

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ім. І.М. Францевича

МАКСИМЕНКО ЮРІЙ ЛЕОНІДОВИЧ

УДК 539.69,548.4

ДОМІШКОВІ ЦЕНТРИ В ОПТИЧНО ПРОЗОРИХ
СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛАХ

01.04.07- Фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ-1997

АВ 39.206

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00739383 (X)

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства НАН України

Науковий керівник: докт. фіз.-мат. наук, професор,
член-кор. НАН України
Глинчук Майя Давидівна
ІПМ НАНУ, зав. відділом

Офіційні опоненти: докт. фіз.-мат. наук
Литовченко Анатолій Степанович
ІГМР НАН України, зав. відділом

канд. фіз.-мат. наук
Бутко Василь Іванович
НТТУ (КП), науковий співробітник

Провідна організація: Днепропетровський державний університет,
кафедра електрофізики.

Захист відбудеться 28 . I 1998р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої ради Д 01. 88. 08 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України (252142 Київ-142, вул. Кржижанівського, 3).

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України (252142 Київ-142, вул. Кржижанівського, 3).

Автореферат розісланий 26.12 1997р.

Вчений секретар спеціалізованої ради

Падерно Ю. Б.

АКТУАЛЬНІСТЬ ТЕМИ

Фізика сегнетоелектриків є важливим та перспективним розділом фізики твердого тіла. Це пов'язано як з незвичайними властивостями сегнетоелектриків, які виділяють їх з ряду інших твердих тіл, так і з можливістю широкого використання сегнетоелектриків в техніці. Багато ідей та уявлень, які з'явилися в результаті розвитку вчення про сегнетоелектрику виявилися плідними для фізики твердого тіла в цілому. Роль динаміки кристалевої ґратки у фазових переходах, розвиток уявлень про характер фазових переходів, зокрема невластиві та неспіврозмірні фазові переходи, значення електронної підсистеми, природа міжатомних сил взаємодії, ангармонізм - це далеко не повний перелік питань, які значно розвинулись при вивченні сегнетоелектриків.

Сегнетоелектрики - це не тільки великі групи окислів та сполуки із вмістом водню, але й піроелектричні полімери, смектичні рідкі кристали. Стрімкий розвиток техніки в останній час привів до розвитку цілого напрямку в мікроелектроніці - функціональної електроніки. Сегнетоелектричні матеріали по своїм властивостям найбільш підходять для використання в цьому напрямку. Їх використовують в радіотехнічних конденсаторах та гідроакустиці, в управлінні лазерним випромінюванням та генераторах оптичних гармонік, в пристроях акустоелектроніки і оптичної обробки матеріалів, піро- та п'єзоприймачах. Разом з тим великі потенційні можливості сегнетоелектриків реалізовані, на наш погляд, не в повній мірі, бо деякі важливі деталі їх поведінки та властивостей не визначені до кінця.

З розвитком лазерної техніки та можливістю розробки елементів оптичної пам'яті, оптичних ключів, а також, останнім часом, навіть оптичних комп'ютерів, особливий інтерес виявляється до оптично прозорих сегнетоелектричних матеріалів таких, як монокристалічний PbTiO_3 та кераміка $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ (PLZT(x/65/35)).

Відомо, що дефекти та домішки, навіть у невеликій кількості (<0.1%), мають великий вплив на властивості сегнетоелектриків. Введення дозованої кількості домішок є одним з ефективних шляхів керування потрібними для використання параметрами сегнетоелектриків. В той же час механізм їх впливу на властивості сегнетоелектричних матеріалів, особливо таких як монокристалічний PbTiO_3 та кераміка $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ (PLZT(x/65/35)), залишається невизначеним до кінця і потребує вивчення.

Локальний стан домішки або дефекту грає визначальну роль в розумінні механізму впливу домішок на властивості матеріалу. Для його визначення потрібен достатньо чутливий до структури найближчого оточення метод. Таким методом є електронний парамагнітний резонанс (ЕПР). Він дозволяє визначати структуру енергетичних рівнів парамагнітних центрів, тонкі деталі будови кристалічної ґратки та параметри, які характеризують кінетику спін-ґраткової релаксації, внутрішні поля, що створюють дефекти кристалічних ґраток. Широкі можливості використання ЕПР визначаються значною фізичною інформацією, яку можна одержати із аналізу кількості і положення резонансних ліній, їх форми, ширини та інтенсивності. Значення цих параметрів залежать від енергетичної структури центрів, електричних і магнітних полів в місцях розташування домішок. В свою чергу величини цих локальних полів визначаються властивостями досліджуваного матеріалу і його кристалічною будовою, термодинамічним станом, хімічним та ізотопічним складом, дефектами в ґратці. Фізичну інформацію про мікропроцеси, які відбуваються у досліджуваних методом ЕПР об'єктах, можливо одержати шляхом порівняння розрахованих та одержаних при спостереженні резонансних частот, а також за допомогою аналізу форми резонансних ліній.

МЕТА ТА ЗАВДАННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

Головною метою робіт було дослідження парамагнітних домішок в номінально чистому монокристалі $PbTiO_3$, номінально чистій та з домішками елементів 3-d групи (Fe, Mn, Cr, Cu) кераміки $Pb_{1-x}La_xZr_{0.65}Ti_{0.35}O_3$ PLZT(x/65/35) $x=1-8\%$, природи їх впливу на властивості сегнетоелектричних оптично прозорих матеріалів, симетрії локальних кристалічних полів та механізмів компенсації надмірного заряду точкових дефектів.

В зв'язку з цим були визначені такі завдання:

1. На основі аналізу експериментально одержаних спектрів ЕПР в досліджуваних зразках визначити зарядовий стан домішок.
2. Визначити локальне кристалічне оточення домішок та, використовуючи комп'ютерне моделювання кутових залежностей спектрів ЕПР для монокристалічних зразків, а також розташування та форми ліній для

кераміки, визначити параметри кристалічного поля та надтонкої взаємодії.

