

Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts

Mag. Phys. Māris Kundziņš

**Optisko un elektrofizikālo īpašību pētījumi heterogēnos  
ferroelektriskos materiālos**

Promocijas darba kopsavilkums

Rīga 2005

## Anotācija

Darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā (CFI) un Austrijas univeritāšu Atominstītūtā Vīnē periodā no 1983 – 2005. gadam. Darbs uzrakstīts angļu valodā ar anotāciju angļu un latviešu valodā, tam pievienotas galveno publikāciju kopijas. Darba zinātniskais vadītājs: Dr.hab.phys., **Prof. Guntis Liberts**, zinātniskais konsultants: Dr.hab.phys. **Prof. Andris Krumins**.

Šinī darbā veikti **kompleksi optisko un elektrofizikālo īpašību eksperimentāli pētījumi heterostrukturētos FE materiālos**, kuros bināro sistēmu vairumā gadījumu viena komponente tika izvēlēta stingri polāra, bet otra kā paraelektriska vai antisegetoektriska, multikomponentās sistēmas lielāko tiesu bija daudzslāņu segnetoelektriskie (SE) materiāli un analogu perovskitu struktūru plānās kārtiņas. **Darba galvenie uzdevumi:** pētījumu metodikas attīstīšana, kas var veidot saikni starp pielietojumiem un fizikālām īpašībām, nelineāri optisko metožu izstrāde fizikālo lauku vizualizēšanai, eksperimenti ar dažāda tipa SE plānajām kārtiņām un to struktūrām.

Galvenās promocijas darba pētniecības metodes (laika posmā 1982.-2005.g.) attiecas uz nelineāri optiskajiem, optiskajiem, dielektriskajiem un elektrofizikālajiem mērījumiem. Nelineāri optiskie pētījumi pamatā bija otrās optiskās harmonikas ģenerācijas (OHĢ) efekta analīze, kas tika attīstīta sekojošos virzienos: divkanālu OHĢ signālu mērīšana ar stroboskopisko integrēšanu un signālu normalizāciju attiecībā pret kvarca etalonu; vāju OHĢ signālu divkanālu reģistrācija ar stroboskopisku fotonu skaitīšanu. laika izšķiršanas OHĢ eksperimenti (*ns*); OHĢ temperatūras un elektriskā lauka atkarību pētīšana (77 - 800 K), OHĢ polarizācijas eksperiments; OHĢ termogrāfijas eksperiments (*HARMOSKAN* projekts); līdzās tam tika veikti kompleksi elektrofizikālie eksperimenti, kuros tika izmantoti modulācijas tipa Maikelsona tipa interferometrs mazu deformāciju un elektrostrikcijas pētīšanai; dielektrisko, deformācijas, OHĢ histerēzes cilpu uzņemšana, datorvadāms dielektriskais spektrometrs Hewlett Packard LRC meter 4284A darbam spektra apgabālā 60 Hz - 200 MHz., ATSV vadāmības mērīšanas četrzondū metodes iekārta.

Izstrādāta kompleksa dielektrisko un optisko mērījumu metodoloģija un aparatūra heterogēnu FE materiālu īpašību pētījumiem. Lietojot nelineāri optiskas metodes, konstatēts lokālo polarizācijas klasteru termoaktivācijas universālais raksturs, termiski cirkulējot depolarizētus un elektriski polarizētus paraugus. PLZT X/70/30 paraugiem atrasta relaksoru/dipolu stikla tipa uzvedība plašā ārējā elektriskā lauka intensitāšu un temperatūras diapazonā. Dielektriskās polarizācijas un caurlaidības relaksācijas detalizēti pētījumi uzrāda divas īpatnības: 1) polarizācijas sabrukšanai pēc elektriskā lauka izmaiņas ir daudz mazāka laika konstante kā pēc temperatūras izmaiņas; 2) temperatūras izraisīto polarizācijas sabrukumu neietekmē elektriskais lauks (eksperimentos izmantotajos laika intervālos), eksistējošo polāro stāvokli nesagrauj elektriskais lauks  $E < E_{kr}$ . Relaksoru SE plānajās kārtiņās stiklveida (dipolu stiklu) uzvedību apliecina sekojošais: Fogela – Fulčera sakarības izpildīšanās, atkāpes no Kirī-Veisa likuma dielektriskajai caurlaidībai, lokālās sakārtotības modeļparametra temperatūras atkarība, trešās kārtas dielektriskās caurlaidības maksimums, trešās kārtas relatīvās dielektriskās caurlaidības pieaugums.

Sol-gel PZT kārtiņu neitronu un gamma apstarošanas noteikta iekšējo nobīdes lauku ietekme uz polarizācijas histerēzes cilpu veidu. Novērotos efektus var attiecināt uz kustīgo lādiņnesēju saķeršanu uz defektiem (graudu robežas, virsmas). Elektronu un gamma radiācijas inducētos defektus SE kārtiņās var novērst atkārsējot materiālu

līdz 420 – 570 K, radiācijas inducēto polāro īpašību aktivācijas enerģija ir 0.1 – 0.3 eV.

Lāzera starojuma inducēti termooptiski efekti izmantoti vadīšanai, PLZT plāksnei atrodoties lāzera rezonatorā kā Fabrī – Pero interferometram ar termooptisko nobīdi.

Izveidota jauna OHĢ termogrāfijas metode, tā pārbaudīta uz modeļa, kas pārklāts ar FE saturošu krāsu. Sintezēti FE – polimēru OHĢ jutīgi kompozīti materiāli darbam temperatūras diapazonā 77 - 800 K. Aktīvas FE pildvielas uz perovskīta struktūras svina – stroncija titanāta un bārija – stroncija titanāta cieto šķīdumu bāzes var lietot kā OHĢ vizualizatorus un drošības līdzekļus *ps* un *fs* impulsu lāzeru sistēmās.

