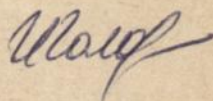


Національна академія наук України
Інститут Фізики Напівпровідників

На правах рукопису

ГОЛОВІНА
Ірина Сергіївна



ДОСЛІДЖЕННЯ ДОМІШКОВИХ ДЕФЕКТІВ У СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКАХ
МЕТОДАМИ РАДІОСПЕКТРОСКОПІЇ ТА ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ВИМІРЮВАНЬ

01.04.07 - Фізика твердого тіла

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ-1995

9
Дисертація є рукописом

Робота виконана в Інституті

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00761322 (L)

Науковий керівник: доктор

Гейфман

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,

професор Поплавко Ю.М.

доктор фізико-математичних наук

Брік О.Б.

Провідна організація: Інститут кристалографії РАН

Захист відбудеться 22 грудня 1995 р. о 14¹⁵ годині на засіданні Спеціалізованої Ради К 50.07.02 при Інституті фізики напівпровідників НАН України (252650 Київ-28, пр.Науки 45).

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Інституту фізики напівпровідників НАН України.

Відгуки на автореферат у двох примірниках просимо висилати за адресою: 252650 Київ-28, пр.Науки 45, Інститут фізики напівпровідників НАН України.

Автореферат розісланий "17" листопада 1995 р.

Вчений секретар Спеціалізованої

Ради, канд. фіз.-мат. наук

Рудько Г.Ю.



ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Коротка анотація. У роботі на основі дослідження доміш-кових дефектів вивчаються поляризаційні характеристики сегнетоелектриків, причому вивчаються як макроскопічні (діелектрична проникність, діелектричні втрати, петля гістерезису), так і мікроскопічні (індукована поляризація, елементарний дипольний момент) параметри поляризації. Встановлено, що новий кристал $\text{Rb}_3\text{Ti}_3\text{P}_5\text{O}_{20}$ є сегнетоелектриком. Одержано структурні параметри та визначено основні характеристики сегнетоелектричного стану цієї сполуки. Розроблено і реалізовано новий метод визначення індукованої поляризації та параметрів розкладу вільної енергії у ряд по поляризації, заснований на застосуванні даних електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). У результаті проведення сумісних ЕПР та діелектричних вимірювань встановлена кореляція між діелектричними втратами та природою парамагнітних центрів, які утворюють дипольні комплекси у кристалах. Визначені параметри діелектричної релаксації цих комплексів. Проведені у дисертаційній роботі дослідження вказують на ефективність застосування паралельно методів радіоспектроскопії та діелектричних вимірювань для визначення важливих поляризаційних характеристик сегнетоелектриків.

Актуальність теми. Постійна зацікавленість щодо дослідження сегнетоелектричних матеріалів зумовлена двома причинами: по-перше, це все зростаюче застосування сегнетоелектриків у різних галузях техніки і, особливо, у нелінійній оптиці; по-друге, у проблемі сегнетоелектрики концентруються найбільш актуальні питання фізики твердого

тіла - кооперативні явища, динаміка кристалічної ґратки, фазові переходи (ФП), нелінійні явища та інші. Однією з головних задач, що вирішуються у фізиці сегнетоелектриків, є вивчення поляризаційних характеристик. Поряд з цим ведеться постійний пошук нових сегнетоелектричних матеріалів.

Останнім часом поряд з традиційними діелектричними вимірюваннями для дослідження сегнетоелектриків все частіше застосовуються спектроскопічні методи, що дозволяють вивчати локальні властивості матеріалу. Достатньо інформативним у цьому плані є метод електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), особливо у присутності зовнішнього впливу. Так, дослідження температурних залежностей ширини ліній ЕПР дозволяє вивчати дефектну структуру, рух дефектів та локальні ФП. Прикладення зовнішніх електричних полів дало змогу виміряти поляризацію кристалу, дипольний момент домішки та визначити параметри розкладу вільної енергії у ряд по поляризації у параелектричній фазі кристалу. Зважаючи на те, що іноді дослідники стикаються з неможливістю визначення поляризації традиційними методами (особливо це є важливим в області ФП) через високу електропровідність кристалів, актуальним стає розробка методу визначення вказаних фундаментальних параметрів із застосуванням даних ЕПР для кристалів, що знаходяться у сегнетофазі. Другою існуючою проблемою є встановлення існування локальної сегнетоелектрики у високосиметричній матриці, яке має домішкове походження. Застосування для встановлення природи цього явища методу ЕПР поряд з діелектричними вимірюваннями також є найбільш доцільним.