3. Дослідити вплив домішкових дефектів на діелектричні та оптичні характеристики матеріалів, що вивчаються.
4. Запропонувати модель зарядової компенсації надмірного заряду домішкових іонів. Дослідити взаємозв'язок між концентрацією домішок та механізмом зарядової компенсації.
5. Вивчити фотоіндуковані центри в досліджуємих матеріалах і розглянути природу їх виникнення.

ПОЛОЖЕННЯ, ЯКІ ВІНОСЯТЬСЯ НА ЗАХИСТ

- Визначення параметрів кристалічного поля аксіальних центрів Fe^{3+} , Mn^{2+} , встановлення моделі аксіальних парамагнітних центрів Fe, Mn, вивчення температурної залежності локального розташування іонів Mn, Fe, Ti в монокристалі високої якості PbTiO_3 .
- Експериментальне дослідження та аналіз спектрів ЕПР фотоіндукованих центрів в монокристалі PbTiO_3 та в оптично прозорій кераміці PLZT(8/65/35), встановлення моделей фотоіндукованих центрів Ni^{3+} , $\text{Ti}^{3+}\text{-V}_0\text{-A[Pb]}$, $\text{Ti}^{3+}\text{-A[Pb]}$ (V_0 -вакансія кисню, A[Pb] -дефект на місці свинцю) в монокристалі PbTiO_3 і F- центру в оптично прозорій кераміці PLZT(8/65/35).
- Визначення параметрів кристалічного поля і встановлення моделі парамагнітного центра Cr в кераміці PLZT(x/65/35) в залежності від концентрації лантану.
- Дослідження структури та параметрів надтонкої взаємодії парамагнітного центру міді в залежності від її концентрації, вплив віддалення на зарядовий стан міді в оптично прозорій кераміці PLZT(8/65/35), механізм компенсації надлишкового заряду. Вплив диполя $\text{La}^{3+}\text{-Me}^{3+}$ (Mn, Fe, Cu, Cr) на температуру максимуму діелектричної проникності в кераміці PLZT(8/65/35).

ПРАКТИЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ОДЕРЖАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Одержані в роботі експериментальні дані про структуру парамагнітних центрів: зарядовий стан та його залежності від концентрації домішок, величини констант спін-гамільтоніану та їх температурні зміни, механізм

зарядової компенсації надлишкового заряду, вплив на них оптичного опромінення, моделі впливу домішок на фізичні властивості можуть бути використані для виявлення фізичної природи явищ та одержання нових сегнетоелектричних матеріалів з мінімальними втратами.

ОСОБИСТИЙ ВНЕСОК АВТОРА

- Проведено експериментальні дослідження методом ЕПР номінально чистого монокристалу PbTiO_3 та оптично прозорої кераміки $\text{PLZT}(x/65/35)$ з домішками Cu , Cr , Fe , Mn в кількості 0.01-1%.
- Досліджено фотоіндуковані центри в номінально чистій кераміці $\text{PLZT}(8/65/35)$ та в номінально чистому монокристалі PbTiO_3 методом ЕПР. Виявлено структуру фотоіндукованих парамагнітних центрів в PbTiO_3 та залежність інтенсивності фотоіндукованих центрів від кількості домішок в кераміці $\text{PLZT}(8/65/35)$.
- Проведено комп'ютерне моделювання спектрів ЕПР парамагнітних центрів Fe^{3+} , Ni^{3+} , Mn^{4+} та Ti^{3+} в номінально чистому монокристалі PbTiO_3 по кутовим залежностям резонансного поля, в результаті якого було отримано значення g-фактору, константи кристалічного поля та надтонкої взаємодії для кожного із центрів, проведено розрахунки температурної залежності положення Ti^{4+} з використанням моделі Н'юмана.
- Проведено комп'ютерне моделювання спектрів ЕПР Cr^{3+} , Cr^{5+} , Ti^{3+} в керамічних зразках $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$, де $x=0,1,4,5, 8\%$, та спектрів Cu в керамічних зразках $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$. Визначено параметри спин-гамільтоніану та залежність властивостей центрів від концентрації лантану та домішок.

ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ ДОПОВІДАЛИСЬ:

- на 4 Міжнародній конференції по електронній кераміці та її використанню (м. Аахен) 1992;
- на 5-Російсько-Японському симпозиумі по сегнетоелектриці (м. Москва) 1994;
- на Українсько-польському та східно-європейському симпозиумі по сегнетоелектриці і фазовим переходам (м. Ужгород) 1994;
- на 27 конгресі Ампера "Магнітний резонанс і його застосування" (м.Казань) 1994;

- на 28 конгресі Ампера” Магнітний резонанс і його використання” (м. Кантербурі) 1996;
- на 3 Європейській конференції по використанню полярних діелектриків (м.Блед) 1996;
- на 9 Міжнародній конференції по сегнетоелектриці (м.Сеул) 1997.

ПУБЛІКАЦІЇ

Результати дисертації опубліковані в 11 роботах в журналах Phys.Rev.B, J.Phys. Chem. Solids, Ferroelectrics, Фізика твердого тіла та тезах наведених вище конференцій.

СТРУКТУРА ТА ОБ'ЄМ РОБОТИ

Дисертація складається із вступу, п'яти глав та висновків, загального переліку літератури, що включає 72 найменування. Дисертація містить 108 сторінок, включаючи 31 рисунок на 31 сторінці і дві таблиці обсягом 2 сторінки.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми дисертації, сформульовано мету та завдання роботи. Відмічено наукову новизну одержаних результатів, представлено основні положення, які виносяться на захист, стислий огляд результатів попередніх досліджень, які пов'язані з темою дисертації.