## Darba aktualitāte un pētījumu mērķis

Jaunās tendences segnetoelektriķu (SE) pielietošanā rāda, ka monokristāliski SE materiāli (arvien plašāk Austrumeiropā agrāk lietotā termina segnetoelektriķi vietā tiek lietots starptautiski pieņemtais vārds – ferroelektriķi (FE) , kam priekšroka dota arī šajā darbā) tiek aizstāti ar nanoizmēru FE sistēmām, kompozītiem, keramiskiem un ar ļoti dažādiem t.s. inteligēntajiem (*smart*) FE materiāliem , kuri galvenokārt tiek sintezēti ar jau iepriekš uzdotu heterogēnu struktūru. Uz klasisko jautājumu par spontānās polarizācijas stabilitāti šajās struktūrās ir iegūtas pārsteidzošas atbildes, nanoizmēru FE – polarizācijas īpašību stabilitāte tiek pārbaudīta plašās laiciskajās un telpiskajās dimensijās. FE materiālu agrīnajos pētījumos heterogenitāte tika saistīta ar defektiem, graudiem, domēniem vai koncentrāciju fluktuācijām, bet mūsdienās tiek diskutēts par starpslāņu vai virsmas ietekmi uz polārām īpašībām, kā arī par stiklveida FE (analogi spinu un dipolu stikliem).

Teorētiski ir nonākuši pie nanoizmēru FE īpašību aprēķiniem izejot no pirmajiem principiem *da hoc* , kas pats par sevi ir pretrunā ar t.s. Kencīga apgabalu klasiskajām FE stabilitātes robežām, tajā pašā laikā tūkstošiem eksperimentālu darbu, kas veltīti nesakārtotiem vai heterogēniem FE, balstās uz tīri empīrisku pieeju jauno nanoskopisko struktūranalīzes metožu lietojumā.

Šinī darbā veikti ***kompleksi optisko un elektrofizikālo īpašību eksperimentāli pētījumi heterostrukturētos FE materiālos***, kuros bināro sistēmu vairumā gadījumu viena komponente tika izvēlēta stingri polāra, bet otra kā paraelektriska vai antiferroelektriska, multikomponentās sistēmas lielāko tiesu bija daudzslāņu FE un analogu perovskītu struktūru plānās kārtiņas.

Mērīšanas metožu pamatā esam izvēlējušies elektrooptiskos un nelineāri optiskos efektus, kā visvairāk saistītus ar spontānās polarizācijas dabu, (piemēram, Bērnisa modeļa aprobācija balstās uz kvazistatisku klāsteru spontānās polarizācijas izsuktajiem elektrooptiskajiem, elasto-optiskajiem un nelineāri optiskajiem efektiem). Savukārt, vairāk izteiktās makroskopiskās polarizācijas nestabilitātes un relaksoru īpašības tiek pētītas izmantojot zemfrekvences pjezoelektriskos, dielektriskos un citus efektus, tie arī cieši saistīti ar moderno FE materiālu galvenajiem pielietojumiem.

Nelineāri optiskie otrās optiskās harmonikas ģenerācijas (OHĢ) mērījumi skaidri uzrāda lokālo klasteru polarizāciju, termooptiskās īpašības - lokālās polarizācijas pirmskritisko uzvedību lāzera ierosinātas termiskās uzsilšanas apstākļos, apstāšanās efekti stipri ietekmē t.s. iesaldētos lokālos elektriskos laukus, zemfrekvences ārējie elektriskie lauki un mehāniskie spriegumi galvenokārt izpaužas kā neergodiskas dabas sakārtošanās procesi.

Promocijas darba mērķis ir - elektrofizikālu un nelineāri optisku parādību pētījumi mūsdienīgos heterogēnos perovskītu struktūras materiālos: kompozītos, segnetoelektriķos ( turpmāk –ferroelektriķos), augsttemperatūras supravadītājos).

Kā galvenie uzdevumi minami - pētījumu metodikas attīstīšana, kas var veidot saiti starp pielietojumiem un fizikālām īpašībām, nelineāri optisko metožu izstrāde fizikālo lauku vizualizēšanai, eksperimenti ar dažāda tipa segnetoelektriķu plānajām kārtiņām un to struktūrām.

### **Darba struktūra.**

Promocijas darbs sastāv no: ievaddaļas, pētīto paraugu detalizēta apraksta (nesakārtoti ferroelektriķi (FE) ar perovskīta tipa skābekļa oktaedrisko struktūru, kuprātu augsttemperatūras supravadītāji (ATSV), dažādi dopēti triglicīnsulfāta monokristāli, litija tetraborāta monokristāli, polimēru kompozīti ar FE), eksperimentālās iekārtas, kas veidota un ekspluatēta no 1983 – 2005. gadam īsa apraksta; rezultātu un diskusijas sadaļas, rezultātu kopsavilkuma un publicēto darbu saraksta. Darba pielikumā dotas nozīmīgāko publicēto darbu kopijas.

Darba apjoms 56 lpp, 22 attēli. Citētās literatūras sarakstā 50 nosaukumi, publicēto darbu sarakstā vairāk par 70 darbiem.

Darba rezultāti attiecas uz nelineārās optikas mērījumiem (otrās optiskās harmonikas ģenerācija (OHĢ), elektrooptisko un termooptisko efektu mērījumiem PLZT keramikā, dielektrisko spektroskopiju PLZT un relaksoru plānās kārtiņās, oriģinālu OHĢ termogrāfijas sistēmu. Galvenie rezultāti formulēti 4 tēzēs.

### **Galvenie pētījumu objekti un to īss raksturojums**

Skābekļa oktaedra tipa perovskīta struktūras ferroelektriķi (FE) jau daudzus gadus (1962-2005) ir galvenais pētījumu objekts Prof. Voldemāra Fricberga (1926-1982) dibinātajā Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta Segnetoelektriķu fizikas nodaļā (LU CFI SFN). Perovskīti ir īpaši svarīga FE materiālu grupa, to svarīgums izriet ne tikai no tehnoloģiskiem plaša spektra FE aktīvu cieto šķīdumu masveida ražošanas apsvērumiem, bet arī tīri fundamentālu problēmu uzstādījuma dēļ, vispirms jāatzīmē strukturālo fāzu pāreju mehānisms un simetrijas kropļojumi (*symmetry breaking*).

Šādi simetrijas kropļojumi centrosimetriskā paraelektriskā fāzē režģa defektu un/vai spontānās polarizācijas fluktuāciju rezultātā rada pastiprinātas termooptiskās, nelineāras dielektriskās un pjezoelektriskās īpašības, kā arī tā saukto simetrijas aizliegto otrās optiskās harmonikas ģenerāciju (OHĢ).

