

ОСОБЛИВОСТІ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ
І МАГНІТНО-РЕЗОНАНСНИХ ХАРАКТЕРИСТИК
НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ТАНТАЛАТУ КАЛІЮ

І.С. ГОЛОВІНА,¹ І.Н. ГЕЙФМАН,² М.М. ПРОКОПІВ³

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03028)

²Quality Engineering Education, Inc.
(Buffalo Grove, IL 60089, USA)

³Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України
(Вул. Автозаводська, 2, Київ 04074)

УДК 538.955: 538.956
© 2012

У температурній залежності діелектричної проникності нанокристалічного танталату калію виявлено широкий максимум у інтервалі $20 < T < 40$ К, який не залежить від частоти вимірювань. Припускається, що даний максимум свідчить про наявність сегнетоелектричного фазового переходу із температурою Кюрі $T_c = 29 \pm 2$ К. Встановлено, що діелектрична проникність підпорядковується закону Кюрі–Вейса, і визначено сталу Кюрі–Вейса $C = (2,5 \pm 1) \cdot 10^3$ К. Причиною фазового переходу вважається наявність неідентифікованої домішки, яка локально порушує кубічну симетрію ґратки і приводить до появи полярних мікрообластей. У спектрах ЕПР виявлено два типи ліній. Обговорено можливе застосування нового матеріалу.

1. Вступ

Танталат калію (KTaO_3) добре зарекомендував себе як матеріал для мікрохвильових діелектричних резонаторів, що використовують при фіксованій температурі, які суттєво підвищують чутливість спектрометрів електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) [1–5]. Ефективність цього матеріалу зумовлена високою діелектричною проникністю ($\epsilon = 261$ при 300 К) і низькими діелектричними втратами ($\tan \delta = 0,001$ при 300 К). KTaO_3 належить до класу перовскітів за своєю структурою (просторова група O_h^1). Він є віртуальним сегнетоелектриком, і його симетрія залишається кубічною до температури 0 К [6]. У монокристалічному танталаті калію діелектрична проникність монотонно зростає зі зниженням температури

і досягає $4 \cdot 10^3$ при 4,2 К [7]. Оскільки розмір діелектричного резонатора визначається безпосередньо значенням діелектричної проникності матеріалу, а саме: розмір є обернено пропорційним до $\epsilon^{1/2}$, стрімка залежність $\epsilon(T)$ не дозволяє використати резонатор, розроблений для кімнатної температури, в експериментах ЕПР при рідкому азоті, наприклад ($\epsilon \approx 800$ при 77 К).

Нещодавно розроблено нову технологію синтезу танталату калію шляхом окислення порошку металічного танталу розплавленим нітратом калію з добавками гідроксиду калію [8]. Встановлено, що даний метод дозволяє отримувати нанодисперсний порошок із середнім розміром кристалів 80 нм. Оскільки відомо, що керамічні зразки мають загалом нижчу діелектричну проникність у порівнянні із монокристалічним станом, ми прагнемо встановити, які діелектричні властивості має кераміка, виготовлена із нанокристалічного порошку танталату калію, і чи є вона перспективною для виготовлення діелектричних резонаторів, які б застосовувалися для підвищення чутливості методу ЕПР при низьких температурах, зокрема при 77 К. Поряд із цим у даній роботі реєструються і аналізуються спектри ЕПР для визначення наявності домішок як у порошках, так і у керамічних зразках.

2. Методика досліджень

Детальний опис синтезу зразків наведено у роботі [8].

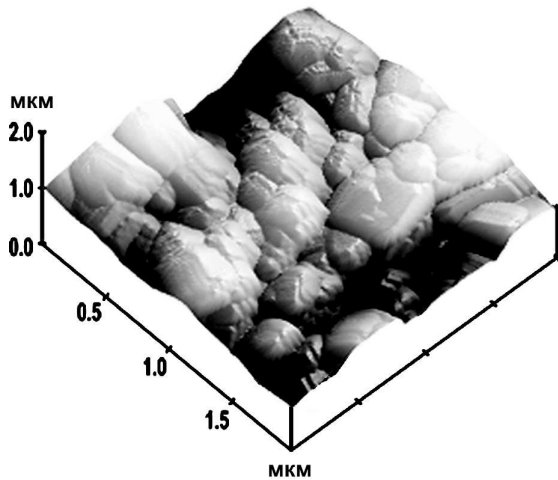


Рис. 1. АСМ зображення неполірованої поверхні керамічного зразка

Склад продуктів синтезу досліджували методом рентгенофазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-3М в $\text{Cu}_K\alpha$ випромінюванні. Встановлено, що утворюється чиста фаза кубічного KTaO_3 з параметром ґратки $a = 3,988 \text{ \AA}$. Розміри кристалітів оцінювали з дифрактограми за формулою Дебая–Шеррера:

$$d = \frac{0,9\lambda}{B \cos \Theta}, \quad (1)$$

де $\lambda = 0,1542 \text{ нм}$ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, B – півширина дифракційного максимуму в радіанах, Θ – кут, що відповідає положенню дифракційної лінії на рентгенограмі.