В першому розділі дисертації наведена методика вимірів спектрів ЕПР в сегнетоелектричних монокристалах та кераміці. Відмічено, що вона має цілий ряд відмінностей від звичайних методик ЕПР досліджень, що пов'язано з високою діелектричною проникністю зразків. Представлено опис приладів, на яких проводилися виміри та їх можливості, блок-схема спектрометру ЕПР, опис зразків, які використовуються в дисертаційній роботі. Представлена блок-схема та механізм функціонування температурного блоку для вимірів спектрів при температурах від 4.2 до 500К, характеристики ртутної лампи та фільтрів, які використовувались для опромінення зразків. Викладена методика моделювання спектрів ЕПР неупорядкованих твердих тіл та методика вимірювання фотоіндукованих парамагнітних центрів в монокристалічних і керамічних зразках.

У другому розділі представлені результати дослідження методом ЕПР зарядового стану, симетрії оточення та місцезнаходження парамагнітних домішок в номінально чистому монокристалі PbTiO_3 в широкому

температурному інтервалі від 4.2 до 700К. В результаті ЕПР дослідження було виявлено присутність домішок (Mn^{4+} , Fe^{3+} , Ni^{3+} , Pt^{3+}). Всі досліджені центри мали аксіальну симетрію вздовж осі с. В загальному випадку спектри описувались за допомогою спін-гамільтоніану:

$$\bar{H} = \beta \bar{S} g \bar{B} + \frac{1}{3} (b_2^0 O_2^0 + b_2^2 O_2^2) + \frac{1}{60} (b_4^0 O_4^0 + b_4^4 O_4^4) + \bar{S} A \bar{I} + \sum_k \bar{S} A^k \bar{I}^k, \quad (1)$$

де послідовно наведені внески відповідно Зеємановського, аксіального і кубічного кристалічних полів, надтонкої і супернадтонкої взаємодії. S і I-електронний та ядерний спін парамагнітного іону, I^k -ядерний спін k-го граткового іону, O_l^m -спіновий оператор.

Спектр Mn^{4+} ($I=5/2$) було ідентифіковано виходячи з шести ліній надтонкого розщеплення. Значення константи надтонкого розщеплення співпадає з раніш одержаними для Mn^{4+} в матеріалах з структурою перовскіту. Параметри центру наведені в табл.1.

Виходячи з структурних даних, одержаних раніше, було зроблено припущення, що електронний спін Mn^{4+} може взаємодіяти тільки з чотирма атомами свинцю, та проведено розрахунок інтенсивності ліній.

Таблиця 1. Спектроскопічні параметри домішкових d-іонів в $PbTiO_3$

Іон	T(K)	g	b_l^m (см ⁻¹)	A(10 ⁻⁴ см ⁻¹)	A ^{Pb} (10 ⁻⁴ см ⁻¹)
Mn^{4+}	290	$g_{\parallel}=1.997(2)$ $g_{\perp}=1.985(1)$	$b_2^0=0.3157(5)$	$A_{\parallel}=78(1)$ $A_{\perp}=70.4(2)$	$A_{\parallel}=7.4(1)$
Fe^{3+}	290	$g_{\parallel}=2.009(5)$ $g_{\perp}=2.010(5)$	$b_2^0=0.905(4)$ $b_4^0=0.0035(40)$ $b_4^4=0.1400(70)$		$A_{\perp}=1.2(1)$
Ni^{3+}	77	$g_{\parallel}=2.0128(2)$ $g_{\perp}=2.4819(2)$			$A_{\parallel}=9.3(2)$ $A_{\perp}=8.1(2)$
Pt^{3+}	35	$g_{\parallel}=1.9316(4)$ $g_{\perp}=2.4752(6)$		$A_{\parallel}=166(2)$ $A_{\perp}=324(1)$	$A_{\parallel}=2.3(2)$ $A_{\perp}=4.0(2)$

супернадтонкої взаємодії. Обчислені величини 100:48:9 добре співпадають з експериментально одержаними 100:48:10. Представлена кутова залежність

резонансного поля центру Mn^{4+} та температурна залежність величини константи тонкої взаємодії b_2^0 .

З одержаної кутової залежності резонансного поля центру Fe^{3+} визначено, що центр має аксіальне оточення з віссю симетрії вздовж осі с. Положення ліній добре моделюється за допомогою спін-гамільтоніану (1), параметри представлені в табл.1. Треба відмітити, що лінії спектру Fe^{3+} вузькі (≈ 0.1 Гс) і це дає змогу уникнути неточності в визначенні параметрів центру. Аналіз температурної залежності константи тонкої взаємодії b_2^0 показав, що іони Fe^{3+} залишаються в центрі кисневої комірки, а компенсація надлишкового заряду відбувається в подальших сферах. Значення b_2^0 були одержані, виходячи з того, що інші параметри спін-гамільтоніану незалежні від температури. Справедливість цього було перевірено в широкому температурному діапазоні.

Центр Ni^{3+} спостерігався в діапазоні температур від 4.2 до 150К. Оскільки супернадтонка структура центру була еквівалентна структурі, яка спостерігалась в спектрах центрів Fe^{3+} , Mn^{4+} , було зроблено висновок, що центр також заміщує Ti^{4+} . ЕПР спектр центру моделювався за допомогою спін-гамільтоніану (1), параметри центру наведені в табл. 1.

Базуючись на температурній залежності константи кристалічного поля b_2^0 центрів Fe^{3+} , Mn^{4+} та використовуючи суперпозиційну модель Н'юмана, яка дає змогу розрахувати значення b_2^0 в залежності від параметрів ґратки, було розраховано локальне розташування іонів Fe^{3+} , Mn^{4+} . На основі цієї моделі, константу аксіального поля можна представити у вигляді:

$$b_2^0 = b_2(R) \frac{3}{2} \sum_i \left(\frac{R}{R_i} \right)^6 \left(\cos^2 \Theta_i - \frac{1}{3} \right) \quad (2)$$

$$b_2(R) = -A \left(\frac{R_0}{R} \right)^n + B \left(\frac{R_0}{R} \right)^m, \quad (3)$$

