

Бочкова Т.М., Волнянський М.Д., Дергачов М.П., Крузіна Т.В., Моїсеєнко В.М.,
Нестеров О.О, Панченко Т.В., Пляка С.М., Трубіцин М.П., Швець Т.В.

*Дніпровський національний університет ім. Олесь Гончара, Дніпро, Україна
e-mail:tbochkova @meta.ua*

ФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ АКТИВНИХ ДІЕЛЕКТРИКІВ

Підбиваються підсумки багаторічних робіт, що проводяться в лабораторіях кафедри фізики твердого тіла та оптоелектроніки ДНУ з вирощування й комплексних досліджень кристалів активних діелектриків методами поляризаційно-оптичної мікроскопії, комбінаційного розсіювання світла, ЕПР, оптичної та термоактиваційної спектроскопії. Показано, що відповідно до сучасних тенденцій розвитку фізичного матеріалознавства, перспективним є створення частково неупорядкованих систем на основі активних діелектриків. Представлено результати досліджень широкого спектру нових матеріалів функціональної електроніки від кристалів із розупорядкованістю у вузлах кристалічної структури до наноструктурованих гетерогенних систем із фазами різного ступеня неупорядкованості.

Вступ

Наукова діяльність кафедри фізики твердого тіла та оптоелектроніки ДНУ ім. Олесь Гончара багато років пов'язана з тією областю матеріалознавства, що присвячена пошуку та дослідженню нових активних діелектричних середовищ для функціональної електроніки. Традиційно вона була спрямована на розробку технологій вирощування кристалів складних оксидів, параметрами яких можна керувати за допомогою зовнішніх впливів. Поєднання можливостей варіювання параметрів синтезу і модифікації кристалів з комплексним дослідженням їх структури і властивостей відкривало шлях до встановлення фундаментального зв'язку фізичних характеристик кристалів з особливостями структури та умовами вирощування.

В останні десятиріччя з'явилися нові підходи у сучасному матеріалознавстві. Перспективним напрямком є створення функціональних середовищ на основі активних діелектриків із наявністю статичних локальних областей, які відрізняються властивостями від оточення та створюються технологічними засобами, а також динамічних неоднорідностей, які утворюються за рахунок зовнішніх дій. Розмірні ефекти, різний ступінь розупорядкованості структури, багатофазність систем надають принципово нові властивості матеріалам, що синтезують та досліджують на кафедрі ФТТО у наш час. Серед них глобулярні фотонні кристали на основі синтетичних опалів, тверді розчини та тонкі плівки на основі сегнетоелектрика-релаксора натрій вісмутового титанату, кристали системи

PbO – MoO₃ з частковою розупорядкованістю кристалічної решітки, наноструктуровані склокерамічні матеріали на основі германату літію з високою іонною провідністю.

Перший розділ даної статті містить відомості про вирощування та модифікацію кристалів активних діелектриків, результати багаторічних досліджень методами поляризаційно-оптичної мікроскопії, комбінаційного розсіювання світла, ЕПР, термоактиваційної спектроскопії та ін.

Другий розділ присвячено огляду результатів системних досліджень нових перспективних матеріалів та технологій функціональної електроніки.

1. Синтез та основні методи досліджень кристалів активних діелектриків

1.1. Вирощування кристалів складних оксидів

У повоєнні роки експерименти на кафедрі, яка до 2001 р. мала назву кафедри електрофізики, проводились на керамічних зразках титанату барію. З появою методу вирощування кристалів BaTiO_3 у вигляді тонких трикутних пластинок з розчину в розплаві флюсу KF , почались дослідження монокристалічних середовищ на кафедрі електрофізики.

Комплексний підхід до аналізу фазових переходів, процесів переполаризації, доменної структури та її змін під впливом температури, електричного й магнітного полів, механічної деформації обумовив створення авторитетної наукової школи з дослідження сегнетоелектриків під керівництвом О.В. Сіякова.

Наприкінці 60-х років двадцятого століття на кафедрі електрофізики почали впроваджуватись методики вирощування монокристалів шляхом витягування з розплаву на затравку за методом Чохральського. Одними з перших були отримані кристали германату та силікату вісмуту ($\text{Bi}_{12}\text{Ge}(\text{Si})\text{O}_{20}$), як електрооптичні матеріали для створення просторово-часових модуляторів світла для запису й обробки інформації. У 70-80-х роках вирощування й дослідження кристалів стає основним напрямком наукових досліджень кафедри. Продовжується робота з вирощування сегнетоелектриків. Серед них чистий і легований різними домішками титанат барію, вирощений із розчину в розплаві $\text{BaCl}_2 - \text{Ba}_2\text{TiO}_4$. Встановлено, що ці кристали мають менші внутрішні механічні напружки внаслідок неконтрольованих забруднень, ніж кристали, вирощені з KF . Ретельно розроблено технологію витягування якісних кристалів піроелектрика германату свинцю $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ і твердих розчинів на його основі. Вирощуються та досліджуються кристали слабого сегнетоелектрика германату літію $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, сегнетоелектрика-релаксора $\text{NaBiTi}_2\text{O}_6$, системи сегнетоелектриків із неспівмірними фазами $\text{Rb}(\text{K})_2\text{ZnCl}_4$ та ін.

Розпочинається вирощування під керівництвом Кудзіна А.Ю. монокристалів парателуриту TeO_2 , який наразі визнаний найбільш ефективним акустооптичним матеріалом, але й дуже складним технологічно. Поступово визначаються особливості вирощування: герметизація печі, необхідність якої викликана токсичністю розплаву і яка водночас забезпечує атмосферу парів необхідного тиску; висока точність кристалографічної орієнтації затравки та ін. Розроблену технологію було впроваджено у виробництво.

З 1974 р. починається вирощування скінтіляційних кристалів ортогерманату та ортосилікату вісмуту $\text{Bi}_4\text{Ge}(\text{Si})_3\text{O}_{12}$, а також їх твердих розчинів.

Група дослідників працює з 1972 р. під керівництвом О.Ф. Дуднік, яка сформулювала принципи пошуку нових матеріалів – сегнетоеластиків. В результаті було синтезовано значну кількість нових сегнетоеластиків за методом спонтан-
d

ної кристалізації, а найбільш перспективні у функціональній електроніці, були вирощені за методом Чохральського. Серед них: ортофосфат, ортованадат та ортоарсенат свинцю $\text{Pb}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}(\text{VO}_4)_2$, $\text{Pb}(\text{AsO}_4)_2$, а також їх тверді розчини; кристали $\text{Pb}_8\text{P}(\text{V})\text{O}_{13}$, ортованадат вісмуту BiVO_4 , подвійний сульфат калію-кадмію $\text{K}_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$. Усі ці матеріали мають великі п'єзооптичні коефіцієнти. Серед кристалів, перспективних для використання в акустооптичних пристроях, були вирощені кристали PbMoO_4 , $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)$, $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)$, $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4)(\text{VO}_4)_2$, $\text{Pb}_5(\text{SiO}_4)(\text{VO}_4)_2$, $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4)(\text{PO}_4)_2$.

У наступні роки технологічні розробки удосконалювались. З покращенням матеріальної бази збільшилися розміри вирощуваних кристалів, особливо TeO_2 та $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)$. Були зроблені вдалі спроби отримати кристали титанату барію витягуванням на затравку. Вирощені монокристали твердих розчинів системи $\text{NaBiTi}_2\text{O}_6 - \text{BaTiO}_3$, розчинів $\text{Li}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_7\text{O}_{15}$ та $(\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x)_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. До принципово нових розробок належить технологія вирощування електрооптичних сегнетоелектричних кристалів магнію свинцю $\text{Pb}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$. Пізніше були вирощені кристали KNbO_3 , Bi_2TeO_5 , BiNbO_4 та ін.

Наразі в технологічній лабораторії кафедри працюють автоматизовані установки для вирощування кристалів витягуванням з високотемпературних розплавів. Технологічні розробки, підтверджуються науковими публікаціями, патентами та авторськими свідоцтвами, містять численні «know-how».

1.2. Поляризаційно-оптична мікроскопія

Більшість макроскопічних характеристик кристалів, що знаходяться у сегнетоелектричній або сегнетоеластичній фазі, залежить від наявності в них відповідних доменів і процесів перемикання – руху доменних стінок під дією зовнішніх впливів. В багатьох випадках вивчення доменної структури надає інформацію про симетрію фаз, які реалізуються в кристалі, визначає характер фазового переходу, механізми перемикання, пам'ять та умови формування різних типів доменів.

Особливе значення для виявлення та спостереження доменної структури має поляризаційно-оптичний метод, який дозволяє проводити дослідження динамічних процесів перебудови доменної структури як за високих так і низьких температур без порушення стану поверхні зразка. Даний метод забезпечує створення оптичного контрасту між доменами різної орієнтації і широко використовується для вивчення доменних конфігурацій багатьох оптично анізотропних сегнетоелектриків та сегнетоеластиків, а також застосовується в дослідженнях електрооптичного ефекту та двозаломлення в кристалах.

Основним об'єктом комплексних досліджень у 60-70-х роках були кристали BaTiO_3 та твердих розчинів на його основі, вирощених за методом Ремейки.