Для досліджень відібрані порошки різної дисперсності: порошок №1 – 70 нм, порошок №2 – 80 нм і порошок №3 – 90 нм.

Для отримання керамічних зразків кожен із порошків пресували під тиском 245, 345 і 490 МПа при кімнатній температурі у циліндричні таблетки діаметром 5 мм і товщиною 1–2 мм. Кожен із трьох порошків розділено на дві партії – до однієї партії перед пресуванням додавали спирт до утворення кашоподібної суміші, а інша партія пресувалася без додавання спирту. Спресовані порошки спікалися при температурі 1250 °С протягом 2 годин.

Морфологія поверхні керамічних зразків (розмір і форма кристалітів) встановлювалася за допомогою атомного силового мікроскопа (АСМ) NanoScope IIIa Dimension 3000™ (Digital Instruments, USA).

Для проведення діелектричних вимірювань на паралельні поверхні таблеток впалювали срібну пасту при температурі 500 °С.

Діелектрична проникність і діелектричні втрати зразків вимірювалися за допомогою цифрового вимірювача LCR E7-20 у широкому інтервалі частот, від 25 Гц до 1 МГц, у температурному інтервалі $4,2 < T < 300 \text{ К}$.

Спектри ЕПР реєстрували на спектрометрі Radioran SE/X 2544 у 3-см діапазоні довжин хвиль при температурі 300 К.

3. Результати та їх обговорення

Вимірювання пористості керамічних зразків, виготовлених із порошків №1, 2 і 3, які були спресовані під тиском $P = 245 \text{ МПа}$ і $P = 345 \text{ МПа}$, подано у таблиці. Таблетки із порошків №1 і №3, спресовані під тиском $P = 490 \text{ МПа}$, розсипалися після спікання. Таблетки із порошку №2, спресовані під тиском $P = 490 \text{ МПа}$, розшарувалися відразу після пресування. Із аналізу даних, наведених у таблиці, можна зробити висновок, що кращими умовами пресування для отримання кераміки з найменшою пористістю є тиск 245 МПа і додавання невеликої кількості спирту до порошку перед пресуванням. Оскільки всі спресовані зразки спікалися при однаковій температурі і з однаковим часом витримки при ній, вплив цих факторів не встановлювався.

Для подальшого дослідження відібрано зразок із найменшою пористістю – це керамічний зразок, виготовлений із порошку №3.

Морфологію поверхні вибраного керамічного зразка, дослідженого за допомогою АСМ, подано на рис. 1. На неполірованій поверхні видно утворення агломератів кубічної форми відповідно до симетрії кристала. Агломерати складаються із кристалітів, розмір яких становить від 100 до 500 нм. Відсутність рідкої фази під час спікання підтверджується чіткими гранями кристалітів.

Температурні залежності діелектричної проникності ϵ , одержані на частотах 25 Гц, 1 кГц, 100 кГц і 1 МГц, наведено на рис. 2.

Діелектричні втрати ($\tan\delta$) вимірювалися паралельно з діелектричною проникністю (ϵ). У темпера-

Пористість керамічних зразків, виготовлених із порошків №1, 2 і 3

| № порошку | $P = 245 \text{ МПа}$ | | $P = 345 \text{ МПа}$ | |
|-----------|-----------------------|------------|-----------------------|------------|
| | Зі спиртом | Без спирту | Зі спиртом | Без спирту |
| 1 | 55% | 58% | 62% | 67% |
| 2 | 32% | 36% | 46% | 54% |
| 3 | 22% | 28% | 48% | 52% |

