000 cm^{-1}) відповідно [123]. Дві низькоенергетичні смуги з останніх відповідають інтервалу $\sim 1,8\text{--}2,8\text{ eV}$, де $\Delta\alpha_1$ показує дифузний мінімум ($\sim 2,0\text{ eV}$), а $\Delta\alpha_2$ має слабо структуровані максимуми (рис. 5.26). Слід додати, що смуги оптичного поглинання в усьому досліджуваному діапазоні є достатньо розширеними. Розширення смуги $2,95\text{ eV}$ свідчить про перенесення заряду від центру Ti^{3+} до найближчого іона титану Ti^{4+} через орбіталі проміжного кисню, що пов'язує ці два іони. Це відповідає наявності поляронів малого радіуса. Більше того, слід враховувати справжню симетрію центрів $\text{Ti}^{3+} - \text{V}_\text{O}$, яка зводиться до моноклінної групи через комбінацію слабшого тригонального та сильнішого тетрагонального спотворення. Це зниження симетрії викликає додаткові електронні переходи, які залишаються нерозрізненими і спричиняють розмиття контуру смуги поглинання в інтервалі $1,8\text{--}2,8\text{ eV}$.

Запропоновані моделі дефектів, що впливають на оптичне поглинання кристала NBT, схематично проілюстровані на рис. 5.5. Слід також зазначити, що тригональні та тетрагональні спотворення кисневих октаедрів можуть мати іншу природу, яка не пов'язана безпосередньо з дефектами чи фазовим станом, а є наслідком внутрішнього структурного безладу в кристалічній ґратці NBT. Як згадувалося вище, в ґратці NBT позиції іонів Na^+ та Bi^{3+} є хімічно неупорядкованими в позиціях А-типу структури ABO_3 . У той же час, розгляд лише іонних зв'язків дозволяє очікувати хімічного впорядкування $\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}$. Результати розрахунків з перших принципів, виконані в [31], прояснили причини цього неупорядкування. Автори [31] проаналізували термодинамічну стабільність різних конфігурацій розподілу $\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}$ в позиціях А-типу. Було припущено, що іони кисню можуть зміщуватися з ідеальних позицій ґратки для стабілізації певних конфігурацій сусідніх іонів $\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}$ та для релаксації локальної структури [31]. Розрахунки показали, що локальна релаксація ґратки робить більш стабільними саме ті конфігурації $\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}$, які були найбільш нестабільними для ідеальної нерелаксованої перовскітної структури з чисто іонною взаємодією. Крім того, було встановлено, що різниця енергій між найбільш стабільними релаксованими

конфігураціями $\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}$ удвічі менша за ентропійний внесок від змішування конфігурацій у вільну енергію.

