

УДК 542.06.54.03

О.І.В'юнов*, Б.А.Решитько, А.Г.Білоус

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО BaTiO₃ З КОЛОСАЛЬНОЮ ВЕЛИЧИНОЮ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОНИКНОСТІ **

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України,
просп. академіка Палладіна, 32–34, Київ, 03142, Україна*

* e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

Вивчено мікроструктуру, кристалохімічні параметри й електрофізичні властивості в широкому частотному інтервалі зразків діелектричної та напівпровідникової кераміки на основі титанату барію. Визначено вклади різних механізмів поляризації у величину діелектричної проникності досліджуваних зразків.

Ключові слова: напівпровідникова кераміка, титанат барію, колосальна діелектрична проникність, мікроструктура, рентгенівські порошкові дифрактограми, границя зерен.

ВСТУП. Останнім часом проводиться активний пошук матеріалів з особливими властивостями. Значний інтерес викликають складні оксидні системи, які включають перехідні метали та характеризуються високотемпературною надпровідністю [1, 2], колосальним магнітним опором [3, 4], аномально великою зміною електричного опору [5, 6], а також можуть утворювати мультиферойки [7, 8]. Ці властивості визначаються взаємодією електронної та фононої підсистем, що характерно для оксидних систем на основі перехідних металів. Науковий і практичний інтерес становлять матеріали, які характеризуються колосальною величиною діелектричної проникності ($\epsilon > 1000$) [9]. Їх використання дозволяє вирішувати проблеми мікромініатюризації електронних схем, розробляти пристрої для зберігання енергії.

Як правило, матеріали з високим значенням діелектричної проникності розробляють на основі сегнетоелектричних матеріалів. Високі значення діелектричної проникності сегнетоелектриків обумовлені наявністю спонтанної поляризації, доменної структури та рухомих до-

менних стінок. Крім механізму поляризації, який приводить до виникнення сегнетоелектричних властивостей, і, як наслідок, високих значень діелектричної проникності, є інші механізми поляризації, що можуть привести до підвищення ϵ , зокрема: формування хвилі зарядової густини [10, 11], стрибковий механізм провідності [12], виникнення переходу метал–діелектрик [13], а також різні механізми, які виникають тільки в оксидних системах, що містять перехідні метали [14, 15].

Значна кількість перерахованих механізмів поляризації (зокрема, сегнетоелектрична поляризація, стрибковий механізм провідності, виникнення переходу метал–діелектрик, а також внутрішній інтерфейс на границях зерен) може проявлятися в сегнетоелектриках–напівпровідниках на основі титанату барію (BaTiO₃), що кристалізується в структурі перовскіту [16, 17]. Діелектричний титанат барію набуває напівпровідникових властивостей при введенні донорних домішок, які приводять до часткового відновлення титану ($\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$) [18, 19]. При синтезі в атмосфері повітря матеріал стає не-

** Роботу виконано за фінансової підтримки цільової програми наукових досліджень НАН України “Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва” (Fine Chemicals).

однорідним за електрофізичними властивостями: об'єм зерен набуває напівпровідникових властивостей, а границі зерен проявляють діелектричні властивості через дифузію кисню по границям зерен, що супроводжується відновленням Ti^{3+} до Ti^{4+} [20]. Використовуючи донорні добавки з високою розчинністю в BaTiO_3 (якими, зокрема, є рідкісноземельні елементи з середніми величинами іонних радіусів — Y, Dy, Ho [21]), можна отримати матеріали з відтворюваними властивостями. У випадку ітрію напівпровідникові властивості утворюються в широкому інтервалі концентрацій з мінімумом при вмісті домішки 0.004 % мол. [22]. Неоднорідність напівпровідникового титанату барію за електрофізичними властивостями можна збільшити, застосовуючи акцепторні домішки (наприклад, Mn, Fe, Cr, Cu), які не входять у структуру перовскіту, а створюють на границях зерен акцепторні рівні, підвищуючи електричний опір границь зерен і формуючи там потенціальні бар'єри [23].

На електрофізичні властивості (величину діелектричної проникності і діелектричних втрат) таких систем значно впливають умови одержання, зокрема, концентрація донорних і акцепторних домішок, температура й атмосфера синтезу та спікання, тип електродів тощо. Важливим є з'ясування вкладу кожного з механізмів у величини діелектричної проникності та діелектричних втрат.

Мета даної роботи — синтез і дослідження електрофізичних властивостей діелектричного (BaTiO_3) і напівпровідникового ($(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$) титанату барію в широкому частотному інтервалі та з'ясування механізмів поляризації, які дають вклад у величину діелектричної проникності.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. У синтезі використовували BaCO_3 , TiO_2 , Y_2O_3 , SiO_2 марки ос.ч. Для забезпечення спікання з участю рідкої фази додавали TiO_2 (2 % ат. надлишку у порівнянні зі стехіометричною кількістю) [24], невелику кількість SiO_2 — як домішку для пониження температури спікання [25]. Вихідні реактиви просували з метою видалення вологи. Помел відбувся на вібромліній GKML-16 (Угорщина) в агатових барабанах з використанням халцедонових кульок. Після цього шихту ви-

сушували у сушильній шафі. Температура синтезу визначалася кількістю вільного оксиду барію в одержуваній шихті: після термообробки його концентрація була менше 1 %. Для рівномірного розподілу манган, що діє в напівпровідниковому титанаті барію ($(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$) як акцепторна домішка, вводили методом осадження з розчинів, використовуючи MnSO_4 та водний розчин аміаку кваліфікації ос.ч. Після синтезу та наступного помелу BaTiO_3 змішували з органічною зв'язкою (10 %-й полівініловий спирт), пресували шляхом одновісного пресування при 150 МПа в диски діаметром 10 мм і товщиною 3 мм та спікали при температурі $\sim 1360^\circ\text{C}$. Активне відновлення титану і висока щільність зразків служили критерієм вибору температури спікання, а швидкість охолодження забезпечувала окислення тільки границь зерен.

Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-4-07 (CoK_α -випромінювання). Структурні параметри полікристалічних зразків визначали методом повнопрофільного аналізу Рітвельда. Зйомку рентгенограм здійснювали в покроковому режимі в інтервалі $2\Theta = 10\text{--}150^\circ$ з кроком $\Delta 2\Theta = 0.04^\circ$ та експозицією 6 с. Зовнішні стандарти — SiO_2 (стандарт 2Θ) та Al_2O_3 (стандарт інтенсивності).

Розміри кристалітів вивчали за допомогою комплексу лабораторного обладнання на базі настільного скануючого електронного мікроскопу SEC miniSEM SNE 4500MB, обладнаного EDS spectrometer EDAX Element PV6500/00 F та SC7620 'Mini' Sputter Coater.

Омічні та запираючі контакти отримували випалюванням алюмінієвої та срібної паст відповідно. Вимірювання електрофізичних властивостей здійснювали на постійному і змінному струмі при кімнатній температурі та напруженості електричного поля 50 мВ/мм. Залежності комплексного імпедансу $Z = Z' + iZ''$ (Z' і Z'' — дійсна та уявна частини комплексного імпедансу) в широкому частотному (100 Гц—1 МГц) інтервалі отримували за допомогою аналізатора імпедансу 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer (Solatron Analytical). Еквівалентну схему і значення її компонентів визначали з використанням програми (Scribner Associates Inc., USA).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Для визначення проміжних фаз, які утворюються при синтезі методом твердофазних реакцій діелектричного (BaTiO_3) і напівпровідникового ($(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$) титанату барію, проводили ізотермічну термообробку порошків в інтервалі температур 600–1100 °С. На рентгенограмах суміші порошків діелектричного і напівпровідникового титанату барію після термообробки при температурах нижче температури синтезу (1100 °С) спостерігаються рефлексів кількох фаз. Перовскітна фаза переважає у всьому діапазоні температур. Проміжними фазами при синтезі були ортотитанат барію (Ba_2TiO_4) і тетратитанат барію (BaTi_4O_9). Після термообробки при 1100 °С обидва зразки були однофазними в межах точності рентгенівського методу (1 % мас.). Параметри кристалічної структури зразків визначали за допомогою повнопрофільного рентгеноструктурного аналізу Рітвельда (рис. 1). Після спікання

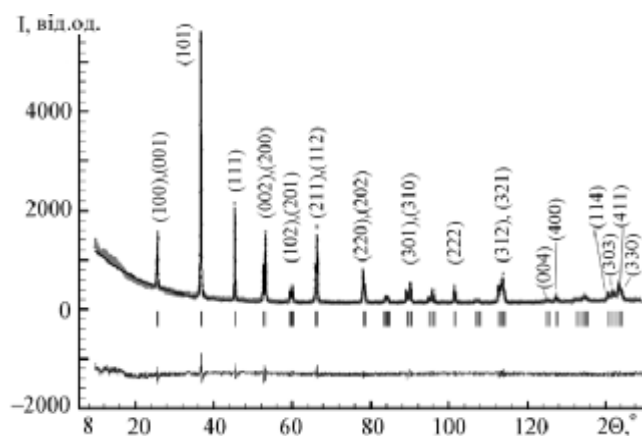


Рис. 1. Експериментальна (точки) і розрахункова (ліній) рентгенівські порошкові дифрактограми кераміки $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$. Вертикальні смуги — позиції піків, у дужках — індекси Міллера. Різницева крива показана нижче.

при температурі 1360 °С в атмосфері повітря вони кристалізуються в структуру перовскіту з просторовою групою $P4mm$ (Ba (Y) 1b (1/2 1/2 г), Ti (1a 0 0 0); O_1 1a (0 0 г); O_2 2b (1/2 0 г) [26]). Марганець (акцепторна домішка) вводився з розчину MnSO_4 у незначних кількостях ($\sim 10^{-2}$ % мол.), тому на рентгенограмах він не виявлений. Введення легуючої добавки мар-

Структурні параметри досліджуваних зразків кераміки

Параметри	BaTiO_3	$(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ + 0.004 % мол. Mn
Елементарна комірка		
a , Å	3.9929(1)	3.9935(3)
c , Å	4.0356(1)	4.0343(3)
V , Å ³	64.339(3)	64.335(8)
Позиції іонів (z/c)		
Ba	0.511(7)	0.515(8)
O1	0.44(1)	0.50(2)
O2	0.04(1)	0.05(2)
Показники узгодження		
R_b , %	3.89	4.15
R_f , %	2.98	2.99