Метод параелектричного резонансу (ПЕР) застосовується при дослідженні діелектричних кристалів, що дозволяє визначити дипольний електричний момент нецентральної домішки. Оскільки засновані на діелектричних вимірюваннях оцінки дипольного моменту нецентральної домішки у сегнетоелектриках дають значення "ефективного" дипольного моменту, з урахуванням зміщень всіх іонів високополяризованої матриці, то застосування методу ПЕР дало б змогу визначити дипольний момент домішки у "чистому" вигляді.

Досліджувані в роботі кристали є представниками трьох класів сегнетоелектриків - складних оксидів типу перовскиту (KTaO_3), халькогенідів ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$) та складних фосфатів ($\text{Rb}_3\text{Tl}_3\text{P}_5\text{O}_{20}$). Перші два матеріали є перспективними щодо використання у техніці, а останній кристал є новим і раніше не досліджуваним.

Мета та завдання роботи. Метою дисертаційної роботи було встановлення поляризаційних параметрів на основі дослідження природи, місцезнаходження та кінетики домішкових дефектів у сегнетоелектриках $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ та KTaO_3 , а також властивостей нового монокристалу $\text{Rb}_3\text{Tl}_3\text{P}_5\text{O}_{20}$ методами радіоспектроскопії (ЕПР, ПЕР) та діелектричних вимірювань.

У відповідності до поставленої мети досліджень у роботі розв'язувалися такі завдання:

1. Розробити метод визначення параметрів розкладу вільної енергії у ряд по поляризації для кристалів, що знаходяться у сегнетоелектричній фазі, застосовуючи вимірювання ЕПР.

2. З'ясувати природу заполяризованих мікрообластей у високосиметричній матриці.

3. Дослідити структуру та властивості нового монокристалу, що належить до складних фосфатів.

4. Вивчити природу, місцезнаходження та кінетику домішок у досліджуваних кристалах.

5. Підготувати методичку для вивчення ПЕР у сегнетоелектричних матеріалах.

Наукова новизна роботи полягає у тому, що проведено комплексне дослідження природи та поведінки домішкових дефектів у сегнетоелектриках за допомогою радіоспектроскопічних та діелектричних вимірювань та визначено важливі макроскопічні параметри поляризації цих матеріалів. Так, розвинута методика визначення фундаментальних параметрів сегнетоелектриків із застосуванням методу ЕПР. Встановлено, що:

- при легуванні кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ перехідними 3d-елементами домішкові іони займають центросиметричні позиції у середині полієдрів із атомів халькогену;
- іони Tl^{3+} у легуваному танталаті калію є домішками заміщення і розміщуються у вузлах K^+ . Визначено параметри дипольної релаксації іонів Tl^{3+} у $\text{KTaO}_3:\text{Tl}$ і ромбічних центрів Fe^{3+} у $\text{KTaO}_3:\text{Fe}$;
- нова сполука $\text{Rb}_3\text{Tl}_3\text{P}_5\text{O}_{20}$ знаходиться у сегнетоелектричній фазі нижче 488 К. Визначено основні характеристики цього стану: просторова група, параметри ґратки, спонтанна поляризація, коерцитивне поле, постійна Кюри-Вейса;
- іони V^{4+} є домішками заміщення у кристалі $\text{Rb}_3\text{Tl}_3\text{P}_5\text{O}_{20}$ і знаходяться у вузлах Tl^{4+} .

Практична цінність дослідження.

1. Розроблення у роботі новий метод, який базується на

даних ЕПР, дозволить визначати коефіцієнти розкладу вільної енергії в ряд по поляризації кристалів, що знаходяться у сегнетоелектричному стані.

2. Результати досліджень $\text{KTaO}_3 \cdot \text{Li}^+$ методом ПЕР вказують на принципову можливість застосування цього методу для визначення дипольного моменту нецентральных іонів у сегнетоелектриках.

3. Дослідження нового монокристалу $\text{Rb}_3\text{Tl}_3\text{P}_5\text{O}_{20}$ дає змогу віднести цю сполуку до класу сегнетоелектриків.

Положення, що виносяться на захист:

1. Аналіз нелінійності електропольових залежностей у ЕПР парамагнітних домішок у сегнетоелектричній фазі монокристалів дозволяє визначити параметри розкладу вільної енергії в ряд по поляризації та виявити фазові переходи, індуковані електричним полем.

2. Кутові та температурні залежності спектрів ЕПР Mn^{2+} у сегнетоелектричних кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, а також електропольові залежності зсуву ліній ЕПР свідчать про те, що іони Mn^{2+} займають центросиметричні положення у середині утворених атомами халькогену поліедрів.

