

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ДОНЕЦЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
ІМ. О.О.ГАЛКІНА

На правах рукопису

ПЕТРЕНКО ОЛЕКСАНДР ГРИГОРОВИЧ

ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ ТА ДЕФЕКТНОСТІ  
В МАТЕРІАЛАХ ІЗ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСКІТА

Спеціальність 01.04.07 - фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття ученого ступеня  
доктора фізико-математичних наук

Донецьк - 1995

39

ЛННБ України ім.В.Стефаніка

Дисертація є рукописом  
Робота виконана в ДОНТУ



00761427 (R)

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор Байса Д.Ф.  
 доктор фізико-математичних наук Ишук В.М.  
 доктор технічних наук Пащенко В.П.

Провідна організація: Харківський державний університет

Захист відбудеться "23" Червня 1995 р. о 14 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д06.П1.01 при Донецькому фізико-технічному інституті ім. О.О.Галкіна НАН України за адресою: 340114, Донецьк-114, вул. Р.Люксембург, 7-, ДОНТУ НАН України.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці ДОНТУ НАН України.

Автореферат розіслано "17" Червня 1995 р.

Вчений секретар спеціалізованої ради Д06.П1.01

*Е.Е.Соловйов*  
Е.Е.Соловйов

ЛННБ ім. В. Стефаніка  
АН України

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Успіхи розвитку фізики твердого тіла нерозривно пов'язані з розробкою і дослідженням нових матеріалів з кращими чи принципово новими фізичними, хімічними і механічними властивостями. 50-ті роки характеризувались масовим впровадженням феритів, 60-ті роки - напівпровідників. Можна вважати, що майбутнє буде роками широкого впровадження в електронну техніку активних діелектриків, до числа яких в першу чергу відносяться кристали сполук  $ABO_3$ .

Питанням фізики кристалічних речовин присвячено цілий ряд монографій, в яких, на жаль, недостатньо відображено властивості матеріалів на основі  $ABO_3$ , такі як природа фазових переходів (ФП), механізми деформації у зв'язку з їх дефектністю, вивчення впливу величини, характеру нестехіометрії дефектності на цільові електрофізичні властивості. Особливо актуальним є застосування до п'єзокристалічних матеріалів методів сучасної фізики твердого тіла, в яких особливе місце займає вивчення формування структурно-чутливих властивостей у зв'язку з їх дефектністю, що дозволяє прийти до найбільш повного опису станів дефектів в залежності від термодинамічних умов, побудова фізичних моделей явищ і технологічних аспектів взаємозв'язку умов одержання і властивостей матеріалів.

В роботі узагальнено результати комплексних досліджень природи нестехіометрії, дефектності і їх вплив на властивості складних оксидів зі структурою перовскіта, які виконувались протягом останніх 25 років. Дослідження проводились в рамках договору про науково-технічне співробітництво між кафедрою фізики твердого тіла ДонДУ і ВНДІРеактивелектрон (м.

Донецьк), який входив в цільову комплексну науково-технічну програму АН СРСР ОЦ.015 (проблеми 2.2І.4.3., 2.2І.4.5) по утворенню нових матеріалів і технологій, і у відповідності з держбюджетною тематикою кафедри ФТТ "Дослідження електронної структури дефектів і їх вплив на найважливіші властивості" (план НДР по МО України, № держреєстрації: 8ІІ03346).

Мета роботи. Встановлення природи дефектності структури та закономірностей її впливу на ФП та фізичні властивості в матеріалах  $ABO_3$ .

Основні завдання досліджень :

1. Проведення комплексних досліджень властивостей, фазового складу і структури кристалів  $ABO_3$  в широкому інтервалі температур і частот з метою з'ясування характеру і величини відхилення від стехіометрії в залежності від умов їх одержання і легування, визначення термодинамічних параметрів, необхідних для розрахунку різних фізико-хімічних властивостей.

2. Встановлення природи реальної структури  $ABO_3$ , типів і концентрації дефектів.

3. Експериментальні дослідження твердих розчинів на основі  $ABO_3$ , які стосуються точкових та протяжних дефектів, їх взаємодії; побудування теоретичних моделей.

4. Дослідження взаємозв'язку фізичних властивостей в матеріалах  $ABO_3$ .

5. Аналіз шляхів практичного використання матеріалів, встановлення закономірностей взаємозв'язку "умов одержання склад-дефектність-властивості".

Наукова новизна роботи. В результаті проведеної роботи встановлено такі нові факти і закономірності: запропоновано модель дефектної структури в кристалах  $ABO_3$ , полягає в тому,

що домінуючими точковими дефектами є вакансії свинця і кисню, а для протяжних – плоскості кристалографічного зсуву. Вперше побудовано діаграми повної рівноваги точкових дефектів у перовскітах, які є зручним засобом визначення типів переважаючого точкового розупорядкування у конкретних сполуках  $ABO_3$ . Побудовано Р-Т проекції рівноважних ФД, які утворять базу для науково-обгрунтованого рішення багатьох проблем технології отримання матеріалів на основі  $ABO_3$ . Вперше знайдено ФП при  $T_1=163$ ,  $T_2=323$  К, які відповідають переходу з тетрагональної в ромбоєдричну і з ромбоєдричної в орторомбічну структури. Побудовано ФД в області низьких температур. Вперше виявлено спектри ЕПР в ЦТС на  $Fe^{3+}$  та вивчено вплив опромінювання і електричного поля на ФП в сполуках  $ABO_3$ . Підтверджено наявність ФП та виявлено характер впливу дефектів нестехіометрії, опромінювання та домішок структур, властивості твердих розчинів на основі  $ABO_3$ . Експериментально вивчено та виявлено вплив нестехіометрії на дефекти структури, діелектричні та п'єзоелектричні властивості. Встановлено різний характер домінуючої дефектності для СМ та СЖ матеріалів. Запропоновано та обгрунтовано класифікацію модифікуючих домішок за ступенем валентності, характером їх впливу на фізичні властивості.

Практична цінність роботи. Одержані результати являють собою інтерес з точки зору розуміння природи фізичних властивостей і ФП в кристалах  $ABO_3$ , методології використання закономірностей взаємозв'язку технології одержання матеріалу з його складом і структурою.

На прикладі сполук з структурою перовскіта детально розглянута дефектна структура реальних кристалічних тіл (точкові і протяжні дефекти), і її взаємозв'язок з одного боку –

з умовами одержання, а з іншого - фізичними властивостями матеріалів. Показано, що на такій основі можна розробити моделі, які дозволяють прогнозувати елекрокінетичні, діелектричні, п'єзоелектричні властивості матеріалів, що і являє собою великий інтерес для фізики твердого тіла і фізичного матеріалознавства. Експериментальні дані з вивчення впливу електричних полів, опромінення і легуючих елементів на ФП дозволяють цілеспрямовано проводити пошук матеріалів.

Одержані результати дозволяють серед багатьох технологічних добавок відібрати такі, вплив яких на ФП мінімальний, вибрати сполуки з даними параметрами.

Матеріал, одержаний в процесі виконання дисертаційної роботи, використовується в лекційних курсах "Фізика твердого тіла", "Фізика діелектриків", "Техніка фізичного експерименту", "Основи радіоелектроніки", які читаються на кафедрі фізики твердого тіла і фізичного матеріалознавства Донецького держуніверситету, а також став основою двох учбових посібників "Матеріали з особливими діелектричними властивостями", "Дефекти структури в сегнетоелектриках" (Міносвіта України, Київ, 1988 - 5, I п.л. ; 1989 - 6,5 п.л. ).

Експериментальні дослідження електрофізичних властивостей на основі матеріалів  $ABO_3$  було використано в ДНДР реактив електрон, ДНДІКА, СКБ РТУ м. Донецька (довідки прикладаються) для розробки нових діелектричних матеріалів, п'єзоелектричних перетворювачів, випрямлювачів і діелектричних резонаторів у СВЧ - діапазоні .

#### НА ЗАХИСТ ВІНОСЯТЬСЯ

- два види нестехіометрії, які відрізняються механізми дефектоутворення в багатокомпонентних кристалах  $ABO_3$  ;
- діаграми повної рівноваги дефектів в перовскітах ;

- Р-Т проекції рівноважних фазових діаграм свинецьтритимучих перовскітах ;

- наявність додаткових ФП та вплив на них дефектів, модифікуючих домішок і опромінювання ;

- класифікація різновалентних домішок по валентностям, та їх впливу на нестехіометрію, дефектність, та фізичні властивості СМ,СЖ.

Апробація результатів досліджень. Основні результати роботи доповідались та обговорювались на 17 наукових конференціях професорсько-викладацького складу Донецького державного університету, 19 Всесоюзних і Республіканських конференціях: 7-й Всесоюзній конференції "Проблеми дослідження властивостей сегнетоелектриків" (Ужгород, 1974) ; 5-му симпозиуму з напівпровідникового матеріалознавства (Ужгород, 1974) ; 5-й, 6-й міжгалузевих конференціях "Стан і перспективи розвитку методів одержання і аналізу феритових, сегнето-, п'єзоелектричних і конденсаторних матеріалів і сировини для них" (Донецьк, 1975, 1978) ; 2-й Всесоюзній науково-технічній конференції "Застосування СВЧ-енергії в народному господарстві" (Саратов, 1977) ; Республіканській конференції "Структура і фізичні властивості тонких плівок" (Ужгород, 1977) ; Республіканській конференції "Фізика напівпровідникових прикладів" (Одеса, 1977) ; 9-й Всесоюзній конференції з сегнетоелектриків" (Ростов-на-Дону, 1979) ; 10-й Всесоюзній конференції з сегнетоелектриків і застосування їх в народному господарстві" (Мінськ, 1983) ; 17-й Всесоюзній конференції "Фізика магнітних явищ" (Донецьк, 1985) ; 2-й Всесоюзній конференції "Квантова хімія і спектроскопія твердих тіл" (Свердловск, 1986) ; 3-й Всесоюзній конференції "Актуальні проблеми одержання і застосування сегнето- і п'є

зоелектричних матеріалів і їх роль в прискоренні науково-технічного прогресу" (Москва, 1987) ; 3-й Всесоюзній конференції з фізико-хімічних основ технології сегнетоелектричних і споріднених матеріалів" (Москва, Звенигород, 1988) ; 12-й Всесоюзній конференції "Фізики сегнетоелектриків" (Ростов-на-Дону, 1989) ; Всесоюзній конференції "Реальна структура і властивості акцепторних кристалів" (Москва, М.Александров, 1990) ; 1-й Всесоюзній конференції "Діелектричні матеріали в екстремальних умовах" (Суздаль, 1990) ; 6-му Міжнародному семінарі з фізики сегнетоелектриків-напівпровідників (Ростов-на-Дону, 1993) ; 7-му Міжнародному науковому семінарі "Фізика магнітних явищ" (Донецьк, ДонУТІ, НАН України, 1994).