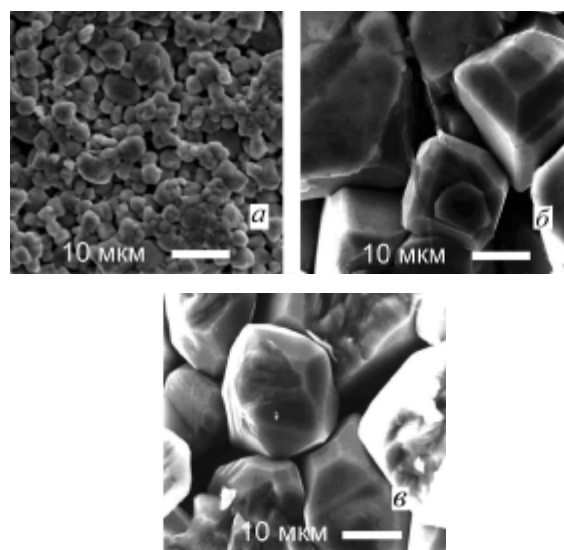


Рис. 2. Мікроструктура кераміки BaTiO_3 (а), $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ (б) та $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ + 0.004 % мол. Mn (в); $\times 1000$.

ганцю не впливає на параметри елементарної комірки досліджених зразків (таблиця).

Керамічні зразки діелектричного титанату барію характеризуються розмірами зерен ~ 4 мкм (рис. 2, а). В той же час як в напівпровідниковому титанаті барію розмір зерен суттєво більший (~ 35 мкм), що пояснюється аномальним ростом зерен у присутності рідкої фази [27], що утворюється завдяки евтектиці в системі 49.5 % мол. BaO — 50.5 % мол. TiO_2

з температурою плавлення 1322°C [28]. При введенні мангану в напівпровідниковий титанат барію середній розмір зерен кераміки практично не змінюється. В той же час введення марганцю призводить до зменшення провідності зразків у декілька разів (рис. 3), що пов'язано зі зростанням потенціальних бар'єрів на границях зерен.

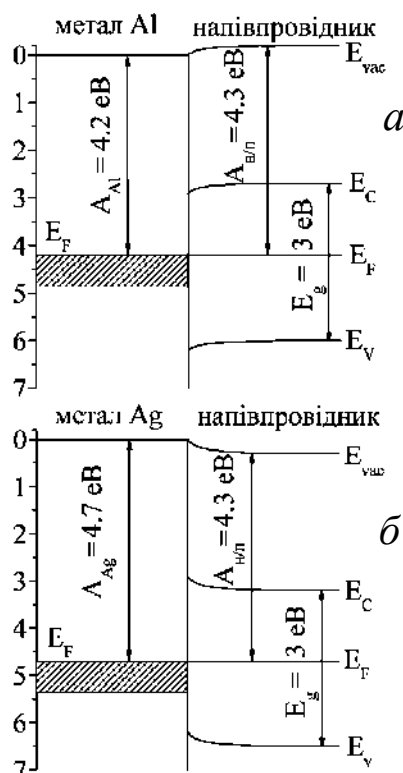


Рис. 3. Зонна діаграма контакту метал–напівпровідник, що утворюється при нанесенні на зразок $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3 + 0.004\%$ мол. Mn різних електродів: Al (а), Ag (б).

Зонна діаграма контакту метал–напівпровідник, що утворюється при нанесенні різних електродів (Al, Ag) на зразок $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3 + 0.004\%$ мол. Mn, побудована з використанням наступних величин: заборонена зона в титанаті барію $E_g = 3\text{ eV}$ [29], легування донорними добавками зміщує рівень Фермі в напрямку зони провідності на 0.1 eV [30], робота виходу електрона з напівпровідникового титанату барію $A_{\text{H/P}} = 4.3\text{ eV}$ [31], роботи виходу електрона з алюмінію та срібла складають $A_{\text{Al}} = 4.2$ та $A_{\text{Ag}} = 4.7\text{ eV}$ відповідно [32] (рис. 3).

У випадку Al робота виходу електрона з металу менша, ніж робота виходу з напівпровідника $A_{\text{H/P}} > A_{\text{M}}$ (рис. 3, а). В області контакту відбувається перехід електронів з металу в напівпровідник, в контактуючому шарі напівпровідника підвищується концентрація електронів (збагачений шар). На границі розділу метал–напівпровідник утворюється омичний контакт.

При використанні електродів на основі Ag робота виходу електронів з металу більша роботи виходу з напівпровідника: $A_{\text{H/P}} < A_{\text{M}}$ (рис. 3, б). В області контакту відбувається перехід електронів з напівпровідника в метал, в контактуючому шарі напівпровідника знижується концентрація електронів (збіднений шар). На границі розділу утворюється так званий бар'єр Шоткі (контакт є запираючим).