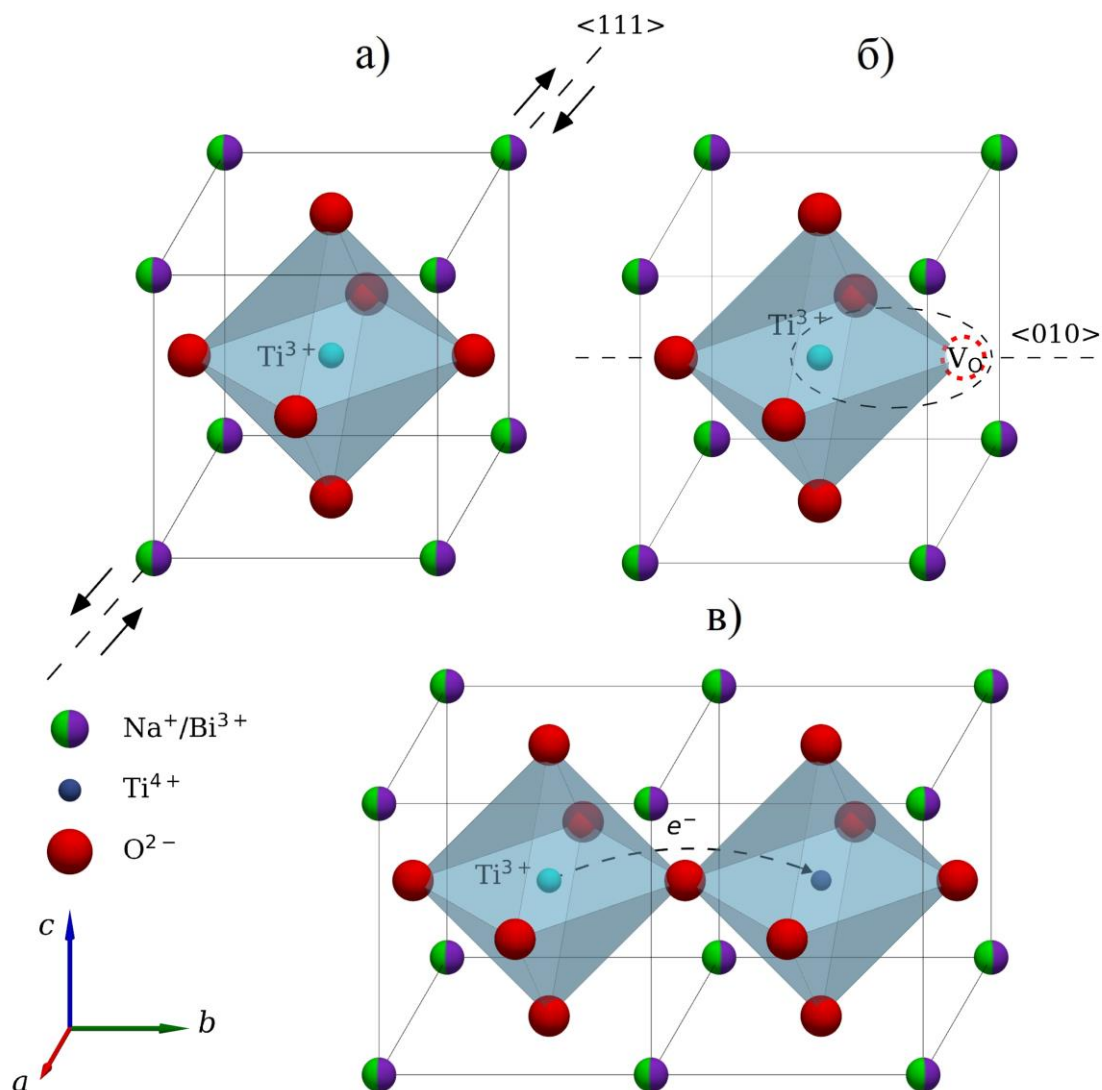


Рисунок 5.5 – Фрагмент кристалічної структури NBT з центром Ti^{3+} у тригонально спотвореному кисневому октаедрі (а), парним центром $\text{Ti}^{3+}-\text{V}_\text{O}$, що призводить до сильного тетрагонального спотворення кисневого октаедра (б), перенесенням електрона через регулярні іони титану (полярони малого радіуса Ti^{3+}) (в).

Критична температура, вище якої хімічне впорядкування виявляється несприятливим, була оцінена як ~ 570 К, що значно нижче температури росту

кристалів NBT (~ 1570 K) [124]. Таким чином, кілька релаксованих конфігурацій $\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}$ можуть з'являтися з близькою ймовірністю, і відповідне хімічне впорядкування може існувати лише на коротких відстанях. Варто зазначити, що найбільш ймовірні релаксовані конфігурації, знайдені в [31], відповідають саме тригональним та тетрагональним спотворенням вихідної структури. Результати, наведені в [31], вказують на важливу відмінність між структурами класичних перовскітів зі структурою ABO_3 , де позиції А-типу займають іони одного хімічного елемента, та перовскітами зі структурою $\text{A}'\text{A}''\text{BO}_3$, де ті самі позиції займають іони A' та A'' з різними валентностями. У ґратці перших (BaTiO_3 , PbTiO_3 , SrTiO_3 та інші) неспотворені кисневі октаедри можуть існувати за відсутності будь-яких дефектів. У кристалі NBT кисневі октаедри тригонально та тетрагонально спотворені, оскільки позиції А-типу зайняті різнозарядженими іонами $\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}$.

Отже, при інтерпретації спектрів поглинання NBT (рис. 5.2) доцільно враховувати сукупний вплив кількох факторів. Хоча безпосередньою причиною розщеплення енергетичних рівнів Ti^{3+} є локальні спотворення октаедрів, зумовлені ефектом Яна–Теллера або утворенням асоційованих комплексів $\text{Ti}^{3+}-\text{V}_\text{O}$, важливу роль у стабілізації цих центрів відіграє стан самої кристалічної матриці. Зокрема, наявність релаксованих конфігурацій розподілу катіонів $\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}$ створює у ґратці набір попередніх деформацій. Крім того, слід враховувати, що у тригональній сегнетоелектричній фазі з симетрією $R3c$ кисневі октаедри вже мають власне структурне тригональне спотворення вздовж полярної осі $\langle 111 \rangle$. Такі особливості структури NBT енергетично сприяють формуванню згаданих дефектних центрів, оскільки симетрія їхніх локальних викривлень узгоджується з власною деформацією кристалічної матриці.

Цікаво простежити кореляцію впливу термічної обробки на оптичне поглинання (рис. 5.2) з низькочастотною діелектричною релаксацією, виявленою в кристалі NBT раніше (п. 3.1.1, п. 3.3.1). Подібно до даних, показаних на рис. 5.2б, релаксаційна аномалія $\epsilon(T)$ спостерігалася у вихідному кристалі NBT і зникла після обробки на повітрі (рис. 3.1). Подальша обробка у вакуумі дозволила відновити і навіть посилити аномалію $\epsilon(T)$. Враховуючи інтенсивність максимуму

$\varepsilon(T)$ ($\sim 10^4$) та його специфічну частотну дисперсію, спостережувану діелектричну релаксацію приписали мобільним електронним дефектам, накопиченим поблизу меж нанополярних ромбоєдричних областей, розподілених у неполярній матриці з тетрагональною структурою. Ці дефекти були пов'язані з центрами Ti^{3+} , які компенсують надлишковий заряд, внесений кисневими вакансіями. Таким чином, центри Ti^{3+} , що супроводжують появу V_O , виявляють як оптичну (рис. 5.2), так і електричну активність.

Висновки до розділу 5

1. Показано, що термічна обробка на повітрі призводить до зменшення коефіцієнта оптичного поглинання α в діапазоні енергій 1,5–3,0 еВ. Навпаки, відпал у вакуумі спричиняє зростання α в тій самій спектральній області.

2. Збудження кристалів NBT при кімнатній температурі енергією, близькою до краю фундаментального поглинання ($\sim 2,95$ еВ), індукує фотолюмінесценцію, що складається з широких смуг: інтенсивної у фіолетовій та слабкої у зеленій областях спектра. Показано, що термічна обробка, як на повітрі, так і у вакуумі, призводить до гасіння обох смуг фотолюмінесценції.

3. Вплив термообробки на спектри оптичного поглинання та фотолюмінесценції пов'язаний з електронними переходами у центрах Ti^{3+} , розташованих у тригонально та тетрагонально деформованих кисневих октаедрах.

4. Встановлено, що локальні спотворення кисневих октаедрів навколо центрів Ti^{3+} можуть бути зумовлені ефектом Яна – Теллера та виникненням асоційованих парних центрів ($Ti^{3+}-V_O$).

