

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGINIŲ MOKSLŲ CENTRO FIZIKOS
INSTITUTAS

Povilas Keburis

**BEŠVINIŲ FEROELEKTRINIŲ RELAKSORIŲ
PLAČIAJUOSTĖ DIELEKTRINĖ SPEKTROSKOPIJA**

Daktaro disertacijos santrauka

Fiziniai mokslai, fizika (02 P)

Vilnius, 2011

Disertacija rengta 2005-2010 metais Vilniaus universitete.

Mokslinis vadovas:

Prof. habil. dr. Jūras Banys (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

Disertacija ginama Vilniaus universiteto Fizikos mokslo krypties taryboje:

Pirmininkas:

Prof. habil. dr. Liudvikas Kimtys (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika - 02P).

Nariai:

Habil. dr. Evaldas Tornau (Fizinių ir technologijos mokslų centro Puslaidininkų fizikos institutas, fiziniai mokslai, fizika - 02P),

Prof. habil. dr. Vytautas Balevičius (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika - 02P),

Prof. habil. dr. Algirdas Audzijonis (Vilniaus pedagoginis universitetas, fiziniai mokslai, fizika - 02P),

Prof. habil. dr. Albertas Laurinavičius (Fizinių ir technologijos mokslų centro Puslaidininkų fizikos institutas, fiziniai mokslai, fizika - 02P).

Oponentai:

Prof. habil. dr. Antanas Feliksas Orliukas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika - 02P),

Prof. habil. dr. Gintaras Valušis (Fizinių ir technologijos mokslų centro Puslaidininkų fizikos institutas, fiziniai mokslai, fizika - 02P).

Disertacija bus ginama viešame Fizikos mokslo krypties tarybos posėdyje 2011 m. sausio mėn. 14 d. 14 val. Fizikos fakultete, 815 auditorijoje.

Adresas: Saulėtekio al. 9, 10222 Vilnius, Lietuva

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2010 m. gruodžio mėn. 14 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto ir Fizinių ir technologijos mokslų centro Fizikos instituto bibliotekose.

VILNIUS UNIVERSITY
PHYSICS INSTITUTE OF CENTRE FOR PHYSICAL SCIENCES
AND TECHNOLOGY

Povilas Kėburis

**BROADBAND DIELECTRIC SPECTROSCOPY OF LEAD-FREE
FERROELECTRIC RELAXORS**

Summary of doctoral dissertation

Physical Science, Physics (02 P)

Vilnius, 2011

The doctoral dissertation was prepared in Vilnius University in 2005-2010

Academic supervisor:

Prof. Dr. Habil. Jūras Banys (Vilnius University, Physical Science, Physics – 02P)

The dissertation will be defended at the Council of the Physical sciences of Vilnius University:

Chairman:

Prof. Dr. Habil. Liudvikas Kimtyš (Vilnius University, Physical Science, Physics – 02P).

Members:

Dr. Habil. Evaldas Tornau (Physics Institute of Centre for Physical Sciences and Technology, Physical Science, Physics – 02P),

Prof. Dr. Habil. Vytautas Balevičius (Vilnius University, Physical Science, Physics – 02P),

Prof. Dr. Habil. Algirdas Audzijonis (Vilnius Pedagogical University, Physical Science, Physics – 02P),

Prof. Dr. Habil. Albertas Laurinavičius (Physics Institute of Centre for Physical Sciences and Technology, Physical Science, Physics – 02P).

Opponents:

Prof. Dr. Habil. Antanas Feliksas Orliukas (Vilnius University, Physical Science, Physics – 02P),

Prof. Dr. Habil. Gintaras Valušis (Physics Institute of Centre for Physical Sciences and Technology, Physical Science, Physics – 02P).

The dissertation will be defended at the public meeting of the Council of the Physical Sciences in the auditorium No. 815 of Physics Faculty at 2 P.M. on the 14th of January, 2011.

Address: Saulėtekio al. 9, 10222 Vilnius, Lithuania

The summary of doctoral dissertation was distributed on 14th of December in 2010.

A copy of the doctoral dissertation is available for review at the Library of Vilnius University and at Library of Physics Institute of Centre for Physical Sciences and Technology.

Ivadas

Feroelektriniai reiškiniai traukia mokslininkų dėmesį jau nuo XX a. pradžios, kuomet čekų kilmės amerikiečių mokslininkas J. Valaškas atrado savaiminę elektrinę poliarizaciją ir jos histerezę *Rochelle*, arba kitaip – *Seignette* druskoje [1]. Pagal šį pavadinimą iki šiol kai kuriose pasaulio dalyse feroelektrinės medžiagos yra vadinamos segnetoelektrikais.