Застосування омичного або запираючого електродів впливає на діаграму імпедансу. При омичному контакті (Al) спостерігається деформоване півколо (рис. 4, крива 1), а при запираючому (крива 2) з'являється додатковий елемент — вертикальна або нахилена пряма, пов'язана з процесами на границі метал–напівпровідник. За омичного контакту (Al) реальна частина імпедансу (Z') (при $f = 0\text{ Гц}$, рис. 4) відповідає електричному опору зразка на постійному струмі. Провідність напівпровідникового тита-

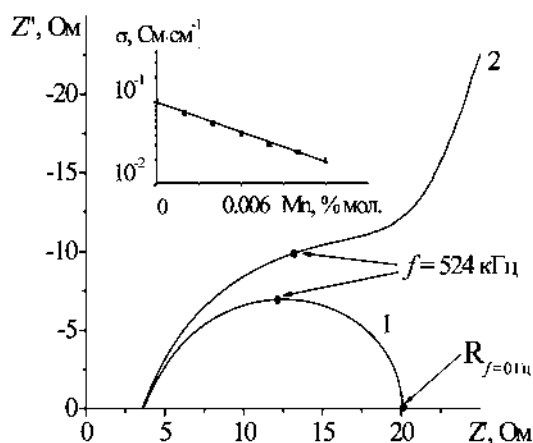


Рис. 4. Комплексний імпеданс зразка з алюмінієвими (омичними) (1) та срібними (запираючими) (2) електродами; вставка — провідність на постійному струмі.

нату барію зменшується з підвищенням концентрації марганцю, що пов'язано з ростом потенціальних бар'єрів на границях зерен. У напівлогарифмічному масштабі (рис. 4, вкладка) залежність є практично лінійною. Як відомо, провідність напівпровідникових матеріалів змінюється по експоненті в залежності від висоти потенціального бар'єру, яка пропорційна співвідношенню електронів в об'ємі зерен та акцепторних рівнів на границях [33]. Збільшення кількості мангану, який діє як акцепторна домішка на границях зерен, лінійно збільшує висоту потенціального бар'єру і, як наслідок, зменшує провідність.

На рис. 5 наведено еквівалентні схеми і схематичне зображення мікроструктури діелектричної та напівпровідникової кераміки на основі титанату барію. Для діелектричного тита-

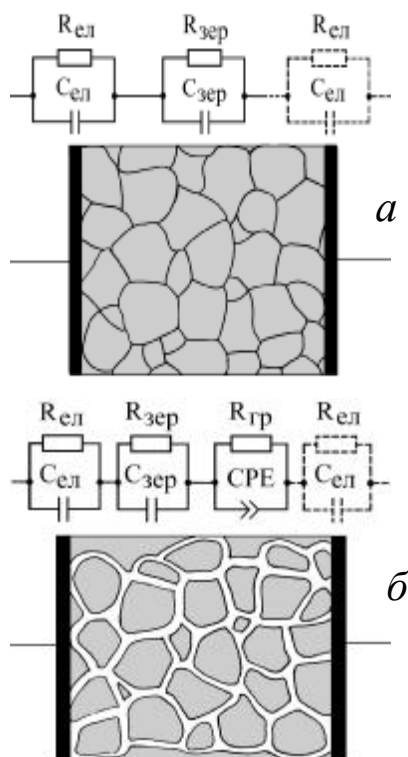


Рис. 5. Еквівалентні схеми та схематичне зображення мікроструктури діелектричної (а) та напівпровідникової (б) кераміки. $C_{ел}$, $R_{ел}$, $R_{зер}$, $C_{зер}$, $R_{гр}$, CPE — опір і ємність електродів, об'єму та границь зерен відповідно. Елементи схеми, які моделюють дрони, для спрощення не наведені.

нату барію границя і об'єм зерен характеризуються діелектричними властивостями. На границі електрод—діелектрик додаткова ємність не утворюється. Еквівалентна схема в цьому випадку представляється одним RC-елементом.

Мікроструктура напівпровідникового титанату барію складна: об'єм зерна має напівпровідниковий характер, а границі зерен — діелектричний, що приводить до утворення ємності на кожній діелектричній границі (рис. 5, б). Використання елемента постійної фази CPE викликано необхідністю врахування розподілу за величинами значень опорів межзеренних границь і їх ємностей [34]. Крім того, в запираючому електроді на границі електрод—напівпровідник утворюється додаткова ємність.

Отримані частотні залежності ($Z'' = f(Z')$) для кераміки $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$, легованої манганом, можуть бути проаналізовані у вигляді чотирьох типів частотних залежностей: комплексного імпедансу (Z^*), комплексного адмітансу (Y^*), комплексної діелектричної сталої (ϵ^*) та комплексного електричного модуля (M^*). Комплексні величини знаходяться в залежності $M^* = 1/\epsilon^* = j\omega C_0 Z^* = j\omega C_0/Y^*$, де $j = \sqrt{-1}$. Для розрахунку діелектричної проникності та діелектричних втрат використовували такі співвідношення: $\text{tg } \delta = Z''/Z'$; $Y' = Z'/(Z'^2 + Z''^2)$; $\epsilon' = Y'/(2\pi f\epsilon_0)$, де $\omega = 2\pi f$ (f — частота, Гц), ϵ_0 — діелектрична стала ($8.854 \cdot 10^{-14}$ Ф/см).

На рис. 6 подані розраховані величини ефективної діелектричної проникності та діелектричних втрат різних зразків титанату барію.