3. Сумісне проведення ЕПР та діелектричних вимірювань дозволяє встановити відповідність максимумів діелектричних втрат певним домішковим іонам, що утворюють дипольні комплекси у танталаті калію, та визначити параметри дипольної теплової поляризації.

4. Результати ЕПР та діелектричних вимірювань чистого і легованого залізом монокристалічного та порошкового танталату калію дозволяють встановити, що не ромбічні центри Fe^{3+}

відповідальні за утворення локальної сегнетоелектрики у ви-
сокосиметричному оточенні в номінально чистому KTaO_3 .

5. Новий монокристал $\text{Rb}_3\text{Ti}_3\text{P}_5\text{O}_{20} \cdot \text{V}$ є сегнетоелектриком з температурою фазового переходу $T_C = 488 \text{ K}$. Іони V^{4+} є доміш-
ками заміщення і знаходяться у позиціях Ti^{4+} у цьому кри-
сталі.

Ступінь достовірності. Достовірність одержаних резуль-
татів забезпечувалася комплексним підходом дослідження, а
саме застосуванням паралельно декількох методів вимірювання
поляризаційних характеристик. Так, діелектричні вимірювання
дозволили вивчати макроскопічні параметри (діелектричну про-
никність, діелектричні втрати) поляризації, а радіоспектро-
скопічні (ЕПР, ПЕР) методи дали змогу встановити мікроскопіч-
ні механізми того ж виду поляризації і виміряти її парамет-
ри. Завдяки таким паралельним вимірюванням встановлена
кореляція у співвідношеннях інтенсивностей ліній ЕПР та
діелектричних втрат з концентрацією певних домішок.
Концентрація домішок у досліджуваних кристалах перевіря-
лась за допомогою хімічного аналізу, а у випадку змішаних
кристалів $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ - методом пламеної фотометрії.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповіда-
лись на 5 Всесоюзних та республіканських та 5 міжнародних
конференціях симпозіумах та семінарах, в тому числі на:

XII Всесоюзній Школі-Симпозіумі по магнітному резонан-
су (м. Кунгура, 1991 р.);

V Всесоюзній школі-семінарі по фізиці сегнетоеластиків
(м. Ужгород, 1991 р.);

XIII Конференції по фізиці сегнетоелектриків (м. Тверь,

1992 р.);

International conference on defects in insulating materials (Germany, 1992);

13th General Conference of the Condensed Matter Division of European Physical Society, (Germany, 1993);

XVIII Ампер-Конгрессі (Казань, 1994 р.);

IX European Meeting on the Magnetic Materials (Kosice, 1993);

8th International Meeting on Ferroelectricity (USA, 1993);

XIV Вєросіаяськія конференції по фізиці сегнетоелектриків (Іваново, 1995 р.);

8th European Meeting on Ferroelectricity (Nijmegen, 1995).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 17 друкованих робіт, список яких наведено у кінці реферату.

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків і містить 155 сторінок машинописного тексту, в тому числі 33 малюнка, 6 таблиць та перелік літературних джерел, що містить 147 найменувань.

Особистий внесок дисертанта. Всі діелектричні вимірювання, експерименти по ЕПР, ПЕР та дослідження впливу зовнішнього електричного поля та температури на спектри ЕПР; обробка одержаних результатів, у тому числі розробка необхідних комп'ютерних програм, виконані особисто автором. У статтях та доповідях, що написані у співавторстві, автору належать результату ЕПР, ПЕР досліджень та діелектричних вимірювань, а також ідеї та їх реалізація по обробці даних.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовані актуальність теми дисертації, вибір кола досліджуваних матеріалів та методів досліджень; сформульовані мета та вирішувані задачі, приведені основні положення, що виносяться на захист.

У першому розділі проведено огляд літературних даних по вивченню дефектів домішкового типу у діелектриках, напівпровідниках та сегнетоелектриках за допомогою ЕПР, ПЕР та діелектричних вимірювань. Показано, що найбільш інформативним для вивчення є метод ЕПР у присутності зовнішнього електричного поля. Співставлення існуючих результатів показало, що електропольовий ефект (ЕПЕ) у ЕПР парамагнітних домішок сильніше проявляється у сегнетоелектриках, ніж у напівпровідниках та діелектриках. Також встановлено, що ЕПР з електричними полями може бути незалежним методом для визначення таких фундаментальних параметрів сегнетоелектриків як коефіцієнти розкладу вільної енергії у ряд по поляризації. Так, цей метод було застосовано для сегнетоелектриків, що знаходяться у парафазі. У цьому ж розділі розглядається проблема впливу домішок на фазовий стан кристалу (така ситуація має місце, наприклад, при легуванні кристалів KTaO_3 літієм, що займає нецентральне положення у матриці). Показано, що метод ПЕР дає змогу визначити дипольний момент нецентральної домішки, що має важливе значення для сегнетоелектричних кристалів, що містять домішки такого типу. Також у цьому розділі приділено увагу кристалм групи KTlOPO_4 (КТР). Оскільки ці сполуки мають високі нелінійні властивості, завдяки яким вони вже знайшли застосування в оптиці, а заміна