Visas šeit aprakstītās kompleksās FE sistēmas tika projektētas un ķīmiski sintezētas uz kompleksu FE cieto šķīdumu bāzes (galvenokārt bināro ar svina titanātu), kas izrāda ekstrēmu jutību pret ārējiem elektriskiem laukiem. Piemēram, elektriskais lauks ar intensitāti tikai daži V/cm var jūtami ietekmēt dielektriskās, pjezoelektriskās u. c. īpašības, dažkārt ar izteiktu histerēzi, ko pavada plašs dielektriskās polarizācijas relaksācijas laiku spektrs. Relaksācijas platjoslas raksturs būtiski ietekmējis arī jaunizveidojušos šo materiālu raksturojošo terminoloģisko bāzi. Tā, šodien terminus– FE ar izsmērētu fāzu pāreju un sastāva fluktuācijas (*compositional fluctuations*), kas bija aktuāli 30 gadus atpakaļ, visās jomās nomaina jēdzieni – relaksoru FE, dipolu stikli, bet zemajās temperatūrās –kvantu ferroelektrība.

Mūsu pētījumiem tika izvēlētas sekojošas FE klases: 1) klasiskie FE monokristāli, 2) nesakārtoti FE monokristāli ar izsmērētu fāzu pāreju, 3) ar La

modificēta svina cirkonāta-titanāta (PLZT) caurspīdīga keramika un 4) kompozīti un slāņveida plāno FE un/vai kuprātu perovskītu ATSV kārtiņu struktūras.

Īpaša uzmanība tika pievērsta elektrofizikālo īpašību pētījumiem sekojošos ar svina titanātu aizvietotos heterogēnos FE:  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN),  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  (PSN),  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$  (PST), un  $\text{PbLu}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  (PLN).

Slāņveida perovskīta struktūras Bi-Ba-Pb-O supravadošās īpašības pie 15 K, kuras atklāja Sleits, tika vispusīgi pētītas arī LU CFI SFN, to daudzus gadus veica A.Gajevskis un L.Šebanovs. Tādējādi pārslēgšanās uz ATSV tematiku pēc 1987.g. bija iespējama nekavējoties, tika izvēlēta specializācija uz ATSV kompozītiem, elektrodiem un radiācijas efektiem (lāzeri, neitroni, gamma stari).

Izvēlētās Y-Ba-Cu-O un Bi,Tl u.c. saturošo ATSV keramiskās plāksnītes vai plānās kārtiņas var kalpot kā elektrodi dažādās FE ierīcēs (atmiņas, sensori, aktuatori). ATSV savietojamība ar SE, kā arī minimālā signālu dispersija ATSV viļņvadu līnijās parāda šo materiālu lielas perspektīvas THz tehnikā.

Perovskīta tipa FE struktūras neviendabība (heterogenitāte) var tikt attiecināta uz režģa defektiem, kas saistāmi ar FE aktīvo jonu polāru (acentrisku) nobīdi, ķīmiskas dabas nesakārtotību – sastāva fluktuāciju izpratnē, klasiskās FE fluktuācijas fāzu pārejas tuvumā, virsstruktūras cietajos šķīdumos, graudu robežas un domēnu sienas. Mūsu pētījums ir virzīts gan uz monokristāli, gan nesakārtotu FE izpēti, tomēr vēlams izšķirt šajos apakšgadījumos divas iespējas – materiālus ar pašvielas (intrinsic) defektiem vai nesakārtotību, un materiālus ar mākslīgi radītu struktūru (extrinsic) šajā jēdzienā iekļaujot arī nesakārtotību.

PMN un KTL monokristāli tiek attiecināti uz t.s. modeļkristāliem, kuros mēģina noskaidrot dažāda veida ideālās struktūras defektu ietekmi uz polārājām īpašībām. PMN kristāls, kurš labi zināms kā FE ar izteikti izplūdušu fāzu pāreju, pašlaik tiek raksturots kā relaksoru tipa FE. KTL un KTN (attiecīgi kālija tantalāta cietie šķīdumi ar Li un Nb) sistēmas tika ievestas, lai sistemātiski aizvietojot Li un Nb jonus attiecīgajos kristāliskā režģa mezglos, varētu izsekot polāro īpašību attīstībai. Pateicoties Li-off centra modelim KTL beidzamajos 20 gados strīdīgās diskusijās attīstījusies dipolu stiklu fizika, zināmā mērā to ietekmēja OHĢ eksperimenti, kas ir arī šī darba sastāvdaļa.

Viena no šodienas FE nanofizikas problēmām saistās ar mezoskopiskiem (submikronu izmēra) lokālās polarizācijas klāsteriem, kuru stabilitātei ir ļoti liela praktiska nozīme, tāpat kā tās alternatīvai – pārslēgšanās spējai. Milzīga polāro īpašību atšķirība pieliekot ārējos laukus vai termiski ciklējot (histerēze) tiek pamatā interpretēta ar šo dipolu sistēmu neergodisko raksturu (Ergodiskās hipotēzes autors ir Lars Onzāgers, tās pielietojums heterogēniem FE likts priekšā itāļu grupas darbos pirms 10 gadiem). Kā sekas tam ir daudz pretrunīgu eksperimentālo datu, galvenokārt tad, kad nav korekti veikta termiskā ciklēšana vai pārpolarizācija ārējā laukā.

Visaugstākās kvalitātes (optiski caurspīdīgas, kas atļauj veikt Ramana izkliedes, NLO un citus optiskos mērījumus) FE keramika radīta modificējot svina titanāta/cirkonāta keramiku ar La un izmantojot karstās presēšanas tehnoloģiju, kas pilnībā apgūta LU CFI SFN. Šajā darbā tika izmantotas komplicētas keramikas sintēzes gan dažādas Zr/Ti attiecības iegūšanai PLZT, gan arī sarežģītu FE cieto šķīdumu un savienojumu iegūšanai. PLZT X/70/30 keramika tika izvēlēta tāpēc, ka šeit ērtāk mainīt polāro/antipolāro īpašību izpausmes, salīdzinājumā ar PLZT X/65/30, kas atrodas tuvāk morfotropajai fāzu robežai.

Veidojot oriģinālu distances nelineāri optisko termogrāfijas sistēmu, radās nepieciešamība izveidot OHĢ aktīvu FE pārklājumu ar izteiktu kvadrātiskās optiskās nelinearitātes temperatūras atkarību vairākiem temperatūru diapazoniem.