У діелектричному титанаті барію з різними електродами діелектрична проникність і діелектричні втрати ($\text{tg } \delta$) практично не змінюються з частотою і є набагато нижчими, ніж у напівпровідникового титанату барію, що пояснюється відсутністю ємностей, які утворюються на границі зерен, а також відносно низьким вкладом границі метал—діелектрик і практично не залежать від типу електродів (криві 1', 2'). Як видно з рис. 6, для діелектричного титанату барію основний вклад у величину діелектричної проникності дає сегнетоелектрична поляризація (область I). Електроди практично не впливають як на величину діелектричної проникності, так і на діелектричні втра-

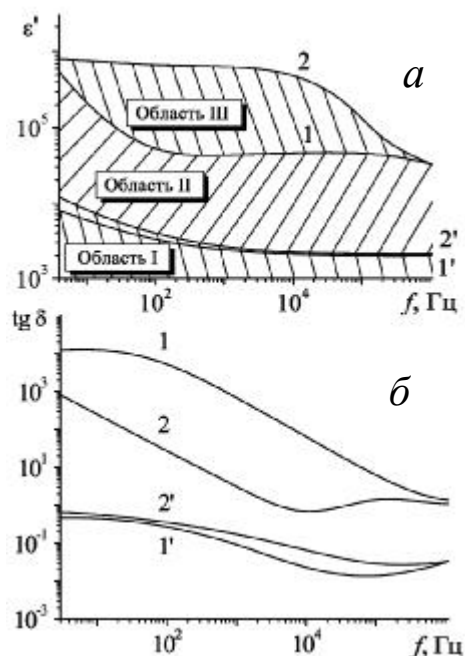


Рис. 6. Діелектрична проникність (ϵ') та втрати ($\text{tg}\delta$) зразків напівпровідникового (1, 2) та діелектричного (1', 2') $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3 + 0.004\%$ мол. Мп з алюмінієвими (омічними) (1, 1') та срібними (запираючими) (2, 2') електродами.

ти: криві 1', 2' практично співпадають (рис. 6, а та рис. 6, б відповідно).

Діелектрична проникність напівпровідникового $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3 + 0.004\%$ мол. Мп титанату барію зі срібними електродами (рис. 6, а крива 2) практично не змінюється в широкому частотному діапазоні (до 10^4 Гц). У той час як при застосуванні омічних контактів ефективна діелектрична проникність у напівпровідниковому титанаті барію різко змінюється (крива 1). Таку відмінність частотних залежностей діелектричної проникності можна пояснити додатковою ємністю, яка з'являється на границі метал—напівпровідник, коли електродом є срібло (запираючий електрод). На практиці важливим є відсутність змін діелектричної проникності в широкому частотному діапазоні. Варто зазначити, що при використанні запираючих (срібних) контактів, при яких діелектрична проникність слабо змінюється, спостерігається низький рівень діелектричних втрат порівняно з омічними контактами, що також важливо.

У випадку напівпровідникового титанату

барію з алюмінієвими електродами вклад сегнетоелектричної поляризації є за порядком величини близьким до значень в діелектричному матеріалі (рис. 6, а, область I). Стрибова провідність та інтерфейси на границях зерен дає суттєвий вклад в діелектричну проникність (область II). Їх вклади розрізняли за розрахованими значеннями для об'єму зерен та границь зерен (рис. 5, б). Результати розрахунків показали, що вклад інтерфейсів на границях зерен значно більший. Вклад інтерфейсу на границях метал—напівпровідник для напівпровідникового титанату барію зі срібними електродами (область III) забезпечує постійне значення ϵ у широкому інтервалі частот (крива 2). З рис. 6, а також з розрахунків за еквівалентними схемами видно, що за величиною вкладу в діелектричну проникність механізми в порядку зменшення змінюються в наступній послідовності: інтерфейс на границях зерен, стрібова провідність, електродний інтерфейс (для запираючого Ag електрода) і сегнетоелектрична поляризація. Також незалежно від електродів спостерігається дисперсія діелектричної проникності в широкому частотному інтервалі.

ВИСНОВКИ. Синтезовані зразки діелектричного і напівпровідникового титанату барію та проведені дослідження їх електрофізичних властивостей. Показано, що в напівпровідниковому титанаті барію значно збільшується величина ефективної діелектричної проникності порівняно з діелектричним титанатом барію через утворення додаткової поляризації на границях зерен, а також границі електрод—напівпровідник, якщо використовувати запираючі електроди (Ag).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО BaTiO_3 С КОЛОССАЛЬНОЙ ВЕЛИЧИНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

О.И.Вьюнов*, Б.А.Решитько, А.Г.Белоус

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. академика Палладина, 32–34, Киев, 03142, Украина

* e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

Изучена микроструктура, кристаллохимические параметры и электрофизические свойства в

широком частотном інтервалі образцов диелектричної і напівпровідникової кераміки на основі титанату барія. Визначені вклади різних механізмів поляризації в величину диелектричної проникності досліджуваних образців.

К л ю ч е в ы е с л о в а: напівпровідникова кераміка, титанат барія, колосальна диелектрична проникність, мікроструктура, рентгеновські порошкові дифрактограми, межа зерен.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SEMICONDUCTOR BaTiO₃ WITH A COLOSSAL DIELECTRIC PERMITTIVITY

O.I.V'yunov*, B.A.Reshytko, A.G.Belous

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 32-34 Academic Palladin Avenue, Kiev, 03142, Ukraine

* e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

Microstructure, crystal parameters and electrophysical properties of dielectric and semiconductor ceramics based on barium titanate were investigated over a wide frequency range. Contributions of different mechanisms of polarization in the value of the dielectric permittivity of the samples were determined.

