

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
CIETVIELU FIZIKAS INSTITŪTS



Marija Dunce

**FĀŽU PĀREJAS UN FIZIKĀLĀS ĪPAŠĪBAS
CIETAJOS ŠĶĪDUMOS
UZ $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ BĀZES**

PROMOCIJAS DARBA KOPSAVILKUMS

Doktora grāda iegūšanai fizikas nozarē
Apakšnozare: cietvielu fizika

Rīga, 2014

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā laika posmā no 2009. gada līdz 2013. gadam.



**LATVIJAS
UNIVERSITĀTE**
ANNO 1919

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā „Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē” Nr. 2009/0138/ 1DP/1.1.2.1.2./ 09/IPIA/ VIAA/004.

Darbs sastāv no ievada, trīs nodaļām, darba secinājumiem, aizstāvamām tēzēm un literatūras saraksta.

Darba forma: disertācija fizikas nozarē, cietvielu fizikas apakšnozarē.

Darba zinātniskais vadītājs:

Dr. habil. phys. **Andris Šternbergs**, vadošais pētnieks, direktors,
Latvijas Universitātes Cietvielu Fizikas institūts.

Darba recenzenti:

- 1) *Dr. habil. phys.* **Māris Ozoliņš**, profesors, vadošais pētnieks, Cietvielu Fizikas institūts, Latvijas Universitāte;
- 2) *Dr. habil. phys.* **Māris Knite**, profesors, Rīgas Tehniskā universitāte;
- 3) *Dr. phys.* **Robertas Grigalaitis**, asoc. profesors, pētnieks, Viļņas Universitāte.

Promocijas darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātņu nozares promocijas padomes atklātajā sēdē 2014. gada 3. martā, pulksten 15:00 Ķengaraga ielā 8, konferenču zālē.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā Rīgā, Raiņa bulv. 19.

LU Fizikas, astronomijas un mehānikas specializētās promocijas padomes priekšsēdētājs *Dr. habil. phys.* Prof. **Ivars Tāle**

Padomes sekretāre **Laureta Buševica**

© Latvijas Universitāte, 2014

© Marija Dunce, 2014

Anotācija

Interese par cietajiem šķīdumiem uz $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT) bāzes pamatā saistīta ar iespēju iegūt bezsvina segnetoelektriskus savienojumus vai segnetoelektriskus savienojumus ar zemu svina saturu, kas būtu perspektīvi no praktisko pielietojumu viedokļa. Pievēršot uzmanību elektromehānisko īpašību uzlabošanai, mazāk vēribas ir pievērsts citiem iespējamajiem pielietojumu virzieniem, kā arī pētījumiem par šo savienojumu īpašību fizikālo dabu. Promocijas darba mērķis ir jaunu, uz NBT bāzētu savienojumu sintēze un izpēte, kas ļautu paplašināt priekšstatus par to pielietošanas iespējām, kā arī fāžu pāreju un relaksoru stāvokļa dabu, kas bieži vien tiek novērots šādos savienojumos.

Ir atklāta un izpētīta jauna cieta šķīdumu sistēma $\text{NBT-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$, kurā relaksoru īpašības, izejot cauri dažādiem relaksoru stāvokļa stabilitātes līmeņiem, mainās plašākā spektrā nekā citām zināmajām segnetoelektrisko relaksoru cieta šķīdumu sistēmām. Veikti padziļināti dielektrisko īpašību pētījumi, gan pievēršot uzmanību plaši pielietotajiem Fogela-Fulčera un pakāpes likumiem, gan piedāvājot jaunu pieeju dielektriskās dispersijas kvantitatīvam aprakstam, izmantojot relaksācijas laiku sadalījuma funkcijas visā temperatūru diapazonā, kurā eksistē relaksoru stāvoklis. Relaksoru stāvokļa aprakstam izmantotas arī polarizācijas, termiskās izplešanās un elektromehāniskās īpašības, kā arī elektrokāloriskais efekts. Veikti mēģinājumi noteikt Bērnisa temperatūru, novērtēta dielektriskā nelinearitāte. Veicot mūsdienās plaši pielietoto termodinamisko sakarību kritisku analīzi, parādīts, ka tās, lai gan labi apraksta elektrokālorisko efektu segnetoelektriķos, relaksoru stāvoklī nav piemērojamas. Izpētot dažādas aizvietošanas perovskita A- un B-apakšrežģi ietekmi uz $\text{NBT-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ cietajiem šķīdumiem, parādīts, ka relaksoru stāvokļa stabilizēšanā bez dažādas valences/izmēru jonu sadalījuma vienā perovskita ABO_3 apakšrežģī svarīga loma ir segnetoelektriskā stāvokļa pavājināšanai. Veikti pētījumi arī sastāvu rindām NBT-BaTiO_3 un NBT-CdTiO_3 , precizējot šo cieta šķīdumu fāžu diagrammas un fizikālās īpašības. Iegūtie rezultāti sniedz iespēju izdarīt būtiskus secinājumus attiecībā uz fāžu pārejām tīrā NBT, kas ir plašu diskusiju objekts.

Dažiem no pētītajiem sastāviem konstatētas augstas elektrokāloriskā efekta vērtības, kas padara tos interesantus jauniem uz šo efektu balstītiem pielietojumiem. Visi darbā aplūkoti savienojumi nesatur svinu vai satur to tikai nelielā koncentrācijā. Līdz ar to ir iegūta jauna informācija par svinu saturošo segnetoelektrisko materiālu iespējamu aizvietošanu ar jaunajiem materiāliem dažādiem pielietojumiem.

Saturs

Anotācija	3
Ievads	5
Darba motivācija	5
Darba mērķis un uzdevumi	6
Autores ieguldījums	6
Darba zinātniskā novitāte	7
1. Literatūras apskats	8
1.1. Fakti un hipotēzes par NBT un tā cietajiem šķīdumiem	8
1.2. Priekšstati par segnetoelektriskajiem relaksoriem	10
2. Eksperimentālā daļa	12
2.1. Pētāmie paraugi	12
2.2. Pētījumu metodes	12
3. Rezultāti un diskusija	14
3.1. NBT-ST-PT cietie šķīdumi	14
3.1.1. NBT-ST-PT dielektriskās un polarizācijas īpašības	14
3.1.2. Relaksoru stāvokļa apraksts	16
3.1.3. Dielektriskā nelinearitāte	18
3.1.4. Termiskā izplešanās un elektromehāniskās īpašības	20
3.1.5. Elektrokaloriskais efekts	21
3.2. Modificēti NBT-ST-PT cietie šķīdumi	23
3.3. NBT cietie šķīdumi ar BT un citiem savienojumiem	26
3.4. Fāžu pāreju interpretācija tīram NBT un NBT ar nelielu modifikatoru koncentrāciju	28
Secinājumi	30
Aizstāvamās tēzes	31
Literatūras saraksts	32
Autores publikāciju saraksts	35
SCI publikācijas par promocijas darba tēmu	35
Citas publikācijas par promocijas darba tēmu	35
Dalība zinātniskās konferencēs	36
Pateicība	39

Ievads

Darba motivācija

Mūsdienās liela praktiska nozīme ir segnetoelektriskajiem materiāliem. Tos plaši pielieto aktuatoros, sensoros, transformatoros, kā arī izmanto nelineārā un integrālā optikā, kondensatoru, atmiņas elementu, ultraskaņas pārveidotāju izgatavošanā u.c.

Pašlaik pasaules tirgū kā segnetoelektriski materiāli dominē savienojumi ar augstu svina saturu, tādi kā svina cirkonāta titanāts (PZT) un tā modifikācijas ar lantānu (PLZT), svina magnija niobāta un svina cinka niobāta cietie šķīdumi ar svina titanātu (PMN-PT un PZN-PT) u.c. Tomēr šo materiālu izgatavošanas, izmantošanas un atkritumu pārstrādes rezultātā apkārtējā vidē tiek izdalīti svīnu saturoši savienojumi, kam raksturīgs augsts toksiskums. Tādēļ apsvērumi, kas saistīti ar apkārtējās vides aizsardzību un pasaules iedzīvotāju veselību, stimulē jaunu alternatīvu segnetoelektrisku materiālu, kas nesaturētu svīnu vai saturētu to tikai nelielā koncentrācijā, intensīvu izpēti.

Vieni no perspektīvākiem materiāliem šādā nozīmē ir $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT) un uz tā bāzes veidoti cietie šķīdumi, kas uzrādītu dažādas no praktisko pielietojumu viedokļa interesantas īpašības. Tā kā lielākā daļa pētījumu ir virzīta galvenokārt uz elektromehānisko īpašību uzlabošanu, līdz pat pēdējam laikam ir atstāti novārtā citi iespējami pielietojumu virzieni, kā arī pētījumi par šo savienojumu īpašību fizikālo dabu. Tādēļ liela nozīme ir jaunu, uz NBT bāzētu savienojumu sintēzei un fizikāliem pētījumiem, kas ļautu paplašināt priekšstatus par to izmantošanas iespējām plašā pielietojumu spektrā, sākot ar tradicionālajiem, kuros tiek izmantots pjezoelektriskais efekts, un beidzot ar diezgan eksotiskiem pielietojumiem, kuri saistīti ar elektrokaloriskā efekta izmantošanu, kā arī fāžu pārejām un relaksoru stāvokļa dabu, kas, piemēram, šī darba iestrādē konstatēts NBT-SrTiO₃-PbTiO₃ cietajos šķīdumos.

Relaksoru stāvokļa pētījumi ir otrs ļoti svarīgs NBT cieto šķīdumu pētījumu aspekts, jo mūsdienās šī ir viena no aktuālākajām tēmām segnetoelektriķu fizikā. Neskatoties uz intensīviem līdz šim zināmo segnetoelektrisko relaksoru pētījumiem, to fizikālā daba un rašanās iemesli joprojām ir plašu diskusiju objekts. Tāpēc jaunu segnetoelektrisku relaksoru saimju, kā, piemēram, NBT-SrTiO₃-PbTiO₃, kurās būtu novērojama pakāpeniska pāreja no relaksoru uz klasisku segnetoelektriķu īpašībām atkarībā no cietā šķīduma komponentu koncentrācijas, izejot cauri virknei raksturīgu starpstāvokļu, izpēte sniegtu būtisku ieguldījumu segnetoelektrisko relaksoru fizikā.

Vēl viens būtisks NBT cieto šķīdumu pētījumu aspekts ir priekšstatu papildināšana par tīru NBT, kurā fāžu pāreju daba, neskatoties uz plašajiem pētījumiem, līdz pat šim brīdim nav pilnīgi skaidra.

Darba mērķis un uzdevumi

Promocijas darba mērķis ir iegūt un izpētīt uz NBT bāzes veidotus cietos šķīdumus ar nolūku papildināt priekšstatus par fāžu pārejām un īpašībām ne tikai pētītajās cieto šķīdumu saimēs, bet arī tirā NBT un gūt papildus informāciju par segnetoelektriskajiem relaksoriem, kā arī novērtēt pētīto materiālu iespējamus pielietojumus.

Izvirzīti sekojoši darba uzdevumi:

- Veikt jaunu uz NBT bāzes veidotu cieto šķīdumu rindu $\text{NBT-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ (NBT-ST-PT) struktūras, dielektrisko un polarizācijas īpašību mērījumus un analīzi;
- Precizēt fāžu diagrammu un fizikālā stāvokļa raksturu NBT-BaTiO_3 un NBT-CdTiO_3 , balstoties uz struktūras, dielektrisko un polarizācijas īpašību pētījumiem;
- Izpētīt relaksoriem raksturīgās īpašības un to aprakstu NBT-ST-PT cietajos šķīdumos (Fogela-Fulčera likums, pakāpes likums, relaksācijas laiku sadalījums, Bērnisa temperatūra, dielektriskā nelinearitāte);
- Izpētīt dažādas aizvietošanas perovskīta A- un B-apakšrežģī (Li , K , Ag , Ca , NaNbO_3 , $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$) ietekmi uz NBT-ST-PT cietajiem šķīdumiem;
- Veikt elektrokaloriskā efekta un elektromehānisko īpašību izpēti NBT-ST-PT ;
- Interpretēt fāžu pārejas NBT .

Autores ieguldījums

Lielākā daļa no pētījumiem ir veikta Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā. Pētītie materiāli ir izgatavoti LU Cietvielu fizikas institūta Segnetoelektriķu nodaļas Sintēzes un tehnoloģijas laboratorijā, to struktūras mērījumi tika veikti LU Cietvielu fizikas institūta Segnetoelektriķu nodaļas Rentgenstaru analīzes laboratorijā. Darba autore ir veikusi dielektriskās caurlaidības, polarizācijas un elektromehānisko īpašību mērījumus, datu apstrādi un analīzi, apstrādājusi un analizējusi rentgenstaru difrakcijas mērījumu datus, daļa no kuriem iegūti LU Fizikas un matemātikas fakultātes studenta R. Ignatāna bakalaura darba ietvaros, ieguvusi pētāmo paraugu mikrostruktūras attēlus ar skenējošās elektronu mikroskopijas palīdzību.

Termiskās izplešanās mērījumi veikti Vīnes Universitātē sadarbībā ar Prof. A. Fuitu. Darba autore ir piedalījies eksperimentālajos mērījumos, aptuveni mēneša garumā atrodoties Vīnes Universitātē, un veikusi visu mērījumu datu apstrādi un analīzi. Elektrokaloriskā efekta mērījumi veikti Oulu Universitātē sadarbībā ar Dr. tech. J. Hagbergu un M. Sc. (tech.) J. Perantjē. Autore ir veikusi iegūto mērījumu datu apstrādi un analīzi. Darbā autore ir analizējusi un

izmantojusi arī dielektriskās spektroskopijas datus plašā frekvenču diapazonā, kas iegūti Viļņas Universitātē sadarbībā ar Dr. habil. Prof. J. Bani, M. Sc. M. Ivanovu un M. Sc. Š. Svirkas.

Pētījumu analīze ir veikta un secinājumi izdarīti, autorei apspriežot iegūtos rezultātus ar darba kolēģiem. Darba autore ir prezentējusi šī darba ietvaros iegūtos rezultātus vietējās un starptautiskās konferencēs, kopā ar kolēģiem veidojusi zinātniskos rakstus.

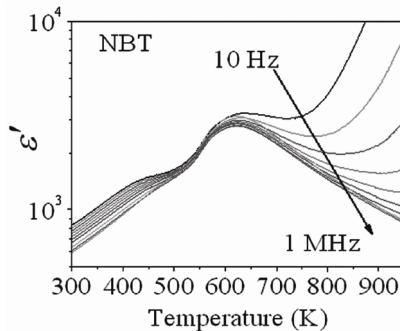
Darba zinātniskā novitāte

Darba ietvaros sintezēti un izpētīti jauni uz NBT bāzes veidoti materiāli, kā arī paplašināti priekšstati par literatūrā iepriekš pieminētiem šāda veida savienojumiem. Pirmo reizi ir iegūta sastāvu rinda ar relaksoru īpašībām (NBT-ST-PT), kurā segnetoelektriskā stāvokļa stabilitāte mainās plašākā spektrā nekā citiem līdz šim zināmajiem segnetoelektriskajiem relaksoriem. Darbā ir izmantota kompleksa eksperimentāla pieeja relaksoru stāvokļa izpētē. Iegūtie rezultāti sniedz jaunu informāciju par segnetoelektriskajiem relaksoriem, kā arī paplašina priekšstatus par pētāmo materiālu pielietošanas iespējām (arī jauniem pielietojumiem, kas balstīti uz elektrokalorisko efektu). Pirmo reizi, izmantojot Frēliha modeli, ir piedāvāts vienots dielektriskās dispersijas apraksts visā temperatūru diapazonā, kurā eksistē relaksoru stāvoklis. Pētāmie materiāli ir bezsvina materiāli vai materiāli ar zemu svina saturu. Līdz ar to ir iegūta jauna informācija par svinu saturošo segnetoelektrisko materiālu iespējamu aizvietošanu ar jaunajiem materiāliem tradicionālajiem pielietojumiem.