Termojūtīgajam pārklājumam tika izveidoti kompozīti: FE-polimērs. Kā aktīvais termojūtīgais elements tika izvēlēti dažāda granulometriskā sastāva FE perovskīta tipa cieto šķīdumu pulveri. Kā visatbilstošākie pēc nelineāri optiskajām un termooptiskajām īpašībām tika pielietoti  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ,  $Pb_xSr_{1-x}TiO_3$  cietie šķīdumi, kuriem izpaužas pietiekami asas fāzu pārejas temperatūru diapazonā no 77 K līdz pat 800 K un augstāk. Kā saistviela tika izmantoti PMMA un PMB(butil)A polimēri, kā arī epoksīda sveķi un nitroceluloze.

Savukārt kompozīta ferroelektriķis – augsttemperatūras supravadītājs izveidei bija pavisam cits pamatojums., proti, tika izmantotas divas oriģinālas teorētiskas idejas. Pirmā attiecas uz ATSV kritiskās strāvas vērtības palielināšanu izmantojot ATSV aktīvās komponentes iespiešanu ar telpiski aptverošu FE vidi spontānās deformācijas dēļ, attiecīgi saskaņojot abu komponentu Kirī temperatūras. Otrā ideja saistās ar izostrukturālu perovskītu elektrodu izveidošanu segnetoelektriskajām ierīcēm. Perovskīta tipa supravadošs elektrods būtu ideāls daudzos pielietojumos, jo tas labi saskaņojas pēc termiskās izplešanās un kristāliskā režģa parametriem perovskīta tipa FE, pie tam supravadošam elektrodam praktiski nepiemīt zudumi un frekvenču dispersija, kas ir būtiski superjaudīgu datoru krioelektroniskajās atmiņās un procesoros.

Darba ietvaros praktiski tika realizēta minētās idejas par cietā kompozīta SE-ATSV radīšanu un slāņveida. heterostruktūru ATSV-FE dielektrisko un elektrostriktīvo testēšanu. Jautājums par korektu FE un ATSV īpašību identifikāciju ar telpisku izšķiršanu likās ļoti sarežģīts, jo līdz šim spontānās polarizācijas un vadāmības izzušanas (ATSV) mērījumi kompozītos nekur nebija īstenoti., jo izmērīt spontāno polarizāciju ideāli vadošā vidē pirmajā mirklī šķiet absurdi.

Lai arī režģa parametri abām komponentēm ir attiecīgi salāgoti, ATSV un SE komponentēm ir vienlīdz svarīgi, lai abu komponentu termiskās savienošanas procesā (900°C) nenotiktu to degradācija, piem. skābekļa migrācija no vieniem skābekļa oktaedriem (par ATSV atbild noteikta skābekļa jonu un to vakanču sakārtošanās bazālajā plaknē) uz citiem, kā rezultātā izzustu supravadīšana vai stipri izplūstu FE fāzu pāreja. Līdz ar to aktuāla ir agrāk minētā šo pamatīpašību saglabāšanās kontrole dažādās paraugu un ierīču izgatavošanas stadijās.

## **Eksperimentālās metodes**

Galvenās promocijas darba pētniecības metodes, kas attīstītas 1982-2005.gg. LU CFI un komandējuma laikā Vīnē ( Austrijas Universitāšu Atominstitūtā) attiecas uz nelineāri optiskajiem, optiskajiem, dielektriskajiem un elektrofizikālajiem mērījumiem. Nelineāri optiskie pētījumi pamatā bija otrās optiskās harmonikas ģenerācijas (OHĢ) efekta analīze, kas tika attīstīta sekojošos virzienos:

- 1) Divkanālu OHĢ signālu mērīšana ar stroboskopisko integrēšanu un signālu normalizāciju attiecībā pret kvarca etalonu;
  - 2) Vāju OHĢ signālu divkanālu reģistrācija ar stroboskopisku fotonu skaitīšanu
  - 3) Laika izšķiršanas OHĢ eksperimenti ( ns );
  - 4) OHĢ temperatūras un elektriskā lauka atkarību pētīšana (77-800 K)
  - 5) OHĢ polarizācijas eksperiments;
  - 6) OHĢ termogrāfijas eksperiments (*HARMOSKAN* projekts);
- Līdzās tam tika veikti kompleksi elektrofizikālie eksperimenti ar sekojošām iekārtām:
- 7)Modulācijas tipa Maikelsona tipa interferometrs mazu deformāciju un elektrostrikcijas pētīšanai
  - 8) Dielektrisko, deformācijas, OHĢ histerēzes cilpu uzņemšana,

9) Datorvadāms dielektriskais spektrometrs Hewlett Packard LRC meter 4284A darbam spektra apgalā 60Hz -200 MHz.

10) ATSV vadāmības mērīšanas četrzondu metodes iekārta.

OHĢ eksperimentu īstenošanai tika modificēti darbam superīso impulsu režīmā standarta YAG:Nd lāzeri LTI-501. Tika izmantots dubultās rezonatora labuma slēga un modu sinhronizācijas režīms, kas ļāva iegūt 1 MW lāzerimpulsus (100 ps) ar augstu sekošanas frekvenci (5kHz), tādējādi nodrošinot optimālus nosacījumus mērdatu vidējošanai un apstrādei. Izmantojot LU CFI esošās iestrādes (J. Jansons) fotonu skaitīšanas jomā un termiski delikāto ps impulsu lāzerstarojumu (minimāla pašsilšana absorbējošos paraugos), OHĢ mērkompleksam faktiski piemita galējā jūtības robeža, kas tika novērtēta kā  $10^{-6}$  no kvarca etalona signāla. Šāda jūtība atļauj pētīt vājus nelineāri optiskus efektus, piemēram defektus centrosimetriskās vielās (t.s. aizliegtie OHĢ signāli).

### Lokālās polarizācijas pētījumi heterogenos FE un paraelektriķos

Pirms mūsu OHĢ eksperimentiem segnetoelektriķu paraelektriskajās fāzēs valdīja uzskats, ka polarizācijas fluktuācijas ir noteicošās optiskajās īpašībās virs Kirī temperatūras un daudzas optiskas parādības (fotoelastība, elektrooptiskais efekts, laušanas koeficienta temperatūras atkarība, Ramana izkliede u.c.) tika traktētas no klasiskām kritisko parādību pozīcijām. Taču jau pirmajos OHĢ, NMR, Ramana izklijes eksperimentos parādījās nepieciešamība parafāzes optisko parādību skaidrojumā iekļaut defektu (off-centru), termoaktivētas lokālās (klāsteru) polarizācijas, fundamentālas dabas relaksāciju un dipolu stiklu jēdzienus.