Публікації. Матеріали дисертації викладені в 75 наукових публікаціях, 2-х навчальних посібниках об'ємом 5,1 та 6,5 п.л.

Структура та об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, шести глав, висновків, додатка та списку літератури. Обсяг роботи складає 367 сторінок, включаючи 75 малюнків, 24 таблиці і списку літератури, що містить в собі 265 робіт. Рисунки та таблиці пронумеровано по главам, бібліографія має наскрізну нумерацію.

Особистий внесок автора. Автор самостійно обрав науковий напрям – встановлення природи дефектної структури та закономірностей їх вплив на ФП та фізичні властивості в кристалах  $ABO_3$ , визначив мету та задачі дослідження, спланував експерименти, розробив фізичні моделі дефектної структури сполучення, здійснив теоретичні розрахунки. Автором особливо були виявлені ФП, побудована ФД в області низьких температур, вивчео вплив  $\gamma$  – нестехіометрії, опромінення,

та електричних полей на властивості  $ABO_3$ , сформував узагальнюючі висновки, які вносять вклад у розвиток фізики твердого тіла. Дослідження технологічних процесів, дефектної структури та їх взаємозв'язок з властивостями виконувались спільно з проф. д.х.наук Приседським В.В., підбирання та розробка експериментальних методик (наприклад: знаходження магнітної властивості, внутрішнього тертя, високотемпературні вимірювання) проводились спільно з доц. к.ф.-м.н. Піщогой В. Основні результати роботи є новими.

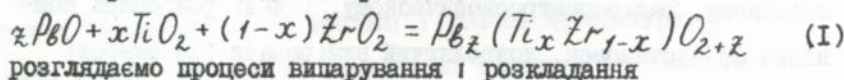
Методологія та методи досліджень. Методологія роботи полягає у сполученні теорії разупорядкування кристалів складних з'єднань з експериментальними дослідженнями їх реальної структури і властивостей. Певність експериментальних результатів визначалась використаними методами: з.д.с. гальванічних ланцюгів з твердим електролітом, потіка для визначення пружності пара оксида свинцю, електронної та іонної складової електропровідності, диф. термо-з.д.с. Дослідженні зразки піддавались різним методам аналізу: металографічному, рентгеноструктурному, електронномікроскопічному, радіоспектроскопічному, і далі розроблен комплекс СВЧ-установок, дозволяючий вимірювати властивості у широкому інтервалі частот та температур, вести оброблення на ЕОМ. Певність висновків, зроблених в роботі, базується на добре розробленій теоретичній базі.

## ЗМІСТ РОБОТИ

### I. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИХ ПЕРОВСКІТОВИХ СПОЛУК $ABO_3$ .

У більшості термодинамічних робіт, особливо більш ранніх, фактором нестехіометрії оксидів  $ABO_3$  нехтували. У

зв'язку з цим в цьому розділі особливу увагу приділено узгодженню результатів, які ми маємо, з наявністю значної нестехіометрії сполук за допомогою методів термодинаміки фаз змінного складу. Розглянуто групу експериментальних даних і методів розрахунку термодинамічних властивостей, які враховують безпосередню нестехіометричність твердих розчинів ЦТС. В цьому випадку мова йде про перовськітові фази ЦТС в рівновазі з  $ZrO_2$  і  $TiO_2$ . Ентальпії створення ТС і ЦС з оксидів визначено методом спалювання суміші порошкоподібних реагентів з бензойною кислотою в калориметричній бомбі. Високотемпературні складові ентальпії  $H_T^0 - H_{298}^0$  знайдено за допомогою масивного калориметру зміщення і використано для розрахунку теплоємностей  $C_p$  в інтервалі 298–1200 К і інтегральних теплот сегнетоелектричних фазових переходів. Знайдені теплоємності виявляють позитивні відхилення від правила адитивності Коппа-Неймана, згідно з яким теплоємність складного оксиду повинна дорівнювати сумі теплоємностей складових його простих оксидів. Для визначення термодинамічних параметрів утворення ЦТС з простих оксидів за реакцією



$$PbO_{(T,x)} = PbO_{(z)} ; K_{p,12} = P_{PbO}^0 \quad (2)$$

$$\frac{1}{z_{min}} = Pb_{z_{min}} (Ti_x Zr_{1-x}) O_{2+z_{min}} = PbO_{(z)} + \frac{x}{z_{min}} TiO_2 + \frac{1-x}{z_{min}} ZrO_2 ; K_{p,13} = P_{PbO}^0 \quad (3)$$

Процес випарування (2) можна уявити як суму реакцій (1) при  $z = z_{min}$  і реакції (3). Для енергії Гіббса реакції (1) отримуємо

$$\Delta G_{1,4}^0 = x \Delta G_{1,4}^0 = z_{min} RT \ln a_{PbO}^{min} \quad (4)$$

До такого ж результату приводить і інший шлях, характерний для термодинаміки змінного складу, що оперує парціальними величинами. Вільна енергія утворення ЦТС за реакцією (I) дорівнює сумі парціальних вільних енергій всіх компонентів. З урахуванням енергії Гіббса плавлення  $PbO$  знайдено температурні залежності  $\Delta G_T^\circ$  для утворення з твердих простих оксидів в інтервалі 1273–1423 К.

Результати вимірювань е.д.с. гальванічного ланцюга дозволяють вирахувати значення  $\Delta G_{T,1}^\circ$  за формулою (4), використовуючи отримані значення  $a_{PbO}^{min}$  при 730 К в ТС і ЦС, що знаходяться в рівновазі по відношенню до ТС і ЦС відповідно. (ТС:  $\Delta G^\circ = -19,2$  кДж/моль; ЦС:  $\Delta G^\circ = -7,3$  кДж/моль). Виміряно е.д.с. ячейки в інтервалі 400–500 С і ячейки в інтервалі 600–700 для ЦТС. Одержані результати можуть бути використані для розрахунку енергії Гіббса утворення з оксидів. Інформація про термодинамічні властивості перовскитів, що містять свинець, як дуже нестехіометричних сполук може бути суттєво доповнено методами термодинаміки фаз змінного складу (термодинаміки розчинів). Розглядаючи нестехіометричний перовскит  $Pb_{1-x}Ti_{1-x}O_{3-x}$  як бінарний твердий розчин з компонентами  $PbO$  і  $TiO_2$ , запишемо рівняння Гіббса–Дюгема

$$N_{PbO} d \lg a_{PbO} + N_{TiO_2} d \lg a_{TiO_2} = 0 \quad (5)$$

Інтегрування (5) дозволяє знайти концентраційну залежність  $a_{TiO_2}$  за відомою залежністю  $a_{PbO}$  ( $\lambda$ ). Приймаючи в ролі стандартного стану  $TiO_2$  у рівновазі з низькосвинцевим складом перовскітової фази, одержимо

$$\lg a_{TiO_2} = - \int_{a_{PbO}^{min}}^{a_{PbO}} \lambda d \lg a_{PbO}; \quad \lambda = \frac{N_{PbO}}{N_{TiO_2}} \quad (6)$$

На відміну від інтегральних, парціальні мольні термодинамічні властивості дуже змінюються з нестехіометрією. Із

температурних залежностей  $a_{PbO}$  і  $a_{VO}$  для складів в середині області гомогенності визначено парціальні ентальпії і ентропії. В таблиці наведено значення основних термодинамічних констант  $ABO_3$  при стандартній температурі, вираховані за знайденими величинами теплоти і енергії утворення з оксидів

Речовина	$H_{298}^{\circ}$ кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ кДж/моль	$- \Delta G_{298}$ кДж/моль
$Pb_{0.90} Ti O_{2.90}$	1130 $\pm$ 5	156 $\pm$ 3	1060 $\pm$ 6
$Pb Ti O_3$	1150 $\pm$ 5	165 $\pm$ 3	1078 $\pm$ 6
$Pb_{0.90} Zr O_{2.90}$	1271 $\pm$ 7	143 $\pm$ 4	1197 $\pm$ 8
$Pb Zr O_3$	1292 $\pm$ 7	150 $\pm$ 4	1215 $\pm$ 8

## II. ДОСЛІДЖАННЯ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ ТВЕРДИХ

### РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ $ABO_3$ .

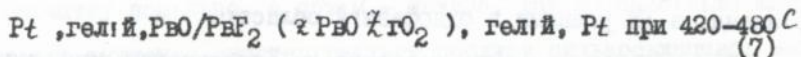
Важною особливістю багатоконпонентних фаз, в тому числі  $ABO_3$ , є можливість зміни складу в декількох різних напрямках. Для перовскитів  $ABO_3$  як трьохкомпонентних сполук змінного складу в ролі незалежних компонентів зручно вибрати простий стехіометричний оксид  $AO$  і кисень  $O$ . Склад нестехіометричного перовскиту може характеризуватися в цьому випадку двома параметрами  $\delta$  і  $\gamma$ . Параметр  $\delta$  характеризує нестехіометрію за киснем, яка змінюється вздовж конноди, що виходить з вершини  $O$  фазового трикутника системи  $A - B - O$ . При цьому співвідношення катіонних компонентів  $A/B$  в перовскитній фазі зберігається незмінним. Параметр  $\gamma$  відображає додаткову нестехіометрію за відношенням катіонних компонентів яка незалежно змінюється вздовж конноди, що проходить крізь точку  $AO$  на фазовому трикутнику. Саме в цьому розумінні запропоновано розрізняти  $\delta$  і  $\gamma$  нестехіометрію в бінарних

оксидах  $ABO_3$ .

Виміри тиску пари  $P_{B_2O}$  при високих температурах, які дають інформацію про нестехіометрію ЦТС, проведено методами ефузії, потоку і різними варіантами методу гетерогенних рівноваг. Перші два методи є динамічними.

Визначено протяжності областей гомогенності за вимірами тиску  $P_{B_2O}$  при 1100 С для твердих розчинів ЦТС, які в першу чергу залежать від співвідношення основних компонентів ЦС і ЦС. Вона максимальна для крайніх компонентів системи ЦТС -  $P_{B_2TiO_3}$  і  $P_{B_2ZrO_3}$  та мінімальна в області  $x = 0,3-0,4$ . Характер залежності  $\Delta \chi = f(x)$ , що спостерігається, важливо пов'язати зі змінами кристалографічної структури. В області високих температур тверді розчини ЦТС мають неформовану кубічну структуру перовскіта і параметр ячейки лінійно зменшується із зростанням  $x$ . Морфотропні межі, що розділяють концентраційні області спотвореної кубічної симетрії різного типу при низьких температурах, лежать осторонь від складів, при яких  $\Delta \chi$  мінімальна.