де R - характерна відстань в ґратці (в даному випадку рівна $c/2$), R_i - відстань між i -им лігандом та парамагнітним іоном, Θ_i - кут між R_i і віссю симетрії парамагнітного центру, $A = -11.1 \text{ cm}^{-1}$, $B = -8.43 \text{ cm}^{-1}$, $R_0 = 0.1905 \text{ nm}$, $n = 10$, $m = 13$. Використовуючи $b_2(R)$ розраховано аксіальний параметр b_2^0 для Mn^{4+} . Вираз 2 було використано з $R = 0.207 \text{ nm}$, $b_2(R) = 2.2 \text{ cm}^{-1}$ та параметром $t_2 = 0.36$. Параметри t_2 , R_0 , n вважались температурно незалежними. Результати розрахунку зображені на рис.1(кружки). На цьому

ж малюнку приведені значення $d(T)$, одержані для Ti^{4+} кількома іншими методами (рис.1). З малюнка видно, що дані по дифракції нейтронів найбільш повно співпадають з даними ЕПР.

Проведено також розрахунок константи b_2^0 для іону Fe^{3+} , використовуючи формулу (2) з параметрами $b_2(T) = -0.69 \text{ cm}^{-1}$, $t_2 = 8$. Виконуючи розрахунок, ми перевірили декілька моделей центру Fe^{3+} (з та без кисневої вакансії в найближчому оточенні) та нецентральної позиції Fe^{3+} в кисневій комірці. Узгодженість з експериментальними результатами було одержано для моделі Fe^{3+} в центрі кисневого октаедру без вакансії кисню. Встановлено, що температурна залежність константи b_2^0 майже повністю визначається температурною залежністю постійних кристалічної ґратки $a(T)$ та $c(T)$.

Третій розділ присвячено дослідженню фотоіндукованих центрів в номінально чистому оптично прозорому монокристалі $PbTiO_3$ та номінально чистій і з домішками (Mn, Cu, Co, Fe) кераміці PLZT(8/65/35). В номінально чистому $PbTiO_3$ вперше виявлені та досліджені фотоіндуковані центри Ni^{3+} , $Ti^{3+} - V_{O-A}[Pb]$ та $Ti^{3+} - A[Pb]$ (V_{O-} вакансія кисню, $A[Pb]$ -дефект на місці Pb), та центр Pt^{3+} (рис.2). Вкажемо, що ЕПР спектр центру Ni^{3+} (рис.2) спостерігався і без опромінення, але його інтенсивність була набагато менша. Виходячи з кутової залежності резонансних полів ліній ЕПР, було визначено, що він має аксіальну симетрію. Спектроскопічні параметри центру наведені в табл.1. Спектр фотоіндукованого центру Pt^{3+} мав аксіальну симетрію та супернадтонке розщеплення схоже на те, яке спостерігалось для Mn^{4+} та Fe^{3+} , з цього було зроблено висновок, що Pt^{3+} (рис.2) також заміщує Ti^{4+} . Було розраховано параметри центру, виходячи з кутової залежності резонансного поля (табл.1). Спектр залишався незмінним до температури $T = 70-100K$, при більш високій температурі центр іонізувався і зникав. Центри Ti^{3+} , параметри яких наведені в табл.2, мали більш низьку симетрію. Було виявлено три типи фотоіндукованих центрів Ti^{3+} (I, II, III) (див.табл.2). Низька симетрія оточення центрів пов'язана з присутністю пари дефектів біля іонів Ti^{3+} . Спектри зникали при температурі $\approx 150K$. Це було пов'язано з термічною іонізацією центрів Ti^{3+} (I, II), тобто з їх трансформацією в центр $Ti^{4+} - V_{O(I)} - A[Pb]$. Спектр Ti^{3+} (III) характеризується сильною анізотропією g-фактору в площині (001). Зауважимо, що схожі центри вже спостерігались в кераміці PZT. Надтонка структура спектрів

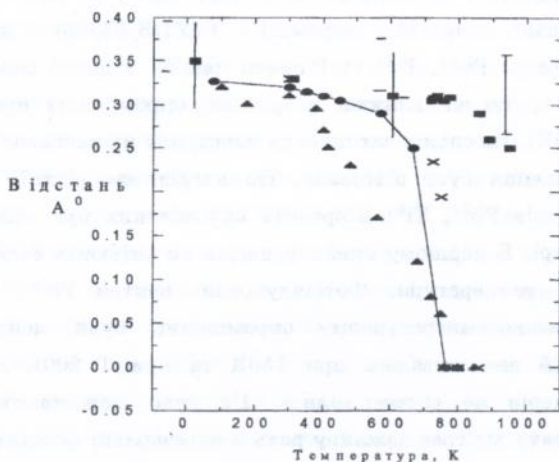


Рис.1 Температурна залежність зсуву Ті в RbTiO_3 (кружки-дані ЕПР, прямокутників-рентген високого розділення, хрестики-розсіювання нейтронів, трикутники-рентгенівська дифракція)

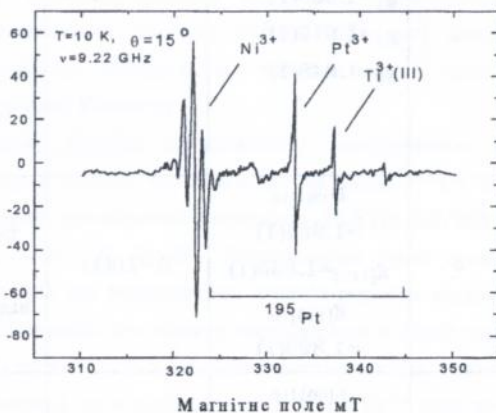


Рис.2 ЕПР спектри індукованих світлом центрів в RbTiO_3 після опромінення

ЕПР центрів $Ti^{3+}(I)$, $Ti^{3+}(III)$ не спостерігалась в зв'язку з їх малою інтенсивністю та більш складною формою спектру, ніж у $Ti^{3+}(II)$.