В результаті було виявлено загальні закономірності перебудови доменної структури кристалів BaTiO_3 під впливом температури, електричних полів та ме-

ханічної напруги. Встановлено тип доменних конфігурацій в кристалах BaTiO_3 та твердих розчинах на його основі. Досліджено процеси переполяризації та встановлено їх взаємозв'язок з рухом доменних меж. Досліджено особливості оптичної неоднорідності і доменної структури кристалів BaTiO_3 , вирощених із розчину в розплаві $\text{BaCl}_2 - \text{Ba}_2\text{TiO}_4$ та легованих домішками Co , Bi , Fe , Pb , Ta .

Вперше на прикладі кристалів BaTiO_3 послідовно вивчено явище втоми – стабілізації вектора спонтанної поляризації (ССП) під час імпульсної переполяризації сегнетоелектриків. Показано, що втома супроводжується виникненням складної конфігурації антипаралельних клиновидних доменів. Температурна залежність ССП виникає внаслідок збільшення рухливості доменних стінок та активізації процесів зародкоутворення.

Проведено детальне дослідження впливу температури, електричних полів, механічної напруги на стан доменної структури та процеси імпульсної переполяризації в с-напрямку в кристалах $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

За поляризаційно-оптичним методом здійснювалось вивчення електрооптичного ефекту кристалів твердих розчинів на основі BaTiO_3 . Визначено, що ізовалентне заміщення іона Ba^{2+} (Zn^{2+} , Cd^{2+}) приводить до збільшення квадратичних електрооптичних коефіцієнтів, ізовалентне заміщення іонів Ti^{4+} (Sn^{4+}) не впливає на електрооптичні властивості, а неізовалентне заміщення Ti^{4+} (домішки Ta^{5+} , Fe^{2+}) суттєво збільшує електрооптичні коефіцієнти твердих розчинів. Великі електрооптичні коефіцієнти в кристалах $\text{BaTiO}_3\text{-NiTiO}_3$, $\text{BaTiO}_3\text{-CoO}$, $\text{BaTiO}_3\text{-NiNb}_2\text{O}_6$, $\text{BaTiO}_3\text{-CoNb}_2\text{O}_6$ дозволяють розглядати їх як перспективні матеріали для практичного застосування.

У 80-і роки за методом поляризаційно-оптичної мікроскопії була досліджена доменна структура багатьох сегнетоеластиків серед яких: $\text{Pb}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}(\text{VO}_4)_2$, $\text{Pb}(\text{AsO}_4)_2$, а також їх тверді розчини; кристали $\text{Pb}_8\text{P}(\text{V})\text{O}_{13}$, BiVO_4 , $\text{K}_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$. Проведено розрахунки доменної структури сегнетоеластиків, виходячи з принципу сумісності деформацій сусідніх фаз на межі поділу, визначено класи сегнетоеластичних фазових переходів із забороненими доменними стінками. Знайдено типи доменів, закономірності двійникування, визначено вплив температури та механічної напруги на доменну структуру, а також геометрії, розміру та передісторії зразка на її формування. Запропоновано метод визначення точної орієнтації доменних стінок для сегнетоеластиків. Розглянуто механізми перемикання і запропоновано методи монодоменізації досліджуваних кристалів.

В ті ж роки були розгорнуті дослідження люмінесценції сегнетоелектриків при нерівноважних станах доменної структури. Знайдено кореляцію спостережимої люмінесценції в кристалах BaTiO_3 з перестройкою доменної структури. Визначено також вплив магнітного поля на властивості сегнетоелектриків, доменна структура яких безперервно змінювалась під дією температури або електричного поля. Так в кристалах BaTiO_3 в магнітному полі спостерігалась зміна фазового фронту, а в $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ – доменної межі.

За поляризаційно-оптичним методом були розглянуті фазові переходи в кристалах сегнетоелектрика-релаксора $\text{NaBiTi}_2\text{O}_6$. Результати дослідження двозаломлення, доменної структури та впливу на неї зовнішніх факторів (температури, електричних полів та механічної напруги) сприяли визначенню природи фаз, які реалізуються в кристалах НВТ.

1.3. Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла

Систематичні дослідження спектрів комбінаційного розсіювання світла (КРС) у діелектричних кристалах складної будови були розпочаті в університеті у 1980 році. Спочатку для збудження спектрів КРС було використано випромінювання самостійно виготовленого лазера на парах міді, надалі – випромінювання промислових аргонового й криптонового лазерів у неперервному режимі та другої гармоніки твердотільного лазера $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ у режимі модуляції добротності. Спектральний аналіз був проведений з використанням подвійного монохроматора спектрометра ДФС-12, а реєстрація сигналу – в режимі лічби фотонів із накопиченням. Досягнута при цьому чутливість до слабких світлових потоків складала 1000 фотонів за одну секунду за співвідношення сигнал/шум = 5, що дозволило достовірно зареєструвати сигнал КРС з інтенсивністю у 10^{16} разів менше ніж інтенсивність випромінювання збудження.

Перші спектри КРС були отримані для кристалів парателуриту TeO_2 при кімнатній температурі з метою визначення частот коливань та ідентифікації усіх оптичних мод. Надалі, з 1984 року по 1995 рік, з використанням методики спектроскопії КРС були досліджені фазові переходи у сегнетоелектриках і сегнетоеластиках – кристалах K_2ZnCl_4 , $\text{K}_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ з домішками, $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$, $\text{KFe}(\text{MoO}_4)_2$ та $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, і встановлені загальні закономірності м'якомодової поведінки у кристалах складної будови та основні закономірності впливу домішки на динаміку сегнетоелектричного переходу. Окрім досліджень спектрів спонтанного КРС були проведені дослідження гіперрелеївського розсіювання світла поблизу температури фазового переходу кристалів $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, K_2ZnCl_4 , $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, у приповерхневому шарі кристалів BaTiO_3 з домішками Bi та Co . Експериментально були виявлені та досліджені явища нелінійної дифракції й гіперопалесценції.

Інтенсивні дослідження спектрів КРС кристалів решітково-активних діелектриків з ярко вираженими п'єзо-, електро-, акусто- та нелінійно-оптичними властивостями: Li_2GeO_3 , $\text{Bi}_{12}\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_{20}$, TeO_2 , $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, $\text{Bi}_{12}\text{P}_2\text{O}_{23}$, $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$, $\text{Pb}_5\text{Ge}(\text{Si})\text{O}_4(\text{VO}_4)_2$, LiB_3O_5 і $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ було розпочато у 1982 році. За результатами цих досліджень було експериментально встановлено зв'язок між значеннями перерізів КРС та значеннями макроскопічних параметрів вказаних кристалів. Також було виявлено та досліджено ефекти впливу домішок та ізотопічного заміщення на коливальні спектри кристалів Li_2GeO_3 та $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

З 1995 року методами спектроскопії КРС досліджувались властивості біо-органічних і координаційних сполук. Для більшості найважливіших амінокислот та їх комплексів з Cd і Cr було встановлено природу відмінностей у спектрах КРС на решіткових модах хіральних чистих і рацемічних твердих фазових станів і досліджено структурні особливості металокомплексів цистеїну. Було також визначено температурні залежності параметрів коливань малих частот у фотореактивних речовинах сімейства фенілоксазолів у твердому фазовому стані та в рамках теорії фазового переходу Ландау–де Жена проаналізовано закономірності орієнтаційного плавлення решітки кристалів 2-(2'-гідроксифеніл)бензоксазолу.

Наразі методи спектроскопії КРС активно використовуються для дослідження явищ комбінаційної оптики у глобулярних фотонних кристалах та для характеристики нанокompозитів на основі синтетичних опалів.

1.4. ЕПР спектроскопія

Дослідження спектрів електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) на кафедрі були розпочаті в 1975 р. з появою першого радіоспектрометра 3-х сантиметрового діапазону PE-1301, доукомплектованого приладами для вимірювання робочої частоти і напруженості магнітного поля. Пізніше з'явилися радіоспектрометри PE-1308, Radiopan SE/X 2547, обладнання для низькотемпературних вимірювань.

Перші спектри ЕПР, їх кутові та температурні залежності були отримані для кристалів $\text{Bi}_4\text{Ge}(\text{Si})_3\text{O}_{12}$, легованих Mn. Було встановлено, що марганець у вигляді Mn^{2+} заміщає іони Bi^{3+} у кристалічній решітці та бере участь у фотохромних процесах, переходячи у Mn^{3+} .

З кінця 80-х років почалось систематичне дослідження кристалів сегнетоелектриків. Результати вивчення ЕПР спектрів домішкових і власних магнітно активних центрів дозволили отримати інформацію про широке коло явищ, які супроводжують переходи в полярну фазу в сегнетоелектричних кристалах.

Були запропоновані моделі, що описують особливості входження різних парамагнітних іонів в структуру досліджених сегнетоелектриків. Експериментально продемонстровано, що парамагнітні іони з орбітально невиродженим основним станом ($3d^5$, $4f^7$) зберігають загальні властивості позицій бездефектної решітки. У цьому випадку зміни ЕПР спектрів під час фазового переходу надійно відображають властивості бездефектних областей кристалічної матриці. Парамагнітні іони з ненульовим орбітальним моментом ($3d^9$, $3d^3$) значно сильніше взаємодіють з кристалічним оточенням. В результаті псевдоефекту Яна-Теллера або зарядової компенсації гетеровалентного заміщення відбувається позацентрова локалізація або формування парних дипольних центрів зі зниженням точкової симетрії займаної позиції. Введення таких центрів супроводжується спотворенням кристалічного оточення, що призводить до помітного впливу дефектної

природи парамагнітних іонів на властивості сегнетоелектричних кристалів в околі фазових переходів.

