

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

EDITA PALAIMIENĖ

PLAČIAJUOSTĖ RELAKSORIŲ IR GIMININGŲ KERAMIKŲ
SPEKTROSKOPIJA

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, fizika (02 P)

Vilnius 2017

Disertacija rengta 2011–2016 metais Vilniaus universitete.

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

PADEKA

Nuoširdžiai dėkoju:

Vadovui, profesoriui akademikui Jūriui Baniui – už visokeriopą pagalbą studijuojant doktorantūroje ir rengiant šią disertaciją, už kantrybę ir pasitikėjimą, sprendžiant mokslines užduotis, už sudarytas sąlygas tobulėti mokslo srityje.

Daktarui Jan Macutkevič – už vertingas pastabas ir naudingus patarimus, kurie padėjo pagerinti disertacijos kokybę.

Dėkoju nepaprastai draugiškam laboratorijos kolektyvui: doc. Vytautui Samulioniui, dr. Martynui Kinkai, prof. Robertui Grigalaičiui, dr. Sauliui Rudžiui, dr. Andriui Džiaugiui, dr. Vidmantui Kalendrai, dr. Maksim Ivanov, dr. Šarūnui Bagdzevičiui, Džiugui Jablonskui, Šarūnui Svirskui, Ievai Kranauskaitei, Rūtai Mackevičiūtei, Jaroslavui Belovickiui, Ilonai Zamaraitei, Mantui Šimėnui, Sergejui Balčiūnui.

Dėkoju visam Vilniaus universiteto Fizikos fakulteto Radiofizikos katedros darbuotojų kolektyvui už pagalbą ir bendradarbiavimą.

Ačiū šeimai už begalinį supratimą, kantrybę ir moralinį palaikymą visos doktorantūros metu.

TURINYS

1. ĮVADAS.....	6
2. TYRIMŲ APŽVALGA.....	14
2.1. Feroelektrikai	14
2.1.1. Faziniai virsmai feroelektrikuose	15
2.1.2. Feroelektriniai relaksoriai.....	16
2.1.3. SRBRF modelis	19
2.2. Dielektriniai spektrai.....	22
2.3. Medžiagų kristalinė struktūra	28
2.3.1. Perovskito struktūra.....	28
2.3.2. Aurivilijaus struktūra.....	31
2.3.3. TTB struktūra.....	32
2.4. Medžiagų dielektrinės savybės	35
2.4.1. PMT	35
2.4.2. BFO	37
2.4.3. BIT.....	39
2.4.4. TTB.....	40
3. APARATŪRA IR MATAVIMO METODAI	42
3.1. Dielektrinių savybių tyrimai žemo dažnio elektriniuose laukuose.....	42
3.2. Dielektriniai matavimai bendraašės linijos metodu.....	44
3.3. Dielektrinių savybių tyrimas mikrobangų dažnių diapazone	46
4. TYRIMŲ REZULTATAI	48
4.1. PMT-PT kristalas	48
4.2. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ keramika.....	56
4.3. $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ keramika	65
4.4. $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ keramika	71
4.5. $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ keramika	80
4.6. $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ keramika	93
5. IŠVADOS.....	105
6. LITERATŪRA.....	106

SANTRUMPOS

TTB	tetragoninė volframo bronza
PMT-PT	$(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$
PMT	$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$
BFO	BiFeO_3
BSF	$\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$
BIT	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
BGT	$\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
T_c	fazinio virsmo temperatūra
T_m	relaksorių realios dielektrinės svarbos smailės maksimumo temperatūra
q_{EA}	<i>Edwards-Anderson</i> tvarkos parametras
SRBRF	sferinis atsitiktinių ryšių atsitiktinių laukų modelis
RBRF	atsitiktinių ryšių atsitiktinių laukų modelis
FE	feroelektrikas
SG	sferinio stiklo fazė
T_N	<i>Neel</i> temperatūra
BNFN	$\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_3$
RE	relaksorius
PR	paraelektrikas
TTB03	$\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{15}$
TTB06	$\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{15}$
TTB20	$\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_2\text{Ta}_2\text{O}_{15}$
$\tau_{\text{most probable}}$	labiausiai tikėtina relaksacijos trukmė
τ_{max}	ilgiausia relaksacijos trukmė

1. ĮVADAS

Žmogaus gyvenimas šiais laikais nebeįsivaizduojamas be modernių įtaisų. Tobulėjant technologijoms ir didėjant žmonių poreikiams didėja ir naujų įrenginių paklausa. Telekomunikacijų, informacinių technologijų ir elektronikos plėtrai yra būtinos naujos medžiagos. Naujoms medžiagoms yra keliami dideli reikalavimai, susiję su dielektrinės skvarbos dydžiu, mažesniais dielektriniais nuostoliais ir paprastesniu pritaikymu gamyboje, kad būtų kuo geresnis kainos ir kokybės santykis. Feroelektrikai ir jiems giminingos medžiagos, pavyzdžiui, feroelektriniai relaksoriai, jų ploni sluoksniai būtent tos medžiagos, kurios pasižymi unikaliomis dielektrinėmis ir pjezoelektrinėmis savybėmis. Nors feroelektrikų klasei priklausančių junginių grupė yra gana visapusiškai tirta, tačiau tikslūs mikroskopiniai mechanizmai, lemiantys feroelektros atsiradimą, vis dar nėra iki šiol iki galo suprasti ir paaiškinti. Be to, feroelektrikams praktiškai taikyti dažnai prireikia jų savybių modifikavimo, kuris gali būti pasiektas įdedant priemaišų arba keičiant darinių matmenis (pavyzdžiui, plono sluoksnio storį). Beje, tokia modifikavimo įtaka darinių fizikinėms savybėms intensyviai tiriama. Todėl feroelektrikai, feroelektriniai relaksoriai ir kitos giminingos medžiagos yra intensyvių tyrimų objektas. Kiekviena medžiaga turi skirtingų savybių, kurias būtina tirti įvairiais metodais. Vienas iš tokių metodų yra dielektrinė spektroskopija. Ji leidžia ne tik nustatyti dielektrinės skvarbos ir nuostolių dydį tam tikrame dažnyje, bet ir būdingas relaksacijos trukmes, jų pasiskirstymą ir medžiagų fazinę diagramą.

Labai daug dėmesio tyrėjai kreipia į medžiagas, turinčias ne vieną, o kelias savybes. Unikaliais feroelektrinių, feromagnetinių savybių deriniais pasižymi multiferoiniai junginiai, arba tiesiog – multiferoikai. Pastaruoju metu daug dėmesio sulaukė tetragoninės volframo bronzos (angl. *Tetragonal Tungsten Bronze*, arba TTB) medžiagų šeima. Trijų tipų mazgai, susidarę tarp kampais susijungusių deguonies oktaedrų, leidžia įterpti skirtingus medžiagų jonus ne tik į šiuos mazgus, bet ir į pačius oktaedrus, gauti medžiagų šeimas su įvairiomis fazinėmis diagramomis.

Disertacijos mokslinis naujumas

Feroelektriniai relaksoriai – medžiagų grupė, dažniausiai turinti klasikinę perovskito struktūrą. Viena iš tokių medžiagų yra feroelektrinis relaksorius $0,94\text{PbMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3 - 0,06\text{PbTiO}_3$ (PMT-PT) kristalas. Tiriant šį kristalą, buvo detaliau išnagrinėtos feroelektrinio relaksoriaus dielektrinės savybės. Ypač įdomus statinės dielektrinės skvarbos kitimas aukščiau kambario temperatūros, nes ši priklausomybė vis dar kelia mokslininkų diskusijų.

Medžiagų tyrėjai, ieškodami medžiagų, turinčių lengviau pritaikomų savybių, atkreipė dėmesį į bismuto feritą dėl jo feroelektrinių ir magnetinių savybių koegzistavimo. Tačiau bismuto ferito feromagnetinės savybės yra prastos ir nėra netinkamos taikyti, be to, jis pasižymi stipria nuotėkio srove. Norint pagerinti šios medžiagos savybes, dalis bismuto yra keičiama kitais retaisiais žemės elementais (pvz.: Nd, La, Sm, Dy). Samaris ir disprozis yra vienas iš variantų, keičiant koncentraciją $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$ (RE = Sm, Dy) ar gaminimo metodą, yra ieškoma geriausių šių elementų elektrinių savybių. Tačiau įdedant priemaišų į feroelektriką, galimi įvairūs nepageidaujami scenarijai. Esant tam tikrai priemaišų koncentracijai, feroelektrinės savybės gali išnykti arba atsirasti nepageidaujama dipolinio stiklo arba relaksoriaus fazė. Plačiajuostė dielektrinė spektroskopija yra nepakeičiama tiriant priemaišų įtaką feroelektrikų savybėms. Šiame darbe pirmą kartą parodyta, kad $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ keramikose, kai $x = 0,2$, feroelektrinės savybės išnyksta ir atsiranda relaksoriaus fazė, o $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ keramikose feroelektrinės savybės išlieka net kai $x \leq 0,2$, ir dielektriniai nuostoliai sumažėja.

Taip pat įdomios yra multiferoikų medžiagos, turinčios Aurivilijaus struktūrą, pavyzdžiui, sudarytos $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) pagrindu. Šios medžiagos yra aukšta Kiuri temperatūra (943 K), dėl kurios BIT yra plačiai taikomas elektriniuose elementuose, pavyzdžiui, energijos keitikliuose, pjezoelektriniuose atminties prietaisuose. Į BIT struktūrą buvo įterpta magnetinių savybių turinčio retųjų žemių metalo, pavyzdžiui, gadolinio (Gd). Šiame darbe pirmą kartą yra pateikiami medžiagų, t. y. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ir $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BGT) ($x = 1$ ir $x = 1,5$), dielektriniai tyrimai. Parodyta, kad

feroelektrinė tvarka neišnyksta BGT, kai $x = 1,5$, o dielektrinė dispersija yra nulemta feroelektrinių domenų dinamikos.

Ilgą laiką pagrindiniu tyrimų objektu buvo perovskito šeimai priklausančios keramikos. Dabar vis daugiau dėmesio sulaukia tetragoninės volframo bronzos, arba TTB medžiagų, kurių nėra labai daug, grupė. $Ba_2REFeNb_4O_{15}$ ($RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$) keramikos yra puikus įvairialypių TTB savybių pavyzdys. Junginiai su neodimiu, samariu ir europiu yra feroelektrikai, keramikos su prazeodimiu ir gadoliniu pasižymi feroelektrinių relaksorių savybėmis, tačiau labai trūksta šių medžiagų dielektrinių tyrimų mikrobangų dažnių diapazone. Šiame darbe yra ištirtos medžiagų $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$, $Ba_{6-2x}Nd_{2x}Fe_{1+x}Nb_{9-x}O_{30}$ ($x = 0,6, x = 0,8$), $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$ ($x = 0,3, x = 0,6$ ir $x = 2$) dielektrinės savybės ir fazinė diagrama.

Disertacijos tikslas ir uždaviniai

Darbo pagrindinis tikslas – ištirti priemaišų įtaką įvairių feroelektrikų ir feroelektrinių relaksorių dielektrinėms ir elektrinėms savybėms.

Pagrindiniai darbo uždaviniai:

- Ištirti $0,94PbMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3 - 0,06PbTiO_3$, $Bi_{1-x}RE_xFeO_3$ ($RE = Sm, Dy$), $Bi_{4-x}Gd_xTi_3O_{12}$, $Ba_{6-2x}Nd_{2x}Fe_{1+x}Nb_{9-x}O_{30}$, $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$ medžiagų dielektrines ir elektrines savybes plačiame temperatūrų intervale ir dažnių diapazone.
- Išanalizuoti $0,94PbMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3 - 0,06PbTiO_3$ statinės dielektrinės skvarbos temperatūrinę priklausomybę.
- Ištirti $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,2$) fazinę diagramą.
- Ištirti $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,2$) ir $Bi_{1-x}Dy_xFeO_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,2$) elektrinį laidumą.
- Ištirti $Bi_{4-x}Gd_xTi_3O_{12}$ ($0 \leq x \leq 1,5$) elektrinį laidumą.
- Nustatyti $Ba_{6-2x}Nd_{2x}Fe_{1+x}Nb_{9-x}O_{30}$ ir $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$ fazinę diagramą.

Ginamieji disertacijos teiginiai

- 1) PMT-PT kristalo statinės dielektrinės skvarbos priklausomybę nuo temperatūros aprašo SRBRF (sferiniu atsitiktinių ryšių atsitiktinių laukų) modelis.
- 2) $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ keramikose, didėjant samario koncentracijai, feroelektrinė fazinio virsmo temperatūra mažėja, o kai samario koncentracija $x = 0,2$, keramika pasižymi feroelektriniam relaksoriui būdingu elgesiu. $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{FeO}_3$ keramikoje vyksta virsmas į antiferoelektrinę fazę.
- 3) $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ keramikose, kai $x \leq 0,30$, žemose temperatūrose koegzistuoja feroelektrinė tvarka ir relaksoriams būdinga netvarka, o kai $x \geq 0,30$, žemose temperatūrose yra tik relaksoriams būdinga netvarka.

Disertacijos struktūra

Disertacija yra sudaryta iš penkių skyrių. Joje yra 116 puslapių, 3 lentelės, 84 paveikslai ir 97 literatūros nuorodos.

Pirmas skyrius yra disertacijos įvadas, jame nurodoma disertacijos svarba, jos tikslas ir uždaviniai, mokslinis gautų rezultatų naujumas ir ginamieji teiginiai. Taip pat pateikiami disertacijos tema publikuotų straipsnių ir tezių, skelbtų įvairiose nacionalinėse ir tarptautinėse konferencijose bei seminaruose, sąrašai. *Antrame skyriuje* apžvelgiama literatūra apie feroelektrikus ir feroelektrinius relaksorius, apibūdinama tirtų medžiagų sandara bei dielektrinės savybės, kurios jau buvo publikuotos kituose darbuose. *Trečiame skyriuje* aprašomi eksperimentiniai metodai, naudoti rengiant disertaciją. *Ketvirtame skyriuje* pateikiami ir aptariami doktorantūros metu gauti rezultatai. *Penktame skyriuje* pateikiamos disertacijos išvados. Disertacijos pabaigoje pateikiamas cituojamos literatūros sąrašas.

Autorės indėlis

Disertacijos autorė atliko visų tirtų medžiagų dielektrinių savybių tyrimus, duomenų analizę ir apibendrino tyrimų rezultatus. Remdamasi jais autorė parengė šešis straipsnius spaudai. Taip pat parengė žodinių ir stendinių pranešimų konferencijoms, daugelį jų pristatė pati.

Disertacijos tema paskelbti straipsniai:

1. E. Masiukaitė, J. Banys, R. Sobiestianskas, T. Ramoska, V. A. Khomchenko, D. A. Kiselev, *Conductivity investigations of Aurivillius-type $Bi_{2.5}Gd_{1.5}Ti_3O_{12}$ ceramics*, Solid State Ionics **188**, 50 (2011).
2. E. Palaimiene, J. Banys, V. A. Khomchenko, K. Glemza, *Dielectric properties of Aurivillius-type $Bi_{4-x}Gd_xTi_3O_{12}$ ceramics*, Lithuanian Journal of Physics **53**, 210 (2013).
3. E. Palaimiene, J. Macutkevicius, J. Banys, A. Kania, *Dielectric properties of PMT-PT crystals*, Journal of Applied Physics **116**, 104103 (2014).
4. J. D. Bobić, M. M. Vijatović Petrović, N. I. Ilić, E. Palaimiene, R. Grigalaitis, C. O. Paiva-Santos, M. Cilence, B. D. Stojanović, *Lead-free $BaBi_4Ti_4O_{15}$ ceramics: Effect of synthesis methods on phase formation and electrical properties*, Ceramics International **41**, 309 (2015).
5. E. Palaimiene, J. Macutkevicius, D. V. Karpinsky, A. L. Kholkin, J. Banys, *Dielectric investigations of polycrystalline samarium bismuth ferrite ceramic*, Applied Physics Letters **106**, 012906 (2015).
6. M. Kinka, D. Gabrielaitis, M. Albino, M. Josse, E. Palaimiene, R. Grigalaitis, M. Maglione, J. Banys, *Investigation of Dielectric Relaxation Processes in $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$ Ceramics*, Ferroelectrics **486**, 1 (2015).