Pat nomināli tīros bārija titanāta monokristālos ar līdzsvara defektu koncentrāciju  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  . ar OHĢ intensitātes temperatūra atkarības analīzi parādīta termoaktivētas FE klāsteru polarizācijas klātbūtne parafāzē. Vispārzināms, ka FE kristālos ar defektētu kristālisko struktūru un arī cietos šķīdumos, kur jau izsenis ir strīds par defektu definīciju kā tādu, lokālā polarizācija ir *a priori* saistāma ar defektiem.

Šajā ziņā attaisnojās off-centru ideoloģija KTL monokristālos, kur tiek diskutēta termoaktivēta ar Li saistīta klāsteru relaksācija dipolu stiklu pieejas ietvaros un klasiskā FE ( $\text{LiTaO}_3$  raksturīga) sakārtošanās. KTL monokristālos (3,8%Li) mums pirmajiem izdevās ar OHĢ metodi atrast lokālās polarizācijas termoaktivācijas izpausmes, kas vēlāk apstiprinājās arī citu autoru analogiskos OHĢ eksperimentos. Polarizācijas klāsteriem ar OHĢ metodi noteiktā termiskās aktivācijas enerģijas vērtība KTL (0,6 eV) bez ārēja elektriskā lauka labi sakrita ar citos eksperimentos noteiktajām analogiskām vērtībām necentrālā Li jona aktivācijai. Svarīgi atzīmēt, ka OHĢ metode pieder pie t.s. nulles lauka metodēm, bet dielektriskie mērījumi ar mazu mērlauka intensitāti plašā spektra diapazonā dod izteikti plašu relaksāciju spektru, kas būtiski atšķirās no klasisko FE un paraelektriķu uzvedības (Kirī-Veisa likums).

Kā īpašs nesakārtota FE piemērs jāmin svina magno-niobāta (PMN) monokristāls, kurā lokālās polarizācijas mehānisms ir ļoti sarežģīts, jo kristālā ir vērojama vairāku necentrosimetrisku fāzu koeksistence, izteiktas zemfrekvenču polarizācijas relaksācijas eksperimentos ar ārēju elektrisko lauku. Tāpēc īpaši svarīgi atkal bija veikt eksperimentus nulles lauka režīmā, ko ideāli nodrošina OHĢ tehnika ar savu izcilo jūtību pret centrosimetriskās parafāzes matricas polāriem klāsteriem (symmetry breaking). Vēl jo īpaši jāatzīmē, ka šajos kristālos būtiski noteikt necentrosimetrisko struktūru simetriju. Mūsu OHĢ eksperimentos (temperatūras,

laika un elektriskā lauka, kā arī polarizācijas atkarības, tika pirmoreiz iegūti rezultāti, kas atļāva identificēt gan simetrijas tipu nomainīgu zemajās temperatūrās, gan termoaktivācijas polarizācijas ieslēgšanās temperatūru intervālus., gan arī atbilstošās aktivācijas enerģijas vērtības ( 0,02 eV un 0,04 eV).

Trešais mūsu pētījumu objekts FE grupā ar lielu režģa nesakārtotību un metastabilu lokālo klāsteru polarizāciju ir PLZT keramika. PLZT keramikā detalizēti OHĢ eksperimenti agrāk tika veikti pie cirkonija-titāna attiecības 65/35, kur pie lantāna koncentrācijām 6 at.% līdz 12 at.%) tika novērot izteikts termoaktivēts lokālās polarizācijas raksturs. Lai precizētu lokālās polarizācijas mehānismu, tika izvēlēti keramikas sastāvi PLZT X/70/30, kur X- La saturs tika piemeklēts tā, lai arī īstenotos FE un antisegetoelektrisko (AFE) apgabalu jaukts stāvoklis, bet tālāk no morfotropās fāzu robežas.. Šāda pieeja ļāva pārbaudīt priekšstatus par dažādas jauktas dipolu sakārtotības izpausmi PLZT, kā arī dominējošo termoaktivācijas un relaksāciju raksturu klāsteru polarizācijā. Papildus eksperimenti ar ārēju elektrisko lauku (elektriski inducēta OHĢ) apstiprināja mūsu pieņēmumu par termoaktivētas klāsteru polarizācijas universālo dabu šajos materiālos.

Rezumējot OHĢ datus PLZT var teikt, ka tika novērotas izteiktas stikliem (dipolu)

raksturīgas īpašības, kā dipolu konfigurācijas iesalšana (freezing) zemās temperatūrās, termoaktivācijas tipa relaksācijas ar plašu relaksācijas laiku sadalījumu un noteiktām aktivācijas enerģijām.

Lai salīdzinātu polāri aktīvus materiālus, respektīvi FE, ar ideālu centrosimetrisku vidi, kurā atrodas definēti režģa kropļojumi, kā modeļobjekts tika izraudzīts aditīvi krāsots un optiski orientēts NaCl monokristāls ar eliptiskiem Na koloīdiem (vidējais izmērs - 50 nm ). Mums pirmoreiz izdevās atrast korelāciju starp termoaktivētu defektu transformāciju (koloīdu sabrukšanu un F - centru (arī citu centru ) veidošanos) un agrāk neievērotu OHĢ raksturīgajiem maksimumiem OH signāla temperatūras atkarībā . Termoaktivēta koloīdālo centru sabrukšana lāzera (1064nm)stara fokusā ir ļoti sarežģīta parādība, mūsu analīzē aprobežojamies ar V.Zīrapa dotajiem NaCl termostimulēto strāvu spektriem.

## Relaksoru FE dielektriskās īpašības

$Pb(B'B'')O_3$  perovskītu un svina titanāta balstītas binārās sistēmas ( $Pb(B'B'')O_3)_{1-x}(PbTiO_3)_x$ ,  $x < x_c$ , ir pazīstamas kā materiāli ar visvairāk izteiktām t.s. relaksoru īpašībām, saīsināti šo materiālu klasi apzīmē ar RFE.

Mēs veicām sistemātiskus šo RFE dielektriskos pētījumus ievietojot B' un B'' jonu pozīcijās sekojošus elementus:

(B' = Mg, Zn, Ni, Sc, In ..., B'' = Nb, Ta, W ...)