На підставі експериментальних даних були співвіднесені температурні зміни ЕПР спектрів під час фазових переходів та структурні зміни в оточенні парамагнітних зондів. За залежностями положення, ширини і форми ЕПР ліній досліджено температурну поведінку локального параметра порядку і сприйнятливості. Результати вивчення ЕПР спектрів демонструють універсальну природу аномалій локальних властивостей в околі фазових переходів в досліджених представниках сегнетоелектриків.

Поблизу фазових переходів загальною рисою є розширення ЕПР ліній. У розглянутих випадках воно визначається неоднорідними (статичними) механізмами і може бути поставлено у відповідність центральному піку в спектрах розсіювання. Отримані дані свідчать про наявність внесків внутрішньої (притаманної ідеальній решітці) і зовнішньої (дефектної) природи в механізми розширення ЕПР ліній.

На підставі інформації про мікроскопічну структуру виявлено характер взаємодії домішкових центрів різної природи з критичною координатою фазових переходів. В результаті встановлено механізми впливу домішкових дефектів на фізичні властивості сегнетоелектричних кристалів поблизу фазових перетворень.

Експериментально досліджені і на базі феноменологічної теорії та мікроскопічної моделі фазових переходів проаналізовані ситуації, коли домішкові центри залишають незмінним характер критичних аномалій або змінюють тип критичної поведінки кристалічної матриці.

З одноосьових сегнетоелектриків велика увага приділялася монокристалом германату свинцю. Сегнетоелектричний перехід у $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ обумовлений дальнодіючими дипольними силами, що дозволило продемонструвати хорошу здійсненність висновків теорії Ландау з проявом флуктуаційних внесків у вигляді логарифмічних поправок до класичних аномалій. З класу слабополярних сегнетоелектриків досліджувався гептагерманат літію $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. У цих кристалах слабкість дипольних сил виражена найяскравіше, що дозволило зафіксувати прояви критичних флуктуацій в аномаліях фізичних властивостей. Особливості властивостей неспівмірних кристалів досліджувалися на прикладі тетрахлорцинкату рубідію Rb_2ZnCl_4 , в якому переходу в полярний стан передують неспівмірно модульована фаза. Вплив структурних дефектів на властивості неспівмірних систем вивчено в твердих розчинах $(\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{ZnCl}_4$.

В останні роки було також проведено ЕПР дослідження перспективного акустооптика, двосного кристала подвійного молібдату свинцю, легованого міддю. Визначена локальна симетрія центрів Cu^{2+} однак не дозволила однозначно встановити позиції домішки у кристалічній решітці. Додаткову інформацію

отримано вивченням супернадтонкої взаємодії електронного спіна міді з ядрами лігандів.

1.5. Оптична спектроскопія

Дослідження кристалів активних діелектриків методом оптичної спектроскопії почались на кафедрі в 70-х роках. Спочатку використовувались саморобні установки, які включали монохроматори і джерела видимого та УФ-світла. З появою двопроменевих спектрофотометрів «Specord- M40», «Specord NIR61» і гоніометру ГС-5 та розробкою різноманітних приставок до них, з'явилась можливість вимірювань спектрів пропускання та відбиття світла в УФ-, видимому та ІЧ-діапазонах, а також дисперсії показника заломлення. Необхідні вимірювання фотолюмінесценції кристалів здійснювались шляхом активного співробітництва з іншими науковими колективами.

Для вимірювання температурних залежностей використовувались кріостати з кварцовими вікнами. Так спектри оптичної густини кристалів $\text{Bi}_4\text{Ge}(\text{Si})_3\text{O}_{12}$ вимірювались при температурах 77 та 295 К. Для досліджень кристалів $\text{Bi}_{12}\text{Ge}(\text{Si})\text{O}_{20}$ в спектрофотометр поміщався азотний кріостат із вбудованим нагрівачем і блоками контролю температури для забезпечення нагрівання й охолодження, який дозволяв крім того, здійснювати в стаціонарному та імпульсному режимах фотоактивацію зразків світлом із різною довжиною хвилі. Устаткування для реєстрації спектрів фотопровідності було доповнено приладами синхронізації імпульсів опромінення й фотовідгуку досліджуваних зразків.

Були проведені комплексні дослідження оптичних спектрів поглинання та люмінесценції номінально чистих і легуваних кристалів $\text{Bi}_4\text{Ge}(\text{Si})_3\text{O}_{12}$ (домішки: Cr, Mn, Co, V, Fe, Sm, Nd, Eu, Gd), $\text{Bi}_{12}\text{Ge}(\text{Si})\text{O}_{20}$ (домішки: Al, Ga, Sn, Fe, Cr, Mn, Si, V, Mo, Ag), PbMoO_4 (домішки: Bi, Ga, Mg, Ba). Досліджено край фундаментального поглинання. Розглянуто локальні центри у вигляді власних та домішкових дефектів. Досліджено вплив відхилень складу від стехіометрії на оптичне поглинання. Виявлено наявність фото- електро-, термохромних ефектів та встановлено їх природу, кінетику формування й руйнування індукованих станів. У $\text{Bi}_{12}\text{Ge}(\text{Si})\text{O}_{20}$ знайдено кореляцію між фотохромними процесами та фотопровідністю, виявлено ефекти температурної активації та гасіння власної фотопровідності. В усіх кристалах, а також в твердих розчинах $\text{NaBiTi}_2\text{O}_6 - \text{BaTiO}_3$ досліджено вплив високотемпературного відпалу у різних середовищах на оптичні спектри.

1.6. Термоактиваційна спектроскопія

Починаючи з 1977 року, було розпочато впровадження методів термоактиваційної спектроскопії в комплекс досліджень кристалів. На базі обчислюва-

і

льного комплексу MERA 660/CAMAC була створена автоматизована установка, яка дозволяла ресструвати струм, починаючи з 10^{-12} до 10^{-6} А. За її допомогою були реалізовані методи термостимульованої електропровідності, термостимульованої поляризації та деполяризації в режимах лінійного, гіперболічного та фракційного нагрівання в діапазоні температур 150-750 К. Були розроблені комп'ютерні програми для розрахунків параметрів електрично активних дефектів. Ці методи дозволили встановити структуру локальних рівнів у забороненій зоні номінально чистих та легованих кристалів силленітів, виявити взаємодію та параметри електрично активних дефектів, вперше ідентифікувати об'ємно-зарядові та квазидіпольні механізми поляризації, запропонувати метод керованого (за рахунок легування силленітів домішками Al, Ga, Cr і Mn) формування фотоелектретного (ФЕС) та термоелектретного (ТЕС) станів із густиною електретного заряду від 10^{-5} до 10^{-1} Кул·см⁻² (рис.1).

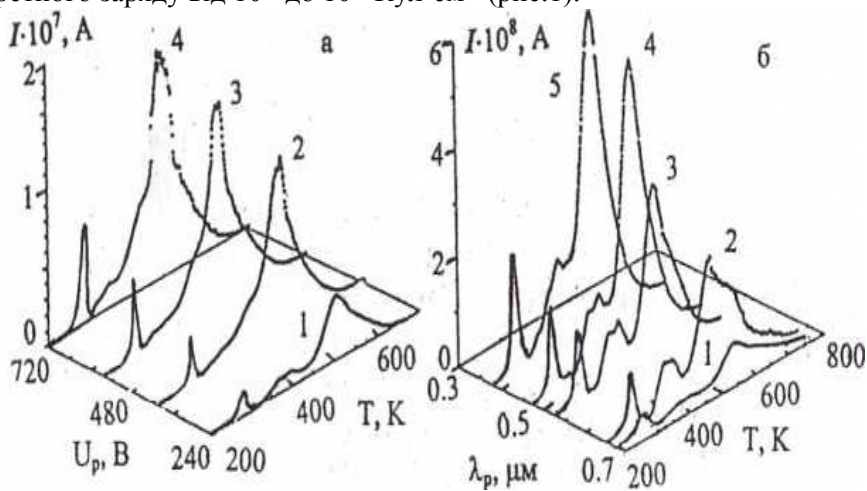


Рис. 1. Залежності струму термостимульованої деполяризації для ТЕС (а) і ФЕС (б) кристалів BSO:Ga при температурі поляризації: $T_p = 300$ К, та електричній напрузі $U_p = 300$ (а,1; 6,1-4); 400(а, 2), 500 (а, 3) і 720 В (а, 4)

2. Нові матеріали функціональної електроніки

2.1. Глобулярні фотонні кристали та наноматеріали на основі синтетичних опалів

Фотонні кристали (ФК) – це новий клас оптичних матеріалів, які мають тривимірну періодичну модуляцію (трансляційну симетрію) діелектричної проникності з періодом, зрівняним з довжиною хвилі світла. Перспективними матеріалами для виготовлення тривимірних ФК є синтетичні опали (СО). Структура

опалів являє собою гранецентровану кубічну ґратку (ГЦК), яка утворена гексагональними щільно упакованими шарами монодисперсних глобул SiO_2 , діаметр (D) яких може змінюватися в діапазоні від 70 нм до 2200 нм. У випадку стохастичного розташування глобул матеріал називається фотонним склом. Регулярні та стохастичні глобулярні структури на основі синтетичних опалів представляють собою нанопористе середовище з системою пор в діапазоні від 7 нм до 103 нм (для $D = 250$ нм). Заповнення нанопор іншими речовинами, за умови змочування ними поверхні глобул, дозволяє створювати нові наноматеріали з унікальними оптико-фізичними властивостями. Особливий інтерес викликають гетерогенні фотонні стекла і кристали на основі СО, які утворюються введенням у порожнечі активних діелектриків, що істотно впливають на їх оптичні властивості.