Вимірювання методом е.д.с. Оксиди ЦТС можливо вивчати в такому гальванічному ланцюгу



де  $\chi = AO/BO_2$ . Ізотермічні залежності  $E = f(T)$  і розраховані з них  $a_{P_{B_2O}} = f(\chi)$  в цілому відповідають результатам, знайденим при більш високих температурах. Інтервали біваріантності, тобто області гомогенності перовскітових фаз, за даними електричних вимірювань при 450 С і даними методу гетерофазних рівноваг при 1000-1100 С практично співпадають. В інтервалі 600-850 С посередню інформацію про протяжність областей гомогенності можна одержати також із ви-

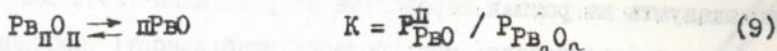
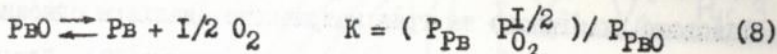
мірвань констант рівноваги, оскільки останні пов'язані з термодинамічною активністю  $P_{\text{FeO}}$ , що дозволяє простежити залежність  $a_{\text{FeO}} = f(x)$ . На побудованих T-X фазових діаграмах  $\text{FeO} - \text{TiO}_2$  і  $\text{FeO} - \text{ZnO}$  вказано області гомогенності перовскітових фаз за даними різних методів дослідження. Виявлено значні протяжності областей  $\gamma$  - нестехіометрії ОСП дозволяють розглядати їх як зручні об'єкти дослідження - вивчення залежностей "склад - властивості".

На мал. I. наведено залежності об'єму елементарної ячейки, температури Кюрі  $T_K$ ,  $\epsilon$ ,  $\text{tg} \delta$ , струму катодного відновлення  $I_{\text{хем}}$  хемосорбованого кисню від складу  $x$  для ЦТС 47/53. Як видно, на концентраційних залежностях усіх структурно-чутливих властивостей, які вивчалися, виразно виражено переходи, положення яких співпадають з граничними складами областей  $\gamma$  - нестехіометрії. В межах однофазних областей величина  $\epsilon$  знижується, а  $\text{tg} \delta$  - зростає із збільшенням нестехіометрії. Величину  $I_{\text{хем}}$  визначено методом контактної вольт-амперометрії. В двофазних областях властивості зразків значно слабше залежать від складу. Як і варто сподіватись, величина  $\text{tg} \delta$  різко зростає, а  $\epsilon$  поступово знижується у порівнянні з їх рівнями в однофазній області.

Таким чином, виразні переходи на залежностях структурно-чутливих властивостей від складу достатньо точно співпадають з межовими складами за даними гетерофазних рівноваг і електрорушійних сил і підтверджують висновок про значну протяжність областей  $\gamma$  - нестехіометрії у ОСП, які вивчаються.

Умови одержання ЦТС з заданою  $\gamma$  - нестехіометрією. При даній температурі рівноважна величина  $\gamma$  - нестехіометрії ЦТС визначається тиском пари  $\text{FeO}$  в середовищі. Парціальні пружності, які складають пару над  $\text{FeO}$ , визначали константами

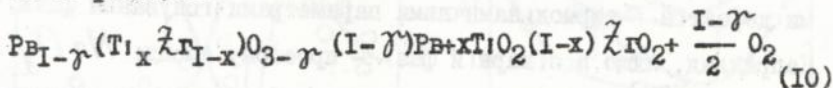
рівноваг таких реакцій



( $p = I, 2, 3 \dots 6$ ).

Знайдені коефіцієнти перерахунку уявних пружностей  $P_{RVO}^{раж}$ , які визначені в припущенні простого складу пари в істинні пружності монومتра  $P_{RVO}^{мон}$ . Показано, що змінюючи співвідношення  $T_1/\chi \Gamma$  в моноваріантних сумішах, можна перекрити достатньо широкий діапазон активностей  $P_{RVO}$ . Цей діапазон складається із двох ділянок: верхня ("високосвинцева",  $0,16 \leq a_{RVO} \leq 0,52$ ), яка створюється двофазними сумішами ЦТС з надлишком  $P_{RVO}$ , а нижня ("низькосвинцева",  $0,0034 \leq a_{RVO} \leq 0,065$ ) - сумішами ЦТС з  $T_1 O_2$  або  $\chi \Gamma O_2$ . Ще більше розширити діапазон  $a_{RVO}$ , який реалізується, вдається за допомогою ізовалентного заміщення свинцю, наприклад, в двофазних сумішах. Ізотермічні залежності тиску пари  $P_{RVO}$  від величини  $\gamma$  - нестехіометрії для всіх твердих розчинів ЦТС і матеріалів на їх основі, однотипні. Із зниженням оксиду свинцю від високосвинцевої межі активність  $P_{RVO}$  знижується спочатку повільно, а потім - швидше, так що найбільша швидкість зниження спостерігається поблизу низькосвинцевої межі

Киснева нестехіометрія. Перовскітові фази ЦТС вище 600 С легко відновлюються із зруйнуванням перовскітової фази за реакцією



Виділення дисперсного металевого свинцю на початковій стадії відновлення викликає різке зниження електричного опору керамічного зразку. Це явище було неврно інтерпретовано

як утворення напівпровідникової фази ЦТС. Однак дані рентгенофазового, хімічного та гравіметричного аналізів однозначно вказують на розпад перовскіта за рівнянням (10). Для визначення низькоокисневої межі області стабільності свинцево-вміщувачих перовскітів було використано вимірювання опору зразків. Рівноважний тиск  $O_2$  в суміші  $CO+CO_2$  розраховували згідно рівняння

$$\lg P_{O_2} = 14,09 - 29530/T + 2 \lg (P_{CO_2} / P_{CO}) \quad (11)$$

Параметри А і В експериментально знайдених температурних залежностей (600–850 С) межового тиску  $P_{O_2}^{min}$  (Па) у формі двочленного рівняння

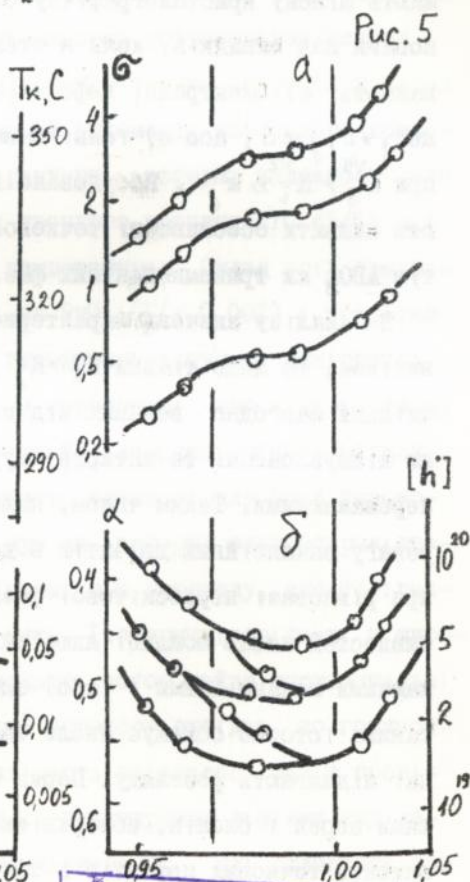
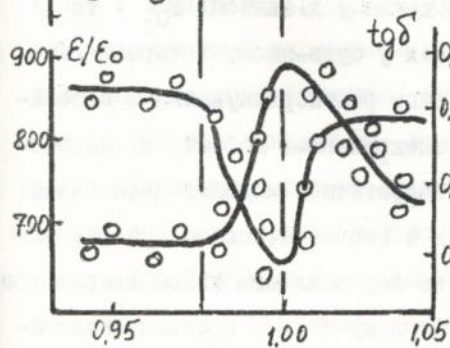
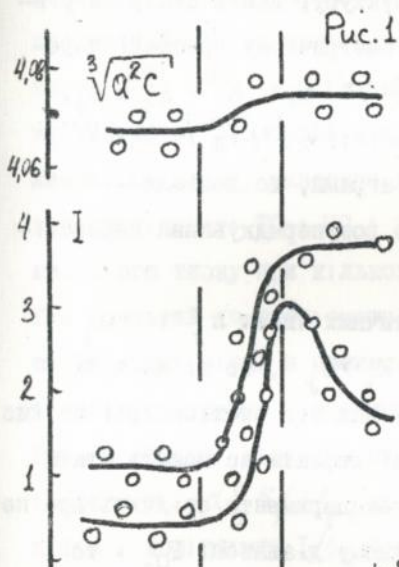
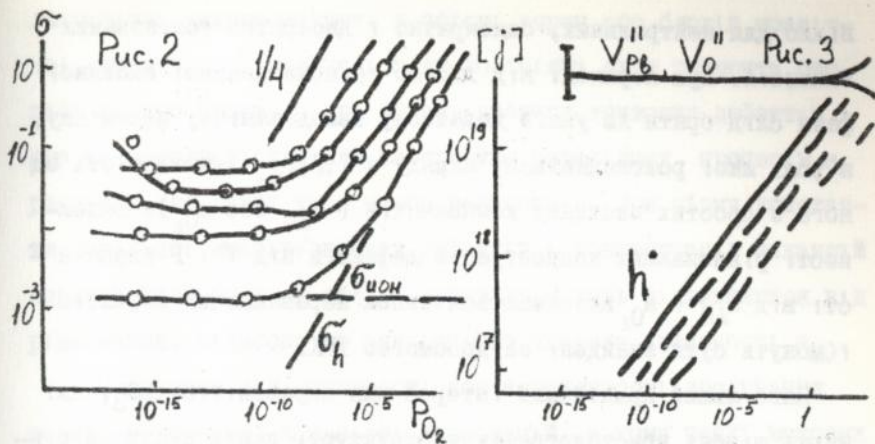
$$\lg P_{O_2}^{min} = -A/T + B \quad (12)$$

лежать в межах ( А: 23500–25000 ; В: 10,3–15,3 ). Положення низькоокисневих меж знайдено для ТС і ЦС з різним вмістом РвО в однофазній та прилягаючих двофазних областях.