Key words: semiconductor ceramics, barium titanate, colossal dielectric permittivity, microstructure, X-ray powder diffraction, grain boundary.

ЛІТЕРАТУРА

1. da Silva Neto E.H., Aynajian P., Frano A. et al. Ubiquitous interplay between charge ordering and high-temperature superconductivity in cuprates // *Science*. -2014. -**343**, № 6169. -P. 393–396.
2. Keimer B., Kivelson S.A., Norman M.R. et al. From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides // *Nature*. -2015. -**518**, № 7538. -P. 179–186.
3. Van den Berg H., Coehoorn R., Gijs M. et al. Magnetic multilayers and giant magnetoresistance: fundamentals and industrial applications. -Berlin: Springer Science & Business Media, 2013. -**37**. -P. 321.
4. Yanchevskii O.Z., Tovstolytkin A.I., V'yunov O.I. et al. Structure and Properties of Nonstoichiometric La_{1-x}Na_yMnO_{3+y} Solid Solutions // *Inorg. Mater.* -2004. -**40**, № 7. -P. 744–750.
5. Zajc I., Drofenik M. PTCR anomaly in barium–titanate-based composites // *Ceram. Int.* -2014. -**40**, № 6. -P. 8033–8036.
6. Plutenko T.A., V'yunov O.I., Belous A.G. Synthesis and electrical characteristics of (1-x)BaTiO₃-

- xK_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ PTCR ceramics // *Mater. Chem. Phys.* -2012. -**136**, № 1. -P. 167–172.
7. Spaldin N.A., Fiebig M. The renaissance of magnetoelectric multiferroics // *Science*. -2005. -**309**, № 5733. -P. 391–392.
8. Белоус А.Г., Вьюнов О.И. Мультиферроики: синтез, структура и свойства // *Укр. хим. журн.* -2012. -**78**, № 7. -С. 41–70.
9. Krohns S., Lunkenheimer P., Kant C. et al. Colossal dielectric constant up to gigahertz at room temperature // *Appl. Phys. Lett.* -2009. -**94**, № 12. -P. 122903–122934.
10. Dumas J., Schlenker C., Marcus J. et al. Nonlinear Conductivity and Noise in the Quasi One-Dimensional Blue Bronze K_{0.30}MoO₃ // *Phys. Rev. Lett.* -1983. -**50**, № 10. -P. 757–760.
11. Littlewood P.B. Screened dielectric response of sliding charge-density waves // *Phys. Rev. B*. -1987. -**36**, № 6. -P. 3108–3116.
12. Zheng H., Weng W., Han G. et al. Colossal permittivity and variable-range-hopping conduction of polarons in Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ Ceramic // *J. Phys. Chem. C*. -2013. -**117**, № 25. -P. 12966–12972.
13. Hess H.F., DeConde K., Rosenbaum T. et al. Giant dielectric constants at the approach to the insulator-metal transition // *Phys. Rev. B*. -1982. -**25**, № 8. -P. 5578–5580.
14. Lunkenheimer P., Bobnar V., Pronin A. et al. Origin of apparent colossal dielectric constants // *Ibid.* -2002. -**66**, № 5. -P. 052105-1–052105-4.
15. Lunkenheimer P., Krohns S., Riegg S. et al. Colossal dielectric constants in transition-metal oxides // *The European Physical Journal-Special Topics*. -2009. -**180**, № 1. -P. 61–89.
16. Guillemet-Fritsch S., Valdez-Nava Z., Tenailleau C. et al. Colossal permittivity in ultrafine grain size BaTiO_{3-x} and Ba_{0.95}La_{0.05}TiO_{3-x} materials // *Adv. Mater.* -2008. -**20**, № 3. -P. 551–555.
17. Wu Y., Miao J., Liu Z. et al. Colossal permittivity and dielectric relaxations in BaTi_{0.99}(Nb_{0.5}Ga_{0.5})_{0.02}O₃ ceramics // *Ceram. Int.* -2015. -**41**. -P. S846–S850.
18. Belous A.G., Vyunov O.I., Yanchevski O.Z. et al. Thermodynamic and Experimental Investigation of the Effect of Rare-Earth Ions (Ln³⁺) Nature on the Posistor Properties of (Ba_{1-x}Ln_x³⁺)TiO₃ // *Key Eng. Mater.* -1997. -**132**. -P. 1313–1316.
19. V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Belous A.G. Electrical properties of BaTi_{1-x}M_xO₃ (M = Nb, Ta, Mo, W) ceramics // *Inorg. Mater.* -2006. -**42**, № 12. -P. 1363–1368.
20. Belous A., V'yunov O., Glinchuk M. et al. Redox processes at grain boundaries in barium titanate-based polycrystalline ferroelectrics semiconductors // *J. Mater. Science*. -2008. -**43**, № 9. -P. 3320–3326.
21. Xue L.A., Chen Y., Brook R.J. The influence of ionic