Роботи по створенню глобулярних ФК на основі СО та дослідженню в них оптичних явищ були започатковані в ДНУ за ініціативи професора В.М. Моїсєєнка у 2004 році. На початку було розроблено замкнений технологічний цикл виготовлення об'ємних і плівкових СО. Надалі було розроблено й опрацьовано технологію введення у пори опалової матриці лазерних барвників (родамін 6G, піронін G, астрофлуксин); фотореактивних речовин з внутрішньо молекулярним переносом протону (2,5-біс(2-бензоксазоліл)гідрокінон); благородних металів (Ag, Au); лантаноїдів (Eu^{3+}); активних діелектриків (ZnO , $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$, KH_2PO_4 , LiIO_3 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, TeO_2 , $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Bi}_{12}\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_{20}$, Bi_2TeO_5).

Введення речовин у пори синтетичних опалів здійснювалось методом просочення з розчину або з розплаву, методом синтезу сполук у порах опалів та методом електрохімічного осадження. Структурні параметри опалової матриці, вміст введеної речовини, фазовий склад та величина ефективної діелектричної проникності композиту визначались методами оптичної спектроскопії та рентгенофлуоресцентного аналізу; аналіз поверхні зразків проводився засобами рентгенівської та електронної мікроскопії (рис. 2).

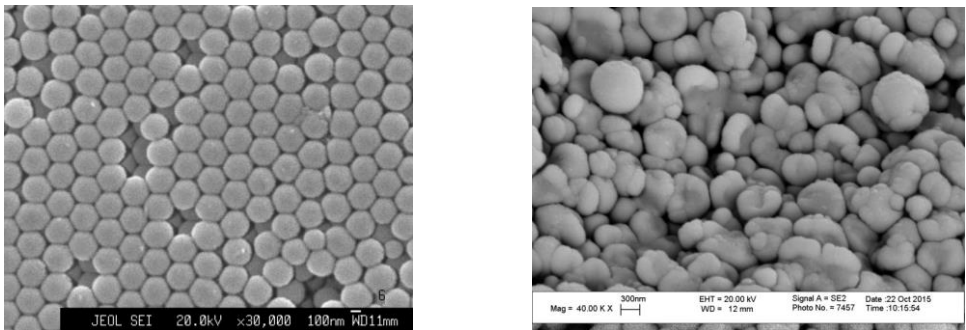


Рис. 2. Електронно-мікроскопічні зображення поверхонь вихідного синтетичного опала (ліворуч) й опала, в пори якого вплавлено $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ (праворуч).

Для вихідних зразків та зразків з активною речовиною у порах СО в спектрах відбиття та пропускання спостерігались характерні максимуми та мінімуми відповідно в спектральній області розташування фотонних стоп-зон (ФСЗ). Визначальними факторами у формуванні спектрів пропускання та відбивання ФК на основі СО є діаметр глобул, тип просторової решітки ФК, величина діелектричного контрасту, а також наявність структурних дефектів зразків. Для першого порядку дифракції спектральне положення максимуму відбивання (мінімуму “непропускання”) λ_m , яке є центром ФСЗ, визначається рівнянням $\lambda_m = 2d \cdot (\epsilon_{eff} - \sin^2\theta)^{1/2}$, де θ – кут падіння світла на поверхню ФК, d – міжплощинна відстань, ϵ_{eff} – ефективна діелектрична проникність. Заповнення вихідних СО активною речовиною приводить до зміни ϵ_{eff} і, відповідно, до зсуву максимуму дифракції λ_m (рис. 3). Дифракційна природа смуги відбивання проявляється в кутовій залежності положення максимуму λ_m (рис. 4).

Ефект гасіння спонтанного випромінювання в спектральному інтервалі ФСЗ, був досліджений у ФК на основі СО, інфільтрованих родаміном 6G, піроїном G, 2,5-біс(2-бензоксазоліл)гідрокіноном, астрофлосином, за різних значень діелектричного контрасту. Для родаміна 6G в залежності від геометрії збудження спостерігалось зміщення максимумів інтенсивності спектральних складових люмінесценції (ЛМ) порівняно із спектром молекул у розчині. «Блакитний» зсув спектру ЛМ обумовлений накопиченням в об’ємі ФК короткохвильового випромінювання внаслідок його брегівського відбивання від системи площин (111) за більших кутів падіння з наступним виходом у напрямку [111]. Довгохвильовий зсув відбувався без будь-якого посилення інтенсивності свічення, у той же час короткохвильовий зсув характеризувався посиленням інтенсивності ЛМ за рахунок зростання густини фотонних станів (ефект Парсела) поблизу границі ФСЗ (рис. 5). Відсутність повного гасіння в області ФСЗ обумовлено структурним розупорядкуванням решітки ФК і, як наслідок, появою локальних станів в області ФСЗ

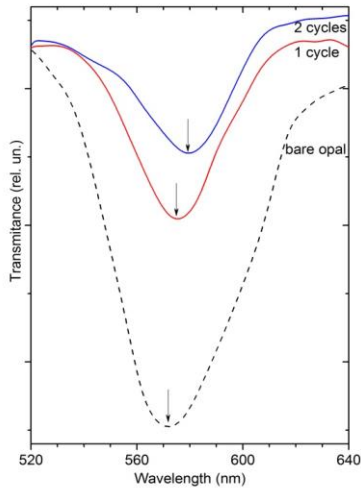


Рис. 3. Спектри пропускання вихідного СО (1) та того ж СО після одного (2) та двох послідовних (3) циклів інфільтрації KH_2PO_4 (KDP). Збільшення вмісту KDP приводить до збільшення ϵ_{eff} і, відповідно, до зсуву смуги «непропускання».

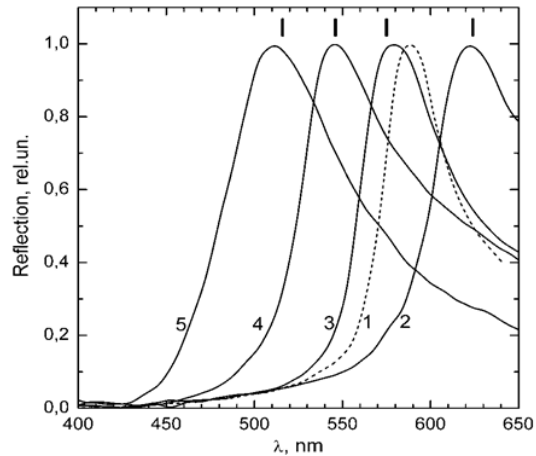


Рис. 4. Спектри відбивання вихідного СО для $\theta = 7^\circ$ (1) та того ж СО після інфільтрації фотореактивною речовиною 2,5-біс(2-бензоксазоліл)гідрокінон (BBHQ) для значень θ : 7° (2), 35° (3), 45° (4), 55° (5). Вертикальні маркери вказують відповідні положення максимуму дифракції, обчислені з рівняння $\lambda_m = 2d (\epsilon_{\text{eff}} - \sin^2\theta)^{1/2}$ при $\epsilon_{\text{eff}} = 2.10$ та $d = 218$ нм [1].

Виміряні спектри флуоресценції лазерного барвника R6G у порах синтетичних опалів та фотонного скла для концентрацій від 10^{-7} М до 10^{-4} М та у діапазоні потужностей збуджуючого випромінювання від 6 мВт до 130 мВт. Виявлено, що у фотонному склі спектральні гаусові складові значно ширші, ніж у синтетичних опалах з упорядкованою структурою. Встановлено звуження спектральних складових смуги флуоресценції барвника R6G у порах синтетичних опалів зі збільшенням потужності збуджуючого випромінювання та зменшенням концентрації барвника.

У спектрах свічення нанокompatивів, створених на основі глобулярних ФК та нелінійно-оптичних речовин, при збудженні випромінюванням світлодіоду з $\lambda_{\text{зб.}} = 407$ нм виявлено дві смуги вторинного випромінювання різної інтенсивності (рис. 6). Спектральне положення і розподіл спектральної інтенсивності першої з цих смуг (смуга 1 на рис. 6) визначається типом речовини у порах опала і нечутливістю до зміни довжини хвилі збудження [2].

Встановлено, що ця смуга є результатом згортки спектрального розподілу в лініях посиленого комбінаційного розсіяння світла (КРС) зі спектральним профілем лінії збудження: $J_{\text{експ.}}(\omega) = \int J_{\text{зб.}}(\omega') J_{\text{КРС}}(\omega - \omega') d\omega'$. Інша смуга (смуга 2 на рис. 6) спостерігається в інтервалі довжин хвиль, коротших за короткохвильову границю ФСЗ. Інтенсивність цієї смуги залежить від кількості нелінійно-оптичної речовини у порах СО. Виявлена залежність розподілу інтенсивності і

положення максимуму спектру свічення від кута між напрямками спостереження і поширення випромінювання збудження. Аналіз природи цієї смуги, з урахуванням режиму термообробки зразків перед вимірами, дозволив виключити люмінесценцію: а) компонентів нанокompозиту; б) груп OH- та $\equiv\text{Si-H}$ на поверхні глобул, в) неконтрольованих домішок, якими в опалах зазвичай є оксиди Na , Zr , Ce та інших металів.