Відносні вимірювання кисневої нестехіометрії  $\Delta \delta$  в інтервалі  $P_{O_2}$  від атмосферного до низькоокисневої межі визначали гравіметрично. Показано, що киснева нестехіометрія ЦТС змінюється незначно.

### III. СТРУКТУРНІ МОДЕЛІ НЕСТЕХІОМЕТРИЇ СПОЛУК $ABO_3$ .

Ця глава присвячена точковим дефектам нестехіометрії  $ABO_3$ . В рамках можливостей теорія розупорядкування кристалів (ТРК) дозволяє виявити співвідношення між концентраціями дефектів і термодинамічними параметрами існування фази. Наприклад, якщо в бінарній фазі – простому оксиді  $MeO$  переважають кисневі вакансії, надмірний заряд яких компенсований електронами, то залежність концентрацій переважаючих дефектів від парціального тиску кисню  $P_{O_2}$  виражається ступеневими рівняннями з показниками  $-1/2$ ,  $-1/4$ ,  $-1/6$  відпо -



відно для нейтральних, однократно і двократно іонізованих вакансій. При переході від дво-до трикомпонентної оксидної фази слід брати до уваги додаткову термодинамічну перемінку, в ролі якої розглядається, наряду з  $T, P, P_{O_2}$ , активність одного з простих оксидних компонентів ( $a_{AO}$  або  $a_{O_2}$ ). Залежності рівноважних концентрацій дефектів від  $T$  і  $P$  визначаються від  $a_{AO}$  і  $a_{O_2}$  визначаються типом переважаючих дефектів і можуть бути знайдені за допомогою ТРК.

Найбільший практичний інтерес для перовскітів  $ABO_3$ , які мають шібну кристалографічну структуру, дають діаграми рівноваги для випадків, коли в стехіометричному кристалі переважають: а) електронні дефекти  $[e'] = [h']$  при  $K_i^{1/2} > K_s^{1/5} \gg K_j$ , де  $j \neq i, j \neq s$ , або б) іонні вакансії:  $[V_A^{''}] = [V_B^{''''}] = \frac{1}{3} [V_O^{''}]$  при  $K_s^{1/5} > K_i^{1/2} \gg K_j$ . Побудовано діаграми, що дозволяють виявити особливості точкового розупорядкування перовскітів  $ABO_3$  як трикомпонентних фаз.

З аналізу значень характеристичних чисел  $n_j$  і  $m_j$  витікає, що якщо тільки  $K_s \gg K_j, K_i \gg K_j$ , то ні за яких скільки завгодно великих відхиленнях від стехіометрії по кисню міжвузловинні та антиструктурні дефекти не можуть стати переважаючими. Таким чином, якщо експеримент свідчить про перевагу вакансійних дефектів в деякому діапазоні  $P_{O_2}$ , то і при рівновазі перовскітової фази у будь-якому інтервалі активностей кисню можливі лише типу розупорядкування з переважаючими вакансійними і (або) електронними дефектами. Ця обставина істотно обмежує число теоретичних моделей дефектності, які підлягають розгляду. Поряд з геометричною поверхнею, межами зерен і блоків, поверхнею пор важливим типом джерел або витоків точкових дефектів в твердому тілі є протяжні криста-

логографічні недосконалості в об'ємі зерен або блоків мозаїчної структури. В кристали з дислокаціями слід говорити скоріше не про повну, а про квазірівновагу точкових дефектів, яка встановлюється після завершення перехідних процесів з реальним для даних умов часом релаксації. При цьому константи локальної квазірівноваги дефектів і концентрації вакансій поблизу дислокації, в об'єму кристалу можуть відрізнятись від рівноважних відносно до зовнішнього джерела активності  $a_{\text{A}2\text{O}}$ .

Незалежно від можливості або неможливості досягнення повної рівноваги, наявність дислокацій, в тому числі межових дислокацій ЦТС, відіграє роль близько розташованих джерел і витоків  $V_A$  і  $V_O$  і радикальним чином змінює ситуацію у випадку часткової рівноваги при малій рухомості катіонного компонента. На мал.2, наведено характерні ізотерми залежності електропровідності ТС і ЦС і їх твердого розчину ЦТС 47/53 від кисневого тиску при кількох температурах. Склад усіх зразків був близький до стехіометрії по РвО ( $|x| \leq 0,001$ ) і зберігався на цьому рівні в процесі високотемпературних вимірювань завдяки створенню в оточуючому середовищі необхідного тиску РвО. В області відносно високих  $P_{O_2}$  характеристичні нахили ізотерм  $m_\sigma = d \lg \sigma / d \lg P_{O_2}$  практично однакові для всіх перовскітів і дорівнюють 1/4. Мінімум на ізотермі електропровідності, відповідний термодинамічному п-р переходу, спостерігається поблизу низькокисневої межі. Ізотерми провідності в широкому діапазоні низьких  $P_{O_2}$  являють собою майже горизонтальні лінії. Із значень іонних чисел переносу витікає, що горизонтальні ділянки ізотерм відповідають переважно іонній провідності. Для ізотерми І на мал.2. пунктирними лініями виділені іонна  $\sigma_{\text{ION}}$  та електронно-діркова  $\sigma_r$ , які складають повну електропровідність. Із незалежності  $\sigma_{\text{ION}}$  від  $P_{O_2}$

витає, що концентрації переважаючих атомних точкових дефектів ЦТС також практично не залежать від кисневого тиску.

На мал.3. показано концентрації основних точкових дефектів в оксидах системи ЦТС. Концентрації дірок було знайдено за допомогою значень диф. термо-е.д.с. з урахуванням профілів ізотерм провідності, а концентрації іонних вакансій свинцю та кисню визначали методом гравиметрії. Зіставлення пікнометричної і рентгеновської щільностей, дозволяє знайти максимальну оцінку концентрації вакансій. В області II типу розупорядкування, коли  $m_C = 1/4$  концентрації вакансій повинні переважати концентрацію електронних дірок, що визначаються з експерименту, і цю обставину можна використати для їх мінімальної оцінки. При тисках кисню, близьких до атмосферного максимальна і мінімальна оцінка достатньо близькі між собою і похибка визначення концентрації вакансій свинцю і кисню, що показана на мал.3. відрізком, не перевищує половини порядку величини.

На мал.4. зображено також температурні залежності коефіцієнтів дифузії іонів, що визначають іонну провідність, які було розраховано по макроскопічному співвідношенню Нернста - Зейнштейна

$$D = \frac{kT}{N_{i\text{он}} z^2 e^2} \sigma_{i\text{он}} \quad (13)$$

де  $N_{i\text{он}}$  - концентрація іонів в кристалі. Температурні залежності коефіцієнтів дифузії виражаються таким рівнянням:

$$D = 1,2 \cdot 10^{-9} \exp \left\{ -(1,00 \pm 0,04) \frac{\partial V}{kT} \right\} \text{ м}^2/\text{с} \quad (14)$$

в цирконаті свинцю і

$$D = 7,0 \cdot 10^{-10} \exp \left\{ -(1,00 \pm 0,05) \frac{\partial V}{kT} \right\} \text{ м}^2/\text{с} \quad (15)$$

в ЦТС 47/53.

Зіставлення з величинами коефіцієнтів самодифузії

кисню та свинцю показує, що у вивченому інтервалі температур іонна провідність визначається дифузійною найбільш швидкого іону - кисню. На мал. 5. показано ізотермічні залежності електропровідності і термо-е.д.с. ЦТС 47/53 від складу та вмісту РвО. В процесі вимірювань в оточуючому зразок середовищі підтримували необхідний рівноважний тиск пари РвО. Вимірювання  $\sigma$  і  $\mathcal{L}$  незначні при зниженні  $\chi$  від 1,00 до 0,98, тобто в межах всієї області гомогенності ЦТС 47/53. В ЦС і ТС подальше зростання нестехіометричного дефіциту РвО в межах області гомогенності приводить до деякого зниження електропровідності і збільшення коефіцієнту Зеебека, що відповідає зниженню як концентрації носіїв дірок, так і їх рухомості. З наведених даних витікає, що протяжність областей нестехіометрії оксидів ЦТС по вмісту РвО не може бути пов'язана з накопиченням в кристалі електрично активних точкових дефектів. Відсутність сильної залежності коефіцієнту дифузії іонів від величини  $\chi$  (мал.4.), зниження концентрації дірок показує, що збільшення нестехіометрії по РвО не призводить до росту концентрації домінуючих точкових дефектів: вакансій свинцю і кисню, які складають лише біля 1 - 2% від величини граничної нестехіометрії ЦТ і ЦС і ТС. Пунктирними лініями на мал.4. показано розрахункові зміни рівноважної концентрації дірок  $[h^{\bullet}] \sim a_{\text{РвО}}^{-1/4}$ , які відповідають експериментальним залежностям  $a_{\text{РвО}} = f(\chi)$

Крім того в цій главі було розглянуто вплив домішок на електропровідність і рівновагу точкових дефектів в легованих перовскітах  $\text{ABO}_3$ .

#### IV. ПРОТЯЖНІ ДЕФЕКТИ, ЩО ПОВ'ЯЗАНІ З ВІДХИЛЕННЯМ ВІД СТЕХІОМЕТРІЇ АВО<sub>3</sub>

Моделі точкового розупорядкування, що розглянуто в главі III, послідовно пояснюють багаточисленні експериментальні дані, які відносяться до кисневої  $\delta$  - нестехіометрії. В той же час вони непридатні для пояснення залежності різних властивостей від значно більш сильної  $\sigma$  - нестехіометрії по співвідношенні катіонних компонентів. Запропонована модель протяжних дефектів в  $\sigma$  - нестехіометрії дозволяє якісно пояснити простежені залежності. Утворення і ріст ПКЗ спочатку приводить до повільного зниження  $a_{PbO}$ , оскільки цей процес практично не змінює стану компонентів в регулярних частинах структури і не порушує динамічної рівноваги вільної поверхні кристалу з газовим середовищем. Але із зростанням  $\sigma$  число і геометрична площа дефектів зростають, що приводить до утворення розгалуженої структури ПКЗ, яка пронизує весь кристал. Компоненти PbO в блоках з регулярною структурою екрануються дефектами і тиск PbO швидко знижується при зростанні нестехіометрії. Подальший розвиток і ріст сітки ПКЗ роблять кристал нестійким і перовскітова фаза розпадається. Дійсно, на всіх експериментальних залежностях ділянки найбільш швидкого зниження  $a_{PbO}$  прилягають до низькосвинцевої межі області гомогенності. В межах областей гомогенності було розраховано теоретичні щільності для таких моделей дефектів нестехіометрії: нестехіометрія створюється вакансіями свинцю і кисню, або їх асоціатами; нестехіометрія створюється міжвузлинними катіонами і аніонами, або їх асоціатами; нестехіометрія в усій області гомогенності обумовлена процесом кристалографічного зсуву; модель передбачає, що у відповідності з експеримен-

тальними даними малі відхилення від стехіометрії:  $0 < \gamma \leq 0,025$  створюється асоціатами вакансій  $R_v$  і  $O$  згідно моделі  $\bar{I}$ , але більш значна нестехіометрія  $\gamma > 0,025$  пов'язана з кристалграфічним зсувом, причому концентрація накопичених вакансій  $[V_{Rb}] = [V_o] = 0,025$  залишається в процесі зсуву незмінною; при розчиненні надміру  $RvO$  в решітці катіони розміщуються у вакантних вузлах А, компенсуючи гетеровалентні іони лантану, а аніони кисню – в міжвузловинах, надмірний  $RvO$  влаштовується в решітку, утворюючи прошарки, узгоджені з блоками перовскіту стехіометричного складу по структурному типу  $K_2NlF_4$ . Таким чином, швидкість релаксації  $\gamma$  – нестехіометрії на початковій стадії лімітується дифузійним переносом вакансій кисню – більш повільного в цьому температурному інтервалі компоненту  $RvO$ .