В номінально чистій кераміці PLZT(8/65/35) досліджено фотоіндуковані центри Pb^{3+} , Ti^{3+} та F-центр (рис.3). F-центр спостерігався вперше. Виявилось, що він виникає в зразках, опромінених при низькій температурі ($T=20K$), внаслідок захоплення електрону на вакансію кисню. В результаті дослідження було з'ясовано, що нагрів має різний вплив на спектри ЕПР центрів Pb^{3+} , Ti^{3+} в зразках опромінених при кімнатній та низькій температурі. В першому випадку нагрів не змінював спектрів ЕПР аж до кімнатної температури. Фотоіндуковані центри Pb^{3+} , Ti^{3+} , які виникли при низькотемпературному опроміненні, були менш стійкі, інтенсивність ліній зменшувалась при 150K та при $T>200K$ лінії ЕПР спектру цих центрів не спостерігались. Це дало можливість зробити висновок, що F-центр відіграє важливу роль в перезарядці фотоіндукованих центрів.

Таблиця 2.1 Парамагнітні центри Ti^{3+} в $PbTiO_3$ і їх спектроскопічні параметри.

Іон	T(K)	g-фактор	A($10^{-4}cm^{-1}$)	Зауваження
$Ti^{3+}(I)$ $Ti^{3+}-V_{O(II)}$ A[Pb]	5	$g_1=1.965(1)$ $g_2=1.919(1)$ $g_3=1.848(1)$		Кути Ейлера осі g тензора: $\alpha=60, \beta=60$; відпалений при 150K
$Ti^{3+}(II)$ $Ti^{3+}-V_{O(II)}$ A[Pb]	5	$g_{\{001\}+\beta}$ =1.965(1) $g_{\{110\}}=1.855(1)$ $g_{\{110\}+\beta}$ =1.892(1)	A=10(1)	$\beta=2^\circ$ поворот навколо [110] відпален при 150K
$Ti^{3+}(III)$ $Ti^{3+}-A[Pb]$	10	$g_{\{001\}+\beta}$ =1.954(1) $g_{\{110\}}=1.963(1)$ $g_{\{110\}+\beta}$ =1.892(1)		$\beta=2^\circ$ поворот навколо [110]

Його локальний енергетичний рівень є більш мілким ніж у центрів Pb^{3+} , Ti^{3+} . З'ясовано, що виникнення центра Ti^{3+} пов'язано з захопленням фотоелектрону на Ti^{4+} . Pb^{3+} з'являється за рахунок захоплення електрону на Pb^{4+} , що існує в PLZT внаслідок необхідності зарядової компенсації надлишкового негативного заряду вакансій свинцю. Досліджено вплив домішок на фотоіндуковані центри оптично прозорої кераміки PLZT(8/65/35) з домішками (Fe, Cu, Mn, Co) в кількості 0.01 та 0.1%. Виявилось, що в зразках PLZT(8/65/35) з Fe, Cu, Mn в кількості 0.01% всі лінії ЕПР фотоіндукованих центрів зберігаються, але їх інтенсивність значно зменшується. Їх поведінка в залежності від температури подібна до поведінки в зразках без домішок. В зразках з Co F-центр не виникав навіть при опроміненні при низьких температурах, а інтенсивність спектрів центрів Pb^{3+} , Ti^{3+} залишалась незмінна до кімнатної температури. При концентрації домішок 0.1% центри не виникали. В зразках PLZT(8/65/35) з домішками не було виявлено ніяких нових фотоіндукованих центрів. Це пов'язано з тим, що домішки приймають участь в компенсації надлишкового заряду лантану, тому світло не може змінити їх зарядовий стан. Крім того, введення домішок Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} приводить до виникнення надлишкового негативного заряду в ґратці, а це напевно утруднює появу фотоіндукованих центрів з локалізованим електроном. Зменшення інтенсивності центрів Pb^{3+} та Ti^{3+} , які виникли за рахунок захоплення електрону, доводить це твердження, і також справедливність запропонованої моделі F-центру.

В четвертому розділі представлені дослідження зарядового стану домішкових центрів хрому та хімічних зв'язків ^{207}Pb в кераміці PLZT. Методом ЕПР було досліджено кераміку PLZT(x/65/35) (x=0, 2, 4.5, 8 mol%) з 0.05, 0.5, 1% Cr_2O_3 . Дослідження було проведено в X та Q діапазоні. Базуючись на результатах комп'ютерного моделювання спектрів ЕПР, зроблено висновок, що спектр складається з ліній трьох центрів Cr^{3+} , Cr^{5+} , Ti^{3+} (рис.4) для $0 < x < 4.5$ (відносна інтенсивність спектрів залежить від концентрації лантану) та з лінії одного центру Cr^{3+} при x=8. Спектри ЕПР цих центрів були описані за допомогою наступних параметрів спін-гамільтоніану: $g_{\parallel}=1.960$, $g_{\perp}=1.973(\text{Ti}^{3+})$; $g=1.931(\text{Cr}^{5+})$; $g_{\parallel}=1.976$, $g_{\perp}=1.981(\text{Cr}^{3+})$ $b_2^0=40$ мТ, де g-g-фактор, b_2^0 -константа кристалічного поля. Ширина ліній спектрів Cr^{5+} та Ti^{3+} дорівнює 8 та 2 мТ відповідно. Така ж сама

величина була отримана для спектрів цих центрів і в PZT. Це дало змогу твердити, що виникнення центрів Cr^{5+} та Ti^{3+} в PLZT з невеликою концентрацією лантану пов'язано з локальними областями PZT в зразках. При збільшенні концентрації лантану до 4.5% ці два центра практично повністю зникають. В PLZT(2/65/35) розподілення інтенсивностей спектрів Cr^{3+} , Cr^{5+} , Ti^{3+} 1:0.04:0.002.