Šiuo metu feroelektriniai relaksoriai domina tyrėjus dėl savo neįprastų fizikinių savybių, ypač gerų dielektrinių ir elektromechaninių ypatybių. Intensyviai gaminamos ir tyrinėjamos feroelektrinės keramikos, savo sudėtyje neturinčios švino, nes pagal Europos Sąjungos teisės aktus [2] numatyta, kad visos toksiškos medžiagos, šiuo metu naudojamos elektronikos komponentų gamybai (pvz. PMN, PZT, PLZT), turi būti pakeistos draugiškomis aplinkai, t.y. bešvinėmis.

Feroelektrinių relaksorių dielektriniai matavimai yra svarbūs tiek pritaikymo elektronikos pramonėje, tiek fundamentalių mokslinių tyrimų atžvilgiu. Deja, dauguma dielektrinių tyrimų yra atliekama palyginti siaurame dažnių diapazone [3-9]. Dažnai analizuojama tik dielektrinės skvarbos maksimumo temperatūros vertė ir jos priklausomybė nuo veikiančių elektromagnetinių bangų dažnio. Paprastai tokių tyrimų rezultatai grindžiami iš anksto žinomomis funkcijomis, aprašančiomis relaksacijos trukmių pasiskirstymą.

Dažniausiai naudojama funkcija, aprašanti relaksacijos trukmių pasiskirstymą, yra *Cole-Cole* funkcija [3-6], tačiau šis modelis pakankamai gerai aprašo tik siaurą relaksorių dielektrinės dispersijos sritį. Norint aprašyti feroelektrinių relaksorių dažninę dispersiją, reikėtų naudoti dvi ar daugiau *Cole-Cole* funkcijų, tačiau čia susiduriama su sunkumais norint atskirti skirtingus relaksacijos procesus. Kitos funkcijos, naudojamos aprašyti relaksacinių procesų pasiskirstymus yra *Davidson-Cole* [7], *Havriliak-Negami* [8], *Joncher*, *Kolraush-Williams-Watts* ir *Curie-von Schweidler* [9] funkcijos, tačiau nė viena iš išvardytų funkcijų negali aprašyti polinių nanosričių dinamikos.

Norint ištirti ir aprašyti labai platų dažnių intervalą apimančią feroelektrinių relaksorių relaksaciją, reikia taikyti plačiajuostę dielektrinę spektroskopiją. Galima teigti, kad feroelektrinių relaksorių dielektrinė dispersija temperatūrose, didesnėse nei *Burns* temperatūra T_B , yra nežinoma, nes dielektrinė dispersija aukštesnėse temperatūrose relaksoriuose pasireiškia daugiausia mikrobangų ir terahercų diapazone. Kita vertus, literatūroje pateikiama nemažai spekuliacijų apie relaksorių dinamiką, pagrįstų hipotezėmis apie dielektrinę dispersiją tarp keleto ir kelių šimtų gigahercų.

Kietųjų tirpalų, kuriuos sudaro feroelektriniai relaksoriai, tokie kaip $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) arba $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PSN) ir „klasikiniai“ feroelektrikai, pvz. PbTiO_3 , dielektriniai ir pjezoelektriniai tyrimai rodo, kad pjezoelektrinis efektas yra milžiniškas, daugiau nei eile didesnis negu stebimas geriausiai šiomis savybėmis pasižyminčiuose feroelektrikuose, kaip $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ [10].

Stebint monokloninę fazę [19] morfotropinių fazių sandūroje tarp tetragoninės ir romboedrinės fazių buvo iškelta hipotezė, kad nežymus poliarizacijos sukimasis lemia didelį pjezoelektrinį koeficientą šiose sistemose [11]. Polinių nanosričių atsiradimas ir jų dinamika bešviniuose feroelektriniuose relaksoriuose buvo nagrinėta dielektrinės spektroskopijos metodu [12-14], tačiau išsamūs rezultatai apie plačiajuostę dielektrinę šių medžiagų spektroskopiją paskelbti nebuvo.

Mokslo darbo tikslai ir uždaviniai

Darbo tikslas buvo ištirti kolektyvinius reiškinius netvarkiuose feroelektrikuose.