Проведені нами прямі спостереження методами ТЕМ підтверджують наявність протяжних кристалграфічних дефектів, які обумовлюють нестехіометрію ЦС,ТС і ЦТС по  $RvO$ , в тому числі дефектів, які можна ідентифікувати як площини кристалграфічного зсуву. Розподіл протяжних дефектів в зразках характеризується значною неупорядкованістю. Це проявляється в спостереженні площин недосконалої різної кристалграфічної орієнтації, і часто неправильної форми.

#### У. ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК $ABO_3$

Електропровідність сегнетоелектриків має такий механізм, як і у діелектриків. Однак наявність доменної структури і ФП обумовлює ряд особливостей, зокрема – зміну енергії активації при ФП. З метою дослідження ширини забороненої зони, енергії активації і концентрації носіїв вивчено електропровідність напівпровідникових матеріалів на основі ЦТС

в інтервалі температур від 77 до 723 К. Виявлено аномалі при  $T_1 = 163$ ,  $T_2 = 323$  К (мал.6.), відбувається скачкоподібна зміна величини енергії активації, що доводить існування ФП.

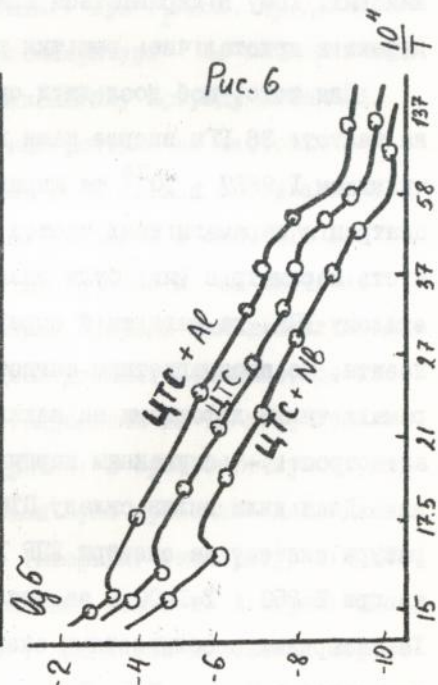
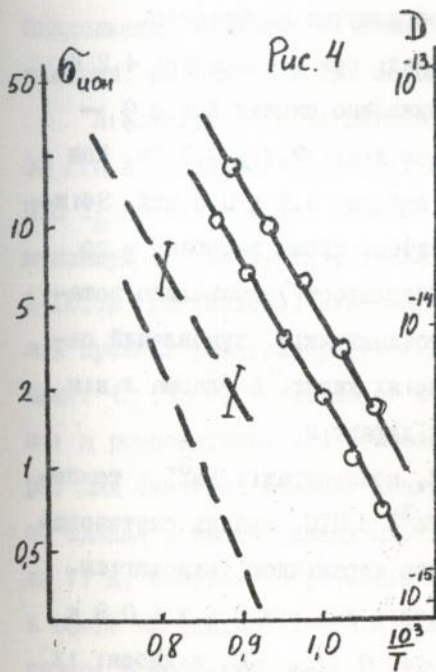
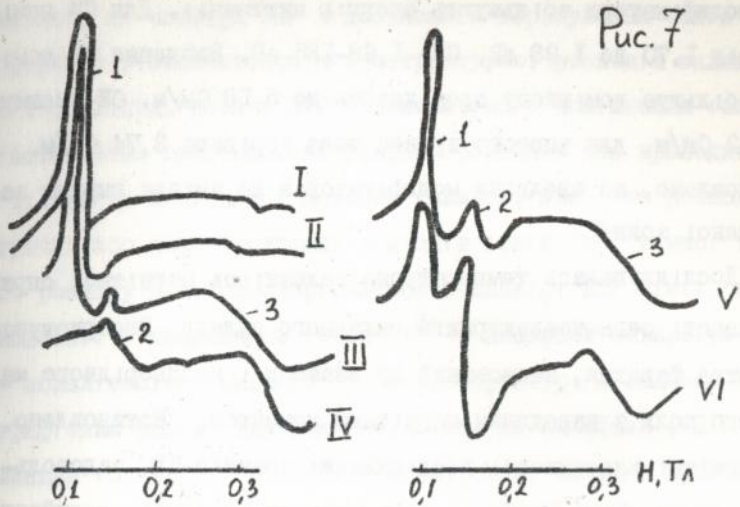
Розраховано концентрації носіїв заряду і їх рух. В усьому інтервалі температур концентрація носіїв змінюється від  $2,1 \cdot 10^{16}$  до  $3,2 \cdot 10^{15}$   $\text{см}^{-3}$ , а рух від  $1,5 \cdot 10^3$  до  $0,17 \cdot 10^{-3}$   $\text{см}^2/\text{В с}$ . Аналіз отриманих результатів показує, що із зниженням температури рухомість, яка обумовлена тепловим коливанням решітки зменшується, а рух, обумовлений розсіюванням на іонах домішок, зростає. Сумарна рухомість, яка пов'язана цими видами розсіювання, із підвищенням температури росте пропорційно  $T^{3/2}$ , проходить крізь максимум ( $0,3 \cdot 10^{-1}$   $\text{см}^2/\text{В с}$ ) і зменшується пропорційно  $T^{-3/2}$ .

Вивчено вплив модифікуючих домішок *Nb, Bi, Mn, Li, Ge, Cr, Fe, Al* з концентрацією 1 ат% на електропровідність сегнетоелектриків  $\text{ABO}_3$ . Виявлено, що ці домішки збільшують електропровідність на відміну від немодифікованих твердих розчинів, що веде до збільшення діркової провідності при заміні іонів ( $Ti, Zr$ )<sup>4+</sup> іонами заліза і алюмінія, і виявляють СЖ властивості. Коли відбувається заміна в кераміці іонів ( $Ti, Zr$ )<sup>4+</sup> іонами *Nb, Mn, Bi* та інші, які мають більшу валентність, вносяться електрони і, згідно з законом ді мас, зменшується провідність. По схемі дефектоутворення ці модифікатори викликають збільшення концентрації вакансій, що сприяє виявленню СМ властивостей. Таким чином, по характеру впливу на  $\sigma$  іони модифікаторів можна розташувати в наступній послідовності :

Збільшення донорних властивостей

$\cdot Nb \approx Bi < Mn < Li < Ge \approx Cr$  немодифікован. тв. розчин

$< Fe < Al$  Збільшення акцепторних властивостей



Всі модифікатори збільшують енергію активації. Для СМ домішок від 1,70 до 1,98 еВ, СЖ- 1,68-1,85 еВ. Введення СМ домішок збільшує домішкову провідність до 5,18 См/м, СЖ-зменшує на 2,2 См/м, для чистого зразка вона дорівнює 3,74 См/м. Встановлено, що введення модифікаторів не змінює ширини забороненої зони.

Досліджувалась температурна залежність магнітної сприйнятливості сегнетоелектриків складного складу. Використовувався метод Фарадея, заснований на взаємодії неоднорідного магнітного поля з наведеним магнітним моментом. Встановлено, що магнітні властивості досліджених зразків в ЦТС задовольняють закону Кюри-Вейса, і парамагнітна складова сприйнятливості зумовлена парамагнітними дефектами на кисневих вакансіях. Тому відкривається можливість оцінки концентрації дефектів кристалічної решітки роглянутих матеріалів.

Для того, щоб дослідити складі при температурі 4,2 К на частоті 38 ГГц вперше нами виявлено сигнал ЕПР с  $g$  - чинником  $1,9867 \pm 10^{24}$  та шириною лінії  $7,2 \pm 0,3$  Гс. Концентрація парамагнітних часток складає  $3,7 \pm 0,5$  ат%. Збіжність параметрів (які були визначені двома засобами - по еталону ЕПР, та магнітній сприйнятливості) дозволило встановити, що парамагнетизм сегнетоелектриків зумовлений парамагнітними дефектами на вакансіях кисню, а слабка лінія анізотропії - існуванням парних дефектів.

Дослідили вплив складу ЦТС, концентрації  $Fe^{3+}$  і температури синтезу на спектри ЕПР  $Fe^{3+}$  в ЦТС. Зразки синтезовані при  $T=850$  і  $T=1100$  С за сталово-керамічною технологією. Характерними особливостями спектрів ЕПР при  $0 < x < 0,9$  є три лінії з  $g$  і  $e\phi \approx 6$ ,  $g$  2  $e\phi \approx 4$ ,  $g$  3  $e\phi \approx 2$ , відносно їх інтенсивності залежать від  $x$ ,  $T$  синтезу і  $C$  ( мал.7.).

Показано, що спектри ЕПР відображають перебування іонів  $Fe^{3+}$  в сферах з різноманітною мікроструктурою, розподіл залежить від  $T$  спікання, складу ЦТС і концентрації домішкових іонів. Співставлення властивостей твердих розчинів має приводитися не тільки за хімічним і фазовим складом, але і за розподілом легувачих або неконтрольованих домішків іонів  $Fe^{3+}$  в масі твердого розчину ЦТС. Спостерігаються в спектрі ЕПР лінії, які зумовлені: I комплексом іонів  $Fe^{3+}$  з кисневою вакансією; II - локалізацією іонів  $Fe^{3+}$  в мікроструктурі з великим кристалографічним полем, яку можна віднести до склофази; III - виділенням іонів  $Fe^{3+}$  в висококонцентровані сфери з кубічною локальною симетрією.