Для дослідження хімічних зв'язків Pb в кераміці PLZT(8/65/35) з домішками хрому були проведені вимірювання спектрів ЯМР ізотопу ^{207}Pb . Представлено для порівняння також спектри PbTiO_3 , PZT. Виявилось, що спектри ЯМР в PLZT(8/65/35) та PZT мають симетричну форму лінії, таку ж як спостерігалась в $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) раніше. Це доводить те, що PLZT(8/65/35) знаходиться в стані дипольного скла. Виходячи з вимірів ЯМР, можна також твердити, що при 8% лантану ми не маємо локальних областей PZT в зразку. Тобто майже кожна комірка має дефект (вакансію кисню, іон La^{3+} чи вакансію свинцю), що приводить до зміни ковалентної частини хімічного зв'язку між киснем та свинцем і викликає хімічний зсув лінії ЯМР, який спостерігався в експерименті. Така зміна може спонукати виникнення поляризованих кластерів, які є еквівалентні стану дипольного скла.

В п'ятому розділі запропоновано результати досліджень центрів Cu в кераміці PLZT(8/65/35) з домішками Cu в кількості 0.01, 0.1, 1 вагових відсотків. Комп'ютерне моделювання порошкових спектрів показало, що найбільш повно спектр описується за допомогою двох центрів Cu^{2+} , один з яких має аксіальну, а інший кубічну симетрію (рис.4). Параметри, одержані для цих двох центрів, $g_{\parallel}=g_{\perp}=2.19$ $A_{\parallel}=A_{\perp}=35 \cdot 10^{-4}\text{см}$, $\Delta H=25\text{мТл}$ (центр 1); $g_{\parallel}=2.385$, $g_{\perp}=2.0795$ $A_{\parallel}=A_{\perp}=35 \cdot 10^{-4}\text{см}$, $\Delta H=25\text{мТ}$ (центр 2). Параметри центрів не залежать від температури, а відносна інтенсивність спектрів $\text{Cu}^{2+}(1)$ та $\text{Cu}^{2+}(2)$ змінюється в залежності від концентрації міді. Відношення інтенсивностей спектрів для концентрації міді 0.1% $I_1/I_2=0.8$, а для 1% $I_1/I_2=3$. Для перевірки природи центрів було проведено відпалення зразків в атмосфері кисню та водню. Відпалення в кисні не змінювало спектрів ЕПР, в той же час при відпаленні у водні лінія кубічного центру повністю зникла, а лінія аксіального центру зменшувалась в три рази. Одночасно виникала лінія, яка належала F-центру з $g_{\text{eff}}=2.001$ і його інтенсивність зростала при збільшенні концентрації міді. В результаті

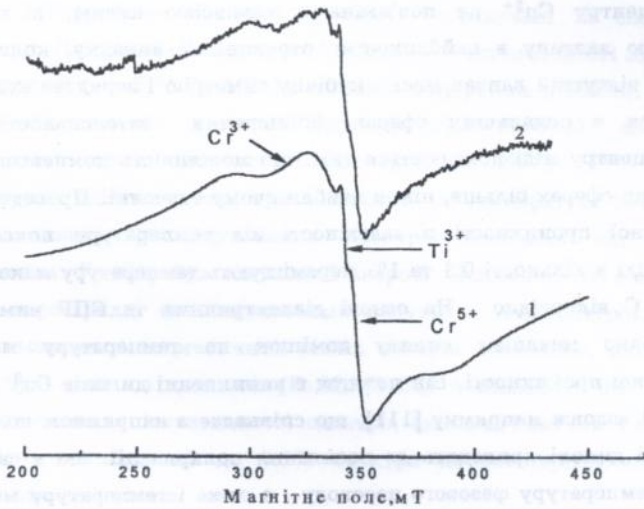


Рис.3. ЕПР спектр в PLZT(x\65\35): nCr_2O_3 , $x=2\%$, $n=2\%$ (2);
теоретичний розрахунок(1)

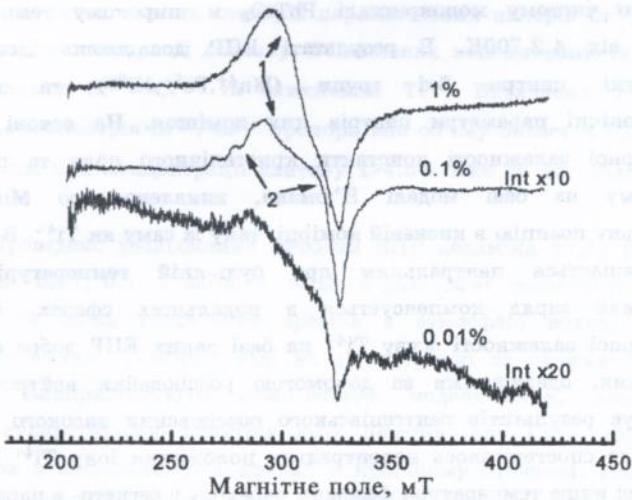


Рис.4 ЕПР спектр в PLZT(8/65/35): $nCuO$; $n=0.01, 0.1, 1\%$ $T=293K$;
кубічний центр (1), аксіальний (2) $\nu=9.378Ггц$.

експериментів по відпаленню зразків було доведено, що аксиальність симетрії центру Cu^{2+} не пов'язана з вакансією кисню, а викликана присутністю лантану в найближчому оточенні. У випадку, коли поряд з іоном міді відсутній лантан, маємо кубічну симетрію і зарядова компенсація відбувається в подальших сферах. Збільшення інтенсивності спектру кубічного центру міді пояснюється тим, що можливість компенсації заряду в подальших сферах більше, ніж в найближчому оточенні. Проведені виміри діелектричної проникності в залежності від температури показали, що домішки міді в кількості 0.1 та 1% переміщують температуру максимуму на 5° та 50° С відповідно. На основі діелектричних та ЕПР вимірів було запропоновано механізм впливу домішок на температуру максимуму діелектричної проникності. Він полягає в виникненні диполів $\text{Cu}^{3+}\text{-La}^{3+}$, які орієнтовані вздовж напрямку [111], що співпадає з напрямком поляризації в PLZT. Ці диполі приводять до посилення поляризації, що в свою чергу збільшує температуру фазового переходу, а отже і температуру максимуму діелектричної проникності.

