

**VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZIKOS FAKULTETAS  
RADIOFIZIKOS KATEDRA**

Sergejus Balčiūnas

**DIELEKTRINIAI BaTiO<sub>3</sub> KOMPOZITŲ SU DIRBTINE MORFOTROPINE FAZIŲ SANDŪRA  
TYRIMAI**

Magistratūros studijų baigiamasis darbas

Telekomunikacijų fizikos ir elektronikos  
studijų programa

Studentas

Darbo vadovas

Recenzentas

Katedros vedėjas

Sergejus Balčiūnas

Doc. Maksim Ivanov

Doc. Edvardas Kazakevičius

Prof. Jūras Banys

Vilnius 2016

## Turinys

Įvadas.....	3
1. Teorinis įvadas.....	4
1.1 Feroelektrikai.....	4
1.2 Spektrų analizė .....	7
1.3 Perovskito struktūra.....	9
1.4 Lognormalusis skirstinys.....	10
1.5 Lichtenecker modelis.....	11
1.6 Morfotropinė fazių sandūra .....	13
1.7 BaTiO <sub>3</sub> ir KNbO <sub>3</sub> savybės.....	14
1.8 Kitų mokslinių grupių atlikti darbai .....	16
1.9 Gamyba.....	17
1.10 Dielektrinio spektro matavimo metodika .....	18
1.11 Skenuojantis elektroninis mikroskopas SEM.....	21
2. Rezultatai .....	22
2.1 BT ir KNBT keramikos .....	22
2.2 Rezonansinio proceso modeliavimas.....	29
2.3 BT savaiminė poliarizacija .....	34
3. Apibendrinimas .....	38
Literatūra .....	39

## Įvadas

Šiuolaikinėje visuomenėje elektronikos poreikis taip išaugo, kad jau nei vienas iš XXI amžiaus gyventojų nebeįsivaizduoja gyvenimo be įvairių elektronikos prietaisų. Feroelektrikai dėl savo aukštos santykinės dielektrinės skvarbos, pjezoelektrinių ir piroelektrinių savybių yra dažnai taikomi elektronikoje. Aukšta dielektrinė skvarba leidžia mums pagaminti didelės talpos kondensatorius, kurie plačiai naudojami elektronikos pramonėje. Piroelektrinis efektas yra panaudojamas infraraudonųjų spindulių detekcijai. Piroelektriniai imtuvai reaguoja į bet kokį spinduliavimą, kuris keičia jų temperatūra, t.y. nuo rentgeno iki mikro bangų dažnio diapazono, tačiau labiausiai – į infraraudonąjį. Iš piroelektrikų padarytas imtuvas gali reaguoti net  $10^{-6}$  K temperatūros pokyčius. Pjezoelektrinis efektas leidžia išspręsti viena didžiausių problemų: mechaninės energijos pavertimą į elektros energiją ir atvirkščiai. Tai pat pjezo efektas yra naudojamas ypač preciziniuose prietaisuose, kai reikalingas tik kelių dešimčių nanometrų poslinkis.

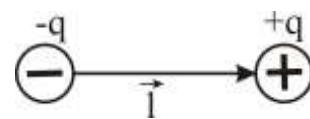
Švino pagrindu pagaminta keramika PZT ( $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ ) yra vieną iš labiausiai paplitusių medžiagų elektronikos pramonėje, dėl savo ypač aukšto pjezoelektrinio koeficiento ir aukštos Kiuri temperatūros. Yra žinoma, kad švinas yra žalingas aplinkai, gali sukelti rimtų sveikatos pažeidimų, net maži jo kiekiai pažeidžia baltymų, angliavandenių ir fosforo apykaitą organizme. Visą tai lėmė, kad 2006 metais Europoje buvo pasirašyta RoHS direktyva, kuri apribojo šešių pavojingų medžiagų naudojimą (tarp jų yra švinas). Šis reglamentas paskatino naujų, alternatyvių medžiagų, galinčių konkuruoti su PZT, paiešką.

$\text{BaTiO}_3$  (BT) yra viena iš plačiausiai tyrinėjamų keramikų, dėl savo paprastos struktūros ir nesudėtingos sintezės. Įterpus KN ( $\text{KNbO}_3$ ) į BT, Bario titanato struktūroje atsiranda įtempimai, o tai padidina domenų senelių kiekį, dėl to padidėja dielektrinė skvarba ir pjezoelektrinė konstanta. Šiame darbe bus pristatyti submikroninių grūdų BT ir KNBT kompozitų dielektriniai spektrai. Tai pat darbe bus aptarti keramikose, sąlyginai žemose temperatūrose (100-500K), vyraujantys relaksaciniai procesai, iš dielektrinės skvarbos suskaičiuota teorinė BT spontaninė poliarizacija ir sumodeliuotas elektro - mechaninio rezonanso spektras.

## 1. Teorinis įvadas

### 1.1 Feroelektrikai

Pradedant nagrinėti kas yra feroelektrikas yra svarbu išsiaiškinti, kas yra dipolis ir dipolinis momentas. Taigi dipoliu galime vadinti atskirtą teigiamą ir neigiamą krūvį. Paprasčiausias dipolio pavyzdys būtų priešingų ženklų, bet vienodo dydžio taškiniai krūviai atskirti atstumu  $l$  (



1.1 pav. dipolis

1.1 pav.) Pagrindinė dipolio charakteristika yra jo elektrinis dipolinis momentas, kurio vektorio kryptis yra nuo neigiamojo į teigiamąjį krūvį, jis yra aprašomas formule,

$$\vec{p} = q\vec{l}, \quad (1.1)$$

čia  $\vec{p}$  - elektrinis dipolinis momentas,  $q$  - krūvis,  $\vec{l}$  - dipolio petys [1, 2].

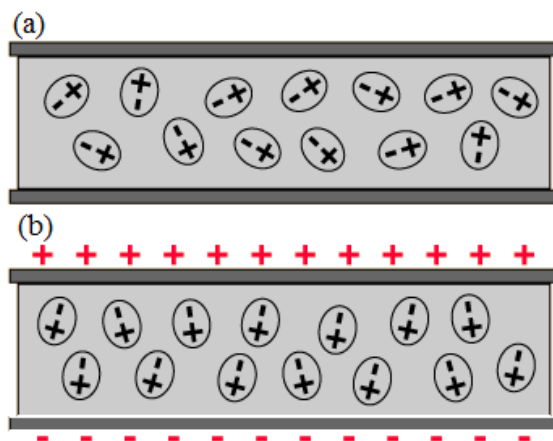
Dielektrikai susideda iš atomų ir molekulių. Molekules galime skirstyti į polines ir nepolines. Nepolinės molekulės yra dviatomės (pavyzdžiui  $O_2$ ,  $N_2$ ) ar turinčios centro simetriją, kaip  $CO_2$ ,  $CH_4$ .

Molekulės, kurios turi dipolinį momentą ir nesant išoriniam laukui, vadinamos polinėmis molekulėmis.

Jų sudarytas momentas yra  $10^{-29}$ - $10^{-30}$  C m eilės, o atstumas tarp gretimų atomų angstromų eilės. Kai

lauko nėra, atskirų molekulių dipoliniai momentai yra skirtingų kryptių, todėl suminis dipolinis momentas yra lygus nuliui (1.2 pav. a). Prijungus elektrinį lauką

medžiaga poliarizuojasi (1.2 pav. b). Išoriniame elektriniame lauke molekulių pastovius dipolinius momentus veikia sukamieji jėgų momentai, kurie stengiasi nukreipti molekulių dipolinius momentus

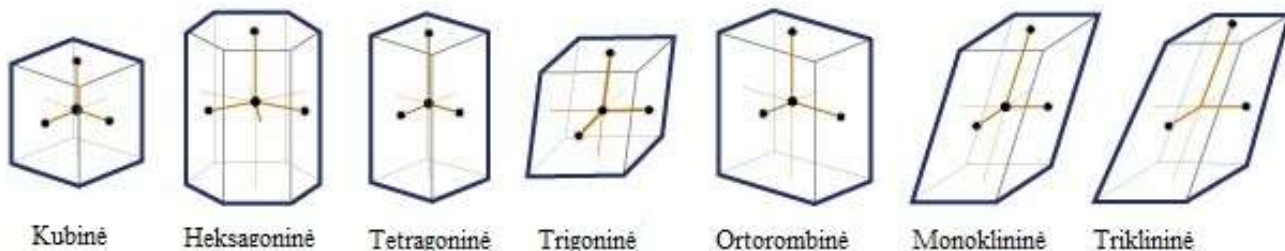


1.2 pav. medžiagoje esančių dipolių išsidėstymas (a) nesant išoriniam elektriniam laukui ir (b) prijungus elektrinį lauką.

lauko stiprio kryptimi. Dėl to molekulės persiorientuoja taip, kad maži dielektriko tūrio elementai įgyja papildomus dipolinius momentus, t.y. dielektrikas poliarizuojasi. [2]

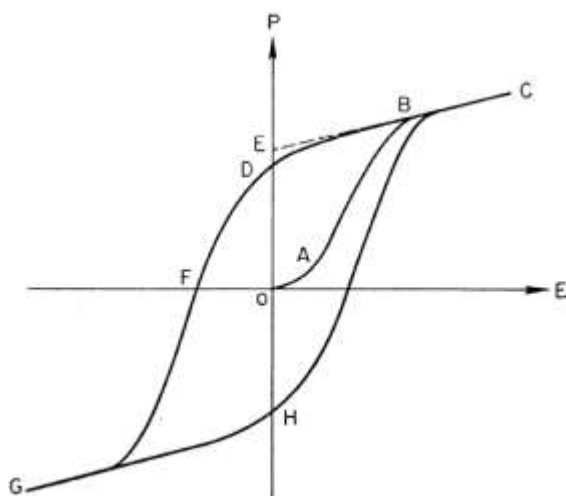
Panašią situaciją galime rasti ir kristaluose. Kristalo gardelės yra skirstomos į 7 singonijas (1.3 pav.), kurios pagal įvairius simetrijos elementus yra skirstomos į 32 taškines grupes [3]. Elektrinis dipolinis momentas kristale yra leidžiamas dešimtyje iš 32-ųjų kristalo simetrijos grupių. Tokie kristalai su leidžiamu dipoliniu momentu neturi centro simetrijos (situacija yra analogiška kaip ir su poline molekule). Paprastai dipolinis momentas kristaluose neturinčiuose centro simetrijos yra kompensuojamas elektrinių krūvio nešėjų esančių pačiame kristale ar aplinkoje. Tačiau dipolinis momentas turi temperatūrinę priklausomybę. Kai kristalas šyla arba šąla, krūvio nešėjai nespėja

kompensuoti atsirandančio dipolinio momento, todėl kristalas poliarizuojasi. Dėl šios savybės tokie kristalai yra vadinami piroelektrikais [4].

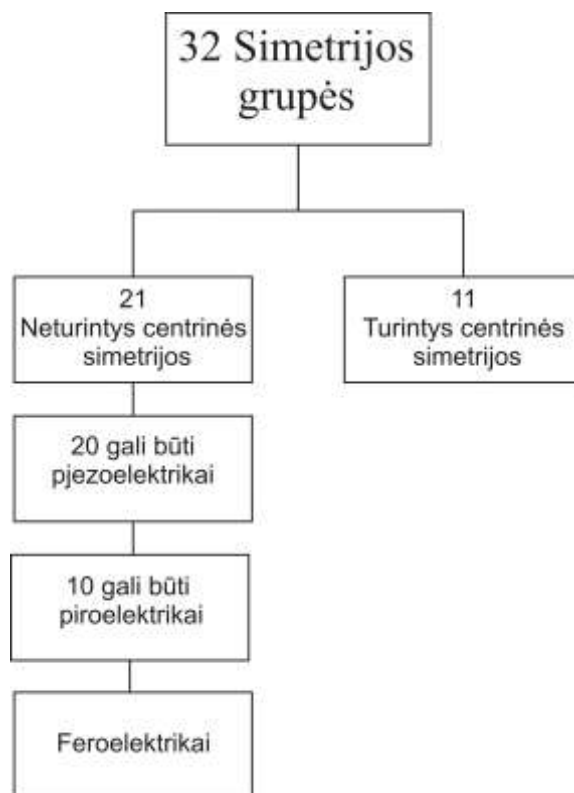


1.3 pav. kristalų skirstymas, pagal kristalografinio narvelio metrika (7 singonijos)

Feroelektrikai yra piroelektrikų pogrupis, todėl turi tiek piroelektrinių, tiek pjezoelektrinių savybių (1.4 pav.) [5]. Feroelektrikas – tai medžiaga, kuri turi spontaninę poliarizaciją ir jos kryptį galima keisti keičiant išorinio elektrinio lauko kryptį. Tai pat galima pabrėžti, kad ši savybė gali būti nustatyta tik eksperimentiškai. Feroelektrikų savaiminė poliarizacija atsiranda arba išnyksta kiekvienam feroelektrikui būdingoje fazinio virsmo temperatūroje, Kiuri taške. Dėl galimybės keisti poliarizacijos kryptį feroelektrikuose atsiranda netiesinės dielektrinės savybės. Ryšys tarp makroskopinės poliarizacijos ir išorinio elektrinio lauko atvaizduojamas dielektrine histereze (1.5 pav.). Iš šios histerezės galime nustatyti tris svarbius parametrus: poliarizacijos sotį  $P_s$  (atkarpa OE), likutinę poliarizaciją  $P_L$  (atkarpa OD) ir



1.5 pav. Feroelektrikų histerezės kilpa.



1.4 Sąryšis tarp pjezoelektrikų, piroelektrikų, feroelektrikų grupių, pogrupių.

koercinio lauko stiprumą reikalingą perpolarizuoti kristalą  $E_k$  (atkarpa OF) [4, 6, 7].

Paprastai feroelektriniai kristalai yra pasidalinę į tam tikras sritis turinčias tą pačią poliarizaciją, tokios sritys yra vadinamos domenais. Visas kristalas negali būti vienos poliarizacijos, nes tai yra energetiškai nenaudinga. Prijungus elektrinį

lauką domenai poliarizuojausi lauko kryptimi ir auga kitos poliarizacijos domenų sąskaita. Feroelektriniai domenai lemia kristale tiek dielektrinės skvarbos, tiek elektrinio laidumo, tiek kitų parametrų priklausomybę nuo elektrinio lauko bei dažnio [6].

## 1.2 Spektrų analizė

Medžiagoje gali būti ne vienas fizikinis procesas, kuris veikiamas elektromagnetinių bangų sukelia medžiagoje poliarizacija. Kai elektrinio lauko kitimo greitis toks, kad atitinkama poliarizacijos rūšis nespėja nusistovėti, pasireiškia dielektriniai nuostoliai, o dielektrinę skvarbą tampa paprasčiau nagrinėti kaip kompleksinį skaičių,

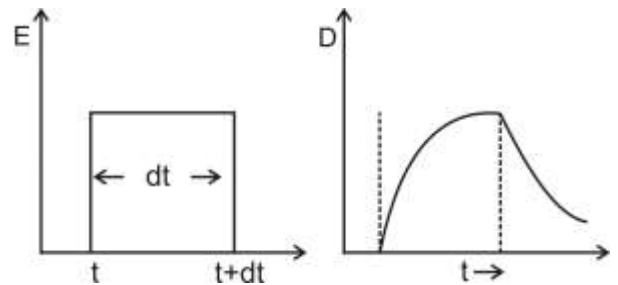
$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega), \quad (1.2)$$

čia  $\varepsilon'$  - realioji ir  $\varepsilon''$  menamoji dielektrinės skvarbos dalys. Priklausanti nuo dažnio dielektrinė skvarba yra medžiagos reakcijos į kintamą elektrinį lauką matas. Ši priklausomybė gali būti sąlygota įvairių procesų, dėl kurių atsiranda tam tikros poliarizacijos. Pavyzdžiui krūvio relaksacijos procesas paprastai yra stebimas iki 10kHz, relaksaciniai procesai –  $10^9$ Hz [8], minkštosios feroelektrinės modos –  $10^{10}$ - $10^{14}$ Hz [6, 9], domenų dinamikos sąlygotos dispersijos yra  $10^2$ - $10^6$  Hz [6].