одного з компонентів хімічного складу приводе до зміни властивостей, то здається важливим продовження пошуку нових сегнетоелектриків саме у системі складних фосфатів з метою знаходження в них відмінних фізичних властивостей.

У другому розділі вирішуться перша з наведених вище задач - розробка методу визначення параметрів розкладу вільної енергії у ряд по поляризації. Коротко викладемо суть цього методу. Мінімізуючи розклад вільної енергії по ступеням поляризації ($dG/dP=0$) з урахуванням залежності від електричного поля, маємо співвідношення $E=\alpha P+\beta P^3+\gamma P^5$, де α, β, γ - параметри, які потрібно визначити. Відомо, що у випадку, коли парамагнітний центр займає центросиметричне положення, зсув лінії ЕПР під впливом зовнішнього електричного поля є пропорційним квадрату поляризації, тобто $\Delta H=kP^2$. Коли електричне поле прикладене до кристалу у сегнетоелектричній фазі, поляризація складається з двох доданків: $P=P_{\text{сп}}+P_{\text{інд}}$. Зважаючи на те, що загальний зсув лінії ЕПР при цьому також є сумою двох доданків - зсуву під впливом температури при переході з пара- у сегнетофазу ΔH_T та зсуву під впливом прикладеного електричного поля ΔH_E , маємо $\Delta H_T+\Delta H_E=k(P_{\text{сп}}+P_{\text{інд}})^2$. Оскільки ΔH_T зумовлюється спонтанною поляризацією $P_{\text{сп}}$, а ΔH_E - індукованою поляризацією $P_{\text{інд}}$, приходимо до виразів: $\Delta H_T=kP_{\text{сп}}^2$; $\Delta H_E=k(2P_{\text{сп}}P_{\text{інд}}+P_{\text{інд}}^2)$. Розділив перший на другий, маємо: $\Delta H_T/\Delta H_E=P_{\text{сп}}^2/(2P_{\text{сп}}P_{\text{інд}}+P_{\text{інд}}^2)$. Використовуючи дані експериментальних залежностей $\Delta H(T)$, $\Delta H(E)$ та значення $P_{\text{сп}}$, можна побудувати залежність $P_{\text{інд}}(E)$, використовуючи одержаний вираз для співвідношення $\Delta H_T/\Delta H_E$. Враховуючи, що у приведеній вище залежності $E(P)$ значення $P=P_{\text{сп}}+P_{\text{інд}}$, тобто $E=\alpha(P_{\text{сп}}+P_{\text{інд}})^2$

$\beta(P_{\text{сп}} + P_{\text{інд}})^3 + \gamma(P_{\text{сп}} + P_{\text{інд}})^5$. ми можемо визначити необхідні параметри, апроксимуючи останню залежність за методом найменших квадратів. Такий метод знаходження коефіцієнтів розкладу вільної енергії в ряд по поляризації було застосовано нами на сегнетоелектрику $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6:\text{Mn}^{2+}$. Для цього були проведені дослідження ЕПЕ у ЕПР Mn^{2+} в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6^*$, результати якого дозволили однозначно встановити точкову групу симетрії парамагнітного центру. Завдяки аналізу кутових, температурних та електропольових залежностей спектру ЕПР Mn^{2+} встановлено, що ці іони знаходяться у центросиметричному положенні, що дало змогу застосувати викладений метод на цьому кристалі. Отримані значення коефіцієнтів $\alpha = -2,86 \cdot 10^8 \text{ Вм/Кл}^2$; $\beta = 6,5 \cdot 10^9 \text{ Вм}^5/\text{Кл}^3$; $\gamma = 1,41 \cdot 10^{12} \text{ Вм}^9/\text{Кл}^5$ добре узгоджуються з величинами, одержаними із незалежних експериментів. Також при дослідженні ЕПЕ у цьому ж кристалі виявлено, що при прикладенні зовнішнього електричного поля перпендикулярно осі спонтанної поляризації у кристалі відбувається індукований електричним полем фазовий перехід. Далі у розділі наведені результати досліджень ЕПР Mn^{2+} у кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Встановлено, що при такій зміні хімічного складу значення постійних кристалічного поля збільшуються більш, ніж на два порядки і кутові залежності спектру вдалося описати лише відношенням постійних $V_2^0/V_2^2 = 1,315$. При цьому у першому та другому порядках теорії збурень показано, що у випадку, коли $V_2^0 \cdot V_2^2 \gg g\mu\text{H}$ резонансне магнітне поле H залежить тільки від відношення постійних V_2^0/V_2^2 . Також знайдено зменшення інтенсивності та зникнення ліній ЕПР Mn^{2+} у кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при переході із сегнетофази в несумірну фазу. Цей факт пояснюється перезаря-