Šie RFE raksturojas ar ļoti augstiem sekojošiem koeficientiem:

Lineārais elektro-optiskais koeficients  $r_{51} \sim 460$  pm/V

pjezo-optiskais koeficients  $\pi_{33} \sim 20 \cdot 10^{12}$  m<sup>2</sup>/N

dielektriskā caurlaidība  $\epsilon \sim 104 - 105$ ,

efektīvais pjezoelektriskais koeficients  $d_{33} \sim 2500$  pm/V,

elektromehāniskās saites koeficients  $k \sim 90-97\%$ ,

Salīdzinājumam – vecās paaudzes PZT keramiskajiem materiāliem dielektriskā caurlaidība ir 100 reizes mazāka, bet  $d_{33} = 200$  pm/V



Šo REF materiālu plānajās kārtiņās tika novērotas stikliem (dipolu stikliem) raksturīgas dielektriskās īpašības, kas izpaužas sekojošās formās:  
Fogela –Fulčera sakarība  
Atkāpes no Kirī-Veisa likuma,  
Īpaša temperatūras atkarība lokālajam kārtības parametram (modeļa ietvaros)  
Īpaša temperatūras atkarība relaksācijas laiku sadalījumam  
Maksimums trešās kārtas dielektriskajai uzņēmībai  
Pieaugums normētajai (scaled) trešās kārtas dielektriskajai uzņēmībai

Apstarojot sol-gel tehnoloģijā iegūtas PZT plānās kārtiņas ar neitroniem un gamma stariem, tika izveidoti lieli iekšējie elektriskie lauki, kas būtiski deformēja histerēzes cilpu formu. Novērotos efektus var izskaidrot mobilo lādiņu nesēju saķeršanu uz defektiem (graudu robežas, starpslāņi). PLZT keramikā elektronu un gamma staru apstarotos paraugos radušos defektu atkarsēšana notiek pie 420-570 K, aktivācijas enerģijas vērtības radiācijas inducētajām polārajām īpašībām tika novērtētas 0,1-0,3 eV.

Makroskopiskas dabas iekšēji lauki tika izveidoti PLZT plāksnēs, kuras atradās Ar lāzera rezonatorā kā Fabri-Pero termooptiski skanējami interferometri, šajā gadījumā lāzerstarojums izraisīja parauga pašsilšanu.

### **Elektrodu struktūru lāzer-rakstīšana PLZT keramikā un indija trioksīdā.**

Kā viena no vienkāršākām heterogēnām FE vidēm jāmin elektrodēti FE, jo vairumā gadījumu tas ir acīmredzami nepieciešams lai izveidotu kondensatoru, aktuatoru utt. Lai izveidotu sarežģītas konfigurācijas elektrodus PLZT keramikas plāksnītēs elektrooptisko modulatoru ierīcēm un  $\text{In}_2\text{O}_3$  stikla struktūrām gāzu sensoriem, tika veikti lāzerablācijas eksperimenti ar impulsu Nd lāzeriem. Pirmajā gadījumā ar lāzerablācijas palīdzību iegūtie tilpuma elektrodu celiņi (vēlāk aizpildīti ar Ag) atļāva būtiski uzlabot elektriskā lauka homogenitāti elektrooptiskā modulatora aktīvajā daļā. Izmantojot CW kvazinepārtrauktu impulsu lāzeri LTI-502 ar lāzerablācijas metodi tika veikta indija trioksīda slāņu strukturēšana uz K-8 stikla virsmas. Tika atrasti optimāli lāzerapstrādes režīmi jūtīgu pretestības-kapacitātes tipa gāzu sensoru iegūšanai.

### **Siltuma lauku pētīšana ar OHČ termogrāfijas metodi uz objektu virsmas**

Priekšējā skata IR termovīzijas sistēmas (FLIR), kurās lielāko tiesu izmanto no objekta emitētā infrasarkanā starojuma detektēšanu ar piroelektriskajiem vai pusvadītāju detektoriem, tiek plaši lietotas industriālos, kosmosa un medicīnas eksperimentos. Tomēr bieži vien rodas dažādas ekstremālas situācijas, kad minētās sistēmas principā nestrādā, vai arī dod maldinošus rezultātus, piemēram klasiskā termovīzija nedarbojas zemās temperatūrās, kad Planka formula melnā ķermeņa starojumam principā nosaka niecīgo IR fotonu skaitu un zemo signāls/troksnis attiecību.), tāpat bieži nākas mērit siltuma laukus plūsmās ar dažādu fona starojumu, līdz ar to rodas nekontrolējamas kļūdas. Mūsu uzdevums bija attīstīt t.s. aktīvās termogrāfijas metodi, kurai nebūtu FLIR ierobežojumu. Mēs attīstījām oriģinālu nelineāri optisku distances termogrāfijas sistēmu, kuru raksturo aktīva lāzera stara skanēšana pa pētāmā objekta virsmu, kas pārklāta ar ferrolektrisku krāsu, kura, savukārt, optimizēta efektīvai otrās optiskās harmonikas ģenerēšanai. Otrās optiskās harmonikas spektrālais spožums ir nesalīdzināmi lielāks (tāpat kā lāzeriem) par

jebkuru termiskas izcelsmes starojumu, pie tam izvēloties atbilstošas FE vielas, OH signāls var būt ievērojams jebkurā nepieciešamā temperatūru intervālā no hēlija temperatūrām līdz objekta kušanas temperatūrai. Saiti ar klasisko termometriju nosaka ķīmiski reproducējamās fāzu pāreju temperatūras ar piesaisti pie etalona, piem. ūdens trikritiskā punkta šūnas.