ВИСНОВКИ

Природу дефектних станів у кристалах натрій-бісмутового титанату NBT і твердих розчинах NBT-BT 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-BT 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 ($Ti^{3+}-V_O$).

Автор висловлює щирю подяку науковому керівнику, доктору фізико-математичних наук, професору Трубіцину Михайлу Павловичу за постановку наукової задачі, участь у плануванні експериментів, плідні обговорення отриманих результатів, постійну увагу та всебічну підтримку в ході виконання роботи.

Автор виражає глибоку вдячність доценту Крузіній Тетяні Володимирівні за надані для досліджень зразки монокристалів NBT та NBT-BT, а також за участь у плануванні експериментів та обговоренні результатів. Щира подяка старшому науковому співробітнику Попову Сергію Олексійовичу за допомогу у проведенні термообробки зразків та за участь у плануванні й обговоренні експериментів. Автор вдячний за співпрацю у проведенні експериментальних вимірювань старшому науковому співробітнику Щетинкіну Володимирі Сергійовичу та доценту Хмеленку Олегу Валерійовичу. Окрему подяку за цінне обговорення отриманих результатів та участь у плануванні експериментів автор висловлює професору Панченко Тетяні Василівні та доценту Дуді Віктору Марковичу.

Насамкінець, автор висловлює подяку всім співробітникам кафедри фізики твердого тіла та оптоелектроніки Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара за сприятливу робочу атмосферу, підтримку та допомогу при виконанні дисертаційної роботи.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Peña M. A., Fierro J. L. G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides // *Chemical Reviews*. 2001. Vol. 101, no. 7. P. 1981–2017. DOI: 10.1021/cr980129f.
2. Khattak C. P., Wang F. F. Y. Perovskites and Garnets // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* / eds. K. A. Gschneider Jr., L. Eyring. Amsterdam: North-Holland Publisher, 1979. Vol. 3. P. 525–640.
3. Cross L. E. Relaxor ferroelectrics: An overview // *Ferroelectrics*. 1994. Vol. 151, no. 1. P. 305–320. DOI: 10.1080/00150199408244755.
4. Ye Z. G. Relaxor Ferroelectric Complex Perovskites: Structure, Properties and Phase Transitions // *Key Engineering Materials*. 1998. Vol. 155-156. P. 81–122. DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.155-156.81.
5. Samara G. A. The relaxational properties of compositionally disordered ABO_3 perovskites // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2003. Vol. 15, no. 9. P. R367–R411. DOI: 10.1088/0953-8984/15/9/202.
6. Kleemann W. The relaxor enigma — charge disorder and random fields in ferroelectrics // *Journal of Materials Science*. 2006. Vol. 41, no. 1. P. 129–136. DOI: 10.1007/s10853-005-5954-0.
7. Bokov A. A., Ye Z.-G. Dielectric Relaxation in Relaxor Ferroelectrics // *Journal of Advanced Dielectrics*. 2012. Vol. 2, no. 2. Art. 1241010. DOI: 10.1142/S2010135X1241010X.
8. Viehland D., Jang S. J., Cross L. E., Wuttig M. Deviation from Curie-Weiss behavior in relaxor ferroelectrics // *Physical Review B*. 1992. Vol. 46, no. 13. P. 8003–8006. DOI: 10.1103/physrevb.46.8003.
9. Santos I. A., Eiras J. A. Phenomenological description of the diffuse phase transition in ferroelectrics // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2001. Vol. 13, no. 50. P. 11733–11740. DOI: 10.1088/0953-8984/13/50/333.
10. Pirc R., Blinc R. Vogel-Fulcher freezing in relaxor ferroelectrics // *Physical Review B*. 2007. Vol. 76, no. 2. Art. 020101. DOI: 10.1103/physrevb.76.020101.

11. Burns G., Dacol F. H. Glassy Polarization Behavior in Ferroelectric Compounds $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ // *Solid State Communications*. 1983. Vol. 48, no. 10. P. 853–856. DOI: 10.1016/0038-1098(83)90132-1.

12. Shvartsman V. V. Lead-Free Relaxor Ferroelectrics // *Journal of the American Ceramic Society*. 2012. Vol. 95, no. 1. P. 1–26. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04952.x.

13. Qui J., Ji H. The Application of Piezoelectric Materials in Smart Structures in China // *International Journal of Aeronautical and Space Sciences*. 2010. Vol. 11, no. 4. P. 266–284. DOI: 10.5139/IJASS.2010.11.4.266.

14. Turkmen A. C., Celik C. Energy harvesting with the piezoelectric material integrated shoe // *Energy*. 2018. Vol. 145. P. 413–425. DOI: 10.1016/j.energy.2017.12.159.

15. Uchino K. The Development of Piezoelectric Materials and the New Perspective // *Advanced Piezoelectric Materials* / ed. K. Uchino. 2nd ed. Elsevier, 2017. P. 1-62. DOI: 10.1016/B978-0-08-102135-4.00001-1.

16. Uchino K. Piezoelectric Composite Materials // *Advanced Piezoelectric Materials* / ed. K. Uchino. 2nd ed. Elsevier, 2017. P. 417-463. DOI: 10.1016/B978-0-08-102135-4.00009-6.

17. Ahart M., Somayazulu M., Cohen R. E., Ganesh P., Dera P., Mao H. Origin of morphotropic phase boundaries in ferroelectrics // *Nature*. 2008. Vol. 451. P. 545–548. DOI: 10.1038/nature06459.

18. Ishibashi Y. Theory of the morphotropic phase boundary // *Ferroelectrics*. 2001. Vol. 264, no. 1. P. 197–206. DOI: 10.1080/00150190108008570.