дкою пармагнітного іону через визволення вільних носіїв заряду в цьому температурному інтервалі.

Третій розділ дисертації присвячений вивченню дипольної поляризації. У фізиці сегнетоелектрики дипольна поляризація розглядається як один з механізмів індукованої поляризації, що вносить свій внесок у сумарну поляризацію матеріала при прикладенні електричного поля внаслідок переорієнтування та вишукування диполів уздовж поля. Але коли має місце локальна сегнетоелектрика, тобто заполяризовані мікрообласті, які знаходяться у високосиметричній матриці, дипольна поляризація стає основною характеристикою такого матеріалу. Звісно, такий вид поляризації найкраще досліджувати у відсутності спонтанної поляризації, тобто у парафазі. Для цих досліджень у роботі був використаний танталат калію. По-перше, це зароджування сегнетоелектрик, кубічна симетрія якого не змінюється, тобто зберігається параелектричний стан, до самих низьких температур (4,2 К). По-друге, вибір цього матеріалу був зумовлений наявністю заполяризованих областей, природа яких, як встановлено раніше, носить зовнішній характер, а саме запов'язана присутністю домішок, що входять у кристал при його вирощуванні. У роботі проведені сумісні ЕПР та діелектричні вимірювання як чистих так і легованих кристалів KTaO_3 . Встановлено відношення максимумів діелектричних втрат певним домішковим іонам, які утворюють дипольні комплекси у кристалах. Визначені наступні параметри дипольної релаксації цих комплексів - характеристична частота релаксації τ_0^{-1} та енергія активації E_a : $\tau_0^{-1} = 8,3 \cdot 10^{11} \text{сек}^{-1}$, $E_a = 0,28 \pm 0,01 \text{ eV}$ (для іонів Tl^{3+}) та $\tau_0^{-1} = 2,33 \cdot 10^{12} \text{сек}^{-1}$, $E_a = 0,044 \pm$

$\pm 0,001$ eВ (для іонів Fe^{3+}). Також у третьому розділі наведені результати дослідження ЕПР парамагнітних центрів у розмелених кристалах KTaO_3 . Ці дослідження дали змогу встановити, що ромбічні центри Fe^{3+} не є відповідальними за існування дипольних областей у номінально чистих кристалах KTaO_3 . Далі наведені результати дослідження ПЕР на кристалах $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$. Показано, що різні концентрації літію у KTaO_3 дають якісно різні спектри. Повна розшифровка спектрів не була проведена. Однак, побудована діаграма енергетичних рівнів для кристалів в концентрацію $x=0,02$.

У четвертому розділі представлені результати дослідження нового монокристалу $\text{Rb}_3\text{Ti}_3\text{P}_5\text{O}_{20}:\text{V}$. Встановлено, що при $T=300$ К кристал належить до просторової групи $\text{Pca}2_1$, а параметри ґратки становлять: $a=18,295$ А; $b=6,298$ А; $c=14,788$ А. Основу структури складає каркас з одиночних ($\text{Ti}(1)\text{O}_6$) та спарених ($\text{Ti}(2)\text{O}_6$ та $\text{Ti}(3)\text{O}_6$) октаєдрів і з двох фосфатних аніонів $(\text{PO}_4)^{3-}$ та $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$. У пустотах знаходяться атоми рубідію. Досліджено ЕПР V^{4+} у цьому кристалі. Кутіві залежності резонансних магнітних полів описано спін-гамільтоніаном $\hat{H} = g_z \beta \hat{H}_z \hat{S}_z + g_x \beta \hat{H}_x \hat{S}_x + g_y \beta \hat{H}_y \hat{S}_y + A_z \hat{I}_z \hat{S}_z + A_x \hat{I}_x \hat{S}_x + A_y \hat{I}_y \hat{S}_y$ з параметрами $g_x \approx g_y = 1,9894$; $g_z = 1,9407$; $A_x \approx A_y = (40,8 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$; $A_z = (167,7 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$. Запропонована модель парамагнітного центру: іони V^{4+} заміщують іони Ti^{4+} , причому із співвідношення інтенсивностей лінії ЕПР встановлено, що ймовірність розміщення іонів V^{4+} в одиночних октаєдрах у 3 рази більша, ніж у позиціях спарених октаєдрів. Досліджені температурні залежності діелектричної проникності, діелектричних втрат та провідності кристалу $\text{Rb}_3\text{Ti}_3\text{P}_5\text{O}_{20}:\text{V}$. Виявлені аномалії у цих