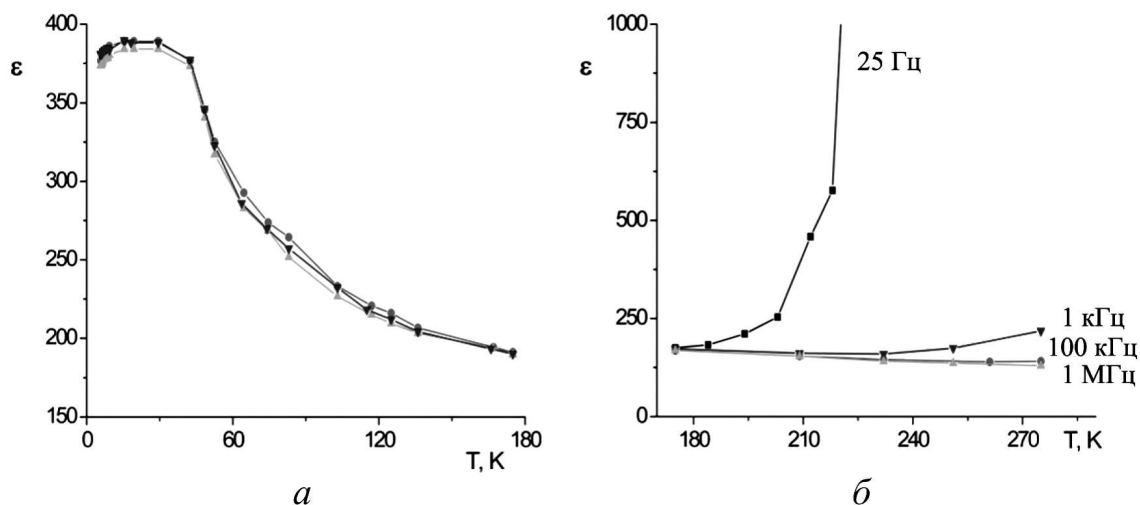


Рис. 2. Температурні залежності діелектричної проникності ϵ керамічного зразка KTaO_3 , одержані на вимірювальних частотах 25 Гц (■), 1 кГц (▼), 100 кГц (●) і 1 МГц (▲) у інтервалах 4,2–180 К (а) і 180–290 К (б)

турному інтервалі $20 < T < 180$ К втрати практично не змінювалися і становили $\tan\delta=0,025$ на частотах 1 і 100 кГц та $\tan\delta = 0,02$ на частоті 1 МГц. В області 10 – 20 К спостерігалось невелике підвищення втрат до $\tan\delta=0,03$ на частотах 1 і 100 кГц та до $\tan\delta=0,025$ на частоті 1 МГц.

Як видно з рис. 2, для $T > 180$ К існує сильна частотна залежність ϵ у області частот 25 Гц – 1 кГц, а для $T < 180$ К вона практично відсутня. Імовірно, ця залежність зумовлена значним підвищенням провідності у високотемпературному інтервалі [8, 9]. В області 20–30 К існує широкий максимум діелектричної проникності із найвищим значенням $\epsilon=390\text{--}400$. Наявність такого максимуму привернула нашу увагу, оскільки у монокристалічному танталаті калію він відсутній [7]. Відомо, що максимум у температурній залежності діелектричної проникності може означати: 1) наявність фазового переходу (ФП) або 2) присутність домішок (чи власних дефектів), які спричиняють релаксаційну поляризацію. Розглянемо першу можливу причину виникнення максимуму. Відомо, що появу сегнетоелектричного ФП можуть спричинити такі зовнішні чинники, як електричне поле, легування або тиск. Оскільки для отримання кераміки, вихідний порошок пресувався під значним тиском, це може бути причиною появи ФП. Так, авторами [10] показано, що тиск 525 МПа спричиняє появу ФП у кристалі KTaO_3 при 2 К. Крім того, розмірні ефекти впливають на зміну температури сегнетоелектричного ФП, яка називається температурою Кюрі (T_c). У роботі [11], наприклад, розрахунки, зроблені за теорією Ландау–Гінзбургу–Девоншира, вказують на те,

що в танталаті калію в нанорозмірній області (<100 нм) може з'явитися далекодієне сегнетоелектричне упорядкування. При цьому температура Кюрі підвищується від $T_c = 20$ К при розмірі частинок 80–90 нм до $T_c = 300$ К при розмірі 7 нм (якщо коефіцієнт деформації частинок $\mu = 40$ Н/м). Крім безпосередньо сегнетоелектричного ФП у танталаті калію може реалізовуватися перехід у стан дипольного скла. Такий тип ФП виявляється, наприклад, при легуванні цього матеріалу малою кількістю літійу або ніобію [12, 13]. У будь-якому випадку для експериментального встановлення наявності ФП і його типу в нашому керамічному зразку необхідно провести окремі дослідження поляризації і динаміки м'якої моди у низькотемпературній зоні (при $4,2 < T < 30$ К), що може стати метою наступної роботи. Відносно другої причини появи максимуму відомо, що наявність релаксаційної поляризації, зазвичай, проявляється у частотній залежності $\epsilon(T)$, за якої максимум ϵ зменшується по величині і зсувається в область більш високих температур зі збільшенням частоти. Так, наприклад, у роботі [14] спостерігали частотну залежність діелектричної проникності на керамічних зразках титанату стронцію, легovanого лантаном. А в роботі [15] виявлено діелектричну релаксацію на кераміці титанату стронцію, легovanого ванадієм. Оскільки титанат стронцію також є віртуальним сегнетоелектриком і за багатьма властивостями подібний до танталату калію, на основі вказаних робіт автори [16] вважають, що у керамічних зразках танталату калію теж присутні домішки (наприклад, ванадію), які спричиняють появу максимуму у залежності $\epsilon(T)$ і характерні осо-