19. Balaram V., Rambabu U., Reddy M. et al. RoHS Regulation: Challenges in the Measurement of Substances of Concern in Industrial Products by Different Analytical Techniques // *MAPAN - Journal of Metrology Society of India*. 2018. Vol. 33, no. 1. P. 1–18. DOI: 10.1007/s12647-018-0263-7.

20. Takenaka T., Nagata H. Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 2005. Vol. 25, no. 12. P. 2693–2700. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.125.

21. Takenaka T., Maruyama K., Sakata K. $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics // *Japanese Journal of Applied Physics*. 1991. Vol. 30, no. 9B. P. 2236–2239. DOI: 10.1143/JJAP.30.2236.

22. Sasaki A., Chiba T., Mamiya Y., Otsuki E. Dielectric and Piezoelectric Properties of $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{--}(\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{TiO}_3$ Systems // *Japanese Journal of Applied Physics*. 1999. Vol. 38, no. 9B. P. 5564–5567. DOI: 10.1143/JJAP.38.5564.

23. Jones G. O., Thomas P. A. Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ // *Acta Crystallographica Section B*. 2002. Vol. 58, no. 2. P. 168–178. DOI: 10.1107/S0108768101020845.

24. Smolenskii G. A., Isupov V. A., Agranovskaya A. I., Krainik N. New Ferroelectrics of Complex Composition // *Soviet Physics, Solid State*. 1961. Vol. 2. P. 2651–2654.

25. Suchanicz J., Kwapulinski J. X-ray diffraction study of the phase transitions in $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ // *Ferroelectrics*. 1995. Vol. 165, no. 1. P. 249–253. DOI: 10.1080/00150199508228304.

26. Zvirgzds J. A., Kapostin P. P., Zvirgzde J. V., Kruzina T. V. X-ray study of phase transitions in ferroelectric $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ // *Ferroelectrics*. 1982. Vol. 40, no. 1. P. 75–77. DOI: 10.1080/00150198208210600.

27. Suchanicz J., Jeżowski A., Poprawski R. Low-Temperature Thermal and Dielectric Properties of $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ // *Physica Status Solidi (a)*. 1998. Vol. 169, no. 2. P. 209–215. DOI: 10.1002/(SICI)1521-396X(199810)169:2<209::AID-PSSA209>3.0.CO;2-R.

28. Zhou X., Xu G., Luo H., Bowen C. R., Zhang D. Phase structure and properties of sodium bismuth titanate lead-free piezoelectric ceramics // *Progress in Materials Science*. 2021. Vol. 122. Art. 100836. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2021.100836.

29. Dorcet V., Trolliard G., Boullay P. Reinvestigation of Phase Transitions in $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ by TEM. Part I: First Order Rhombohedral to Orthorhombic Phase Transition // *Chemistry of Materials*. 2008. Vol. 20, no. 15. P. 5061–5073. DOI: 10.1021/cm800463f.

30. Trolliard G., Dorcet V. Reinvestigation of phase transitions in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ by TEM. Part II: Second order orthorhombic to tetragonal phase transition // *Chemistry of Materials*. 2008. Vol. 20, no. 15. P. 5074–5082. DOI: 10.1021/cm800464w.

31. Gröting M., Hayn S., Albe K. Chemical order and local structure of the lead-free relaxor ferroelectric $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ // *Journal of Solid State Chemistry*. 2011. Vol. 184, no. 8. P. 2041–2046. DOI: 10.1016/j.jssc.2011.05.044.

32. Gröting M., Kornev I., Dkhil B., Albe K. Pressure-induced phase transitions and structure of chemically ordered nanoregions in the lead-free relaxor ferroelectric $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ // *Physical Review B*. 2012. Vol. 86, no. 13. Art. 134118. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.134118.

33. Aksel E., Forrester J. S., Kowalski B., Deluca M., Damjanovic D., Jones J. L. Structure and properties of Fe-modified $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ at ambient and elevated temperature // *Physical Review B*. 2012. Vol. 85. Art. 024121. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.024121.

34. Pronin I. P., Syrnikov P. P., Isupov V. A., Egorov V. M., Zaitseva N. V. Peculiarities of phase transitions in sodium-bismuth titanate // *Ferroelectrics*. 1980. Vol. 25, no. 1. P. 395–397. DOI: 10.1080/00150198008222339.

35. Mudinepalli V., Reddy N., Lin W.-C., Sivakumar K., Murty B. Phase transitions of the ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ by dielectric and internal friction measurements // *Advanced Materials Letters*. 2015. Vol. 6. P. 27–32. DOI: 10.5185/amlett.2015.5620.

36. Sakata K., Masuda Y. Ferroelectric and antiferroelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ solid solution ceramics // *Ferroelectrics*. 1974. Vol. 7, no. 1. P. 347–349. DOI: 10.1080/00150197408237947.

37. Sung Y. S., Kim J. M., Cho J. H., Song T. K., Kim M. H., Park H. H. Effects of Na nonstoichiometry in $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5+x})\text{TiO}_3$ ceramics // *Applied Physics Letters*. 2010. Vol. 96, no. 2. Art. 022901. DOI: 10.1063/1.3290250.

38. Sung Y. S., Kim J. M., Cho J. H., Song T. K., Kim M. H., Yeo C. H., et al. Effects of Bi nonstoichiometry in $(\text{Bi}_{0.5+x}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramics // *Applied Physics Letters*. 2011. Vol. 98, no. 1. Art. 012902. DOI: 10.1063/1.3533388.

39. Hiruma Y., Nagata H., Takenaka T. Thermal depoling process and piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics // *Journal of Applied Physics*. 2009. Vol. 105, no. 8. Art. 084112. DOI: 10.1063/1.3115409.

40. Spreitzer M., Valant M., Suvorov D. Sodium deficiency in $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ // *Journal of Materials Chemistry*. 2007. Vol. 17, no. 2. P. 185–192. DOI: 10.1039/B611982K.