Plačiame dažnių diapazone ir įvairiomis kristalografinėmis kryptimis esti keletas dielektrinės dispersijos sričių, kurios atitinka įvairias poliarizacijos rūšis. Tos dispersijos sritys sudaro kristalų dielektrinį spektrą. Nesudėtingose medžiagose, silpnuose tirpaluose prijungus pastovų lauką E medžiaga poliarizuojasi. Šią poliarizaciją galime užrašyti taip:

$$P = P_0 \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (1.3)$$

čia P – medžiagos poliarizuotumas,  $P_0$  – pastoviam lauke nusistovėjusi poliarizacija, t – laikas  $\tau$  – laikas per kurį poliarizuotumas sumažėja e kartų (relaksacijos trukmė). 1.6 paveiksle matome, kad elektrinė slinktis neišnyksta išjungus lauką, ji eksponentiškai mažėja. Užrašome diferencialinę lygtį:



1.6 pav. elektrinės indukcijos vėlavimas elektrinio lauko atžvilgiu.

$$\tau \frac{d}{dt} [D - \varepsilon_0 \varepsilon(\infty) E] + [D - \varepsilon_0 \varepsilon(\infty) E] = \varepsilon_0 [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] E \quad (1.4)$$

čia D – elektrinė slinktis, E – elektrinis laukas,  $\varepsilon_0$  – vakuumo dielektrinė skvarba. Jeigu mūsų laukas harmoninis šios lygties sprendinys yra Debajaus formulė:

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon(\infty) = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau} \quad (1.5)$$

čia  $\varepsilon^*(\omega)$  – kompleksinė skvarba,  $\varepsilon(\infty)$  – aukštadažnė skvarba,  $\varepsilon(0)$  – statinė dielektrinė skvarba. Jeigu medžiagoje vyksta keletas procesų galime juos aprašyti kaip Debajaus tipo procesų suma:

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon(\infty) = \sum_{n=1}^m \frac{\varepsilon(0)_n - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau_n}. \quad (1.6)$$

Dažnai sudėtingų medžiagų šia formulė aprašyti negalime, kadangi tą patį procesą medžiagoje gali atitikti daug skirtingų relaksacijos laikų. Tarkim, relaksacijos trukmių pasiskirstymą galime užrašyti kaip funkciją  $f(\ln\tau)$ , tada

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(\ln \tau) d(\ln \tau)}{1 + j\omega\tau}. \quad (1.7)$$

Eksperimentiškai buvo nustatyta, kad sudėtingas medžiagas dažnai puikiai aprašo Kaulo-Kaulo sąryšis,

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{S}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (1.8)$$

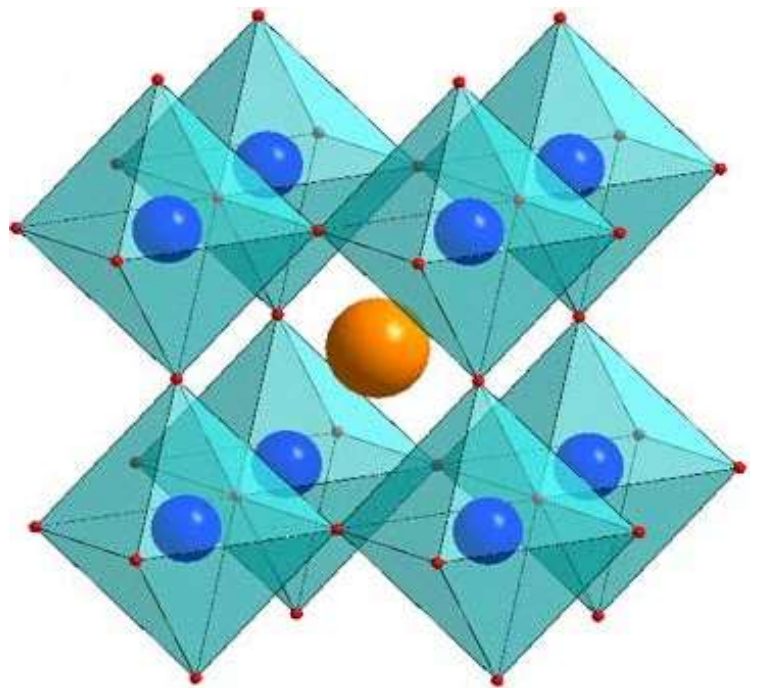
čia  $S$  – relaksatoriaus indelis į dielektrinę skvarbą,  $\tau$  – proceso relaksacijos trukmė,  $\alpha$  – parametras apibūdinantis to proceso relaksacijos trukmių pasiskirstymą.

Dielektriniai spektrai teikia informaciją apie kristalų poliarizacijos rūšis, jų mikroskopinius mechanizmus, dielektrinius elektromagnetinių bangų nuostolius, būdinguosius dielektrinės dispersijos dažnius ir jos indėlį į statinę dielektrinę skvarbą [6, 7].



### 1.3 Perovskito struktūra

Didžioji dalis tiriamų feroelektrikų yra oksidai, nes juos paprasta pagaminti, jie nėra labai brangūs, dažnai būna perovskito struktūros, todėl jų  $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$  struktūroje yra nesunku keisti A ir B elementus kitais, tereikia parinkti tinkamus valentingumus ir tinkamą tų elementų santykį. Paprastai A pozicijoje stovi šarminių žemių ar retųjų žemių elementai, o B pozicijoje trečios, ketvirtos ir penktos grupės metalai. Perovskito struktūra bus stabili, kai tolerancijos faktorius bus ribojamas tarp  $0.75 < t < 1$ .



1.7 pav. perovskito struktūra.

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1.9)$$

Čia  $R_A$ ,  $R_B$  ir  $R_O$  yra atitinkamai A, B ir deguonies jonų spinduliai [10].

Šiame darbe tiriamas kompozitas  $BaTiO_3 - KNbO_3$  yra perovskito  $ABO_3$  struktūros (1.7 pav.). Tokia struktūra pasižymi daug plačiai naudojamų feroelektrikų, tokių kaip  $PbTiO_3$ , PZT. Centre geltonas rutuliukas yra K arba Ba atomas, mėlyni rutuliukai, kurie supa centrinį yra Nb arba Ti atomai, raudoni maži supantys Nb arba Ti yra deguonies atomai.

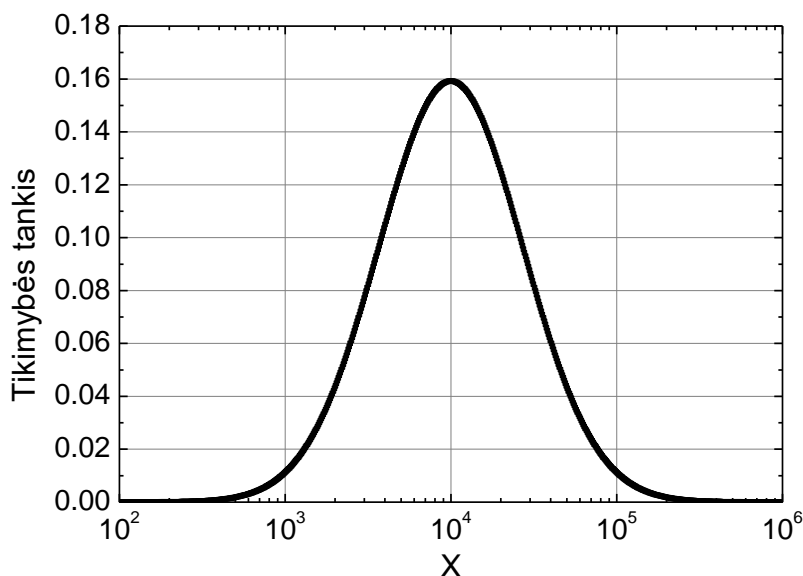
## 1.4 Lognormalusis skirstinys

Tikimybių teorijoje normalusis skirstinys nusako atsitiktinių įvykių tikimybės tankį, kuris turi Gauso funkcijos formą. Ši Gauso funkcija paprastai stebima, kai atsitiktinių įvykių rezultatai yra sumuojami, pavyzdžiui kelių kauliukų metimai [11]. Lognormaliojo skirstinio atsitiktinių įvykių tankis turi Galton'o funkcijos formą. Ši funkcija yra gaunama, kai atsitiktinių įvykių rezultatai yra dauginami [12]. Lognormalusis skirstinys logaritminiame mastelyje turi normaliojo skirstinio formą (1.8 pav.) ir aprašomas formule (1.10).

$$W(\ln(x)) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(x) - \ln(\mu))^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.10)$$

Čia  $\sigma$  – funkcijos standartinis nuokrypis, kuris parodo kaip plačiai funkcija yra išplitusi,  $\mu$  – verčių vidurkis.

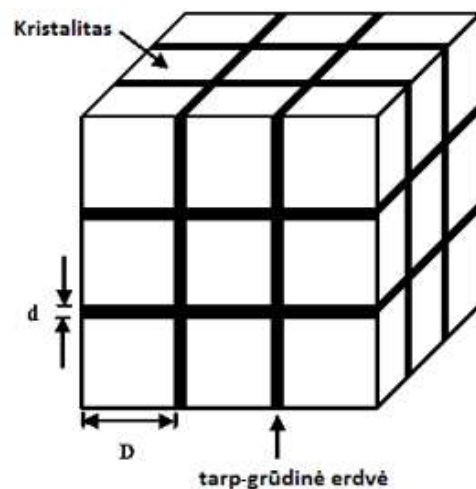
Auginant kristalitus kristalizacijos centro atsiradimas yra atsitiktinis dydis, o augimo greitis priklauso nuo kristalito dydžio. Gaminant kristalitus malimo metodu kiekvieno kristalito skylimas į mažesnius tai pat yra atsitiktinis dydis, kurio tikimybė priklauso nuo kristalito dydžio. Šiais metodais pagamintiems kristalitams galioja lognormalusis kristalitų dydžių pasiskirstymas [13].



1. 8 pav. Lognormalusis skirstinys:  $\sigma = 1$ ,  $\mu = 10^4$ .

## 1.5 Lichtenecker modelis

Skirtingos medžiagos turi skirtingas savybes, bet taikymuose dažnai atsiranda atvejų kai yra reikalingos tarpinės medžiagų savybės. Ši problema paprastai yra sprendžiama maišant kelias medžiagas, o tokius dvejų ar daugiau fazių mišinius vadiname kompozitais. Kompozitai turi efektines savybes, kurios gali būti apskaičiuotos įvairiais modeliais, pavyzdžiui: Lichtenecker [14], Kevalo – branduolio [15], plytų sienos [16], efektinės terpės Bruggeman modelis [17]. Priklausomai nuo medžiagos struktūros yra naudojamas ir atitinkamas modelis. Vienas iš paprasčiausių atvejų yra Lichtenecker, kitiems modeliams reikalinga detali struktūra, pavyzdžiui plytų sienos modelyje turime kristalitus, kurie yra išsidėstę kaip plytos, o tarp plytų yra tarp-grūdinė erdvė (1.9 pav.).



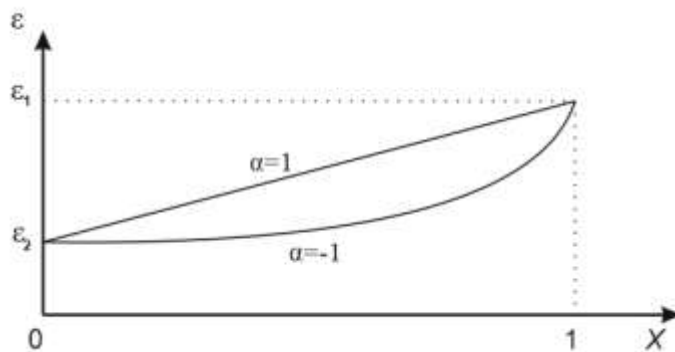
1. 9 pav. Plytų sienos modelio schema.

Keramikos paprastai turi mažesnę dielektrinę skvarbą nei kristalai. Taip yra todėl, kad kristalas turi didesnę tankį, o keramiką sudaro maži kristalai (kristalitai), tarp kurių yra oro tarpeliai, kitaip tariant turime kristalo ir oro kompozitą. Esant labai tankiai keramikai dielektrinė skvarba yra mažesnė nei kristalo, nes tarp-grūdinėje erdvėje kaupiasi defektai ir antrinės fazės. Bet mažesniu tankiu mažesnės dielektrinės skvarbos vertės paaiškinti ne visada galima. Dvi vienodo tankio keramikos gali turėti stipriai besiskiriančias dielektrinės skvarbos vertes. Šį skirtumą įtakoja skirtinga keramikų struktūra, o tai puikiai aprašo Lichtenecker modelis [14, 18] (1.12).

$$\varepsilon^\alpha = (1-x)\varepsilon_1^\alpha + x\varepsilon_2^\alpha, \quad (1.11)$$

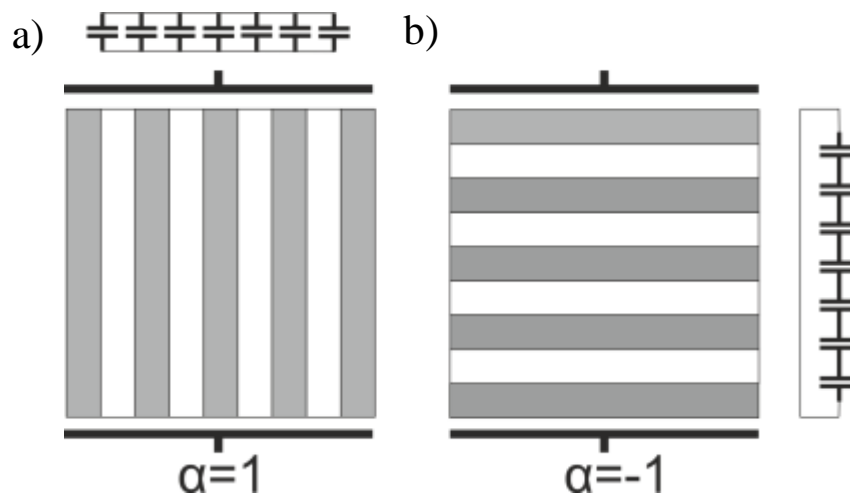
$$-1 \leq \alpha \leq 1$$

Čia  $\varepsilon$  – keramikos skvarba,  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  – medžiagų (kompozitų) dielektrinės skvarbos,  $x$  – santykinis tankis,  $\alpha$  – parametras, kuris nusako keramikos struktūrą. Iš modelio galime pastebėti, kad priklausomai nuo keramikos struktūros galime stebėti du kraštinius atvejus. Pirmu atveju, kai alfa yra lygi vienam, turime situaciją, kai dielektrinė skvarba tiesiškai priklauso nuo medžiagos santykinio tankio (1.10 pav.), stebime analogišką situaciją lygiagrečiai sujungtiems kondensatoriams, kuo mūsų medžiagos daugiau tuo didesnis



1. 10 pav. Dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo vienos fazės koncentracijos, kai alfa yra lygi 1 arba -1.

kondensatoriaus plotas (1.11 (a) pav.). Antru atveju, kai alfa yra lygi minus vienam, dielektrinė skvarba netiesiškai didėja (1.10 pav.), turime analogišką situaciją nuosekliai sujungtiems kondensatoriams, mažas santykinio tankio sumažėjimas stipriai sumažina dielektrinės skvarbos vertę (1.11 (b) pav.). Paprastai kompozitų struktūra yra aprašoma tarpine alfa verte, o dielektrinės skvarbos priklausomybė yra tarpe tarp  $-1 \leq \alpha \leq 1$  (pav. 10).



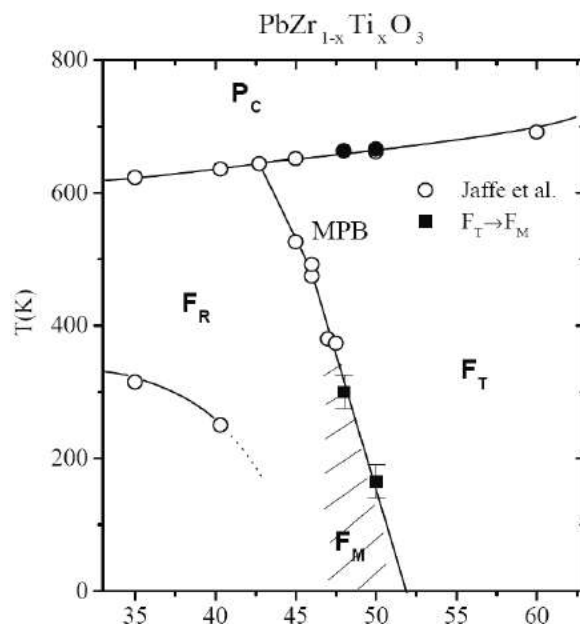
1. 11 pav. Supaprastinta „Lichtenecker“ modelio kraštinių atvejų schema.

## 1.6 Morfotropinė fazių sandūra

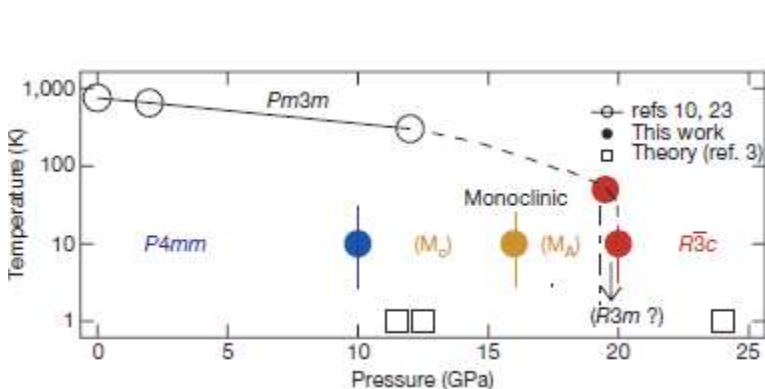
Sąvoka morfotropinė fazių sandūra (MPB) reiškia, kad medžiagoje įvyksta fazinis virsmas, kai pasikeičia vieno iš medžiagos komponentų koncentracija. Šiuo metu paprastai ši sąvoka naudojama virsmui, tarp skirtingų fazių, nusakyti, dėl koncentracijų pokyčio ar mechaninio slėgio (1.12 pav.) [19, 20].

Morfotropinėje fazių sandūroje stipriai išauga elektromechaninis koeficientas ir dielektrinė skvarba. Taip nutinka dėl to, kad šioje srityje yra labai nestabili gardelė, kur dalis gardelės nori būti tetragoninės fazės, o dalis romboedrinės, todėl pačioje MPB riboje yra stebima net monoklininė gardelės struktūra. Dėl šių nestabilumų medžiagoje gali labai lengvai kisti medžiagos poliarizacijos kryptis, o tai sąlygoja didelę dielektrinę skvarbą ir pjezomechaninį koeficientą [20].

2008 metais buvo įrodyta, kad grynoje medžiagoje galima sukurti panašią sritį į MPB sritį. 1.13 paveiksle yra pavaizduota temperatūros –



1. 12 pav. PZT temperatūros – koncentracijos fazinė diagrama. X – ašis koncentracija, Y – ašis temperatūra.  $P_c$  – paraelektrinė fazė, kubinė struktūra,  $F_T$  – feroelektrinė fazė, tetragoninė struktūra,  $F_R$  – feroelektrinė fazė, romboedrinė struktūra,  $F_M$  – feroelektrinė fazė, monoklininė struktūra. Horizontali linija atskiria para – fero fazes, o vertikali atskiria tetragoninės – trigoninės struktūras. Užbrūkšniuota sritis atitinka monoklininę struktūrą.