Disertacijos rezultatai, paskelbti mokslinėse konferencijose:

1. **E. Masiukaitė**, J. Banys, D. Kiselev, *Dielectric investigations of ferroelectric $Bi_{2.5}Gd_{1.5}Ti_3O_{12}$ ceramics*, 53rd Scientific Conference for Young Students of Physics and Natural Sciences, Open readings 2010, kovo 24–27, 2010, 61–62, Vilnius, Lietuva.
2. **E. Masiukaitė**, J. Banys, D. Kiselev, *Conductivity investigations of ferroelectric BGT ceramics*, 9th ISSFIT, birželio 1–5, 2010, 89, Ryga, Latvija.
3. **E. Masiukaitė**, J. Banys, V. A. Khomchenko, D. A. Kiselev, *Conductivity investigations of $Bi_{2.5}Gd_{1.5}Ti_3O_{12}$ ceramics*, Properties of ferroelectric and superionic systems : 3rd seminar, lapkričio 26–27, 2010, 19–20 Uzhgorod, Ukraina.
4. **E. Masiukaitė**, J. Banys, V. A. Khomchenko, D. A. Kiselev, *Dielectric investigations of Aurivilius-type $Bi_{4-x}Gd_xTi_3O_{12}$ ceramics*, Conference of the COST MP0904 Action, EMF, birželio 26 – liepos 2, 2011, 166, Bordeaux, Prancūzija.
5. **E. Palaimienė**, J. Banys, V. A. Khomchenko, *Dielektriniai Aurivilijaus struktūros BGT tyrimai*, 40-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, birželio 10–12, 2013, Vilnius, Lietuva.
6. R. Grigalaitis, P. Heijboer, Š. Svirskas, E. Palaimienė, J. Banys, M. Maglione, M. Josse, *Dielectric spectroscopy of TTB $Ba_{6-2x}Nd_{2x}Fe_{1+x}Nb_{9-x}O_{30}$ system*, COST SIMUFER Action MPO904 Workshop Advances in Ferroelectrics and Multiferroics, liepos 20–21, 2013, 37, Prague, Čekija.
7. **E. Palaimienė**, J. Banys, V. A. Khomchenko, *Dielectric investigations of $Bi_3Gd_1Ti_3O_{12}$ ceramics*, dyProSo XXXIV 34th International Symposium on Dynamical Properties of Solids, spalio 9–15, 2013, 134, Wiena, Austrija.
8. **E. Palaimienė**, P. Heijboer, M. Maglione, M. Josse, R. Grigalaitis, J. Banys, *Dielectric properties of a new $Ba_{6-2x}Nd_{2x}Fe_{1+x}Nb_{9-x}O_{30}$ TTB*

- system, The Third Workshop for Early Stage Researchers of the COST MP0904 Action, lapkričio 6–9, 2013, 133, Novi Sad, Serbija.
9. **E. Palaimienė**, P. Heijboer, M. Josse, M. Maglione, R. Grigalaitis, J. Banys, *Dielectric properties of $Ba_{6-2x}Nd_{2x}Fe_{1+x}Nb_{9-x}O_{30}$ ($x=0.6, 0.8$) tungsten bronze ceramics*, COST Action MP0904 - Closing Conference, sausio 30–31, 2014, Genoa, Italija.
 10. **E. Palaimiene**, R. Grigalaitis, D. V. Karpinsky, A. L. Kholkin, J. Banys, *Dielectric investigations of polycrystalline samarium bismuth ferrite ceramic*, Electroceramics XIV Conference, birželio 16–20, 2014, Bucharest, Rumunija.
 11. **E. Palaimiene**, J. Macutkevic, A. Kania, J. Banys, *Dielectric properties of $0.9PbMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3 - 0.1PbTiO_3$ single crystals*, European Conference on Applications of Polar Dielectrics (ECAPD-2014), liepos 7–11, 2014, Vilnius, Lietuva.
 12. **E. Palaimiene**, J. Macutkevic, R. Grigalaitis, D. V. Karpinsky, A. L. Kholkin, J. Banys, *Conductivity investigations in multiferroic $Bi_{0.8}Sm_{0.2}FeO_3$ ceramics*, III Polish – Lithuanian – Ukrainian Meeting on Ferroelectrics Physics (PLU 2014), rugpjūčio 31 – rugsėjo 4, 2014, Wrocław - Pawłowice, Lenkija.
 13. **E. Palaimiene**, J. Macutkevic, A. Kania, J. Banys, *Conductivity investigations of PMT-PT single crystals*, RCBJSF-2014-FMNT, rugsėjo 29 – spalio 2, 2014, Ryga, Latvija.
 14. E. Palaimiene, J. Macutkevic, A. Kania, J. Banys, *Dielectric properties of PMT-PT crystals*, International Workshop on Relaxor Ferroelectrics (IWRf), spalio 12–16, 2014, 48, Stirin, Čekija.
 15. E. Palaimiene, J. Macutkevic, D. V. Karpinsky, A. L. Kholkin, J. Banys, *Dielectric properties of samarium bismuth ferrite ceramic*, 2015 Joint IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectric (ISAF), International Symposium on Integrated Functionalities (ISIF), and Piezoresponse Force Microscopy Workshop (PFM) (ISAF-ISIF-PFM 2015), gegužės 24 - 27, 2015, Singapūras.

16. A. Kirelis, E. Palaimiene, J. Macutkevic, J. Banys, D. Karpinsky, A. Kholkin, *Conductivity investigation in multiferroic $Bi_{1-x}Dy_xFeO_3$ ceramics*, 58th Scientific Conference for Students of Physics and Natural Sciences, Open Readings 2015, kovo 24–27, 2015, 208, Vilnius, Lietuva.
17. **E. Palaimiene**, J. Macutkevic, J. Banys, D. V. Karpinsky, A. L. Kholkin, *Conductivity investigations of multiferroic samarium bismuth ferrite ceramic*, 41-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija (LNFK-41), birželio 17–19, 2015, 308, Vilnius, Lietuva.
18. **E. Palaimiene**, J. Macutkevic, J. Banys, D. V. Karpinsky, A. L. Kholkin, *Dielectric investigations of polycrystalline dysprosium bismuth ferrite ceramic*, Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT-2015), spalio 5–8, 2015, Vilnius, Lietuva.
19. **E. Palaimiene**, J. Banys, A. Rotaru, F. D. Morrison, *Dielectric properties of $Ba_6MNb_9O_{30}$ ($M = Ga, Sc$) tungsten bronze ceramics*, IV Lithuanian-Ukrainian-Polish Meeting on Physics of Ferroelectrics (LUP IV), spalio 5–9, 2016, Palanga, Lietuva.

2. TYRIMŲ APŽVALGA

2.1. Feroelektrikai

Feroelektrikai – tokios medžiagos, kurios tam tikrame temperatūros intervale savaime poliarizuojasi. Išoriniu elektriniu lauku galima keisti jų poliarizuotumo (suminio dipolinio momento) dydį ir kryptį. Feroelektrikuose dominuoja vienalytės savaiminės poliarizacijos sritys, kurios vadinamos domenais [1]. Feroelektrikas tampa monodomeniu tik tada, kai yra veikiamas stipraus elektrinio lauko ir tuo metu visi domenai orientuojasi elektrinio lauko kryptimi. Feroelektrinio domeno poslinkį elektriniame lauke lemia feroelektriko dielektrinės skvarbos, elektrinio laidumo ir kitų parametrų priklausomybė nuo dažnio ir elektrinio lauko stiprumo. Savaiminę poliarizaciją (vidinį elektrinį lauką) sukelia elektrintųjų dalelių – jonų ar molekulių poslinkis arba susitvarkymas, kuris vadinamas faziniu virsmu. Feroelektrikų savaiminė poliarizacija atsiranda arba išnyksta kiekvienam feroelektrikui būdingoje fazinio virsmo temperatūroje, arba Kiuri taške [1]. Arti Kiuri taško visos makroskopinės feroelektrikų fizikinės savybės yra ekstremalios ir labai jautrios išoriniams poveikiams, tokiems kaip antai elektrinis laukas, slėgis, temperatūra ir kt. Daugelis feroelektrikų yra perovskito struktūros. Medžiaga iš feroelektrinės fazės pereina į paraelektrinę, o šis procesas vadinamas feroelektriniu faziniu virsmu. Medžiagoms fazinio virsmo aplinkoje statinei dielektrinei skvarbai turėtų galioti Kiuri ir Veiso (angl. *Curie-Weiss*) dėsnis šitaip:

$$\varepsilon(0) = \frac{C}{T-T_C}, \quad (2.1.1)$$

čia: T_C – fazinio virsmo temperatūra, C – konstanta.

Feroelektrikai yra naudojami kuriant įvairius informacinių technologijų elementus: didelės talpos kondensatorius, elektriniu lauku valdomos talpos varikondus, garso imtuvus ir spinduolius, paviršinių akustinių bangų filtrus, mikrobangų ir šviesos srautų valdymo įrenginius, informacijos užrašymo, skaitymo ir feroelektrinės atminties (angl. *FRAM*) įrenginius. Jau yra kuriami naujos kartos kompiuteriai su operatyviaja feroelektrine atmintimi, kuri nedingsta, išjungus kompiuterį. Feroelektrinės keramikos buvo pradėtos taikyti

ir kortelėse (angl. *smart cards*), kurios turi feroelektrinę atmintį. Šios kortelės yra naudojamos kaip elektroniniai bilietai, bankinės debetinės kortelės, parkavimo kortelės, leidimai ir kitur. Iš feroelektrinių medžiagų taip pat yra kuriami infraraudonųjų spindulių detektoriai, elektrooptiniai įrenginiai, dielektriniai rezonatoriai, naktinio matymo prietaisai, apsauginiai akiniai, vaizduokliai ir kiti modernūs elementai.

2.1.1. Faziniai virsmai feroelektrikuose

Daugelis kristalų gali egzistuoti skirtingose fazėse. Paprastai šios fazės yra stabilios tik tam tikrame temperatūrų ir slėgių ruože. Kadangi jonų išsidėstymas kristalo gardelėje ir efektyvusis jonų spindulys priklauso nuo temperatūros, jiems kintant, konkreti struktūra gali tapti nestabili, ir įvyksta perėjimas į kitą – stabilesnę. Temperatūra, kurioje įvyksta toks perėjimas, vadinama fazinio virsmo temperatūra. Nors jonų poslinkiai yra maži, matomi medžiagos fizikinių savybių pokyčiai yra labai reikšmingi, jie sukelia netolydžių kristalo tūrio ir entropijos pokyčių. Fazinio virsmo temperatūrinė histerezė gali pasiekti šimtus laipsnių, o tai yra stabilios ar metastabilios būsenos susiformavimo požymis, kai viena iš fazių gali egzistuoti tokiam temperatūrų ir slėgių ruože, kuriame kita fazė yra stabilesnė. Kristalo dimensijos pokyčiai sukelia vidinius įtempius, ypač keramikų kristalinėse sandūrose. Šie įtempiai gali būti tokie stiprūs, jog sukelia vidinius įtrūkius, padidina medžiagos trapumą, net keliomis eilėmis pakeičia medžiagos elektrinį laidumą.

Feroelektrikuose savaiminę poliarizaciją gali sukelti keli fizikiniai procesai, vykstantys kristalo gardelėje, todėl juos galima skirstyti pagal fazinių virsmų tipą. Virsmas, vykstantis dėl elementariųjų narvelių atomų poslinkio iš pozicijos, kurią jie užėmė nepoliarizuotame kristale (paraelektrinėje fazėje), vadinamas poslinkio faziniu virsmu. Jį sukelia gardelės virpesių minkštosios modos nestabilumas *Brijueno* zonos centre. Tokie struktūriniai virsmai, kuriuos *Brijueno* zonos centre sukelia gardelės virpesių minkštosios modos nestabilumas, dar vadinami ferodistorsiniais. Minkštoji moda poslinkio

feroelektrikuose yra sklindanti (rezonansinė), tai yra silpstantis optinis fononas, kvaziharmoniškai virpantis apie pusiausvyros padėtį [1].

Kitas virsmas, sukeltas elektrinių dipolių tvarkingo persiorientavimo kuria nors kryptimi, vadinamas tvarkos–netvarkos faziniu virsmu. Šio tipo feroelektrikuose minkštoji moda yra difuzinė. Tai ne fononinė moda, o didelės amplitudės šiluminiai jonų šuoliai per potencialinį barjerą [1].

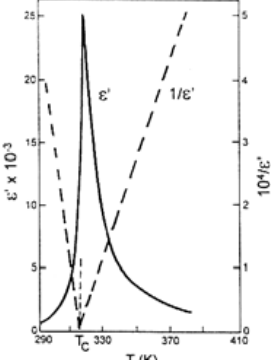
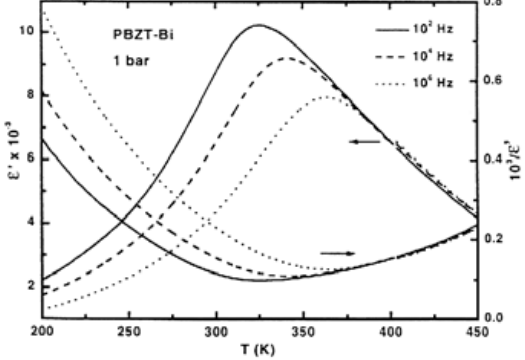
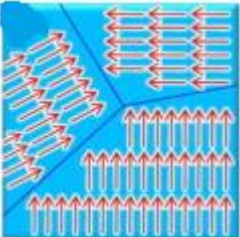

2.1.2. Feroelektriniai relaksoriai

Feroelektriniai relaksoriai yra netvarkių medžiagų grupė, pasižyminti feroelektriniu faziniu virsmu tik esant stipriam išoriniam elektriniam laukui [2]. Norint geriau suprasti feroelektrinių relaksorių savybes, galima pradėti nuo jų palyginimo su įprastais feroelektrikais, kurių elgsena yra pakankamai detalai ištirta. Iš dielektrinės skvarbos realiosios dalies ε' temperatūrinės priklausomybės galima išskirti kelis šias medžiagas skiriančius bruožus. Feroelektrikų dielektrinės skvarbos realiosios dalies ε' temperatūrinė priklausomybė fazinio virsmo aplinkoje turi aštrią smailę, o smailės temperatūra rodo fazinio virsmo temperatūrą (T_c). Feroelektrinių relaksorių (arba tiesiog relaksorių) dielektrinės skvarbos smailė yra gerokai platesnė (2.1.1 (b) pav.). Kitaip nei įprastų feroelektrikų, relaksorių dielektrinės skvarbos anomalija nėra susijusi su medžiagos struktūros pokyčiu, nes ši smailė yra nulemta relaksacijos trukmių pasiskirstymo plėtėjimo ir statinės dielektrinės skvarbos didėjimo, mažinant temperatūrą [3]. Pagrindinės relaksorių savybės aiškinamos gardelės netvarka, t. y. skirtingų jonų išsidėstymo kristalografinėje plokštumoje netvarka, ir polinių nanosričių egzistavimu. Kitas bruožas – relaksorių ε' smailės maksimumo temperatūra T_m priklauso nuo dažnio (2.1.1 (b) pav.) visame eksperimentiškai pasiekiamame dažnių intervale dėl plataus relaksacijos trukmių pasiskirstymo, o feroelektrikuose dielektrinės skvarbos smailės padėtis įprastai gali priklausyti nuo dažnio tik mikrobangų dažnių diapazone [1]. Dar vienas išskirtinis bruožas yra tas, kad taške T_c feroelektrikų poliarizacija gali tapti lygi nuliui, o relaksoriuose polinės nanosritys išlieka labai aukštose temperatūrose, jų atsiradimo temperatūra sunkiai nustatoma [3, 4, 5, 6, 7]. Reikia

paminėti, kad *Curie-Weiss* dėsnis relaksoriams negalioja, bet jį galima taikyti tik labai aukštose temperatūrose (paraelektrinėje fazėje), ir anomalijos aplinkoje apibūdinamos modifikuotu *Curie-Weiss* dėsniu [8]:

$$\frac{1}{\varepsilon'} - \frac{1}{\varepsilon'_m} = \frac{(T-T_m)^\gamma}{C}, \quad (2.1.2)$$

čia: ε' – realioji dielektrinės skvarbos dalis; ε'_m – dielektrinės skvarbos maksimumo vertė; T_m – maksimumo temperatūra; C – konstanta. γ – koeficientas, paprastai parodantis relaksoriaus netvarkingumo laipsnį. Šis koeficientas kinta nuo 1 iki 2 [8].

(a) FEROELEKTRIKAS	(b) RELAKSORIUS
	
<ul style="list-style-type: none"> ● Aštrus ir siauras $\varepsilon'(T)$ pokytis. ● $\varepsilon'(T)$ kinta pagal <i>Curie-Weiss</i> dėsnį. ● Pirmos arba antros rūšies fazinis virsmas T_c su makroskopiniu simetrijos pokyčiu. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Platus $\varepsilon'(T)$ pikas. ● Nuokrypis nuo <i>Curie-Weiss</i> dėsnio. ● Nėra struktūrinio fazinio virsmo maksimumo T_m temperatūroje. 

2.1.1 pav. Įprastinio feroelektriko (a) ir feroelektrinio relaksoriaus (b) skirtumai [6, 7]

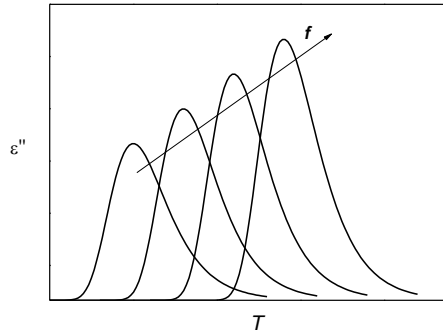
Feroelektrikams, esantiems išoriniame elektriniame lauke, būdinga histerezės kilpa [1, 6, 7]. Net elektriniam laukui sumažėjus iki nulio, medžiaga išlieka poliarizuota. Pakankamai stipriame elektriniame lauke relaksoriai taip pat poliarizuojasi. Jeigu laukas stipresnis už tam tikrą kritinę vertę, relaksorius elgiasi kaip įprastas feroelektrikas. Elektriniam laukui sumažėjus iki nulio, relaksoriuje išlikusi poliarizacija beveik lygi nuliui dėl atsitiktinio polinių nanosričių išsidėstymo (2.1.1 (a) pav.) [6]. Atsižvelgiant į šiuos skirtumus, galima tikėtis, kad faziniai virsmai feroelektrikuose ir relaksoriuose yra nulemti skirtingų fizikinių mechanizmų [7].

Feroelektrinių relaksorių savybėms aiškinti dažnai pasitelkiamas polinių nanosričių modelis. Jų formavimasis yra glaudžiai susijęs su kompozicine gardelės netvarka, kuri yra būdinga kiekvienam relaksoriui. Aukštoje temperatūroje feroelektrinių relaksorių ir paprasto dielektriko savybės yra panašios. Feroelektrinius relaksorius šaldant, ties tam tikra temperatūra T_B (*Burns* temperatūra) pradeda formuotis polinės nanosritys ir vyksta transformacija į ergodinę relaksoriaus fazę [2]. *Burns* temperatūros T_B aplinkoje polinės nanosritys yra mobilios, temperatūrai mažėjant, jų dinamika lėtėja ir, kai temperatūra pakankamai žema, jos „užšąla“. Dipolių dinamikos užšalimas yra susijęs su didele ir plačia dielektrinės skvarbos ϵ' temperatūrinės priklausomybės smaile ir būdinga jos dažnine dispersija [2]. (Ergodiškumo teorema fizikoje ir termodinamikoje teigia, kad per ilgą laiko tarpą, laikas, kurį dalelė su nepakitusia energija praleidžia kokiame nors fazinės erdvės regione, yra proporcingas to regiono tūriui.) Polinių nanosričių atsiradimo metu neįvyksta jokio medžiagos struktūros pokyčio.