1. Literatūras apskats

1.1. Fakti un hipotēzes par NBT un tā cietajiem šķīdumiem

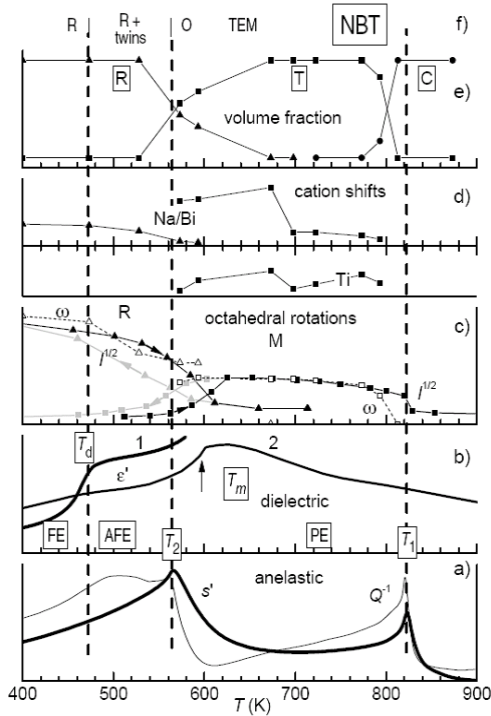
Nātrija bismuta titanāts $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT), perovskita struktūras ABO_3 savienojums, kas satur heterovalentus jonus ekvivalentās (A-apakšrēžģa) pozīcijās, tika atklāts 1961. gadā [1]. Pie istabas temperatūras šis materiāls ir segnetoelektriskā stāvoklī, tā kā uzrāda lielu paliekošo polarizāciju ($P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) un koercitīvo lauku ($E_c = 73 \text{ kV}/\text{cm}$) [1, 2]. Šim savienojumam ir raksturīga īpatnēja dielektriskās caurlaidības temperatūras-frekvenču atkarība (1.1. attēls). Pie samērā augstas temperatūras T_m (aptuveni 320°C) tam piemīt izplūdis dielektriskās caurlaidības maksimums, kura pozīcija nav atkarīga no frekvences. Savukārt pie zemākām temperatūrām (aptuveni 200°C) parādās no frekvences atkarīgs dielektriskās caurlaidības plecs [1, 3]. Šī pleca rajonā pie depolarizācijas temperatūras T_d iepriekš polarizētiem paraugiem notiek polarizētā stāvokļa sabrukšana [4-7]. Galvenais uzdevums, veicot pētījumus, ir iegūt labu no pielietojuma viedokļa pjezomateriālu un, pirmkārt, samazināt E_c un paaugstināt T_d [5, 8].



1.1. attēls. Dielektriskās caurlaidības reālās daļas atkarības no temperatūras pie dažādām frekvencēm NBT [3]

Saskaņā ar rentgenstaru difrakcijas un neitronu difrakcijas pētījumiem NBT fāžu diagrammā ir divas strukturālas fāžu pārejas – starp augsttemperatūras kubisko fāzi un tetragonālo fāzi ar fāžu koeksistences apgabalu no $\sim 500^\circ\text{C}$ līdz $\sim 540^\circ\text{C}$ un starp tetragonālo fāzi un romboedrisko fāzi ar fāžu koeksistences apgabalu no $\sim 255^\circ\text{C}$ līdz $\sim 400^\circ\text{C}$ [4-11]. Pie tam dubultlaušanas pētījumi [10] norāda uz iespēju, ka tetragonālās un romboedriskās fāzes simetrijas ir nesavietojamas, kā rezultātā pāreja var notikt caur kādu starpfāzi ar kubisku simetriju. Kā tas ir redzams 1.2. attēlā, pie fāžu pārejas starp tetragonālo un kubisko fāzēm

dažādu fizikālo īpašību anomālijas korelē ar strukturālajām izmaiņām. Turpretī pie fāžu pārejas starp romboedrisko un tetragonālo fāzēm šādu korelāciju bieži neizdodas atrast [12]. Šāds korelācijas trūkums noved pie pretrunīgiem priekšstatiem par fāžu raksturu un nepārliecinošām fāžu diagrammām.



1.2. attēls. Dažādu NBT īpašību anomālijas atkarībā no temperatūras: a) elastiskās īpašības; b) dielektriskās īpašības; c) no neitronu difrakcijas iegūtās oktaedru rotācijas; d) no neitronu difrakcijas iegūtās katjonu nobīdes; e) no neitronu izkliedes iegūtās fāžu tilpumu attiecības [12]

Ir arī daudzas citas neskaidrības attiecībā uz NBT. Lielā mērā tās ir saistītas ar temperatūru diapazonu starp T_m un T_d , pie kuras netiek novērotas nekādas makroskopiskas struktūras izmaiņas, lai gan dažādu īpašību anomālijas norāda uz fāžu pāreju [4, 6, 9]. Nav pilnīgas skaidrības arī par struktūru pie istabas temperatūras. Ir gūtas liecības par polāru klasteru eksistenci nepolārā matricā, lokālas monoklīnas struktūras vai romboedrisko bloku un ortorombisku slāņu klātbūtni utt. [7, 13, 14]. Liela nozīme ir arī sarežģītajai domēnu morfoloģijai un neskaidrībām attiecībā uz fāzi ar tetragonālo struktūru virs T_m u.c. [4, 9, 11]. Kopumā NBT vēl aizvien ir plašu diskusiju objekts un pētījumi, kas palīdzētu

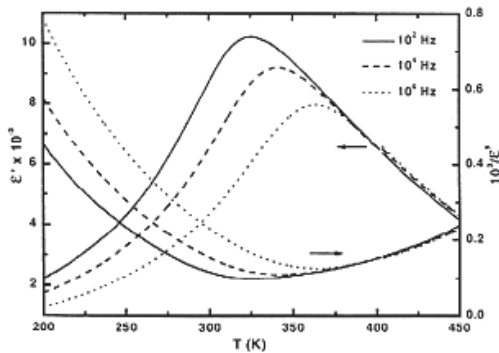
izprast tā struktūru un fizikālās īpašības, vēl aizvien ir aktuāli un piesaista lielu interesi.

Ar mērķi uzlabot NBT īpašības praktiskiem pielietojumiem un atklāt jaunus bezsvina segnetoelektriskus materiālus vai segnetoelektriskus materiālus ar zemu svina saturu, kas varētu konkurēt ar mūsdienās plaši pielietotajiem svina saturošajiem segnetoelektriskiem materiāliem, ir veikti plaši NBT cieto šķīdumu pētījumi. NBT cieto šķīdumu izpēte var arī palīdzēt labāk izprast NBT notiekošos procesus, izskaidrot dažādu dielektrisko un citu anomāliju parādīšanās iemeslus un sniegt informāciju par tajā notiekošo fāžu pāreju dabu, tādējādi atrisinot dažādas pretrunas, kas saistītas ar NBT struktūras un fizikālo īpašību interpretāciju.

Diezgan labi ir izpētīti NBT binārie cietie šķīdumi ar $K_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ (KBT), $BaTiO_3$ (BT), $SrTiO_3$ (ST), $Li_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ (LBT), $Na_{1/2}La_{1/2}TiO_3$ (NLT), $NaNbO_3$ (NN) un $PbTiO_3$ (PT) kā otro komponenti, kā arī dažādu piedevu ietekme uz šo cieto šķīdumu struktūru un īpašībām. Ir veikti pētījumi arī dažiem ternāriem cietajiem šķīdumiem, piemēram, NBT-KBT-BT, NBT-LBT-KBT u.c. [15-18]. Daudziem no šiem sastāviem ir novērotas interesantas īpašības, t.sk., relaksoru īpašības, kas mūsdienās piesaista lielu interesi.

1.2. Priekšstati par segnetoelektriskajiem relaksoriem

Tā kā NBT cietie šķīdumi ir cieši saistīti ar segnetoelektrisko relaksoru jēdzienu, tad to izpētē liela nozīme ir priekšstatiem par šo parādību.



1.3. attēls. Dielektriskās caurlaidības reālās daļas temperatūras un frekvenču atkarības $\epsilon'(T,f)$ [19]

Segnetoelektriskos relaksorus var nosacīti definēt kā segnetoelektriskus materiālus, kam raksturīgs izplūdis dielektriskās caurlaidības maksimums atkarībā no temperatūras $\epsilon'(T,f)$, kas nobīdās uz augsto temperatūru pusi, palielinoties mērļauka frekvencei (1.3. attēls), bez makroskopiskas simetrijas maiņas

dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūras rajonā [19-22]. Pie augstām temperatūrām šiem sastāviem parādās novirze no Kiri-Veisa likuma, kas raksturo klasiskos segnetoelektriķus [23]. Savukārt polarizācijas mērījumi atkarībā no elektriskā lauka uzrāda t.s. „tievās” cilpas (*slim loops*) ar niecīgu paliekošo polarizāciju un koercitīvo lauku [24]. Segnetoelektrisko relaksoru stāvokli izraisa dažādas valences vai izmēra jonu atrašanās ekvivalentās kristāliskā režģa pozīcijās [19-20].

Tiek uzskatīts, ka pie augstām temperatūrām segnetoelektriskie relaksori atrodas paraelektriskā stāvoklī [25, 26]. Temperatūrai pazeminoties, pie temperatūras T_B , ko pieņemts saukt par Bērnisa temperatūru [27, 28], sāk parādīties t.s. polārie nanoapgabali, kas visbiežāk tiek uzskatīti par raksturīgo relaksoru īpašību iemeslu. Dielektriskās caurlaidības maksimums pie temperatūras T_m tiek skaidrots ar polāro nanoapgabalu mijiedarbības strauju palielināšanos, temperatūrai pazeminoties [20, 29, 30]. Temperatūru diapazonā starp T_B un T_m $\epsilon'(T,f)$ aprakstam bieži vien tiek pielietotas dažādas empīriskas sakarības, no kurām pazīstamākā ir pakāpes likums [23].

Dažiem segnetoelektriskajiem relaksoriem tiek novērota spontāna fāžu pāreja starp relaksoru un segnetoelektrisko stāvokļiem pie temperatūras $T_t < T_m$, kur tiek novērots $\epsilon'(T,f)$ lēcīns [31]. Kā arī bieži tiek uzskatīts, ka segnetoelektriskajiem relaksoriem ir svarīga vēl viena raksturīgā temperatūra T_p pie kuras notiek polāro nanoapgabalu iesalšana [32, 33]. Parasti tiek uzskatīts, ka šī temperatūra sakrīt ar Fogela-Fulčera temperatūru, kuras eksistenci postulē Fogela-Fulčera likums, visbiežāk izmantots dielektriskās dispersijas aprakstam T_m rajonā un zem T_m [32, 33].

Mūsdienās segnetoelektriskie relaksori ir plašu diskusiju objekts. Piemēram, nav skaidrs, vai patiešām notiek iesalšana pie temperatūras T_p , jo pie šīs temperatūras neparādās struktūras un fizikālo īpašību izmaiņas, kas par to liecinātu. Atkarības, ar kuru palīdzību tiek aprakstīta $\epsilon'(T,f)$, ir empīriskas – tām nav stingra fizikāla pamatojuma. Pastāv dažādi viedokļi par polāro nanoapgabalu struktūru – piedāvātos modeļus nosacīti iedala divās grupās: 1) kur tie tiek uzskatīti par nanoizmēra polārām „saliņām” nepolārā kubiskā matricā; 2) kur tie tiek uzskatīti par nanoizmēra polāriem domēniem, kurus atdala platas nepolāras domēnu sienas. Polāro nanoapgabalu veidošanās mehānisms nav skaidrs. Ja polārie nanoapgabali atrodas nepolārā matricā, nav līdz galam skaidrs, kāda ir šīs matricas loma un kā ar to mijiedarbojas polārie nanoapgabali utt. Tādēļ pašlaik segnetoelektrisko relaksoru izpēte ir viens no aktuālākajiem jautājumiem segnetoelektriķu fizikā.

2. Eksperimentālā daļa

2.1. Pētāmie paraugi

Pētāmie NBT cieto šķīdumu paraugi keramikas formā tika izgatavoti LU Cietvielu fizikas institūta Segnetoelektriķu nodaļas sintēzes un tehnoloģijas laboratorijā.

Visi pētāmie paraugi tika iegūti cietfāžu reakcijas ceļā no augstas tīrības pakāpes (99,0-99,9%) oksīdiem un karbonātiem, tādiem kā Na_2CO_3 , Bi_2O_3 , SrCO_3 , PbO , TiO_2 , Nb_2O_5 , MgO , Ag_2O , K_2CO_3 , Li_2CO_3 , BaCO_3 , CaCO_3 , CdO . Pielietota divpakāpju sintēze. Pirmā sintēze veikta pie 850–1000 °C 2 h, otrā sintēze – pie 950–1070 °C 2–3 h, savukārt apdedzināšana – pie 1120–1410 °C 2–6 h (atkarībā no sastāva).

Izgatavotas sekojošas cieto šķīdumu sistēmas:

- $0,4\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-(0,6-x)\text{SrTiO}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($x = 0,00\dots0,25$);
- $(0,4-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-0,6\text{SrTiO}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($x = 0,00\dots0,30$);
- $(1-x)(0,4\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-0,4\text{SrTiO}_3-0,4\text{PbTiO}_3)-x\text{NaNbO}_3$ ($x = 0,00\dots0,10$);
- $(1-x)(0,4\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-0,4\text{SrTiO}_3-0,4\text{PbTiO}_3)-x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($x = 0,00\dots0,10$);
- $0,4(\text{Na}_{1-x}\text{Me}_{1+x})_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-0,4\text{SrTiO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ (Me^{1+} : Li, K un Ag) ($x = 0,00\dots0,375$);
- $0,4\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-(0,4-x)\text{SrTiO}_3-0,2\text{PbTiO}_3-x\text{CaTiO}_3$ ($x = 0,00\dots0,40$);
- $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ($x = 0,10\dots1,00$);
- $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{CdTiO}_3$ ($x = 0,00\dots1,00$);
- $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{CaTiO}_3$ ($x = 0,03\dots0,40$);
- $0,24\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-0,56\text{Sr}_{0,7}\text{Bi}_{0,2}\text{TiO}_3-0,2\text{PbTiO}_3$.

Mērījumiem tika izvēlēti paraugi, iegūti ar optimālajiem izgatavošanas režīmiem.

Papildus pētāmajām sastāvu grupām salīdzinājumam tika aplūkoti arī labi zināmie materiāli $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$) ar $x = 0,1$ un $x = 0,08$, kas izgatavoti ar tādu pašu metodi kā visas pētāmās sastāvu rindas, un $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})_{1-x/4}\text{O}_3$ ($\text{PLZT}-x$) ar $x = 0,09$ un $x = 0,0925$, kas izgatavoti, veicot divu pakāpju karsto presēšanu.

2.2. Pētījumu metodes

NBT cieto šķīdumu sistēmu pētījumiem tika izmantots plašs eksperimentālo metožu klāsts. Lielākā daļa mērījumu veikta LU Cietvielu fizikas institūtā, bet daļa – sadarbībā ar Oulu Universitāti, Vines Universitāti un Viļņas Universitāti.