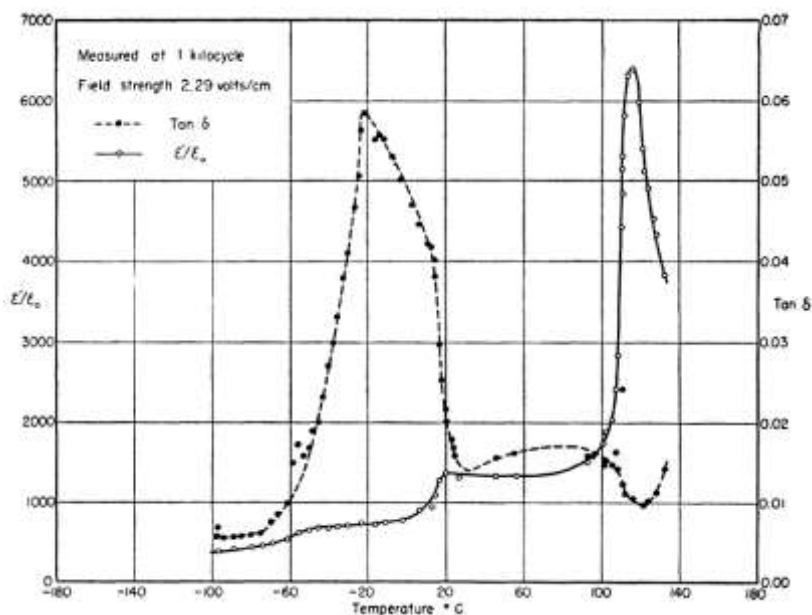
1. 13 pav.  $PbTiO_3$  temperatūros – slėgio fazinė diagrama.  $Pm3m$  – kubinė fazė  $P4mm$  – tetragoninė fazė,  $M_C$ ,  $M_A$  – dvi skirtingos monoklininės fazės,  $R3c$  – romboedrinė fazė.

slėgio fazinė diagrama, čia stebime, kad slėgiui augant medžiagoje įvyksta, tetragoninis » monoklininis » monoklininis » romboedrinis fazinis virsmas [21]. Iš to plaukia, kad medžiagoje galime dirbtinai sukurti MPB sritį, padidinus slėgi tiesiogiai ar įterpus kitą medžiagą, kuri sukurtų įtempimus struktūroje. Pavyzdžiui į Bario titanato keramiką įterpti kalio niobatą [22]. Šiame darbe bus aptartos būtent tokios keramikos.

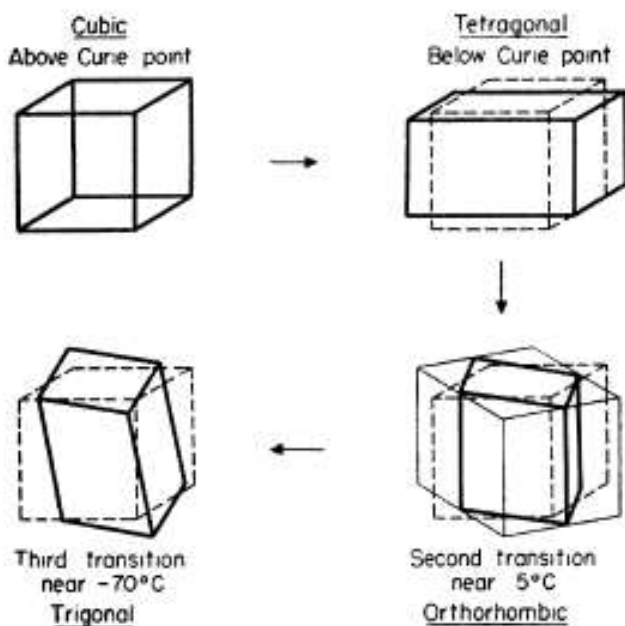
## 1.7 BaTiO<sub>3</sub> ir KNbO<sub>3</sub> savybės

Bario titanatas, BaTiO<sub>3</sub> (BT), yra pirmasis atrastas feroelektrikas turintis paprastą perovskitinę struktūrą [23]. Iki tol buvo matyta, kad feroelektrinės savybės gali būti tik labai sudėtingoje struktūroje, tokioje, kaip segneto druska (KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O) [24, 25].

Bario titanato dielektrinės skvarbos temperatūrinėje yra matomos 3 anomalijos (1.14 pav.) [26, 27]. 393 K yra Kiuri temperatūra ( $T_c$ ), čia įvyksta fazinis



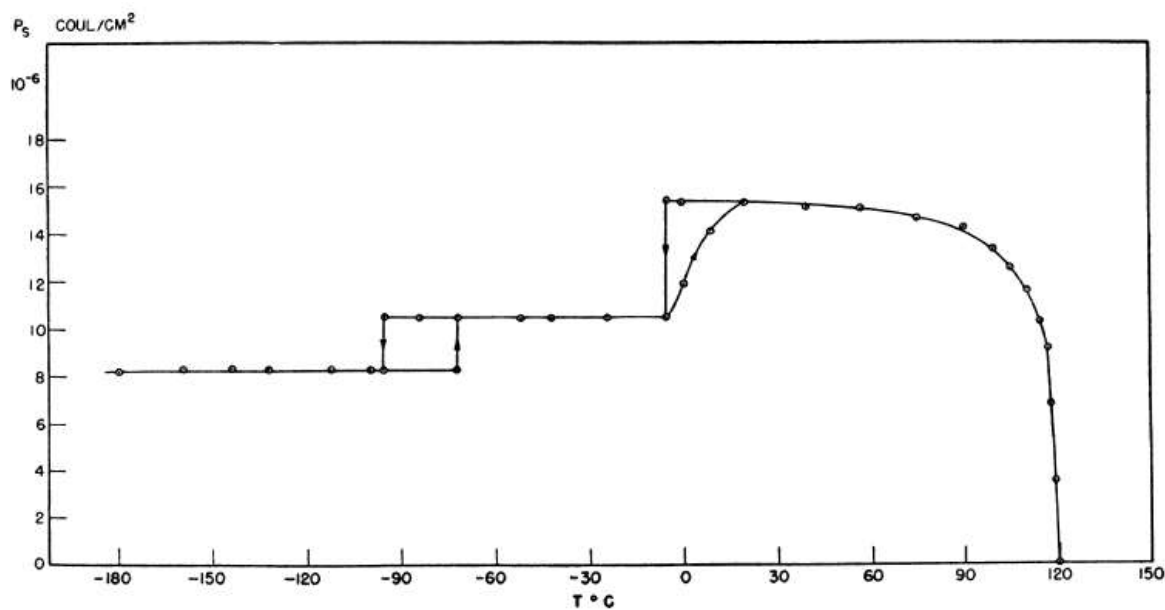
1.14 pav. BaTiO<sub>3</sub> dielektrinės skvarbos temperatūrinė priklausomybė. X – ašis temperatūra, Y – ašis: kairėje santykinė dielektrinė skvarba, ištinė linija, dešinėje nuostolių tangentas, brūkšninė linija.



1. 15 pav. Bario titanato faziniai virsmai. 1- Kubinis » tetragoninis 2 –tetragoninis » ortorombinė 3 ortorombinė » trigoninė.

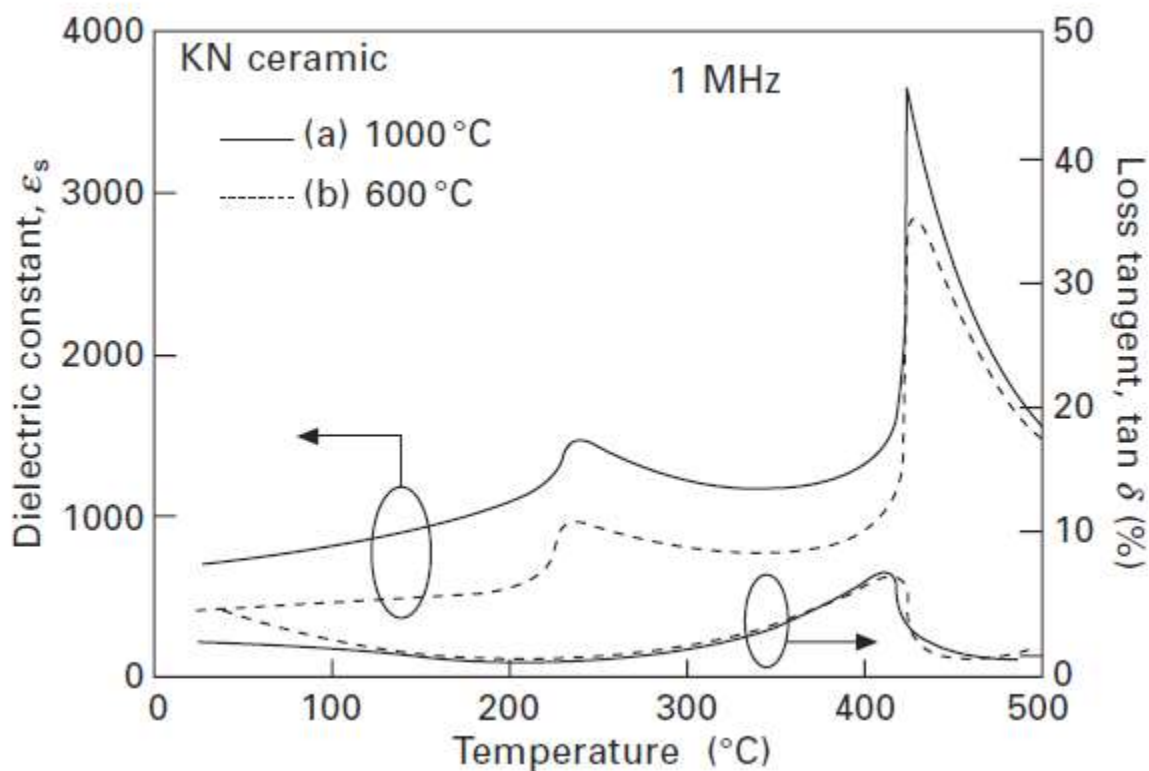
virsmas iš paraelektrinės kubinės fazės į tetragoninę feroelektrinę fazę (1.15 pav.) [26]. Toliau seka kiti du virsmai iš tetragoninės į ortorombinę (278 K temperatūroje) ir iš ortorombinės į trigoninę fazę (203 K temperatūroje). Bario titanate yra stebima spontaninė poliarizacija, kurios vertė siekia  $16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (1.16 pav.) [26]. Tai pat buvo nustatyta, kad BT turi aukštą elektromechaninio ryšio koeficientą ( $k \sim 0.5$ ) ir pjezoelektrinę konstantą ( $d \sim 190 \text{ pC/N}$ ), bet dėl žemos  $T_c$  temperatūros yra labai ribotos panaudojimo galimybės [23].

Pastaruoju metu kalio niobatas KNbO<sub>3</sub> (KN) sulaukė ypač didelio susidomėjimo kaip pakaitalas keramikoms su švinu, dėl savo aukšto pjezoelektrinio koeficiento [28, 29] ir aukštos  $T_c = 698 \text{ K}$  temperatūros. Kaip ir bario titanate, kalio niobato dielektrinės skvarbos temperatūrinėje yra stebimos 3 anomalijos (1.17 pav.) [30]. Šios anomalijos yra 263 K, 498 K ir 698 K temperatūrose, kurios atitinka perėjimus iš trigoninės »



1. 16 pav. Bario titanato spontaninės poliarizacijos priklausomybė nuo temperatūros.

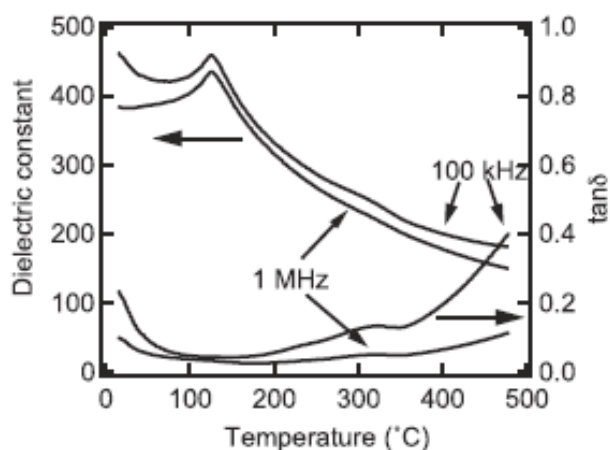
ortorombinės » tetragoninės » į kunię fazę. Kalio niobatas yra tirpus ir yra sunkiai sintetinamas standartiniais metodais [23].



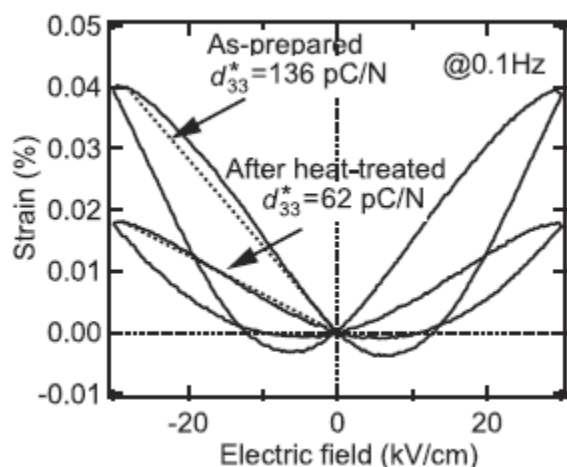
1. 17 pav.  $\text{KNbO}_3$  dielektrinės skvarbos temperatūrinė priklausomybė. X – ašis temperatūra, Y – ašis: kairėje santykinė dielektrinė skvarba, dešinėje nuostolių tangentas. (a) ir (b) kreivės atitinka skirtinguose temperatūruose pagaminta keramika.

## 1.8 Kitų mokslinių grupių atlikti darbai

Šiuo metu KNBT nėra plačiai ištirta, nes šios keramikos tyrimus atlieka tik kelios grupės. Temperatūrinės dielektrinės skvarbos matavimai yra atlikti virš kambario temperatūros iki 10MHz (1.18 pav.). Čia, pasak autoriaus, Kiuri temperatūra yra 130 °C, dielektrinė skvarba nekinta nuo 1 iki 10MHz, o dažniui žemėjant (žemiau 1MHz) skvarba pradeda augti. 1.19 paveiksle yra atvaizduota įtempties priklausomybė nuo elektrinio lauko. Čia nustatyta, kad tik pagaminus kompozitą, pjezoelektrinė konstanta yra 136 pC/N, o po terminio apdorojimo (iki 1000 °C) pjezoelektrinė konstanta sumažėja iki 62 pC/N [31].



1. 18 pav. KNBT dielektrinės skvarbos temperatūrinė priklausomybė.  $T_c=130$  °C X – ašis temperatūra, Y – ašis: kairėje santykinė dielektrinė skvarba, dešinėje nuostolių tangentas.



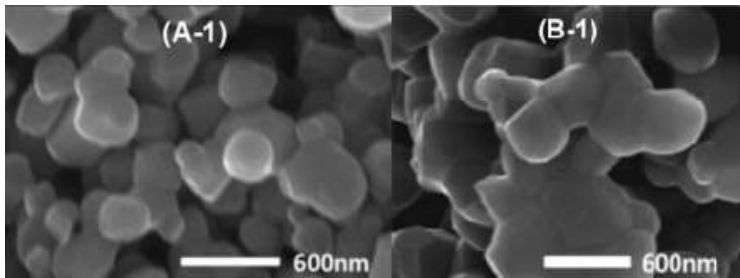
1. 19 pav. Įtempties priklausomybė nuo elektrinio lauko. 0.1 Hz dažnyje. X – ašis elektrinis laukas, Y – ašis įtemptis.



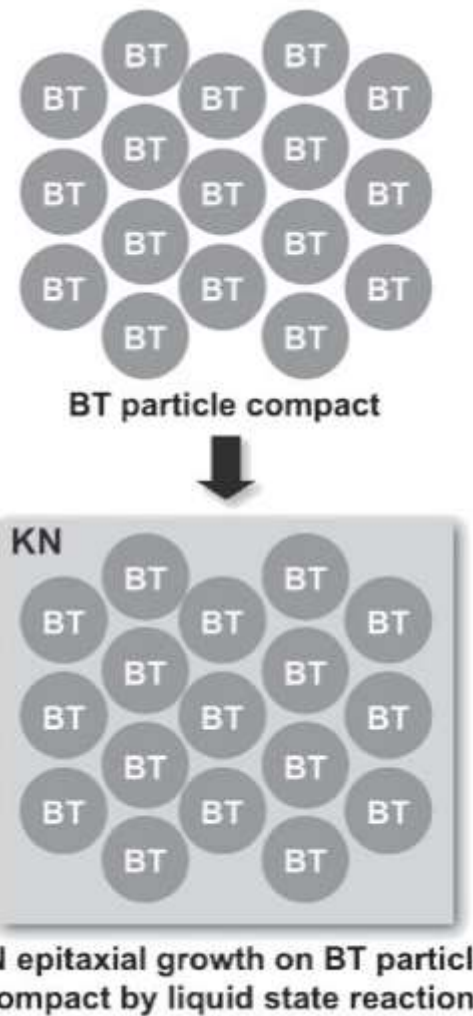
## 1.9 Gamyba

KNBT kompozitų gamyba buvo atliekama Japonijoje, Yamanashi universitete. Gamybos procesą galime suskirstyti į du etapus (1. 20 pav.). Pirmuoju etapu bario titanato kristalitai (maždaug 300nm dydžio) buvo supresuoti vienašiu presu ir kepinama dvi valandas 1000 °C temperatūroje. Antruoju etapu į bario titanato struktūrą buvo įterpiamas kalio niobatas skysčių epitaksijos metodu. Keramikų tankiai buvo nustatomi archimedo būdu, naudojant alcholių, prieš ir po epitaksinio kalio niobato auginimo, siekiant nustatyti KN koncentraciją keramikoje [22, 31].

Keramikos struktūra buvo stebėta skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) (1.21 pav.). Čia matome, kad keramika yra labai porėta, o kompozitų grūdai yra suaugę į 1-1.5μm struktūras. Tarp atskirų grūdų struktūroje yra aiškiai stebimos ribos.



1. 21 pav. Pradinė, prieš epitaksija, BT struktūra gauta skenuojančiu elektroniniu mikroskopu. (SEM). A-1 KNBT0.22 struktūra, B-1 KNBT0.25 struktūra.