Polinių nanosričių formavimasis galima aprašyti kelias skirtingais modeliais. Pavyzdžiui, šių sričių atsiradimą galima traktuoti kaip lokalų fazinį virsmą arba fazės fliktuacijas. Šiuo atveju medžiaga būna sudaryta iš nanometrinių polinių salelių, įterptų į nepolinę matricą, kurios simetrija lieka nepakitusi [3].

Dipolinio stiklo savybių turinčioje medžiagoje yra atsitiktinai orientuotas vidinis laukas, kuris susidaro dėl skirtingų dipolių orientacijos, dėl defektų ir dėl

to, kad priemaišos užima kitų jonų vietas. Dipoliniams stiklams yra būdinga feroelektrinių ir antiferoelektrinių sąveikų konkurencija. Dipolinių stiklų dielektrinės skvarbos menamosios dalies skirtingų dažnių temperatūros nesusikerta [9]. Dipolinio stiklo scheminė dielektrinės skvarbos menamosios dalies priklausomybė nuo temperatūros, kai dažniai skirtingi, vaizduojama 2.1.2 paveiksle.



2.1.2. pav. Tipinė dipolinių stiklų dielektrinės skvarbos menamosios dalies priklausomybė nuo temperatūros, kai dažniai skirtingi [9]

2.1.3. SRBRF modelis

Relaksoriai pastaruoju metu traukia mokslininkų dėmesį, nes manoma, kad jie turi feroelektrinių ir dipolinio stiklo savybių. Nepaisant intensyvių tyrimų, relaksorių fizika vis dar kelia tam tikrų klausimų, kuriems atsakyti yra naudojami tam tikri modeliai. Relaksoriams aprašyti naudojamas sferinis atsitiktinių ryšių atsitiktinių laukų (angl. *spherical random bond–random field*, arba SRBRF) modelis [10], o dipoliniams stiklams – atsitiktinių ryšių atsitiktinių laukų (angl. *random bonds random fields*, arba RBRF) modelis [11, 12].

Panagrinėkime poliarizacijos pasiskirstymo funkciją $W(p)$ ir jos antrojo momento *Edwards-Anderson* tvarkos parametro q_{EA} priklausomybę nuo temperatūros $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ PMN kristale, esant nuliniam elektriniam laukui [13]. Turime n_i Nb tipo narvelį su C_i klasterių, čia $i = 1, 2, \dots, N$ ir N yra tam tikro klasterio numeris. Klasterio dipolinis momentas yra $\vec{M}_i = n_i \vec{m}_0(i)$. Įvedame parametą $\vec{S}_i = \{[\vec{m}_0(i)^2]_{av}/3\}^{-1/2} \vec{M}_i / n_i$ kaip dimensiją lauko tvarkos

parametrui, čia $[\overline{m}_0(i)^2]_{av} = (1/N)\sum_i m_0(i)^2$, ir randame visus komponentus, tenkinančius sąlygą $\sum_{i=1}^N \overline{S}_i^2 = 3N$.

Sąveikaujančių polinių klasterių sistema formaliai yra aprašoma *Hamiltonian* modeliu [10, 13]:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\sum_{ij} J_{ij} \overline{S}_i \cdot \overline{S}_j - \sum_i \overline{h}_i \cdot \overline{S}_i - \sum_i \overline{E} \cdot \overline{S}_i \quad (2.1.3)$$

čia: J_{ij} – atsitiktinė sąveika arba ryšys; h_i – atsitiktinis lokalus elektrinis laukas.

Edwards-Anderson tvarkos parametras yra apibrėžiamas:

$$q_{\mu}^{EA} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^N \langle S_{i\mu} \rangle^2 = [\langle S_{i\mu} \rangle^2]_{av}; (\mu = x, y, z). \quad (2.1.4)$$

Kadangi nuliniame lauke vidutinė kubinė simetrija nėra priklausoma nuo μ , todėl galima paprasčiau aprašyti *Edwards-Anderson* tvarkos parametą q_{EA} .

Lokali poliarizacijos pasiskirstymo funkcija $\overline{p}_i \equiv \langle \overline{S}_i \rangle$ yra apibrėžiama:

$$W(\vec{p}) = \frac{1}{N}\sum_i \delta(\vec{p} - \vec{p}_i). \quad (2.1.5)$$

Relaksorių savybes galima puikiai aprašyti sferiniu atsitiktinių ryšių atsitiktinių laukų (SRBRF) modeliu [10], kuris yra susijęs su nagrinėtu *Edwards-Anderson* tvarkos parametru q_{EA} . Panagrinėkime SRBRF modelį, darydami prielaidą, kad turime fenomenologinį santykį tarp elektrinio lauko E_{μ} ($\mu = 1, 2, 3$) ir poliarizacijos P_{μ} sistemą su vidutine kubine simetrija, turinčia mažą amplitudę, kai poliarizacija yra

$$P_1 = \chi_1 E_1 - \chi_{122} E_1 (E_2^2 + E_3^2) - \chi_{111} E_1^3 + \dots \quad (2.1.6)$$

Atvirkštinis ryšys yra

$$E_1 = a_1 P_1 + a_{122} P_1 (P_2^2 + P_3^2) + a_{111} P_1^3 + \dots \quad (2.1.7)$$

Lygindami šiuos santykius gauname $a_1 = 1/\chi_1$; $a_{122} = \chi_{122}/\chi_1^4$; $a_{111} = \chi_{111}/\chi_1^4$. Čia χ_1 yra tiesinis jautris ir χ_{122} , χ_{111} ir t. t. trečios tvarkos netiesiniai jautriai.

Kai laukas $\vec{E} \parallel [111]$ ir $P_1 = P_2 = P_3 = P$, tai (2.1.3) ir (2.1.4) formulės supaprastėja.

Tada gauname:

$$P = \chi_1 E - \chi_3 E^3 + \dots; \quad (2.1.8)$$

$$E = a_1 P + a_3 P^3 + \dots; \quad (2.1.9)$$

kai $\chi_3 = 2\chi_{122} + \chi_{111}$ ir $a_3 = \chi_3/\chi_1^4$. (2.1.10)

Toks pats santykis galioja ir izotropinėje sistemoje.

SRBRF modelyje pusiausvyros sąlyga [10] yra:

$$P = \beta(1 - q)(J_0P + gE) \text{ arba } q = \beta^2(1 - q)^2(J^2q + \Delta) + P^2; \quad (2.1.11)$$

čia: $\beta = 1/kT$ ir $q = q_{EA}$, Δ – atsitiktinių laukų dispersija, J – atsitiktinių ryšių arba sąveikų (angl. *coupling*) dispersija, J_0 – atsitiktinių ryšių arba sąveikų vidurkis.

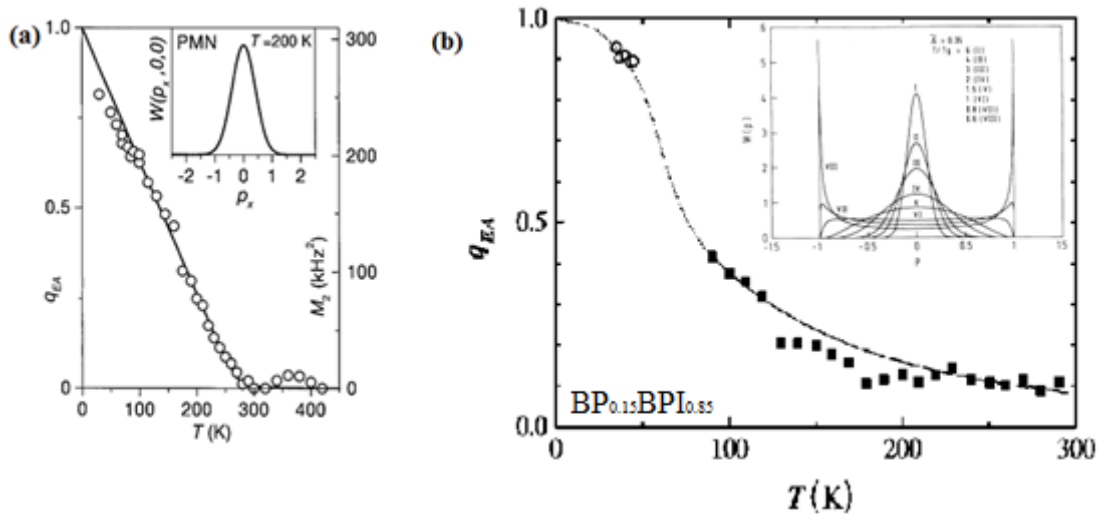
Pasinaudoję (2.1.8), (2.1.9), (2.1.10) ir (2.1.11) formulėmis, gauname tiesinio jautrio $\chi_1(E)$ išraišką, priklausomą nuo $P(E,T)$:

$$\chi_1(E) = \frac{\beta(1-q)}{1 - qJ_0(1-q) + D(E,P)}, \quad (2.1.12)$$

čia: $D(E,P) \equiv 2\beta P(J_0P + E)/[1 + 2\beta^2(J^2q + \Delta)(1 - q) - \beta^2J^2(1 - q)^2]$.

Kai turime feroelektrinę (FE) fazę, tada $E \neq 0$, $D \neq 0$, $T_c \approx J_0/k$ ir $T < T_c$.

Kai fazė yra sferinio stiklo (SG), tada $E = 0$, $D = 0$, $T_f \approx J/k$ ir $J_0 < J_{0c}$.



2.1.3 pav. *Edwards-Anderson* tvarkos parametro q_{EA} priklausomybė nuo temperatūros. (a) Vientisa linija yra apskaičiuota pagal SRBRF modelį, o jo įterptame paveikslėlyje vaizduojama lokalsios poliarizacijos pasiskirstymo funkcija, apskaičiuota pagal (2.1.13) formulę [13]. (b) Vientisa linija yra apskaičiuota pagal RBRF modelį dipoliniams stiklams [14], o jo įterptame paveikslėlyje vaizduojama lokalsios poliarizacijos pasiskirstymo funkcija, apskaičiuota pagal (2.1.14) formulę [12]

Pasinaudojus šiomis išraiškomis, galima lengvai apskaičiuoti $\chi_1(E)$, kai FE fazė, tai $\chi_1 \equiv \chi_1(0)$, kai $T = T_c$, o SG fazėje χ_1 skaičiavimas yra trivialus.

Eksperimentiškai χ_1 turi būti matuojama esant žemiems dažniams, t. t. χ_1 yra statinė dielektrinė skvarba.

Lokaliios poliarizacijos pasiskirstymo funkcija relaksoriams galima pritaikyti Gauso funkciją visame temperatūrų intervale, tada gauname:

$$W(\vec{p}) = (2\pi q)^{-3/2} \exp(-\vec{p}^2/2q). \quad (2.1.13)$$

Lokaliios poliarizacijos pasiskirstymo funkcijos dipoliniams stiklams matematinė išraiška gaunama, pasinaudojus (2.1.4) ir (2.1.5) formulėmis ir pritaikius sukinių teoriją stiklams:

$$W(p) = \frac{1}{\beta \bar{J} [2\pi(q+\bar{\Delta})]^{1/2}} \frac{1}{1-p^2} \times \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{\text{arctanh}^2(p)}{\beta^2 \bar{J}^2 (q+\bar{\Delta})} \right]. \quad (2.1.14)$$

Gauta išraiška detaliau aprašyta [11, 12] literatūroje.

Pavaizduota 2.1.3 paveiksle q_{EA} priklausomybė nuo temperatūros ir lokaliios poliarizacijos pasiskirstymo funkcija parodo aiškų skirtumą tarp relaksoriaus ir dipolinio stiklo. Nevienalyčių linijų formų priklausomybę nuo temperatūros galima kiekybiškai aprašyti lokaliios poliarizacijos funkcija $W(\vec{p})$ pagal SRBRF modelį, naudojant jau žinomas J ir Δ vertes.

2.2. Dielektriniai spektrai

Dielektrinis spektras yra dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo elektromagnetinio lauko dažnio. Iš jo galima sužinoti apie kristalų poliarizacijos rūšis, fazinių virsmų tvarkos parametro dinamiką, dielektrinės dispersijos dažnius ir dispersijos indėlį į statinę dielektrinę skvarbą, dielektrinius elektromagnetinių bangų nuostolius ir mikroskopinius relaksacijos mechanizmus.

Kompleksinės dielektrinės skvarbos $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ dažninę priklausomybę tam tikroje temperatūroje aprašo *Kramerso* ir *Kronigo* lygtys:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \varepsilon''(\omega') \frac{\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (2.2.1)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} [\varepsilon'(\omega') - \varepsilon(\infty)] \frac{\omega}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega', \quad (2.2.2)$$

čia: ω – kampinis elektromagnetinio lauko dažnis, ε_∞ – aukštų dažnių dielektrinė skvarba ($\omega\tau \gg 1$), τ – poliarizuotumo relaksacijos trukmė, per kurią pradinė poliarizuotumo vertė sumažėja e kartų. Iš *Kramerso* ir *Kronigo* lygčių plaukia kristalų statinės dielektrinės skvarbos ir jų dinaminių savybių ryšys [1].

Debajaus (angl. *Debye*) formulės yra pačios paprasčiausios, jos apibūdina dielektrinius spektrus:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (2.2.3)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + \omega^2\tau^2} \cdot \omega\tau. \quad (2.2.4)$$

Dielektriniai nuostoliai pasireiškia tada, kai elektromagnetinio lauko kitimo greitis toks, kad nespėja nusistovėti atitinkama poliarizacijos rūšis.

Kai dielektrinis spektras turi laidumo savybių, dažniausiai yra naudojama modifikuota Debajaus dielektrinio spektro išraiška, kurioje prie (2.2.3) ir (2.2.4) formulių yra pridedamas laidumo indėlis:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau} - \frac{i\sigma^*}{\varepsilon_0\omega}, \quad (2.2.5)$$

čia: $\Delta\varepsilon$ – relaksatorių stipris, kuris apibūdina poliarizacijos mechanizmo indėlį į statinę dielektrinę skvarbą, σ^* – laidumas, priklausomas nuo dažnio, ε_0 – vakuumo dielektrinė skvarba, t. y. fononinių modų ir elektroninės poliarizacijos indėlis į dielektrinę skvarbą.

Keičiantis temperatūrai, keičiasi relaksacijos trukmė ir dispersijos dažnis. Medžiagos poliarizacija yra daugelio elementarių poliarizacijos reiškinių, apibūdinamų skirtingomis relaksacijos trukmėmis, suma [1]. Dėl to Debajaus relaksacinės dispersijos išraiška tampa sudėtingesnė ir yra naudojama Koulo ir Koulo (angl. *Cole-Cole*) lygties formulė:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}. \quad (2.2.6)$$

Parametras α ($0 \leq \alpha < 1$) apibūdina relaksacijos trukmių pasiskirstymo plotį ir išreiškiamas funkcija [1]:

$$F(s) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\sin \alpha\pi}{\operatorname{ch}(1-\alpha)s - \cos \alpha\pi}, \quad (2.2.7)$$

čia: $s = lg\omega\tau$.

$$\begin{aligned}\varepsilon'(\omega) &= \varepsilon(\infty) + \frac{1}{2} S_d \left[1 - \frac{sh(1-\alpha)s}{ch(1-\alpha)s + \sin \frac{\alpha\pi}{2}} \right] \\ \varepsilon''(\omega) &= \frac{1}{2} S_d \frac{\cos \frac{\alpha\pi}{2}}{ch(1-\alpha)s + \sin \frac{\alpha\pi}{2}}.\end{aligned}\quad (2.2.8)$$

Šis pasiskirstymas yra simetrinis maksimumo atžvilgiu.

Gali būti relaksacijos trukmių pasiskirstymas ir nesimetrinis maksimumo atžvilgiu. Tada bus naudojama *Havriliako* ir *Negami* formulė:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})^\gamma}.\quad (2.2.9)$$

Parametras γ ($0 < \gamma \leq 1$) apibūdina relaksacijos trukmių pasiskirstymą, kuris aprašo spektro asimetriškumą ir plotį:

$$f(\tau) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^{\gamma(1-\alpha)} \sin(\gamma\theta) \left[\left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^{2(1-\alpha)} + 2 \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^{(1-\alpha)} \cos \pi(1-\alpha) + 1 \right]^{\frac{\gamma}{2}}\quad (2.2.10)$$

tada

$$\tan \theta = \frac{\sin(1-\alpha)}{\left[\left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^{(1-\alpha)} + \cos \pi(1-\alpha) \right]}.\quad (2.2.11)$$

Bendrai skaičiuojant relaksacijos trukmių pasiskirstymo funkciją turi būti naudojama *Fredholm* sudėtinė lygtis:

$$\varepsilon^*(f) = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(\tau) d \ln \tau}{1 + i\omega\tau},\quad (2.2.12)$$

su normavimo parametro funkcija

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\tau) d(\ln \tau) = 1.\quad (2.2.13)$$

Šis funkcija ir skaičiavimo metodika detaliai aprašyta nurodytoje literatūroje [15].

Relaksacijos trukmės temperatūrinei priklausomybei gali galioti Arenijaus (angl. *Arrhenius*) dėsnis:

$$\tau = \tau_0 \exp(-E/kT). \quad (2.2.14)$$

Tada, esant simetrinei dielektrinei dispersijai, išmatavę dažnių, kuriems esant ε'' , pasiekia maksimumą, priklausomybę nuo temperatūros, o atidėję $\lg f = f(10^3/T)$, iš polinkio kampo galime nustatyti dipolių aktyvacijos energiją E [1].