Disertacinio darbo užduotys:

1. Bešvinių feroelektrinių keramikų tyrimas plačiame dažnių ir temperatūrų diapazone.
2. Feroelektrinio fazinio virsmo tyrimas izovalentiškai ir heterovalentiškai legiruotame bario titanate (BaTiO_3)

3. $x\text{BBT}-(1-x)\text{SBT}$ kietųjų tirpalų dielektriniai matavimai siekiant iširti perėjimą tarp feroelektriko ir feroelektrinio relaksoriaus.
4. PFM (Piezoresponse Force Microscopy) ir dielektriniai polinių nanosričių tyrimai $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ keramikoje.

Darbo mokslinis naujumas

1. Pirmą kartą išmatuotos $(1-x)\text{BT}-x\text{LMT}$, $x\text{BBT}-(1-x)\text{SBT}$, $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ and $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ keramikų dielektrinės savybės mikrobangų dažnių diapazone.
2. Aukščiau išvardytoms medžiagoms pirmą kartą iš dielektrinių spektrų suskaičiuotos relaksacijos trukmių pasiskirstymo funkcijos skirtingose temperatūrose.
3. PFM metodu stebėtos ~ 50 nm polinės nanosritys BBN keramikoje.
4. BBN keramikos relaksacijos trukmių pasiskirstymo kreivės sėkmingai sutinkintos pagal modelį, sukurtą aprašyti mikroskopinius reiškinius dipoliniuose stikluose.

Ginamieji teiginiai

1. Dielektrinę dispersiją bešvinėse feroelektrinėse keramikose sąlygoja polinės nanosritys.
2. Polinių nanosričių įtaka relaksacijos trukmių pasiskirstymui lemia ilgų relaksacijos trukmių plėtimą pagal *Vogel-Fulcher* dėsnį.
3. Net ir nedidelė $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ koncentracija barrio titanate (BaTiO_3) indukuoja išplitusį fazinį virsmą, t.y. polinių nanosričių formavimąsi aukščiau T_C temperatūros, o tai sąlygoja feroelektrinės ir relaksoriaus būsenos egzistavimą vienu metu.
4. Relaksaciniai procesai, stebimi $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ keramikoje, nėra tipiniai feroelektriniam relaksoriam. Savybės gali būti aprašomos formulėmis, tinkančiomis dipolinių stiklų būsenai aprašyti – tai patvirtina relaksoriaus ir dipolinio stiklo būsenų bendrą fizikinę prigimtį.

Disertacijos apžvalga

Disertaciją sudaro įvadas ir 6 skyriai, taip pat darbo išvados ir literatūros sąrašas. Darbo įvade pateikta disertacijoje nagrinėjama mokslo problema, darbo aktualumas, mokslinis naujumas, suformuluotos darbo užduotys ir pristatyti ginamieji teiginiai.

1 skyriuje pateikiama disertacijoje tirtų ir joms giminingų medžiagų literatūros apžvalga. Trumpai pateikiamos bendros žinios apie feroelektrinius relaksorius, dipolinius stiklus ir apžvelgiami užsienio literatūroje publikuoti straipsniai artimomis disertacijai temomis.

Pirmame poskyryje aprašomi feroelektriniai relaksoriai – jų struktūra, savybės, panašumai ir išskirtinumai lyginant su klasikiniiais feroelektrikais. Pažymimi pagrindiniai relaksorių parametrai – Burns temperatūra, užšalimo temperatūra, polinių sričių relaksacijos trukmių atitikimas Vogel–Fulcher dėsnį. Toliau pristatomi dipoliniai stiklai, jų savybės, iliustruojamos pavyzdžiu – rubidžio amonio dihidrofosfatu (RADP). Trečiajame poskyryje aprašomos polinės nanosritys, kurių formavimasis sąlygoja fazinių virsmų išplitimą ir dažninę dispersiją. Toliau aprašoma feroelektrinių medžiagų ir relaksorių struktūra, pristatoma perovskito tipo struktūra. Dauguma žinomų feroelektrinių relaksorių yra perovskito ar jam artimos struktūros, tarp jų ir bario titanato (BaTiO_3) pagrindu sukurtos medžiagos. Dielektrinės savybės, primenančios feroelektrinius relaksorius yra stebimos medžiagose, kurios gaunamos izovalentiškai, pvz. $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ arba heterovalentiškai, pvz. $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ legiruojant bario titanatą. Aprašomi šių ir joms giminingų medžiagų tyrimai, publikuoti mokslinėje spaudoje. Skyriaus pabaigoje dėmesys skiriamas Aurivilijaus tipo struktūros medžiagoms ir publikuotiems jų dielektriniams tyrimams.