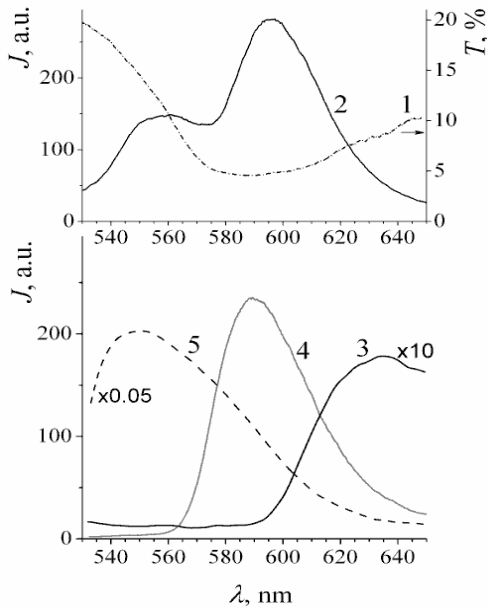


Рис. 5. Спектр пропускання вихідного СО (1) та спектри ЛМ родаміну 6G у спиртовому розчині в оптичній кюветі (концентрація $5 \cdot 10^{-3}$ М) (2) та у порях СО (3-5). Спектри ЛМ виміряні в геометрії збудження „на просвіт” (3), (4) і „на відбивання” (5). Спектр (4) виміряний за умов суттєвого зменшення діелектричного контрасту внаслідок додаткового просочення СО гліцерином. Спектри ЛМ отримані при збудженні лазерним випромінюванням ($\lambda_{\text{зб}} = 532$ нм).

Зроблена оцінка ступеня заповнення пор речовиною, який склав 50%.

За результатами кількісного елементного аналізу в синтезованих нами зразках виявлено масову концентрацію складових (%): Si (46.699), O (53.232), Ca (0.068), Cu (0.001), SiO_2 (99.903), CaO (0.096) та CuO (0.001). Зроблено припущення, що смуга вторинного випромінювання (смуга 2 на рис. 6) може бути інтерпретована як спонтанне параметричне розсіяння світла у просторово неоднорідному нелінійно-оптичному середовищі [3].

Розроблені методи та визначені технологічні режими створення матричних нанокompозитів на основі синтетичних опалів з діаметром глобул діоксиду кремнію $D = 250 - 270$ нм та активних діелектриків Bi_2TeO_5 , $\text{Bi}_{12}\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_{20}$, TeO_2 , $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Проведена характеристика зразків СО-активний діелектрик методом спектроскопії відбиття. Виявлено зсув ФСЗ у довгохвильову

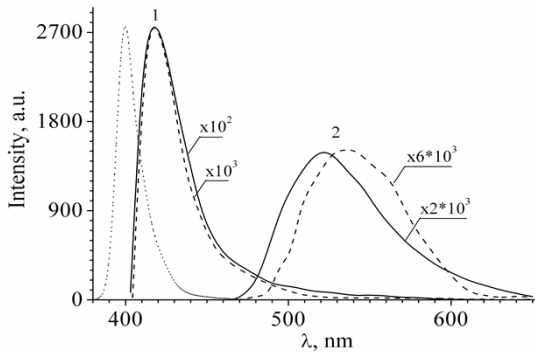


Рис. 6. Спектри вторинного світіння нанокompозитів на основі глобулярного ФК та нелінійно-оптичної речовини LiIO_3 для впорядкованої структури (неперервна крива) та для структури з високим ступенем неупорядкованості (переривчаста крива). Спектральний контур лінії збудження на 400 нм показаний точками, 1 та 2 – порядкові номери смуг

світла нанокристалів TeO_2 ; $\text{Bi}_{12}\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_{20}$; Bi_2TeO_5 ; $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$; $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ у порах опалової матриці зі спектрами об'ємних монокристалів дозволив виявити додаткові смуги КРС, які пов'язані як з метастабільними нанокристалічними фазами вихідної речовини [4], так і обумовлені розмірними ефектами, а також утворенням нових хімічних зв'язків і структур на межі розділу розплав – поверхня глобули SiO_2 .

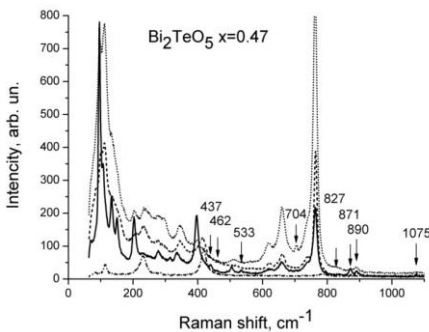


Рис. 7. Спектри КРС з різних точок поверхні (111) зразка нанокompозита опал - Bi_2TeO_5 . Вказані частоти нових полів, які не спостерігаються в спектрі кристалу Bi_2TeO_5 .

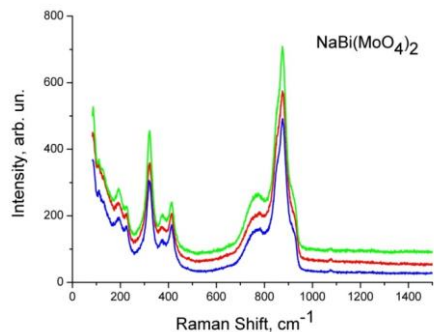


Рис. 8. Спектри КРС з різних точок поверхні (111) зразка нанокompозита опал - $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$.

Виявлено вплив дефектів структури синтетичних опалів на характер дифракції світла, спектри відбиття вихідних опалів, а також на спектри флуоресценції барвника R6G та спектри КРС активних діелектриків у порах опалової матриці. Встановлено підсилення інтегральної інтенсивності спектрів флуоресценції та КРС речовин у порах опала, яке пояснено за рахунок ефектів структурного фокусування світла та локалізації поля збуджуючого випромінювання на поверхневих та об'ємних дефектах структури опалової матриці.

2.2. Монокристали й тонкі плівки на основі натрій-вісмутового титанату

Кристали $\text{NaBiTi}_2\text{O}_6$ (НВТ) належать до сегнетоелектриків-релаксорів. Наявність статистичного розупорядкування іонів Na^+ і Bi^{3+} в А-позиціях елементарної комірки типу перовськіту ($\text{A}'_{1-x}\text{A}''_x\text{BO}_3$) у кристалах НВТ може приводити до існування нанорозмірних областей з локальним спотворенням кристалічної структури. Можливість зарядового розупорядкування компенсується власними дефектами кристалічної решітки і, зокрема, кисневими вакансіями. Все це істотно впливає на фізичні властивості і фазові переходи НВТ. Рівень розупорядкування можна змінювати технологічно, наприклад, відпалом або шляхом введення двовалентних домішок. Лабільність кристалічної решітки твердих розчинів системи $\text{NaBiTi}_2\text{O}_6$ –

BaTiO_3 (НВТ-БТ) спричиняє високий рівень електромеханічного зв'язку, що робить їх перспективним заміником п'єзоелектричної кераміки цирконату-титанату свинцю. Мініатюризація приладів сучасної функціональної електроніки обумовлює актуальність дослідження тонких плівок на основі НВТ.

Вперше кристали НВТ були вирощені в ДНУ у 1980-х роках. Проведено дослідження кристалічної структури, фазових переходів, доменної структури та фізичних властивостей. Але залишилося багато проблем як фундаментального, так і прикладного характеру. В наш час модифіковано методику і визначено режими твердофазного синтезу та вирощування якісних кристалів НВТ і твердих розчинів НВТ-БТ з концентрацією титанату барію в молярному співвідношенні 0,025; 0,325; 0,05; 0,06; 0,13. Проведено дослідження впливу на електричні та оптичні властивості власних структурних дефектів, пов'язаних з існуванням кисневих вакансій, концентрацію яких можна контролювати шляхом термічної обробки у різних середовищах.

Дослідження електричних властивостей у змінному полі ($f=1$ кГц, $T=300\text{--}800$ К) і спектрів оптичного поглинання ($\lambda=400\text{--}900$ нм, $T=300$ К) вирощених і відпалених у повітрі та вакуумі зразків показали, що діелектрична проникність ϵ , електропровідність σ та оптичне поглинання α суттєво залежать від атмосфери та температури термообробки [5]. Відпал при $T_{\text{ann}}=1100$ К у повітрі призводить до зникнення релаксаційного максимуму діелектричної проникності і помітно знижує електропровідність. Подальший відпал у вакуумі при T_{ann} від-

новлює релаксаційний максимум ϵ , але практично не змінює σ . Оптичне поглинання знижується після термообробки у повітрі і значно збільшується після відпалу у вакуумі. Отримані результати дають можливість припустити, що термічна обробка у повітрі знижує вміст кисневих вакансій V_O , тоді як відпал у вакуумі породжує додаткову кількість V_O . Припускається, що релаксаційний максимум ϵ визначається внеском дипольних комплексів на основі кисневих вакансій. Під час нагрівання дипольні комплекси дисоціюють і рухливі вакансії дають внесок в процеси переносу заряду. Зниження вмісту кисневих вакансій після відпалу у повітрі призводить до зникнення релаксаційного максимуму ϵ і зменшенню електропровідності. Вивчення спектрів комплексного імпедансу $Z^*(\omega)$ кристалів НВТ, вирощених та відпалених при $T_{\text{анн}}$ у повітрі, показали, що відпал суттєво підвищує опір і призводить до появи низькочастотної Z^* релаксації. Виявлені релаксаційні процеси можна пов'язати з перенесенням заряду в областях з початковою та зменшеною після відпалу концентрацією вакансій кисню.