Struktūras analīze veikta, izmantojot rentgenstaru difraktometru *PANalytical X'Pert PRO* (izmantots vara anoda starojums ar viļņa garumu 1,541874 Å). Detalizētākiem struktūras pētījumiem, pielietota Ritvelda metode [34, 35]. Mikrostruktūras pētījumi veikti ar skenējošo elektronu mikroskopu *Zeiss EVO 50*.

Īpaša uzmanība veltīta dielektrisko īpašību pētīšanai. Dielektriskās caurlaidības reālās daļas ϵ' un dielektrisko zudumu leņķa tangensa $\tan\delta$ temperatūras un frekvenču atkarības diapazonā 100 Hz – 1 MHz uzņemtas, izmantojot LCR mērītāju *HP4284A*. Veikti mērījumi, sildot un dzesējot ar temperatūras izmaiņas ātrumu ≤ 2 °C/min. Plašākā frekvenču diapazonā dielektriskās īpašības aplūkotas sadarbībā ar Viļņas Universitāti, izmantojot koaksiālās līnijas metodi (1 MHz – 3 GHz) un viļņvada metodi (8–40 GHz).

Polarizācijas atkarības no elektriskā lauka jeb histerēzes cilpas iegūtas ar Soijera-Tauera metodes palīdzību (frekvence 0,005 Hz).

Sadarbībā ar Oulu Universitāti veikti tieši elektrokāloriskā efekta (EKE) mērījumi. Taisnstūrveida (3,25 s) vai trijstūrveida (20 s) elektriskā impulsa ģenerēšanai izmantots funkcijas ģenerators *Agilent 33120A*, savienots ar sprieguma pastiprinātāju *Radiant RT6000HVA*. Savukārt termopāra termo-EDS mērīšanai ar 0,125 s periodu tika izmantots multimetrs *Agilent 34420A*. Vienlaicīgi mērīta arī polarizācija ar multimetra *Agilent 34411A* palīdzību. Visi mērījumi veikti *ESPEC BTZ175E* vai *Memmert UFP400* krāsni un kontrolēti ar datora palīdzību.

Termiskās izplešanās mērījumi veikti sadarbībā ar Vīnes Universitāti, izmantojot *Perkin Elmer* dinamisko mehānisko analizatoru *DMA7e*. Datu analīzei izmantoti dzesēšanas mērījumi, iegūti ar ātrumu 2 °C/min.

Ir veikti arī elektromehānisko īpašību pētījumi ar modificētu interferometrijas metodi, kas detalizēti aprakstīta darbā [36], kā arī ar rezonanses-antirezonanses metodi, izmantojot impedances analizatoru *HP4194A*.

3. Rezultāti un diskusija

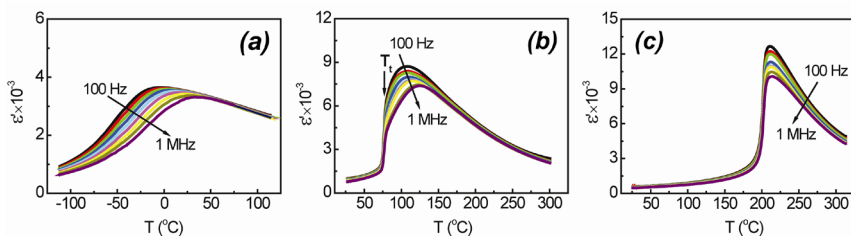
3.1. NBT-ST-PT cietie šķīdumi

Darbā ir atklāta jauna segnetoelektrisko relaksoru sistēma NBT-ST-PT ($\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$), kurā relaksoriem raksturīgās īpašības mainās plašākā spektrā nekā citām zināmajām segnetoelektrisko relaksoru cieto šķīdumu sistēmām [37, 38].

Ir aplūkotas divas cieto šķīdumu grupas: 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT un (0,4-x)NBT-0,6ST-xPT. Rentgenstaru difrakcijas rezultāti uzrādīja, ka visi pētāmie sastāvi ir 100% perovskiti bez sekundārās fāzes. Pie istabas temperatūras abās cieto šķīdumu grupās pie zemām PT koncentrācijām novērojama kubiska simetrija. Savukārt, palielinoties PT saturam, parādās tetragonālitate, kas monotoni aug līdz ar x. Mikrostruktūras pētījumi parādīja, ka visi sastāvi ir blīva keramika ar labi attīstītu graudu struktūru (vidējais graudu izmērs – 3–10 μm).

3.1.1. NBT-ST-PT dielektriskās un polarizācijas īpašības

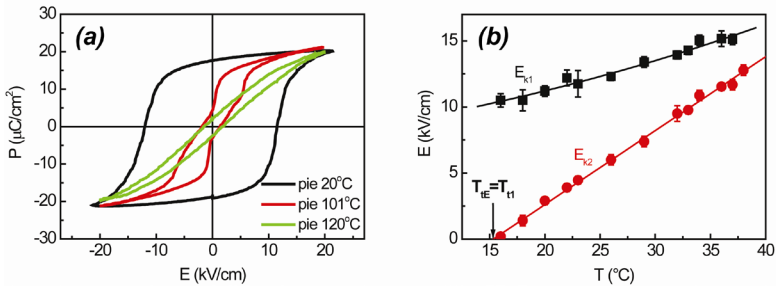
0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT sistēmā pie zemām PT koncentrācijām $0,00 \leq x \leq 0,05$ (3.1. a attēls) dielektriskās caurlaidības temperatūras-frekvenču atkarībai $\epsilon'(T, f)$ ir izteikta relaksoriem raksturīga uzvedība visā aplūkotajā temperatūru diapazonā zem T_m [21, 22]. Visā aplūkotajā temperatūru diapazonā novērotas tikai „tievās” polarizācijas histerēzes cilpas, kas norāda uz to, ka šiem sastāviem nav iespējams inducēt pāreju segnetoelektriskā stāvoklī, pieliekot elektrisko lauku (skat. 1.2. apakšnodaļu).



3.1. attēls. Dielektriskās caurlaidības ϵ' atkarības no temperatūras pie vairākām fiksētām frekvencēm 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT cietajiem šķīdumiem ar PT koncentrācijām $x = 0,05$ (a), $x = 0,15$ (b), $x = 0,25$ (c) (dzēsēšanas līknes)

Arī sastāviem koncentrāciju diapazonā ap $x = 0,10$ ir izteikta relaksoriem raksturīga uzvedība (3.1. b attēls). Taču šiem sastāviem ir iespējams inducēt segnetoelektrisko stāvokli, pieliekot elektrisko lauku, par ko liecina novērotās dubultās polarizācijas histerēzes cilpas noteiktā temperatūru diapazonā, kā arī

pie zemākām temperatūrām – segnetoelektriskajam stāvoklim raksturīgās polarizācijas histerēzes cilpas (3.2. a attēls). No dubultajām polarizācijas histerēzes cilpām iegūtajiem kritiskajiem elektriskajiem laukiem E_{k1} un E_{k2} , pie kuriem notiek pirmā veida fāžu pārejas atbilstoši no relaksoru segnetoelektriskā un no segnetoelektriskā relaksoru stāvoklī, tika noteikta temperatūras atkarība. Tika parādīts, ka $E_{k2}(T)$ atkarībai ir kvazilineārs raksturs un vienmēr eksistē temperatūra, pie kuras $E_{k2} = 0$ (3.2. b attēls). Pie šīs temperatūras (T_{t1}) notiek spontāna segnetoelektriskā stāvokļa sabrukšana pie $E = 0$, ko novēro arī kā $\epsilon'(T,f)$ lēcieni, sildot iepriekš polarizētu paraugu (3.1. b attēls).

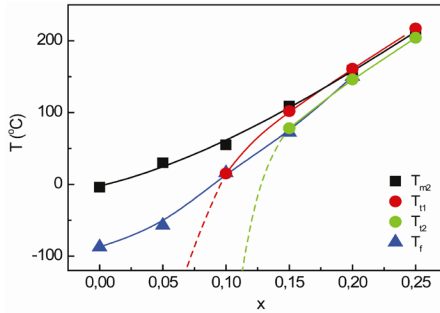


3.2. attēls. a) Polarizācijas histerēzes cilpas ($P(E)$) sastāvam 0,4NBT-0,45ST-0,15PT pie vairākām temperatūrām; b) kritisko elektrisko lauku E_{k1} un E_{k2} atkarības no temperatūras sastāvam 0,4NBT-0,45ST-0,10PT

Savukārt atkarība $E_{k1}(T)$, pazeminoties temperatūrai, aizvien vairāk noliecas no $E_{k2}(T)$ (3.2. b attēls). Noliece pieaug arī, pazeminoties PT koncentrācijai, un pie $x = 0,10$ $E_{k1}(T)$ acīmredzot iziet caur minimumu $E_{k1\text{min}} > 0$. Tas nozīmē, ka pie attiecīgās koncentrācijas segnetoelektrisko stāvokli var inducēt, tikai pieliekot elektrisko lauku $E > E_{k1}(T)$. Sastāvam ar $x = 0,15$ $E_{k1}(T)$ atkarība sasniedz $E_{k1} = 0$ pie noteiktas temperatūras (T_{t2}), kas nozīmē spontānu fāžu pāreju no relaksoru segnetoelektriskā stāvoklī. Uz šādu fāžu pāreju pie T_{t2} norāda lēcieni $\epsilon'(T,f)$ atkarībā, novērots pie šīs temperatūras, veicot dzesēšanu (3.1. b attēls).

Visbeidzot pie lielām PT koncentrācijām $0,20 \leq x \leq 0,25$ (3.1. c attēls) novērojama uzvedība, kas tuva klasiskai segnetoelektriskai fāžu pārejai. Dielektriskās caurlaidības līknei ir samērā ass maksimums pie T_m , kas nav atkarīga no frekvences. Dielektriskās caurlaidības dispersija parādās tikai šaurā temperatūru diapazonā T_m tiešā apkārtņē. Fāžu pārejas temperatūras T_{t1} un T_{t2} praktiski sakrīt ar maksimuma temperatūru T_m .

3.3. attēlā ir parādīta 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT cieto šķīdumu sistēmas fāžu diagramma. (0,4-x)NBT-0,6ST-xPT sastāvu rindai attiecībā uz dielektriskajām un polarizācijas īpašībām tika izdarīti līdzīgi novērojumi kā 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT.



3.3. attēls. 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT cieto šķīdumu sistēmas fāžu diagramma: fāžu pārejas temperatūras T_f , sildot (T_{t1}) un dzesējot (T_{t2}) un dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūra T_m dzesējot (T_{m2}) atkarībā no koncentrācijas x (pie 1 kHz). Sastāvam ar $x = 0,10$ temperatūra T_{t1} novērojama tikai iepriekš polarizētām paraugam

Dielektriskās īpašības ir aprakstītas ar mūsdienās plaši pielietotajiem pakāpes likumu [23], kas apraksta $\epsilon'(T)$ virs T_m , un Fogela-Fulčera likumu [32, 33], kas kopā ar platu relaksācijas laiku sadalījumu apraksta $\epsilon'(T,f)$ dispersiju T_m rajonā. Iegūtas šo likumu parametru koncentrācijas atkarības. Saskaņā ar iegūtajām pakāpes likuma parametru vērtībām $\epsilon'(T)$ izplūdums sasniedz maksimumu pie $x = 0,10$ un tikai tad samazinās. Aproximācijas ar Fogela-Fulčera likumu parādīja, ka, pieaugot PT saturam, aktivācijas enerģija E_A samazinās no 0,15 eV gandrīz līdz 0 eV, frekvence f_0 mainās robežās no $\sim 10^{12}$ Hz līdz $\sim 10^9$ Hz, savukārt Fogela-Fulčera temperatūra T_f palielinās.

3.1.2. Relaksoru stāvokļa apraksts

Kaut arī dielektriskās dispersijas aprakstam segnetoelektriskajos relaksoros galvenokārt tiek izmantots Fogela-Fulčera likums, tā pielietojums rada jautājumu par dielektriskās dispersijas interpretāciju zem iesalšanas temperatūras T_f . Nav skaidra arī paša iesalšanas procesa interpretācija, relaksācijas laikam pieaugot ārpus reāla eksperimenta laika skalas jau pie temperatūrām ievērojami virs T_f . Tāpat ir apšaubāmi mēģinājumi sasaistīt T_f ar fāžu pārejas temperatūru T_{t1} , kā tas tiek darīts PMN gadījumā [39]. Tādēļ šajā promocijas darbā tiek aplūkota cita pieeja dielektriskās dispersijas aprakstam.

Esam parādījuši, ka dielektrisko dispersiju visā temperatūru diapazonā, kur tā tiek novērota, iespējams aprakstīt viena relaksācija mehānisma ietvaros. Ir izmantots Frēliha modelis potenciāla barjeru sadalījumam $G(H)$, no kura iespējams iegūt relaksācijas laiku τ sadalījumu:

$$g(\ln\tau) = \begin{cases} C = \text{const}, & \tau_{\min} < \tau < \tau_{\max} \\ 0, & \tau < \tau_{\min} \text{ vai } \tau > \tau_{\max} \end{cases} \quad (3.1)$$

Ja aplūkotās frekvences atrodas diapazonā $\tau_{\min} \ll 1/\omega \ll \tau_{\max}$, kur τ_{\min} un τ_{\max} ir relaksācijas laiku sadalījuma apakšējā un augšējā robežas, no šī sadalījuma seko, ka:

$$\begin{aligned} \varepsilon'(\omega, T) &= A(T) - B(T) \cdot \ln \omega \\ \varepsilon''(\omega, T) &= \text{const} \end{aligned} \quad (3.2)$$

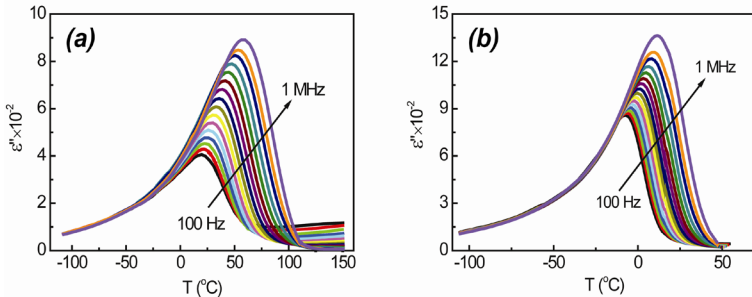
Tā kā τ_{\max} pieaug, pazeminoties temperatūrai, bet paliek galīgs visā temperatūru diapazonā, tad pie pietiekoši zemām temperatūrām jebkurai eksperimentā pieejamai frekvencei ω , $1/\omega \ll \tau_{\max}$, izteiksme (3.2.) būs spēkā visā mērījuma frekvenču diapazonā, kur izpildās nevienādība $1/\omega \gg \tau_{\min}$. Koeficientus $A(T)$ un $B(T)$ var izteikt caur $G(H)$ parametriem un starpību starp dielektrisko caurlaidību zem un virs dispersijas apgabala ($\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$):

$$B(T) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \frac{k \cdot T}{v_0} \quad (3.3)$$

$$A(T) = \varepsilon_\infty - B(T) \cdot \ln \tau_{\min} \quad (3.4)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\pi}{2} \cdot B \quad (3.5)$$

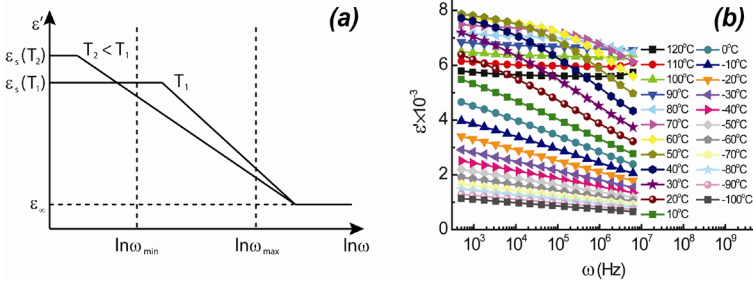
kur v_0 – $G(H)$ sadalījuma platums.