Feroelektrinių relaksorių, taip pat dipolinių stiklų vidutinės relaksacijos trukmės pasiskirstymui priklausomai nuo temperatūros aprašyti paprastai naudojamas empirinis Vogelio ir Fulčerio (angl. *Vogel-Fulcher*) dėsnis [16]:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_A}{k(T-T_F)}} \text{ arba } \nu = \nu_0 e^{-\frac{E_A}{k_B(T-T_0)}}, \quad (2.2.15)$$

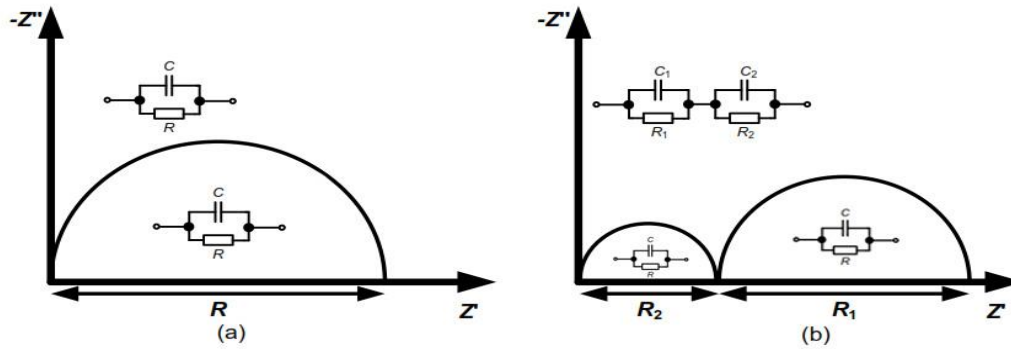
čia: E_A – aktyvacijos energija, k – Boltzmann konstanta, T_F – *Vogel-Fulcher* arba „užšalimo“ temperatūra.

Norint ištirti medžiagos elektrines savybes, dažnai yra naudojama impedanso spektroskopija. Impedansas yra bendresnė sąvoka nei varža, nes jis taip pat rodo fazės skirtumą tarp srovės ir įtampos [17]. Dėl to galima nustatyti daugiau įvairių parametrų: jonų judrį, krūvininkų aktyvacijos energiją, krūvininkų relaksaciją, difuzijos koeficientą, krūvininkų judėjimo kristale ir tarp- kristalinėje erdvėje tipą. Įtampos ir srovės santykis yra impedansas:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z) = |Z| \sin \theta + j|Z| \cos \theta, \quad (2.2.16)$$

čia: θ – fazių skirtumas tarp srovės ir įtampos.

Matuojant impedansą, tam tikrame dažnių diapazone yra gaunamas jo spektras (arba dielektrinės skvarbos spektras). Daugumos laidžių keramikų impedansas yra talpinio pobūdžio, kurio analogija būtų lygiagrečiai sujungtų varžos ir kondensatoriaus grandinės impedansas. Jis vaizduojamas kaip funkcija $\text{Im}(-Z)$ nuo $\text{Re}(Z)$ (2.2.1 (a) pav.). Šio spektro forma yra pusapskritimis, kurio skersmuo išilgai realios ašies priklauso nuo varžos, o kampinis dažnis – nuo relaksacijos trukmės (čia dažniai didėja iš kairės į dešinę), formos. Impedanso spektre išsiskiria procesai, kurių relaksacijos trukmė skirtinga: matomi du pusapskritimiai, kurie apibūdina laidumą tarp kristalo (kai dažniai žemi) ir pačiame kristale (kai dažniai aukšti) (2.2.1 (b) pav.).



2.2.1 pav. Lygiagrečiai sujungtų kondensatoriaus ir varžos impedanso spektrai: (a) vienam procesui; (b) dviem procesams

Realioji ir menamoji kompleksinės savitosios varžos dalys išreiškiamos per savitosios varžos realiąją ir menamąją dalimis:

$$\rho' = R \frac{d}{S_b}, \quad (2.2.17)$$

$$\rho'' = -X \frac{d}{S_b}, \quad (2.2.18)$$

čia: d – bandinio storis, S_b – bandinio paviršiaus plotas. Iš pilnutinės kompleksinės varžos realiosios ir menamosios dalių priklausomybės nuo dažnio, pasinaudoję *Havriliak–Negami* aproksimacija, gauname:

$$\rho^*(\omega) = \frac{1}{\sigma^*(\omega)} = \frac{\rho'(0) - \rho(\infty)}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})^\gamma} + \rho(\infty). \quad (2.2.19)$$

Iš *Havriliak–Negami* aproksimacijos apskaičiuojame relaksacijos trukmes, iš kurių yra gaunama relaksacijos trukmių priklausomybė nuo atvirkštinės temperatūros. Norint rasti krūvininkų relaksacijos trukmių aktyvacijos energiją, pasinaudojama Arenijaus (angl. *Arrhenius*) dėsnio ((2.2.14) formule).

Spektrai ne visada būna idealios pusapskritimio formos. Be to, taikant *Cole-Cole* diagramų metodą, kiekvieno proceso trukmė turėtų skirtis bent dviem eilėmis, kad būtų galima atskirti skirtingus procesus. Taip pat pasireiškia įvairių anomalijų, atsižvelgiant į medžiagą, kontaktus ir pasirinktą metodą.

Elektrinis laidumas susijęs su kompleksine dielektrine skvarba tokia formule:

$$\sigma^* = i\varepsilon^* \varepsilon_0 \omega. \quad (2.2.20)$$

Aktyvacijos energiją galima nustatyti ir iš laidumo σ temperatūrinių priklausomybių. Laidumo priklausomybė nuo dažnio yra aprašoma pagal *Almond-West* [18] dėsnį:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^S, \quad (2.2.21)$$

čia: σ_{DC} – nuo dažnio nepriklausoma laidumo dalis; ω – ciklinis dažnis; A – poliarizuotumo stiprumas; S – parametras, aprašantis atomų sąveikos stiprumą. Atidėjus σ_{DC} nuo atvirkštinės temperatūros, aktyvacijos energija randama iš *Arrhenius* dėsnio laidumui [17]:

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \exp(-E_A/kT), \quad (2.2.22)$$

čia: σ_0 – aukštoje temperatūroje.

Norint gauti daugiau informacijos apie laidumo reiškinius, vartojama savitosios varžos sąvoka [19]. Savitoji varža apskaičiuojama pagal tokią išraišką:

$$\rho^* = \frac{1}{\sigma^*} = \frac{\varepsilon' - i\varepsilon''}{\varepsilon_0 \omega (\varepsilon' + i\varepsilon'')}. \quad (2.2.23)$$

Kompleksinė savitoji varža yra modeliuojama, naudojant RC grandinę, kuri sujungta nuosekliai:

$$\rho^*(\nu) = \rho_\infty + \Delta\rho \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(\tau) d \ln \tau}{1 + i\omega\tau}, \quad (2.2.24)$$

kai $\tau = RC$.

Kai keramikoje dominuoja laidumo reiškiniai, laidumo vertei didelę įtaką turi blokuojantys kontaktai. Tai galima aprašyti apskaičiuojant elektrinius modulius. Judrus jonų laidumas gali būti susijęs su elektriniu moduliu $M^*(\omega)$, jis skaičiuojamas pagal formulę:

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} = M'(\omega) + iM''(\omega), \quad (2.2.25)$$

$$M' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}$$

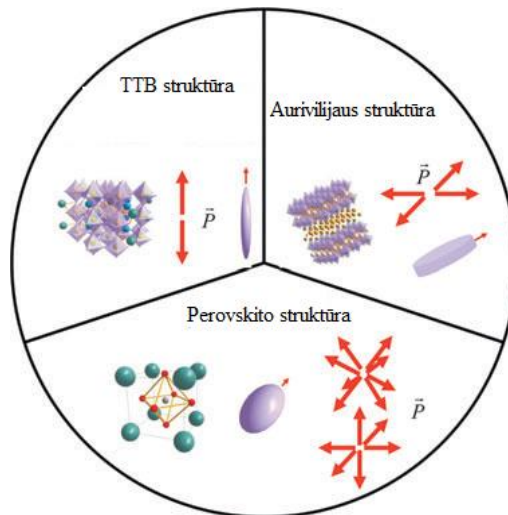
$$M'' = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}.$$

arba

$$(2.2.26)$$

2.3. Medžiagų kristalinė struktūra

Feroelektrinius relaksorius galima suskirstyti į tris pagrindines grupes pagal medžiagos struktūrą taip, kaip parodyta 2.3.1 paveiksle.



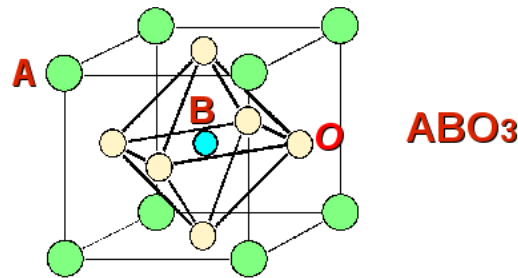
2.3.1 pav. Trys feroelektrinių relaksorių šeimos su skirtingomis tvarkos parametro (poliarizacijos) dimensijomis ir skirtingomis anizotropijomis atitinkamose polinėse nanosrityse [20]

2.3.1. Perovskito struktūra

Perovskito struktūra yra vienas iš paprasčiausių struktūros pavyzdžių, ji susideda iš dviejų skirtingų katijonų. Perovskito struktūrą galima aprašyti tokia formule: ABO_3 , čia A ir B skirtingo valentingumo cheminiai elementai, o O atomas yra deguonis. ABO_3 yra paviršiuje centruota kubinė gardelė, kur didesnio valentingumo elementas A ir deguonis O sudaro gardelės sienes, o mažesnio valentingumo atomas B būna gardelės viduje (arčiau elemento O). Perovskito gardelės struktūra vaizduojama 2.3.2 paveiksle.

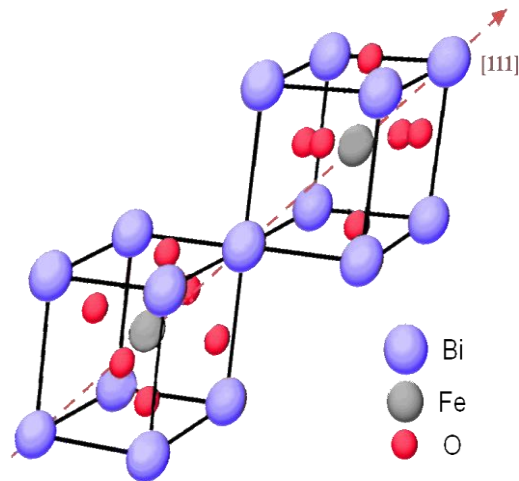
Feroelektriniai relaksoriai atrasti prieš pusšimtį metų, naudojant sudėtingus oksidus, kurie dažniausiai turi perovskito struktūrą [2]. $PbMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ (PMT) kristalas turi kubinę simetriją [21], o $(1-x)PMT-xPT$ kristalo simetrija kinta iš kubinės į tetragoninę priklausomai nuo x [22]. Feroelektrinis relaksorius $(1-x)PbMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3-xPbTiO_3$ arba $(1-x)PMT-xPT$,

arba PMT-PT kristalas taip pat turi perovskito struktūrą [22, 23, 24]. PMT-PT monokristalai buvo auginami naudojant srauto (angl. *flux*) metodą [21, 22, 23].



2.3.2 pav. Ideali perovskito struktūra

Magnetinis ir feroelektrinis ryšys ir jo pritaikymo galimybės šiuo metu yra labai aktuali mokslinė problema. Daug multiferoikų turi perovskito kristalo struktūrą ir yra retųjų žemės elementų junginiai (pvz.: $TbMnO_3$, $HoMn_2O_5$). Kiti pavyzdžiai būtų bismuto junginiai: $BiFeO_3$ ir $BiMn_3$, kurie yra ypač vertinami dėl feroelektrinių savybių reiškimosi kambario temperatūroje. Multiferoikų fizikinės savybės yra glaudžiai susijusios su junginio simetrijos ypatumais. Dėl savo įdomių fizikinių savybių multiferoikai gali būti pritaikyti kaip jungikliai, magnetinio lauko jutikliai ar nauji elektroninės atminties prietaisai. Pavyzdžiui, galima valdyti elektrinę poliarizaciją, naudojant magnetinį lauką arba, įjungus elektrinį lauką, koreguoti magnetinę fazę.



2.3.3 pav. Bismuto ferito struktūra

Ieškant medžiagų su kuo lengviau pritaikomomis savybėmis, buvo atkreiptas dėmesys į bismuto feritą ($BiFeO_3$ arba BFO) (2.3.3 pav.) dėl jo feroelektrinių ir magnetinių savybių koegzistavimo. Dėl paprastos kristalinės ir cheminės struktūros BFO yra daugiausia tirta multiferoikų medžiaga. Dėl jo neįprastos magnetinės simetrijos pasireiškia ir labai unikalios savybės. Be

išskirtinės struktūros, BiFeO_3 turi unikalių savybių, tokių kaip aukštos Kiuri ($T_C = 1083 \text{ K}$) ir *Neel* ($T_N = 643 \text{ K}$) temperatūros [25]. Nors ši medžiaga turi didelį potencialą, bet susiduriama su sunkumais, derinant magnetines ir feroelektrines savybes, nes joms reikalingos simetrijos yra sunkiai suderinamos viena su kita, todėl reikia kompromiso. Šį kompromisą stengiamasi pasiekti pridedant retųjų žemės elementų (pvz.: Nd, La, Sm, Dy), kurie išryškina multiferoikams būdingas savybes.

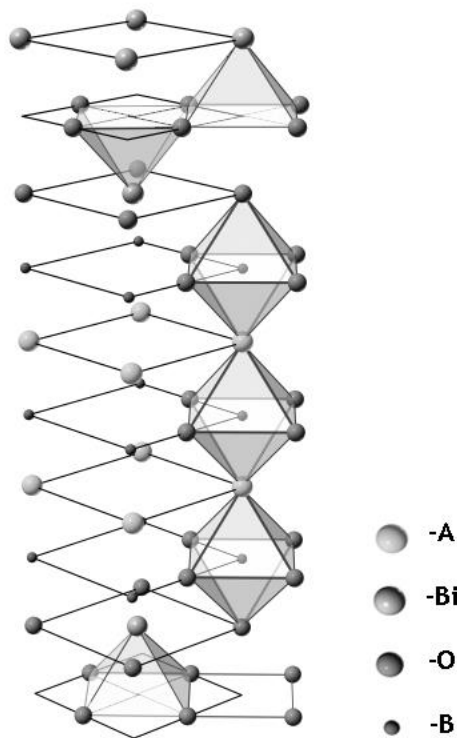
$\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ (BSF) keramikos buvo sintetamos pagal dviejų pakopų kietojo kūno reakcijos metodą, naudojant Bi_2O_3 , Sm_2O_3 ir Fe_2O_3 oksidus [26]. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ keramika turi dielektrinių ir magnetinių savybių. Šis keramikos junginys buvo ištirtais įvairiais tyrimo metodais [27, 28, 29, 30]. Vienas iš atliktų tyrimų buvo diferencinė skenavimo kalorimetrija (DSC), kuri parodė, kad į BFO įterpus samario, fazinio virsmo temperatūra T_c slenka link žemesnės temperatūros, pavyzdžiui, BFO – 1103 K, o įterpus samario, fazinio virsmo temperatūra T_c sumažėja (BSF10 – 721 K, BSF15 – 582 K) [30]. Remiantis pateiktais literatūroje rezultatais galima teigti, kad BSF, didinant samario koncentraciją, magnetinė histerezės kilpa didėja ir plečiasi. Rentgeno spindulių difrakcijos matavimai parodė, kad $x = 0,1$ koncentracija turi romboedrinę gardelės struktūrą, o $x = 0,2$ – ortorombinę, bet esant $x = 0,15$ samario koncentracijai, kristalinė gardelė turi du ortorombinės gardelės komponentus [26, 27, 30, 31].

$\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,2$) keramikos buvo sintetamos, naudojant dviejų pakopų kietojo kūno reakcijos metodą, jungiant Bi_2O_3 , Dy_2O_3 ir Fe_2O_3 oksidus, siekiant gauti norimą disprozio koncentraciją [32]. Šis keramikos junginys buvo ištirtas rentgeno spindulių difrakcijos metodu, kurio matavimai parodė, kad, didėjant Dy koncentracijai, kristalo struktūra laipsniškai kinta iš pradinės romboedrinės ($x = 0$) į ortorombinę ($x = 0,3$) [32]. Svarbu pabrėžti, kad šios dvi struktūros gali egzistuoti kartu vienu metu. Disprozio jonų didinimas pagerina dielektrines savybes ir sukelia silpną feromagnetinį momentą kambario temperatūroje [32, 33]. Romboedrinį-ortorombinį $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ fazės virsmą nulemia struktūriškai nevienalytės būsenų struktūros, kurios sustiprina

multiferoinę sąveiką. Ortorombinė fazė padidina spontaninę magnetizaciją, o pradinė antiferomagnetinė romboedrinė fazė atsako už spontaninę poliarizaciją [33].

2.3.2. Aurivilijaus struktūra

1949–1950 metais Bengtas Aurivilijus parašė tris svarbius darbus, kuriuose nagrinėjo metalų oksidų grupes, turinčias bismuto oksidų sluoksnį perovskito struktūroje. Šias medžiagų grupes galima aprašyti bendra formule: $\text{Bi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$ (čia $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Na}, \text{K}$, $\text{B} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ir n – numeris perovskito sluoksnio išilgai c ašies). A komponentė gali būti mono-, di- ar trivalentis jonas arba jų mišinys [34].



2.3.4 pav. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ struktūra [35]

Aurivilijaus struktūra yra sudaryta iš kelių struktūrinių elementų: $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ ir $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ [35]. $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ sluoksnis yra įterptas į perovskito struktūrą turintį $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ elementą, čia $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$. Aurivilijaus

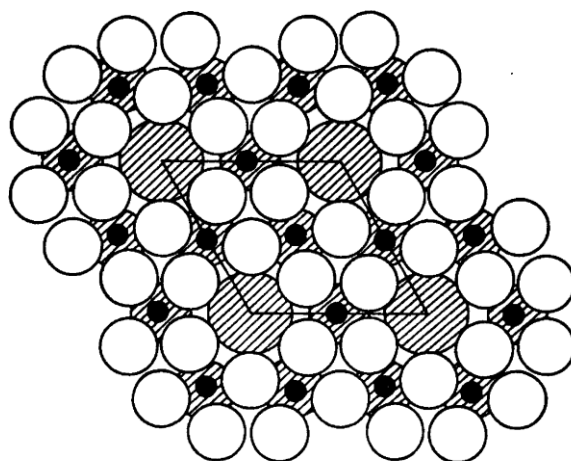
struktūra ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) su trimis išpraustais perovskito sluoksniais tarp dviejų bismuto oksido sluoksnių vaizduojama 2.3.4 paveiksle.