2 skyrius skirtas tyrimų metodikai. Šiame skyriuje aprašyta matavimo įranga ir dielektrinės spektroskopijos matavimo metodai, kurie buvo naudojami tirti bešvines feroelektrines keramikas.

Žemų dažnių diapazone (20 Hz – 1 MHz) bandinių elektrinė talpa ir nuostolių kampas išmatuojami LCR matuokliu HP4284. Iš šių gautų dydžių pagal plokščio

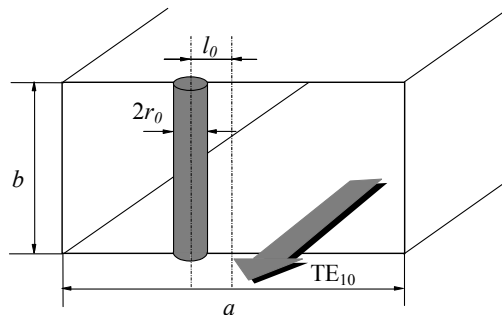
kondensatoriaus formules apskaičiuojama bandinių dielektrinė skvarba. Kontaktams padengti naudojama sidabro pasta. Temperatūra matuojama vario – konstantano termopora, kurios vienas galas patalpintas į ledo ir vandens mišinį, o kitas į specialią išpjovą trumpiklyje prie bandinio. Matavimai atliekami šaldant esant pastoviam temperatūros kitimo greičiui apie 1 K / min. Kaitinimui naudojama vielos spiralė, o šaldymui buvo naudojamas skystas azotas.

Aukštesniuose dažniuose nuo 1 MHz iki 3 GHz naudojamas koaksialinis metodas, kur bandinių dielektrinė skvarba matuojama koaksialinėje linijoje grandinių analizatoriumi Agilent 8714ET ir kompleksinio atspindžio koeficiento matuokliu P4-11. Bandinys patalpinamas koaksialinės linijos gale tarp vidinės gyslos ir trumpiklio, taip suformuojant matavimo kondensatorių. Naudojama plačiauostė koaksialinė linija, kurios dažnių diapazoną aukštuose dažniuose riboja tik skersinės elektromagnetinės bangos sklaidimo linijoje sąlyga, kurią galima išreikšti taip [15]:

$$\lambda_{00} > \pi(r_3 + r_4), \quad (1.1)$$

kur r_3 ir r_4 yra koaksialinės linijos vidinio ir išorinio laidininko spinduliai, λ_{00} yra elektromagnetinės bangos ilgis.

Dar aukštesniuose dažniuose – centimetriniame ir milimetriniame mikrobangų diapazonuose, medžiagų dielektrinėms savybėms matuoti buvo naudojamas bangolaidžio metodas.



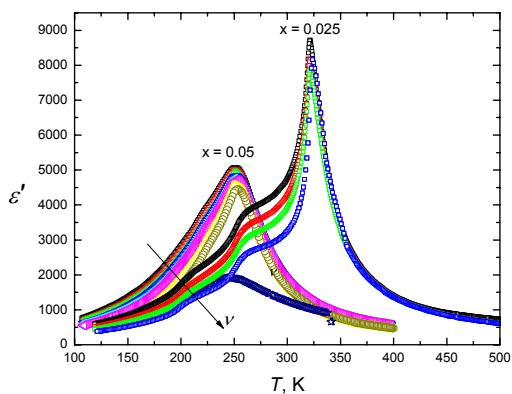
1 Pav. Plonas cilindrinės formos bandinys stačiakampiame bangolaidyje.

Mikrobangų atspindžio ir pralaidumo koeficientų moduliai matuojami 8 - 37 GHz dažnių diapazone, naudojant atitinkamo aukšto dažnio generatorių ir parenkant skirtingo skerspjūvio bangolaidžius. Cilindrinės formos bandinėlis patalpinamas plačiosios bangolaidžio sienelės centre, lygiagrečiai pagrindinės TE_{10} modos elektriniam laukui (1 pav.). Mikrobangų kompleksiniai atspindžio R^* ir pralaidumo T_{tr}^* koeficientai yra priklausomi nuo bangolaidžio sistemos parametrų (sienelės pločio a), mikrobangų dažnio, kompleksinės dielektrinės skvarbos ε^* ir bandinėlio spindulio r . Kompleksinė dielektrinė skvarba gaunama iš netiesinių lygčių $\varepsilon^* = f(R^*)$ ar $\varepsilon^* = f(R, T_{tr})$.