Termogrāfiskais pārklājums tika veidots kā caurspīdīgs heterogēns (divu komponentu) kompozīts materiāls, kur viena komponente bija FE OH ģenerējošs pulveris, bet otra - polimēra saistviela. OHĢ analīzei šādās vidēs ir piemērojama Kurca un Perri pieeja nelineāri optisku pulveru analīzē, jo perovskitu FE raksturīgie gaismas laušanas koeficienti ir ap 2,5, bet polimēriem ap 1,5, kas principā neatšķiras no gadījuma perovskitu kristalīti / gaiss. Galvenie secinājumi no OHĢ analīzes pulveros attiecībā uz termojūtīgā FE pārklājuma īpašību optimizāciju ir sekojoši:

- 1) OHĢ intensitāte ir proporcionāla aktīvās SE komponentes tilpuma koncentrācijai;
- 2) Kristalītiem, kuriem neizpildās OHĢ fāzu sinhronisma nosacījumi, maksimālā OHĢ efektivitāte ir pie vidējām grauda izmēra vērtībām, kas samērojamas ar koherences garumu; SE kristalītiem, kuriem izpildās fāzu sinhronisma nosacījumi, OHĢ signāls sasniedz piesātinājumu pie graudu izmēriem, kas līdzinās 5 koherences garumiem;
- 3) OH gaisma ģenerējas neatkarīgi no tuvākās apkārtnes;
- 4) OHĢ intensitātes leņķiskā indikatriše atbilst Lamberta starotāja indikatriesei;

Termojūtīgajiem pārklājumiem tika separētas tās pulveru frakcijas, kas atbilda pēc izmēriem koherences garumam, vai bija tā daudzkārtņi. Segnetoelektrisko īpašību stabilitāte un fāzu pārejas asums (nosaka pārklājuma termojūtību) saglabājās vidējo graudu lielumu diapazonā 1-20 mikrometri, ko noteicām ar OH signāla temperatūras atkarību mērījumiem. Izmantojot par aktīvo termojūtīgo pildījumu FE, kuriem piemīt II veida fāzu pārejas, izdodas iegūt lineāru OH intensitātes atkarību no temperatūras  $I^{2\omega} \sim T - T_c$ . Mūsu pētījumos tika izvēlēti SE materiāli ar I veida fāzu pārejām, kuriem raksturīga noteikta histerēze. Termogrāfijas eksperimentos tika lietoti svina-stroncija titanāta un stroncija-bārija titanāta cietie šķīdumi, kuriem piemita ļoti augstas optiskās nelinearitātes parametri, kā arī bija iespējams, mainot Pb vai Ba koncentrācijas, ērti mainīt pārklājumu darba diapazonu. Ar minētajām vielām tika pārklāts temperatūru diapazons no 77 K līdz 800K.

Sākotnēji OHĢ termogrāfijas metode tika izstrādāta temperatūras sadalījuma noteikšanai uz modeļu virsmas, kuri tika ievietoti aerodinamiskajā caurulē (CAGI, Žukovska). Šim eksperimentam tika sagatavoti speciāli pārklājumi, kuros aktīvā SE komponente bija svina-stroncija titanāts ar 36-38 % svina koncentrāciju. Tas nodrošināja maksimālo pārklājuma termojūtību temperatūru diapazonā no  $-60^\circ \text{C}$  līdz  $+50^\circ \text{C}$ . Tika realizēts arī termogrāfiskais eksperiments ar bārija titanāta pildvielu, kas bija optimāla temperatūru diapazonam 360-420 K.

Katram pārklājumam tika veikta kalibrācijas OHĢ temperatūras atkarību mērījumi optiskajā kriostatā. Uzklājot reālu pārklājumu ar pulverizatoru vai otu, tā slānī, radās OH signāla nevienmērība pa parauga virsmu, ko bija iespējams novērtēt katreiz eksperimenta sākumā. Ar datora palīdzību izdarot katrā skanēšanas punktā signāla normalizāciju, bija iespējams šo uzklāšanas biežuma nevienmērības ietekmi novērst. Lāzera stara skanēšanas sistēma tika izveidota no diviem elektromehāniski vadāmiem spoģuļiem, kas darbojās saskaņoti ar lāzera barošanas bloka taimerī. OH signāli caur šaurjoslas 532 nm interferences filtriem (pusplatums 3 nm) tika reģistrēti ar fotoelektronu pavairotāju FEU-77 stroboskopiskā režīmā. Principā metodes jūtību un telpisko izšķiršanu nosaka ps impulsu sekošanas frekvence un šo impulsu jauda. Mūsu eksperimentā tika lietoti 1 MW impulsu jaudas un sekošanas frekvences kHz

diapazonā. Tādējādi pie relatīvi ilgiem (līdz minūtei) kopējās termiskās scēnas skanēšanas laikiem un makroskopiskiem paraugu izmēriem (20 cm x 50 cm) tika izmērīts temperatūras sadalījums ar precizitāti ap 1 K. Lietojot safīra:Ti fs lāzeri iespējams par 5 decimālām kārtām palielināt sekošanas (arī skanēšanas frekvenci) saglabājot ievērojamu ierosinošo impulsu jaudu. Ar fs lāzeriem aprakstītās OHĢ termogrāfijas sistēmas parametri tādējādi var tikt būtiski uzlaboti.

Vienlaikus ar OH 2D foto vai videoreģistrāciju, par siltuma lauku zināmu priekšstatu var gūt arī tīri vizuāli, novērojot ar FE pārklāto virsmu daļēji aptumšotā istabā. Ja lietotais lāzerstarojums ir ar maināmu viļņa garuma, papildus iespējama aptuvena šī starojuma viļņa garuma noteikšana vizuāli. Zināmos apstākļos, kad lāzersistēmu elementu un telpu sienu virsmas ir pārklātas ar šādu OHĢ krāsu, tiek būtiski uzlabota acu un darba drošība.

### **Promocijas darba tēzes**

1. Izstrādāta kompleksa dielektrisko un optisko mērījumu metodoloģija un aparatūra heterogēnu FE materiālu un ierīču galveno īpašību pētījumiem.

2. Lietojot augstjutīgas nelineāri optiskās metodes (otrās optiskās harmonikas ģenerāciju - OHĢ) konstatēts lokālo polarizācijas klasteru termoaktivācijas universālais raksturs termiski ciklējot depolarizētus un elektriski polarizētus paraugus.

3. Izpētot ar sol-gela metodi iegūtu PZT kārtiņu dielektriskās īpašības pēc neitronu un gamma apstarošanas, novērota iekšējo nobīdes lauku ietekme uz polarizācijas histerēzes cilpu veidu. Novērotie efekti var tikt izskaidroti ar kustīgo lādiņnesēju saķeršanu uz defektiem, graudu robežām un virsmas. Secināts, ka elektronu un gamma radiācijas inducētos defektus PZT kārtiņās var novērst, atkārsējot materiālu līdz 420 – 570 K temperatūrai, un radiācijas inducēto polāro īpašību aktivācijas enerģija ir 0,1 – 0,3 eV robežās.