- radii on the incorporation of trivalent dopants into BaTiO₃ // Mater. Science Eng.: B. -1988. -**1**, № 2. -P. 193–201.
22. Belous A.G., V'yunov O.I., Kovalenko L.L. et al. Effect of Isovalent Ba-Site Substitutions on the Properties of (Ba_{1-x-y}M_yY_x)TiO₃ (M = Ca, Sr, Pb) PTCR Ceramics // Inorg. Mater. -2003. -**39**, № 2. -P. 133–138.
 23. V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Belous A.G. et al. Effect of the distribution of manganese ions on the properties of Mn-doped (Ba,Y)TiO₃ PTCR ceramics // Ibid. -2003. -**39**, № 2. -P. 190–197.
 24. Drofenik M. Origin of the Grain Growth Anomaly in Donor-Doped Barium Titanate // J. Amer. Ceram. Soc. -1993. -**76**, № 1. -P. 123–128.
 25. Kostikov Y.P., Leikina B.B. Effect of the nature of doping oxides on the properties of semiconductor barium titanate // Izv. Akademii Nauk SSSR, Neorgan. Materialy. -1985. -**21**, № 11. -P. 1915–1917.
 26. Evans H.T. An X-ray diffraction study of tetragonal barium titanate // Acta Crystallographica. -1961. -**14**, № 10. -P. 1019–1026.
 27. Drofenik M., Makovec D., Zajc I. et al. Anomalous Grain Growth in Donor-Doped Barium Titanate with Excess Barium Oxide // J. Amer. Ceram. Soc. -2002. -**85**, № 3. -P. 653–660.
 28. Торопов Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 1. -Л.: Наука, 1969. -С. 385.
 29. Sluka T., Tagantsev A.K., Damjanovic D. et al. Enhanced electromechanical response of ferroelectrics due to charged domain walls // Nature commun. -2012. -**3**. -P. 748–1–748–7.
 30. Dawber M., Scott J.F., Hartmann A.J. Effect of donor and acceptor dopants on Schottky barrier heights and vacancy concentrations in barium strontium titanate // J. Eur. Ceram. Soc. -2001. -**21**, № 10. -P. 1633–1636.
 31. Barrett N., Rault J., Krug I. et al. Influence of the ferroelectric polarization on the electronic structure of BaTiO₃ thin films // Surf. Interface Anal. -2010. -**42**, № 12–13. -P. 1690–1694.
 32. Справочник химика / Под ред. Б.П.Никольского. -Т. 1: Общие сведения, строение вещества, свойства важнейших веществ, лабораторная техника. -М.;Л.: Химия, 1982. -С. 333.
 33. V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Belous A.G. The effect of isovalent substitutions and dopants of 3d-metals on the properties of ferroelectrics-semiconductors // Condens. Matter. Phys. -2003. -**6**, № 2. -P. 213–220.
 34. Sluyters-Rehbach M. Impedances of electrochemical systems: Terminology, nomenclature and representation -Pt I: Cells with metal electrodes and liquid solutions (IUPAC Recommendations 1994) // Pure Appl. Chem. -1994. -**66**, № 9. -P. 1831–1891.

REFERENCES

1. da Silva Neto E.H., Aynajian P., Frano A., Comin R., Schierle E., Weschke E., Gyenis A., Wen J., Schneeloch J., Xu Z. Ubiquitous interplay between charge ordering and high-temperature superconductivity in cuprates. *Science*. 2014. **343** (6169): 393.
2. Keimer B., Kivelson S.A., Norman M.R., Uchida S., Zaanen J. From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides. *Nature*. 2015. **518** (7538): 179.
3. Van den Berg H., Coehoorn R., Gijs M., Grunberg P., Rasing T., Roll K., Hartmann U. *Magnetic multilayers and giant magnetoresistance: fundamentals and industrial applications*. (Berlin: Springer Science & Business Media, 2013). **37**: 321.
4. Yanchevskii O.Z., Tovstolytkin A.I., V'yunov O.I., Durilin D.A., Belous A.G. Structure and Properties of Nonstoichiometric La_{1-x}Na_xMnO_{3+y} Solid Solutions. *Inorg. Mater.* 2004. **40** (7): 744.
5. Zajc I., Drofenik M. PTCR anomaly in barium-titanate-based composites. *Ceram. Int.* 2014. **40** (6): 8033.
6. Plutenko T.A., V'yunov O.I., Belous A.G. Synthesis and electrical characteristics of (1-x)BaTiO₃-xK_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ PTCR ceramics. *Mater. Chem. Phys.* 2012. **136** (1): 167.
7. Spaldin N.A., Fiebig M. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science*. 2005. **309** (5733): 391.
8. Belous A.G., V'yunov O.I. Multiferroics: synthesis, structure and properties. *Ukr. khim. zh.* 2012. **78** (7): 41. [in Russian].
9. Krohns S., Lunkenheimer P., Kant C., Pronin A., Brom H., Nugroho A., Diantoro M., Loidl A. Colossal dielectric constant up to gigahertz at room temperature. *Appl. Phys. Lett.* 2009. **94** (12): 122903.
10. Dumas J., Schlenker C., Marcus J., Buder R. Nonlinear Conductivity and Noise in the Quasi One-Dimensional Blue Bronze K_{0.30}MoO₃. *Phys. Rev. Lett.* 1983. **50** (10): 757.
11. Littlewood P.B. Screened dielectric response of sliding charge-density waves. *Phys. Rev. B*. 1987. **36** (6): 3108.
12. Zheng H., Weng W., Han G., Du P. Colossal permittivity and variable-range-hopping conduction of polarons in Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ Ceramic. *J. Phys. Chem. C*. 2013. **117** (25): 12966.
13. Hess H.F., DeConde K., Rosenbaum T., Thomas G. Giant dielectric constants at the approach to the insulator-metal transition. *Phys. Rev. B*. 1982. **25** (8): 5578.
14. Lunkenheimer P., Bobnar V., Pronin A., Ritus A., Volkov A., Loidl A. Origin of apparent colossal dielectric constants. *Phys. Rev. B*. 2002. **66** (5): 052105.