3.4. attēls. $\varepsilon''(T, \omega)$ dzesēšanas liknes sastāviem a) 0,4NBT-0,5ST-0,1PT un b) 0,9PMN-0,1PT

Esam parādījuši, ka šādu vienkāršu pieeju var paplašināt visā dielektriskās dispersijas temperatūru apgabalā, kur relaksācijas sadalījuma funkcija var tikt uzskatīta par platu, t.i., pie nosacījuma $\tau_{\max} \gg \tau_{\min}$. Pirmkārt, šis pieņēmums ir balstīts uz bieži aplūkoto $\varepsilon''(T, \omega)$. Kā mēs esam konstatējuši sastāvam 0,4NBT-0,5ST-0,1PT (3.4. a attēls) un kā tas ir redzams arī no citu autoru publicētajiem rezultātiem [33, 40], segnetoelektriskajiem relaksoriem eksistē „pamatlīkne” $\varepsilon''(T, \omega)$ zemo temperatūru apgabalā, kam raksturīga no frekvences neatkarīga $\varepsilon''(T)$ frekvenču diapazonā, kurš pieaug uz zemo frekvenču pusi, pazeminoties temperatūrai. Pie zemām temperatūrām šis diapazons ir pietiekoši liels, lai ietvertu visas eksperimentāli izmantotās frekvences.

Atbilstošā ϵ' uzvedība ir shematiski parādīta 3.5. a attēlā. Šī atkarība kvalitatīvi atbilst reāli novērotajai $\epsilon'(\ln\omega)$ atkarībai, pieņemot, ka robeža starp $\epsilon'(\ln\omega) \sim \ln(\omega)$ un $\epsilon'(\ln\omega) = \text{const}$ ir izplūdusi (3.5. b attēls). Ir svarīgi ņemt vērā, ka piedāvātais apraksts nevar tikt apvienots ar iesalšanu ($\tau \rightarrow \infty$), lai izvairītos no neierobežotas ϵ_s palielināšanās, pieaugot τ . Protams, kā tas seko no iepriekš izdarītajiem pieņēmumiem, apraksts, kas ietver izteiksmes (3.1) un (3.2), var tikt izmantots temperatūru un frekvenču diapazonā, kur izpildās nosacījums $\tau_{\min} \ll 1/\omega \ll \tau_{\max}$.



3.5. attēls. a) $\epsilon'(\omega)$ shematiska reprezentācija, kas ilustrē dielektriskās dispersijas galvenās īpašības; b) $\epsilon'(\omega)$ sastāvam 0,4NBT-0,5ST-0,1PT

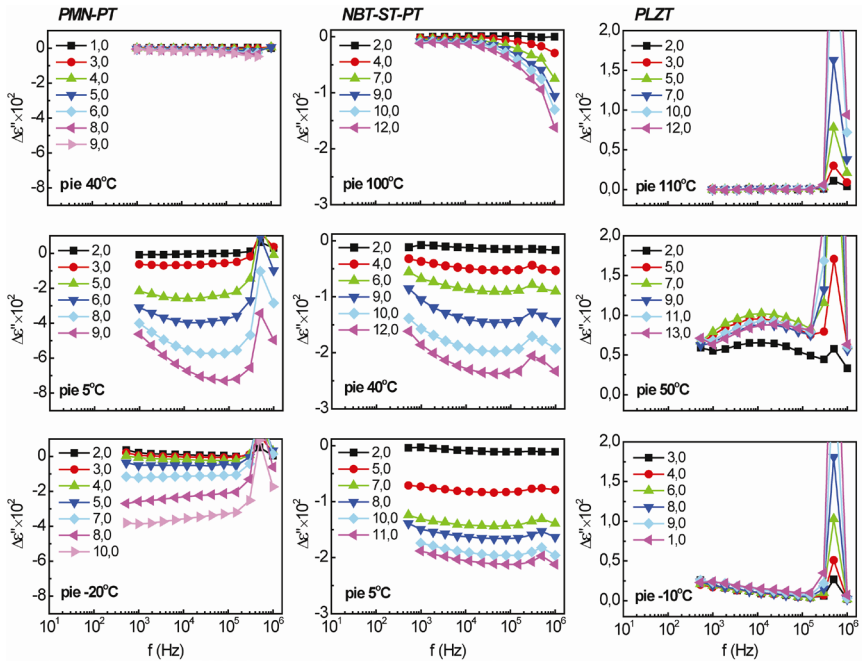
Lai paplašinātu mūsu secinājumus ārpus vienas konkrētas segnetoelektrisko relaksoru sistēmas, augstāk aprakstīto pieeju esam izmantojuši ne tikai 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT, bet arī 0,9PMN-0,1PT (3.4. b attēls) un PLZT-0,09 dispersijas aprakstam un ieguvām līdzīgus rezultātus. Arī gadījumā, ja augstāk aprakstītais $\epsilon''(T, \omega)$ raksturs neatbilst visiem eksperimentālajiem rezultātiem, kas iegūti segnetoelektriskajiem relaksoriem, uzskatām, ka tas ir diezgan tipisks un sniedz iespēju piemērot vienu un to pašu relaksācijas aprakstu abās pusēs formāli ekstrapolētai temperatūrai T_r . Pie tam var pieņemt, ka arī citu $\epsilon''(\ln(\omega))$ eksperimentālo rezultātu, kas satur izplūdušu maksimumu, aprakstam šī pieeja var tikt izmantota un $g(\ln\tau)$ maksimumam ir nebūtiska loma.

3.1.3. Dielektriskā nelinearitāte

Darbā ir aplūkota arī 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT cieto šķīdumu dielektriskā nelinearitāte salīdzinājumā ar plaši pazīstamajiem segnetoelektriskajiem relaksoriem 0,92PMN-0,08PT un PLZT-0,0925.

Ir aplūktas gan dielektriskās caurlaidības reālās daļas, gan imaginārās daļas nelinearitāte. Sastāvam 0,4NBT-0,5ST-0,1PT konstatēta izteikta dielektriskās caurlaidības atkarība no elektriskā lauka $\epsilon(E)$, kas pēc sava rakstura ir līdzīga 0,92PMN-0,08PT novērotajai. Tas atbilst polarizācijas atkarībai no elektriskā lauka – $P(E)$ ir raksturīga kvazilineāra daļa pie zemām E vērtībām un izteikta

noliekšanās (piesātināšanās) pie augstākām E vērtībām, kas norāda uz pāreju stāvokli, kad visi polārie nanoapgabali ir vērsti lauka virzienā. P(E) nelinearitāte pie augstām E vērtībām palielinās, temperatūrai samazinoties.



3.6. attēls. Starpība starp ϵ'' , nomērītu pie dažādām nobīdes lauka vērtībām $E_+ \neq 0$, un ϵ'' , nomērītu pie $E_- = 0$, atkarībā no frekvences sastāviem 0,92PMN-0,08PT, 0,4NBT-0,5ST-0,1PT un PLZT 9,25/65/35 pie trīs dažādām temperatūrām: virs T_m , T_m rajonā un zem T_m (elektriskā lauka vērtības uzrakstos ir dotas kV/cm)

Elektriskā lauka iedarbības uz relaksācijas laiku sadalījumu izpētei piemērotāka ir dielektriskās caurlaidības imaginārās daļas frekvenču atkarība $\epsilon''(\text{Inf})$ (3.6. attēls), kas tieši raksturo sadalījuma funkcijas formu 3.1.2. apakšnodaļā aprakstītā dielektriskās dispersijas apraksta ietvaros. Pie temperatūrām, kas ievērojami augstākas par T_m , 0,4NBT-0,5ST-0,1PT un 0,92PMN-0,08PT ϵ'' vērtības un līdz ar to arī elektriskā lauka izraisītā izmaiņa ir niecīga. T_m tuvumā izmaiņas $\Delta\epsilon''(\text{Inf}) = \epsilon''(E, \text{Inf}) - \epsilon''(E = 0, \text{Inf})$ absolūtā vērtība šiem sastāviem ievērojami palielinās, pieaugot laukam. Pie tam šī izmaiņa palielinās, frekvencei pieaugot (izteiktā anomālija šaurā frekvenču apgabalā virs 100 kHz varētu būt saistīta ar elektriskā lauka izraisīto elektromehānisko rezonansi). Temperatūru apgabalā zem T_m elektriskā lauka izraisītā izmaiņa $\Delta\epsilon''(\text{Inf})$ ievērojami samazinās un atkarība no frekvences ir neliela. Šāds dielektriskās nelinearitātes raksturs neatbilst nelinearitātes raksturam, kāds izriet no superparaelektriskā modeļa [42], saskaņā

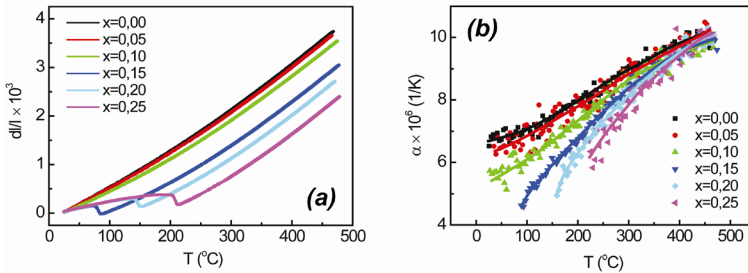
ar kuru lielākām izmaiņām būtu jānotiek spektra daļā ar lielākiem relaksācijas laikiem, kas atbilst zemāku frekvenču diapazonam.

Kā parāda iegūtie rezultāti, PLZT-0,0925 nelinearitātes raksturs ievērojami atšķiras no 0,4NBT-0,5ST-0,1PT un 0,92PMN-0,08PT, kas var tikt skaidrots ar lielu iekšējo lauku klātbūtni šajā savienojumā [42].

3.1.4. Termiskā izplešanās un elektromehāniskās īpašības

Šajā darbā ir veikti arī termiskās izplešanās $dl/l = (l(T)-l_0)/l_0$, kur l_0 ir parauga lineārā dimensija mērījuma sākumā, temperatūras atkarību mērījumi 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT sastāviem (3.7. a attēls), lai noskaidrotu Bērnsa temperatūru [27, 28] šajā cieto šķīdumu sistēmā.

Parasti paraelektriskā stāvoklī ir sagaidāms no temperatūras neatkarīgs vai vāji atkarīgs termiskās izplešanās koeficients α , kas atbilst (kvazi)lineārai termiskās izplešanās atkarībai no temperatūras [43, 44]. Bērnsa temperatūra tiek identificēta kā temperatūra, pie kuras sākas nozīmīga novirze no šāda rakstura uzvedības zemo temperatūru virzienā, un tiek interpretēta kā lokālās elektrostrikcijas ieguldījums, veidojoties polārajiem nanoapgabaliem [43, 45].

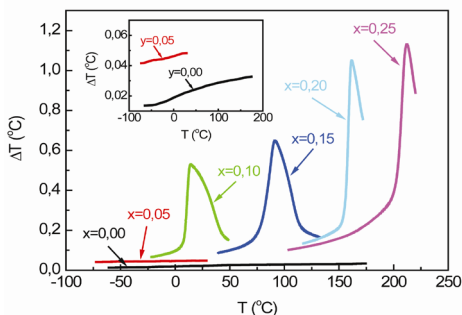


3.7. attēls. Termiskās izplešanās (a) un termiskās izplešanās koeficienta (b) temperatūras atkarības NBT-ST-PT sastāviem ar dažādām PT koncentrācijām x

Termiskās izplešanās un termiskās izplešanās koeficienta temperatūras atkarību rūpīga izpēte 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT neuzrāda temperatūras apgabalu, kas varētu tikt uzskatīts par paraelektrisko fāzi, kaut arī pieaugot temperatūrai, termiskās izplešanās koeficienta atkarība no temperatūras samazinās (3.7. attēls). Tajā pašā laikā, salīdzinot $\alpha(T)$ paraugiem ar dažādām PT koncentrācijām, var konstatēt sekojošas kopīgas iezīmes:

- α ir vāja atkarība no koncentrācijas pie augstām temperatūrām,
- izteiktas α atšķirības atkarībā no koncentrācijas sāk parādīties temperatūras $T_B = 400^{\circ}\text{C}$ tuvumā,
- jo augstāka ir PT koncentrācija savienojumā, jo izteiktāka ir $\alpha(T)$ samazināšanās zemo temperatūru virzienā.

Šajā gadījumā paraelektriskajam stāvoklim atbilstošā uzvedība varētu tikt saistīta ar temperatūru apgabalu, kurā termiskās izplešanās koeficients α ir vāji atkarīgs no PT koncentrācijas. Pieņemot, ka šādi noteikto T_B varētu identificēt ar Bērnisa temperatūru, sagaidāmās paraelektriskam stāvoklim raksturīgās uzvedības trūkums varētu būt saistīts ar faktu, ka T_B ir diezgan tuvu mērījumu temperatūru diapazona augšējai robežai. Tā kā termiskā izplešanās ir proporcionāla polāro nanoapgabalu koncentrācijai n un polāro nanoapgabalu dipola momenta kvadrātam μ_{loc}^2 [27, 43, 45], un ņemot vērā, ka n samazinās, pieaugot PT saturam, jo notiek tuvošanās normālai segnetoelektriskai fāžu pārejai, lielāka noliekššanās no augsttemperatūru uzvedības pie lielākām PT koncentrācijām x liecina par μ_{loc} palielināšanos.



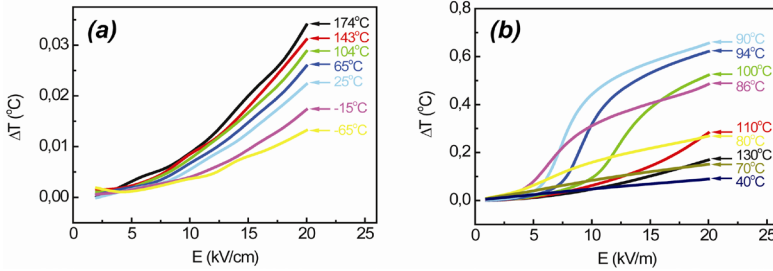
3.8. attēls. EKE temperatūras izmaiņas ΔT atkarība no temperatūras pie $E = 20 \text{ kV/cm}$ 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT sastāviem ar dažādām PT koncentrācijām x

Elektromehānisko īpašību pētījumi parādīja, ka longitudinālās deformācijas $u_{11}(E)$ raksturs pie istabas temperatūras ir atkarīgs no konkrētā sastāva atrašanās vietas fāžu diagrammā. Pie $x \leq 0,10$, t.i., sastāviem, kas ir relaksoru stāvokļi pie istabas temperatūras, u_{11} ir proporcionāla polarizācijas kvadrātam P^2 . Savukārt sastāviem ar augstāku PT saturu, ir novērota segnetoelektriskajam stāvoklim raksturīgā tauriņveida $u_{11}(E)$ atkarība. Sastāviem ar $x \geq 0,15$ novērojamas augstas $u_{11}(E)$ maksimālās vērtības – līdz 0,06%.

3.1.5. Elektrokaloriskais efekts

0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT sastāviem ir novērots izteikts elektrokaloriskais efekts (EKE). EKE lielums un raksturs ir ļoti atšķirīgs atkarībā no PT koncentrāciju diapazona (3.8., 3.9. attēli). Zemo koncentrāciju diapazonā EKE vērtības ir ļoti zemas, $\Delta T(T)$ nepārtraukti palielinās, temperatūrai pieaugot, visā pētāmajā temperatūru diapazonā. Tuvojoties PT koncentrāciju apgabalam, kur tiek novērota elektriskā lauka inducētā fāžu pāreja no relaksoru uz segnetoelektrisko stāvokli, $\Delta T(T)$ atkarībā parādās maksimums fāžu pārejas temperatūras T_{11} rajonā (3.8. attēls).