Matavimams cilindrinio strypelio stačiakampiname bangolaidyje metodu reikia specialiai paruošto bandinio, kurio ilgis sutampa su bangolaidžio sienelės pločiu, o bandinio plotis turi būti toks, kad mikrobangų praėjimo ir atspindžio modulių vertės būtų tarp 0,2 ir 0,85. Paprastai tai reiškia, kad bandinio plotis turi būti dešimčių mikrometrų eilės. Bandinys išspjaunamas iš didesnio strypelio ir rankomis šlifuojamas iki reikiamo dydžio.

Atliktų matavimų rezultatai ir jų aprašymas pateikti **3 - 6 skyriuose**. Kiekvienas iš jų paskirtas atskirai medžiagų šeimai aprašyti: 3 ir 4 skyriai bario titanato pagrindu sukurtų keramikų matavimams, 5 ir 6 skyriai – sluoksniuotoms bismuto oksido keramikoms.

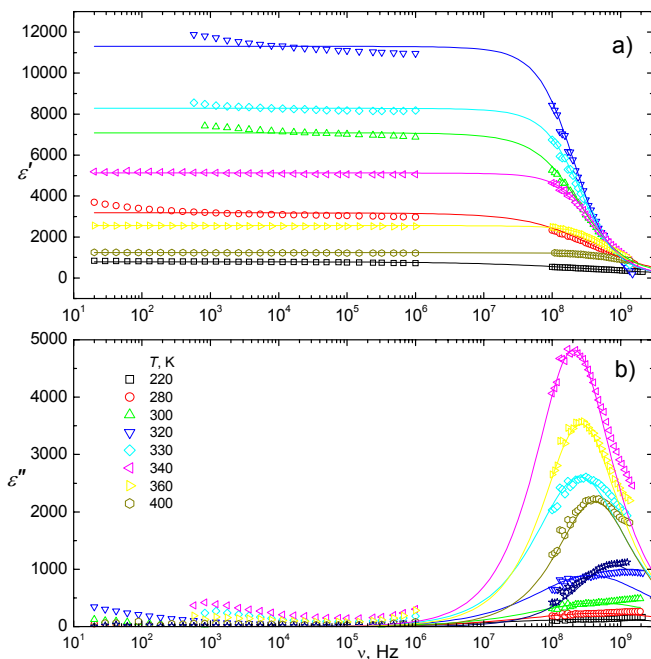
3 skyriuje aprašomos tirtos $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3)$ šeimos keramikos su vertėmis $x = 0,025$ ir $0,05$. Lyginant su gryno bario titanato keramikomis, nors LMT koncentracija tirtose medžiagose nėra didelė (atitinkamai 2,5 ir 5 procentai), matome, kad fazinis virsmas, BaTiO_3 stebimas ties 390 K didėjant LMT koncentracijai pasislenka į žemesnes temperatūras – 325 K, kai $x = 0,025$ ir 250 K, kai $x = 0,05$ (2 Pav.).



2 Pav. (1-x)BT-xLMT keramikų dielektrinės skvarbos realiosios dalies priklausomybė nuo temperatūros prie skirtingų dažnių.

Fazinis virsmas ne tik pakeičia temperatūrą, bet ir tampa priklausomas nuo matavimo metu medžiagą veikiančių elektromagnetinių bangų dažnio – stebimas fazinio virsmo išplitimas, panašus į išplitimą, stebimą feroelektriniuose relaksoriuose. Tačiau dielektrinės skvarbos dažninė dispersija nėra tipinė relaksoriams, taip pat nėra stebima tikimiausių relaksacijos trukmių priklausomybė nuo temperatūros pagal Vogel-Fulcher dėsnį, todėl šios (1-x)BT-xLMT, kai $x = 0,025$ ir $0,05$ nėra tipiniai relaksoriai, o tarpinės medžiagos tarp klasikinių feroelektrikų ir feroelektrinių relaksorių, nes turi tiek vienu, tiek kitų savybių.

4 skyriuje tirtos medžiagos taip pat yra pagamintos kaip pagrindinį komponentą naudojant bario titanatą, tačiau šiuo atveju kietajame lydinyje dalis titano jonų yra keičiami alavo jonais. Bendra formulė yra užrašoma $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$. Iki šiol buvo manoma, kad polinės nanosritys BTSn keramikoje atsiranda tik esant tam tikram legiravimo lygiui [16] kai išryškėja atsitiktinių laukų efektas. Tačiau mūsų tyrimai rodo, kad jau BTSn10 ($x = 0,10$) medžiagoje stebima aukštadažnė relaksacija T_m temperatūroje (3 Pav.).