ВИСНОВКИ

1. Проведено виміри спектрів ЕПР парамагнітних домішок в номінально чистому монокристалі PbTiO_3 в широкому температурному діапазоні від 4.2-700К. В результаті ЕПР досліджень ідентифіковані парамагнітні центри 3-d групи ($\text{Mn}^{4+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{3+}$) та встановлені спектроскопічні параметри центрів цих домішок. На основі одержаної температурної залежності константи кристалічного поля та розрахунку, проведеному на базі моделі Н'юмана, виявлено, що Mn^{4+} займає нецентрально позицію в кисневій комірці, таку ж саму як Ti^{4+} . В той же час Fe^{3+} залишається центральним при будь-якій температурі, а його надлишковий заряд компенсується в подальших сферах. Розрахунок температурної залежності зсуву Ti^{4+} на базі даних ЕПР добре співпадає з результатами, одержаними за допомогою розсіювання нейтронів, та не підтверджує результатів рентгенівського розсіювання високого роздільного (EXAFS), де спостерігалось нецентральне положення іону Ti^{4+} навіть при температурі вище температури фазового переходу з сегнето- в парафазу.

2. Досліджено фотоіндуковані центри домішок в номінально чистому оптично прозорому монокристалі PbTiO_3 . Вперше досліджені та представлені

моделі фотоіндукованих центрів Ni^{3+} , $Ti^{3+}-V_0-A[Pb]$ та $Ti-A[Pb](V_0-вакансія\ кисню, A[Pb]-дефект\ на\ місці\ свинцю)$. Розраховані їх спектроскопічні параметри. На основі температурної залежності інтенсивності лінії показано, що центри Pt^{3+} та $Ti^{3+}-V_0-A[Pb]$ є мілкими донорними рівнями.

3. В оптично прозорій кераміці PLZT(8/65/35) досліджено та встановлено моделі фотоіндукованих центрів: Pb^{3+} , Ti^{3+} та F-центра. Опромінення здійснювалось при кімнатній та температурі 23К. Показано, що властивості фотоіндукованих спектрів залежать від температури опромінення. F-центр був виявлений вперше. Показано, що він грає значну роль в перезарядці фотоіндукованих центрів з температурою. Визначено місцезнаходження енергетичних рівнів центрів. Виявлено, що введення в зразки будь-якої з домішок (Fe, Mn, Cr, Cu) в кількості 0.01% викликає значне зменшення інтенсивності спектрів фотоіндукованих центрів, а при збільшенні концентрації до 0.1% спектри не спостерігаються. Наведена схема локальних рівнів.

4. Досліджено методом ЕПР зарядовий стан домішок Cr в кераміці PLZT(x/65/35) при x=0, 1, 4.5, 8 (x-кількість лантану) вагових % і концентрації хрому 0.05, 0.5, 1.5%, а також методом ЯМР хімічні зв'язки ^{207}Pb . На базі вимірів та комп'ютерного моделювання ЕПР спектрів показано, що інтенсивність спектрів парамагнітних центрів Cr^{3+} , Cr^{5+} , Ti^{3+} залежить від концентрації лантану. Збільшення концентрації La приводить до перезарядки $Cr^{5+} \rightarrow Cr^{3+}$ та зникненню Ti^{3+} . Визначено, що відносна інтенсивність спектрів Cr^{5+} , Cr^{3+} пропорційна об'єму областей PZT в зразку. Показано, що при концентрації лантану $x > 4.5\%$ вже не має областей PZT в зразку.

5. Проведено дослідження методом ЕПР кераміки PLZT (8/65/35), з домішками 0.01, 0.1, 1 вагових % Cu в діапазоні температур від 4.2 до 300К, до та після відпалення зразків в атмосфері водню та кисню. Досліджено вплив домішок міді на діелектричні та оптичні властивості кераміки. Використовуючи комп'ютерне моделювання, доведено, що спектр є суперпозицією спектрів двох центрів іону Cu^{2+} , один з яких знаходиться в аксіальному, а другий в кубічному оточенні. Показано, що аксіальність спектру пов'язана з присутністю лантану в найближчому оточенні, який і компенсує надлишковий негативний заряд, що вносить в ґратку іон Cu, в той час, як в кубічному центрі компенсація надлишкового

заряду проходит в подальших сферах. З'ясовано, що основною причиною збільшення температури максимума діелектричної проникності в PLZT з домішками є існування диполів $\text{Cu}^{3+}\text{-La}^{3+}$, а також диполів $\text{Me}^{3+}\text{-La}^{3+}$ (Me=Fe,Cr,Mn).

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ В РОБОТАХ

1. Bykov I. P., Glinchuk M. D., Laguta V.V., Maximenko Y.L., Jastrabik L. Trepakov V. A., Dimza V., Hrabovsky M. Investigation of chromium impurities charge state and chemical bonds in PLZT ceramic //J. Phys. Chem. Solids.- 1995.-N7.- С.919-923.
2. Laguta V.V., Glinchuk M. D., Bykov I. P., Maximenko Y.L., Jastrabik L., Rosa J. Impurity centers in PbTiO_3 single crystal: an electron spin resonance analysis// Physical Review B.-v54-N17-C.12353-12360.
3. Bykov I. P., Glinchuk M. D., Maximenko Y.L., Jastrabik L. J.Rosa The states of copper impurities in PLZT 8/65/35 relaxor: an ESR study//Ferroelectrics.- 1997.-v199.-С.207-215.
4. Быков И.П., Глинчук М.Д., Максименко Ю.Л. Фотоиндуцированные центры в оптически прозрачной PLZT керамике.//Физика твердого тела-1997-т.39-N10-С.1833-1837.
5. Bykov I.P., Glinchuk M.D., LagutaV.V., Maksimenko Y.L., Dimza V. The investigation of local structure and over charge of impurities in solid solution $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3$.// The fifth Russian-Japanese symposium on ferroelectricity.- 1994.-Moscow-сr.100
6. Bykov I.P., Glinchuk M.D., Maksimenko Y.L. ESR investigation of impurities, states and local structure in relaxor ferroelectrics.// 28th Congress Ampere "Magnetic resonance and related phenomena"-1996- сr.99-100
7. Bykov I.P., Glinchuk M.D., LagutaV.V., Maksimenko Yu.L., Jastrabik L., Applications of the studying radiospectroscopy methods of PLZT ceramics//3rd European conference on applications of polar dielectric.- 1996-Bled.-сr 83.