Тонкі плівки НВТ були отримані методом високочастотного магнетронного осадження з наступним синтезом у повітрі [6]. За допомогою РФА встановлено, що оптимальною структурою підкладки для осадження плівок НВТ є гетероструктура Pt/TiO₂/SiO₂/Si, процес синтезу речовини плівки відбувається під час витримки плівки протягом однієї години при $T = 970$ К. В якості робочого газу найбільш оптимальним було використання суміші газів Ag і O₂ в співвідношенні 1:1.

Проведено дослідження електропровідності отриманих плівок в полях з напруженістю від 0 кВ/см до 70 кВ/см вимірюванням вольт-амперних характеристик. Встановлено, що температура синтезу плівки істотно впливає на провідність. Визначено, що суттєве збільшення струму витоку в плівках, синтезованих при 1070 К пов'язано з порушенням структури плівки і появою додаткових фаз, які не відповідають структурі НВТ.

За модифікованою методикою Соєра-Гауера проведено дослідження динаміки перемикавання плівок НВТ. Визначено особливості поведінки петлі гістерезису в області фазового переходу. Отримані результати добре узгоджуються з дослідженнями, проведеними на кристалах НВТ.

Оптичне дослідження плівок НВТ, осаджених на підкладках з плавленого кварцу, показало, що край фундаментального поглинання визначається непрямыми дозволеними переходами, ширина забороненої зони синтезованих плівок НВТ близька до ширини забороненої зони монокристалів і складає 3,04 – 3,06 еВ.

Вимірювання п'єзоелектричних коефіцієнтів в кристалах НВТ, чистих та з домішкою барію, здійснювалося методом резонансу та антирезонансу Спостерігається сильна анізотропія поздовжніх і поперечних коливань. У кристалах НВТ найбільше значення п'єзомодуля d_{33} при $T = 295$ К становить 230 пК/Н. Для вимірювання п'єзомодулів тонких плівок НВТ був застосований метод, заснований на явищі зміни резонансної частоти кварцового резонатора, при нанесенні на

одну з його поверхонь плівкового матеріалу. Одержані значення п'єзомодулів осаджених плівок мають певний розкид. Спроби збільшити п'єзовідгук підвищенням прикладеної напруги приводили до електричного пробоя плівок.

Очевидно, що наявність у структурі плівки крім фази НВТ, додаткових фаз змінює її сегнетоелектричні і п'єзоелектричні властивості. Необхідно удосконалювати технологію отримання плівок з прогнозованими властивостями за рахунок створення твердих розчинів, вводячи до складу мішені барій або калій. Уявляються плідними дослідження впливу невеликих відхилень від стехіометричного складу на властивості плівок НВТ. Потрібно також з'ясувати роль кисню у складі робочого газу, його оптимальний парціальний тиск. Подальша робота в цьому напрямку дозволить збільшити величину P_s , зменшити значення E_k , збільшити п'єзоелектричні коефіцієнти, а також мінімізувати струм витоку.

2.3. Локальні центри в кристалах сімейства $PbO - MoO_3$

Найбільш відомим напрямком застосування кристалів сімейства $PbO - MoO_3$ є акустооптика. Сімейство акустооптичних приладів включає модулятори, дефлектори, фільтри, аналізатори радіочастотних спектрів. Поряд з діоксидом телуру (TeO_2), молібдат свинцю ($PbMoO_4$) використовується найбільш часто завдяки вдалій комбінації таких властивостей, як широкий спектральний діапазон, висока акустооптична якість, відповідні акустичні властивості. Що ж стосується оптично дуосних кристалічних матеріалів, до яких належить подвійний молібдат свинцю Pb_2MoO_5 , то вони ще не знайшли широкого застосування в акустооптичних приладах у зв'язку з недостатнім вивченням. Однак застосування дуосних кристалів відкриває можливості створення принципово нових акустооптичних пристроїв. І кристали Pb_2MoO_5 привертають увагу високим значенням акустооптичної якості і сильною анізотропією акустооптичних параметрів.

Іншим важливим напрямком використання кристалів молібдату свинцю є детектування високоенергетичних випромінювань. Так $PbMoO_4$ розглядається як перспективний криогенний скінтілятор в області пошуку темної матерії та реєстрації рідкісних подій. Наявність ізотопу молібдену ^{100}Mo , для якого передбачена можливість безнейтринного подвійного β -розпаду, дозволяє поєднати в одному матеріалі джерело і детектор рідкісної події та підвищити ефективність детектора. Достовірна реєстрація безнейтринного подвійного β -розпаду дозволила б визначити масу нейтрино, що є одним з важливих завдань сучасної фізики.

У всіх цих розробках потрібні безбарвні кристали з високою радіаційною стійкістю. Однак на практиці кристали молібдатів свинцю, вирощені за методом Чохральського, тобто витягуванням з розплаву на затравку в атмосфері повітря, містять власні і домішкові дефекти, про що свідчить жовтувате забарвлення і

значний фотохромний ефект. Проблема усунення цих небажаних явищ пов'язана як із з'ясуванням природи локальних центрів, так і з вдосконаленням технології синтезу кристалів, що включає в себе використання сировини високого ступеня чистоти, додаткове фізичне очищення, наприклад, шляхом перекристалізації, варіювання хімічного складу, оптимізацію режимів і атмосфери вирощування і відпалу кристалів. Кількість деяких видів дефектів можна зменшити, проте бездефектні кристали виростити неможливо. Відомо, що сполуки зі структурою шеелиту, до яких відноситься PbMoO_4 , мають вакансійне розупорядкування через порушення стехіометрії і обмін з киснем навколишнього середовища. Опромінення таких кристалів призводить до утворення центрів забарвлення, що збільшує оптичне поглинання і знижує світловихід люмінесценції.

У науковій літературі інтенсивно обговорюється проблема центрів забарвлення в кристалах молібдатів свинцю. Однак ні однозначної думки з цього питання, ні способу отримати кристали з підвищеною радіаційною стійкістю, не існувало. Саме тому на кафедрі були розгорнуті комплексні дослідження оптичних властивостей кристалів PbMoO_4 . Була проведена серія експериментів з вивчення впливу легуючих домішок, відхилень від стехіометричного складу в бік надлишку оксиду молібдену, високотемпературного відпалу в атмосфері повітря і опромінення ультрафіолетовим світлом на спектри оптичного поглинання.

Дослідження кристалів, вирощених з шихти нестехіометричного складу, спростувало теорію про необхідність компенсувати дефіцит іонів молібдену під час вирощування, що призводить до утворення вакансій Mo і асоційованих з ними дефектів. Зіставлення смуг оптичного поглинання, що виникають внаслідок високотемпературного відпалу у повітрі і фотохромного ефекту, дозволило описати процеси формування центрів забарвлення окислювально-відновлювальними реакціями і запропонувати модель фотохромної перезарядки локальних центрів в кристалічній решітці: $\text{Pb}^{2+} + \text{Mo}^{6+} \leftrightarrow \text{Pb}^{3+} + \text{Mo}^{5+}$.

Було досліджено вплив дво- і тривалентних домішок Bi^{3+} , Ga^{3+} , Mg^{2+} і Ba^{2+} на оптичне поглинання кристалів PbMoO_4 . Розглянуто вплив високотемпературного відпалу та ультрафіолетового опромінення на леговані кристали. Отримані результати підтверджують справедливість припущень про природу центрів забарвлення в PbMoO_4 .

Крім оптичних, активно вивчалися акустичні і діелектричні властивості молібдатів свинцю. У кристалах PbMoO_4 виявлений фотодіелектричний ефект, який проявляється в збільшенні низькочастотної діелектричної проникності під дією УФ-опромінення. Проведено зіставлення фотодіелектричного ефекту з фотопровідністю і запропонований механізм, заснований на перенесенні носіїв заряду по локалізованих станах у забороненій зоні, що виникають внаслідок істотного розупорядкування дефектної кристалічної решітки молібдату свинцю.

Однак, по-перше, ці дослідження виконувалися, в основному, при 300 К і вище. По-друге, досліджувалися інтегральні характеристики, що дають опосередковане уявлення про процеси на мікрорівні. Тому справжнім проривом у справі

дослідження дефектів в кристалах молібдатів свинцю є нещодавно проведені дослідження ЕПР іонів міді в Pb_2MoO_5 [7] і низькотемпературні ЕПР та оптичні дослідження PbMoO_4 , які були виконані у співпраці з науковцями лабораторії спектроскопії конденсованого стану КНУ ім. Т.Г. Шевченка [8], а також з вченими з відділу радіоспектроскопії Інституту фізики АН Чехії [9].

ЕПР спектри кристалів подвійного молібдату свинцю з домішкою міді вивчено вперше (рис.9,10). Виміряні кутові залежності спектрів Cu^{2+} , розраховані компоненти і напрямки осей тензорів g-фактора, надтонкої і супернадтонкої взаємодії. Зроблено висновок про заміщення домішкою міді іонів свинцю в одному з двох структурно нееквівалентних вузлів. Для уточнення положень іонів міді проводиться вивчення супернадтонкої взаємодії електронного спіна міді з оточуючими лігандами за умови різних орієнтацій магнітного поля. відносно кристалографічних осей.