залежностях вказують на наявність фазового переходу при 488 К при вимірах уздовж осі с. Із побудованої температурної залежності $1/\epsilon$ встановлено, що ϵ слідує закону Кюри-Вейса, а постійна Кюри-Вейса вище 488 К становить $C=2,9 \cdot 10^3$ К. Для підтвердження наявності сегнетоелектричного стану нами була зареєстрована петля діелектричного гістерезису при $T=140$ К, із якої одержані значення спонтанної поляризації $P_{сп} = 6 \cdot 10^{-6}$ Кл/м² та коерцитивного поля $E_C = 10^5$ В/м. Таким чином, встановлено, що при $T=488$ К у кристалі $Rb_3Ti_3P_5O_{20} \cdot V$ відбувається сегнетоелектричний фазовий перехід. Із залежності $\ln(\sigma T) = f(1/T)$, де σ - електрична провідність кристалу, визначені енергії активації вище та нижче ФП, які становлять 0,67 еВ та 1,06 еВ, відповідно. Також у цьому розділі представлені результати диференційного термічного аналізу, які вказують на наявність крім вищевказаного ще двох переходів при 918 і 1198 К. Ці переходи не є сегнетоелектричними, бо дані рентгеноструктурного аналізу свідчать про присутність центросиметричної фази вище 488 К.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Запропоновано та реалізовано метод визначення параметрів розкладу вільної енергії у ряд по поляризації для кристалів, що знаходяться у сегнетофазі, який заснований на даних ЕПР.

2. Встановлено, що у монокристалі $Sn_2P_2S_6:Mn^{2+}$ при прикладенні зовнішнього електричного поля перпендикулярно x_1 спонтанної поляризації здійснюється індукування електричним полем фазовий перехід.

3. Встановлено, що при заміщенні сірки селеном у системі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ відбувається збільшення констант кристалічного поля на декілька порядків. Цей результат та характер температурної залежності констант спин-гамільтоніану свідчать про посилення сил відштовхування між атомами халькогену при такій зміні хімічного складу.

4. За допомогою ЕПР та діелектричних вимірювань встановлено, що не ромбічні центри Fe^{3+} , є відповідальними за утворення полярних областей у високосиметричній матриці.

5. Встановлена кореляція між діелектричними втратами та природою парамагнітних центрів. Визначені параметри дипольної релаксації іонів Fe^{3+} та Ti^{3+} у KTaO_3 .

6. Із діелектричних вимірювань структурних даних встановлено, що нова сполука $\text{Pb}_3\text{Ti}_3\text{P}_5\text{O}_{20}$ є сегнетоелектриком з температурою фазового переходу при $T_c=488$ К. Визначені просторова група, параметри ґратки та основної характеристики сегнетоелектричного стану (спонтанна поляризація, коерцетивне поле, постійна Кюри-Вейса) цього монокристалу.

7. Досліджені і встановлені природа та місцезнаходження домішок у вивчених сегнетоелектриках. Так, іон Mn^{2+} у кристалах системи $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ є домішкою впровадження і займає центросиметричне положення у середині поліедру атомів халькогену. Іон Ti^{3+} розміщується у вузлах K^+ у матриці KTaO_3 . Іони V^{4+} у кристалі $\text{Pb}_3\text{Ti}_3\text{P}_5\text{O}_{20}$ є домішкою заміщення і розташовуються у вузлах Ti^{4+} .

8. Розроблена методика і одержані попередні результати по ПЕР на монокристалах $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$. Це дало змогу виділити у фазовій діаграмі цих кристалів область, де іони Li індиві-

дуальні.