При дослідженні внутрішнє терня в ЦТС на частотах 100 Гц, 1, 10 кГц також виявлено аномалії при  $T_1=163$ ,  $T_2=323$  К. Знаходження аномалії на шкалі температури не залежить від частоти, що свідчить про нерелаксаційну природу аномалій.

Діелектрична прохідність вимірюється на частотах 3-38 ГГц в діапазоні 77-723 К. Для дослідження матеріалів в ЦТС  $T_K$  лежить в сфері 623-628 К. Як видно з мал. ЦТС має максимум  $\epsilon$  при  $T_1=163$ ,  $T_2=323$  К,  $T_3=623$  К на частотах 3, 10, 38 ГГц (мал. 8). Для пояснення природи виявлених аномалій провели рентгенографічні дослідження. Показано, що аномалії  $\epsilon$ ,  $tg\delta$ ,  $A^\circ$  зв'язані з існуванням ФП із тетрагональної в ромбоєдричну і з ромбоєдричної в орторомбічну структури. Для вивчення фазової діаграми було проведено дослідження об'єднання різного складу ЦТС в інтервалі температур від 540 до 77 К, побудовано розподіл фазових полів по діаграмі стану в сфері негативної температури і визначено положення морфотропної фазової межі.

Під впливом радіаційних дефектів на діелектричних пара-

метрах в матеріалах ЦТС встановлено, що від дози  $0,84 \cdot 10^{17}$  до  $2,7 \cdot 10^{17}$  ел/см<sup>2</sup> зміщується  $\epsilon$  в сторону позитивної і величина збільшується на 33%, що зв'язано з поляризацією у зразках. При  $\alpha$  - частинками (доза  $0,2 \cdot 10^{13}$  до  $7,1 \cdot 10^{13}$  год/см<sup>2</sup>) значення  $\epsilon$  зменшується на 28% і зміщується до низької температури. Ефекти що спостерігаються пояснюються виникненням в кераміці дефектів в наслідок каскаду пружних зміщень і за рахунок енергії збудження і іонізації атомів, які входять до складу зразка.

Цікаво досліджувати вплив різних модифікаторів на ФП. Досліджувалась температурна залежність параметрів решітки при введенні домішок ніобію (СМ) та алюмінію (СЖ). Встановлено скачкоподібні зміни параметрів решітки, об'єму елементарної ланки при  $T_1=173$ ,  $T_2=155$  К. Отримані значення добре узгоджуються з уявленнями про застосування цих іонів в структуру ЦТС. Введення модифікаторів в тверді розчини сегнетоелектриків дозволяє полішувати їх характеристики, що грає важливу роль в управлінні властивостями сегнетоелектричних матеріалів. Вивчено вплив електричних полів на ФП в сполуках  $ABO_3$ . Найбільша інтенсивність процесу зміни періодів кристалічної решітки впливає на значення електричного поля, за допомогою яких найбільш інтенсивно відбуваються дані переорієнтації. Явище зміни періодів кристалічної решітки можна пояснити тим, що зразки твердих розчинів характеризуються більшим ступенем неоднорідності за складом, механічною напругою, внутрішнім електричним полем, дефектністю і т.д.

Зміна властивостей п'єзоелектричних матеріалів під дією  $E$  пов'язана з типом доменів, які наявні в них, та характером їх переорієнтацій, що залежить від структури та складу матеріалу. При цьому склад є визначним фактором, оскільки він ро -

буть істотний вплив на формування структури, а також мікро-структури кераміки, на утворення поля об'ємного заряду, на пружні характеристики, тобто на ті властивості, які в значній мірі визначають дужливість доменів в електричному полі.

#### VI. ВПЛИВ НЕСТЕХІОМЕТРІЇ НА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СЕНТЕОЕЛЕКТРИКІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСКІТА

Практично всі фізичні властивості сегнетоелектриків структурно-чутливі і сильно залежать від присутності різних недосконалостей кристалічної структури, в тому числі дефектів нестехіометрії. В цій главі основну увагу приділено впливу нестехіометрії на напівпровідникові, діелектричні та п'єзоелектричні властивості сегнетоелектриків  $ABO_3$ .

Електричні властивості. ТС та ЦС і тверді розчини ЦТС при всіх умовах їх одержання та при звичайних (до кількох атомних відсотків) рівнях легування мають електропровідність різного типу. Введення акцепторів дозволяє підвищити провідність на порядок, а донорів - знизити на 2 порядки величини. Таким чином, діапазон варіювання величини електропровідності ЦТС за рахунок зміни умов одержання та легування складає всього 2-3 порядки величини. Матеріали ЦТС з високою напівпровідниковою провідністю цим шляхом одержати не вдається. В залежності від типу домінуючих точкових дефектів можливі наступні дві характерні ситуації. У виродженому й слабо компенсованому напівпровіднику, коли  $[e'] >$

$N_A$ , правильна формула

$$[e'] = (N_D N_C / g_D) \exp(-E_D / 2kT) \quad (16)$$

де та - сумарні концентрації донорних та акцепторних центрів відносно;  $E_D$  та  $g_D$  енергія іонізації та кратність виродження донорного рівня, що постачає носії;

$N_c$  - густина стану в зоні провідності. Якщо ж частина доно-  
рів зкомпенсована акцепторами і носії вироджені, тобто

$N_D > N \gg [e] \gg [h]$ , концентрація носіїв змінює-  
ться таким чином

$$[e'] = \frac{N_c}{g_D} \cdot \frac{N_D - N_A}{N_A} \exp(-E_D/kT), \quad (17)$$

де до аргументу експоненти входить повна енергія іонізації,  
а не половина, як у першому випадку. Аналогічні формули  
(із заміною  $N_c, N_D, E_D$  відповідно на  $N_v, N_A, E_A$ )  
мають місце і для діркової провідності. На мал.9, з'явлено  
експериментальні та розрахункові значення електропровіднос-  
ті розчинів ЦТС 47/53. Розрахунок базувався на схемі елект-  
ронних рівнів (мал.10), діаграмі стану дефектів у взірцях з  
ефективною температурою гарту 800-900 С та на експерименталь-  
ному значенні діркової рухливості  $\mu_h \approx 10^{-8} \text{ м}^2/\text{В с}$ . Припуска-  
ли у відповідності з енергіями активації, що спостерігалися  
експериментально, виморожування глибокого акцепторного рів-  
ня  $V_{РВ}''$  на дрібніший рівень асоційованих вакансій  $(V_{РВ} \cdot V_o)^x$ .  
Відповідність експерименту з теоретичним розрахунком підтвер-  
джують вірність розуміння природи провідності та можливість  
успішного розрахунку електропровідності оксидів  $ABO_3$  за відо-  
мими рівноважними умовами їх одержання.

Діелектричні та п'єзоелектричні властивості. Здатність  
полікристалічних сегнетоелектриків під дією прикладеного  
електричного поля поляризуватися та виявляти після зняття  
поля п'єзо ефект дозволяє застосувати їх в якості п'єзоелект-  
ричних матеріалів. Величини як діелектричної проникності, так  
і п'єзомодулів значною мірою визначаються наявністю сегнето-  
електричних доменів. Тому й вплив нестехіометрії на діелект-  
ричні та п'єзоелектричні властивості в багато чому залежить  
від особливостей взаємодії дефектів нестехіометрії з сегне-

Рис. 10

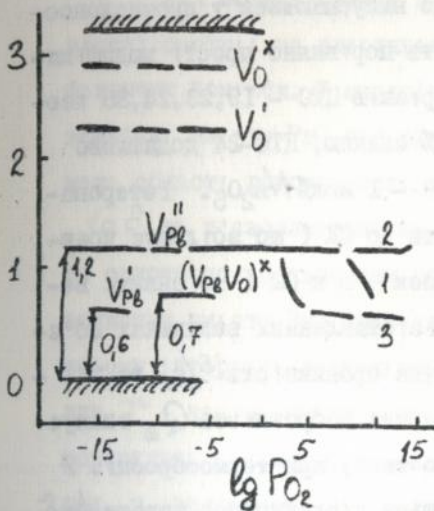
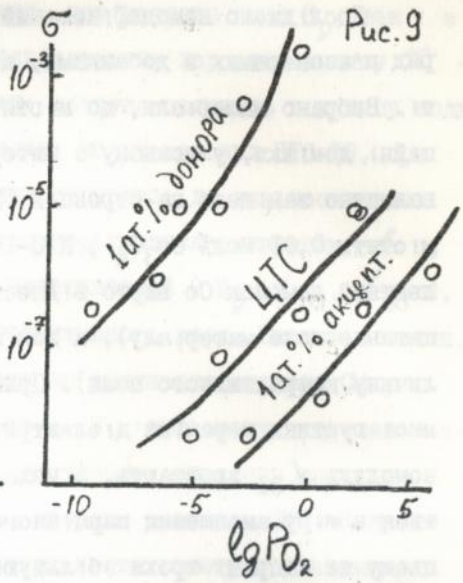


Рис. 9



1 2 3 4

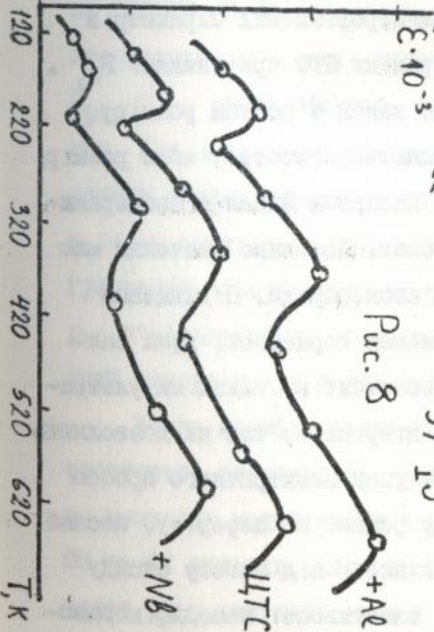
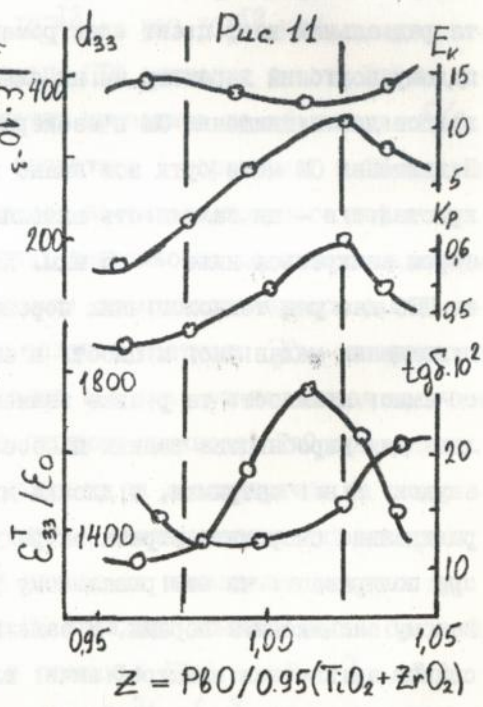


Рис. 8

Рис. 11



тоелектричними доменними межами.