Також проведено методом присднаних плоских хвиль розрахунок парціальної густини електронних станів домішкових центрів Cu^{2+} для двох варіантів їх локалізації. Результати показують, що оптичні спектри для цих варіантів повинні мати відчутні відмінності. Необхідно уточнити розрахунок з використанням

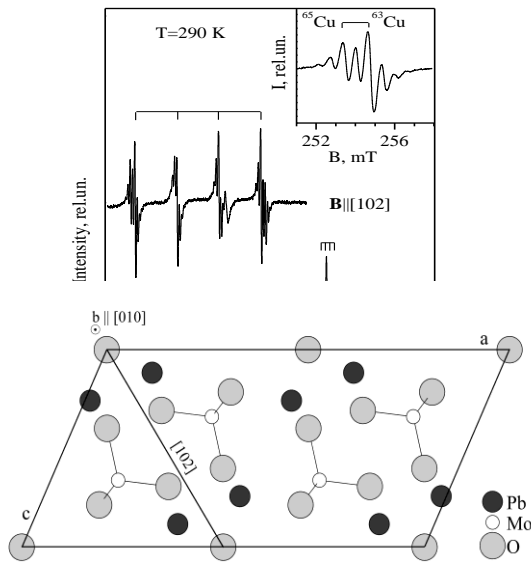


Рис. 9. Співвіднесені ЕПР спектри іонів міді в кристалах свинцю Pb_2MoO_5 молібдату (010) [7] На вставці – низькопольова група ліній [7]

геометричної оптимізації координат атомів і урахуванням спінової поляризації, а також провести експериментальні дослідження оптичного поглинання. Очікуваним результатом буде не лише позиціонування центрів міді, але також інформація про оптичні та магнітні властивості системи $\text{Pb}_2\text{MoO}_5 - \text{Cu}$.

Основним результатом низькотемпературних досліджень ЕПР і термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) в кристалах PbMoO_4 є спостереження індукованого світлом власного дефекту, ідентифікованого як $(\text{MoO}_4)^{3-}$, тобто комплекс $(\text{MoO}_4)^{2-}$ із захопленим електроном. Визначено локальну симетрію центру і параметри спін-гамільтоніана, включаючи g-фактор і компоненти тензора надтонкої взаємодії з ядрами

^{95,97}Mo, а також аномально сильної надтонкої взаємодії з ядрами лігандів свинцю. Експериментальні дані ЕПР доповнені розрахунками, проведеними в рамках теорій кристалічного поля й молекулярних орбіталей. Розрахунки показують сильний вплив орбіталей свинцю на захоплений молібденовим комплексом електрон, так що формується загальний розподіл заряду. Це підтверджує роль свинцю у формуванні центру свічення $Pb^{3+} - (MoO_4)^{3-}$ у кристалічній решітці $PbMoO_4$.

Надзвичайно важливим, у зв'язку з перспективою використання молібдатів в криогенних фонон-сцинтиляційних детекторах рідкісних подій, є дослідження фотолюмінесценції (ФЛ) кристалів $PbMoO_4$ і Pb_2MoO_5 за умови збудження синхротронним випромінюванням в області вакуумного ультрафіолету (3,7 – 14) еВ) при температурі 8 К, причому, подвійний молібдат свинцю вивчений вперше. Проведено розрахунки електронної зонної структури. Ширина забороненої зони $PbMoO_4$ оцінюється в $\sim 3,4$ еВ. Кристал Pb_2MoO_5 визначено як непрямозонний з різницею $\sim 0,2$ еВ для прямих і непрямих переходів.

Крім відомої смуги ФЛ з максимумом 530 нм для $PbMoO_4$, для деяких зразків кристалів спостерігалася фіолетова ФЛ (420 нм) з максимумами збудження 6,2 еВ та 5,7 еВ. Передбачається, що ця смуга ФЛ генерується внутріцентровим збудженням з основного 1A_1 стану на збуджений синглет $^1T_{1,2}$ груп $(MoO_4)^{2-}$, розташованих поблизу деяких точкових дефектів в поверхневому шарі кристала.

Інтенсивна смуга ФЛ кристалів Pb_2MoO_5 поблизу 600 нм має максимум збудження 3,95 еВ. Оскільки розрахунки показують, що в люмінесценції беруть участь атоми кисню, а в Pb_2MoO_5 атоми кисню входять не тільки в групи $(MoO_4)^{2-}$, а й в ланцюжки $Pb - O$, потрібні додаткові дослідження природи ФЛ у подвійному молібдаті свинцю.

2.4. Аморфні та склокерамічні з'єднання сімейства $Li_2O-xGeO_2$

Створення гетерогенних систем є одним з ефективних способів отримання нових функціональних матеріалів. Посилення ролі поверхні і розмірні ефекти дозволяють отримати більш високі значення необхідних параметрів, а в деяких випадках призводять до виникнення якісно нових фізичних явищ. Зокрема, даний підхід використовується при отриманні склокерамічних систем шляхом термічної обробки та кристалізації вихідної аморфної фази. Встановлення режимів термічної обробки вихідного скла дозволяє отримувати високодисперсні стани, для яких значна частина простору зайнята впорядкованими нанорозмірними областями. Синтез і вивчення властивостей наноструктурованих багатофазних з'єднань визначає стратегічний напрям розвитку фундаментальної та прикладної фізики твердого тіла.

Наноструктурування успішно використовується при отриманні діелектриків з високим іонним внеском в електричну провідність. Зменшення розмірів v

структурних неоднорідностей в твердих електролітах дозволяє в межах одного хімічного складу отримати перехід від стану, що не проводить струм до такого, що проводить, стимулювати перехід в суперіонну фазу, змінити механізм переносу заряду: аніонний на катіонний, міжвузольний на вакансійний. Останнім часом зростає інтерес до просторово неоднорідних твердих електролітів, які складаються більш ніж з однієї фази. Як фази розглядаються області різного хімічного складу, структурні фази або по-різному орієнтовані кристаліти однієї речовини. Крім хімічного складу і структури фаз, для гетерогенних матеріалів істотними факторами є відносний об'єм і розміри однорідних областей, характер їх просторового розподілу. При отриманні склокерамічних систем визначення стехіометрії і температурних режимів дозволяє контролювати хімічний склад, структуру і морфологію упорядкованих областей і міжфазного простору.

Для отримання сполук з високою іонною провідністю перспективні представники сімейства літєвих германатів $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$, провідність яких визначається рухом іонів Li. Подібно до суперіонних провідників, каркасна структура літєвих германатів задовольняє умовам високої мобільності іонів Li. Без сумніву, отримання і дослідження електричних властивостей скла і склокераміки літєвих германатів є актуальним для фундаментальної фізики твердого тіла і прикладного матеріалознавства. Співробітниками кафедри були встановлені закономірності процесів розклування і кристалізації аморфної фази стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ [10]. Криві диференційної скануючої калориметрії (ДСК), отримані для першого циклу нагріву зразків вихідного скла (рис.11), демонструють екзотермічні аномалії, що свідчать про розклування при T_g і наступну кристалізацію аморфної фази. Для складу з $x=2.7$ на кривій ДСК спостерігається один максимум при температурі T_1 , тоді як кристалізація стекол з $x=7, 11.5$ та 18 відбувається поетапно. Для зразків скла з $x=7$ спостерігається два піки ДСК при T_1 і T_2 , для зразків з $x=11.5, 18$ з'являється третій пік при T_3 . Максимуми на кривих ДСК реєструються тільки в першому циклі нагріву і для наступних циклів охолодження та нагрівання відсутні.

Структура стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ і фазових станів, отриманих у процесі їх кристалізації, вивчалася методом рентгенофазового аналізу (РФА). На рентгенограмах (рис.12) можна бачити, що для вихідного скла спостерігається типове гало. Для зразків, нагрітих до температур між T_1 та T_2 і потім охолоджених, на фоні гало виникають рефлекси, що свідчать про появу впорядкованих областей зі структурою тетрагерманату літію $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($x=4$) і гептагерманату літію $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ ($x=7$). Для зразків, нагрітих вище T_2 , має місце зникнення зародків $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ і кристалізація термодинамічно стійкої фази $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Третій пік на кривій ДСК при T_3 спостерігається тільки для складів з надлишком GeO_2 відносно стехіометрії гептагерманату літію, що дозволяє віднести цю аномалію до кристалізації діоксиду германію. Тому скло з $x=11.5$ під час нагрівання до температур між T_2 і T_3 трансформується в склокераміку, що складається з кристалітів $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, оточених аморфною матрицею GeO_2 .

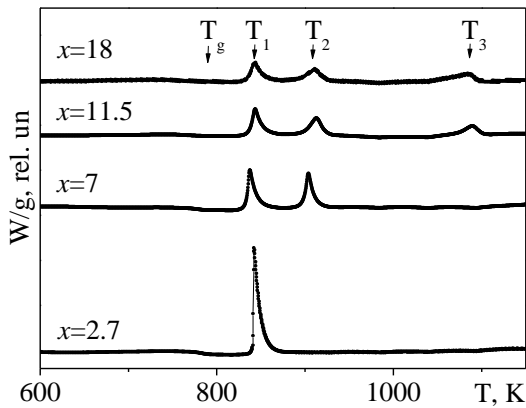


Рис. 11. Криві ДСК, отримані під час нагрівання стекел $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ [10]

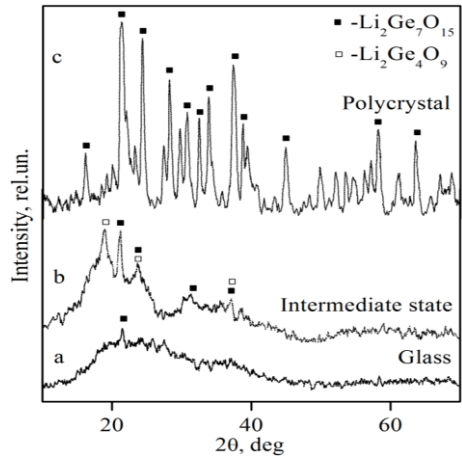


Рис. 12. Дифрактограми $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ у фазі скла (а), у проміжному (б) і полікристалічному (с) станах [10]

Морфологія отриманих зразків для складу з $x=7$ була досліджена методом атомної силової мікроскопії (АСМ). Обробка знімків АСМ дозволила отримати інформацію про розподіл, геометрію, середній розмір впорядкованих областей та механізм кристалізації. Було встановлено, що невелику частину об'єму зразків у фазі скла займають впорядковані області зі структурою гептагерманату літію і середнім лінійним розміром $d=35\pm 15$ нм. У проміжному стані розмір зародків становить $d=75\pm 30$ нм, при цьому впорядковані області займають близько 75% об'єму зразка. У полікристалічних зразках середній розмір кристалітів $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ знаходиться в мікрометровому діапазоні ($d=0.30\pm 0.12$ мкм), що дозволяє визначити цю фазу як мікрокристалічну.