41. Avramenko V. P., Kruzina T. V., Kudzin A. Y., Sokolyanskii G. K., Yudin A. S. Electrical-properties of single-crystal Sodium bismuth titanate // *Fizika Tverdogo Tela*. 1989. Vol. 31. P. 325–327.

42. Li M., Pietrowski M. J., De Souza R. A., Zhang H., Reaney I. M., Cook S. N., et al. A family of oxide ion conductors based on the ferroelectric perovskite $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ // *Nature Materials*. 2013. Vol. 13. P. 31–35. DOI: 10.1038/nmat3782.

43. Hiruma Y., Makiuchi Y., Aoyagi R., Nagata H., Takenaka T. Lead-free piezoelectric ceramics based on $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 solid solution // *Ceramic Transactions*. 2005. Vol. 174. P. 139–146.

44. Wang X. X., Tang X. G., Chan H. L. W. Electromechanical and ferroelectric properties of $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 lead-free piezoelectric ceramics // *Applied Physics Letters*. 2004. Vol. 85, no. 1. P. 91–93. DOI: 10.1063/1.1767592.

45. Lin D., Xiao D., Zhu J., Yu P. Piezoelectric and ferroelectric properties of $(\text{Bi}_{1-x-y}\text{K}_x\text{Li}_y)_{0,5}\text{TiO}_3$ lead free piezoelectric ceramics // *Applied Physics Letters*. 2006. Vol. 88. Art. 062901. DOI: 10.1063/1.2171794.

46. Ikegami S., Ueda I., Nagata T. Electromechanical properties of PbTiO_3 ceramics containing La and Mn // *The Journal of the Acoustical Society of America*. 1971. Vol. 50, no. 4A. P. 1060–1066. DOI: 10.1121/1.1912729.

47. Hiruma Y., Yoshii K., Aoyagi R., Nagata H., Takenaka T. Piezoelectric properties and depolarization temperatures of $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 lead-free piezoelectric ceramics // *Key Engineering Materials*. 2006. Vol. 320. P. 23–26. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.320.23.

48. Takenaka T., Nagata H. Sodium bismuth titanate-based ceramics // Lead-free piezoelectrics / eds. S. Priya, S. Nahm. New York: Springer, 2012. P. 255–290. DOI: 10.1007/978-1-4419-9980-9_9.

49. Cordero F., Craciun F., Trequattrini F. et al. Phase Transitions and Phase Diagram of the Ferroelectric Perovskite $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ by Anelastic and Dielectric Measurements // *Physical Review B*. 2010. Vol. 81, no. 14. Art. 144124. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.144124.

50. Ma C., Tan X., Dul'kin E., Roth M. Domain Structure-Dielectric Property Relationship in Lead-Free $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ Ceramics // *Journal of Applied Physics*. 2010. Vol. 108, no. 10. Art. 104105. DOI: 10.1063/1.3510492.

51. Jo W., Daniels J. E., Jones J. L., Tan X., Thomas P. A., Damjanovic D., Rödel J. Evolving morphotropic phase boundary in lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ piezoceramics // *Journal of Applied Physics*. 2011. Vol. 109, no. 1. Art. 014110. DOI: 10.1063/1.3530022.

52. Yoshii K., Hiruma Y., Nagata H., Takenaka T. Electrical properties and depolarization temperature of $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-(Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2006. Vol. 45, no. 5B. P. 4493–4496. DOI: 10.1143/JJAP.45.4493.

53. Park S. E., Chung S. J. Ferroic phase transitions in $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ crystals // *Journal of the American Ceramic Society*. 1996. Vol. 79, no. 5. P. 1290–1296.

54. Ge W., Liu H., Zhao X., Li X., Pan X., Lin D., et al. Orientation dependence of electrical properties of $0,96\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-}0,04\text{BaTiO}_3$ lead-free piezoelectric single crystal // *Applied Physics A*. 2009. Vol. 95, no. 3. P. 761–767. DOI: 10.1007/s00339-008-4859-0.

55. Chen Y., Zhou H. Defects chemistry in high-efficiency and stable perovskite solar cells // *Journal of Applied Physics*. 2020. Vol. 128, no. 6. Art. 060903. DOI: 10.1063/5.0012384.

56. Navas D., Fuentes S., Castro-Alvarez A., Chavez-Angel E. Review on Sol-Gel Synthesis of Perovskite and Oxide Nanomaterials // *Gels*. 2021. Vol. 7, no. 4. Art. 275. DOI: 10.3390/gels7040275.

57. Zhang X., Liu Y., Wang Q., Zhou Z. Computational insights into defect chemistry of lead-halide perovskites: bridging theory and experiment // *Advanced Science*. 2024. Vol. 11, iss. 4. Art. 2305799. DOI: 10.1002/advs.202305799.

58. Wang Z., Gao H., Wu D., Meng J., Deng J., Cui M. Defects and Defect Passivation in Perovskite Solar Cells // *Molecules*. 2024. Vol. 29, no. 9. Art. 2104. DOI: 10.3390/molecules29092104.

59. Yang D. Point Defects in Crystalline Materials // *Elements of Structures and Defects of Crystalline Materials* / eds. W. Cai, W. D. Nix. Elsevier, 2021. Chapter 4. P. 69–100. DOI: 10.1016/B978-0-12-814268-4.00004-7.

60. Jasti N. P., Levine I., Feldman Y., Hodes G., Aharon S., Cahen D., et al. Screening perovskites from ABO_3 combinations generated by constraint-satisfaction machine-learning methods // *Scientific Reports*. 2022. Vol. 12. Art. 17805. DOI: 10.1038/s41598-022-22118-6.