Aurivilijaus struktūrą turinčios medžiagos yra labai svarbios dėl plataus jų pritaikymo feroelektriniams, pjezoelektriniams, mikroelektromechaniniams įtaisams ir dielektrinėms medžiagoms.

Naujos Aurivilijaus struktūros multiferoinės medžiagos gali būti perspektyvūs junginiai. Buvo pabandyta į BIT struktūrą įterpti magnetinių savybių turintį retųjų žemių metalą gadolinį (Gd). Šiame darbe yra pateikiami šių medžiagų, t. y., $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) ir $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 1$ ir $x = 1,5$) (BGT), dielektriniai tyrimai. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ keramika buvo sintetinama kietojo kūno reakcijų metodu, naudojant Bi_2O_3 ir TiO_2 oksidus. Struktūriniai tyrimai, atlikti rentgeno spindulių difrakcija (XRD), parodė, kad ortorombinė (B2cb) kristalinė gardelė $a = 5.4464 \text{ \AA}$, $b = 5.4074 \text{ \AA}$ ir $c = 32.831 \text{ \AA}$ yra kambario temperatūroje [36]. BIT keramikos Kiuri taškas yra apie 943 K [36, 37, 38, 39]. Keramikos $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 1$ ir $x = 1,5$) buvo sintetamos kietojo kūno reakcijų metodu, naudojant Bi_2O_3 , Gd_2O_3 ir TiO_2 oksidus [39]. $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ keramikos struktūra labai panaši į $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ keramikos kristalinę struktūrą, skirtumas tik tas, kad, įterpus gadolinio (Gd) koncentracijos, yra slopinama BIT polinė junginio struktūra. XRD matavimu nustatyta $\text{Bi}_{2.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ortorombinė (B2cb) ir tetragoninė (I4/mmm) kristalinė gardelė [39]. Tetragoninė ir ortorombinė simetrijos yra identiškos ir sunkiai atskiriamos viena nuo kitos.

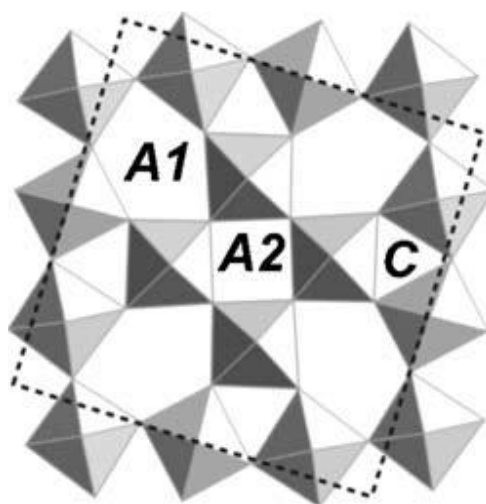
2.3.3. TTB struktūra

Tetragoninės volframo bronzos (TTB) struktūra yra susijusi su heksagonine volframo bronza (angl. *Hexagonal Tungsten Bronze*) (2.3.5 pav.) arba, tiksliau, su kalio volframo oksidu $\text{K}_{0.475}\text{WO}_3$, tirtu 1953 metais [40]. Vieno iš pirmųjų ir pačių svarbiausių TTB niobatų $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{10}$ atradimas [41] davė pradžią plačiai šias medžiagas tirti bei naujiems junginiams, pasižymintiems feroelektrinėmis ir relaksorių savybėmis, sintetinti [42].



2.3.5 pav. Heksagoninės volframo bronzos kristalo struktūra [40]

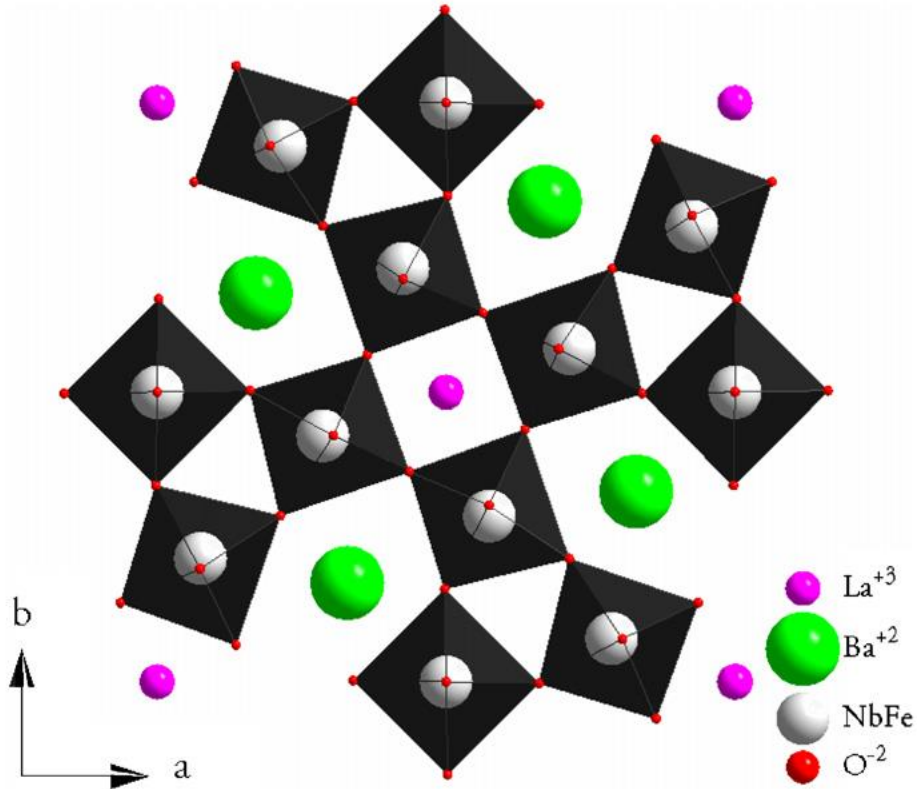
Pagrindinė TTB kristalo struktūros ypatybė yra trijų tipų mazgai, susidarantys oktaedrinėje jo struktūroje. Ši ypatybė leidžia chemikams sintetinti daug įvairių kristalo atmainų, atliekant įvairių medžiagų jonų pakeitimus, taip gaunama įdomiomis savybėmis pasižyminčių junginių. Pakeitimai yra galimi ne tik kristalo mazguose, bet ir pačių oktaedrų viduje.



2.3.6 pav. Scheminis TTB struktūros vaizdas, nukreiptas c ašies kryptimi [44]

Trijų tipų mazgai (trikampis C, keturkampis A2 ir penkiakampis A1) susidaro dėl sudėtingo deformuotų BO_6 oktaedrų junginio (2.3.6 pav. ir 2.3.7 pav.), čia deguonies jonai O^{2-} yra išsidėstę jo kampuose. Kristalo struktūrą galima aprašyti tokia bendrąja formule $\text{A}_1\text{A}_2\text{A}_4\text{C}_4(\text{B}_1\text{B}_2)_8\text{O}_{30}$ [41, 43].

Mažiausias tarpas tarp oktaedrų (trikampis C) paliekamas neužimtas, tada paprastesnė bendroji formulė užpildytai TTB struktūrai $A_6B_{10}O_{30}$.



2.3.7 pav. $Ba_2REFeNb_4O_{15}$ kristalinė struktūra išilgai c ašies kryptimi [45]

Manoma, kad užpildytos struktūros tetragoninės volframo bronzos medžiagų dielektrinės savybės yra nulemtos A1 ir A2 mazguose esančių jonų joninių spindulių skirtumo ΔR . Šis specialus parametras laikomas vienu iš pagrindinių veiksnių, nulemiančių TTB savybes. Junginiai su didesniu ΔR turi aiškią feroelektrinio fazinio virsmo nulemtą dielektrinės skvarbos smailę kartu su dielektrine relaksacija, kai temperatūra yra žemesnė negu fazinio virsmo temperatūra. ΔR mažėjant, smailė išplinta, tampa panaši į būdingą feroelektriniams relaksoriams, o žemoje temperatūroje dispersija sustiprėja [46].

Ištirta nemažai TTB struktūros medžiagų, kurių dalis pasižymi išskirtinėmis savybėmis, pavyzdžiui, $Ba_2REFeNb_4O_{15}$ ($RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$) junginių grupė. Tyrimai rodo, kad keramikos su neodimiu, samariu ir

europiu yra feroelektrikai, kurių Kiuri temperatūra kinta nuo 320 K iki 450 K. Keramika su praeodimiu, kai temperatūra žemesnė nei 170 K, bei keramika su gadoliniumu žemiau 300 K pasižymi feroelektrinių relaksorių savybėmis. Be to, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd junginiams kambario temperatūroje būdingos ne tik feroelektrinės, bet ir magnetinės histerezės kilpos [47]. $Ba_2REFeNb_4O_{15}$ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) junginiai gauti kietojo kūno reakcijos metodu naudojant oksidus $BaCO_3$, Fe_2O_3 , Nb_2O_5 ir RE_2O_3 , sintetintus 1573 K temperatūroje [47].

Gryname $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$ junginyje šildant yra matoma dielektrinės skvarbos anomalija, susijusi su faziniu virsmu iš feroelektrinės fazės. Dielektrinės skvarbos smailė, kurios pozicija nepriklauso nuo dažnio, būna esant 325 K. Šaldant smailė pasislenka žemesnių temperatūrų link [48]. Užfiksuota dielektrinės skvarbos anomalija nėra būdinga klasikiniam pirmos rūšies faziniam virsmui, taip pat ϵ' temperatūrinė priklausomybė paraelektrinėje fazėje neatitinka klasikinio *Curie-Weiss* dėsnio [48]. Galima to priežastis yra moduluotos TTB kristalo struktūros susidarymas, sukeltas deguonies oktaedrų pokrypio, šis, savo ruožtu, sukelia į keturkampius A2 mazgus įterpto neodimio - Nd^{3+} poslinkį iš centrosimetrinės padėties [45].

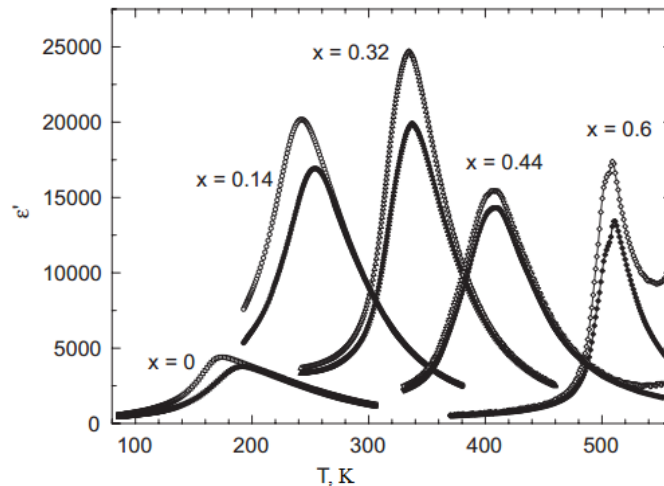
$Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$ gardelėje oktaedro struktūros vidus yra atsitiktine tvarka užimtas geležies - Fe^{3+} , niobio - Nb^{5+} arba tantalo - Ta^{5+} katijonų. Tantalo ir niobio koncentracija yra skirtinga. A1 ir A2 pozicijos yra užimtos bario - Ba^{2+} ir neodimio - Nd^{3+} katijonų [47]. Žinoma, kad niobio jonai yra feroelektriškai aktyvūs, o tantalo jonai – ne, todėl jų įterpimas gali stipriai paveikti medžiagos savybes.

2.4. Medžiagų dielektrinės savybės

2.4.1. PMT

$Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ arba PMT keramikų ir kristalų dielektriniai spektrai buvo tirti plačiame dažnių diapazone [49, 50, 51]. PMT keramikoje 200 K temperatūros aplinkoje yra matoma dielektrinė dispersija, būdinga feroelektriniams relaksoriams, kurios realioji dielektrinės skvarbos dalis yra apie

5100 esant 1 kHz dažniui ir 188 K temperatūrai, o menamoji – apie 370, esant tam pačiam dažniui ir 168 K temperatūrai [49, 50, 51]. Iš PMT keramikos realiosios dielektrinės skvarbos maksimumo padėčių buvo apskaičiuoti parametrai: $T_f = 144$ K, $f_0 = 3,8 \times 10^{13}$ Hz ir $E_A = 0,093$ eV [50]. PMT kristalas taip pat yra feroelektrinis relaksorius, jo realioji dielektrinės skvarbos dalis yra apie 4200, esant 1 kHz dažniui ir 175 K temperatūrai, o menamoji – apie 390, kai dažnis 1 kHz ir temperatūra 155 K [21]. PMT kristalui iš realiosios dielektrinės skvarbos maksimumo padėčių, kai dažniai skirtingi, buvo gauti *Vogel–Fulcher* dėsnio parametrai: $T_f = 115$ K, $f_0 = 3,2 \times 10^{14}$ Hz ir $E_A = 1700$ K [21, 52] ir priskirta *Curie-Weiss* temperatūra $T_{C-W} = 262$ K [21].



2.4.1 pav. (1-x)PMT–xPT dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros (100 Hz – tuščiaviduriai simboliai, 100 kHz – visiškai užpildyti simboliai) [23]

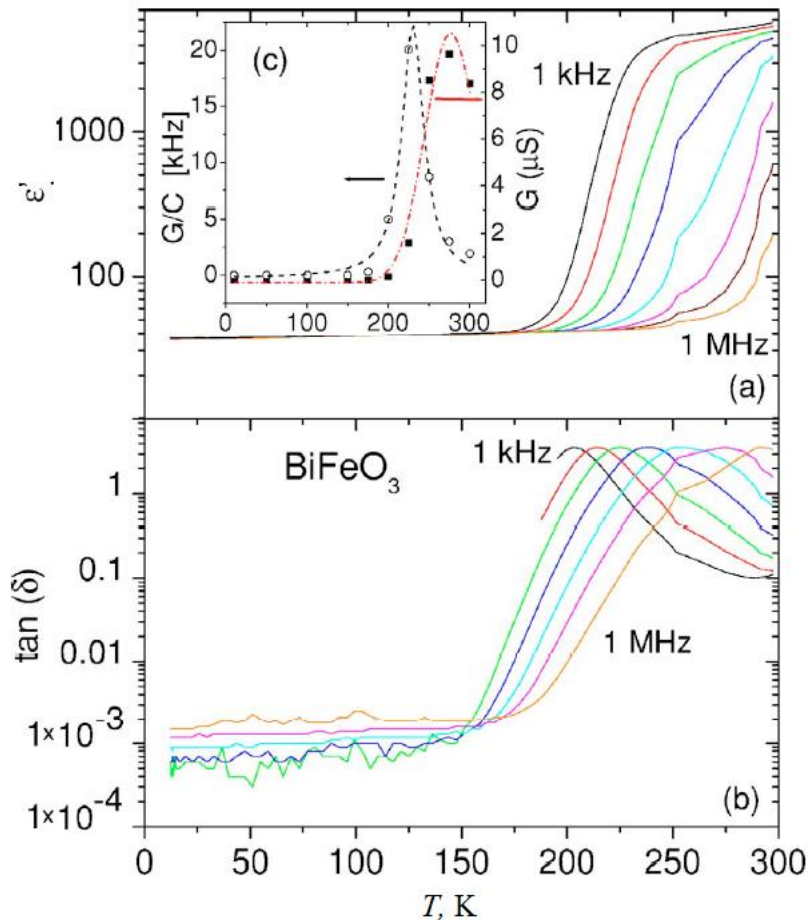
Įdomių rezultatų gauta $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ arba (BMT) kristale, kad dielektrinė skvarba visada yra lygi 20,5 nuo 0 K iki 300 K temperatūrų intervale ir nuo 100 Hz iki 1 MHz dažnių diapazone [52]. $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ -5% PbZrO_3 keramika yra relaksorius, kurio *Curie-Weiss* temperatūra, kaip manoma, yra $T_{C-w} = 308$ K [53]. $(1 - x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbZrO}_3$ arba $(1 - x)\text{PMT}$ - $x\text{PZ}$ ($0,45 < x < 0,55$) keramika taip pat yra feroelektrinis relaksorius, turintis didelę realiosios dielektrinės skvarbos vertę (nuo 26 000 iki 22 000) [54]. Relaksoriaus PMT keramikoje su 90% PbZrO_3 vyrauja *Debye* tipo relaksacija [55]. (1 –

x)PMN– x PbTiO₃ ($x = 0,3$ arba trumpiau – PMN-30PT) keramikoje dielektrinė dispersija matoma apie 600 K temperatūrai ir dominuoja *Maxwell–Wagner* tipo relaksacija [5, 56]. PMT-PT kristale (kai x yra nuo 0 iki 0,6) dielektriniai matavimai, atlikti nuo 0,1 kHz iki 100 kHz dažniu diapazone, parodė, kad PMT kristalas, esant 0,4PMT–0,6PT, iš relaksoriaus tampa feroelektriku (2.4.1 pav.) [22, 23].