Досліджено немодифікований твердий розчин ЦТС 47/53 та ряд п'езокерамик з добавками, що випускаються у промисловості. Вибрано матеріали, що містять порівняно прості модифікаційні домішки, у кожному з матеріалів ЦТС - 19, 23, 24, 35 ізовалентно замінено на стронцій 5% свинцю, ЦТС-24 додатково містить 0,01 мол%  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , ЦТС-19 - 1 мол%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Гетеровалянтний домішок Co варто віднести до СЖ (що збільшує коерцитивне поле матеріалу), а домішок в к СМ (що знижує величину коерцитивного поля). При зіставлених величинах об'ємної густини кераміки діелектрична проникність  $\epsilon/\epsilon_0$  та п'езомодуль  $d_{31}$  зростають, а механічна добротність  $Q_M$  знижується в міру зменшення парціального тиску при термообробці. У цьому ж напрямі трохи збільшуються діелектричні втрати  $\text{tg } \delta$  та радіальний коефіцієнт електромеханічного зв'язку  $K_p$ . В цілому подібний характер зміни електрофізичних параметрів відповідає підвищенню СМ п'езокераміки ЦТС при зниженні  $P_{O_2}$ . Підвищення СМ може бути пов'язано також з ростом розміру кристалітів - ця залежність виявляється істотно, коли розмір зерен знижується нижче  $\sim 5$  мкм. Кисневий випад п'езокераміки ЦТС дає ряд технологічних переваг. Особливе значення має підвищення механічної міцності п'езокераміки. Підвищення об'ємної щільності та різке зниження пористості дуже важливі для виробництва тонких п'езоелементів, таких як ультразвукові лінії затримки, підложки мікросхем, так як дозволяють радикально скоротити втрати за рахунок електричного пробов при поляризації чи вимірювальному режимі по перерізу, послабленому залишковими порами. В залежності від вмісту оксиду свинцю змінюються електрофізичні властивості немодифікованого ЦТС (мал. II). Величина коефіцієнта електромеханічного

зв'язку спадає при відхиленні від стехіометрії і внаслідок того відносні зміни п'єзомодуля, пов'язаного як з  $K_p$ , так і з  $\epsilon$ . Для модифікованої п'єзокераміки характер впливу  $\gamma$  - нестехіометрії на властивості істотно залежить від типу модифікуючих домішок. У матеріалах, модифікованих ЦТС-І9, при зниженні вмісту РвО від високосвинцевої до низькосвинцевої межі області гомогенності спостерігається зниження  $\epsilon$ ,  $\text{tg } \delta$  та п'єзоелектричних властивостей ( $K_p$ ,  $d_{31}$ ,  $d_{33}$ ), та одночасно збільшенням коерцитивного поля. Іншими словами, зниження вмісту РвО приводить до зменшення ступеня СМ у всьому інтервалі нестехіометрії. В кількісному відношенні вплив  $\gamma$  - нестехіометрії на властивості виражено сильніше в порівнянні з немодифікованим твердим розчином ЦТС. Наприклад, у залежності від величини нестехіометрії п'єзомодуль  $d_{33}$  змінюється від  $150 \cdot 10^{-12}$  до  $300 \cdot 10^{-12}$  Кл/м в матеріалі ЦТС-І9. В СЖ п'єзокераміці ЦТС зниження вмісту РвО від високосвинцевої межі спочатку приводить до збільшення  $\epsilon/\epsilon_0$ ,  $K_p$ ,  $d$ , тобто ефектів, зворотніх у порівнянні з СМ керамікою. При подальшому зростанні нестехіометричного дефіциту оксиду свинцю електрофізичні властивості досягають максимуму, а потім знижуються. Можливості практичного використання регулювання властивостей за рахунок контролю  $\gamma$  - нестехіометрії п'єзокераміки, що містить свинець, визначаються засобом, який використовується для підтримки пружності РвО при випалі.

Вплив модифікованих добавок на діелектричні та п'єзоелектричні властивості. Великий експериментальний матеріал по вивченню модифікування привів до виникнення уявлень про СМ та СЖ домішки. Катіони СМ оксидних домішок мають більший заряд, ніж заміщені іони в станах А (Рв) або В ( $Zr$ ,  $Ti$ ). До них належать: добавки оксидів  $Bi^{3+}$ ,  $La^{3+}$  та інші рідкісно-

земельних елементів з великими радіусами іонів заміщення Рв, а також  $\sqrt{V}^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ,  $W^{6+}$ , і т.д., заміщують Ті або Zr. Навпаки, катіони СЖ добавок мають менший заряд, ніж у заміщених іонах  $\sqrt{a}^{I+}$ ,  $K^{I+}$  на місці Рв або  $I^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  на місці Ті, Zr. Існує рівнозначна кореляція між СМ і СЖ у характер впливу модифікуючих домішок на діелектричні та п'єзоелектричні валентності і відповідно їх донорними або акцепторними властивостями. Цей факт, видно, виявляється вирішальним для широкого поширення уявлень, що пов'язать СМ характер властивостей ЦТС з утворенням або зростанням концентрації вакансій свинцю, а СЖ - з збільшенням концентрації вакансій кисню. Таке уявлення відповідає розробленій моделі точкових дефектів ЦТС: домінуючими є вакансії свинцю і кисню в приблизно однакових кількостях у чистому ЦТС і концентрація введеної в ЦТС донорської домішки повинна приводити до збільшення концентрації вакансій свинцю, а акцепторної - вакансій кисню.

Вирішальний доказ проти однозначного взаємозв'язку СМ з концентрацією вакансій кисню (свинцю) отримуємо при експериментальному вивченні властивостей твердих розчинів ЦТС з різною концентрацією вакансій. Такі зразки готували термообробкою в газових середовищах з різним парціальним тиском кисню. Низчим величинам  $P_{O_2}$  відповідала більш висока концентрація кисневих, вищим - свинцевих вакансій. Виявлено, що при зіставних величинах об'ємної густини кераміки властивості твердих розчинів ЦТС, що не містять добавок елементів чітко вираженої перемінної валентності, в тому числі - немодифікованих, зрушуються в бік СМ, а не СЖ при зниженні  $P_{O_2}$ . Таким чином, ступінь СМ є не зв'язаним безпосередньо з концентрацією вакансій свинцю. Дислокаційна модель якісно пояснює вплив домішок на властивості ЦТС посиленням чи послаблення (компен-

сацієв) електричного заряду, вакансійних атмосфер дислокацій надмірним зарядом домішкових іонів у атмосферах Коттерела. Іони донорських добавок, що мають надлишковий позитивний заряд у порівнянні з заміщеним іоном, компенсують негативні заряди вакансій свинцю в атмосферах Дебая-Хюккеля і послаблюють локальні електричні поля дислокацій. Навпаки надмішковий негативний заряд іонів в акцепторних домішках посилює локальні поля дислокацій. У I-му випадку рухомість доменних стінок зростає (СМ), у II-му - відбувається гальмування (СЖ).

### ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. У широкому інтервалі температур (1073-1473 К) і сполук (від  $Pb\text{TiO}_3$  до  $PbTiO_3$ ) визначено необхідні для фізико-хімічних і технологічних розрахунків основні термодинамічні параметри (ентальпія, ентропія, енергія Гіббса) сегнетоелектричних матеріалів.

2. Показано, що в багатоконпонентних кристалах  $ABO_3$  відхилення від стехіометрії можливе в декількох напрямках і для повного визначення сполуки необхідно задавати не один, а декілька параметрів. Для нестехіометричних трьохкомпонентних перовскітів потрібно розрізняти два типи нестехіометрії  $\gamma$  і  $\delta$ , з яких I-й тип відповідає зміні сполуки стосовно катіонних компонентів А і В, а II-й (кисневий) - катіонів і аніонів.

3. Для досліджених перовскітів виявлено значні протяжності області  $\gamma$  - нестехіометрії, що досягають декількох і навіть десятків мольних процентів. Киснева  $\delta$  - нестехіометрія ОСП реалізується у значно вужчих інтервалах, які не перевищують декількох сотих часток процента

4. Експериментально визначено залежності активностей

компонентів від складу у межах областей нестехіометрії для  $ABO_3$  і модифікуючих матеріалів на їх основі. Знайдено рівноважні стани, необхідні для отримання сполук  $ABO_3$  із заданою нестехіометрією. Побудовані Р-Т проєкції рівноважних фазових діаграм свинцевих перовскітів.

5. Побудовано діаграми повної рівноваги точкових дефектів у перовскітах, які дають можливість визначати типи превалюючих розупорядкувань у конкретних сполуках  $ABO_3$  шляхом зіставлення теоретичних та експериментальних залежностей структурно-чутливих властивостей від термодинамічних активностей компонентів.

6. Визначено типи, концентрації і константи рівноваги реакцій утворення домінуючих точкових дефектів у  $ABO_3$  при високих температурах. Для з'ясування природи дефектності використано експериментальні дані з високотемпературних залежностей та іонних складників електропровідності: диф. термо-е.д.с. ; величини  $\delta^v$  - нестехіометрії з гравіметричних змін маси і з даних хімічного аналізу ; коефіцієнтів самодифузії атомних складників решітки, а також експериментальні дані з кінетики релаксації властивостей ( електропровідність, маса), пов'язаних з точковими дефектами. Знайдені концентрації точкових дефектів повністю відповідають експериментальним значенням нестехіометрії, звідси випливає, що остання зумовлена тільки точковою дефектністю.

7. Встановлено кількісні співвідношення між константами власного розупорядкування перовскітів і протяжністю областей домішково-контрольованих електронних та атомних дефектів. Аналогічно бінарним фазам ріст концентрації гетеровалентної домішки у багатокомпонентних кристалах супроводжується монотонним збільшенням концентрацій власних дефектів з протилеж-

ним знаком заряду.