Atšķirības parādās arī $\Delta T(E)$ atkarībās (3.9. attēls). Pie zemām PT koncentrācijām $\Delta T(E)$ ir aptuveni proporcionāla E^2 (3.9. a attēls). Savukārt pie augstākām koncentrācijām šāda atkarība visā elektriskā lauka diapazonā tiek novērota tikai pie $T \gg T_{t1}$, bet, tuvojoties T_{t1} , – tikai mazu elektrisko lauku diapazonā. Pie lielākiem laukiem $\Delta T(E)$ atkarība kļūst vairāk izteikta un parādās izsmērēts lēciens, elektriskajam laukam E sasniedzot kritisko lauku E_{kl} (3.9. b attēls).

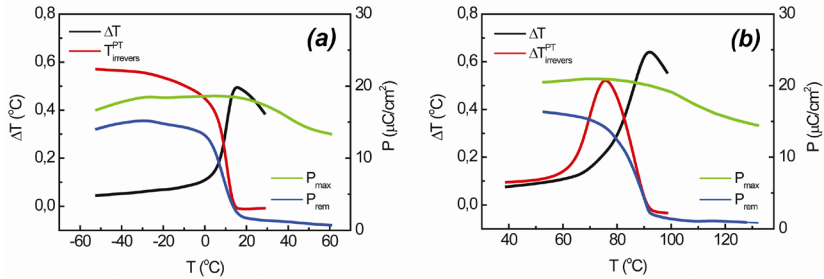


3.9. attēls. EKE temperatūras izmaiņas atkarība no elektriskā lauka $\Delta T(E)$ pie dažādām temperatūrām sastāviem 0,4NBT-0,6ST (a) un 0,4NBT-0,45ST-0,15PT (b) (mērījumi veikti, elektriskajam laukam mainoties no 0 līdz dažādām lauka vērtībām)

Zem T_{t1} , kur segnetoelektriskais stāvoklis paliek stabils pēc lauka noņemšanas, lēciens $\Delta T(E)$ atkarībā kļūst neatgriezenisks, parādoties tikai tad, kad lauks tiek pielikts termiski depolarizētam paraugam. Sastāvam 0,4NBT-0,5ST-0,1PT, kur segnetoelektriskais stāvoklis, līdzīgi kā PMN, var tikt izraisīts tikai ar elektrisko lauku, ir novērots labi izteikts $\Delta T(E)$ lēciens depolarizētam paraugam pirmās elektriskā lauka pielikšanas laikā, kas saglabājas visā temperatūru diapazonā no T_{t1} rajona uz zemo temperatūru pusi. Savukārt sastāviem ar augstākām PT koncentrācijām šis lēciens izzūd, ja temperatūra tiek pazemināta zem fāžu pārejas temperatūras T_{t2} , atspoguļojot spontānu pāreju segnetoelektriskajā stāvoklī pat bez elektriskā lauka pielikšanas (3.10. attēls). Augstākās EKE vērtības sasniegtas savienojumiem 0,4NBT-0,4ST-0,2PT un 0,4NBT-0,35ST-0,25PT, līdz pat $\sim 1,1$ °C pie 160 °C un 210 °C atbilstoši (pie elektriskā lauka 20 kV/cm). Elektriskā lauka diapazonā, kur ir stabils segnetoelektriskais stāvoklis, $\Delta T(E)$ ir tuva lineārai.

Ņemot vērā termodinamisko sakarību plašo pielietojumu EKE novērtēšanā segnetoelektriķos, tika pārbaudīts, cik lielā mērā tās ir derīgas pētītajā cieto šķīdumu sistēmā un, iespējams, arī segnetoelektriskajiem relaksoriem kopumā. Ir parādīts, ka ar Klauziusa-Klapeirona izteiksmi [46] fāžu pārejai no segnetoelektriskā uz relaksoru stāvokli aprēķinātās entropijas vērtības ir aptuveni divas reizes lielākas salīdzinājumā ar eksperimentāli noteiktajām. Šāda atšķirība var tikt skaidrota ar to, ka Klauziusa-Klapeirona izteiksme apraksta fāžu pāreju

no viendabīgas segnetoelektriskās uz viendabīgu nepolāro fāzi, taču reāli daļa segnetoelektriskās fāzes – polārie nanoapgabali – nepāriet nepolārājā fāzē.



3.10. attēls. Atgriezeniskās ΔT un neatgriezeniskās $\Delta T_{\text{irrevers}}^{\text{PT}}$ temperatūras izmaiņas (mērītu pie pirmā pieliktā elektriskā lauka termiski depolarizētam paraugam, koriģētu attiecībā uz histerēzes siltumu), kā arī maksimālā P_{max} (pie 20 kV/cm) un paliekošā P_{rem} polarizācijas atkarībā no temperatūras sastāviem 0,4NBT-0,5ST-0,1PT (a) un 0,4NBT-0,45ST-0,15PT (b)

Saskaņā ar Ginzburga–Devonšira fenomenoloģisko aprakstu elektriskā lauka inducētā polarizācija, precīzāk tās kvadrāts (P^2), ir ΔT mērs. Abu eksperimentāli iegūto īpašību atkarības no koncentrācijas sniedz iespēju izpētīt šo tendenci. Ir parādīts, ka EKE maksimālā vērtība $\Delta T_{\text{max}}(x)$ mainās daudz straujāk par $P_{\text{max}}^2(x)$. No tā var izdarīt secinājumu, ka ievērojama daļa no kopējās $P(E)$ ($\sim 8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ novērtējot no 0,4NBT-0,6ST) nedod ieguldījumu entropijā. Acīmredzot tā ir tā daļa, kas ir saistīta ar polāro nanoapgabalu pārorientāciju lauka iespaidā.

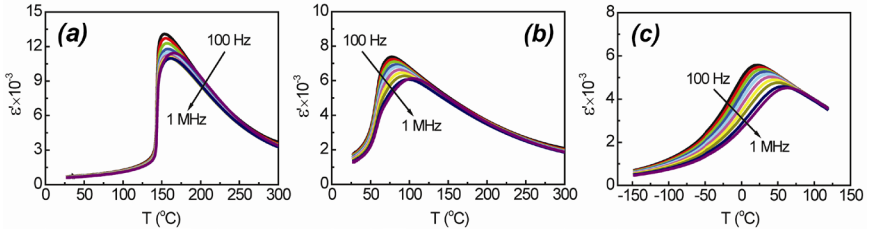
3.2. Modificēti NBT-ST-PT cietie šķīdumi

NBT-ST-PT veido cietos šķīdumus arī ar daudzām citām komponentēm. Darbā tika aplūkoti četrkāršie 0,4NBT-0,4ST-0,2PT cietie šķīdumi ar NaNbO_3 (NN) un $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), CaTiO_3 , kā arī sastāvi, kuros Na ir aizvietots ar Li, K un Ag.

Dielektrisko īpašību pētījumi uzrādīja, ka NN un PMN veicina relaksoru stāvokļa attīstīšanos 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT sistēmā, izejot cauri tiem pašiem starpstāvokļiem kā 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT, pieaugot PT saturam, bet pretējā virzienā. Tas ir labi redzams 3.11. attēlā, kur parādītas dielektriskās caurlaidības temperatūras-frekvenču atkarības sastāviem ar NN. Sastāviem ar PMN novērota līdzīga tendence. $T_m(x)$ samazinās un starpība $T_m - T_t$ palielinās, pieaugot gan NN, gan PMN saturam. Uz relaksoru stāvokļa attīstīšanos, pieaugot NN vai PMN koncentrācijai, norāda arī polarizācijas histerēzes cilpu pētījumi šiem sastāviem.

Iepriekš ir parādīts, ka NN pievienošana $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ tipa segnetoelektriķiem nobīda fāžu pāreju uz zemāku temperatūru pusi un nozīmīgi nomāc segnetoelektriskās īpašības [47]. Aplūkojot cieto šķīdumu komponentu ietekmi

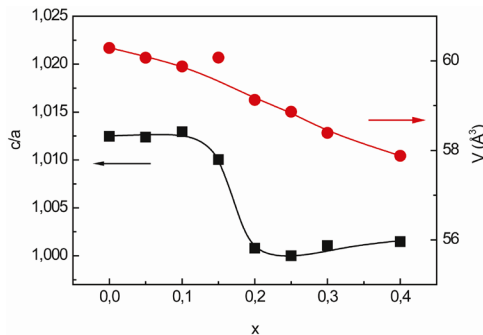
uz relaksoru īpašībām, bez jonu nesakārtotības, kas ietekmē pamatā lokālo apkārtņi, acīmredzot jāņem vērā arī to ietekmi uz makroskopiskām īpašībām, kas raksturo segnetoelektrisko stāvokli, kā spontānā polarizācija P_s , spontānā deformācija u_s un segnetoelektriskās fāžu pārejas temperatūra T_c . To apstiprina T_c , P_s , u_s atkarības no komponentu koncentrācijām tādos segnetoelektriskajos relaksoros kā $Pb_{1-x}La_x(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$ (PLZT), $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ (BTZ) un $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$ (BTS).



3.11. attēls. Dielektriskās caurlaidības ϵ' atkarības no temperatūras pie vairākām fiksētām frekvencēm $(1-x)(0,4NBT-0,4ST-0,2PT)-xNN$ cietajiem šķīdumiem ar NN koncentrācijām $x = 0,00$ (a), $x = 0,04$ (b), $x = 0,10$ (c) (dzesēšanas līknes)

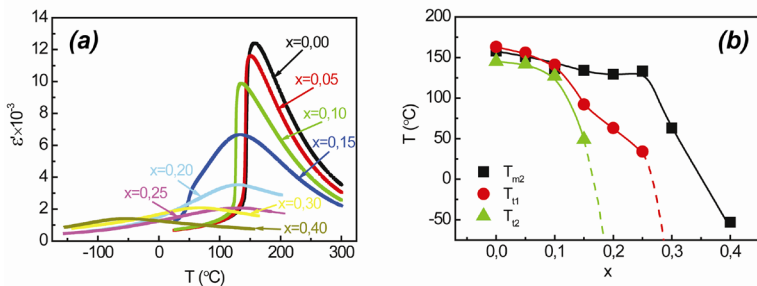
Fāžu pārejas dabas maiņa $0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT$ sistēmā atkarībā no Sr/Pb koncentrāciju attiecības arī apstiprina šādu viedokli attiecībā uz relaksoru īpašību attīstību.

Veicot pētījumus četrkāršajā cieto šķīdumu sistēmā $0,4NBT-(0,4-x)ST-0,2PT-xCaTiO_3$, rentgenstaru difrakcijas rezultāti pie istabas temperatūras parādīja, ka elementārās šūnas tilpums $V(x)$ monotoni pazeminās, pieaugot Ca koncentrācijai. Ņemot vērā jonu izmērus, tas norāda, ka Ca ABO_3 perovskitā aizvieto tieši jonus A-apakšrežģī. Tajā pašā laikā tetragonalitāte nav atkarīga no $CaTiO_3$ koncentrācijas līdz pat $x = 0,15$ (3.12. attēls).



3.12. attēls. Elementārās šūnas tilpuma un tetragonalitātes atkarības no koncentrācijas $0,4NBT-(0,4-x)ST-0,2PT-xCaTiO_3$ cietajiem šķīdumiem

Dielektriskās caurlaidības temperatūras atkarības $\epsilon'(T)$ pie fiksētas frekvences uzrāda izteiktu dielektriskās caurlaidības maksimālās vērtības ϵ'_{\max} samazināšanos, Ca koncentrācijai pieaugot (3.13. a attēls). Savukārt $\epsilon'(T)$ maksimuma temperatūra $T_m(x)$ (T_{m1} – sildot, T_{m2} – dzesējot) un fāžu pārejas temperatūra $T_t(x)$ (T_{t1} – sildot, T_{t2} – dzesējot) ļoti vāji samazinās līdz Ca koncentrācijai $x = 0,25$ un $x = 0,10$ attiecīgi (3.13. b attēls).



3.13. attēls. a) Dielektriskās caurlaidības temperatūras atkarības $\epsilon'(T)$ 0,4NBT-(0,4-x)ST-0,2PT-xCaTiO₃ sastāviem (iegūtas dzesējot pie 1 kHz), b) 0,4NBT-(0,4-x)ST-0,2PT-xCaTiO₃ fāžu diagramma: fāžu pārejas temperatūras T_{t1} , T_{t2} un $\epsilon'(T,f)$ maksimuma temperatūra T_{m2} atkarībā no koncentrācijas x (pie frekvences 1 kHz). Sastāviem ar CaTiO₃ koncentrācijām $x = 0,20$ un $x = 0,25$ temperatūra T_{t1} novērojama tikai iepriekš polarizētam paraugam

Polarizācijas histerēzes cilpu $P(E)$ mērījumi uzrādīja, ka paliekošā un maksimālā polarizācijas P_{rem} un P_{max} nav atkarīgas no Ca koncentrācijas pie istabas temperatūras līdz pat $x = 0,30$, pie augstākām koncentrācijām tās strauji samazinās.

Aplūkojot kritisko elektrisko lauku E_{k1} un E_{k2} temperatūras atkarības sastāvam ar CaTiO₃ koncentrāciju $x = 0,25$, tika parādīts, ka $E_{k1}(T)$ ir atkarīgs no parauga priekšvēstures un gadījumā, ja paraugs ir termiski depolarizēts, tam ir augstākas vērtības un pat vēl vājāka temperatūras atkarība salīdzinājumā ar mērījumiem bez termiskās depolarizācijas starp mērījumu temperatūrām. Šo atšķirību ir iespējams skaidrot ar dažādu mezoskopisko struktūru abos gadījumos, paraugam neatgūstot sākotnējo stāvokli pēc elektriskā lauka noņemšanas.

Straujā dielektriskās caurlaidības vērtību samazināšanās, no vienas puses, un temperatūru T_m , T_{t1} , T_{t2} un polarizācijas stabilitāte, palielinoties Ca koncentrācijai 0,4NBT-(0,4-x)ST-0,2PT-xCaTiO₃ (līdz noteiktai koncentrācijas robežai), no otras puses, ļauj pieņemt, ka šīs tendences ir saistītas ar atšķirīgiem fizikāliem mehānismiem. Parasti tiek pieņemts, ka mehānisms, kas dod lielāko ieguldījumu dielektriskās caurlaidības vērtībā, ir saistīts ar polārajiem nanoapgabaliem. Iegūtie rezultāti var tikt skaidroti, pieņemot, ka apgabali, kas satur Ca²⁺ jonus, ir enerģētiski izdevīgāki polāro nanoapgabalu attīstībai. Līdz ar to zemo CaTiO₃

koncentrāciju apgabalā Ca^{2+} joni atrodas pārsvarā polāro nanoapgabalu iekšienē, neietekmējot apkārt esošo matricu.

Aplūkojot 0,4NBT-0,4ST-0,2PT cietos šķīdumus, kur Na ir pakāpeniski aizvietots ar vienu no vienvērtīgajiem metāliem – Li, K vai Ag – $(0,4(\text{Na}_{1-x}\text{Me}_{1+x})_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-}0,4\text{ST-}0,4\text{PT})$ (Me^{1+} : Li, K un Ag)), parādīts, ka šāda aizvietošana līdz par 37,5 mol% mazāk ietekmē iegūto sastāvu īpašības (struktūru, dielektrisko caurlaidību, polarizāciju) salīdzinājumā ar analogisku aizvietošanu tirā NBT. Dielektrisko īpašību pētījumi uzrādīja pretējas $T_m(x)$ tendences Li un Ag, kas korelē ar šo elementu atommasām.