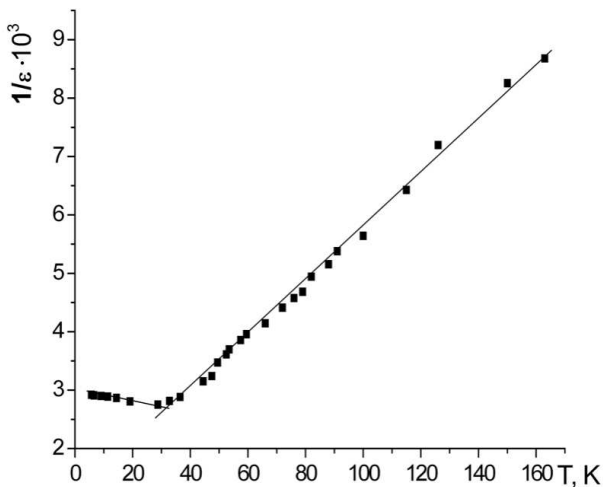


Рис. 3. Температурна залежність оберненої діелектричної проникності $1/\epsilon$

близості у поведінці поляризації. Щодо нашого зразка, можна стверджувати, що оскільки вимірювання діелектричної проникності не виявили суттєвої залежності від частоти при $T < 180$ К (рис. 2), це вказує на відсутність релаксаційної поляризації, а також реалізації стану дипольного скла у даному матеріалі.

Розглядаючи тільки інтервал температур $T < 180$ К, де провідність не є визначальною, ми отримали залежність $1/\epsilon = f(T)$, подану на рис. 3, із якої видно, що діелектрична проникність підпорядковується закону Кюри–Вейса у формі $\epsilon = \epsilon_{\phi} + C(T - T_c)^{-1}$, де $\epsilon_{\phi} = 125 \pm 10$ – фонові проникність ґратки (при $T \rightarrow \infty$), температура Кюри $T_c = 29 \pm 2$ К, і стала Кюри–Вейса $C = (2,5 \pm 1) \cdot 10^3$ К. Зауважимо, що у монокристалах танталату калію фонові проникність ґратки $\epsilon_{\phi} = 48$, а стала Кюри–Вейса $C = 5 \cdot 10^4$ К [6].

Зауважимо, що дані, наведені на рис. 2, відповідають композиту: кристали ґратки KTaO_3 з високою діелектричною проникністю, розділені порами з низькою діелектричною сталістю. Тобто ми вимірюємо діелектричну сталість керамічного зразка, в яку вносять свій внесок пори. Для оцінки значення діелектричної сталісті безпосередньо матеріалу, без внеску пор, можна використати методику, викладену у роботі [17]. Згідно з цією методикою пори розглядаються як випадкові включення з $\epsilon_2 = 1$ у високо поляризовану матрицю з ϵ_1 , тобто $\epsilon_1 \gg \epsilon_2$. У такому випадку діелектрична проникність композиту визначається як $\epsilon_m \approx \epsilon_1(1 - 1,5V_2)$, де V_2 – об’єм пор. Для нашого керамічного зразка з найменшою пористістю, $V_2 \approx 0,2$. Тоді маємо $\epsilon_1 \approx 557$ при $T = 29$ К.

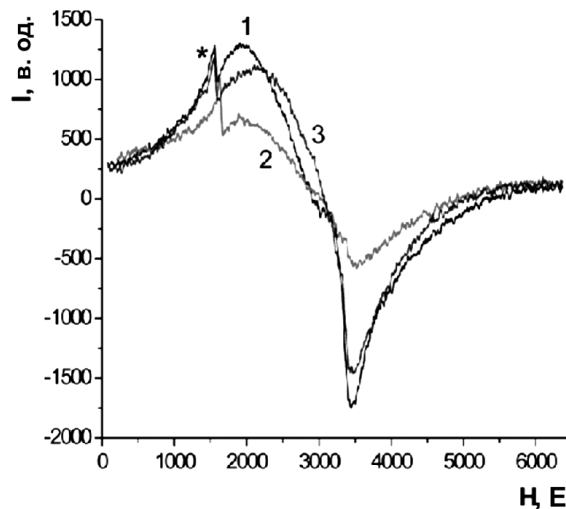


Рис. 4. Спектри ЕПР, зареєстровані на частоті $\nu = 9386$ МГц на порошках №1 (лінія 1), №2 (лінія 2) і №3 (лінія 3)

На всіх порошках №1, 2 і 3 зареєстровано спектри ЕПР, наведені на рис. 4. Всі спектри записані при однакових умовах: падаюча НВЧ потужність 10 МВт, модуляція 2,5 Е, підсилення $4 \cdot 10^4$. Але маса порошків була різною: №1 – 69,3 мг, №2 – 46,2 мг, №3 – 50,5 мг. Як видно із рис. 4, у всіх порошках спектри якісно ідентичні і складаються із дуже широкої несиметричної лінії. Зірочкою (*) на рис. 4 позначено лінію від пробірки, в якій проводився експеримент. Широка порошкова лінія не має кутової залежності.