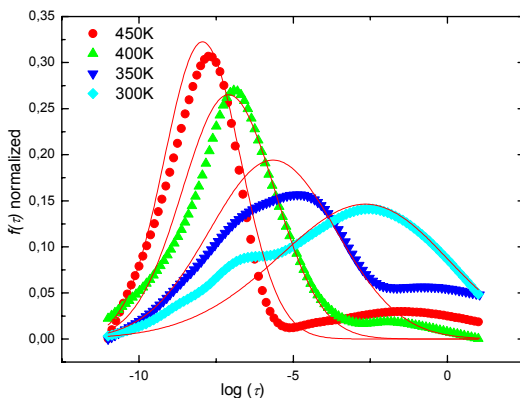
3 Pav. Dielektrinės skvarbos realiosios (a) ir menamosios (b) dalies priklausomybė nuo dažnio BTSn10 keramikoje, išmatuota prie skirtingų temperatūrų.

Panašus efektas aukštesnėje nei T_m temperatūroje buvo stebėtas ir gryname bario titanate [17]. Manoma, kad tai susiję su ne gardelės centre esančių titano katijonų Ti^{4+} šokinėjimu tarp simetriškų potencialinio minimumo duobių, kas gali reikšti, kad fazinis virsmas bario titanate greičiau yra tvarkos - netvarkos pobūdžio, o ne grynai poslinkio tipo.

Relaksoriaus savybių atsiradimas BTSn medžiagoje, manoma, yra susijęs su B – pozicijos tvarka perovskito struktūros ABO_3 gardelėje. Bario titanate feroelektros reiškinį sukuria kolektyvinis titano katijonų Ti^{4+} poslinkis iš centrinės padėties deguonies

oktaedro gardelėje. Didesnis alavo katijonas negali užimti necentrinės padėties, todėl atsitiktinėse vietose išardomas titano ir deguonies atomų Ti-O-Ti-O grandininis išsidėstymas. Didinant alavo koncentraciją, daugėja regionų, kuriuose šie ryšiai pažeidžiami. Šie regionai užima vis didesnę medžiagos dalį, taip įtakodami bendras keramikos relaksacines savybes.

5 ir 6 skyriuje aprašomos tirtos medžiagos $Sr_xBa_{1-x}Bi_2Ta_2O_9$ (SBT-BBT) ir $BaBi_2Nb_2O_9$ (BBN) priklauso taip vadinamai Aurivilijaus struktūros šeimai, kuriai būdinga perovskito blokų ir bismuto oksidų $(Bi_2O_2)^{2+}$ sluoksninė struktūra. Dielektrinės $SrBi_2Ta_2O_9$ - $BaBi_2Ta_2O_9$ (SBT-BBT) keramikų savybės rodo, kad keisdami stroncij bariu, galime varijuoti $\epsilon'(T)$ priklausomybę, nes šis pakeitimas žemina fazinės transformacijos temperatūrą ir sukelia reiškinius, kurie sąlygoja dažninę dispersiją, panašią į stebimą feroelektriniuose relaksoriuose. $BaBi_2Nb_2O_9$ (BBN) keramikos dielektriniai tyrimai plačiame dažnių intervale parodė, kad ši medžiaga nėra vienalytė ir joje egzistuoja bent dvi skirtingos būsenos sritys – feroelektrinės ir neferoelektrinės, savo savybėmis primenančios dipolinius stiklus. Polinės nanosritys egzistuoja net ir aukštose temperatūrose ir turi pastebimą įtaką medžiagos dielektrinei skvarbai. Kambario temperatūroje PFM metodu stebėtos maždaug 50 nm dydžio polinės sritys. Norint detaliau išsiaiškinti relaksacijos mechanizmus, buvo suskaičiuota relaksacijos trukmių pasiskirstymo funkcija $f(\tau)$ (4 Pav.). Net ir aukštose temperatūrose aiškiai matome du skirtingus procesus atitinkančius maksimumus, o tai nėra būdinga feroelektriniams relaksoriams. Aukštadažnis maksimumas silpnai priklauso nuo temperatūros, tačiau žemų dažnių srityje esantis kreivės maksimumas mažėjant temperatūrai slenkasi link ilgesnės relaksacijos trukmės atitinkančių verčių.