3.3. NBT cietie šķīdumi ar BT un citiem savienojumiem

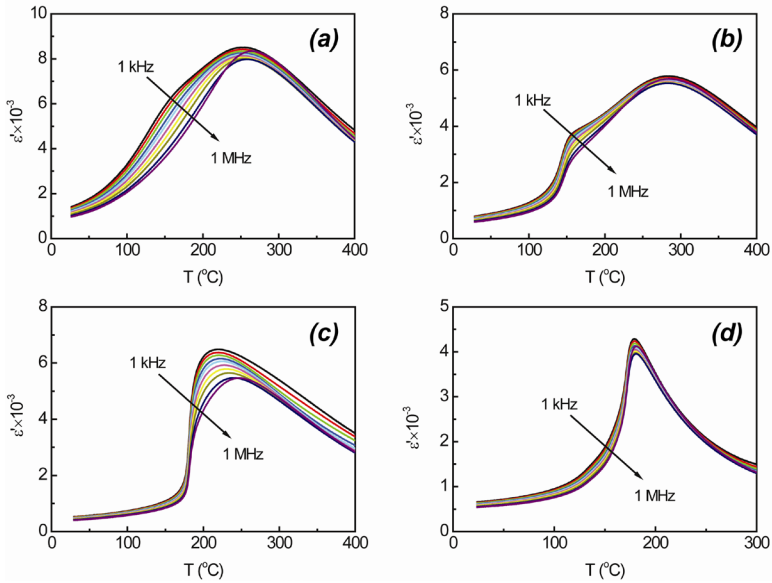
$(1-x)\text{NBT-xBT}$ cietie šķīdumi pašlaik tiek plaši pētīti, lielāko uzmanību pievēršot koncentrāciju diapazonam morfotropās fāžu robežas tuvumā ($x \approx 0,06$). Šajā darbā ir veikti $(1-x)\text{NBT-xBT}$ pētījumi plašā koncentrāciju diapazonā virs morfotropās fāžu robežas ($0,10 \leq x \leq 0,97$), par kuru ir maz informācijas.

Rentgenstaru difrakcijas mērījumi uzrāda, ka visi pētītie $(1-x)\text{NBT-xBT}$ pie istabas temperatūras ir ar tetragonālu struktūru. Maksimālā tetragonalitāte $c/a \approx 1,020$ novērota pie BT koncentrācijas aptuveni $x = 0,2$ un ir ievērojami lielāka nekā tirā BT keramikā, kur $c/a \approx 1,010$ [25]. Tālāk palielinot BT saturu ($x > 0,3$), tetragonalitāte samazinās, lai gan tieši BT varētu tikt uzskatīts par atbildīgu tetragonālā stāvokļa stabilizēšanā. Difrakcijas ainas atkarība no temperatūras norāda uz pāreju starp fāzēm ar tetragonālu un kubisku simetriju. Pie tam noteiktā temperatūru diapazonā novērojama fāžu koeksistence. Difrakcijas ainas apstrādei tika pielietota arī Ritvelda metode, kas uzrādīja, ka fāžu koeksistence pastāv pat plašākā temperatūru diapazonā.

Dielektriskās spektroskopijas pētījumi sastāviem ar zemu BT saturu ($x \leq 0,25$) uzrāda dielektriskās īpašības, līdzīgas tīram NBT, t.i., no frekvences neatkarīgu dielektriskās caurlaidības maksimumu, kā arī raksturīgu plecu temperatūras atkarībā (3.14. a, b attēli). Labi izteiktais $\epsilon'(T)$ lēcienis, kas atrodas pleca zemo temperatūru daļā, nav atkarīgs no frekvences, un tam piemīt termiskā histerēze. Savukārt pleca augsttemperatūru daļai, kur $\epsilon'(T,\omega)$ ir tikai nedaudz atkarīga no temperatūras, piemīt atkarība no frekvences, kas ir vairāk izteikta, kad $\epsilon'(T,\omega)$ mērījumi tiek veikti dzesēšanas laikā. $\epsilon'(T)$ lēcienis kopā ar termisko histerēzi norāda uz pirmā veida fāžu pāreju starp segnetoelektrisko un kādu nesegnetoelektrisko fāzi.

Sastāvam 0,9NBT-0,1BT no frekvences neatkarīgais lēcienis tiek novērots tikai sildīšanas laikā, savukārt dzesēšanas laikā plecs ir izplūdis un tam piemīt relaksoriem raksturīga uzvedība visā temperatūru apgabalā uz zemo temperatūru pusi. Veiktie rentgenstaru difrakcijas mērījumi, uzrādot lielu kubiskās fāzes koncentrāciju uzreiz pēc atdzesēšanas līdz istabas temperatūrai, kā arī dielektriskās caurlaidības novecošanās pētījumi liecina, ka dzesēšanas laikā notiek nepārtraukta polāro nanoapgabalu augšana un izsmērēta pāreja segnetoelektriskā

stāvoklī atkarībā no temperatūras vai pat atkarībā no laika, pateicoties lēnai relaksācijai uz segnetoelektrisko stāvokli.

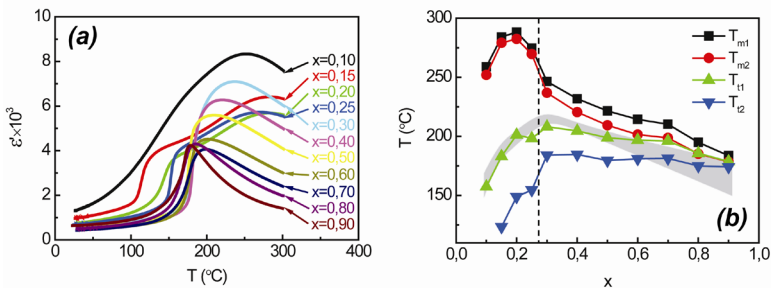


3.14. attēls. Dielektriskās caurlaidības temperatūras-frekvenču atkarības, iegūtas dzesēšanas laikā, (1-x)NBT-xBT sastāviem ar BT koncentrācijām a) $x = 0,1$, b) $x = 0,2$, c) $x = 0,4$, d) $x = 0,9$

Sastāviem koncentrāciju apgalā $0,3 \leq x \leq 0,8$ (3.14. c attēli) novērojama uzvedība, kas tipiska segnetoelektriskiem relaksoriem. Savienojumiem ar augstu BT saturu ($x = 0,9$) tiek sasniegts segnetoelektriskās-paraelektriskās fāžu pārejas raksturs, kas ir novērojams arī tīrai BT keramikai (3.14. d attēls).

Dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūras T_m (T_{m1} – sildot, T_{m2} – dzesējot) un fāžu pārejas temperatūras T_t (T_{t1} – sildot, T_{t2} – dzesējot) koncentrācijas atkarības ir parādītas 3.15. b attēlā. Visticamāk dielektriskās caurlaidības maksimums, kas tiek novērots zemo BT koncentrāciju apgalā ($x \leq 0,25$), nevar tikt saistīts ar relaksējošas dabas maksimumu pie augstāka BT satura. Šī no frekvences neatkarīgā maksimuma augstums samazinās, un tas visticamāk izzūd, palielinoties BT koncentrācijai (3.15. a attēls).

Sākot ar koncentrāciju apgalu, kur dielektriskās caurlaidības maksimums uzrāda relaksoru uzvedību ($x = 0,30$), T_m samazinās, pieaugot BT saturam, savukārt T_{t1} un it īpaši T_{t2} plašā BT koncentrāciju apgalā paliek praktiski nemainīga (3.15. b attēls). Pie tam temperatūra T_{t1} atbilst fāžu koeksistences apgalam, kas noteikts no rentgenstaru difrakcijas mērījumiem (sildot).



3.15. attēls. a) Dielektriskās caurlaidības temperatūras atkarības (1-x)NBT-xBT ar dažādām BT koncentrācijām (dzesēšanas līknes pie 1 kHz); b) $\epsilon'(T,f)$ maksimuma un fāžu pārejas temperatūru T_m (T_{m1} , T_{m2}) un T_t (T_{t1} , T_{t2}) koncentrācijas atkarības, kas iegūtas pie 1 kHz (1-x)NBT-xBT (izceltais apgabals atbilst no rentgenstaru difrakcijas sildīšanas mērījumiem noteiktajam fāžu koeksistences apgabalam)

$\epsilon'(T)$ aproksimācijas ar pakāpes likumu [23] sastāviem ar $0,1 \leq x \leq 0,25$ uzrādīja ievērojami augstākas rādītāja γ vērtības nekā sastāviem ar relaksējošas dabas $\epsilon'(T,f)$ maksimumu. Tas apstiprina pieņēmumu, ka $\epsilon'(T)$ maksimums, kas parādās šajā koncentrāciju apgabalā, nevar tikt identificēts ar relaksējošas dabas maksimumu, kas tiek novērots pie augstākām koncentrācijām.

Visiem (1-x)NBT-xBT savienojumiem tika novērotas diezgan augstas paliekošās P_{rem} un maksimālās P_{max} polarizācijas vērtības pie 90 kV/cm. Augstākās P_{rem} (virs 30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) un P_{max} (virs 40 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) vērtības tika novērotas sastāviem koncentrāciju apgabalā $x = 0,15-0,25$, kas atbilst tetragonālās koncentrāciju atkarības maksimumam. Savukārt augstākās koercitīvā lauka E_c vērtības tika novērotas koncentrāciju apgabalā $0,3 \leq x \leq 0,6$.

Interesanti rezultāti ir iegūti arī attiecībā uz NBT binārajiem cietajiem šķīdumiem ar CdTiO_3 . Parādīts, ka šiem sastāviem ir trīs morfotropās fāžu robežas, kas nošķir romboedrisko, kubisko, tetragonālo un ortorombisko fāzes. Augstākās vērtības maksimālai polarizācijai P_{max} , paliekošai polarizācijai P_{rem} un elektromehāniskajām īpašībām novērotas tetragonālajā fāzē kubiskās-tetragonālās morfotropās fāžu robežas tuvumā.

3.4. Fāžu pāreju interpretācija tīram NBT un NBT ar nelielu modifikatoru koncentrāciju

Iegūtie rezultāti par cietajiem šķīdumiem uz NBT bāzes ļauj izdarīt secinājums par fāžu pārejām arī tīrā NBT un NBT ar nelielu modifikatoru koncentrāciju. Kā jau tika minēts literatūras apskatā (skat. 1.1. apakšnodaļu), NBT depolarizācijas temperatūra T_d tradicionāli tiek identificēta ar fāžu pāreju

starp romboedrisko un nezināmo, iespējams, antisegetoelektrisko fāzēm. Relaksējošo plecu T_d rajonā (1.1. attēls 1.1. apakšnodaļā) parasti arī saista ar šo fāžu pāreju. Savukārt dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūra T_m bieži tiek uzskatīta par fāžu pārejas temperatūru starp nezināmo, iespējams, antisegetoelektrisko un tetragonālo segnetoelastisko fāzēm.

Šajā darbā tika parādīts, ka no frekvences atkarīgais $\epsilon'(T, f)$ plecs, kas tirā NBT tiek novērots pie temperatūrām, kas zemākas par dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūru T_m , var transformēties par lēcienveida $\epsilon'(T)$ izmaiņu pie temperatūras T_d , kur izteikta dielektriskā dispersija saglabājas tikai temperatūru diapazonā $T_d \leq T < T_m$. Šāda transformācija konstatēta, veicot izturēšanu laikā pie $T < T_d$ cietajam šķīdumam 0,9NBT-0,1BT. Citu autoru darbos tā ir novērota, arī polarizējot paraugu [48, 49]. Relaksoru īpašības dielektriskās caurlaidības plecam var pastāvēt ne tikai romboedriskā fāzē, kā tas ir tiram NBT, bet arī tetragonālā fāzē, uz ko norāda 0,9NBT-0,1BT iegūtie rezultāti.

Veicot pētījumus NBT cietajiem šķīdumiem ar CaTiO_3 , esam parādījuši, ka NBT romboedriskās fāzes apgabala augšējai robežai atbilst $\epsilon'(T)$ strauja izmaiņa un tās termiskajai histerēzei – $\epsilon'(T)$ termiskā histerēze. Savukārt, veicot pētījumus NBT cietajiem šķīdumiem ar $\text{Sr}_{0,7}\text{Bi}_{0,2}\text{TiO}_3$ (SBT) un PT, sastāvam 0,24NBT-0,56SBT-0,2PT novērojām, ka plecam, kuram piemīt izteikta dispersija atkarībā no frekvences zemo temperatūru pusē, raksturīga termiskā histerēze temperatūru rajonā, kur tā nav atkarīga no frekvences ($T < T_m$).

No frekvences neatkarīgais $\epsilon'(T)$ maksimums, kas tirā NBT novērojams tetragonālās fāzes pastāvēšanas temperatūru diapazonā, 0,8NBT-0,2BT gadījumā ir novērots temperatūru apgabalā, kurā saskaņā ar rentgenstaru difrakcijas pētījumiem pastāv kubiska fāze.

Minētie novērojumi liecina par to, ka relaksoru īpašības tirā NBT un NBT ar nelielu modifikatoru saturu parādās līdz ar polāro fāzi, kaut arī tās nav atkarīgas no konkrētās polārā stāvokļa simetrijas. $\epsilon'(T)$ plecam atbilstošais relaksoru stāvoklis mēdz būt nestabils, laikā pakāpeniski transformējoties segnetoelektriskā stāvoklī. Segnetoelektriskais stāvoklis nojauc $\epsilon'(T)$ plecam raksturīgo dielektrisko dispersiju. Pie tam polarizācijas sabrukšana pie T_d tiram NBT un NBT ar nelielu modifikatoru koncentrāciju (kas izskatās kā ass lēcieni $\epsilon'(T)$ pleca zemo temperatūru daļā) ir līdzīga polarizācijas sabrukšanai segnetoelektriskajos relaksoros pie T_d , kas izskaidro arī makroskopiskās simetrijas, kas novērota pie $T < T_d$, saglabāšanos nepolarizētam paraugam temperatūru rajonā virs dispersijas apgabala, t.i., virs $\epsilon'(T)$ pleca. Kopumā vienīgā konstatētā atšķirība no klasiskiem segnetoelektriskajiem relaksoriem ir tā, ka aplūkotais dispersijas mehānisms izpaužas uz NBT raksturīgā, no frekvences neatkarīgā $\epsilon'(T)$ fona ar maksimumu pie T_m .

Secinājumi

Darbā ir iegūta un izpētīta jauna segnetoelektrisko relaksoru cieto šķīdumu rinda NBT-ST-PT, kurā relaksoru īpašības, izejot cauri dažādiem relaksoru stāvokļa stabilitātes līmeņiem atkarībā no PT koncentrācijas, mainās plašākā spektrā nekā citām zināmajām segnetoelektrisko relaksoru cieto šķīdumu sistēmām. Izveidota šīs cieto šķīdumu sistēmas fāžu diagramma.

NBT-ST-PT cietajos šķīdumos noteikta Bērnsa temperatūra, kā arī tradicionāli relaksoru stāvokļa aprakstam izmantojamo Fogela-Fulčera likuma un pakāpes likuma parametri. Parādīts, ka segnetoelektriskajos relaksoros dielektrisko dispersiju ir iespējams aprakstīt ar vienu relaksācijas mehānismu visā temperatūru apgabalā, kur tā novērojama, nepostulējot polāro nanoapgabalu iesašānu. Analizējot dielektrisko nelinearitāti NBT-ST-PT nav atrasta $\epsilon''(\ln\omega)$ atkarība no nobīdes lauka, kas atbilstu superparaelektriskajam modelim.