4. Izveidota jauna OHĢ termogrāfijas metode, tā pārbaudīta uz modeļa, kas pārklāts ar (FE) segnetoelektrisku materiālu saturošu krāsu. Sintezēti (FE) – polimēru OHĢ jutīgi kompozīti materiāli darbam temperatūras diapazonā 77 - 800 K. Aktīvas FE pildvielas uz perovskīta struktūras svina – stroncija titanāta un bārija – stroncija titanāta cieto šķīdumu bāzes var lietot kā OHĢ vizualizatorus un drošības līdzekļus ps un fs impulsu lāzeru sistēmās.

### **Pētījumu novitāte**

Jāatzīmē, ka detalizēti OHĢ pētījumi heterogēnu FE modeļkristālos PMN, KTL un PLZT keramikā vispirms tika veikti LU CFI SFN Nelineārās optikas grupā. Iegūtas 2 autorapliecības par PLZT modulatoru elektrodiem un OHĢ termogrāfiju. Autora ieguldījums tāpat bija noteicošais dielektriskās spektroskopijas eksperimentos PLZT un relaksoru FE plānās kārtiņās.

### **Izgudrojumi**

1. Кундзиньш М.А., Либерте Г.В., Озолиньш М.П. Пространственно-временной модулятор света. Авторское свидетельство СССР № 1143215, 1983 г.

2. Либертс Г.В., Заулс В.А., Кундзиньш М.А., Орлов А.А. Способ дистанционного измерения температуры. Авторское свидетельство СССР № 1280984, 1985 г.

#### Galvenās publikācijas zinātniskos žurnālos

1. Гейфман И.Н., Заворотный В.Ф., Либертс Г.В., Кундзиньш М.А., Круликовский Б.К., Поплавко Ю.М. Фазовый переход в  $(K_{1-x}:Li_x)TaO_3$  - ФТТ, 1985, т.27, N 1 63-68.
2. Kundzinsh M., Liberts G. Optical second harmonic measurements on PLZT X/70/30 ceramics. *Ferroelectrics* - 1986. - Vol.69, - p. 75-80.
3. A.Sternberg, A.Rubulis, L.Shebanov, V.Dimza, A.Kapenieks, M.Kundzinsh, G.Grinvalds, R.Stumpe, S.Dindun, U.Ulmanis Radiation - induced effects in transparent ferroelectric ceramics. *Ferroelectrics* - 1989 - v.90, N 89-101.
4. M.Ozolins, P.Paulins, A.Viesturs, M.Kundzins, K.Kundzins, A.Krumins PLZT laser beam modulator. *Ferroelectrics* - 1992 - v.128, pp 73-78.
5. J.Kleperis, M.Kundzinsh, G.Vitins, V.Eglitis, G.Vaivars, A.Lusis; Gas sensitive gap formation by laser ablation in  $In_2O_3$  layer: application as humidity sensor.- *Sensors and Actuators*, B28, p.135-138 (1995).
6. M.Kalnberga, M.Livinsh, M.Kundzinsh, A.Sternberg, I.Shorubalko, L.Shebanovs, K.Bormanis. Modified YBCO superconductor-ferroelectric composites: bulk materials and thick films. International Conference on Physics and Chemistry of Molecular and Oxide Superconductors. Karlsruhe, Germany, August 2-6, 1996. PS-96, 309.
7. M.Livinsh, M.Kalnberga, L.Chakare, M.Kundzinsh, K.Bormanis, A.Sternberg, A.Patmalnieks. Microscopy studies of high-temperature superconductor films. "Optical Inorganic Materials and Devices", Andris Krumins, Donats K.Millers, A.Sternberg, Janis Spigulis, Editors, Proc.SPIE 2967, pp. 202-207 (1997).
8. A.Kalvane, M.Antonova, M.Livinsh, M.Kundzinsh, A.Spule, L.Shebanovs, A.Sternberg. High Electromechanical Coupling In Relaxor  $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - $PbTiO_3$  System Hot-Pressed Piezoelectric Ceramics. *Key Engineering Materials*, Vols 132-136 (1997), pp.1072-1075.
9. M. Ozolins, M.Kundzinsh, G.Andersson, D. Hanstorp, and S. T. Lagerwall. PLZT Ceramics Electrooptic Fabry-Perot Interference Modulator with Thermo-optic Bias. *J.of Korean Phys. Soc.*, Vol. 32, February 1998, pp. S1763-S1765
10. M.Tyunina, J.Levoska, A.Sternberg, V.Zauls, M.Kundzinsh, I.Shorubalko, and S.Leppavuori. Pulsed laser deposition of relaxor ferroelectric films. *Journal of Physics IV*, France, 1998, vol. 8, Pr9, pp. 261-264.
11. V.Zauls and M.Kundzinsh, Phase Transition and Properties of Perovskite Ferroelectric Ceramics and Films for Certain Applications. *Ferroelectrics*, 1999, Vol. 226, p. 217-224.
12. E.Birks, M.Kundzinsh, A.Sternberg, H.Schmitt. Evolution of dielectric properties in transparent PLZT 8.3/70/30 ceramics at the diffused phase transition. *Ferroelectrics*, 1999, vol. 234 (1-4), pp. 263-272.
13. Eriks Birks, Maris Kundzinsh, Andris Sternberg. Evolution of Dielectric Permittivity under Applied Field in PLZT 8.3/70/30 ceramics. *Ferroelectrics*, 2000, Vol. 240, pp. 199-205.
14. K.Kundzins, V.Zauls, M.Kundzins, A.Sternberg, L.Čakare, R.Bittner, K.Humer, and H.W.Weber. Neutron irradiation effects on sol-gel PZT thin films. *Ferroelectrics*, 2001, vol. 258, Part II, p.285-290 [577-582].
15. M. Tyunina, J. Levoska, S. Leppävuori, V. Zauls, K. Kundzinsh, and M. Kundzins. Dielectric anomalies in relaxor ferroelectric thin films, *Ferroelectrics*, 270 (2002) 235-240.
16. H. Schmitt, C. Ziebert, A. Sternberg, V. Zauls, M. Kundzins, K. Kundzins, I. Aulika, K. H. Ehses, and J. K. Kruger. Nanocrystalline Ferroelectric/Relaxor Multilayers. *Ferroelectrics*, 2002, vol. 268, pp.193-198.
17. Aulika, V. Zauls, K. Kundzins, M. Kundzins, and S. Katholy. Study of transparent ferroelectric thin films by optical reflectometry and ellipsometry. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2003, Vol. 5, No. 3, pp. 755 – 761.