KN epitaxial growth on BT particle compact by liquid state reaction

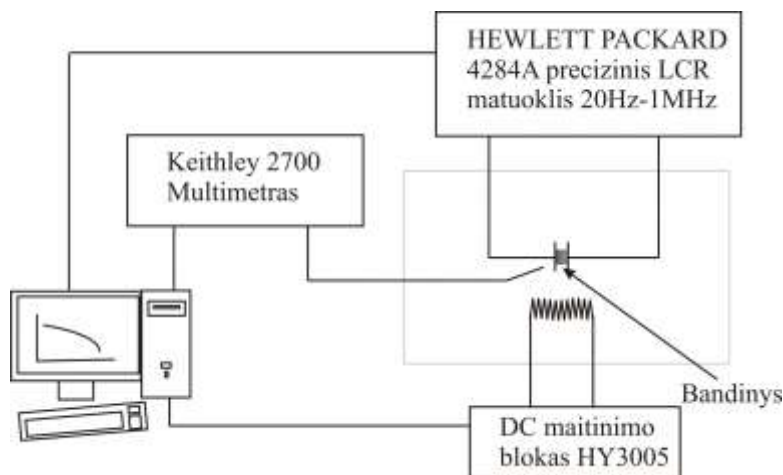
1. 20 pav. KNBT gamybos principinė schema. Į bario titanato struktūrą yra įterpiamas kalio niobatas skysčių epitaksijos būdu.

### 1.10 Dielektrinio spektro matavimo metodika

Užregistruoti dielektrinius spektrus plačiame dažnių intervale yra neįmanoma naudojant tik vieną matavimo metodiką (bent jau šio metu nėra universalus matuoklio). Todėl matavimo metodikos yra skirstomos pagal dažnius. Šiame skyriuje bus aptartos 3 naudotos metodikos.

Medžiagos savybės sąlyginai žemesniuose  $10^6$ - $10^9$  Hz dažniuose yra matuojami LRC matuokliu. Matavimo schema pavaizduota 1.22

paveiksle. Bandinys yra įstatomas tarp kondensatoriaus plokštelių ir matuojamas HEWLETT PACKARD 4284A preciziniu LCR matuokliu. Čia išmatuojama kompleksinė įtampa ir srovė, o iš jų apskaičiuojamas bandinio pilnutinė varža (impedansas). Turint pilnutinę varžą galima nesunkiai apskaičiuoti talpą (1.12), kuri tiesiogiai priklauso nuo dielektrinės skvarbos (1.13),



1.22 pav. principinė LRC matuokliu matavimo schema.

$$Z^* = \frac{1}{i\omega C^*}, \quad (1.12)$$

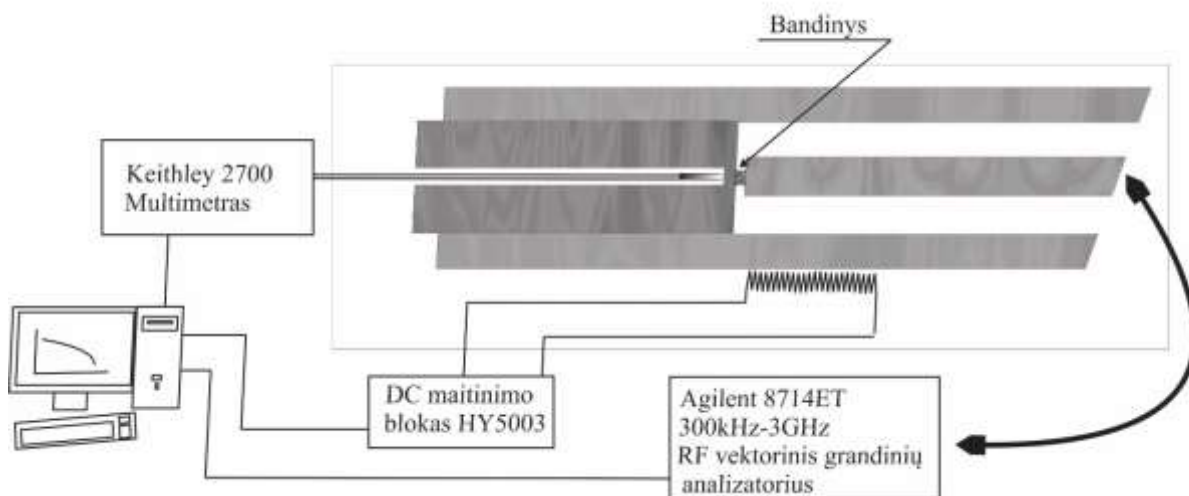
$$C^* = \frac{\varepsilon^* \varepsilon_0 S}{d} \quad (1.13)$$

čia  $Z^*$  – kompleksinė pilnutinė varža,  $i$  – kompleksinis vienetas,  $\omega$  – ciklinis dažnis,  $C^*$  – kompleksinė talpa,  $d$  – bandinio storis,  $\varepsilon^*$  – kompleksinė santykinė dielektrinė skvarba,  $S$  – bandinio plotas. Temperatūra 100-500 kelvinų intervale yra matuojama platinine termovarža ir Keithley 2700 multimetru. Iki 500K temperatūros sistema yra šildoma spirale, o žemesnės nei kambario temperatūros iki 100K yra pasiekiamos šaldant skysto azoto garais.

Aukštesni dažniai, maždaug  $10^6$ - $10^9$  Hz eilės, yra matuojami bandinį įstačius į bendraašę liniją [32]. Matavimo schema pavaizduota 1.23 paveiksle. Čia matuojama fazė ir atspindėto signalo amplitudė nuo bandinio pirmo paviršiaus Agilent 8714ET 300kHz – 3GHz RF vektoriniu grandiniu analizatoriumi ir nustatomas kompleksinis atspindžio koeficientas  $r^*(l)$ . Užrašius ryšių linijų formulę,

$$r^*(l) = \frac{Z^* - Z_0}{Z^* + Z_0}, \quad (1.14)$$

čia  $Z_0$  – koaksialinės linijos banginė varža,  $Z^*$  – kompleksinė pilnutinė varža,  $r^*(l)$  – kompleksinis



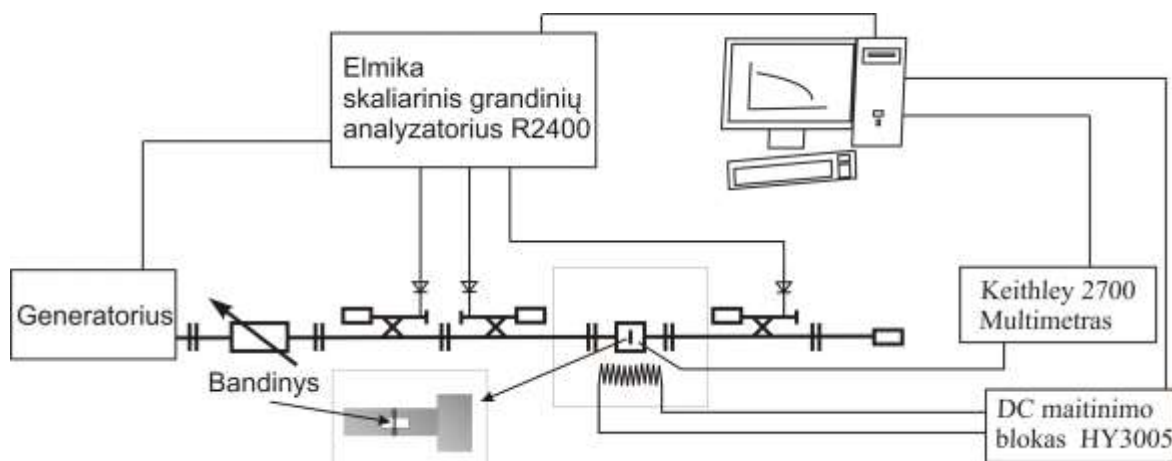
1.23 pav. principinė bendraašės linijos matavimo schema.

atspindžio koeficientas, yra nesunku išsireikšti ir apskaičiuoti kompleksinę pilnutinę varžą:

$$Z^* = Z_0 \frac{1 + r^*(l)}{1 - r^*(l)}. \quad (1.15)$$

Analogiškai, kaip ir LRC matuoklio atveju, turint pilnutinę varžą galime rasti dielektrinę skvarbą, pagal (1.12) ir (1.13) formules. Temperatūra 100 - 500K intervale yra matuojama T tipo termopora ir Keithley 2700 multimetru. Iki 500K temperatūros sistema yra šildoma spirale, o žemesnės nei kambario temperatūros iki 100K yra pasiekiamos šaldant skysto azoto garais.

Šiame darbe aukščiausi 8GHz - 40GHz dažniai yra matuojami bandinį įstačius į bangolaidinę



1.24 pav. principinė bangolaidinės linijos schema.

liniją [33]. Bangolaidžio matavimo schema pavaizduota 1.24 paveiksle. Matuojant šia metodika, iš pradžių yra spėjama galima dielektrinė skvarba bandinyje ir pagal tai pagaminamas plonas bandinys. Čia matuojamas plonas cilindrinis bandinys, kuris yra įstatomas į bangolaidinės linijos centrą statmenai ilgajai sienelei. Generatoriaus sugeneruotas signalas yra paduodamas į bangolaidį. Bandinys

dalį signalo atspindį, dalį praleidžia. Signalai yra registruojami Elmika R2400 skaliariniu grandinių analizatoriumi, o dielektrinė skvarba yra apskaičiuojama sprendžiant optimizavimo uždavinį, programa EPS1. Šiuo atveju elektrodinamika tampa labai sudėtinga, todėl (1.16) formulė užrašyta norint įrodyti, kad ištikrųjų yra labai sudėtinga tiesiogiai išsireikšti kompleksinės dielektrinės skvarbą.

$$R^* = \frac{4(\varepsilon^* - 1)J_1(\beta_0)}{\pi\Delta_1 \sqrt{\left(\frac{2a}{\lambda}\right) - 1}} \quad (1.16)$$

$$\Delta_1 = \varepsilon^* J_1(\beta_0) \left[ H_0^{(2)}(\alpha_0) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m H_0^{(2)}(2\pi m a / \lambda_{00}) \right] - \sqrt{\varepsilon^*} J_0(\beta_0) H_1(\alpha_0)$$

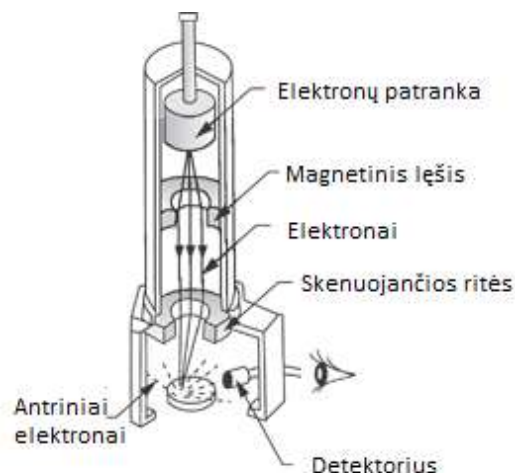
Temperatūra 100-500K intervale yra matuojama Keithley 2700 multimetru T tipo termopora. Šildymas ir šaldymas vyksta analogiškai kaip ir koaksialinės linijos atveju (t.y. kaitinimo spirale, šaldymas azoto garais).

### 1.11 Skenuojantis elektroninis mikroskopas SEM

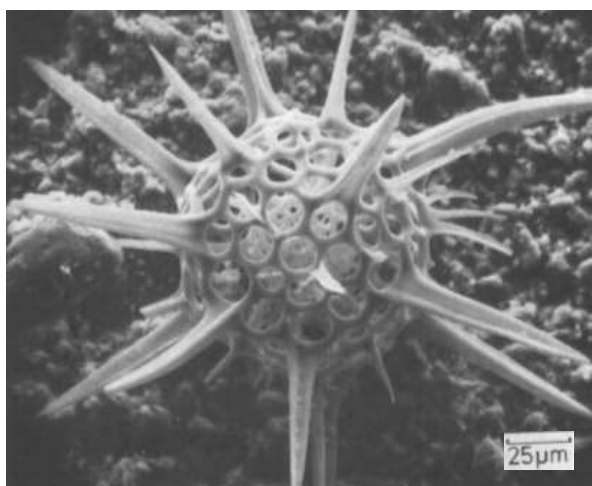
Skenuojantis elektroninis mikroskopas yra toks mikroskopas, kuris skenuoja medžiagos paviršių fokusuotų elektronų pluoštu. Nuotraukos yra daromos rastrinio skenavimo būdu. Dėl trumpo elektronų bangos ilgio, šio tipo mikroskopai turi aukštą skiriamąją gebą ir gali išskirti net 1nm struktūras. Pavyzdinė SEM nuotrauka atvaizduota 1.26 paveiksle [34, 35].

SEM principinė schema yra atvaizduota 1.25 paveiksle. Elektronų patranką, kuri paprastai būna pagaminta iš volframo, iššauna elektronų srautą, kuris vėliau yra fokusuojamas magnetiniais lęšiais ir valdomas skenuojančia rite. Elektronų srautui pasiekus bandinį elektronai yra sklaidomi arba sugeriami. Priklausomai nuo SEM tipo galime detektuoti aukštos energijos elastiškai išsklaidytus elektronus, antrinius elektronus arba elektromagnetinę spinduliuotę [35].

Pagrindinis šio mikroskopo trūkumas yra tai, kad bandiniai paprastai yra patalpinami į aukštą vakuumą, todėl netinka gyviems organizmams. Tai pat galime paminėti, kad norint gauti aukštą skyrą SEM mikroskopu reikia laidžių bandinių, todėl kartais tenka nelaidžius bandinius padengti plonu metalo sluoksniu, kad susikaupęs krūvis ant bandinio paviršiaus galėtų nutekėti.



1. 25 pav. SEM principinė schema.



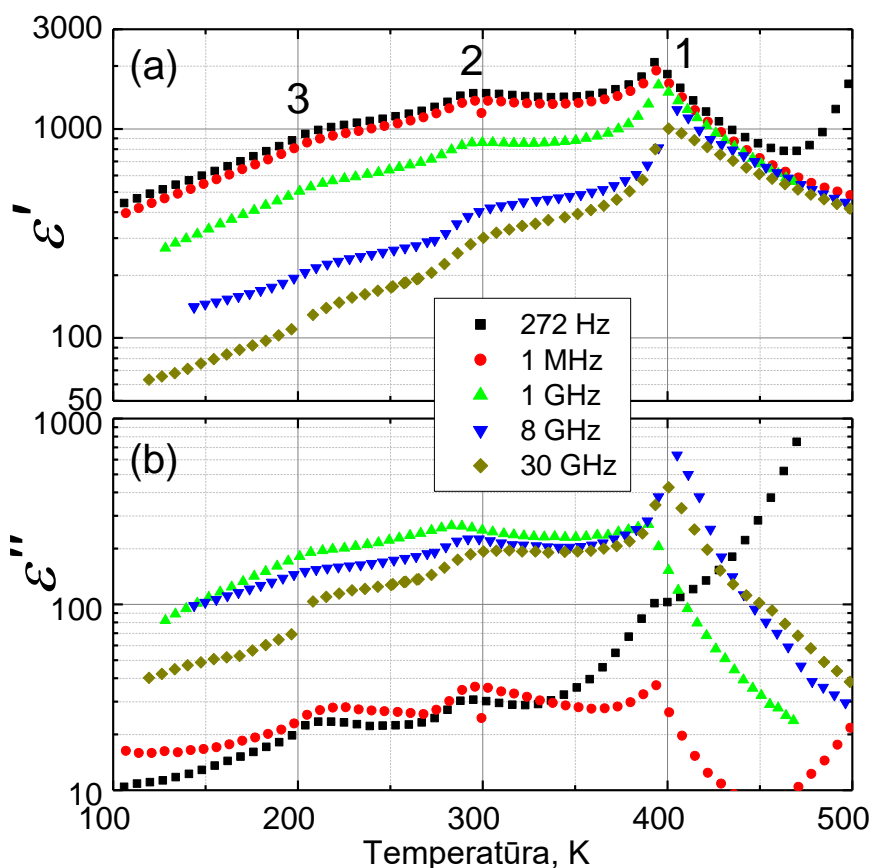
1. 26 pav. SEM nuotrauka.

## 2. Rezultatai

Iš Japonijos, Yamanashi Universiteto, tyrimams buvo gautos BT ir KNBT tablečių formos kompozitai. Šių keramikų gamybos metodika yra aprašyta 1.9 skyrelyje. Šios keramikos tarpusavyje skiriasi savo tankiu ir kalio niobato koncentracija bario titanato struktūroje. Tyrimu metu bandiniai buvo pjaustomi, poliruojami, tepami nauji ominiai kontaktai, priklausomai nuo pasirinktos matavimo metodikos ir matuojamo dažnio intervalo.

### 2.1 BT ir KNBT keramikos

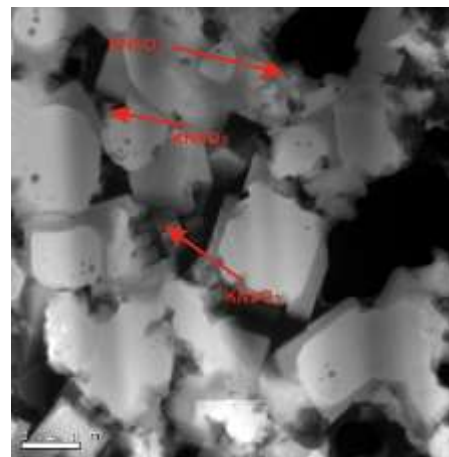
Eksperimentiniai BT, KNBT0.25 ir KNBT0.22 (skaičiai rodo kalio niobato molinę dalį) keramikų (kurių tankiai atitinkamai yra 59.73%, 78.67% ir 53.22%) dielektriniai spektrai  $10^2$  -  $10^{11}$  Hz dažnuose ir 100-500K temperatūros ruože, buvo išmatuoti intervalais, priklausomai nuo matavimo metodikos, ir atvaizduoti grafikuose ( 2.1, 2.3, 2.4, 2.5 pav.).