4 Pav. Relaksacijos trukmių pasiskirstymo funkcija $f(t)$ (normuota) BBN keramikoje prie skirtingų temperatūrų.

Relaksacijos trukmių pasiskirstymas buvo sutinkintas pagal formulizmą, skirtą relaksaciniams reiškiniams dipoliniuose stikluose aprašyti. Kadangi tinkinimo rezultatas buvo teigiamas, buvo padaryta išvada, kad BBN keramika turi tiek relaksorių, tiek dipolinių stiklų savybių.

Pagrindinės išvados:

1. $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3)$ medžiagų su $x = 0.025$ ir $x = 0.05$ dielektrinės savybės yra panašios į stebimas feroelektrinėse medžiagose ir feroelektriniuose relaksoriuose. Šių medžiagų būseną yra tarpinė tarp feroelektrikų ir feroelektrinių relaksorių.
2. $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ junginiuose stroncio pakeitimas bariu sukelia neįprastai didelę dielektrinės skvarbos priklausomybę nuo dažnio temperatūrinėse priklausomybėse. Šios priklausomybės yra skirtingos nei feroelektrinių relaksorių ir dipolinių stiklų, todėl šių medžiagų negalima priskirti feroelektriniams relaksoriams ar dipoliniams stiklams.

3. Relaksacijos trukmių pasiskirstymas $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ medžiagoje rodo dvejopos prigimties relaksacijos mechanizmų egzistavimą šioje medžiagoje vienu metu.

Naudotos literatūros sąrašas:

- [1] J. Valasek, Phys. Rev. **17**, 475 (1921).
- [2] Official Journal Of The European Union **L 17**, 19-23 (2003).
- [3] S. Saha and T. Sinha, Physical Review B **65**, (2002).
- [4] J. Dellis, I. Raevsky, S. Raevskaya, and L. Reznitchenko, Ferroelectrics **318**, 169-177 (2005).
- [5] A. Khodorov and A. Tsotsorin, Ferroelectrics **299**, 121-131 (2004).
- [6] D. Viehland, S. Jang, E. Cross, and M. Wuttig, Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects **64**, 835-849 (1991).
- [7] J. Malecki and B. Hilczer, Ferroelectric Polymers and Ceramic-Polymer Composites **92-93**, 181-215 (1994).
- [8] S. Seo, K. Noh, and S. Kwun, Journal of the Korean Physical Society **35**, 496-499 (1999).
- [9] W. Kleemann and R. Lindner, Ferroelectrics **199**, 1-10 (1997).
- [10] S. Park and T. Shrout, Journal of Applied Physics **82**, 1804-1811 (1997).
- [11] H. Fu and R. E. Cohen, Nature **403**, 281-283 (2000).
- [12] S. Kamba, V. Bovtun, J. Petzelt, I. Rychetsky, R. Mizaras, A. Brilingas, J. Banys, J. Grigas, and M. Kosec, Journal of Physics-Condensed Matter **12**, 497-519 (2000).
- [13] V. Bovtun, J. Petzelt, V. Porokhonsky, S. Kamba, and Y. Yakimenko, Journal of the European Ceramic Society **21**, 1307-1311 (2001).
- [14] J. Macutkevicius, S. Lapinskas, J. Grigas, A. Brilingas, J. Banys, R. Grigalaitis, K. Meskonis, K. Bormanis, A. Sternberg, and V. Zauls, Journal of the European Ceramic Society **25**, 2515-2519 (2005).
- [15] A. Brandt, *Issledovanie Dielektrikov Na Sverchvysokich Castotach* (Fizmatgiz, Moscow, 1963).
- [16] V. Shvartsman, W. Kleemann, J. Dec, Z. Xu, and S. Lu, Journal of Applied Physics **99**, (2006).
- [17] M. Maglione, R. Böhmer, A. Loidl, and U. T. Höchli, Phys. Rev. B **40**, 11441 (1989).

Trumpos žinios apie doktorantą

Povilas Keburis gimė 1980 m. birželio 30 d. Vilniuje.

2002 m. įgijo telekomunikacijų fizikos ir elektronikos bakalauro laipsnį Vilniaus universiteto Fizikos fakultete. 2004 m. įgijo telekomunikacijų fizikos ir elektronikos

magistro laipsnį Vilniaus universiteto Fizikos fakultete. 2005 – 2010 m. Vilniaus universiteto Fizikos fakulteto doktorantas.