61. Christy M., Choi S., Kwon J., Jeong J., Paik U., Song T. The perfect imperfections of perovskite oxide catalysts in the aspect of defect equilibria // *Small Science*. 2024. Vol. 5, no. 1. Art. 2400386. DOI: 10.1002/smssc.202400386.

62. Rodenbücher C., Wrana D., Gensch T., Krok F., Korte C., Szot K. The Electronic Properties of Extended Defects in $SrTiO_3$ —A Case Study of a Real Bicrystal Boundary // *Crystals*. 2020. Vol. 10, no. 8. Art. 665. DOI: 10.3390/cryst10080665.

63. Sherkar T. S., Momblona C., Gil-Escrig L., Ávila J., Sessolo M., Bolink H. J., Koster L. J. A. Recombination in Perovskite Solar Cells: Significance of Grain Boundaries, Interface Traps, and Defect Ions // *ACS Energy Letters*. 2017. Vol. 2, no. 5. P. 1214–1222. DOI: 10.1021/acsenergylett.7b00236.

64. Quirk J., Rothmann M., Li W., Abou-Ras D., McKenna K. P. Grain boundaries in polycrystalline materials for energy applications: first-principles modeling and electron microscopy // *Applied Physics Reviews*. 2024. Vol. 11, no. 1. Art. 011308. DOI: 10.1063/5.0175150.

65. Yang D. Point Defects in Crystalline Materials // *Elements of Structures and Defects of Crystalline Materials* / ed. by W. Cai, W. D. Nix. Amsterdam: Elsevier, 2021. Chapter 4. P. 69–100. DOI: 10.1016/B978-0-12-814268-4.00004-7.

66. Ji Q., Bi L., Zhang J., Cao H., Zhao X. S. The role of oxygen vacancies of ABO_3 perovskite oxides in the oxygen reduction reaction // *Energy & Environmental Science*. 2020. Vol. 13, no. 5. P. 1408–1428. DOI: 10.1039/D0EE00092B.

67. Meng J., Yuan N., Liu X., Yao C., Liang Q., Zhou D., Meng F., Meng J. A-site-deficient double perovskite oxide for enhanced electrocatalytic oxygen evolution // *Inorganic Chemistry*. 2015. Vol. 54, no. 6. P. 2820–2829. DOI: 10.1021/ic502777w.

68. Hauser A. J., Williams R. E., Ricciardo R. A., Genc A., Dixit M., Lucy J. M., et al. Magnetic and structural phase transitions in epitaxial SrCoO_x films // *Physical Review B*. 2011. Vol. 83, no. 1. Art. 014407. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.014407.

69. Erhart P., Träskelin P., Albe K. Formation and switching of defect dipoles in acceptor-doped lead titanate: a kinetic model based on first-principles calculations // *Physical Review B*. 2013. Vol. 88, no. 2. Art. 024107. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.024107.

70. Putilov L. P., Tsidilkovskii V. I. Impact of bound ionic defects on the hydration of acceptor-doped proton-conducting perovskites // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019. Vol. 21, no. 12. P. 6391–6406. DOI: 10.1039/C8CP07745B.

71. Ricca C., Timrov I., Cococcioni M., Marzari N., Aschauer U. Treating interactions between polarons and oxygen vacancies in perovskite oxides // *Physical Review Materials*. 2024. Vol. 8, no. 9. Art. 094406. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.8.094406.

72. Eom K., Choi E., Choi M., Han S., Zhou H., Lee J. Oxygen vacancy linear clustering in a perovskite oxide // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2017. Vol. 8, no. 15. P. 3500–3505. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b01348.

73. Cuong D. D., Lee B., Choi K. M., Ahn H.-S., Han S., Lee J. Oxygen vacancy clustering and electron localization in oxygen-deficient SrTiO_3 : LDA+U study // *Physical Review Letters*. 2007. Vol. 98, no. 11. Art. 115503. DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.115503.

74. Bjørheim T. S., Arrigoni M., Saeed S. W. et al. Surface Segregation Entropy of Protons and Oxygen Vacancies in BaZrO_3 // *Chemistry of Materials*. 2016. Vol. 28, no. 5. P. 1363–1368. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b04327.

75. Souza R. The Formation of Equilibrium Space-Charge Zones at Grain Boundaries in the Perovskite Oxide SrTiO_3 // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009. Vol. 11, no. 44. P. 9939–9969. DOI: 10.1039/b904100a.

76. He L., Vanderbilt D. First-principles study of oxygen-vacancy pinning of domain walls in PbTiO_3 // *Physical Review B*. 2003. Vol. 68, no. 13. Art. 134103. DOI: 10.1103/PhysRevB.68.134103.

77. Sarukura N., Nawata T., Ishibashi H., Ishii M., Fukuda T. Czochralski Growth of Oxides and Fluorides // *Handbook of Crystal Growth*. 2nd ed. / ed. P. Rudolph. Amsterdam: Elsevier, 2015. Chapter 4. P. 131–168. DOI: 10.1016/B978-0-444-63303-3.00004-3.

78. Zhou Z. H., Xue J. M., Li W. Z., Wang J. Ferroelectric and electrical behavior of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ thin film // *Applied Physics Letters*. 2004. Vol. 85, no. 5. P. 804–806. DOI: 10.1063/1.1771815.

79. Gusakova L. G., Ishchuk V. M., Kisel N. G., Kuzenko D. V. Physical and chemical transformations in $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ -based solid solutions in solid solution synthesis process // *Functional Materials*. 2011. Vol. 18, no. 3. P. 375–378.

80. Крузіна Т. В., Попов С. О., Потапович Ю. М. та ін. Synthesis technology of the magnetron targets for deposition of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ films // *Вісник Дніпропетровського університету. Серія: Фізика. Радіоелектроніка*. 2015. Т. 23, № 1. С. 99–103.