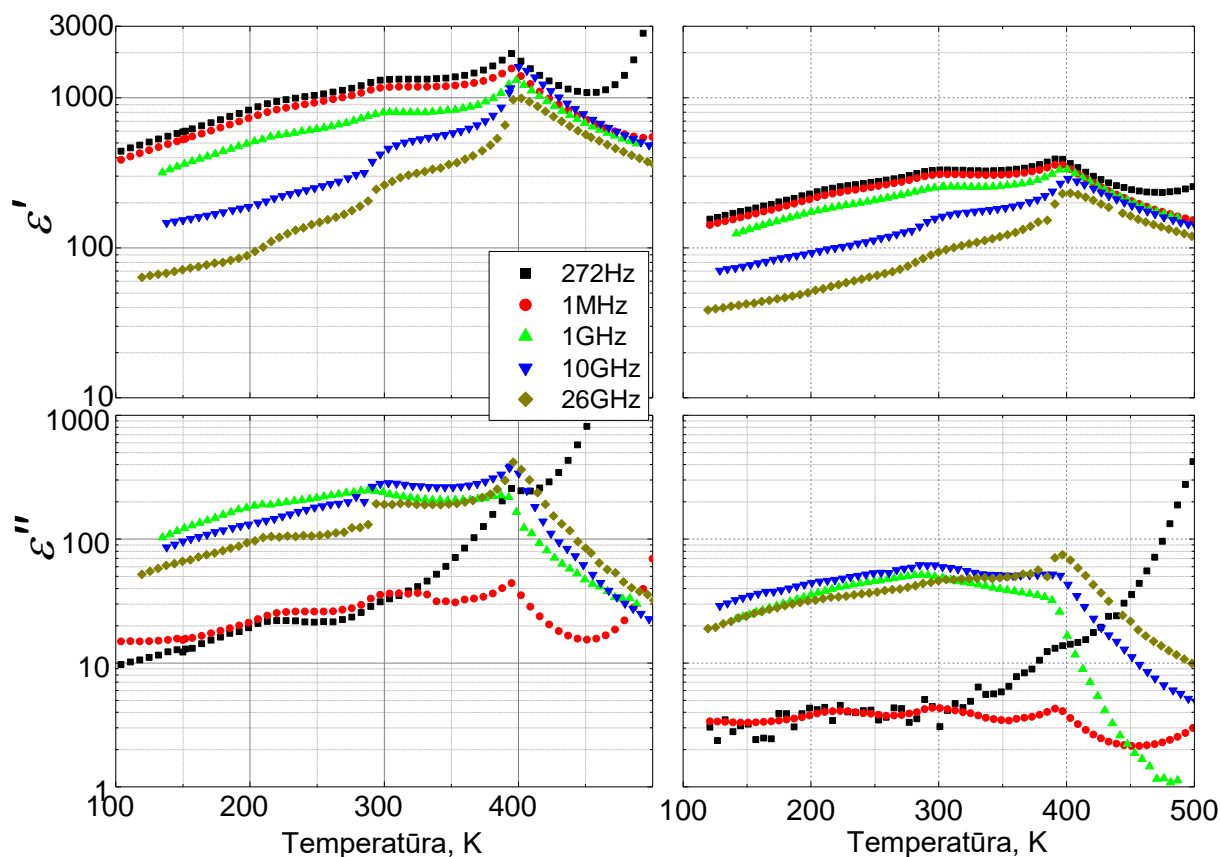
2. 1 BaTiO<sub>3</sub> dielektrinės skvarbos temperatūrinė priklausomybė (a) reali (b) menamoji dalis.

Temperatūrinė dielektrinės skvarbos priklausomybė ( 2.1, 2.3 pav.), yra stebimos trys anomalijos. Tiek BT, tiek KNBT keramikose šių trijų anomalijų temperatūra puikiai sutampa su bario titanato fazinių virsmų temperatūra [26]. Pirmu numeriu pažymėtas fazinis virsmas yra 395 K temperatūroje atitinkančią Kiurį temperatūrą, čia vyksta fazinis virsmas iš kubinės paraelektrinės fazės į tetragoninę feroelektrinę fazę. Iš temperatūrinės priklausomybės yra aiškiai matoma, kad virš šios

temperatūros dielektrinė skvarba nepriklauso nuo dažnio, o žemiau šios temperatūros yra stebima, kad dažniui augant dielektrinė skvarba mažėja. Kiti du faziniai viršmai atitinka virsmus į ortorombinę ir romboedrinę feroelektrinę fazę 290 K ir 204 K temperatūroje. Gryname kalio niobate yra fazinis virsmas iš ortorombinės į romboedrinę 263 K temperatūroje, bet matuotoje KNBT keramikoje toje temperatūroje anomalijos nėra. Tai galima paaiškinti tuo, kad kalio niobato kristalitai yra mažų matmenų ~20nm-50nm (2.2 pav.), o tai reiškia, kad santykinai didelę dalį kalio niobato sudaro tarp-grūdinė erdvė, kuri turi mažą dielektrinę skvarbą. Tai pat 2.2 paveiksle matome, kad kalio niobatas yra porėtas, dėl to dielektrinė kalio niobato skvarba gali dar labiau sumažėti. Bario titanatas turi aukštą dielektrinę skvarbą, todėl negalime išskirti kalio niobato anomalijų. Kiti du kalio niobato viršmai yra aukštose temperatūrose (498 K ir 698 K), kurios matavimų metu nebuvo pasiektos.



2. 2 pav. KNBT STEM nuotrauka. Dideli grūdai yra bario titanato, o maži kalio niobato. Nuotrauka daryta Yamanashi Universitete.



2. 3 pav. Dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės: (a), (c) ir (b),(d) yra realioji ir menamoji dielektrinės skvarbos dalis. Kairėje yra KNBT0.25, o dešinėje KNBT0.22.

Visoje išmatuotoje dažninės dielektrinės skvarbos priklausomybės realiojoje dalyje (2.4 (a), 2.5 (a),(c) pav.) stebima dispersija (t.y. dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo dažnio, augant



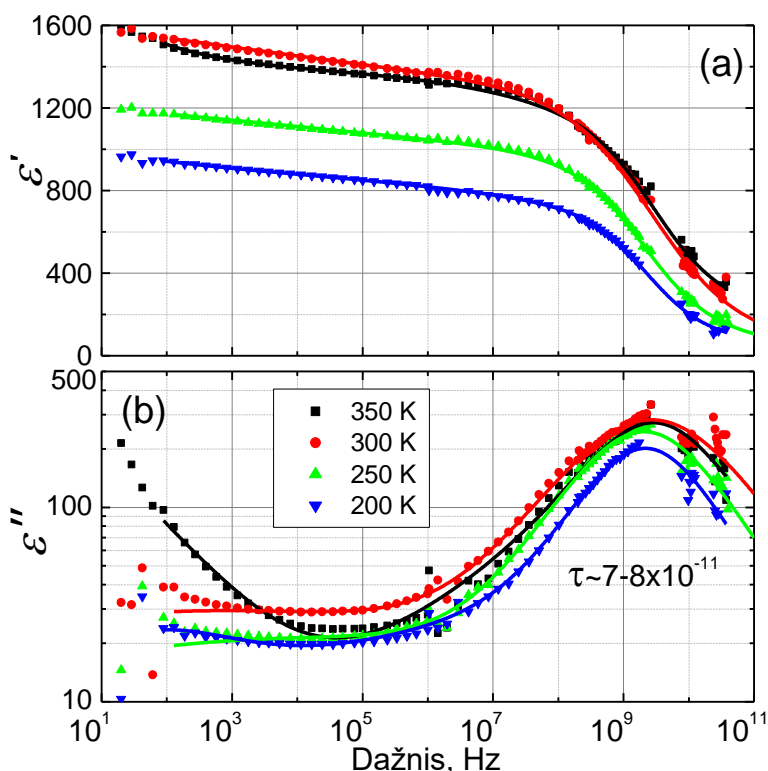
dažniui dielektrinė skvarba mažėja). BT ir KNBT keramikuose menamoje dalyje yra matomas vienas ryškus relaksacinis procesas. Šio proceso relaksacijos trukmės neturi jokios temperatūrinės priklausomybės, dėl to galime spėti, kad jis yra susijęs su akustinių bangų sklidimu bario titanato grūduose, todėl šį procesą galima būtų paaikškinti elektro-mechaniniu rezonansu. Šią prielaidą galime pagrįsti keliais argumentais.

1. Bario titanatas yra pjezoelektrikas.
2. BT ir KNBT0.25 keramikas sudaro apie  $1\mu\text{m}$ , o KNBT0.22 keramiką  $0.5\mu\text{m}$  bario titanato struktūros (1.16 pav.). Išilginė akustinė banga BT sklinda  $4000\text{ m/s}$  greičiu [36]. Pagal (2.1) apskaičiuoti struktūrų dydžiai yra  $\sim 0.9\mu\text{m}$  ir  $\sim 0.4\mu\text{m}$ ,

$$2R = \Lambda = \frac{V}{f} \rightarrow R = \frac{V}{2f} \quad (2.1),$$

Čia  $\Lambda$  – bangos ilgis,  $R$  – charakteringas struktūros dydis,  $V$  – akustinės bangos greitis,  $f$  – dažnis.

Taip pat menamoje dalyje  $350\text{ K}$  temperatūroje stebime dar vieną relaksacinį procesą. Šis procesas yra susijęs su medžiagos laidumu. Prie bandinio prijungus elektrinį lauką bandinyje atsiskiria elektriniai krūviai, stebime Maksvelo-Vagnerio poliarizaciją. Šio proceso dažnis gali priklausyti nuo bandinio storio, tarp-grūdinės erdvės ar kristalitų savybių. Paprastai feroelektrikuose dėl to sąlyginai žemuose dažnuose išauga dielektriniai nuostoliai.



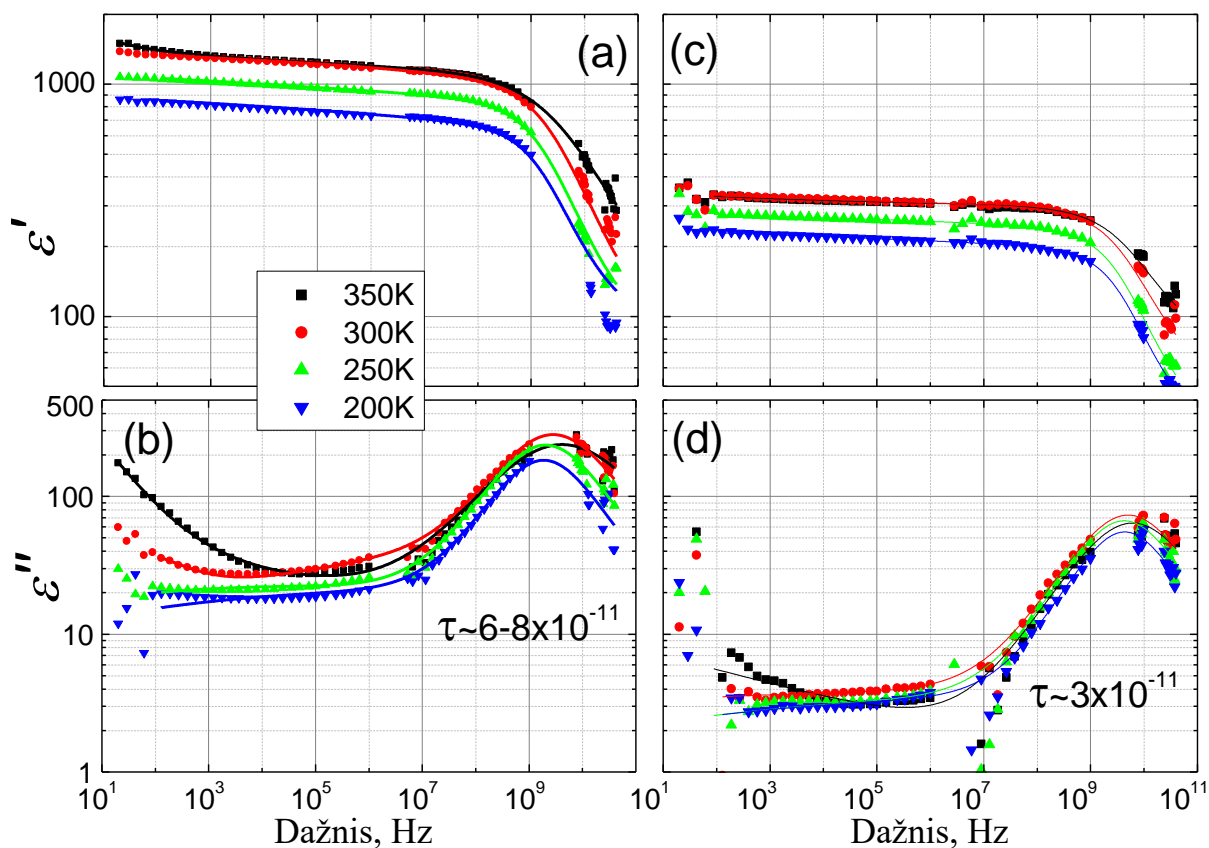
2. 4 pav. BaTiO<sub>3</sub> dielektrinės skvarbos dažninė priklausomybė (a) reali (b) menamoji dalis.



Dažninės dielektrinio spektro priklausomybės buvo aproksimuotos pagal 2-3 procesų Kaulo – Kaulo dėsnį (2.2).

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon(\infty) + \sum_{i=1}^{2,3} \frac{S_i}{1 + (i\omega\tau_i)^{1-\alpha_i}} \quad (2.2)$$

Iš aproksimacijų galime spręsti, kad keramikoje yra stebimas dar vienas procesas  $10^3$ - $10^7$  Hz dažnių intervale (be šio proceso pilnai neapsirašo eksperimentiniai duomenys). Šis relaksacinis procesas yra silpnas ir platus. Paprastai šiuose dažnuose feroelektrikuose galime stebėti relaksacinį procesą sąlygotą domenų senelių judėjimo. Todėl šis procesas gali būti dėl domenų senelių judėjimo bario titanato grūduose.



2. 5 pav. Dielektrinės skvarbos dažninės priklausomybės: (a), (c) ir (b),(d) yra realioji ir menamoji dielektrinės skvarbos dalis. Kairėje yra KNBT0.25, o dešinėje KNBT0.22.

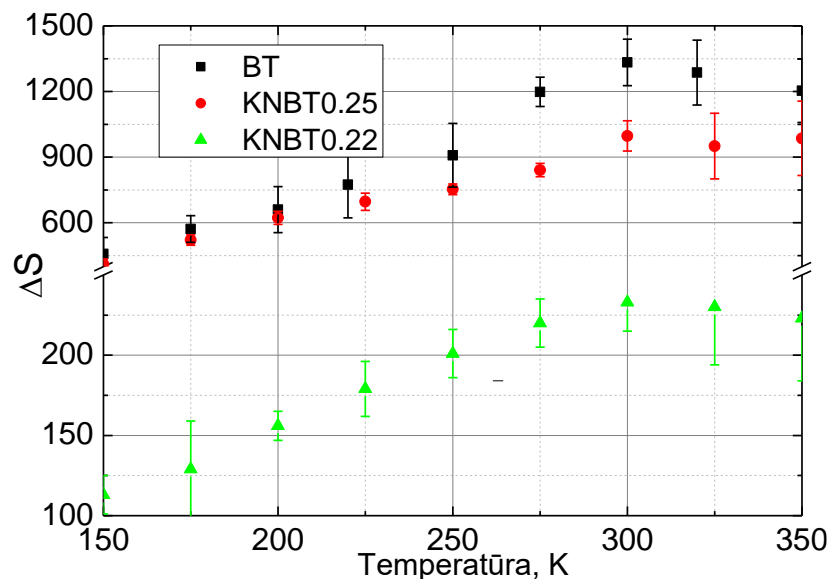
BT ir KNBT relaksacinio proceso, susijusiu su elektro – mechaniniu rezonansu, relaksacinės trukmės ir šio proceso indėlis į dielektrinę skvarbą yra atidėti į 1 lentelę. Čia stebime, kad tiek BT, tiek KNBT keramikoje didėjant temperatūrai indėlis į dielektrinę skvarbą auga.

Taip pat ties 300 K temperatūra stebime indėlio į dielektrinę skvarbą maksimalią vertę (2.6 pav.). Tai sutampa su bario titanato fazinio virsmo iš tetragoninės į ortorombinę temperatūrą. Tuo tarpu šio proceso relaksacinės trukmės aiškios priklausomybės neturi ir paklaidų ribose nuo temperatūros nepriklauso.

Lentelė 1  
Elektro – mechaninio proceso parametrai.

T, K	$S_{\text{KNBT0.2}}$ 5		$S_{\text{BT}}$		$S_{\text{KNBT0.2}}$ 2		$\tau_{\text{KNBT0.25}}$ , ps		$\tau_{\text{BT}}$ , ps		$\tau_{\text{KNBT0.2}}$ 5, ps	
150	410	±24	458	±75	113	±14	68	±6	54	±6	32	±6
175	521	±24	572	±61	129	±30	73	±6	59	±6	34	±15
200	623	±30	660	±105	156	±32	79	±9	73	±12	36	±6
225	696	±39	774	±152	179	±20	76	±6	77	±6	38	±9
250	753	±24	909	±145	201	±15	87	±6	79	±9	37	±9
275	841	±30	1198	±67	220	±15	76	±3	72	±6	36	±9
300	997	±69	1333	±106	233	±16	55	±9	58	±9	32	±6
325	950	±150	1286	±148	230	±22	45	±6	53	±9	23	±9
350	986	±170	1203	±145	223	±23	38	±12	63	±24	26	±9

Šitoje lentelėje pateiktos paklaidos yra nustatytos matematinės, bet realios yra didesnės, ypatingai paryškintos. Taip yra todėl, kad mūsų spektre yra keli stipriai persiklojantys procesai, vienas iš jų yra susijęs su domenų sienelių judėjimu, kuris yra sunkiai aproksimuojamas pasirinkta funkcija, kadangi šio proceso aproksimacija įtakoja kitą procesą, tai bus blogai aproksimuotas ir procesas susijęs su elektro – mechaniniu rezonansu.