15. Lunkenheimer P., Krohns S., Riegg S., Ebbinghaus S., Reller A., Loidl A. Colossal dielectric constants in transition-metal oxides. *The European Physical Journal-Special Topics*. 2009. **180** (1): 61.
16. Guillemet-Fritsch S., Valdez-Nava Z., Tenaillieu C., Lebey T., Durand B., Chane-Ching J.Y. Colossal permittivity in ultrafine grain size BaTiO_{3-x} and $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_{3-x}$ materials. *Adv. Mater.* 2008. **20** (3): 551.
17. Wu Y., Miao J., Liu Z., Li Y. Colossal permittivity and dielectric relaxations in $\text{BaTi}_{0.99}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{0.02}\text{O}_3$ ceramics. *Ceram. Int.* 2015. **41**: S846.
18. Belous A.G., Vyunov O.I., Yanchevski O.Z., Kovalenko L.L. Thermodynamic and Experimental Investigation of the Effect of Rare-Earth Ions (Ln^{3+}) Nature on the Posistor Properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)^{3+}\text{-TiO}_3$. *Key Eng. Mater.* 1997. **132**: 1313.
19. V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Belous A.G. Electrical properties of $\text{BaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}$) ceramics. *Inorg. Mater.* 2006. **42** (12): 1363.
20. Belous A., V'yunov O., Glinchuk M., Laguta V., Makovez D. Redox processes at grain boundaries in barium titanate-based polycrystalline ferroelectrics semiconductors. *Journal of materials science*. 2008. **43** (9): 3320.
21. Xue L.A., Chen Y., Brook R.J. The influence of ionic radii on the incorporation of trivalent dopants into BaTiO_3 . *Materials Science and Engineering: B*. 1988. **1** (2): 193.
22. Belous A.G., V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Buscaglia V., Viviani M., Nanni P. Effect of Isovalent Ba-Site Substitutions on the Properties of $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{M}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) PTCR Ceramics. *Inorg. Mater.* 2003. **39** (2): 133.
23. V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Belous A.G., Belyakov V.N. Effect of the distribution of manganese ions on the properties of Mn-doped $(\text{Ba},\text{Y})\text{TiO}_3$ PTCR ceramics. *Inorg. Mater.* 2003. **39** (2): 190.
24. Drofenik M. Origin of the Grain Growth Anomaly in Donor-Doped Barium Titanate. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1993. **76** (1): 123.
25. Kostikov Y.P., Leikina B.B. Effect of the nature of doping oxides on the properties of semiconductor barium titanate. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*. 1985. **21** (11): 1915.
26. Evans H.T. An X-ray diffraction study of tetragonal barium titanate. *Acta Crystallographica*. 1961. **14** (10): 1019.
27. Drofenik M., Makovec D., Zajc I., Langhammer H.T. Anomalous Grain Growth in Donor-Doped Barium Titanate with Excess Barium Oxide. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2002. **85** (3): 653.
28. Toropov N.A. *Diagrams of the state of silicate systems. A handbook. Issue 1.* (Leningrad: Nauka, 1969): 385. [in Russian].
29. Sluka T., Tagantsev A.K., Damjanovic D., Gureev M., Setter N. Enhanced electromechanical response of ferroelectrics due to charged domain walls. *Nature communications*. 2012. **3**: 748.
30. Dawber M., Scott J.F., Hartmann A.J. Effect of donor and acceptor dopants on Schottky barrier heights and vacancy concentrations in barium strontium titanate. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2001. **21** (10): 1633.
31. Barrett N., Rault J., Krug I., Vilquin B., Niu G., Gautier B., Albertini D., Lecoer P., Renault O. Influence of the ferroelectric polarization on the electronic structure of BaTiO_3 thin films. *Surf. Interface Anal.* 2010. **42** (12–13): 1690.
32. Nikolsky B.P. *Handbook of chemist. T. 1: General information, structure of substance, properties of the most important substances, laboratory equipment.* (Moscow-Leningrad: Chemistry, 1982). [in Russian].
33. V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Belous A.G. The effect of isovalent substitutions and dopants of 3d-metals on the properties of ferroelectrics-semiconductors. *Condens. Matter Phys.* 2003. **6** (2): 213.
34. Sluyters-Rehbach M. Impedances of electrochemical systems: Terminology, nomenclature and representation-Part I: Cells with metal electrodes and liquid solutions (IUPAC Recommendations 1994). *Pure Appl. Chem.* 1994. **66** (9): 1831.

Надійшла 13.05.2017