81. He C., Yi X., Wu T., Wang J., Zhu K., Liu Y. Wavelength dependence of refractive index in lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 single crystals // *Optical Materials*. 2014. Vol. 36, no. 12. P. 2023–2027. DOI: 10.1016/j.optmat.2014.06.015.

82. Park S. E., Hong K. S. Variations of structure and dielectric properties on substituting A-site cations for Sr^{2+} in $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ // *Journal of Materials Research*. 1997. Vol. 12, no. 8. P. 2152–2157. DOI: 10.1557/JMR.1997.0283.

83. Isupov V. A., Kruzina T. V. Some physical properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectric // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Physical Series*. 1983. Vol. 47, no. 3. P. 177–180.

84. Laguta V. V., Glinchuk M. D., Kuzian R. O. et al. The photoinduced Ti^{3+} centre in SrTiO_3 // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2002. Vol. 14, no. 50. P. 13813–13825. DOI: 10.1088/0953-8984/14/50/308.

85. Erdem E., Jakes P., Eichel R. A. et al. Formation of $(\text{Ti}'_{\text{Ti}} - \text{V}_0^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ defect dipoles in BaTiO_3 ceramics heat-treated under reduced oxygen partial-pressure // *Functional Materials Letters*. 2010. Vol. 3, no. 1. P. 65–68. DOI: 10.1142/s1793604710000956.

86. Maier R. A., Pomorski T. A., Lenahan P. M., Randall C. A. Acceptor-oxygen vacancy defect dipoles and fully coordinated defect centers in a ferroelectric perovskite lattice: Electron paramagnetic resonance analysis of Mn^{2+} in single crystal BaTiO_3 // *Journal of Applied Physics*. 2015. Vol. 118, no. 16. Art. 164102. DOI: 10.1063/1.4934505.

87. Yang F., Li M., Li L. et al. Defect chemistry and electrical properties of sodium bismuth titanate perovskite // *Journal of Materials Chemistry A*. 2018. Vol. 6, no. 13. P. 5243–5254. DOI: 10.1039/c7ta09245h.

88. Donnerberg H., Birkholz A. Ab initio study of oxygen vacancies in BaTiO_3 // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2000. Vol. 12, no. 38. P. 8239–8247. DOI: 10.1088/0953-8984/12/38/301.

89. Sung Y. S., Kim M. H. Nonstoichiometry in $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ Ceramics // *Lead-free piezoelectrics* / eds. S. Priya, S. Nahm. New York: Springer, 2012. P. 353–372. DOI: 10.1007/978-1-4419-9980-9_12.

90. Schirmer O. F. O^- -bound small polarons in oxide materials // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2006. Vol. 18, no. 43. Art. R667. DOI: 10.1088/0953-8984/18/43/R01.

91. Janotti A., Van de Walle C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor // *Physical Review B*. 2015. Vol. 92, no. 20. Art. 205124. DOI: 10.1103/PhysRevB.92.205124.

92. Schirmer O. Jahn-Teller Polarons in Oxide Perovskites // *Ferroelectrics*. 2004. Vol. 303, no. 1. P. 131–135. DOI: 10.1080/00150190490452947.

93. Antonenko A. M., Gavshin M. G., Kudzin A. Y. Growth of single crystals in the morphotropic region of sodium bismuth titanate solid solutions // *Physics of the Solid State*. 1997. Vol. 39, no. 7. P. 1281–1283. DOI: 10.1134/1.1130073.

94. Roleder K., Suchanicz J., Kania A. Time dependence of electric permittivity in $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ single crystals // *Ferroelectrics*. 1989. Vol. 89, no. 1. P. 1–6. DOI: 10.1080/00150198908017878.

95. Suchanicz J., Kruzina T. V. Dielectric properties, thermal expansion and heat capacity of $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ single crystals ($x = 0, 0.02, 0.025, 0.0325$ and 0.05) // *Materials Science and Engineering: B*. 2013. Vol. 178, no. 15. P. 889–895. DOI: 10.1016/j.mseb.2013.04.011.

96. Zhang Q., Zhao X., Sun R., Luo H. Crystal growth and electric properties of lead-free NBT-BT at compositions near the morphotropic phase boundary // *Physica Status Solidi (a) - applications and materials science*. 2011. Vol. 208, no. 5. P. 1012–1020. DOI: 10.1002/pssa.201000052.

97. Cho J.-H., Jeong Y.-H., Nam J.-H. et al. Phase transition and piezoelectric properties of lead-free $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$ ceramics // *Ceramics International*. 2014. Vol. 40, no. 6. P. 8419–8425. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.01.051.

98. Dul'kin E., Suchanicz J., Kania A., Roth M. Peculiar Properties of Phase Transitions in $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ($0 < x < 0,06$) Lead-free Relaxor Ferroelectrics Seen Via Acoustic Emission // *Materials Research*. 2018. Vol. 21, no. 3. Art. e20170953. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2017-0953.

99. Barick B. K., Mishra K. K., Arora A. K. et al. Impedance and Raman spectroscopic studies of $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2011. Vol. 44, no. 35. Art. 355402. DOI: 10.1088/0022-3727/44/35/355402.

100. Poplavko Yu., Yakymenko Yu. *Functional Dielectrics for Electronics: Fundamentals of Conversion Properties*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2020. P. 382. DOI: 10.1016/C2018-0-03260-2.

101. 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.

102. Feldman Yu., Puzenko A., Ryabov Y. Dielectric relaxation phenomena in complex materials // *Fractals, Diffusion, and Relaxation in Disordered Complex Systems* / eds. W. T. Coffey, Y. P. Kalmykov. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2006. P. 309–382. (Advances in Chemical Physics ; vol. 133, pt. A). DOI: 10.1002/0471790265.ch4.