2.4.2. BFO

Bismuto ferito keramikos dielektrinės savybės yra tiriamos iki dabar dėl jam būdingų kartu esamų feroelektrinių ir magnetinių savybių. Atliktų tyrimų dielektrinės spektroskopijos metodu yra labai mažai, o tuo labiau mikrobangų dažnių diapazone. Čia galima išskirti literatūrą [57], kurioje nustatyta, kad feroelektrinio fazinio virsmo aplinkoje BFO dielektrinės savybės, kai dažniai žemesni (žemiau 1 MHz), yra nulemtos *Maxwell–Wagner* relaksacijos (2.4.2 pav.), o esant aukštesniems dažniams – minkštosios modos. BFO keramikos dielektrinė dispersija labai priklauso nuo gamybos, kuri turi įtakos laidumo reiškiniams ir dielektrinės skvarbos vertei, sąlygų [25, 58, 59, 60]. Kai dažnis 1 kHz ir aukštesnėje nei kambario temperatūroje (nuo 349 K iki 470 K) šildymo ir šaldymo procesai nesutampa ir atsiranda histerezės kilpos [61]. Žemoje temperatūroje (227 K – 283 K) dominuoja *Debye* tipo dielektrinė dispersija, kurios relaksacijos trukmės aktyvacijos energija $E_A = 0,325$ eV (100 Hz – 1 MHz) ir $E_A = 0,690$ eV (1 kHz – 10 MHz) [60]. Aukštesnėje nei kambario temperatūroje (nuo 300 K) BFO keramikoje pradeda dominuoti laidumo reiškiniai, kuriems esant būna *Maxwell–Wagner* relaksacija [25, 60, 62]. Esant 1 Hz ir 1 MHz dažnių diapazonui ir 100 K – 900 K temperatūrų intervalui apskaičiuota DC laidumo aktyvacijos energija yra $E_\sigma = 390$ meV [62]. Žemuose dažniuose dominuoja laidumo reiškiniai dėl esančių vakansijų ($V_{O^{2+}}$ ir $V_{Bi^{3-}}$) [30], todėl matomas dielektrinės skvarbos padidėjimas [63]. Samario bismuto ferito keramikoje dominuoja *Maxwell–Wagner* relaksacija [64]. Didinant samario koncentraciją BFO, dielektriniai nuostoliai mažėja [65]. Buvo tirti BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O₃ (BFMO) ir BFMO su La nuo 5 % (Bi_{0.95}La_{0.05}Fe_{0.95}Mn_{0.05}O₃)

iki 25 % ($\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$) keramikų dielektriniai spektrai. BFMO keramikos dielektrinė skvarba, kai dažnis 20 Hz, yra apie 580, bet įterpus La ir didinant La koncentraciją, dielektrinė skvarba sumažėja iki 75 [66].



2.4.2 pav. BFO keramikos (a) dielektrinės skvarbos, (b) dielektrinių nuostolių priklausomybė nuo temperatūros esant žemiems dažniams. Įterptame (c) paveiksle pavaizduota laidumo ir talpos santykio priklausomybė nuo temperatūros [57]

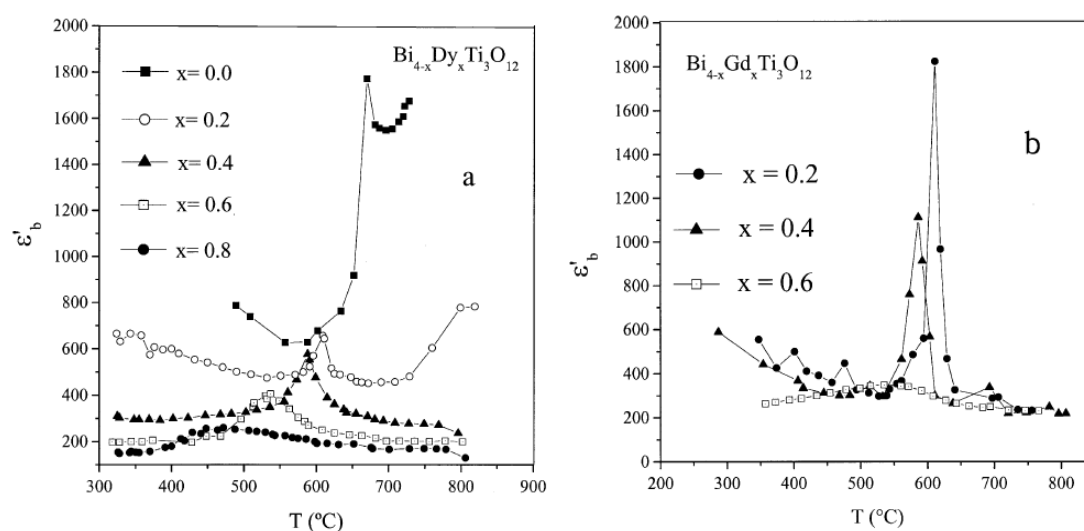
$\text{Bi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($x = 0, 0,005, 0,01, 0,015$) keramikoje Ti didėjimas turi įtakos dielektriniam nuostoliams, o tai tik sustiprina feroelektrines savybes [63]. BiFeO_3 (BFO) ir $\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ ($x = 0$ (BNFO), 0,05 (BNFSO5), 0,10 (BNFSO10)) keramikose dominuoja laidumo reiškiniai, kur iš elektrinio modulio buvo apskaičiuota aktyvacijos energija: BFO – $E_A = 0,69$ eV, BNFO – $E_A = 0,75$ eV, BNFSO5 – $E_A = 0,85$ eV ir BNFSO10 – $E_A = 0,85$ eV [67].

$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,05, 0,1, 0,15, 0,2$) keramikoje dielektrinės skvarbos vertei La įterpimas neturėjo didelės įtakos (aukštesniuose dažniuose vos matoma dielektrinė dispersija), bet feroelektrinių ir magnetinių savybių pokytis aiškiai matomas [68]. $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,05, 0,1$) keramikos elektrinės savybės matuotos nuo 1 kHz iki 100 kHz dažnių diapazone ir nuo 313 K iki 623 K temperatūrų intervale ir nustatyta dielektrinė dispersija [69]. Remiantis [69] literatūra, $\text{Bi}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{FeO}_3$ keramikoje yra perėjimas į antiferomagnetinę fazę ir joje matoma smailė ties 423 K temperatūra, kuri yra siejama su *Neel* temperatūra. $\text{Bi}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{FeO}_3$ keramikos Kiuri temperatūra yra $T_C = 600$ K [70]. $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ keramikoje iki 1 MHz žemuose dažniuose dominuoja laidumo reiškiniai [27, 33, 71, 72]. $\text{Bi}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{FeO}_3$ *Neel* temperatūra yra $T_N = 473$ K, t. y., $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ didinant disprozio koncentraciją, *Neel* temperatūra mažėja (BFO $T_N = 638$ K) [71].

2.4.3. BIT

$\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ keramikoje realioji dielektrinė skvarba yra 212 K temperatūroje, esant 1 kHz dažniui, o perėjimas iš feroelektrinės į paraelektrinę fazę yra matomas ties virsmo temperatūra $T_C = 828$ K [73]. $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$ keramikoje Kiuri temperatūra $T_C = 1186$ K yra matoma aukštesniuose dažniuose (ties 1 MHz), o aukštos temperatūros iš DC laidumo nustatytas draudžiamas energijos tarpas yra $3,4 \pm 0,2$ eV [74]. $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ keramikoje aukštoje temperatūroje (nuo kambario iki 1103 K temperatūros), esant 1 MHz dažniui, yra dvi aiškiai matomos dielektrinės anomalijos ties 1007 K ir 1090 K temperatūromis. Tai rodo, kad yra du faziniai virsmai [75]. $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ keramikoje dominuoja laidumo reiškiniai. Pagal AC laidumo priklausomybę nuo temperatūros ir pagal *Arrhenius* dėsnį apskaičiuotos aktyvacijos energijos vertės yra: $E_A = 0,156$ eV (476 K – 639 K), $E_A = 0,262$ eV (652 K – 966 K) ir $E_A = 0,707$ eV (980 K – 1095 K) [75]. $\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ keramikoje realiosios dielektrinės svarbos dalyje maksimumo padėtis yra ties 798 K temperatūra, medžiaga yra feroelektrikas, o $\text{Bi}_{3,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ keramikoje dielektrinė dispersija yra panaši į feroelektrinio relaksoriaus [76]. $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (kai $\text{R}_x = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$

ir Dy) keramikoje, didinant retųjų žemių metalų koncentraciją, Kiuri temperatūra T_c slenka žemesnių temperatūrų link, pavyzdžiui, $\text{Bi}_{3.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ $T_c = 891$ K, o $\text{Bi}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ $T_c = 735$ K [77]. $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (kai $\text{R}_x = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ir Dy) keramikoje didinant x laidumas mažėja ir, kai $x \geq 0,6$, feroelektrikas tampa relaksoriumi (2.4.3. pav.) [77]. $\text{Bi}_{4-x}\text{Ce}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$) (BCeT) keramikoje dominuoja *Maxwell–Wagner* relaksacija ir, didinant Ce koncentraciją, aktyvacijos energija didėja [78].

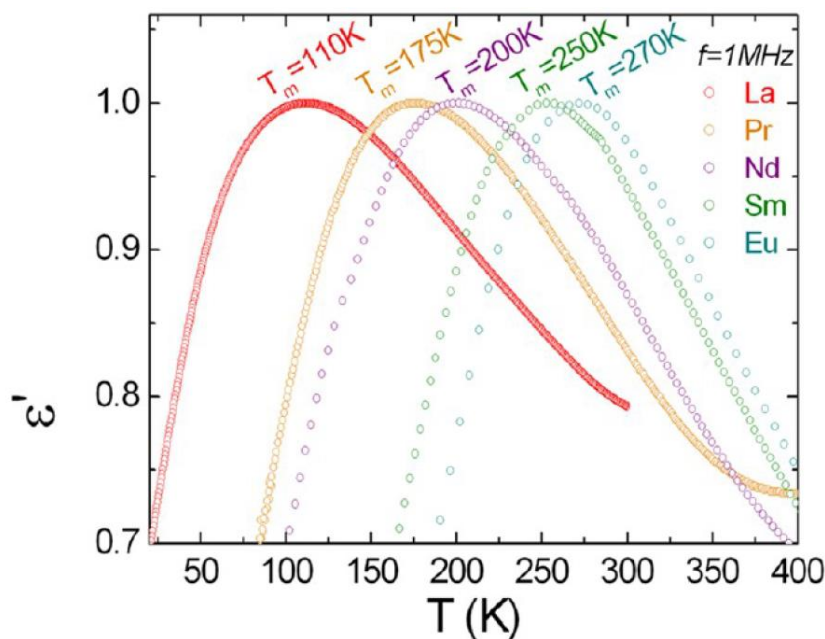


2.4.3 pav. Dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros (a) $\text{Bi}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0,8$) ir (b) $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($0,2 \leq x \leq 0,6$) keramikoje [77]

2.4.4 TTB

$\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN61) kristalas yra relaksorius, kurio 345 K temperatūros aplinkoje nagrinėjamos polinės nanosritys [79]. $\text{Ba}_5\text{AFe}_{0.5}\text{Ta}_{9.5}\text{O}_{30}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Li}$) keramikoje dominuoja laidumo reiškiniai ir pagal *Arrhenius* dėsnį apskaičiuota aktyvacijos energija yra $E_A = 1,28$ eV ($\text{Ba}_5\text{KFe}_{0.5}\text{Ta}_{9.5}\text{O}_{30}$) ir $E_A = 1,07$ eV ($\text{Ba}_5\text{LiFe}_{0.5}\text{Ta}_{9.5}\text{O}_{30}$) [80]. $\text{Ba}_6\text{FeNb}_9\text{O}_{30}$ keramikoje dielektrinėje dispersijoje 123 K–573 K temperatūrų intervale ir nuo 5 Hz iki 1 MHz dažnių diapazone dominuoja dvi dielektrinės anomalijos, kurių realioji dielektrinės svarbos vertė yra apie 10^4 – 10^5 [81]. $\text{Ba}_2\text{GdFeNbTa}_3\text{O}_{15}$ keramikoje dielektrinė dispersija būna 600 K – 870 K temperatūrų intervale, tai yra *Debye* tipo

relaksacija [82]. $Ba_2GdFeNbTa_3O_{15}$ keramikoje pagal *Arrhenius* dėsnį iš dielektrinės relaksacijos apskaičiuota aktyvacijos energija yra $E_A = 1,34$ eV, o iš DC laidumo $E_A = 1,30$ eV [82]. $Ba_{6-2x}Eu_{2x}Fe_{1+x}Nb_{9-x}O_{30}$ ($0,6 < x < 1,0$) keramikoje, didinant Eu koncentraciją, iš relaksoriaus tampa feroelektriku (kai $x \geq 0,9$) [83]. Feroelektrinio relaksoriaus $Ba_4Bi_2Fe_2Nb_8O_{30}$ keramikoje yra matoma dielektrinė dispersija (nuo 150 K iki 300 K temperatūros intervale), pagal kurios maksimumo padėtį, pasinaudojus *Vogel–Fulcher* dėsniumi, yra apskaičiuoti parametrai: $E_A = 0,021$ eV, $T_f = 209,7$ K ir $f_0 = 1,15 \times 10^8$ Hz [84]. $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Eu$) keramika turi relaksoriaus savybių esant tam tikroms T_m maksimalioms temperatūroms (2.4.4 pav.) [85]. Esant tam tikrai koncentracijai x $(Ba,Sr)_2Ln(Fe,Nb,Ta)_4O_{15}$ keramika turi ir relaksoriaus, ir feroelektriko savybių [86].



2.4.4 pav. $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Eu$) keramikos dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros, kai dažnis 1 MHz [85]

3. APARATŪRA IR MATAVIMO METODAI

3.1. Dielektrinių savybių tyrimai žemo dažnio elektriniuose laukuose

Tyrimai buvo atliekami 20 Hz – 1 MHz dažnių ir nuo 25 K iki 1050 K temperatūrų intervale, kuris buvo suskirstytas į tris dalis pagal matavimo sistemą: uždaro ciklo kriostatas (nuo 25 K iki 300 K), elektrinė krosnis kartu su skystojo azoto kriostatu (nuo 140 K iki 500 K) ir aukštatemperatūrė elektrinė krosnis (nuo 300 K iki 1050 K). Struktūrinė stendo schema vaizduojama 3.1 paveiksle.



3.1 pav. Žemų dažnių dielektrinių matavimų struktūrinė schema (A – matuojamo bandinio vieta; B – matavimo įranga; C – elektrinė krosnelė su bandinio laikikliu; D – kriostato matavimo įranga; E – kriostatas)

Žemų temperatūrų intervale, nuo 140 K iki 500 K, buvo matuojama kondensatoriaus talpa ir nuostolių kampo tangentas, naudojant LCR matuoklį (Hewlett Packard 4284). Iš matavimo duomenų buvo apskaičiuota menamoji ir realioji dielektrinės svarbos dedamosios:

$$\varepsilon' = \frac{(C_m - C_0)d}{\varepsilon_0 S_b} + 1, \quad (3.1.1)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \frac{(C_m \tan \delta_m - C_0 \tan \delta_0)}{C_m - C_0}, \quad (3.1.2)$$

čia: C_m – matuojama talpa; $\tan \delta_m$ – matuojamasis nuostolių kampas; C_0 – tuščios sistemos talpa; $\tan \delta_0$ – sistemos nuostolių kampo tangentas; d – bandinio storis; S – bandinio plotas. Iš to galima apskaičiuoti kompleksinę dielektrinę skvarbą $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$.

Maitinimo šaltinis yra skirtas šildyti (iki 500 K) bei šaldyti (iki 140 K) bandinį. Šaldant yra naudojamas skystasis azotas.

Aukštesnei temperatūrai (iki 1050 K) pasiekti yra naudojama elektrinė krosnelė, tačiau šiuo atveju su Keithley Integra 2700 multimetru yra matuojama ne kondensatoriaus talpa, o kompleksinės varžos priklausomybė, iš kurios paskui apskaičiuojama kompleksinė dielektrinė skvarba [1]:

$$\varepsilon' = \frac{d}{\varepsilon_0 S_b \omega} \cdot \frac{-X}{X^2 + R^2}, \quad (3.1.3)$$

$$\varepsilon'' = \frac{d}{\varepsilon_0 S_b \omega} \cdot \frac{R}{X^2 + R^2}, \quad (3.1.4)$$

čia X – matuojama realioji varžos dalis; R – matuojamos varžos menamoji dalis.

Kai bandinys yra šaldomas uždaro ciklo kriostate (iki 25 K), temperatūra matuojama ir valdoma naudojant diodą. Visose sistemose temperatūros kitimo sparta buvo apie 1 K/min.

Korektiškam matavimui atlikti reikalingas tam tikrų matmenų bandinys. Jis ; specialiomis staklėmis išpjaunamas iš turimos keramikos. Bandinio kontaktinės plokštumos nušlifuojamos ir padengiamos sidabro arba platinos pasta, gaunamas plonas kontaktas su kuo mažesne varža. Prieš pradėdant matuoti paruoštą bandinį, jo kontaktai yra atkaitinami tam tikroje temperatūroje, kuri priklauso nuo matuojamo bandinio.

3.2. Dielektriniai matavimai bendraašės linijos metodu

Kompleksinis atspindžio koeficientas aukštesnių nuo 300 kHz iki 2 GHz dažnių intervale matuojamas vektoriniu analizatoriumi Agilent 8714E, o nuo 1 GHz iki 5 GHz – analizatoriumi Agilent E8363B. Tyrimai atlikti nuo 140 K iki 500 K temperatūrų intervale. Struktūrinė bendraašės linijos schema vaizduojama 3.2 paveiksle. Analizatorius matuoja atspindžio koeficientą nuo apkrovos, iš kurio ir skaičiuojama kompleksinė dielektrinė skvarba. Ji skaičiuojama pagal statinio plokščiojo kondensatoriaus modelį, kuris yra aptariamasis toliau.

Bandinio kompleksinė dielektrinė skvarba skaičiuojama pagal bendrą 3.1.1 formulę, kurioje yra įskaitomi dielektriniai nuostoliai, tada turime:

$$\varepsilon^* = \frac{C_m^* - C_0^*}{\varepsilon_0 S'} d + 1, \quad (3.2.1)$$

čia: C_m^* – matuojama sistemos talpa su bandiniu, C_0^* – matuojama sistemos talpa be bandinio, S' – bandinio plotas.

Analizatoriumi yra matuojamas kompleksinis atspindžio koeficientas su matuojamojo bandinio ir sistemos impedansu, kurio talpą reikia apskaičiuoti iš formulės:

$$R^* = \frac{Z_c^* - Z_0}{Z_c^* + Z_0}. \quad (3.2.2)$$

čia: Z_c^* – matuojamo bandinio impedansas, kuris lygus $Z_c^* = 1/\omega C_c^*$, o Z_0 – banginė bendraašės linijos varža, lygi 50 Ω . Skaičiavimo metodika detalai aprašyta nurodytoje literatūroje [87].