Для контролю появи зареєстрованого сигналу ЕПР було досліджено реактиви, які використовувалися при синтезі порошків, а саме порошок танталу (Ta), нітрат калію (KNO_3) і гідроксид калію (KOH). У KOH сигналів ЕПР не зареєстровано, а у порошок танталу і у нітраті калію спостерігаються сигнали, наведені на рис. 5. Умови запису були однакові: НВЧ потужність 10 МВт, модуляція 3,2 Е, підсилення $1 \cdot 10^5$.

Спектри ЕПР зареєстровано також на керамічному зразку, виготовленому із порошку №3 (рис. 6). Спектри записано при двох орієнтаціях керамічної таблетки відносно постійного магнітного поля (\mathbf{H}) при однакових умовах запису: НВЧ потужність 10 мВт, модуляція 2,5 Е, підсилення $4 \cdot 10^3$. Як видно з рис. 6, спектр керамічного зразка також є широкою несиметричною лінією, яка має чітку кутову залежність. При орієнтації магнітного поля перпендикулярно напрямку тиску при пресуванні (\mathbf{P}), тобто при $\mathbf{H} \perp \mathbf{P}$, ширина лінії становить 1660 Е. При орієнтації поля вздовж напрямку тиску, тобто при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{P}$, ширина лінії трохи менша і становить близько 1350 Е. Крім

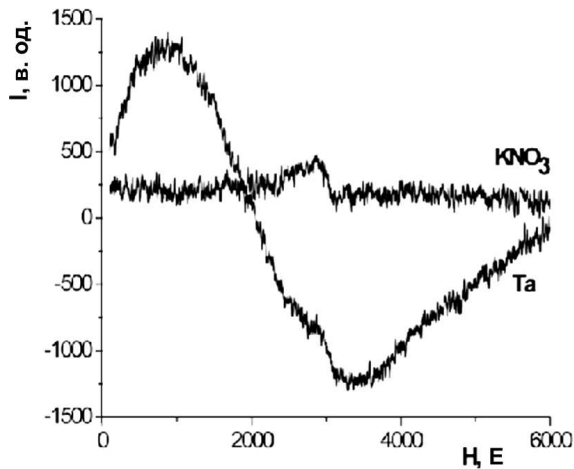


Рис. 5. Спектри ЕПР порошку Та і KNO_3 , записані на частоті $\nu = 9391$ МГц (Та) і $\nu = 9380$ МГц (KNO_3)

того, видно, що при повороті змінюється форма лінії та відбувається неоднакове зміщення максимуму і мінімуму. Так, максимум лінії зміщується на 460 Е, тоді як мінімум зміщується всього на 190 Е. Така неоднорідність зсуву може вказувати на наявність у спектрі декількох сигналів різної природи.

Для підтвердження цього припущення нами проведено розкладання експериментального спектра, отриманого на порошковому зразку №3, із використанням комп'ютерного пакета Magic Plot. Як видно з рис. 7, спектр складається із шести сигналів. Однозначність проведеного розкладання визначалась за досягненням мінімальної похибки (розкладання на іншу кількість або вибір іншої форми сигналів приводили до підвищення похибки). Із них два сигнали, позначені цифрою I, мають ширини $\Delta H_{\text{pp}} = 1100$ Е ($H_{\text{res}} = 2620$ Е) і $\Delta H_{\text{pp}} = 600$ Е ($H_{\text{res}} = 3060$ Е), сигнал, позначений цифрою II, має ширину $\Delta H_{\text{pp}} = 260$ Е ($H_{\text{res}} = 3300$ Е) і три сигнали малої інтенсивності мають ширину 60–90 Е. Всі лінії мають лоренціанову форму. Відзначимо, що найширший сигнал, з $\Delta H_{\text{pp}} = 1100$ Е, знаходиться у суттєво нижчому полі (порівняно з $g = 2,0023$), а за інтегральною інтенсивністю у 5 разів більший сигнал з $\Delta H_{\text{pp}} = 600$ Е і на порядок більший за інші сигнали. Така сукупність властивостей вказує на те, що даний сигнал за своєю природою відрізняється від інших. Зазвичай такі властивості є характерними для сигналів феромагнітного поглинання. Сигнал з $\Delta H_{\text{pp}} = 600$ Е також має суттєво більшу інтегральну інтенсивність за звичайні сигнали ЕПР і може бути сигналом від суперпарамагнітних нанокластерів. Інші сигнали не мають таких