8. Проаналізовано можливу будову і стійкість площинних дефектів у структурі перовскіту. Показано, що у структурі перовскіту можуть реалізуватися планарні дефекти, в яких упаковка аніонних октаєдрів аналогічна структурам кристалографічного зрушення на основі структурного типу  $R\text{eO}_3$ . У перовскітах ПКЗ мають ряд принципових особливостей у порівнянні з класичними фазами зсуву, вони викликають нестехіометрію, що з'являється у дефіциті компонента  $\text{AO}$ , а не чисто кисневу нестехіометрію, збереження електронейтральності дефекту не вимагає зміни валентного стану катіонів чи утворення інших електронних дефектів.

9. Вперше проведенні комплексів досліджень фізичних властивостей, структури та фазового складу сегнетоелектриків  $\text{ABO}_3$  у широкому інтервалі температур і частот (2–38 ГГц), виявлено ФП при  $T_1=163$ ,  $T_2=323$  К, які відповідають переходу із тетрагональної у ромбоєдричну і із ромбоєдричної в орторомбічну структури. Показано, що введення модифікуючих домішок ( $\text{La}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  та інші) не змінює характеру залежності  $\epsilon$ ,  $\text{tg}\delta$ ,  $A$ ,  $\sigma$ , а зміщує ФП для СМ домішок в область високих температур на 5–10 К, СЖ ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ) – в область низьких температур на 3–8 К.

10. Вивчено вплив опромінення та електричних полів на ФП та спектри ЕПР в матеріалах зі структурою перовскіту. Виявлено, що опромінення електронами малих енергій не змінює характеру температурної залежності властивостей від доз опромінення, але відбувається зміщення ФП в область високих температур на 5–10 К, як це спостерігається для СМ домішок, а опромінення  $\alpha$  – частинками в область низьких температур на 3–8 К як і для СЖ домішок.

II. Вперше експериментально вивчено і виявлено суттєвий та різноманітний (СМ, СЖ) вплив  $\delta$  - нестехіометрії на діелектричні та п'єзоелектричні властивості ЦТС, та різноманітний вплив для СМ і СЖ керамік. Встановлено, що  $\delta$  - нестехіометрії на властивості сегнетоелектриків обумовлений змінами перовскітвого внеску в орієнтаційну поляризацію взаємодії доменних стінок з пружними електричними полями протяжних дефектів. Локальні електричні поля в ЦТС створюються завдяки накопиченню в атмосферах Дебая-Хюкеля межових дислокацій заряджених вакансій свинця, які мають низьку енергію створення. Катіони СМ добавок накопичувались поблизу межових дислокацій компенсують, а катіони СЖ добавок - посилюють локальні електричні поля. Це і пояснює різний характер зміни властивостей  $\delta$  - нестехіометрії у СМ та СЖ п'єзокерамік ЦТС.

Основний зміст дисертації викладено в роботах :

Учебні посібня :

1. Матеріали с особыми диэлектрическими свойствами. - Киев. УМО ВО України, Вища школа, 1988. - 5, I п.л. (соавтор: Приседский В.В.).

2. Дефекты структуры в сегнетоэлектриках. - Киев. УМО ВО України, Вища школа, 1989. - 6,5 п.л. (соавтор: Приседский В.В.).

Публикации :

3. Влияние СВЧ мощности на аномальную проводимость алюминиевых пленок // Изв. Вузов "Радиоэлектроника", 1974, I7, №11. - С.106-108 (соавтор: Игнатьев О.М., Жагло В.П.).

4. Влияние облучения электронами на диэлектрические свойства сегнетокерамики // Изв. Вузов "Физика", 1974, №6. -

С.146-147 (соавторы: Шипатов Э.Т., Иевенко Л.А., Приседский В.В. и др).

5. Проводимость тонких пленок в поле СВЧ // Сб.ФТТ - Киев: Вища школа, 1976, вып.6.-С.18-19. (соавтор: Жагло В.П.).

6. Влияние окисных добавок на диэлектрическую проницаемость сегнетокерамики в СВЧ-диапазоне // Изв. АКАД. Наук СССР, сер. Неорг. материалы, 1975, 9, №2.-С.389-390 (соавторы: Иевенко Л.А., Жагло В.П.).

7. Влияние содержания лантана на диэлектрические свойства и проводимость керамики ЦТСЛ // Изв. Вузов "Физика", 1976, №1.-С.159-162 (соавторы: Приседский В.В., Голубицкий В.И., Иевенко Л.А.).

8. Фазовый переход в цирконате-титанате свинца при низких температурах // Дан УССР, Сер.А, 1977, №5. -С.459-461 (соавторы: акад.АН УССР Архаров В.И., Пицюга В.Г., Вангенгейм С.Д.).

9. Магнитные свойства ЦТС // Дан УССР, Сер.А, 1979, №1.- С.940-941 (соавторы: Пицюга В.Г., Жагло В.П.).

10. Свойства сегнетокерамики при низких температурах // Сб.ФТТ-Киев: Вища школа, 1977, вып.7 - С.38-40 (соавторы: Иевенко Л.А., Жагло В.П.).

11. Определение параметров решетки ЦТС в области фазового перехода и влияние на них модификаторов // Сб.ФТТ- Киев: Вища школа, 1979, вып.9. С.14-16 (соавторы: Пицюга В.Г., Жагло В.П.).

12. ЭПР примесных центров Mn, Cr и дефектов в монокристаллах ТС // Сб.ФТТ-Киев: Вища школа, 1979, вып.9.-С.87-89. (соавторы: Радомский В.С., Клименко Л.М. и др).

13. Определение дефектности в сегнетоэлектриках со структурой перовскита // Сб.ФТТ-Киев: Вища школа, 1980, вып.10.

С.15-18. (соавторы: Жагло В.П.).

14. Мягкие моды  $Pv \chi \text{TiO}_3$  и диффузное рассеяние электронов // Сб.ФТТ-Киев: Вища школа, 1983, вып.13. -С.12-17 (соавторы: Приседский В.В., Панько Г.Ф.).

Автоматизированная установка для измерения диэлектрических параметров веществ // Сб.ФТТ-Киев: Вища школа, 1983, вып.13. -С.20-23 (соавторы: Жмыхов Г.В., Лицкога В.Г.).

16. Сверхструктура и динамика фазового превращения  $Pv \text{TiO}_3$  // Сб.ФТТ-Киев: Вища школа, 1984, вып.14. -С.33-36 (соавторы: Панько Г.Ф., Приседский В.В., Климов В.В.).

17. Свойства пьезокерамики на основе ЦТС в постоянном электрическом поле // Сб.ФТТ-Киев: Вища школа, 1985, вып.15, -С.74-79 (соавторы: Дорофеева В.В., Дидковская О.С., Бронников А.Н.).

18. Аномалии электрофизических свойств твердых растворов ЦТС при высоких температурах // Сб.ФТТ-Киев: Вища школа, 1987, вып.17. -С.37-41 (соавторы: Голубицкий В.М., Приседский В.В.).

19. ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в поликристаллических твердых растворах ЦТС // Сб.ФТТ-Киев: Вища школа, 1987, вып.17. -94-99. (соавторы: Плахотников Ю.Г., Жмыхов Г.В., Гусакова Л.Г.).

20. Исследование фазового перехода в ЦТС при температуре 323 К // Сб.ФТТ-Киев: Вища школа, 1988, вып.18. -С.72 - 75.

21. Свойства пьезокерамических материалов ЦТС для излучателей ультразвуковой отмывки // Сб.ФТТ-Киев-Харьков: Вища школа, 1988, вып.18. -С.75-78 (соавторы: Комаров В.П., Прилипко Ю.С., Удодов И.А. и др).

22. Дефекты в структуре перовскита // Сб.ФТТ-Киев-Харьков: Вища школа, 1989, вып.19. С.48-55 (соавт. Приседский В.В.)

23. Исследование некоторых свойств сегнетоэлектриков со структурой перовскита // Сб.ФТТ:Киев-Харьков: Вища школа, 1989, вып.19.-С. 79-81.
24. Исследование нестехиометрии в сегнетоэлектриках ЦТС // Сб.ФТТ-Киев-Харьков:Вища школа, вып.20.-С.65-69.1990г. (соавтор: Приседский В.В.).
25. Дислокационная модель коэрцитивной силы сегнетокерамики ЦТС // Сб.ФТТ-Киев-Харьков : Вища школа,1990,вып.20.- С.39-46 (соавтор: Приседский В.В.).
26. Влияние состава структуры перовскита на спектры ЭПР // М.ВНИИЭМС, 1990. Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов. - С.181-185 (соавтор: Емьхов Г.В.).
27. Дефекты нестехиометрии в сегнетоэлектриках (ДГ) // Тезисы докладов вузовской конференции проф.-преподав. состава ДонГУ.-Донецк, 1995. - С.70.

Петренко А.Г. Исследование фазовых переходов и дефектности в материалах со структурой перовскита.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела, Донецкий физико-технический институт Национальной Академии Наук, г.Донецк, 1995.

Защищается 73 научные работы, в которых впервые проведено комплексное исследование физических свойств (ФС), структуры и фазового состава сегнетоэлектриков  $ABO_3$  в широком интервале температур и частот, установлена природа дефектности структуры, закономерности ее влияния на ФП и ФС. Показано, что в многокомпонентных соединениях отклонения от стехиометрии возможны по нескольким направлениям и для полного определения состава и свойств необходимо знать не один, а несколько параметров. Ключевые слова: нестехиометрия, точечные и протяженные дефекты, фазовый состав, переход.

Petrenko A.G. Investigations of Phase Transitions and Defectivity in Materials with the Perovskite Structure. Thesis submitted for Dr.Sci. degree receiving (Physics and Mathematics) on the speciality 01.04.07.- Solid State Physics. Donetsk Physico-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine. Donetsk, 1995. The 73 scientific publications are presented where complex investigations of physical properties, structure and phase composition some of  $ABO_3$  - type ferroelectrics in wide temperature and frequency ranges were made for the first time. The defect structure nature and trends of its influence on phase transitions and physical properties are established. It was shown, that for multicomponent compounds the deflections from stoichiometry are possible for a few. For complete composition and properties determination it is necessary to know a few (not one) parameter.



Подп. в печать 13.10.95 г.

Формат 60 x 84 / 16

Тираж 100 экз.

Заказ № 12 - 10 - 95

Отпечатано на ризографе

ПО " Ч а й к а " .

445841

AB 33.215

**AB 33.215**