Sastāviem ar mazu relaksoru stāvokļa stabilitātes apgabalu, ko raksturo starpība starp dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūru un fāžu pārejas temperatūru $T_m - T_p$, piemīt augstas elektrokāloriskā efekta vērtības, kas pārsniedz $1\text{ }^\circ\text{C}$ un ir saistītas ar elektriskā lauka inducētu fāžu pāreju starp relaksoru un segnetoelektrisko stāvokļiem. NBT-ST-PT ar lauku inducētās polarizācijas un elektrokāloriskā efekta atkarība no koncentrācijas liecina par dažādu polarizācijas mehānismu ieguldījumu. Sastāviem ar PT koncentrāciju līdz $x = 0,05$ polarizācijā dominē elektriskā lauka izraisītā polāro nanoapgabalu pārorientācija.

Ar Ca modificētos NBT-ST-PT cietajos šķīdumos dielektriskās caurlaidības maksimuma un fāžu pārejas temperatūras pie zema Ca satura nav atkarīgas no Ca koncentrācijas, savukārt dielektriskās caurlaidības maksimuma vērtība izteikti samazinās visā koncentrāciju diapazonā. To ir iespējams interpretēt, pieņemot, ka Ca pārsvarā koncentrējas polāro nanoapgabalu iekšienē, stabilizējot tos.

NBT-ST-PT cieto šķīdumu modificēšana ar NN un PMN veicina relaksoru stāvokļa stabilizēšanos. Savukārt NBT-ST-PT Na aizvietošana ar vienvērtīgiem metāliem (Li, K, Ag) maz ietekmē fizikālās īpašības salīdzinājumā ar analogisku aizvietošanu tīrā NBT. Relaksoru stāvokļa stabilizēšanā bez dažādas valences/izmēru jonu sadalījuma vienā perovskīta ABO_3 apakšrežģī svarīga loma ir segnetoelektriskā stāvokļa pavājināšanai jonu aizvietošanas rezultātā.

Ir uzlabota fāžu diagramma NBT-BT cieto šķīdumu sistēmā virs morfotropās fāžu robežas. Konstatēts, ka BT koncentrāciju rajonā $0,2 \leq x \leq 0,3$ T_m apkārtnē notiek polārā stāvokļa rakstura maiņa un, pieaugot BT saturam, plašā koncentrāciju intervālā novērojama relaksoriem raksturīgā $\epsilon'(T, f)$ uzvedība. Mainoties polārā stāvokļa raksturam, tetragonalitāte sasniedz maksimālo vērtību.

Balstoties uz veiktajiem pētījumiem, ir parādīts, ka atšķirībā no klasiskiem segnetoelektriskajiem relaksoriem NBT gadījumā relaksoriem raksturīgais dispersijas mehānisms darbojas uz NBT raksturīgā, no frekvences neatkarīgā $\epsilon'(T)$ fona ar maksimumu pie T_m .

Aizstāvamās tēzes

- Ir atklāta jauna cieto šķīdumu sistēma $0,4\text{NBT}-(0,6-x)\text{ST}-x\text{PT}$, kurā relaksoru īpašības, izejot cauri dažādiem relaksoru stāvokļa stabilitātes līmeņiem, mainās plašākā spektrā nekā citām zināmajām segnetoelektrisko relaksoru cieto šķīdumu sistēmām. Relaksoru stāvokļa stabilizēšanā bez dažādas valences/izmēru jonu sadalījuma vienā perovskita ABO_3 apakšrežģī svarīga loma ir segnetoelektriskā stāvokļa pavājināšanai.
- Dielektrisko dispersiju visā temperatūru diapazonā segnetoelektriskos relaksoros iespējams aprakstīt viena relaksācijas mehānisma ietvaros, nepostulējot iesalšanas temperatūru, pie kuras relaksācijas laiku sadalījuma mala $\tau_{\max} \rightarrow \infty$. Šāda pieeja novērš problēmas, kas rodas, relaksoru stāvokļa aprakstam izmantojot Fogela-Fulčera likumu.
- Veikti labojumi $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ fāžu diagrammā. Koncentrāciju rajonā $x = 0,20-0,30$ notiek fāžu pārejas dabas un dielektrisko īpašību maiņa, pārejot no NBT raksturīgajām uz segnetoelektriskiem relaksoriem raksturīgajām atkarībām. Šīs koncentrācijas rajonā tetragonalitāte un polarizācija sasniedz augstas vērtības.
- Cieto šķīdumu sistēmā $0,4\text{NBT}-(0,6-x)\text{ST}-x\text{PT}$ elektrokaloriskā efekta raksturs ir atkarīgs no konkrētā sastāva vietas fāžu diagrammā. Sastāviem ar $0,20 \leq x \leq 0,25$ piemīt augstas elektrokaloriskā efekta vērtības (līdz $\sim 1^\circ\text{C}$ pie 20 kV/cm) relaksoru-segnetoelektriskās fāžu pārejas rajonā. Elektrokaloriskā efekta aprakstam segnetoelektriskajos relaksoros tradicionālie termodinamikas priekšstati nav piemērojami.

Literatūras saraksts

1. G. A. Smolensky, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, N. N. Krainik, „New ferroelectrics of complex composition,” *Phys. Solid State*, 1961, vol. 5, pp. 2651-2654.
2. B. J. Chu, D. R. Chen, G. R. Li, Q. R. Yin, „Electrical properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, vol. 22, pp. 2115-2121.
3. Y. Hidaka, S. Tsukada, S. Kojima, „Aging of dielectric properties in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics,” *Ferroelectrics*, 2008, vol. 376, pp. 134-139.
4. G. O. Jones, P. A. Thomas, „The tetragonal phase of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ – a new variant of perovskite structure,” *Acta Crystallogr. B*, 2000, vol. 56, pp. 426-430.
5. Y. Watanabe, Y. Hiruma, H. Nagata, T. Takenaka, „Electrical properties and phase transition temperatures of lanthanoid substituted $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics,” *Ferroelectrics*, 2007, vol. 358, pp. 139-145.
6. J. Y. Yi, K. S. Hong, „dependence of incommensurate phase formation on vacancy type in La-doped $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$,” *J. Appl. Phys.*, 2004, vol. 96, pp. 1174-1177.
7. V. Dorcet, G. Trolliard, P. Boullay, „The structural origin of the antiferroelectric properties and relaxor behaviour of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$,” *J. Magn. Magn. Mater.*, 2009, vol. 321, pp. 1758-1761.
8. Y. Hiruma, T. Watanabe, H. Nagata, T. Takenaka, „Piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based solid solution for lead-free high-power applications,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2008, vol. 47, pp. 7659-7663.
9. G. O. Jones, J. Kreisel, V. Jennings, M. A. Geday, P. A. Thomas, A. M. Glazer, „Investigation of peculiar relaxor ferroelectric: $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$,” *Ferroelectrics*, 2002, vol. 270, pp. 191-196.
10. M. Geday, J. Kreisel, A. M. Glazer, K. Roleder, „Birefringence imaging of phase transitions: application to $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$,” *J. Appl. Crystallogr.*, 2000, vol. 33, pp. 909-914.
11. J. Yao, W. Ge, L. Luo, J. Li, D. Viehland, H. Luo, „Hierarchical domains in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ single crystals: Ferroelectric phase transformations within the geometrical restrictions of a ferroelectric inheritance,” *Appl. Phys. Lett.*, 2010, vol. 96, pp. 222905 (3).
12. F. Cordero, F. Craciun, F. Trequattrini, E. Mercadelli, C. Galassi, „Phase transitions and phase diagram of the ferroelectric perovskite $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ by anelastic and dielectric measurements,” *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 81, pp. 144124 (10).
13. I. P. Aleksandrova, A. A. Sukhovskii, Yu. N. Ivanov, Yu. E. Yablonskaya, S. B. Vakhrushev, „ ^{23}Na NMR study of the local order in the $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ structure in a weak magnetic field,” *Phys. Solid State*, 2008, vol. 50, pp. 496-501.
14. J. Kreisel, P. Bouvier, B. Dkhil, P. A. Thomas, A. M. Glazer, T. R. Welberry, B. Chaabane, M. Mezouar, „High-pressure x-ray scattering of oxides with a nanoscale local structure: application to $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$,” *Phys. Rev. B*, 2003, vol. 68, pp. 141131-141137.
15. J.-R. Gomah-Petry, S. Said, P. Marchet, J.-P. Mercurio, „Sodium-bismuth titanate based lead-free ferroelectric materials,” *J. Eu. Ceram. Soc.*, 2004, vol. 24, pp. 1165-1169.

16. J. K. Lee, K. S. Hong, Ch. K. Kim, S. E. Park, „Phase transitions and dielectric properties in A-site ion substituted $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics (A = Pb and Sr),” *J. Appl. Phys.*, 2002, vol. 91, pp. 4538-4542.
17. V. V. Shvartsman, D. C. Lupascu, „Lead-free relaxor ferroelectrics,” *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2012, vol. 95, pp. 1-26.
18. Y. Hiruma, K. Yoshii, H. Nagata, T. Takenaka, „Phase transition temperature and electrical properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{A}_{1/2})\text{TiO}_3$ (A = Li and K) lead-free ferroelectric ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2008, vol. 103, pp. 084121 (7).
19. G. A. Samara „The relaxational properties of compositionally disordered ABO_3 perovskites” *J. Phys.: Condens. Mat.*, 2003, vol. 15, pp. R367-R411.
20. A. A. Bokov, Z.-G. Ye, „Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure,” *J. Mater. Sci.*, 2006, vol. 41, pp. 31-52.
21. G. Calvarin, E. Husson, Z. G. Ye, „X-ray study of the electric field-induced phase transition in single crystal $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$,” *Ferroelectrics*, 1995, vol. 165, pp. 349-358.
22. Y. Hiruma, K. Yoshii, H. Nagata, T. Takenaka, „Phase transition temperature and electrical properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{A}_{1/2})\text{TiO}_3$ (A = Li and K) lead-free ferroelectric ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2008, vol. 103, pp. 084121 (7).
23. R. L. Moreira, R. Lobo, „Phenomenological study of diffuse phase transitions,” *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1992, vol. 61, pp. 1992-1995.
24. V. Koval, C. Alemany, J. Brianc, H. Brunckova, K. Saks, „Effect of PMN modification on structure and electrical response of $x\text{PMN}-(1-x)\text{PZT}$ ceramic systems,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, vol. 23, pp. 1157-1166.
25. F. Jona, G. Shirane, „Ferroelectric crystals,” Oxford-London-New York-Paris: Pergamon press, 1962.
26. C. Lei, A. A. Bokov, Z.-G. Ye, „Ferroelectric to relaxor crossover and dielectric phase diagram in the BaTiO_3 - BaSnO_3 system,” *J. Appl. Phys.*, 2007, vol. 101, pp. 084105 (9).
27. G. Burns, F. H. Dacol, „Glassy polarization behavior in ferroelectric compounds $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$,” *Solid State Commun.*, 1983, vol. 48, pp. 853.
28. P. M. Gehring, H. Hiraka, C. Stock, S.-H. Lee, W. Chen, Z.-G. Ye, S. B. Vakhrušev, Z. Chowdhuri, „Reassessment of the Burns temperature and its relationship to the diffuse scattering, lattice dynamics, and thermal expansion in relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$,” *Phys. Rev. B*, 2009, vol. 79, 224109 (14).
29. D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross, M. Wuttig, „Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors,” *J. Appl. Phys.*, 1990, vol. 68, pp. 2916 (6).
30. A. A. Bokov, M. Maglione, A. Simon, Z.-G. Ye, „Dielectric behavior of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ solid solution,” *Ferroelectrics*, 2006, vol. 337, pp. 169-178.
31. Z.-G. Ye, M. Dong, „Morphotropic domain structures and phase transitions in relaxor-based piezo-/ferroelectric $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ single crystals,” *J. Appl. Phys.*, 2000, vol. 87, pp. 2312 (8).
32. A. E. Glazunov, A. K. Tagantsev, „Direct evidence of Vogel-Fulcher freezing in relaxor ferroelectrics,” *Appl. Phys. Lett.*, 1998, vol. 72, pp. 1048-1050.

33. F. Cordero, M. Corti, F. Craciun, C. Galassi, D. Piazza, F. Tabak, „Polar and nonpolar atomic motions in the relaxor ferroelectric $\text{Pb}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ from dielectric, anelastic and NMR relaxation,” *Phys. Rev. B*, 2005, vol. 71, pp. 094112 (9).
34. A. C. Larson, R. B. von Dreele, „General structure analysis system (GSAS),” Los Alamos National Laboratory Report, 1994, LAUR, pp. 86-748.
35. B. H. Toby, „EXPGUI, a graphical user interface for GSAS,” *J. Appl. Cryst.*, 2001, vol. 34, 210-213.
36. R. Taukulis, „Segnetoelektrisku relaksoru elektromehāniskās īpašības,” Bakalaura darbs, Rīga: LU, 2010. 17.-33. lpp.
37. X. Dai, A. DiGiovanni, D. Viehland, „Dielectric properties of tetragonal lanthanum modified lead zirconate titanate ceramics,” *J. Appl. Phys.*, 1993, vol. 74, pp. 3399-3405.
38. O. Noblanc, P. Gaucher, G. Calvarin, „Structural and dielectric studies of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ferroelectric solid solutions around the morphotropic boundary,” *J. Appl. Phys.*, 1996, vol. 79, pp. 4291-4297.
39. O. Bidault, M. Licheron, E. Husson A. Morell, The onset of an electric field-induced ferroelectric-like phase in the perovskite $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$,” *J. Phys.: Condens. Mat.*, 1996, vol., pp. 8.
40. Z.-Y. Cheng, R. S. Katiyar, X. Yao, A. Guo, „Dielectric behaviour of lead magnesium niobate relaxors,” *Phys. Rev. B*, 1997, vol. 55, pp. 8165-8174.
41. A. Khodorov, A. Tsotsorin, „Glassy-like dielectric spectrum behaviour in PMN-PZT solid solution,” *Ferroelectrics*, 2002, vol. 270, pp. 167-172.
42. S. A. Prosandeev, „Orientational and fluctuation polarizations of langevin dipoles in a random electric field,” *Phys. Solid State*. 2003, vol. 45, pp. 1774-1779.
43. H. Arndt, G. Schmidt, „Thermal expansion in relaxor ferroelectrics,” *Ferroelectrics*, 1988, vol. 79, pp. 443-446.
44. A. S. Bhalla, R. Guo, L. E. Cross, G. Burns, F. H. Dacol, R. R. Neurgaonkar, „Measurements of strain and the optical indices in the ferroelectric $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$: Polarization effects,” *Phys. Rev. B*, 1987, vol. 36, pp. 2030-2035.
45. M. Gorec, V. Bondarev, I. Flerov, M. Maglione, A. Simon, P. Sciau, M. Boulos, S. Guillemet-Fritsch, „Thermal expansion, polarization and phase diagrams of $\text{Ba}_{1-y}\text{Bi}_{2y/3}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ and $\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{Ti}_{1-y/4}\text{O}_3$ compounds,” *J. Phys.: Condens. Mat.*, 2009, vol. 21, pp. 075902 (7).
46. E. Birks, M. Dunce, and A. Sternberg. High Electrocaloric Effect in Ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 2010, vol. 400, p. 336-343.
47. V. V. Shvartsman, W. Kleemann, J. Dec, Z. K. Xu, S. G. Lu, „Diffuse phase transition in $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ceramics. An intermediate state between ferroelectric and relaxor behaviour,” *J. Appl. Phys.*, 2006, vol. 99, pp. 124111 (8).
48. Y. Hiruma, H. Nagata, Y. Hidaka, S. Tsukada, S. Kojima, T. Takenaka, „Depolarization temperatures and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramics and single crystals,” *Ferroelectrics*, 2010, vol. 404, pp. 162-166.
49. E. Aksel, J. S. Forrester, B. Kowalski, M. Deluca, D. Damjanovic, J. L. Jones, „Structure and properties of Fe-modified $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ at ambient and elevated temperature,” *Phys. Rev. B*, 2012, vol. 85, pp. 024121 (11).