Таким чином, проведені у дисертаційній роботі дослідження вказують на ефективність використання паралельно радіоспектроскопічних та діелектричних вимірювань для визначення важливих поляризаційних характеристик сегнетоелектричних матеріалів.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ

В РОБОТАХ:

1. Гейфман И.Н., Головина И.С., Микайло О.А., Мотря С.Ф. Электрополювой эффект в ЭПР Mn^{2+} в $Sn_2P_2S_6$ // УФЖ. 1993. Т.38. №7. С.1046-1052.
2. Geifman I.N., Golovina I.S., Mikaylo O.A., Vysochansky Yu. M. EPR of Mn^{2+} in $Sn_2P_2Se_6$ ferroelectric // Ferroelectrics. 1994. V.156. P.261-266.
3. Гейфман И.Н., Головина И.С. Фазовые состояния и параэлектрический резонанс Li^+ в смешанных монокристаллах $K_{1-x}Li_xTaO_3$ // Кристаллография. 1994. Т.39. №1. С.88-89.
4. Гейфман И.Н., Головина И.С., Сосько Т.В. Моделирование дипольной релаксации в кристаллах $KTaO_3:Tl$ методами ЭПР и диэлектрических потерь // ФТТ. 1995. Т.37. №5. С.1504-1509.
5. Geifman I.N., Golovina I.S., Vysochansky Yu.M., Motrya S.F., Mikaylo O.A. Determination of thermodynamic potential expansion parameters using EPR // Proceedings of the International Conference on Defects in Insulating Materials. - Schloss Nordkirchen, Germany. 1992. V1, P.654-658.
6. Geifman I.N., Golovina I.S., Koslova I.S., Vysochansky

- Yu. M. EPR investigation of phase transitions in ferroelectrics of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // In book: Seventh European Meeting on Ferroelectricity.- Dijon, France. 1991. P.3135.
7. Гейфман И.Н., Головина И.С., Микайло О.А., Мотря С.Ф. Влияние электрического поля на ЭПР Mn^{2+} в монокристалле $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Тез. докл. XII Всесоюзной Школы-Симпозиума по магнитному резонансу, 1-10 октября 1991 г., г.Кунгура. С.135.
7. Гейфман И.Н., Головина И.С., Высочанский Ю.М., Микайло О.А. ЭПР Mn^{2+} в монокристалле $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // Тез. докл. V Всесоюзной школы-семинара по физике сегнетоэластиков. 16-22 сентября 1991г., г.Ужгород. С. 78.
8. Гейфман И.Н., Головина И.С., Высочанский Ю.М., Мотря С.Ф., Микайло О.А. Определение параметров разложения термодинамического потенциала с помощью ЭПР. // Тез. докл. XIII конференции по физике сегнетоэлектриков. 15-19 сентября 1992г., г.Тверь. Т.1. С.67.
9. Geifman I.N., Golovina I.S., Vysochansky Yu.M., Mikaylo O.A. EPR of Mn^{2+} in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // Abstracts of the Ninth International Symposium on the Applications of Ferroelectrics. August 7-10, 1994. Pennsylvania, USA. Abstract No.P1-93.
10. Geifman I.N., Golovina I.S., Vysochansky Yu.M., Mikaylo O.A. Electric field effect in Mn^{2+} EPR in crystal $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ //Europhysics Conference Abstracts. 1993. V.17A. P.1394.
11. Geifman I.N., Golovina I.S. EPR of Tl^{3+} and dipole relaxation in $\text{KTaO}_3:\text{Tl}$ crystals // In book: Magnetic reso-

- nance and related phenomena. August 21-28, 1994. Kazan. Extended abstracts of the XVIIIth Congress AMPERE. V.1. P.438-439.
12. Geifman I.N., Golovina I.S., Mikaylo O.A., Motrya S.F., Vysochansky Yu.M. Studying of the EPR of Mn^{2+} spectrum changing in $Sn_2P_2S_6$ near the phase transition // Abstracts of the IXth European Meeting on the Magnetic Materials. Kosice. 1993. P.19.
 13. Geifman I.N., Golovina I.S., Vysochansky Yu.M., Mikaylo O.A. Determination of parameters of free energy extension in powers of polarization using EPR // Abstracts of the 8th International Meeting on Ferroelectricity. Gaithersburg, USA. August 8-13, 1993. P.265.
 14. Головина И.С., Гейфман И.Н. ЭПР и дипольная релаксация Ti^{3+} в кристаллах $KTaO_3$ // Тез. докл. XIV Всероссийской конференции по физике сегнетозлектриков. Иваново. 12-23 сентября 1995. С.50.
 15. Гейфман И.Н., Головина И.С., Ротенфельд М.В., Фурманова Н.Г., Нагорный П.Г. Структура, ЭПР и диэлектрические свойства нового монокристаллического соединения $Rb_3Ti_3P_5O_{20}:V^{4+}$ // Тез. докл. XIV 8 Всероссийской конференции по физике сегнетозлектриков. Иваново. 12-23 сентября 1995. С.130.
 16. Golovina I.S., Geifman I.N., Furmanova N.G., Nagorniy P.G. Phase transitions in $Rb_3Ti_3P_5O_{20}$ and $Sn_2P_2S_6$ // Abstracts of the 8th European Meeting on Ferroelectricity. Nijmegen, Netherlands. 1995. PO4-64.
 17. Geifman I.N., Golovina I.S. Relaxation in $KTaO_3:Ti$ crys-

tals // Abstracts of the 8th European Meeting on Ferroelectricity. Nijmegen, Netherlands. 1995. P16-12.