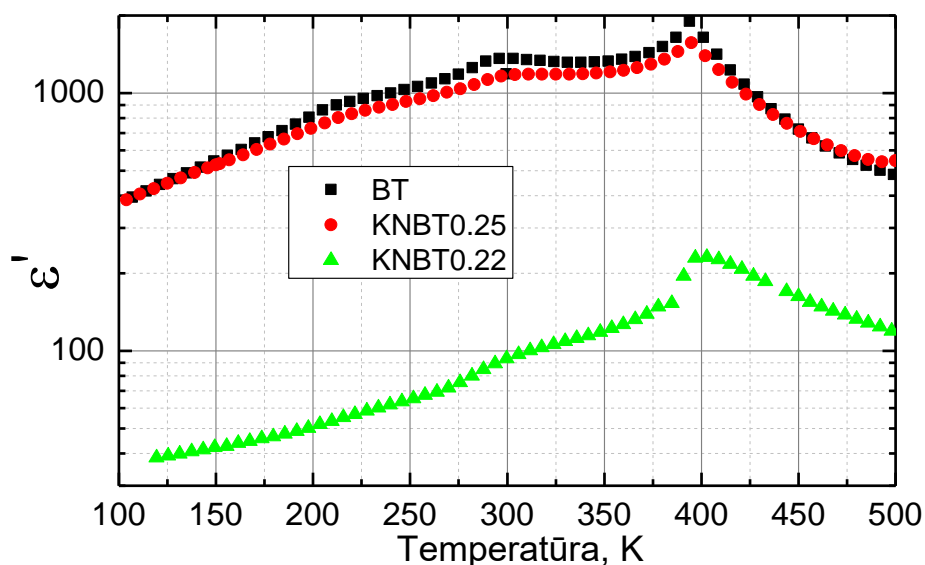


2. 6 pav. BT ir KNBT elektro – mechaninio proceso indėlio į dielektrinę skvarbą priklausomybė nuo temperatūros.

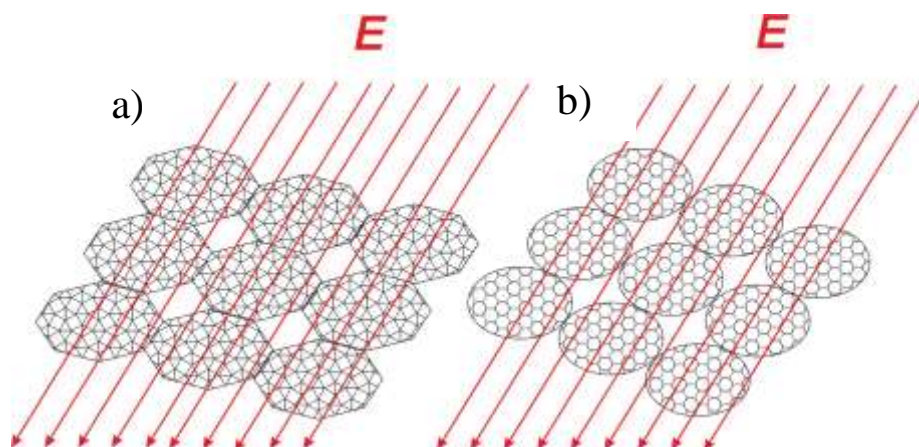
Tirtos keramikos skiriasi savo struktūra ir kalio niobato kiekiu bario tinanato struktūroje, dėl šios priežasties skiriasi ir keramikų tankiai. Epitaksiškai nusodinus kalio niobatą, keramikos tankis padidėja nuo ~60% iki 79% (KNBT0.25). Tai turėtų padidinti dielektrinę skvarbą, nes užpildome tuščias erdves kalio niobatu, kuris paprastai turi aukštą dielektrinę skvarbą, bet stebime priešingą efektą. 2.7 paveiksle matome, kad virš Kiuri temperatūros ( $T_c = 395$  K) abiejų keramikų dielektrinė skvarba yra panaši, bet žemiau Kiuri temperatūros KNBT0.25 dielektrinė skvarba yra mažesnė. Tai

galima paaiškinti tuo, kad gamybos metu prieš epitaksiškai nusodinant kalio niobata bario titanato tankis buvo mažesnis, todėl ferroelektrinėje fazeje dielektrinė skvarba yra mažesnė, o mažas kalio niobato indelis į dielektrinę skvarbą gali būti dėl jo žemos dielektrinės skvarbos (maži kristalitai ir porėta struktūra). Tokią prielaidą galime daryti, nes dielektrinėje spektre nematome anomalijos susijusios su kalio niobato faziniu virsmu iš ortorombinės į romboedrinę fazę.

Iš matuotų keramikų KNBT0.22 turi mažiausią dielektrinę skvarbą, nors jos tankis yra mažiausias (53.22%), tiesiog mažu tanku dielektrinės skvarbos vertės paaiškinti negalime. Šios keramikos struktūra yra kitokia, nei kitų darbe nagrinėtų keramikų. 1.21 paveiksle matome, kad KNBT0.22 sudaro mažesni klasteriai, o keramikos grūdai yra mažiau sukepę ir yra labiau sferiški. Keramikų struktūros skirtumą puikiai iliustruoja 2.8 paveikslas. Iš šio paveikslo yra aiškiai matoma, kad (a) struktūra, yra panašesnė į 1.11 pav. a dalį, o (b) struktūra yra artimesnė 1.11 pav. b daliai. Taigi iš Lichtenecker modelio plaukia, kad net esant tam pačiam keramikų tankiui KNBT0.22 dielektrinė skvarba bus mažesnė.

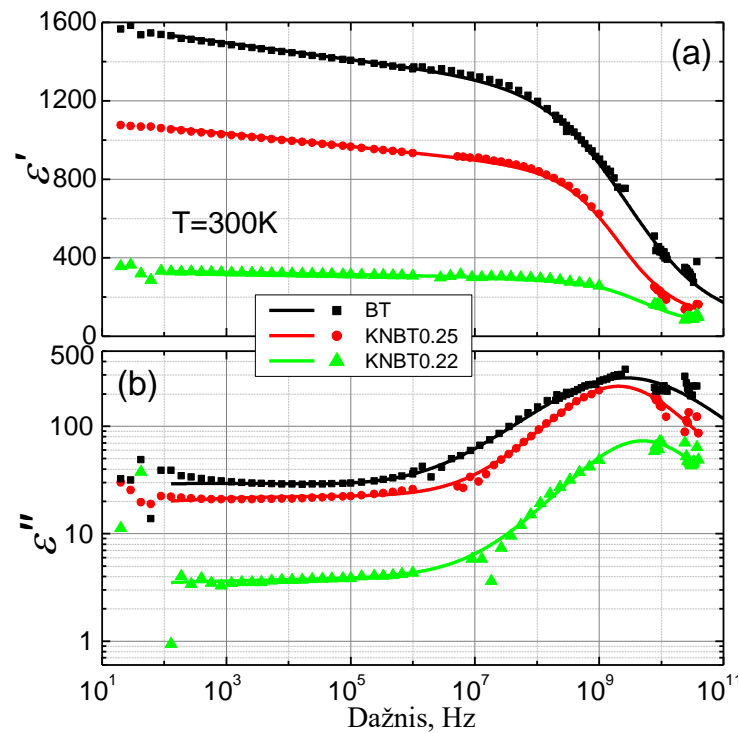


2. 7 pav. BT ir KNBT realios dalies dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės 1MHz dažnyje.



2. 8 Principinė KNBT keramikų struktūrų schema. BT ir KNBT0.25 turi (a) struktūrą, o KNBT0.22 (b) struktūrą.

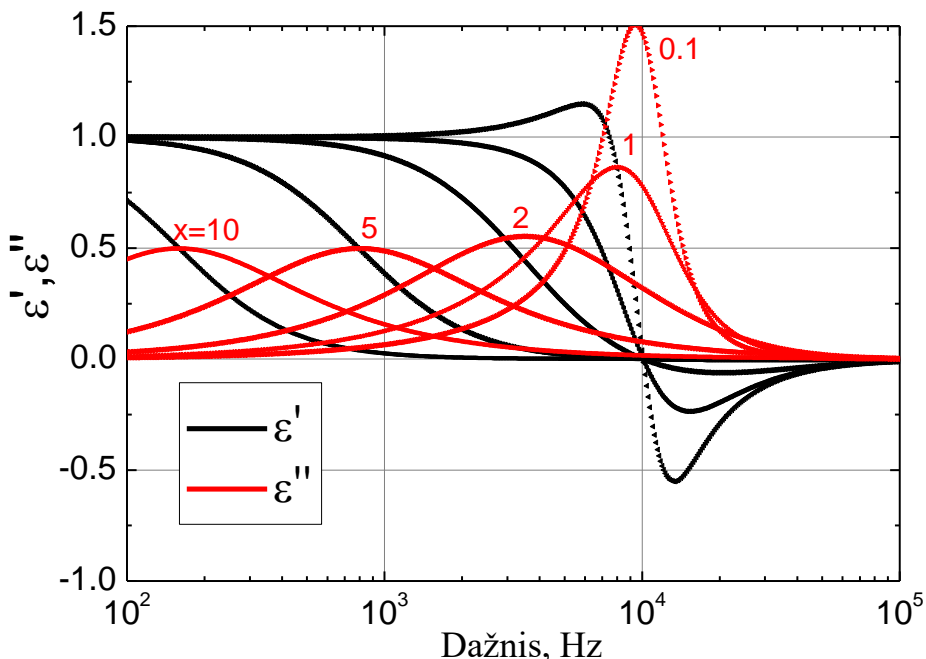
Tai pat galime pastebėti, kad bario titanate elektro – mechaninis procesas yra platesnis už procesą KNBT keramikose (2.9 pav.) (aprosimuotos alfa vertės yra  $BT \approx 0.5$ ,  $KNBT0.25 \approx 0.39$ ,  $KNBT0.22 \approx 0.31$ ), vienas iš paaškinimų gali būti, kad įterpus kalio niobatą į bario titanato struktūrą mes sumažiname mechaninių judesių kokybę, papildomai įtempdome bario titanatą. 2.7 paveiksle stebime, kad šio proceso indėlis yra didžiausias ties 300K temperatūra, taip pat šioje temperatūroje yra didžiausias elektro – mechaninio proceso indėlio skirtumas tarp BT ir KNBT keramikų. Tai gali būti dėl skirtingos keramikų kokybės: nors bario titanato keramikos buvo gamintos vienodu būdu mažas gamybos sąlygų pakitimas galėjo lemti keramikos tankio sumažėjimą ir bario titanato keramikoje struktūrų dydžių pasiskirstymą. KNBT0.22 keramikos nuostolių maksimumas yra paslinkęs link aukštesnių dažnių. Tai galima paaškinti tuo, kad šią keramiką sudaro mažesnės struktūros, todėl elektro - mechanis rezonansas vyksta aukštesniame dažnyje.



2. 9 pav. BT ir KNBT0.25 dielektrinės skvarbos dažninės priklausomybės. (a) reali (b) menamoji dalis 300K temperatūroje.

## 2.2 Rezonansinio proceso modeliavimas

Bario titanato keramikoje ties keliais GHz yra stebimas procesas siejamas su elektro - mechaniniu rezonansu (2.4 pav.). Šio proceso spektras yra panašus į relaksacinio proceso spektrą, todėl kyla klausimas ar tikrai yra stebimas rezonansinis procesas. Šiame skyriuje modeliavimo pagalba bus įrodyta, kad iš prigimties rezonansinis procesas gali turėti relaksacinį spektrą.



2. 10 pav. Sumodeliuotas dielektrinės skvarbos spektras ties skirtingais slopinimo koeficientais  $\gamma = x \omega_0$ .

Visų pirma, galime spėti, kad mūsų bario titanato keramikoje yra stebimas stipriai užslopintas rezonansas. Kiekvienas bario titanato kristalitas yra apsuptas kitais bario titanato kristalmais, jų akustinės bangos sklidimo impedansai yra panašūs, todėl iš (2.3) formulės galime spręsti, kad atspindžio koeficientas bus mažas, o tai reiškia, kad BT grūdai efektyviai spinduliuoja visomis kryptimis t.y. rezonansas yra stipriai slopinamas.

$$\eta = \frac{z - z_0}{z + z_0} \quad (2.3)$$

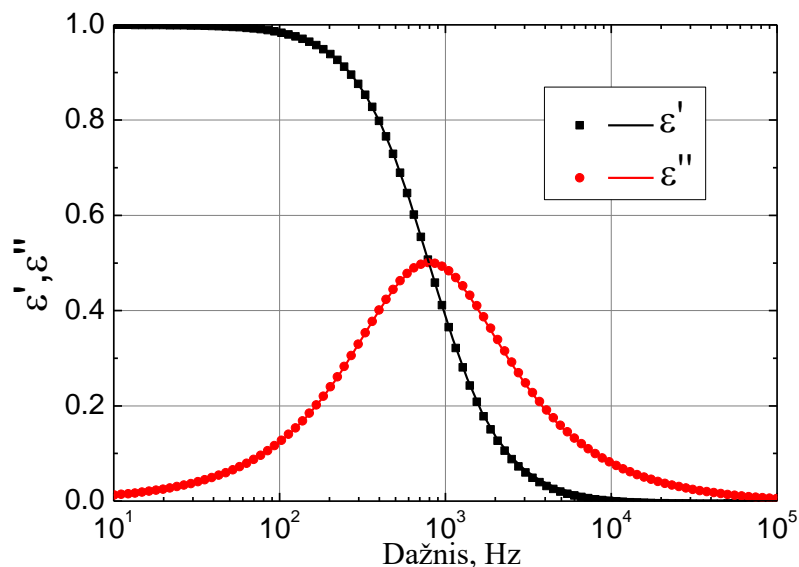
Užrašykime rezonansinio proceso dielektrinės skvarbos formulę (2.4).

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} + \frac{i\gamma\omega}{\omega_0^2}} \quad (2.4)$$

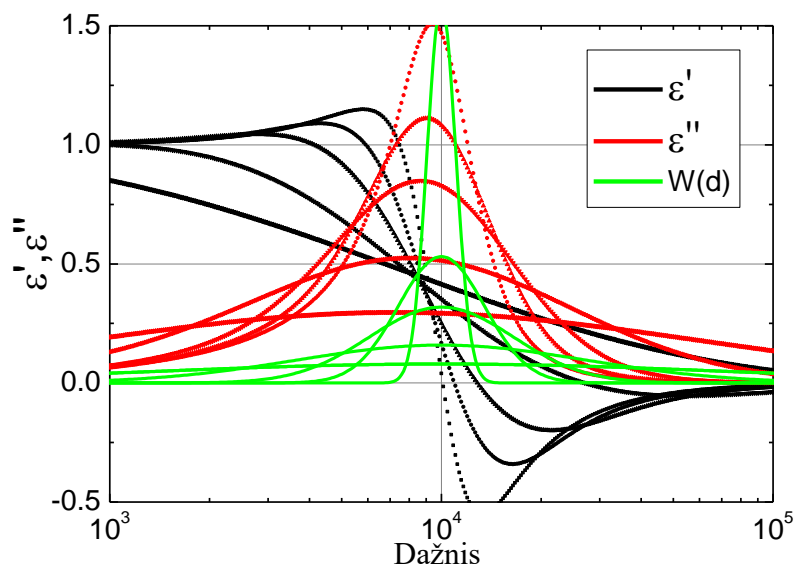
Čia  $\omega_0$  – rezonansinis dažnis,  $\gamma$  – slopinimo koeficientas. Atlikę kelis pertvarkymus ir pažymėję:

$$\gamma \gg \omega_0; \tau = \frac{\gamma}{\omega_0^2}; \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \rightarrow 0 \Rightarrow \varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\tau\omega} \quad (2.5)$$

gauname, kad žemesniuose dažniuose nei mūsų rezonansinis dažnis galioja Debajaus lygtis. Toliau buvo sumodeliuotas dielektrinės skvarbos spektras su skirtingais slopinimo koeficientais (2.10 pav.). Modeliavime buvo naudojamas siauras rezonansinių dažnių pasiskirstymas. Kai slopinimas yra mažas, yra aiškiai stebimas rezonansas, bet slopinimui augant rezonansas slopsta ir kai slopinimas yra maždaug  $\sim 5$  kartus didesnis už rezonansinio dažnį, turime debajaus relaksaciją (2.11 pav.). Šio proceso dažnis yra paslinkęs į žemesnius dažnius. Toliau didinant slopinimo koeficientą, relaksacija slenka į žemesnius dažnius.



2. 11 Debajaus lygtis aprašo modeliuotus duomenys, kai slopinimo koeficientas yra  $5\omega_0$ .