На основі проведених комплексних досліджень було розроблено технологію отримання наноструктурованої склокераміки літєвих германо-германатів. Вимірювання електропровідності у змінному полі стекел, склокераміки та полікристалів системи $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ показало можливість виготовлення зразків у нанокристалічному стані з підвищеною електропровідністю у порівнянні з аморфною і мікрокристалічною фазами [11]. Оскільки збільшення електропровідності має місце для зразків одного хімічного складу, його причини можна пов'язати з розмірами і структурою впорядкованих областей, а також з характером розподілу фаз.

Механізм переносу заряду досліджувався методом імпедансної спектроскопії [12]. Спектри імпедансу для зразків складів з $x=7, 11.5$ в аморфному і мікрокристалічному станах являють собою дуги одного півкола, що відповідає паралельному RC-ланцюжку згідно з методом еквівалентних схем заміщення. Го-

дографи зразків складу з $x=7$ є дугами двох напівкіл, тоді як на діаграмах зразків складу з $x=11.5$ має місце тільки одна дуга. Експериментальні годографи описані еквівалентними схемами, що складаються з двох послідовно з'єднаних паралельних RC-кіл і одного паралельного RC-кола.

Оскільки провідність сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ визначається рухом мобільних іонів Li, різниця в спектрах імпедансу пов'язана з наявністю просторового розподілу іонів Li в об'ємі гетерофазного проміжного стану. У складі з $x=7$ нанообласті зі структурами $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ і $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ оточені аморфним середовищем, яке містить іони Li в меншій концентрації щодо вихідної стехіометрії через виникнення зародків тетрагерманату літію. Враховуючи, що гептагерманат і тетрагерманат літію мають подібний структурний мотив, високочастотна дуга спектру пов'язується з переносом заряду всередині зародків, а низькочастотна дуга – з провідністю в навколишній аморфній матриці. Для зразків складу з $x=11.5$ аморфна фаза, що оточує кристалічні зародки, практично не містить іонів Li і не дає внеску в спектри імпедансу. Єдина дуга на діаграмах відображає рух іонів Li всередині впорядкованих областей. Крім того, накопичення носіїв заряду на межах областей зі впорядкованою структурою дає ефект низькочастотної об'ємно-зарядової поляризації.

Було також встановлено, що висока електропровідність проміжного стану $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ пов'язується з більш високою рухливістю іонів Li в проміжному стані у порівнянні зі склом і мікрокристалічним станом.

Розроблена технологія отримання наноструктурованої склокераміки $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ шляхом термічної обробки стекол може бути використана для створення гетерофазних середовищ, електричні властивості яких істотно відрізняються від просторово-однорідних матеріалів того ж хімічного складу. Метод є ефективним для підвищення іонної провідності діелектриків.

Висновки

В першому розділі статті представлено основні результати технологічних розробок і комплексних досліджень, що проводяться співробітниками кафедри фізики твердого тіла та оптоелектроніки ДНУ в області фізики кристалів активних діелектриків, починаючи з середини минулого століття. Далеко не всі експериментальні методики та оригінальні роботи знайшли своє відображення у зв'язку з обмеженим обсягом статті. Достатньо відмітити, що за результатами роботи було захищено більше 50 кандидатських і 7 докторських дисертацій.

Сьогодні вчені кафедри працюють над створенням нових матеріалів для функціональної електроніки. Актуальні проблеми, сучасні тенденції, плідні нові підходи характерні для розробок, наведених у другому розділі статті. Передбачається продовження сумісно з вченими КНУ ім. Т.Г. Шевченка та Інституту фізики АН Чехії радіоспектроскопічних та оптичних досліджень кристалів молібдатів свинцю з метою підвищити їх оптичну якість та радіаційну стійкість. У

Технічному університеті м. Дармштадт (Німеччина) успішно проводяться спільні дослідження спектрів ЯМР ізотопу ${}^7\text{Li}$ у наноструктурованій склокераміці $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ з метою встановити динаміку руху іонів літію, що планується використати у подальшій роботі зі створення ефективних матеріалів для автономних джерел живлення.

Бібліографічні посилання

1. **Moiseyenko, V.** Modification of optical properties of 2,5-bis(2-benzoxazo-1yl)hydroquinone in opal photonic crystals [Text] / V. Moiseyenko, M. Dergachov, B. Abu Sal, A. Yevchik // Ukrainian Journal of Physical Optics. – 2013. – V.14, No. 4. – P.225–232.
2. **Moiseyenko, V.N.** The possibility for surface-enhanced Raman scattering and spontaneous parametric down-conversion by globular photonic crystals infiltrated with dielectrics [Text] / V.N. Moiseyenko, M.P. Dergachov, V.G. Shvachich, A.V. Yevchik // Ukrainian Journal of Physical Optics. – 2009. – V.10, No. 4. – P.201–205.
3. **Moiseyenko, V.N.** Spontaneous parametric scattering of light in spatially inhomogeneous nonlinear media based on photonic crystals [Text] / V.N. Moiseyenko, M.P. Dergachov, V.G. Shvachich // Optics and spectroscopy. – 2012. – Vol.112, No.2. – P. 198–200.
4. **Moiseyenko, V.** Nanocomposites on the base of synthetic opals and nanocrystalline phases of Bi-containing active dielectrics [Text] / V. Moiseyenko, M. Derhachov, B. Abu Sal, R. Holze, and M. Brynza // in Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies and Applications, Ed. by O. Fesenko, L. Yatsenko. – Switzerland, Springer, 2017. – P.661–674.
5. **Kruzina, T.V.** Thermal treatment and dielectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystal [Text] / T.V. Kruzina, V.M. Sidak, M.P. Trubitsyn, S.A. Popov and J. Suchanicz // Ferroelectrics. – 2014. – Vol. 462, No.1. – P. 140 – 144.
6. **Kruzina, T.V.** Deposition of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ films by magnetron sputtering. [Text] / T. V Kruzina, S.A. Popov, Yu. N. Potapovich, A. S. Rutskiy, A. N. Kurylov // Вісник Дніпропетровського університету. Сер. «Фізика, радіоелектроніка» – 2016. – Vol. 24, No.23. – P.100-105.
7. **Volnyanskaya, I.P.** Electron Paramagnetic Resonance and Partial Density of States of Copper Impurity Ions in Pb_2MoO_5 Crystals [Text] / I.P. Volnyanskaya, S.G. Nedel'ko, Yu.A. Khizhnyi, V.P. Chornii, M.P. Trubitsyn, and D.S. Bondar // Physics of the Solid State, – 2015/– Vol. 57, No. 7.– P. 1399–1406.
8. **Nedilko S.** Luminescence spectroscopy and electronic structure of the PbMoO_4 and Pb_2MoO_5 single crystals [Text] / S. Nedilko, V. Chornii, Yu. Hizhnyi, M. Trubitsyn, I. Volnyanskaya // Optical materials. – 2014. – V.36, No. 10.– P. 1754-1759.
9. **Buryi, M.** Electron self-trapped at molybdenum complex in lead molybdate: An EPR and TSL comparative study [Text] / M. Buryi, V. Laguta, M. Fasoli, F. Moretti, M. Trubitsyn, M. Volnianskii, A. Vedda, M. Nikl // Journal of Luminescence, 2017. – Vol.192, – pp. 767-774.

10. **Volnianskii, M.D.** Devitrification of the $\text{Li}_2\text{O}-x(\text{GeO}_2)$ [Text] / M.D. Vol-nianskii, O.O. Nesterov, M.P. Trubitsyn // *Ferroelectrics*. – 2014. – V. 466, No 1. – P. 126-130.
11. **Nesterov, O.O.** Metastable state of the $\text{Li}_2\text{O}-11.5\text{GeO}_2$ glass-ceramics with a high electrical conductivity [Text] / O.O. Nesterov, M.P. Trubitsyn, D.M. Volnyanskii // *Physics of the Solid State*, – 2015/– Vol. 57, No. 4.– P. 683–688.
12. **Нестеров, А.А.** Спектры комплексного импеданса стекла и стекло-керамики $\text{Li}_2\text{O}-11.5(\text{GeO}_2)$ [Text] / А.А. Нестеров, М.П. Трубицын, С.Н. Пляка, Д.М. Волнянский // *ФТТ* – 2015. – Т. 57, No 9. – С. 1715-1719.