Autores publikāciju saraksts

SCI publikācijas par promocijas darba tēmu

1. M. Dunce, E. Birks, M. Antonova, A. Plaude, R. Ignatans, A. Sternberg, „Structure and dielectric properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 solid solutions,” *Ferroelectrics*, 2013, vol. 447, pp. 1-8.
2. M. Dunce, E. Birks, M. Antonova, A. Plaude, A. Sternberg, „Phase transitions in Li, K and Ag modified $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 - PbTiO_3 solid solutions,” *Ferroelectrics*, 2012, vol. 436, pp. 12-18.
3. J. Hagberg, M. Dunce, E. Birks, M. Antonova, A. Sternberg, „Electrocaloric effect in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 - PbTiO_3 solid solutions,” *Ferroelectrics*, 2012, vol. 428, pp. 20-26.
4. Š. Svirskas, M. Ivanov, Š. Bagdzevičius, M. Dunce, M. Antonova, E. Birks, A. Sternberg, J. Banys, „Dynamics of phase transition in 0.4NBT-0.4ST-0.2PT solid solution,” *Integr. Ferroelectr.*, 2012, vol. 134, p. 81-87.
5. M. Dunce, E. Birks, M. Antonova, M. Kundzinsh, A. Sternberg, „Relation of dielectric permittivity and electric field dependence of polarization in some relaxors with perovskite structure,” *Ferroelectrics*, 2011, vol. 424, pp. 21-27.
6. M. Dunce, R. Taukulis, E. Birks, I. Aulika, A. Fuith, M. Antonova, A. Sternberg, „Thermal expansion, Burns temperature and electromechanical properties in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 - PbTiO_3 solid solutions,” *Ferroelectrics*, 2011, vol. 424, pp. 15-20.
7. M. Dunce, E. Birks, M. Antonova, V. Zauls, M. Kundzinsh, A. Fuith, „Structure and Physical Properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - CdTiO_3 Solid Solutions,” *Ferroelectrics*, 2011, vol. 417, pp. 93-99.
8. M. Dunce, E. Birks, M. Antonova, A. Sternberg, „Phase Transitions in Modified $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 - PbTiO_3 Solid Solutions,” *Ferroelectrics*, 2011, vol. 114, pp. 190-194.
9. M. Dunce, E. Birks, M. Antonova, M. Kundzinsh, „Description of relaxor state in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 - PbTiO_3 system of solid solutions,” *Integr. Ferroelectr.*, 2011, vol. 123, pp. 40-46.
10. M. Dunce, M. Antonova, E. Birks, A. Sternberg, „Phase transitions in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 - PbTiO_3 solid solutions,” *Ferroelectrics*, 2010, vol. 405, pp. 57-61.
11. E. Birks, M. Dunce, A. Sternberg, „High electrocaloric effect in ferroelectrics,” *Ferroelectrics*, 2010, vol. 400, pp. 336-343.
12. M. Dunce, M. Antonova, E. Birks, M. Kundzinsh, A. Sternberg, „Phase transitions in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 - PbTiO_3 solid solutions,” *Integr. Ferroelectr.*, 2009, vol. 108, pp. 125-133.

Citas publikācijas par promocijas darba tēmu

13. A. Plaude, R. Ignatans, E. Birks, M. Dunce, M. Antonova, A. Sternberg, „Structure and dielectric properties at phase transition of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 solid solutions,” *J. Phys.: Conf. Ser.* (iesniegts publicēšanai)
14. E. Birks, M. Dunce, M. Antonova, A. Sternberg, „Phase transitions in modified $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 solid solutions,” *Phys. Status Solidi C*, 2009, vol. 6, pp. 2737-2739.

Dalība zinātniskās konferencēs

1. M. Dunce, E. Birks, J. Perāntie, J. Hagberg, M. Antonova, A. Sternberg, „Phase transitions and electrocaloric effect in Ca modified $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ solid solutions,” *In: International Symposium on the Applications of Ferroelectrics 2013 (2013 Joint UFFC, EFTF and PFM Symposium)*, Prague, Czech Republic, July 21-25, 2013, Abstracts, ISAF-P1A-6.
2. Š. Svirskas, M. Ivanov, Š. Bagdzevičius, J. Banys, J. Dec, S. Miga, M. Dunce, E. Birks, M. Antonova, A. Sternbergs, „Linear and nonlinear dielectric properties of ternary solid solutions $0.4\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-(0.6-x)SrTiO}_3\text{-xPbTiO}_3$,” *In: International Symposium on the Applications of Ferroelectrics 2013 (2013 Joint UFFC, EFTF and PFM Symposium)*, Prague, Czech Republic, July 21-25, 2013, Abstracts, ISAF-P3C-38.
3. M. Dunce, E. Birks, M. Antonova, A. Mishnov, M. Kundzinsh, A. Sternberg, „Phase transitions and physical properties in Ca modified $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ solid solutions. *In: International Conference „Functional Materials and Nanotechnologies 2013”*, Tartu, Estonia, April 21-24, 2013, Abstracts, PO-109.
4. R. Ignatans, A. Plaude, M. Dunce, M. Antonova, E. Birks, „Structure and dielectric properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ solid solutions in the phase transition region,” *In: International Conference „Functional Materials and Nanotechnologies 2013”*, Tartu, Estonia, April 21-24, 2013, Abstracts, PO-95.
5. M. Dunce, Ē. Birks, M. Antonova, A. Mišņovs, A. Šternbergs, „Fāžu pārejas ar Ca modificētos $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ cietajos šķīdumos,” *No: LU Cietvielu Fizikas institūta 29. Zinātniskā konference*, Rīga, 20.-22. februāris, 2013, Konferences tēzes, 33. lpp.
6. M. Dunce, E. Birks, M. Antonova, A. Plaude, R. Ignatans, A. Sternberg, „Structure and phase transitions in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ solid solutions,” *In: First Baltic School on Application of Neutron and Synchrotron Radiation in Solid State Physics and Material Science*, Riga, Latvia, October 1-4, 2012, Abstracts, p. 29.
7. Š. Svirskas, M. Ivanov, Š. Bagdzevičius, J. Banys, M. Dunce, M. Antonova, E. Birks, A. Sternberg, „Dielectric dispersion and phase diagram of $0.4\text{NBT}\text{-(0.6-x)ST-xPT}$ ceramics,” *In: The 11th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity*, Ekaterinburg, Russia, August 20-24, 2012, Abstracts, p. 47.
8. M. Dunce, E. Birks, M. Antonova, A. Plaude, R. Ignatans, A. Sternberg, „Structure and dielectric Properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ Solid Solutions,” *In: 21st International Symposium on Applications of Ferroelectrics – 11th European Conference on Applications of Polar Dielectrics – 4th Conference Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials*, Aveiro, Portugal, July 9-13, 2012, Abstracts, p. 68.
9. M. Dunce, E. Birks, M. Antonova, A. Sternberg, „Phase transitions in Li, K and Ag modified $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ solid solutions,” *In: International conference „Functional materials and nanotechnologies”*, Riga, Latvia, April 17-20, 2012, Abstracts, p. 139.
10. Š. Svirskas, M. Ivanov, Š. Bagdzevičius, J. Banys, M. Dunce, M. Antonova, E. Birks, A. Sternberg, „Dynamics of phase transition in $0.4\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-(0.6-x)SrTiO}_3\text{-}$

- xPbTiO₃ solid solutions,” *In: International conference „Functional materials and nanotechnologies”*, Riga, Latvia, April 17-20, 2012, Abstracts, p. 140.
11. M. Duce, Ē. Birks, M. Antonova, A. Plaude, R. Ignatāns, „Fāžu pārejas un fizikālās īpašības Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-BaTiO₃ cietajos šķīdumos,” *No: LU Cietvielu Fizikas institūta 28. Zinātniskās konference*, Rīga, 8.-10. februāris, 2012, Konferences tēzes, 26. lpp.
 12. M. Duce, E. Birks, M. Antonova, M. Kundzinsh, „Electric field dependence of dielectric permittivity and polarization in some relaxors with perovskite structure,” *In: 13th International conference-school „Advanced Materials and Technologies”*, Palanga, Lithuania, August 27-31, 2011, Abstracts, P72.
 13. J. Banys, Š. Svirskas, M. Ivanov, Š. Bagdzevičius, M. Duce, M. Antonova, E. Birks, A. Sternberg, „Dielectric investigation of 0.4NBT-(0.6-x)ST-xPT solid solutions,” *In: ISIF-2011*, Cambridge, England, July 31 – August 4, 2011, Abstracts, p. 109.
 14. M. Duce, E. Birks, M. Antonova, M. Kundzinsh, V. Zauls, A. Sternberg, „Electrocaloric effect in Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-SrTiO₃-PbTiO₃ solid solutions,” *In: EMF-12*, Bordeaux, France, June 26 – July 1, 2011, Abstracts, P3-2.
 15. Š. Svirskas, M. Ivanov, Š. Bagdzevičius, J. Banys, M. Duce, M. Antonova, E. Birks, A. Sternberg, „Broadband dielectric spectroscopy of 0.4Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-(0.6-x)SrTiO₃-xPbTiO₃ solid solutions,” *In: EMF-12*, Bordeaux, France, June 26 – July 1, 2011, Abstracts, P3-12.
 16. M. Duce, E. Birks, M. Antonova, M. Kundzinsh, A. Sternberg, „Relation of dielectric permittivity and electric field dependence of polarization in some relaxors with perovskite structure,” *In: International conference „Functional materials and nanotechnologies”*, Riga, Latvia, April 5-6, 2011, Abstracts, p. 220.
 17. M. Duce, R. Taukulis, E. Birks, I. Aulika, A. Fuith, M. Antonova, A. Sternberg, „Thermal expansion, Burns temperature and electromechanical properties in Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-SrTiO₃-PbTiO₃ solid solutions,” *In: International conference „Functional materials and nanotechnologies”*, Riga, Latvia, April 5-6, 2011, Abstracts, p. 219.
 18. Š. Svirskas, M. Ivanov, Š. Bagdzevičius, J. Banys, M. Duce, M. Antonova, E. Birks, A. Sternberg, V. Zauls, „Dielectric properties of of 0.4Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-(0.6-x)SrTiO₃-xPbTiO₃ solid solutions,” *In: International conference „Functional materials and nanotechnologies”*, Riga, Latvia, April 5-6, 2011, Abstracts, p. 210.
 19. M. Duce, A. Fuith, Ē. Birks, M. Antonova, „Bērnsa temperatūra – noteikšana un interpretācija,” *No: LU Cietvielu Fizikas institūta 27. Zinātniskās konference*, Rīga, 14.-16. februāris, 2011, Konferences tēzes, 32. lpp.
 20. M. Duce, E. Birks, M. Antonova, K. Kalninsh, M. Kundzinsh, „Structure and physical properties of Na_{1/2}B_{1/2}TiO₃-CdTiO₃ solid solutions,” *In: I Lithuanian-Ukrainian-Polish Meeting on Ferroelectrics Physics*, Vilnius, Lithuania, September 13-16, 2010, Abstracts, p. 69. (*Saņemta godalga „outstanding contribution”*)
 21. M. Duce, E. Birks, M. Antonova, M. Kundzinsh, „Phase transitions in modified Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-SrTiO₃ solid solutions,” *In: The 12-th International Conference „Advanced Materials and Technologies”*, Palanga, Lithuania, August 27-31, 2010, Abstracts, p. 80.
 22. M. Duce, E. Birks, M. Antonova, A. Sternberg, „Phase transitions in modified Na_{1/2}B_{1/2}TiO₃-SrTiO₃ solid solutions,” *In: The 10th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity*, Yokohama, Japan, June 20-24, Abstracts, 2010.

23. M. Dunce, R. Taululis, E. Birks, I. Aulika, A. Fuith, M. Antonova, A. Sternberg, „Thermal expansion and electromechanical properties in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 - PbTiO_3 solid solutions. In: *Electroceramics XII*, Trondheim, Norway, June 13-16, 2010, Abstracts, p. 156.
24. M. Dunce, E. Birks, M. Antonova, M. Kundzinsh, „Description of relaxor state in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 - PbTiO_3 system of solid solutions,” In: *International Baltic Sea Region conference „Functional materials and nanotechnologies”*, Riga, Latvia, March 16-19, 2010, Abstracts, p. 53.
25. M. Dunce, M. Antonova, M. Kundziņš, Ē. Birks, „Relaksoru stāvokļa apraksts NBT-ST-PT cieto šķīdumu sistēmā,” No: *LU CFI 26. zinātniskās konference*, Riga, 17.-19. februāris, 2010, Konferences tēzes, 40. lpp.
26. M. Dunce, E. Birks, M. Antonova, and A. Sternberg, „Phase transitions in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 - PbTiO_3 solid solutions,” In: *12th International Meeting on Ferroelectricity & 18th IEEE International Symposium on the Application of Ferroelectrics*, Xi'an, China, August 23-27, 2009, Abstracts, EP-001.
27. M. Dunce, M. Antonova, E. Birks, A. Sternberg, „Phase transitions in modified $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 - PbTiO_3 solid solutions,” In: *15th Semiconducting and Insulating Materials Conference*, Vilnius, Lithuania, June 15-19, 2009, Abstracts, p. 118.
28. M. Dunce, M. Antonova, E. Birks, M. Kundzinsh, A. Sternberg, „Phase transitions in modified $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 - PbTiO_3 solid solutions,” In: *International Baltic Sea Region conference „Functional materials and nanotechnologies”*, Riga, Latvia, March 31 – April 3, 2009, Abstracts, p. 51.
29. Ē. Birks, M. Dunce, M. Kundziņš, M. Antonova, A. Mišņovs, „ $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - SrTiO_3 - PbTiO_3 cieto šķīdumu dielektriskās īpašības,” No: *LU Cietvielu Fizikas institūta 25. Zinātniskās konference*. Riga, 11.-13. februāris, 2009, Konferences tēzes, 58. lpp.

Pateicība

Darba autore izsaka pateicību:

- saviem darba vadītājiem Ē. Birkam un A. Šternbergam par vērtīgām diskusijām, idejām, atbalstu un līdzdalību promocijas darba tapšanā visā doktorantūras studiju garumā;
- M. Antonovai un M. Liviņam (LU CFI Segnetoelektriķu nodaļas Sintēzes un tehnoloģijas laboratorija) par promocijas darbā pērito paraugu izgatavošanu;
- kolēģiem no LU Cietvielu fizikas institūta, Vīnes Universitātes, Oulu Universitātes un Viļņas Universitātes – A. Plaudei, R. Ignatānam, A. Mišņovam, M. Kundziņam, K. Kundziņam, A. Fuitam, J. Hagbergam, J. Perāntie, J. Banim, Š. Svirskam, M. Ivanovam – par veiksmīgu sadarbību un dalību promocijas darba ietvaros veiktajos pētījumos;
- tuviniekiem un draugiem par pacietību un atbalstu.

Pateicība par finansiālo atbalstu šī darba tapšanā un rezultātu prezentēšanā:

- Eiropas Sociālā fonda projektam „Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē”;
- L'ORÉAL Latvijas stipendijai „Sievietēm zinātnē” ar UNESCO Latvijas Nacionālās komisijas un Latvijas Zinātņu akadēmijas atbalstu.



LATVIJAS
UNIVERSITĀTE
ANNO 1919

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ