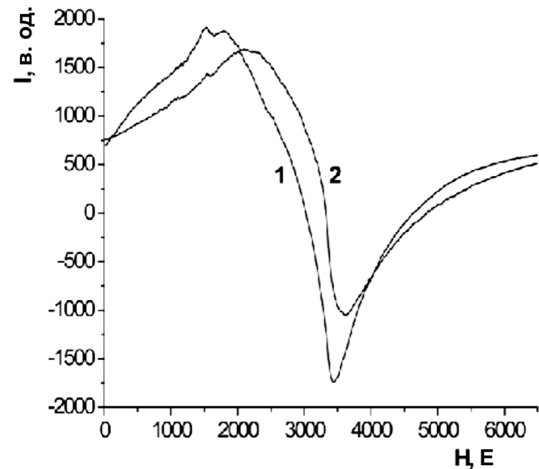


Рис. 6. Спектри ЕПР керамічного зразка, зареєстровані при 300 К на частоті $\nu = 9385$ МГц при двох орієнтаціях таблетки відносно постійного магнітного поля \mathbf{H} : лінія 1 – $\mathbf{H} \perp \mathbf{P}$; лінія 2 – $\mathbf{H} \parallel \mathbf{P}$. \mathbf{P} – напрямок тиску під час пресування

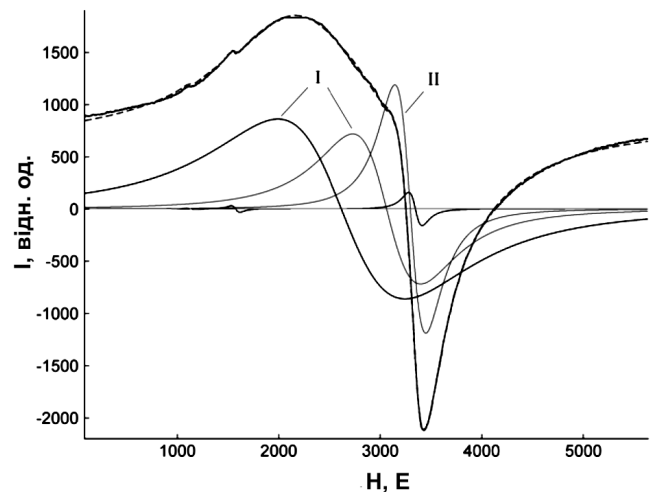


Рис. 7. Розкладання експериментального спектра порошку №3, зареєстрованого при 300 К на частоті $\nu = 9367$ МГц

особливостей і є звичайними сигналами ЕПР від індивідуальних парамагнітних центрів.

Також підтвердженням наявності феромагнітних включень у нашому матеріалі може бути такий експеримент. Порошок KTaO_3 змішуємо з парафіном і поміщаємо у кварцову ампулу. Далі при $T = 300$ К записуємо спектр, який не має кутової залежності. Потім суміш з ампулою підігрівимо до $T = 380$ К і вносимо у постійне магнітне поле близько 0,65 Т. Після цього ампулу охолоджуємо до $T = 300$ К і знову записуємо спектр, який ставав анізотропним. Причому магнітна анізотропія проявлялася відносно напрямку намагнічування. Подальші нагрівання і охолодже-

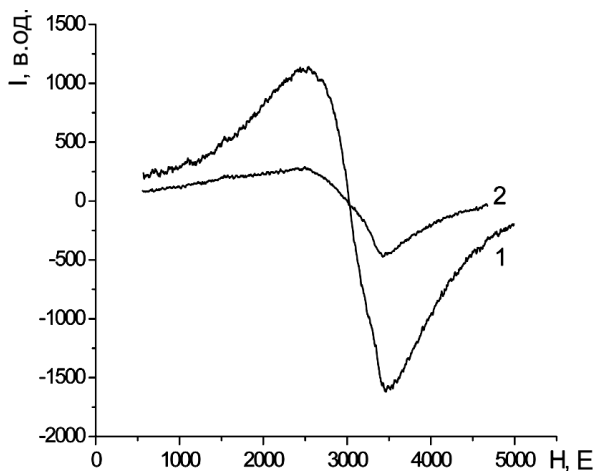


Рис. 8. Спектри ЕПР нанопорошків KTaO_3 , синтезованих із металічного Ta (спектр 1) і з окису Ta_2O_5 (спектр 2), записані при однакових умовах на частоті $\nu=9354$ МГц

ння ампули з перемагнічуванням у іншому напрямку приводили до відповідної зміни напрямку анізотропії спектра.

Якісне порівняння спектрів порошоків і керамічно-го зразка KTaO_3 із спектрами реактивів Ta і KNO_3 дозволяє висловити припущення про те, що сигнали у продукті синтезу складаються з сигналів від центрів, які знаходяться у реактивах. Кількісне порівняння інтегральних інтенсивностей сигналів у порошок №3 (рис. 4) і у порошок Ta (рис. 5) з сигналом від еталонного зразка, у якому відома кількість спінів, і врахування маси порошоків вказує на те, що магнітні включення, які знаходяться у порошок Ta, можуть давати внесок у спектр порошок №3 приблизно на 60–70%. Це означає, що останні 30–40% магнітних включень надходять (або формуються) у порошок KTaO_3 у процесі синтезу.