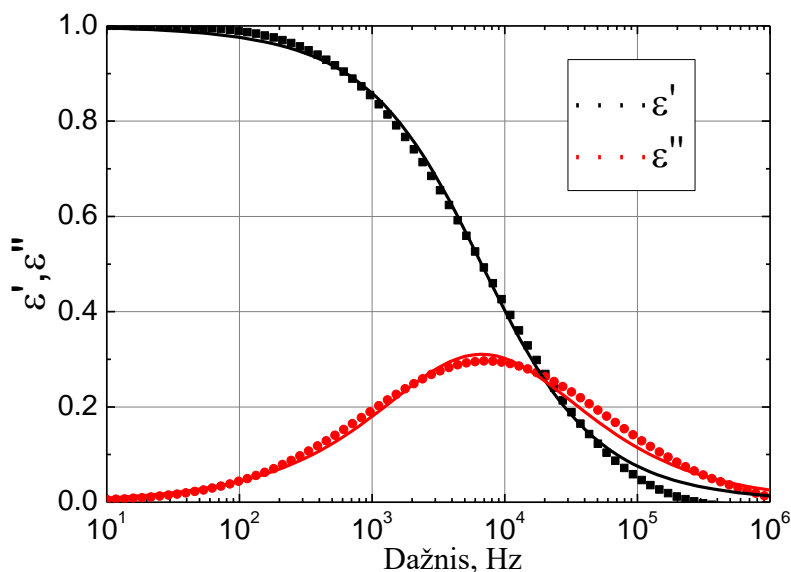
2. 12 pav. Sumodeliuotas dielektrinės skvarbos spektras ties skirtingais rezonansinių dažnių pasiskirstymais.  $W(d)$  – rezonansinių dažnių pasiskirstymas, slopinimo koeficientas yra  $0.1\omega_0$

Relaksacinį procesą iš rezonansinio proceso galime gauti ir kitu būdu. Tarkime turime rezonansinį procesą, kurio slopinimo koeficientas yra labai mažas, o rezonansinių dažnių

pasiskirstymas yra platus. Tokios sistemos dielektrinė skvarba būtų visų rezonansų indelių į dielektrinę skvarbą suma (2.6).

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^n W(d_j) \frac{\omega_{j0}^2}{\omega_{j0}^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.6)$$

Čia  $W(d_i)$  – lognormalusis rezonansinių dažnių skirstinys. Sumodeliuotas dielektrinės skvarbos spektras ties skirtingais rezonansinių dažnių pasiskirstymais pavaizduotas 2.12 paveiksle. Kai pasiskirstymas yra siauras dielektrinės skvarbos spektre yra stebima rezonansinė dispersija, esant plačiam pasiskirstymui stebime relaksacinę dispersiją. Tai galima paaiškinti tuo, kad turime rezonansinių dielektrinės skvarbos spektrų superpoziciją. Taip pat iš 2.12 paveikslo galime pastebėti, kad, priešingai nei pirmo modelio atveju, proceso dažnis nekinta keičiant rezonansinių dažnių pasiskirstymą. Mažas rezonansinio ar relaksacinio proceso poslinkis į žemesnius dažnius yra stebimas dėl modeliavime naudoto  $0.1\omega_0$  slopinimo koeficiento. Šiuo būdu gauto relaksacinio spektro aprašyti Debajaus relaksacijos lygtimi nepavyko. Kai lognormaliojo skirstinio standartinis nuokrypis  $\sigma$  yra ribose nuo 1 iki 10, dielektrinės skvarbos spektrą iš dalies galime aprašyti Kaulo Kaulo sąryšiu ( 2.13 pav.).



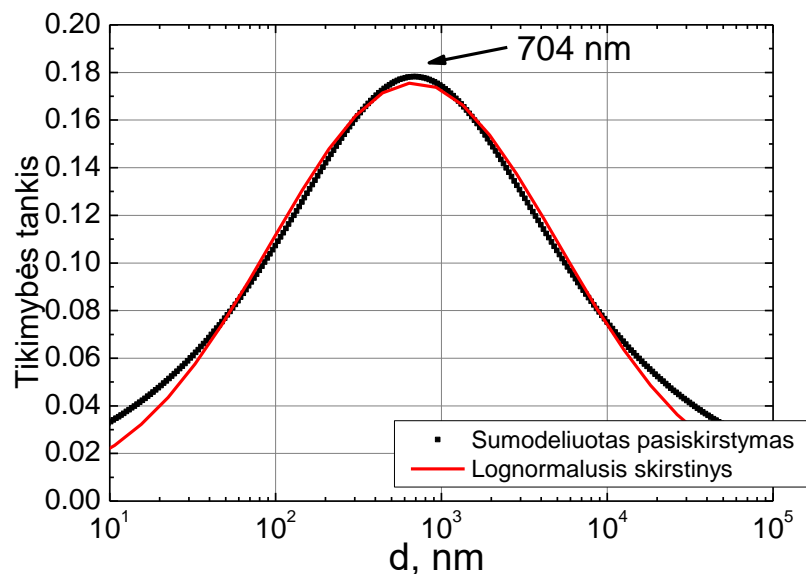
2. 13 Sumodeliuotas dielektrinės skvarbos spektras:  $\gamma = 0.1\omega_0$ ,  $\sigma = 2$ . Duomenys aproksimuoti Kaulo – Kaulo lygtimi.

Bario titanato atveju rezonansinis dažnis sutampa su relaksacinio proceso dažniu. Tai pat galime pastebėti, kad šis procesas yra aprašomas Kaulo – Kaulo lygtimi. Iš to galime spręsti, kad bario titanato keramikoje rezonansinio proceso slopinimas yra mažas, o stebimas relaksacinis procesas yra dėl plataus kristalitų dydžių pasiskirstymo. Mažas slopinimo koeficientas gali būti aiškinamas BT keramikos porėtumu, nes akustinės bangos atspindžio koeficientas dėl skirtingų akustinių impedansų (kristalitas – oras) yra didelis.

Toliau buvo siekiama iš dielektrinės skvarbos spektro suskaičiuoti bario titanato keramikos struktūrų dydžių pasiskirstymą. Tuo tikslu iš Kaulo-Kaulo aproksimacijų kambario temperatūroje buvo paimta relaksacinė trukmė ( $\tau_0$ ) ir alfa vertė. Pagal 2.7 ir 2.8 formules buvo apskaičiuotas relaksacijos trukmių pasiskirstymas, o iš šio pasiskirstymo buvo suskaičiuotas struktūrų dydžių pasiskirstymas (2.14 pav.).

$$g(\ln \tau) = \frac{1}{\pi} \frac{\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^\alpha \sin(\theta)}{\left(\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{2\alpha} + 2\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^\alpha \cos \pi\alpha + 1\right)^{1/2}} \quad (2.7)$$

$$\theta = \arctan \left( \frac{\sin \pi\alpha}{\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^\alpha + \cos \pi\alpha} \right) \quad (2.8)$$

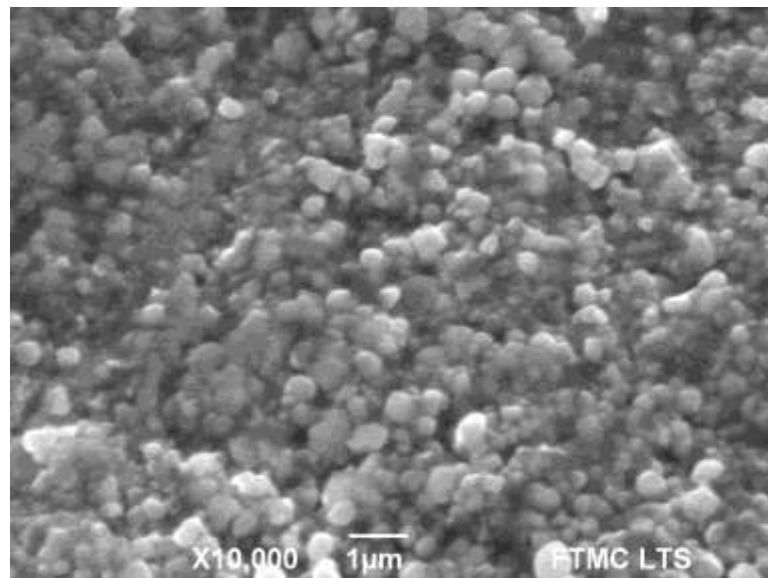


2. 14 pav. Bario titanato struktūrų dydžių pasiskirstymas.

2. 14 paveiksle stebime, kad apskaičiuota priklausomybė yra artima lognormaliam skirstiniui. Tokia priklausomybė yra įprasta keramikų grūdams ar struktūroms. Siekiant patvirtinti teorinius skaičiavimus buvo atliekami SEM tyrimai. Bario titanato keramika buvo nupoliruota, po poliravimo keramika buvo valoma acetonu ultragarsinėje vonelėje 30 min. ir padengta 10nm storio aukso sluoksniu, nes bario titanato paviršius nėra laidus ir nuotraukos darymo metu bario titanato paviršiuje kaupėsi krūvis. Iš SEM nuotraukos yra aiškiai matoma, kad keramika yra labai porėta (2.15 pav.). Struktūrų dydžių pasiskirstymas buvo nustatomas naudojant *imageJ* programinę įrangą, bet dėl per



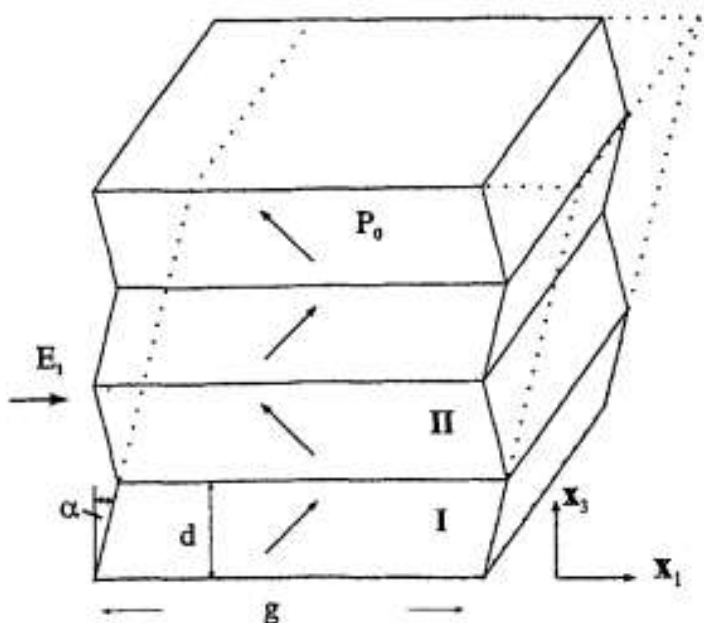
mažos skyros pasiskirstymo nustatyti nepavyko. Kita problema dėl kurios nepavyko nustatyti realaus struktūrų pasiskirstymo yra ta, kad struktūros vienas kita dengia ir neįmanoma nustatyti realių jų dydžių. Tai pat galima pastebėti, kad apskaičiuotas keramikos grūdų dydžių pasiskirstymas yra platus  $\sigma \sim 2$ , o literatūroje randamų pasiskirstymų pločiai paprastai yra siauresni  $\sigma \sim 1$  [37]. Tai galima paaiškinti tuo, skaičiavimuose nebuvo atsižvelgtą į slopinimo koeficiento pasiskirstymą, dėl kurio galėjo išplisti relaksacinių trukmių pasiskirstymas. Kitas paaiškinimas gali būti, kad elektro-mechaninis rezonansas vyksta ne bario titanato struktūrose, o koreliuotuose domenuose, kurių vidutinis koreliacijos ilgis yra struktūros dydžio. Tokią prielaidą galima daryti, nes kristalitui (struktūrai) yra energetiškai naudingiau turėti koreliuotus domenus. Kadangi koreliacijos ilgis gali būti ir domenų dydžio, ir kelių struktūrų dydžio mes turime platų rezonansinių dažnių pasiskirstymą. Dėl šios priežasties skaičiavimuose galėjo būti suskaičiuotas koreliacijos ilgių pasiskirstymas, o ne kristalitų dydžių pasiskirstymas.



2. 15 pav. Bario titanato SEM nuotrauka.

### 2.3 BT savaiminė poliarizacija

Paraelektrinėje fazėje kristalo gardelė yra kubinė. Feroelektrinėje fazėje kristale atsiranda spontaniinė poliarizacija ir deformacija. Dėl elastinių domenų kristalo kraštai yra įtempti (2.16 pav.). Prijungus išorinį lauką  $E$ , kristalas yra poliarizuojamas t. y. domenai I auga, o domenai II mažėja. Atsiradęs poliarizacijos pokytis  $\Delta P$  yra tiesiogiai proporcingas domenų sienelės poslinkiui ir kristalo spontaniniai poliarizacijai. Tai pat reikia paminėti, kad čia domenų sienelės poslinkis tiesiogiai priklauso nuo medžiagos elastinių savybių, o dėl domenų sienelės poslinkio atsiradęs



2. 16 pav.  $90^\circ$  domenų išsidėstymas kristale. Prijungus išorinį lauką  $E$ , II domenai išnyksta ir kristalas pereina į punktyrų pažymėtą poziciją. Čia yra stebimas masės judėjimas.

poliarizacijos pokytis  $\Delta P$  duoda indėlį į dielektrinę skvarbą. Judėdama domenų sienelė skleidžia akustines bangas, kurios gali konstruktyviai interferuoti domenuose, o tai palengvina domenų sienelės judėjimą. Vadovaujantis šiais samprotavimais Arlt'as susiejo savaiminę poliarizaciją su elektro - mechaninio rezonanso indėliu į dielektrinę skvarbą (2.9), kuris yra stebimas feroelektrinėse keramikose [38].

$$\Delta \varepsilon = \frac{P_0^2}{2C_{55}\varepsilon_0 S_0^2} \quad (2.9)$$

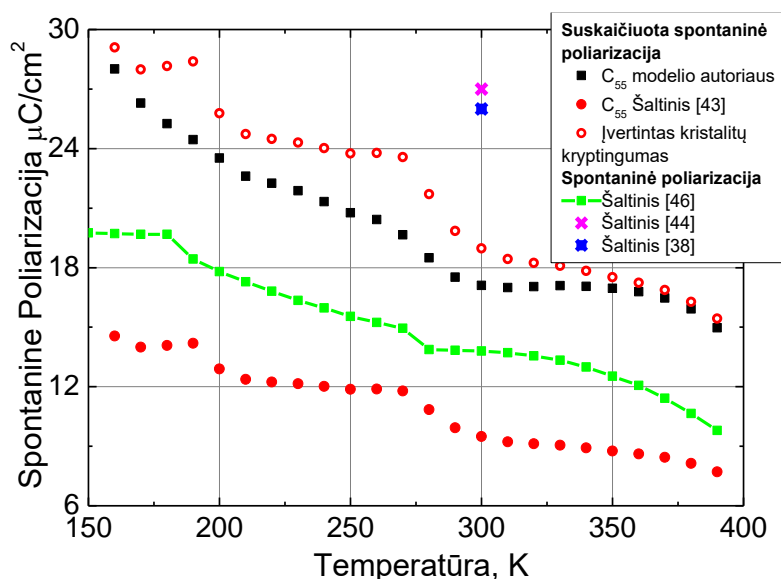
$$S_0 = P_0^2 Q \quad (2.10)$$

Čia  $P_0$  yra spontaniinė poliarizacija,  $C_{55}$  – elastinė konstanta,  $S_0$  – spontaniinė deformacija,  $Q$  elektrostrikcijos koeficientas. Vadovaujantis šiuo modeliu buvo siekiama apskaičiuoti BT poliarizaciją. Tuo tikslu kas 10 K buvo aproksimuojamos dažninės BT kreivės. Iš aproksimacijų buvo nustatyta elektro – mechaninio rezonanso indėlio į dielektrinę skvarbą temperatūrinė priklausomybė, o pritaikius „Lichtenecker“ modelį apskaičiuota tikroji proceso indėlio vertė. Kiti modelio parametrai buvo paimti iš literatūros. Elektrostrikcinės konstantos vertė mažai priklauso nuo temperatūros, o jos absoliutinė vertė priklausomai nuo literatūros šaltinio gali svyruoti nuo  $0.1 \text{ m}^4\text{C}^{-2}$  [39-41] iki  $0.63 \text{ m}^4\text{C}^{-2}$  [42], darbe buvo naudojama  $0.11 \text{ m}^4\text{C}^{-2}$  vertė. Elastinė konstanta buvo pasiūlyta modelio autoriaus:  $C_{55} = 34.02 \text{ GNm}^{-2}$  [38], taip pat skaičiavimuose buvo naudota elastinės konstantos temperatūrinė priklausomybė paimta iš B.L.Cheng straipsnio [43]. Suskaičiuotos spontaninės

poliarizacijos temperatūrinės priklausomybės atvaizduotos 2.17 paveiksle. Kambario temperatūroje apskaičiuotos spontaninės poliarizacijos vertės (10 ir 17  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) yra mažesnės nei literatūroje randamos vertės (26  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  ir 27  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  [38, 44]). Tai galima paaiškinti tuo, kad literatūroje yra matuojami kristalai, o darbe buvo matuota keramika. Kristalas gali turėti tik tam tikras galimas poliarizacijos kryptis. Kadangi keramikas sudaro įvairiai orientuoti kristalitai, mes gauname net du kartus mažesnę poliarizacijos vertę. Tai nesunku įrodyti matematiškai, keramikos poliarizacija yra lygi visų kristalitų poliarizacijos sumai, pagal 2.18 paveikslą mes užrašome (2.11) integralą.

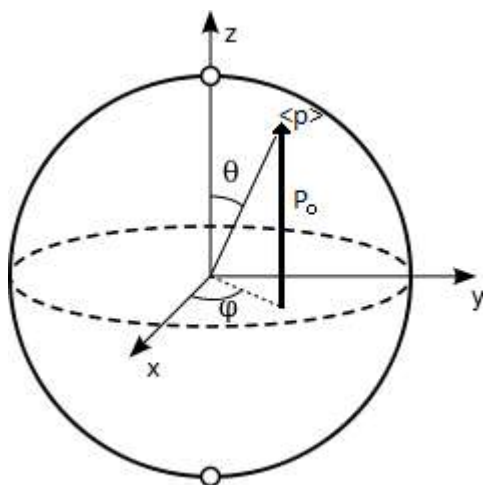
$$\langle P \rangle = 2 \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \frac{P_0}{4\pi} \sin \theta \cos \theta d\varphi d\theta = \int_0^{\pi/2} P_0 \sin \theta d \sin \theta = \frac{P_0}{2} \quad (2.11)$$

Čia  $P$  – keramikos poliarizacija,  $P_0$  – kristalo poliarizacija.



2. 17 Spontaninės poliarizacijos priklausomybė nuo temperatūros.