S U M M A R Y

Golovina I.S. Investigation of impurity defects in ferroelectrics by methods of radiospectroscopy and dielectric measurements.

The physics and mathematics candidate thesis on speciality 01.04.07 - Solid State Physics, Institute of Physics of Semiconductors of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 1995.

17 papers are defended, where nature, location and kinetics of doping impurities (Mn^{2+} , Ti^{3+} , Fe^{3+} , V^{4+}) in crystals of such groups of ferroelectrics as perovskite type complex oxides of ($KTaO_3$), chalcogenides ($Sn_2P_2S_6(Se)_6$) and complex phosphates ($Rb_3Ti_3P_5O_{20}$) have been investigated. The solution of one of the main problems of physics of ferroelectricity - study of polarization characteristics of ferroelectrics - are based on these studies of impurity defects. Moreover, macroscopic (dielectric susceptibility, dielectric losses, hysteresis loop) as well as microscopic (induced polarization, elementary dipole moment) parameters of polarization were studied. A new single crystal $Rb_3Ti_3P_5O_{20}$ is found to be a ferroelectric. Its structural and main polarization parameters were obtained. A new method for determination of induced polarization and parameters of free energy expansion in powers of polarization, which is based on EPR data, was elaborated. The method was tested on $Sn_2P_2S_6:Mn^{2+}$.

Dielectric loss peaks were attributed to definite impurity ions forming dipole complexes in crystal, thanks to joint EPR and dielectric measurements of pure and doped KTaO_3 crystals. Parameters of dielectric relaxation of these dipoles were determined.

Thus, to determine main polarization characteristics of ferroelectrics, the use of simultaneous radiospectroscopic and dielectric measurements has proven to be effective.

А Н Н О Т А Ц И Я

Головина И.С. Исследование примесных дефектов в сегнетоэлектриках методами радиоспектроскопии и диэлектрических измерений.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - Физика твердого тела, Институт физики полупроводников НАНУ, Киев, 1995. Защищается 17 научных работ, которые содержат исследования природы, местоположения и кинетики ряда примесных дефектов (Mn^{2+} , Tl^{3+} , Fe^{3+} , V^{4+}) в кристаллах, принадлежащих трем классам сегнетоэлектриков - сложным оксидам типа перовскита (KTaO_3), халькогенидам ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$) и сложным фосфатам ($\text{Rb}_3\text{Tl}_3\text{P}_5\text{O}_{20}$). Эти исследования явились основой для решения одной из главных задач физики сегнетоэлектричества - изучения поляризационных характеристик сегнетоэлектриков, причем в работе изучались как макроскопические (диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, петля гистерезиса), так и микроскопические (индуцированная поляризация, элементарный дипольный момент) параметры поляризации.

Установлено, что новый монокристалл $Rb_3Ti_3P_5O_{20}$ является сегнетоэлектриком. Получены структурные и основные поляризационные параметры этого соединения. В работе разработан метод определения индуцированной поляризации и параметров разложения свободной энергии в ряд по поляризации, основанный на применении данных ЭПР. Этот метод опробован на сегнетоэлектрике $Sn_2P_2S_6:Mn^{2+}$. В результате проведения совместных ЭПР и диэлектрических измерений установлено соответствие максимумов диэлектрических потерь определенным примесным ионам, образующим дипольные комплексы в кристаллах. Определены параметры диэлектрической релаксации этих комплексов.

Проведенные в диссертационной работе исследования показали эффективность использования параллельно радиоспектроскопических и диэлектрических измерений для определения важных поляризационных характеристик сегнетоэлектрических материалов. Ключові слова:

сегнетоелектрик, електронний парамагнітний резонанс, електропольовий ефект, параелектричний резонанс, домішка, діелектричні вимірювання, поляризаційні характеристики.

Подп. к печ. 8.11.85. Формат 60x84/16. Бумага 84гк.
Печ. офс. Усл. печ. л. 1,2 Уч.-изд. л. 0,9. Тираж 100.
Зак. 5-2964.

Киевская книжная типография научной книги. Киев, Б. Хмельницкого, 19.

445555

AB 33.376