Prieš pradėdant matavimą, atliekamas kalibravimas, siekiant pašalinti sisteminės paklaidas. Tam naudojamos trys skirtingos apkrovos: suderinta apkrova, atvira linija ir užtrumpinta linija. Buvo išpjauti, nušlifuoti ir sidabro pasta padengti nauji bandiniai. Temperatūros kitimo greitis palaikomas apie 1 K/min. Šildant aukščiau kambario temperatūros, bandinio temperatūrai nustatyti buvo naudojama platininė varža, kurios parametrai priklauso nuo temperatūros ir buvo matuojami Keithley Integra 2700 multimetru. Šaldant

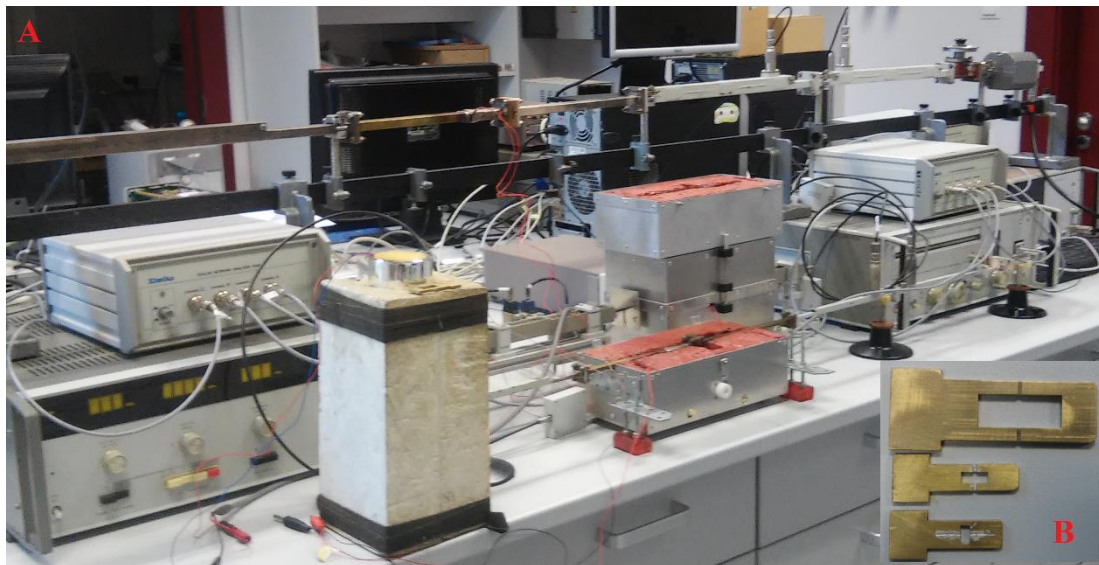
žemiau kambario temperatūros, buvo naudojamas kalibruotas diodas, matuojama Lakeshore temperatūros matuokliu ir valdikliu. Bandiniai matavimo metu buvo netaisyklingo lygiagretainio formos. Bandinio kontaktams naudojama sidabro arba platinos pasta.



3.2 pav. Bendrašės linijos matavimo stendo struktūrinė schema (A ir B – matavimo įranga; C – matuojamo bandinio vieta)

3.3. Dielektrinių savybių tyrimas mikrobangų dažnių diapazone

Nustatant dielektrines medžiagų savybes centimetriniame ir milimetriniame bangų diapazone, plačiai naudojamas bangolaidinis metodas. Mikrobangų skaliariniai atspindžio ir pralaidumo koeficientų moduliai, arba kompleksinio atspindžio parametrai (modulis ir fazė), nustatomi automatizuotu bangolaidiniu spektrometru. Naudojant keletą skleidimo generatorių (8–12 GHz, 12–17 GHz, 26–37 GHz, 37–53 GHz ir t. t.) ir skirtingo skerspjuvio bangolaidžius, šiuo metodu galima nustatyti atspindžio ir pralaidumo koeficientų modulių vertes nuo 8 GHz iki 150 GHz. Diapazono juostos plotį lemia bangolaidinio trakto pralaidumo ir mikrobangų generatoriaus juostos plotis.



3.3 pav. Aukštų dažnių matavimo stendo struktūrinė schema (A – matavimo įranga; B – matuojamo bandinio laikikliai)

Bangolaidžiu sklinda H_{10} moda. Bandinio vietoje elektrinio lauko stipris bangolaidyje yra maksimalus, o magnetinio lauko stipris – minimalus. Skaliariniu grandinių analizatoriumi yra matuojami atspindžio ir pralaidumo

koeficientų moduliai. Kompleksinė dielektrinė skvarba randama sprendžiant netiesinę kompleksinę lygtį:

$$\varepsilon^* = f(R, T) \quad (3.3.1)$$

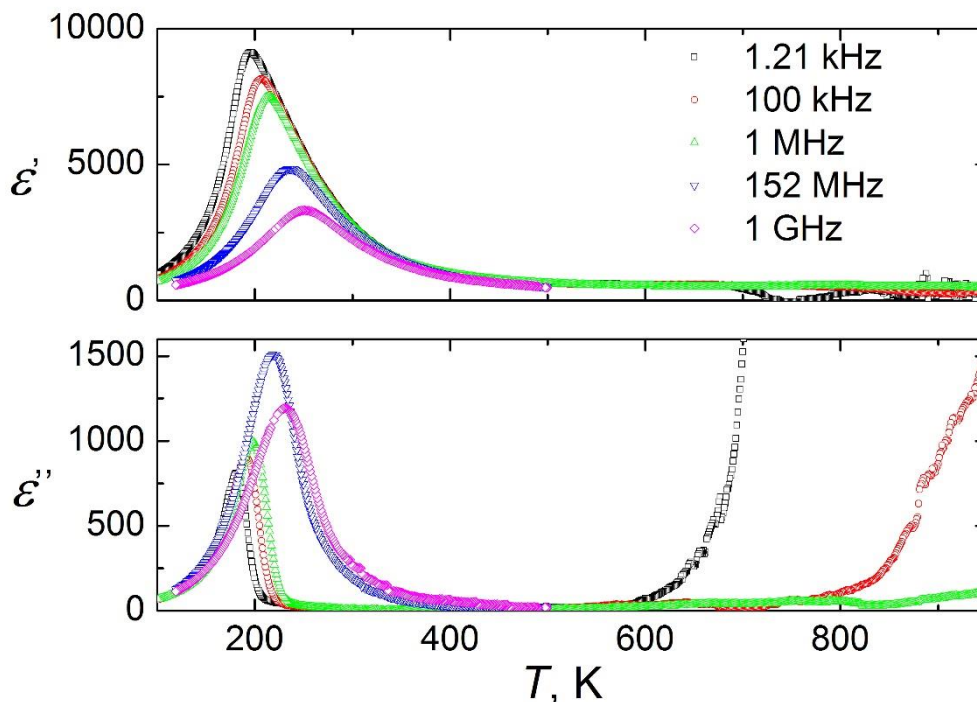
Čia: R ir T – atspindžio ir pralaidumo koeficientų moduliai. Ši lygtis sprendžiama skaitmeniniais optimizavimo metodais, lygties sprendimas dar atliekamas pagal specialią kompiuterių programą. Stačiakampis dielektrinis strypelis tinkinamas ritiniu, kurio detalus metodo aprašymas yra pateiktas literatūroje [1].

Tyrimai atlikti nuo 140 K iki 500 K temperatūrų intervale. Temperatūra buvo matuojama *Keithley Integra 2700* multimetru, naudojant vario ir konstantano termoporą. Temperatūros kitimo sparta buvo apie 1 K/min. Šiuo atveju bandiniai yra skirtingų matmenų stačiakampiai strypeliai, kurie yra dedami statmenai ilgesnės bangolaidžio sienelės kryptimi. Bandinio kontaktams naudojama sidabro pasta. Šaldyti iki 120 K naudotas skystasis azotas.

4. TYRIMŲ REZULTATAI

4.1. PMT-PT kristalas

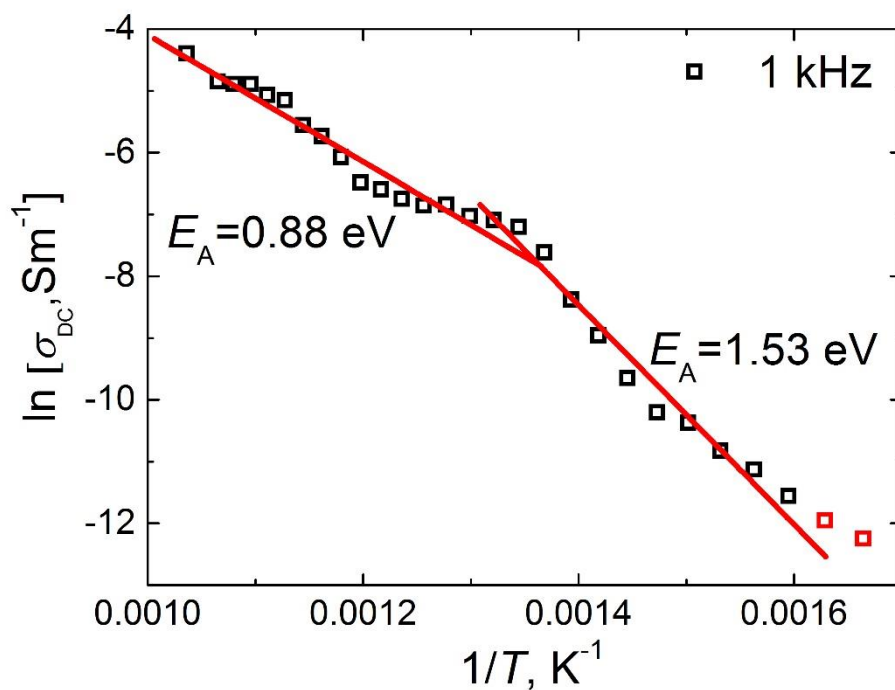
Šiame skyrelyje pateikiami tipinio feroelektrinio relaksoriaus [25] $0,94\text{PbMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3 - 0,06\text{PbTiO}_3$ (0,94PMT-0,06PT arba PMT-PT) kristalo dielektrinių tyrimų rezultatai plačiame temperatūrų intervale nuo 100 K iki 950 K.



4.1.1 pav. 0,94PMT-0,06PT kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios (ϵ') ir menamosios (ϵ'') dalių priklausomybė nuo temperatūros, kai dažniai yra skirtingi

PMT-PT kristalo dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros rezultatai vaizduojami 4.1.1 paveiksle. Žemiau kambario temperatūros matomas tipinis feroelektrinio relaksoriaus elgesys [25], kai kompleksinės dielektrinės skvarbos smailė didėjant dažniui slenka į aukštesnių temperatūrų pusę. Realios dalies dielektrinės skvarbos didžiausios smailės vertė yra 9 000 ties $T_m = 200$ K, kai dažnis – 1,2 kHz. Šie rezultatai koreliuoja su duomenimis, pateiktais [22, 23] darbuose. Kai temperatūra aukštesnė negu 600 K, pasireiškia laidumo reiškiniai.

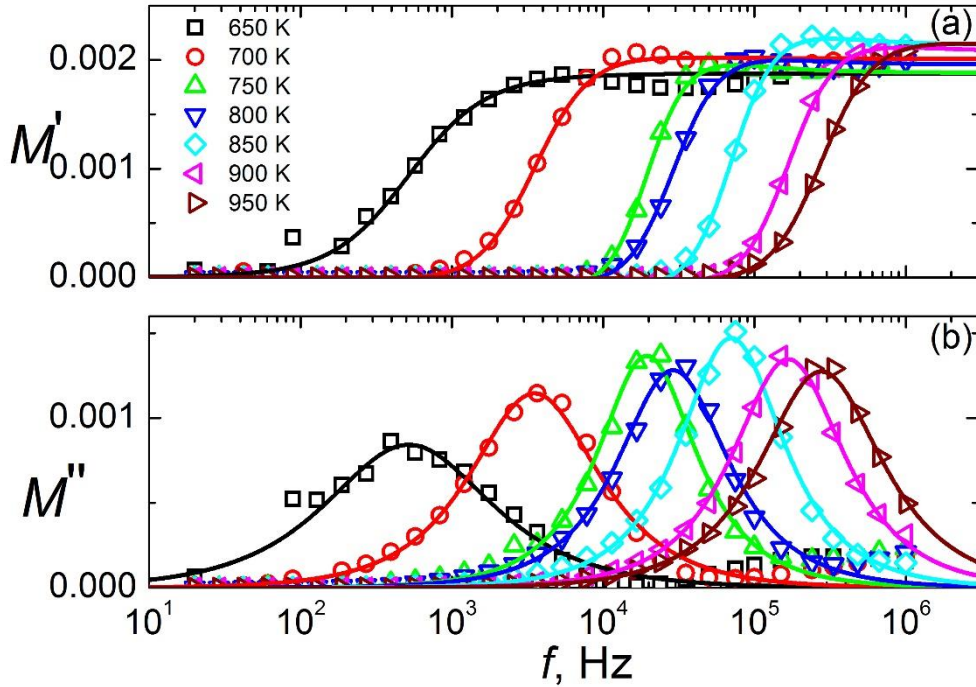
Dielektrinės skvarbos menamos ε'' dalies maksimumo temperatūra T_m didėjant dažniui slenka į aukštesnes temperatūras. Toks reiškinys yra aprašomas *Vogel-Fulcher* (2.2.15) formule. Gauti parametrai yra $T_0 = 118$ K, $\nu_0 = 4,4 \cdot 10^{15}$ Hz ir $E_A = 1728$ K. Panašios vertės gautos, naudojant *Vogel-Fulcher* dėsnį PMT kristalui – $T_0 = 115$ K, $\nu_0 = 3,2 \cdot 10^{14}$ Hz ir $E_A = 1700$ K [55] ir PMT keramikai – $T_0 = 140$ K, $\nu_0 = 1,73 \cdot 10^{13}$ Hz ir $E_A = 875$ K [21]. Reikia pažymėti, kad dielektrinės skvarbos maksimumo temperatūros slinkimo kintant dažniui aprašymas *Vogel-Fulcher* dėsnio yra empirinis, o apskaičiuotos parametru vertės feroelektriniam relaksoriam gali neturėti fizikinės prasmės [3].



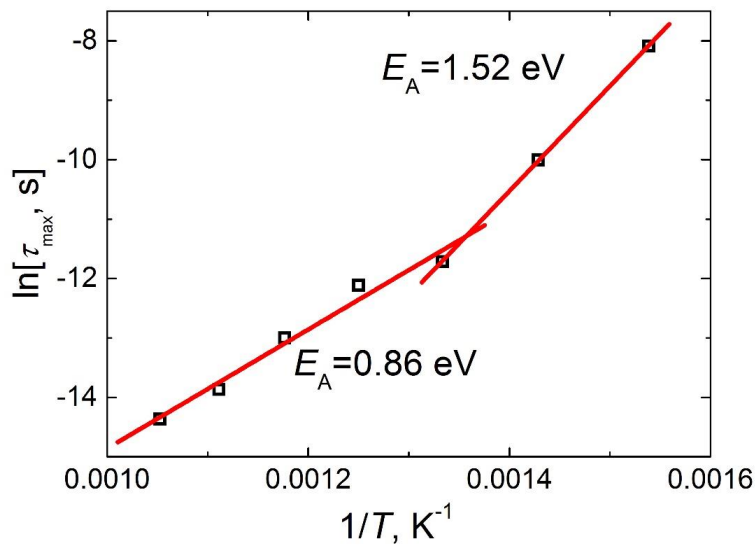
4.1.2 pav. 0,94PMT–0,06PT σ_{DC} priklausomybė nuo $1/T$

Kompleksinis elektrinis laidumas apskaičiuotas naudojant (2.2.20) formulę. DC elektrinio laidumo temperatūros priklausomybė vaizduojama 4.1.2 paveiksle. Šiame paveiksle, ties 750 K temperatūra, matome tam tikrą lūžį, todėl 4.1.3 paveikslo priklausomybei aprašyti naudojame *Arrhenius* dėsnį, (2.2.22) formulę (raudona vientisa linija) ir gauname lūžio tašką, apytiksliai ties 750 K temperatūra. Aukščiau 750 K temperatūros aktyvacijos energija yra 0,88 eV, o

žemiau – 1,53 eV. Laidumo reiškiniai, susiję su lūžio taško temperatūra, diskutuoti. Šis laidumo mechanizmas aptariamas toliau.