Як відомо, у номінально чистих монокристалах танталату калію найбільш частою неконтрольованою домішкою, зареєстрованою методом ЕПР, є залізо. Зазвичай, це індивідуальні іони Fe^{3+} або Fe^{2+} , які заміщують у ґратці іони Ta^{5+} або K^{+} . Спектри ЕПР цих центрів – це лінії шириною від 50 до 90 Г різної симетрії від кубічної до ромбічної. Тому наше припущення полягає у тому, що в нанокристалічному танталаті калію також присутнє залізо, але, на відміну від монокристала, у нанорозмірному порошок іони заліза взаємодіють між собою. Таким чином, можна припустити, що сигнали I відображають наявність магнітних включень (кластерів) різних розмірів, тоді як три вузьких сигнали малої інтенсивності відображають присутність у матеріалі також індивідуальних

(незв'язаних у кластери) парамагнітних іонів (ймовірно, заліза). Відносно природи сигналу II автори поки що не мають жодних припущень.

Для використання нанокристалічного танталату калію у ролі матеріалу резонатора, необхідною умовою є відсутність власних сигналів ЕПР. Щоб досягти цієї умови і для перевірки того, що частина спектра відображає центри, які з'являються під час синтезу, ми синтезували зразок з використанням не металічного Ta, а окису Ta_2O_5 , який є особливо чистим за специфікацією. Відзначимо, що у спектрі ЕПР окису Ta_2O_5 не виявлено ніяких сигналів при 300 К. Але у синтезованому порошок також зареєстровано широку несиметричну лінію (рис. 8, спектр 2), інтегральна інтенсивність якої, з урахуванням маси порошок, майже утричі менша, ніж у порошок, синтезованому з використанням металічного Ta (рис. 8, спектр 1). Це підтверджує наведену вище оцінку, що 30–40% парамагнітних центрів надходять (утворюється) у процесі синтезу.

Мікроаналіз, проведений нами і описаний у роботі [18], виявив, що поміж магнітних елементів у нелегованому порошок KTaO_3 присутнє залізо і нікель, вміст яких становить $\sim 0,04$ мол.% і $0,008$ мол.% відповідно. Отже, можна зробити висновок, що спектр ЕПР у нанокристалічному порошок KTaO_3 являє собою два типи сигналів. Припускається, що їхнім джерелом є неконтрольована магнітна домішка. Для більш точного встановлення природи зареєстрованих спектрів проведено додаткові дослідження по впливу температури і різних атмосфер (кисню, водню, гелію) на спектр ЕПР [18].

Використовуючи отримані у роботі значення діелектричної проникності і діелектричних втрат кераміки KTaO_3 , проведено комп'ютерні розрахунки за допомогою програми Ansoft High Frequency Structure Simulator (HFSS version 10.0, Ansoft Corporation, Pittsburgh, PA, USA). Попередні результати вказують на можливість використання даного матеріалу для виготовлення резонаторів 3-см діапазону довжин хвиль, кожен з яких можна застосовувати при тій чи іншій добре фіксованій низькій температурі, а саме, скажімо, резонатора для вимірів із фіксацією його температури рідким азотом ($T = 77$ К) або резонатора з фіксацією його температури рідким гелієм ($T = 4,2$ К). Але при застосуванні таких резонаторів для підвищення чутливості методу ЕПР треба підбирати найчистіші реактиви і перевіряти чистоту обладнання для синтезу (наприклад, тиглі), щоб запобігти появі власних сигналів.

4. Висновки

У температурній залежності діелектричної проникності, отриманій на керамічному зразку нанокристалічного KTaO_3 , виявлено широкий максимум у інтервалі $20 < T < 40$ К. Цей максимум не зсувається до більших температур при підвищенні вимірювальної частоти від 25 Гц до 1 МГц. Висловлено припущення, що даний максимум свідчить про наявність сегнетоелектричного фазового переходу із температурою Кюрі $T_c = 29 \pm 2$ К. Встановлено, що діелектрична проникність дотримується закону Кюрі–Вейса і визначено сталу Кюрі–Вейса $C = (2,5 \pm 1) \times 10^3$ К. Оскільки результати АСМ показали, що розмір кристалітів у керамічному зразку становить більше 100 нм (250–300 нм), розмірні ефекти малої ймовірно приводять до появи фазового переходу. Причиною останнього слід вважати наявність неконтрольованих домішок, які руйнують високосиметричну кубічну ґратку і приводять до появи полярних мікрообластей.

У спектрах ЕПР виявлено два типи сигналів. Ми вважаємо, що спектр ЕПР зумовлений неконтрольованими домішками, як припускається іонів Fe, які перебувають у ґратці KTaO_3 як індивідуальні (не взаємодіючі) іони, а також, можливо, утворюють кластери, в яких взаємодіють між собою.