Tai pat galime pastebėti, kad 1.16 paveiksle spontaninės poliarizacijos temperatūrinė priklausomybė, priešingai nei apskaičiuota priklausomybė, turi šuolius. Šie šuoliai atsiranda dėl spontaninės poliarizacijos krypties kitimo, todėl mes stebime tik tam tikrą poliarizacijos projekciją matavimo kryptimi. Tai puikiai iliustruoja 2.19 paveikslas. Čia matavimo kryptis sutampa su tetragoninės gardelės spontaninės poliarizacijos kryptimi. Įskaičius poliarizacijos krypties kitimą iš 1.16 paveikslo gauname 2.20 paveikslą. Keramikos atveju šuolių nėra, nes keramika yra sudaryta iš kristalitų, kurie yra orientuoti visomis kryptimis.

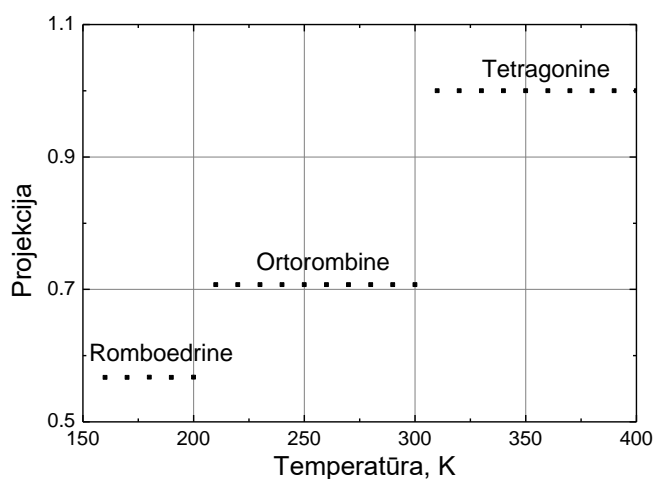


2. 18 Pointegrinės funkcijos sudarymo schema.

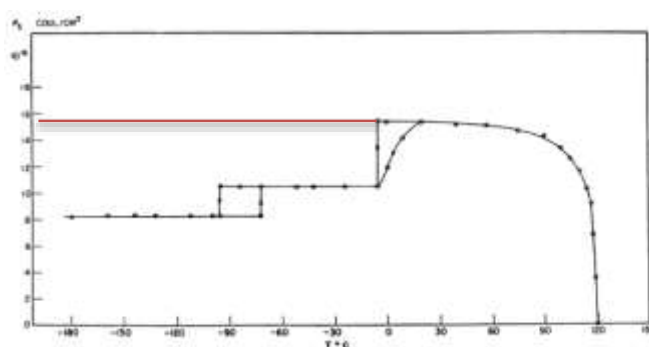
Naudojant modelio autoriaus elastingą konstantą  $C_{55}$  žemesnėse temperatūrose už kambario temperatūrą yra stebima aiški spontaninės poliarizacijos priklausomybė nuo temperatūros. Tai galima paaiškinti tuo, kad modelyje nebuvo atsižvelgta į elastingos konstantos temperatūrinę priklausomybę. Bendru atveju temperatūrai mažėjant elastinga konstanta auga, jai galioja dėsnis(2.12) [45]:

$$C_{ij} = a - bT^2 \quad (2.12)$$

Čia  $a$  ir  $b$  yra konstantos, kurios aprašo elastingos konstantos temperatūrinę priklausomybę. Toliau skaičiavimuose buvo naudojama B.L.Cheng išmatuota BT elastingos konstantos temperatūrinė priklausomybė [43]. Apskaičiuotos spontaninės poliarizacijos kreivės forma yra artima literatūroje randamai kreivei (2.17 pav. ) [46], o spontaninės poliarizacijos vertės skirtumas gali būti aiškinamas skirtinga bario titanano kristalų kokybę ([46] šaltinio priklausomybė buvo gauta prieš 50 metų).



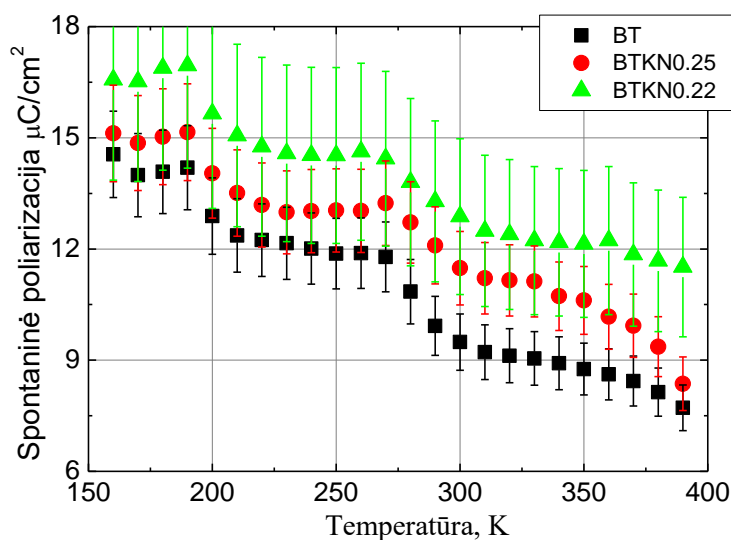
2. 19 BT spontaninės poliarizacijos daugiklis dėl poliarizacijos krypties kitimo, tetragoninės fazės atžvilgiu.



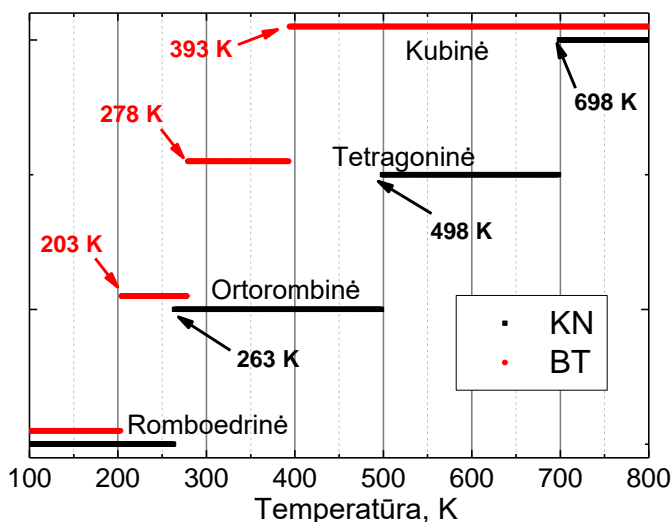
2. 20 Modifikuotas 1.16 paveikslas įskaičius poliarizacijos krypties kitimą.

Tai pat darbe buvo apskaičiuotos KNBT keramikų spontaninės poliarizacijos vertės. Kadangi dielektriniame spektre kalio niobato fazinio virsmo anomalijos nematome, darome prielaidą, kad kalio niobatas duoda labai mažą indėlį į spontaninę poliarizaciją. Kita prielaida, kuri leidžia neatsižvelgti į kalio niobatą yra tai, kad poliarizacija yra skaičiuojama remiantis elektromechaniniu rezonansu, kuris yra stebimas bario titanato struktūrose, todėl kalio niobatas gali veikti poliarizacijos

vertę tik netiesiogiai. Taip pat galima paminėti, kad dielektriniame spektre nestebime kalio niobato elektro-mechaninio rezonanso, nes dėl mažų kristalinių matmenų šis rezonansas turėtų būti aukštesniuose dažniuose, kurie matavimo metu nebuvo pasiekti. Apskaičiuotos spontaninės poliarizacijos vertės yra pavaizduotos 2.21 paveiksle. Čia stebime, kad paklaidų ribose spontaninės poliarizacijos vertės sutampa. Tik aukštose temperatūrose galima įžvelgti, kad keramikose su kalio niobatu spontaninės poliarizacijos vertės yra didesnės. Tai galima paaiškinti tuo, kad žemose temperatūrose, bario titanato ir kalio niobato gardelės yra artimos viena kitai (2.22 pav.), o aukštose temperatūrose bario titanatas yra įtemptas kalio niobato. Didžiausias spontaninės poliarizacijos vertės skirtumas yra stebimas, kai bario titanato keramikoje įvyksta virsmas į tetragoninę fazę. Šie rezultatai rodo, kad epitaksiškai įterpus kalio niobatą į bario titanato struktūrą, galima sukurti sistemą, kurios savybės yra panašios esant morfotropinei fazių sandūrai.



2. 21 BT ir KNBT keramikų spontaninės poliarizacijos vertės.



2. 22 Bario titanato ir kalio niobato fazinių virsmų diagrama.

### 3. Apibendrinimas

Diplominio darbo metu buvo ištirti BT ir KNBT kompozitų dielektrinės spektroskopijos metodais. Iš matavimo rezultatų buvo nustatyta:

1. BT ir KNBT keramikose žemuose dažniuose ir aukštose temperatūrose relaksacinis procesas yra sąlygotas laidumo procesu.
2.  $10^5$ - $10^7$ Hz dažnių diapazone yra silpnas procesas, kurio galima priežastis yra domenų senelės judėjimas bario titanato grūduose.
3. BT ir KNBT keramikose yra stebimas trečias procesas, kurio galima priežastis yra elektro – mechaninis rezonansas bario titanato struktūrose. Ši dispersija gali būti stebima kaip relaksacinė, kai yra stipriai užslopinta arba yra platus rezonansinių dažnių pasiskirstymas. Pirmuoju atveju vidutinė relaksacijos trukmė priklauso nuo slopinimo koeficiento, antruoju atveju ši trukmė nekinta ir sutampa su rezonansine trukme.
4. Į bario titanato struktūrą įterpus kalio niobatą proceso susijusio su elektro – mechaniniu rezonansu indėlis į dielektrinę skvarbą sumažėja. Tai gali būti paaiškinta tuo, kad įterpus kalio niobatą bario titanatas yra įtempiamas arba keramikų mikrostruktūra yra skirtinga.
5. Naudojant Arlt'o modelį spontaninė poliarizacija gali būti suskaičiuota iš elektro - mechaninio rezonanso indėlio į dielektrinę skvarbą. Suskaičiuota vertė yra palyginama su literatūroje esamomis vertėmis.
6. Epitaksiškai įterpus kalio niobatą į bario titanato struktūrą, bario titanatas yra įtempamas ir spontaninės poliarizacijos vertė išauga.

## Literatūra

- [1] V. Rinkevičius, *Elektra ir magnetizmas*, 2004.
- [2] A. Matvejevas, *Elektra ir magnetizmas*, 1991.
- [3] V. Karpus, *Kristalinis Būvis*, 2002.
- [4] F. Seitz and D. Turnbull, *Solid State Physics*: Elsevier Science, 1957.
- [5] G. H. Haertling, "Ferroelectric ceramics: history and technology," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, pp. 797-818, 1999.
- [6] J. Banys and R. Grigalaitis, *Fazinių Virsmų Fizika*, 2008.
- [7] D. Damjanovic, "Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics," *Reports on Progress in Physics*, vol. 61, p. 1267, 1998.
- [8] A. Bokov and Z.-G. Ye, "Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure," in *Frontiers of Ferroelectricity*, ed: Springer, 2007, pp. 31-52.
- [9] R. Blinc, "The soft mode concept and the history of ferroelectricity," *Ferroelectrics*, vol. 74, pp. 301-303, 1987/08/01 1987.
- [10] M. Pena and J. Fierro, "Chemical structures and performance of perovskite oxides," *Chemical Reviews*, vol. 101, pp. 1981-2018, 2001.
- [11] E. R. Ziegel, "Statistical inference," *Technometrics*, vol. 44, 2002.
- [12] N. L. Johnson, S. Kotz, and N. Balakrishnan, "14: Lognormal Distributions," *Continuous univariate distributions*, vol. 1, 1994.
- [13] M. F. Vaz and M. Fortes, "Grain size distribution: The lognormal and the gamma distribution functions," *Scripta metallurgica*, vol. 22, pp. 35-40, 1988.
- [14] K. Lichtenecker, "Dielectric constant of natural and synthetic mixtures," *Phys. Z.*, vol. 27, p. 115, 1926.
- [15] J. Petzelt, D. Nuzhnyy, V. Bovtun, M. Savinov, M. Kempa, and I. Rychetsky, "Broadband dielectric and conductivity spectroscopy of inhomogeneous and composite conductors," *physica status solidi (a)*, vol. 210, pp. 2259-2271, 2013.
- [16] N. J. Kidner, N. H. Perry, T. O. Mason, and E. J. Garboczi, "The Brick Layer Model Revisited: Introducing the Nano-Grain Composite Model," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, pp. 1733-1746, 2008.
- [17] A. Efros and B. Shklovskii, "Critical Behaviour of Conductivity and Dielectric Constant near the Metal-Non-Metal Transition Threshold," *Physica status solidi (b)*, vol. 76, pp. 475-485, 1976.

- [18] J. Petzelt, I. Rychetsky, and D. Nuzhnyy, "Dynamic Ferroelectric–Like Softening Due to the Conduction in Disordered and Inhomogeneous Systems: Giant Permittivity Phenomena," *Ferroelectrics*, vol. 426, pp. 171-193, 2012/01/01 2012.
- [19] A.-B. M. Ibrahim, J. Osman, M. K. A. Rahman, and R. Murgan, *Morphotropic Phase Boundary in Ferroelectric Materials*: INTECH Open Access Publisher, 2011.
- [20] D. Damjanovic, "A morphotropic phase boundary system based on polarization rotation and polarization extension," *Applied Physics Letters*, vol. 97, p. 062906, 2010.
- [21] M. Ahart, M. Somayazulu, R. Cohen, P. Ganesh, P. Dera, H.-k. Mao, *et al.*, "Origin of morphotropic phase boundaries in ferroelectrics," *Nature*, vol. 451, pp. 545-548, 2008.
- [22] S. Wada, S. Shimizu, K. Yamashita, I. Fujii, K. Nakashima, N. Kumada, *et al.*, "Preparation of Barium Titanate-Potassium Niobate Nanostructured Ceramics with Artificial Morphotropic Phase Boundary Structure By Solvothermal Method," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 50, 2011.
- [23] K. Uchino, *Advanced piezoelectric materials: Science and technology*: Elsevier, 2010.
- [24] R. Sadanaga, "The crystal structure of potassium sodium dl-tartrate tetrahydrate,  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ," *Acta Crystallographica*, vol. 3, pp. 416-423, 1950.
- [25] W. Mandell, "The Determination of the Piezo-Electric Moduli of Ammonium Seignette Salt," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, pp. 130-140, 1928.
- [26] A. Von Hippel, "Ferroelectricity, domain structure, and phase transitions of barium titanate," *Reviews of Modern Physics*, vol. 22, p. 221, 1950.
- [27] S. Roberts, "Dielectric and piezoelectric properties of barium titanate," *Physical Review*, vol. 71, p. 890, 1947.
- [28] S. Wada, A. Seike, and T. Tsurumi, "Poling treatment and piezoelectric properties of potassium niobate ferroelectric single crystals," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, p. 5690, 2001.
- [29] K. Nakamura and Y. Kawamura, "Orientation dependence of electromechanical coupling factors in  $\text{KNbO}_3$ ," *Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, IEEE Transactions on*, vol. 47, pp. 750-755, 2000.
- [30] B. Matthias and J. Remeika, "Dielectric properties of sodium and potassium niobates," *Physical Review*, vol. 82, p. 727, 1951.
- [31] I. Fujii, S. Shimizu, K. Yamashita, K. Nakashima, N. Kumada, C. Moriyoshi, *et al.*, "Enhanced piezoelectric response of  $\text{BaTiO}_3\text{-KNbO}_3$  composites," *Applied Physics Letters*, vol. 99, p. 202902, 2011.



- [32] J. Banys, S. Lapinskas, S. Rudys, S. Greicius, and R. Grigalaitis, "High Frequency Measurements of Ferroelectrics and Related Materials in Coaxial Line," *Ferroelectrics*, vol. 414, pp. 64-69, 2011.
- [33] J. Grigas, *Microwave Dielectric Spectroscopy of Ferroelectrics and Related Materials*, 1996.
- [34] D. McMullan, "Scanning electron microscopy 1928–1965," *Scanning*, vol. 17, pp. 175-185, 1995.
- [35] J. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig Jr, C. E. Lyman, *et al.*, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists*: Springer Science & Business Media, 2012.
- [36] J. Achenbach, *Wave propagation in elastic solids*: Elsevier, 2012.
- [37] M. I. Mendelson, "Average grain size in polycrystalline ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 52, pp. 443-446, 1969.
- [38] G. Arlt, U. Böttger, and S. Witte, "Dielectric dispersion of ferroelectric ceramics and single crystals at microwave frequencies," *Annalen der Physik*, vol. 506, pp. 578-588, 1994.
- [39] A. Bell, "Phenomenologically derived electric field-temperature phase diagrams and piezoelectric coefficients for single crystal barium titanate under fields along different axes," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, pp. 3907-3914, 2001.
- [40] A. Kvasov and A. K. Tagantsev, "Positive effective Q12 electrostrictive coefficient in perovskites," *Journal of Applied Physics*, vol. 112, p. 094106, 2012.
- [41] J. Wang, F. Meng, X. Ma, M. Xu, and L. Chen, "Lattice, elastic, polarization, and electrostrictive properties of BaTiO<sub>3</sub> from first-principles," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, p. 034107, 2010.
- [42] W. Mason, "Electrostrictive effect in barium titanate ceramics," *Physical Review*, vol. 74, p. 1134, 1948.
- [43] B. Cheng, M. Gabbay, W. Duffy Jr, and G. Fantozzi, "Mechanical loss and Young's modulus associated with phase transitions in barium titanate based ceramics," *Journal of materials science*, vol. 31, pp. 4951-4955, 1996.
- [44] H. Wieder, "Electrical behavior of barium titanate single crystals at low temperatures," *Physical Review*, vol. 99, p. 1161, 1955.
- [45] Y. Varshni, "Temperature dependence of the elastic constants," *Physical Review B*, vol. 2, p. 3952, 1970.
- [46] H. F. Kay and P. Vousden, "XCV. Symmetry changes in barium titanate at low temperatures and their relation to its ferroelectric properties," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 40, pp. 1019-1040, 1949.