103. Chen R., Kirsh Y. Analysis of Thermally Stimulated Processes. Oxford: Pergamon Press, 1981. 361 p. (International series in the science of the solid state; vol. 15). DOI: 10.1016/C2009-0-14588-9.

104. Simmons J. G., Taylor G. W. Dielectric Relaxation and Its Relationship to Thermally Stimulated Conductivity in Insulators // *Physical Review B*. 1972. Vol. 5, no. 4. P. 1619–1629. DOI: 10.1103/physrevb.5.1619.

105. Lvovich V. F. Impedance spectroscopy: Application to electrochemical and dielectric phenomena. Hoboken : John Wiley & Sons Inc., 2012. 320 p. DOI: 10.1002/9781118164075.

106. Li M., Zhang H., Cook S. N. et al. Improving the Oxide-Ion Conductivity of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ Perovskite by A-Site Nonstoichiometry // *Chemistry of Materials*. 2015. Vol. 27, no. 2. P. 629–634. DOI: 10.1021/cm504475k.

107. Li M., Li L., Zang J., Sinclair D. C. Donor-doping and reduced leakage current in Nb-doped $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ // *Applied Physics Letters*. 2015. Vol. 106, no. 10. Art. 102904. DOI: 10.1063/1.4914488.

108. Hayashi H., Inaba H., Matsuyama M. et al. Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides // *Solid State Ionics*. 1999. Vol. 122, no. 1–4. P. 1–15. DOI: 10.1016/S0167-2738(99)00021-3.

109. He C., Zhang Yu., Sun L. et al. Electrical and optical properties of Nd^{3+} -doped $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectric single crystal // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2013. Vol. 46, no. 24. Art. 245104. DOI: 10.1088/0022-3727/46/24/245104.

110. Noguchi Y., Tanabe I., Suzuki M., Miyayama M. High-quality single crystal growth of Bi-based perovskite ferroelectrics based on defect chemistry // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2008. Vol. 116, no. 9. P. 994–1001. DOI: 10.2109/jcersj2.116.994.

111. Cherry M., Islam M. S., Catlow C. R. A. Oxygen ion migration in perovskite-type oxides // *Journal of Solid State Chemistry*. 1995. Vol. 118, no. 1. P. 125–132. DOI: 10.1006/jssc.1995.1320.

112. *Luminescent Materials. Fundamentals and Applications* / eds. M. G. Brik, A. M. Srivastava. Berlin; Boston: De Gruyter, 2023. 302 p. DOI: 10.1515/9783110607871.

113. Nag Bhargavi G., Khare A. Luminescence Studies of Perovskite Structured Titanates: A Review // *Optics and Spectroscopy*. 2015. Vol. 118, no. 6. P. 902–917. DOI: 10.1134/S0030400X15060156.

114. Henderson B., Imbusch G. E. *Optical spectroscopy of Inorganic solids*. Oxford: Clarendon Press, 1989. 679 p. (Monographs on Physics and Chemistry of Materials ; book 44). ISBN 978-0198520288.

115. Back M., Ueda J., Xu J. et al. Uncovering the Origin of the Emitting States in Bi³⁺-Activated CaMO₃ (M = Zr, Sn, Ti) Perovskites: Metal-to-Metal Charge Transfer versus s–p Transitions // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019. Vol. 123, no. 24. P. 14677–14688. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b03940.

116. Srivastava A. M. Luminescence of Bi³⁺ in the orthorhombic perovskites CaB⁴⁺O₃ (B⁴⁺=Zr, Sn): Crossover from localized to D-state emission // *Optical Materials*. 2016. Vol. 58. P. 89–92. DOI: 10.1016/j.optmat.2016.03.045.

117. van Steensel, L I., Bokhove, S. G., van de Craats, A. M., de Blank, J., and Blasse, G. (1995) The luminescence of Bi³⁺ in LaInO₃ and some other perovskites. *Materials Research Bulletin.*, 30(11), 1359-1362. DOI: org/10.1016/0025-5408(95)00129

118. Scharfschwerdt R., Mazur A., Schirmer O. F., Mendricks S. Oxygen vacancies in BaTiO₃ // *Physical Review B*. 1996. Vol. 54, no. 21. P. 15284–15287. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.15284.

119. Lenjer S., Schirmer O. F., Hesse H., Kool Th. W. Conduction states in oxide perovskites: Three manifestations of Ti³⁺ Jahn-Teller polarons in barium titanate // *Physical Review B*. 2002. Vol. 66, no. 16. Art. 165106. DOI: 10.1103/PhysRevB.66.165106.

120. Laguta V. V., Glinchuk M. D., Kuzian R. O. та ін. The photoinduced Ti^{3+} center in $SrTiO_3$ // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2002. Vol. 14, no. 50. P. 13813–13825. DOI: 10.1088/0953-8984/14/50/308.

121. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений: Введение в теорию. Ленинград: Химия, 1986. 288 с.

122. Tyunina M., Peräntie J., Kocourek T. et al. Oxygen vacancy dipoles in strained epitaxial $BaTiO_3$ films // *Physical Review Research*. 2020. Vol. 2, no. 2. Art. 023056. DOI: 10.1103/PhysRevResearch.2.023056.

123. Schmetzer K., Bank H. Explanation of absorption spectra of natural and synthetic Fe- and Ti- containing corundums // *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen*. 1980. Vol. 139, no. 2. P. 216–225.

124. Jagło G., Kluczevska-Chmielarz K., Suchanicz J. et al. New insights into structural, optical, electrical and thermoelectric behavior of $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ single crystals // *Scientific Reports*. 2025. Vol. 15, no. 1. Art. 2733. DOI: 10.1038/s41598-025-86625-4.

ДОДАТОК А**СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА 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 $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ 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 $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ 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 $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ 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 $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ and $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ // *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 $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ 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.