Автори висловлюють щире подяку Оксані Литвин і Петру Литвин за проведення АСМ експериментів, а також доктору О.О. Андрійко за синтез нанопорошків танталату калію.

- I.N. Geifman, I.S. Golovina, R.E. Zusmanov, and V.I. Kofman, *Technical Physics* **45**, 263 (2000).
- I.N. Geifman and I.S. Golovina, *J. Magn. Reson.* **174**, 292 (2005).
- I.N. Geifman and I.S. Golovina, *Concepts Magn. Reson. B* **26**, 46 (2005).
- Yu.E. Nesmelov, J.T. Surek, and D.D. Thomas, *J. Magn. Reson.* **153**, 7 (2001).
- A. Blank, E. Stavitski, H. Levanon, and F. Gubaydullin, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 2853 (2003).
- М. Лайнс, А. Гласс, *Сегнетоелектрики и родственные им материалы* (Мир, Москва, 1981), с. 286
- И.М. Бузин, И.В. Иванов, В.А. Чистяев, В.Ф. Чупраков, *Письма в ЖТФ* **6**, вып. 8, 457 (1980).
- О.О. Андрійко, І.В. Коваленко, Л.В. Черненко, С.А. Хайнаков, І.С. Головіна, І.Н. Гейфман, В.І. Лисін, *Наукові вісті НТТУ "КПІ" №1(57)*, 117 (2008).
- Ю.М. Поплавко, *Фізика діелектриків* (Вища школа, Київ, 1980).
- H. Uwe and T. Sakudo, *Phys. Rev. B* **15**, 337 (1977).
- A.N. Morozovska, Maya D. Glinchuk, and E.A. Eliseev, *Phys. Rev. B* **76**, 014102 (2007).
- U.T. Hochli, K. Knorr, and A. Loidl, *Adv. Phys.* **39**, 425 (1990).
- G.A. Samara, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 298 (1984).
- T.Y. Tien and L.E. Cross, *Jpn. J. Appl. Phys.* **6**, 459 (1967).
- J.D. Siegwarth and A.J. Morrow, *J. Appl. Phys.* **47**, 4784 (1976).
- J.D. Siegwarth, J.C. Holste and A.J. Morrow, *J. Appl. Phys.* **47**, 4791 (1976).
- D.F. Rushman and M.A. Strivens, *Proc. Phys. Soc.* **59**, 1011 (1947).
- I.S. Golovina, S.P. Kolesnik, V. Bryksa, V. Strelchuk, I.B. Yanchuk, I.N. Geifman, S.A. Khainakov, S.V. Svechnikov, and A.N. Morozovska, <http://arxiv.org/abs/1012.2295>.

Одержано 01.12.10

ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТАНТАЛАТА КАЛИЯ

И.С. Головина, И.Н. Гейфман, М.М. Прокопів

Резюме

В температурной зависимости диэлектрической проницаемости нанокристаллического танталата калия обнаружен широкий максимум в интервале $20 < T < 40$ К, который не зависит от частоты измерений. Предполагается, что данный максимум свидетельствует о наличии сегнетоэлектрического фазового перехода с температурой Кюри $T_c = 29 \pm 2$ К. Установлено, что диэлектрическая проницаемость следует закону Кюри–Вейсса и определена постоянная Кюри–Вейсса $C = (2,5 \pm 1) \cdot 10^3$ К. Возможной причиной фазового перехода является наличие неидентифицированной примеси, которая локально нарушает кубическую симметрию и приводит к появлению полярных микрообластей. В спектрах ЭПР обнаружено два типа линий. Обсуждено возможное применение нового материала.

PECULIARITIES IN DIELECTRIC AND MAGNETIC-RESONANCE CHARACTERISTICS OF NANOCRYSTALLINE POTASSIUM TANTALATE

I.S. Golovina¹, I.N. Geifman², N.M. Prokopiv³

¹V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine (41, Prosp. Nauky, Kyiv 03028, Ukraine),

²Quality Engineering Education, Inc. (Buffalo Grove, IL 60089, USA),

³V.M. Bakul Institute for Superhard Materials,
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(2, Avtozavodska Str., Kyiv 04074, Ukraine)

S u m m a r y

A broad peak independent of the measurement frequency has been detected in the temperature dependence of the dielectric constant of nanocrystalline potassium tantalate in the temperature interval $20\text{ K} < T < 40\text{ K}$. The observed maximum was supposed to

be associated with a ferroelectric phase transition at the Curie temperature $T_c = 29 \pm 2\text{ K}$. The dielectric constant was determined to obey the Curie–Weiss law, and the corresponding Curie–Weiss constant was obtained to equal $C = (2.5 \pm 1) \times 10^3\text{ K}$. An unknown impurity, which locally destroys the cubic symmetry of the lattice and gives rise to the formation of polar microregions, was supposed to be responsible for the phase transition. Two types of EPR spectra were revealed. A probable application of the new material has been discussed.