АННОТАЦИЯ

Максименко Ю.Л. Примесные центры в оптически прозрачных сегнетоэлектрических материалах - рукописная работа.

Диссертация на соискание научной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела.

Институт проблем материаловедения им. И.М.Францевича.

Диссертационная работа посвящена исследованию методом ЕПР парамагнитных примесных центров в оптически прозрачных сегнетоэлектрических материалах (номинально чистом монокристалле высокого качества $PbTiO_3$ и керамике $Pb_{1-x}La_xZr_{0.65}Ti_{0.35}O_3$ (PLZT x/65/35)). В номинально чистом монокристалле $PbTiO_3$ исследованы парамагнитные центры Fe^{3+} , Mn^{4+} , Ni^{3+} , Pt^{3+} , а также фотоиндуцированные центры Ti^{3+} , определена их структура и спектроскопические параметры в широком температурном диапазоне, рассчитано смещение ионов Mn , Fe и Ti в зависимости от температуры.

В оптически прозрачной номинально чистой и с примесями (Mn , Fe , Co , Cr , Cu) керамике PLZT (x/65/35) исследованы индуцированные светом центры Pb^{3+} , Ti^{3+} и F-центр, а также примесные центры Cu для $x=8$ и Cr для $0 < x < 8$ (x-количество лантана). Исследована симметрия и зарядовое состояние центров в зависимости от количества лантана и примеси. Показано, что существование диполей $Me^{3+}-La^{3+}$ ($Me=Fe, Mn, Cr$) приводит к увеличению температуры максимума диэлектрической проницаемости. Определено, что в образцах при $x > 4.5\%$ не существует областей чистого PZT.

Ключевые слова: ЭПР, примесные центры, сегнетоэлектрики, керамика, монокристалл.

АННОТАЦІЯ.

Максименко Ю.Л. Домішкові центри в оптично прозорих сегнетоелектричних матеріалах-рукопис. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук по спеціальності 01.04.07- фізика твердого тіла.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню методом ЕПР парамагнітних домішкових центрів в оптично прозорих сегнетоелектричних матеріалах (номінально чистому монокристалі високої якості $PbTiO_3$ та кераміці $Pb_{1-x}La_xZr_{0.65}Ti_{0.35}O_3$ (PLZT x/65/35)). В номінально чистому

монокристалі PbTiO_3 виявлені та досліджені парамагнітні центри Fe^{3+} , Mn^{4+} , Ni^{3+} , Pt^{3+} , а також фотоіндуковані центри Ti^{3+} , визначена їх структура та спектроскопічні параметри в широкому температурному діапазоні, розраховано зсув іонів Mn та Fe в залежності від температури.

В оптично прозорій номінально чистій та з домішками (Mn, Fe, Co, Cu) кераміці PLZT x/65/35 досліджені індуковані світлом центри Pb^{3+} , Ti^{3+} та F-центр, а також домішкові центри Cu для $x=8$ та Cr для $0 < x < 8$ (x-кількість лантану). Визначена симетрія оточення та зарядовий стан центрів в залежності від концентрації лантану та кількості домішок. Показано, що існування диполів $\text{Me}^{3+}\text{-La}^{3+}$ (Me=Fe, Mn, Cr) приводить до збільшення температури максимуму діелектричної проникності. Визначено, що в PLZT (x/65/35) при $x > 4.5\%$ не існує областей чистого PZT.

Ключові слова: ЕПР, домішкові центри, сегнетоелектрики, кераміка, монокристал.

ABSTRACT

Maksimenko Yu.L. Centers of dopants in the optical transparent ferroelectrics. Thesis for candidat degree by speciality 01.04.07-solid state physics. The Institute for Problems of Materials Science.

The thesis is devoted to investigation of dopant centers in the optical transparent ferroelectrics, they are nominal pure monocrystal of high quality PbTiO_3 and ceramics $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ (PLZT(x/65/35)).

Paramagnetic centers Fe^{3+} , Mn^{4+} , Ni^{3+} , Pt^{3+} and photoinduced centers Ti^{3+} were detected and investigated in the nominal pure monocrystal PbTiO_3 . Their structure and spectroscopic parameters were also determined in wide temperature range. The shifts of the Mn, Fe, Ti ions were calculated as a function of the temperature. Paramagnetic light induced centers and dopant Cu and Cr centers were observed in the nominal pure optical transparent PLZT (x/65/35) ceramics and with dopants (Mn, Fe, Co, Cu). PLZT(x/65/35) ceramics, where the x is amount of La contents, with $x=8$ and $0 < x < 8$ was used in experiments with Cu and Cr respectively. Charge state and local symmetry of the centers as function of La concentration were found. Existence of dipoles was proved to increase temperature of dielectric permibility maximum. It was found, that there were no domain of the pure PZT in PLZT(x/65/35) ceramics for $x > 4.5\%$.

Key words: ESR, dopant centers, ferroelectrics, ceramics, monocrystal.

Підписано до друку 4.12.1997р. Формат 60х90/16
Папір офсетний. Формат видання 145х210 мм.
Умовн.-друк.аркуш.1,0. Об.-вид.аркуш.1,0.
Тираж 100. Замовл.5.

Поліграф. Центр НДІ прикладної електроніки,
252056, м.Київ, вул.Політехнічна, 16. Тел.216-67-21

1121563

AB 39.206
AB 39.206