Mokslo straipsnių disertacijos tema sąrašas:

1. P. Keburis, J. Banys, J. Grigas, A. Brilingas, T. Burtilius, A. N. Salak, V. M. Ferreira. Dielectric Properties of BT – LMT Mixed Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 27, 2007, p. 4367–4370.
2. P. Keburis, J. Banys, A. Brilingas, J. Prapuolenis, A. L. Kholkin and M.E.V. Costa. Dielectric Properties of Relaxor Ceramics BBN. *Ferroelectrics*, Vol 353, 2007, p. 141-153.
3. P. Keburis, J. Banys, A. Brilingas, A. L. Kholkin and M.E.V. Costa. Dynamics of Nano Clusters in Ferroelectric Relaxor Ceramics BBN. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*, m. 5, № 2, 2007, p. 617–622.
4. P. Keburis, J. Banys, J. Grigas, Z. Bortkevic, A. L. Kholkin and M.E.V. Costa. Dielectric Properties of Relaxor Ceramics BBT. *Ferroelectrics*, Vol 347, 2007, p.50-54.
5. P. Keburis, J. Banys, A. Brilingas, Z. Bortkevic, A. L. Kholkin and M.E.V. Costa. Dielectric Dispersion and Distribution of the Relaxation Times of The Relaxor Ceramics BBT. *Ferroelectrics*, Vol 353, 2007, p. 87-90.
6. P. Keburis, D. A. Kiselev, J. Banys, M. E. V. Costa and A. L. Kholkin. PFM Studies of Domain Structure of Relaxor Ceramics BaBi₂Nb₂O₉. *J.G.Heinrich and C. Aneziris, Proc. 10th ECerS Conf., GöllerVerlag, Baden-Baden, 2007, p. 587-589.*
7. V. V. Shvartsman, J. Dec, Z. K. Xu, J. Banys, P. Keburis and W. Kleemann. Crossover from ferroelectric to relaxor behaviour in BaTiSnO₃ solid solutions. *Phase Transitions, Volume 81, Issue 11-12, 2008, p. 1013-1021.*
8. J. Banys, R. Grigalaitis, A. Mikonis, J. Macutkevic and P. Keburis. Distribution of relaxation times of relaxors: comparison with dipolar glasses. *Phys. Status Solidi C, Volume 6, Issue 12, 2009, p. 2725-2730.*

Kitos publikacijos:

9. J. Grigas, A. Kania, J. Banys, A. Brilingas and P. Keburis. Relaxational dynamics of ferroelectric ALN ceramics at M_1 - M_2 phase transition. *Lithuanian Journal of Physics, Vol. 43, No. 1, 2003, p. 59-64.*
10. V. Samulionis, A. Salak, J. Banys, V. M. Ferreira and P. Keburis. Investigation of ultrasonic, dielectric and piezoelectric properties of the xLMT - (1-x)BT ceramics with x=0.025, 0.05, 0.075, 0.1. *Ultragarsas Vol 62, No 2, 2007, p. 7-10.*
11. V. Samulionis, A. Salak, J. Banys, V.M. Ferreira and P. Keburis. Ultrasonic and piezoelectric properties of the BT–LMT ceramic system. *Journal of the European Ceramic Society, Volume 27, Issues 13-15, 2007, p. 4003-4006.*

RESUMÉ

This dissertation is devoted for dielectric investigations of lead-free ferroelectric relaxor ceramics. These ceramics are potential candidates for replacing lead containing and therefore toxic materials, nowadays used in various electronic devices such as electronic filters, transducers, electrooptic modulators, ferroelectric memories etc. Dielectric measurements of these materials have been carried out as it is very powerful tool that can define the properties of a material in very broad frequency and temperature ranges.

The work consists of introduction, six chapters, conclusions and reference list. The introduction section is meant to describe the purpose and the tasks of the work, the scientific novelty and the practical significance. The sector is concluded with four statements presented for the defence. The first chapter covers the literature overview of the ferroelectric relaxor materials. It is composed of six sectors: first covers the relaxor materials in common, the second describes the dipolar glasses and the third – polar nanoregions; perovskite structure of solid state materials is presented in the fourth sector, the ways of doping of barium titanate resulting with relaxor-type materials in the fifth and Aurivillius structure bismuth oxide layered materials and the scientific publications on them are overviewed in the sixth sector of the first chapter. The second chapter of the work covers the measurement methods and technique used for the dielectric measurements of the lead-free relaxor ceramics. The measurement results and discussion are presented in chapters four to six and portrays the four different families of the materials: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3)$, $\text{BaTi}(1-x)\text{Sn}(x)\text{O}_3$, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ and $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. The results are followed by the conclusions and finally, literature reference list.