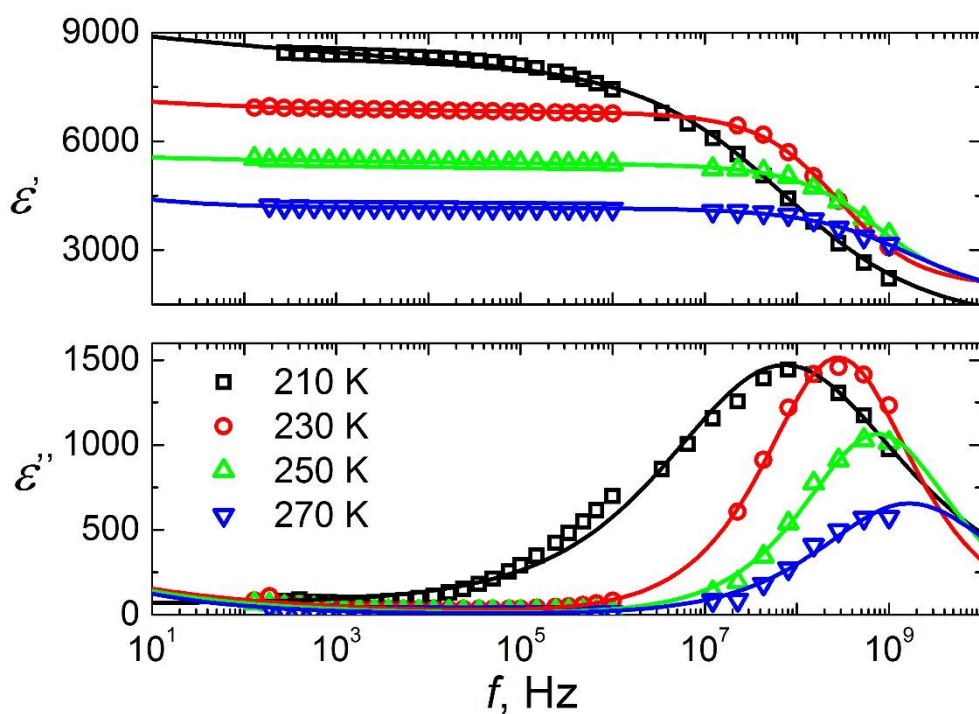
4.1.3 pav. 0,94PMT–0,06PT kompleksinio elektrinio modulio realiosios (a) ir menamosios (b) dalių priklausomybė nuo dažnio, kai temperatūra skirtinga (vientisa linija – teoriniai skaičiavimai)



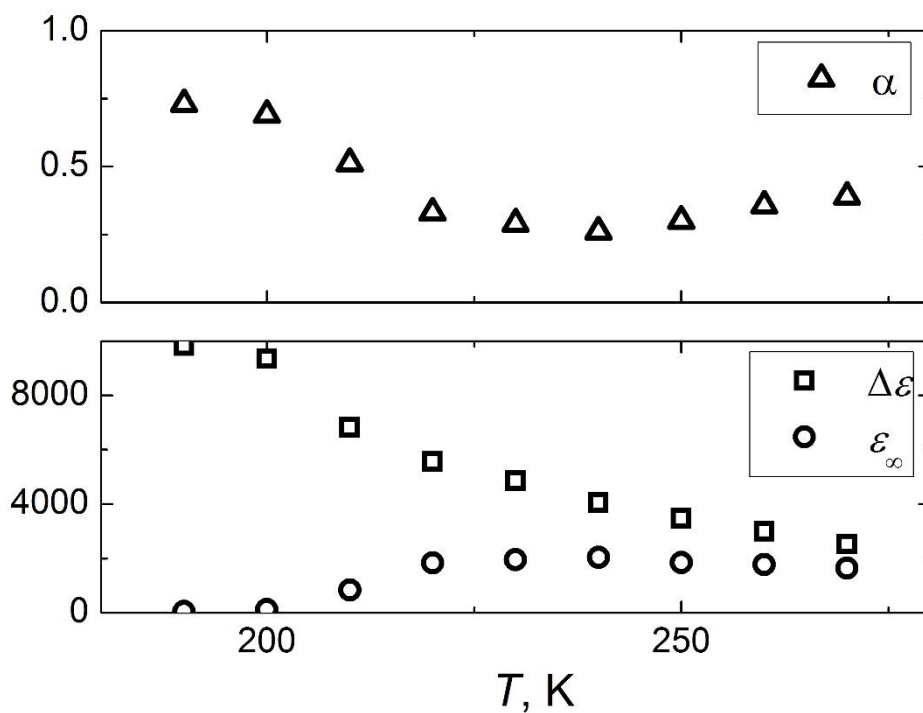
4.1.4 pav. 0,94PMT–0,06PT relaksacijos trukmių priklausomybė nuo atvirkštinės temperatūros

Elektrinio laidumo reiškinius taip pat galima nagrinėti pasinaudojus kompleksinio elektrinio modulio išraiška, kuri aprašyta naudojant (2.2.25) formulę. Gauti rezultatai vaizduojami 4.1.3 paveiksle. 0,94PMT–0,06PT kristale laidumo aktyvacijos vertės galima sieti su deguonies vakansijų buvimu kaip elektros krūvio pernešimo šaltiniu [18]. Kai dažniai žemi, M' elektrinio modulio vertė yra beveik lygi nuliui dėl labai didelių ϵ'' dielektrinės svarbos nuostolių. Tai lemia judrios deguonies vakansijos, kurios atkuria reikiamos energijos nebuvimą. Laidumo relaksacijos trukmės temperatūros priklausomybė vaizduojama 4.1.4 paveiksle. Vidutinė relaksacijos trukmė apskaičiuota pasinaudojus kompleksinio elektrinio modulio vertėmis. Gauta 4.1.4 paveiksle priklausomybė rodo, kad vakansijų relaksacijos trukmė priklauso nuo temperatūros. Ši priklausomybė gali būti aprašoma *Arrhenius* dėsnio pagal (2.2.14) formulę. Gautos aktyvacijos energijos vertės 0,94PMT–0,06PT kristalui yra 1,52 eV žemiau 750 K temperatūros ir 0,86 eV aukščiau 750 K temperatūros. Kai temperatūra aukštesnė, aktyvacijos energijos vertės, gautos iš relaksacijos trukmės ir DC laidumo temperatūrinių priklausomybių, yra labai panašios. O žemesnėje temperatūroje (žemiau kaip 750 K), aktyvacijos energijų vertės yra skirtingos dėl laidumo relaksacijos trukmės plataus pasiskirstymo (4.1.3 pav.). Deguonies vakansijos V_O gali būti termiškai jonizuotos pagal lygtį $V_O \leftrightarrow V_O^\bullet + e' \leftrightarrow V_O^{\bullet\bullet} + 2e''$. Aktyvacijos energijos viena ir dvigubai jonizuotos deguonies vakansijos V_O^\bullet ir $V_O^{\bullet\bullet}$ yra susijusios su plokščiu ir giliu energijos lygiu. Taigi sumažėjusią DC laidumo aktyvacijos energiją ties 750 K temperatūra galima paaiškinti padidėjusia pavienių jonizuotų vakansijų koncentracija.

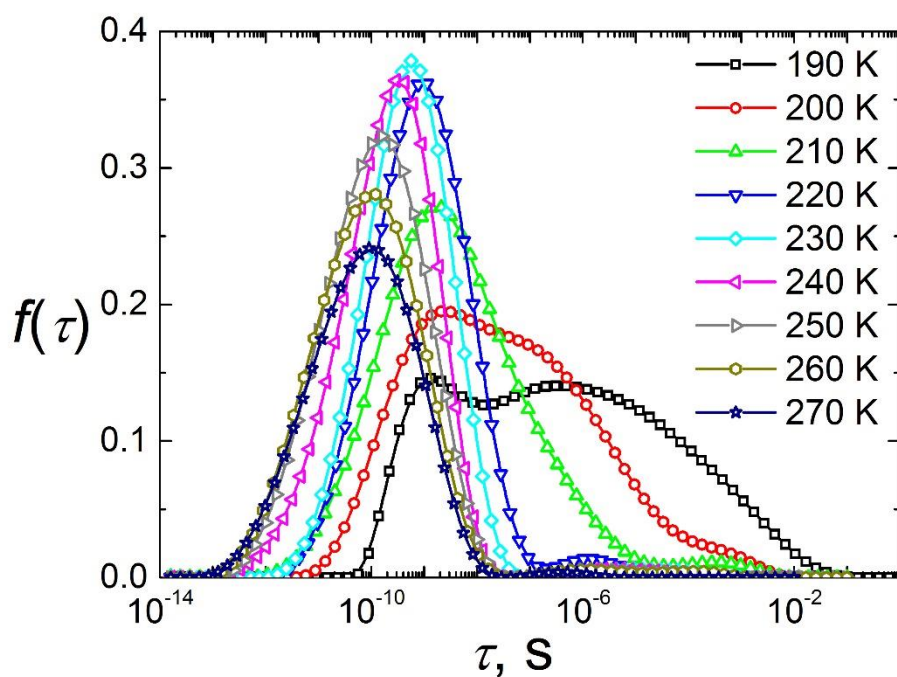
Kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo dažnio vaizduojama 4.1.5 paveiksle. 0,94PMT–0,06PT kristalo dielektriniai spektrai yra simetriški aukštesnėje temperatūroje (daugiau kaip 230 K), todėl tinkinti buvo naudojama *Cole-Cole* lygtis ((2.2.4) formulė). Vientisa linija pavaizduoti tinkinimo rezultatai. *Cole-Cole* parametrų priklausomybė nuo temperatūros vaizduojama 4.1.6 ir 4.1.8 paveiksluose.



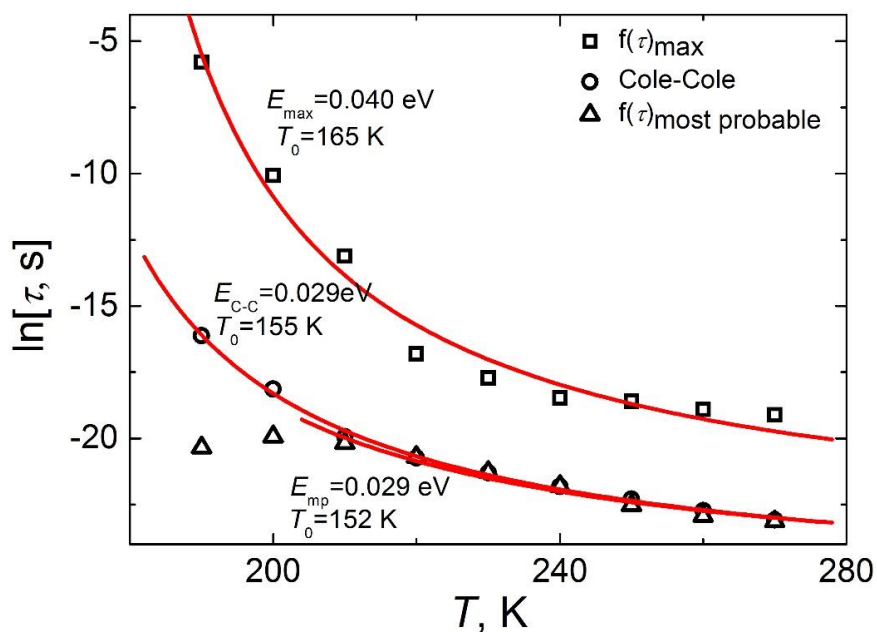
4.1.5 pav. 0,94PMT–0,06PT kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios (ϵ') ir menamosios (ϵ'') dalių priklausomybė nuo dažnio, kai temperatūros skirtingos (vientisa linija – teoriniai skaičiavimai)



4.1.6 pav. Cole-Cole parametrų priklausomybė nuo temperatūros



4.1.7 pav. 0,94PMT–0,06PT relaksacijos trukmių pasiskirstymas, kai temperatūros skirtingos



4.1.8 pav. 0,94PMT–0,06PT vidutinės relaksacijos trukmės (*Cole-Cole*), labiausiai tikėtinos relaksacijos trukmės $f(\tau)$ kreivės ir ilgiausios relaksacijos trukmės $f(\tau)$ kreivės priklausomybė nuo temperatūros. Vientisa linija aprašo

Vogel-Fulcher dėsnį

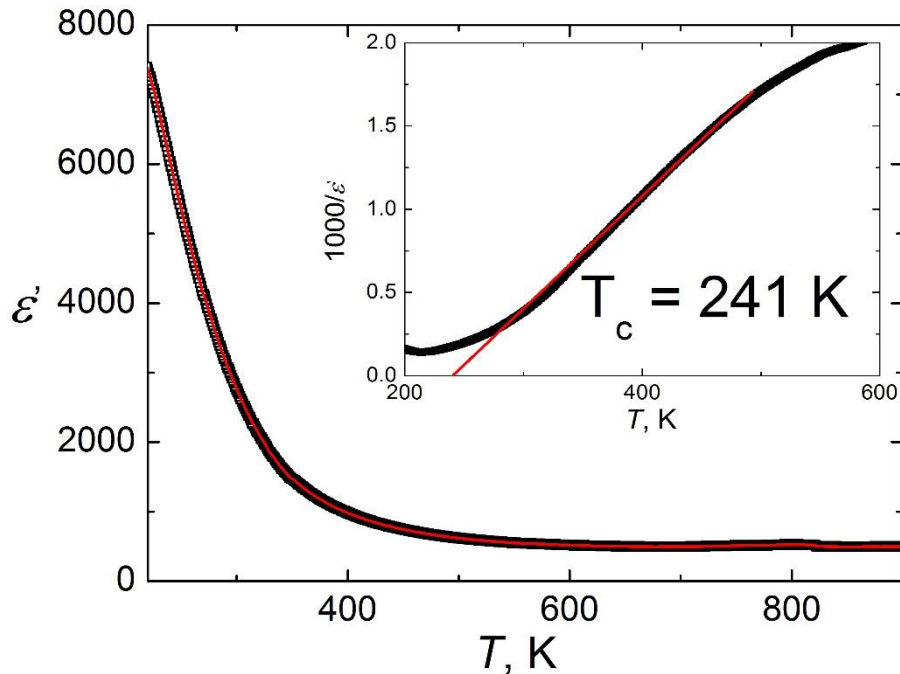
Kai temperatūra žema (žemiau 230 K), dielektrinė dispersija tampa asimetrinė, ir *Cole-Cole* lygtis ((2.2.5) formulė) negalioja, todėl reikia remtis kitomis taisyklėmis. Relaksacijos trukmių pasiskirstymo parametrui $f(\tau)$ apskaičiuoti pasinaudokime *Fredholm* sudėtinę lygtimi ((2.2.12) formule) su normavimo parametru ((2.2.13) formule). Gauti rezultatai vaizduojami 4.1.7 paveiksle. Kai temperatūra aukštesnė nei 230 K, matomas siauras ir simetrinis relaksacijos trukmių pasiskirstymas. Temperatūrai mažėjant (vėstant), relaksacijos trukmių pasiskirstymo smailė plėtėja, tampa asimetrinė ir atsiranda antras maksimumas. Iš 4.1.7 paveikslo duomenų, naudojant *Vogel-Fulcher* dėsnį, apskaičiuojama labiausiai tikėtina ir ilgiausia (atitinkanti $f(\tau)$ piko 10 % vertę) relaksacijos trukmė, jos rezultatai vaizduojami 4.1.8 paveiksle ir 4.1.1 lentelėje. *Cole-Cole* relaksacijos trukmė beveik sutampa su labiausiai tikėtina relaksacijos trukme (4.1.7 pav.), bet užšalimo temperatūros skiriasi. PMT keramikoje [55] matomas panašus relaksacijos trukmių elgesys. Pasiskirstymo funkcija $f(\tau)$ buvo nagrinėjama aukštesnėje temperatūroje ($T \leq 190$ K), kai atvirkštinė ilgiausia relaksacijos trukmė ($1/\tau_{\max}$) yra aukščiau matavimo apatinės dažnių ribos.

4.1.1 lentelė. PMT-PT kristalo ir PMT keramikos [55] vidutinės relaksacijos trukmės (*Cole-Cole*), labiausiai tikėtinos relaksacijos trukmės $f(\tau)_{\text{most probable}}$ ir ilgiausios relaksacijos trukmės $f(\tau)_{\max}$ tinkinimo parametrai pagal *Vogel-Fulcher* dėsnį ((2.2.15) formulė).

		T_f , K	E_A , K	τ_0 , ps
0,94PMT-0,06PT	$f(\tau)_{\max}$	165	458	34
	$f(\tau)_{\text{most probable}}$	152	340	5,7
	<i>Cole-Cole</i>	155	344	5,2
PMT keramika	$f(\tau)_{\max}$	152	809	0,83
	$f(\tau)_{\text{most probable}}$	146	553	0,16
	<i>Cole-Cole</i>	0	988	0,0079

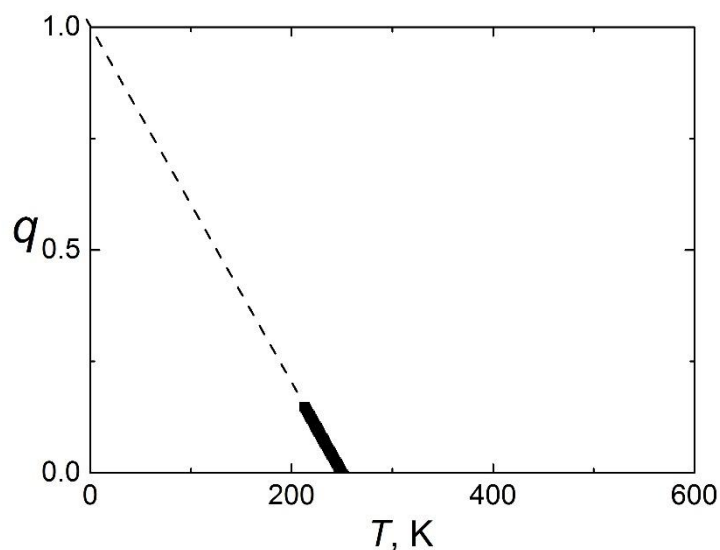
Žemesnėje temperatūroje τ_{\max} labai padidėja, o dielektrinė dispersija pasireiškia, kai dažniai mažesni negu mūsų matavimų apatinė riba, todėl neįmanoma nustatyti statinės dielektrinės skvarbos. 0,94PMT–0,06PT kristalo

gauti rezultatai vaizduojami 4.1.9 paveiksle, esant 1 MHz dažniui. Iš to galime matyti, kad *Curie-Weiss* dėsnis [8] galioja siaurame temperatūrų intervale.



4.1.9 pav. 0,94PMT–0,06PT statinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros tinkinant pagal (2.1.12) formulę. Įterptame paveiksle atvirkštinės statinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros, raudona linija – tinkinimas pagal *Curie-Weiss* dėsnį

Pasinaudokime SBRF modeliu [10] aprašyta statinės dielektrinės skvarbos priklausomybe nuo temperatūros, šiuo atveju statinė dielektrinė skvarba yra išreiškiama pagal (2.1.12) formulę. Atlikus aproksimaciją pagal šią formulę gauta vertė iš J_0/k yra 241 K, o $q(T)$ funkcija pateikiama 4.1.10 paveiksle. *Edwards-Anderson* tvarkos parametras yra tiesinė temperatūros funkcija, o tai yra būdinga SBRF teorijai su nuliniu atsitiktiniu lauku [10]. Plačiame temperatūrų diapazone statinė dielektrinė skvarba buvo sėkmingai aprašyta SBRF modeliu pagal (2.1.12) formulę (4.1.8 pav.). Pagal (2.1.12) formulę statinė dielektrinė skvarba neturi maksimumo, kai $T > 0$, kai *Edwards-Anderson* parametras didėja, mažėjant temperatūrai, statinė dielektrinė skvarba nemažėja šaldant.

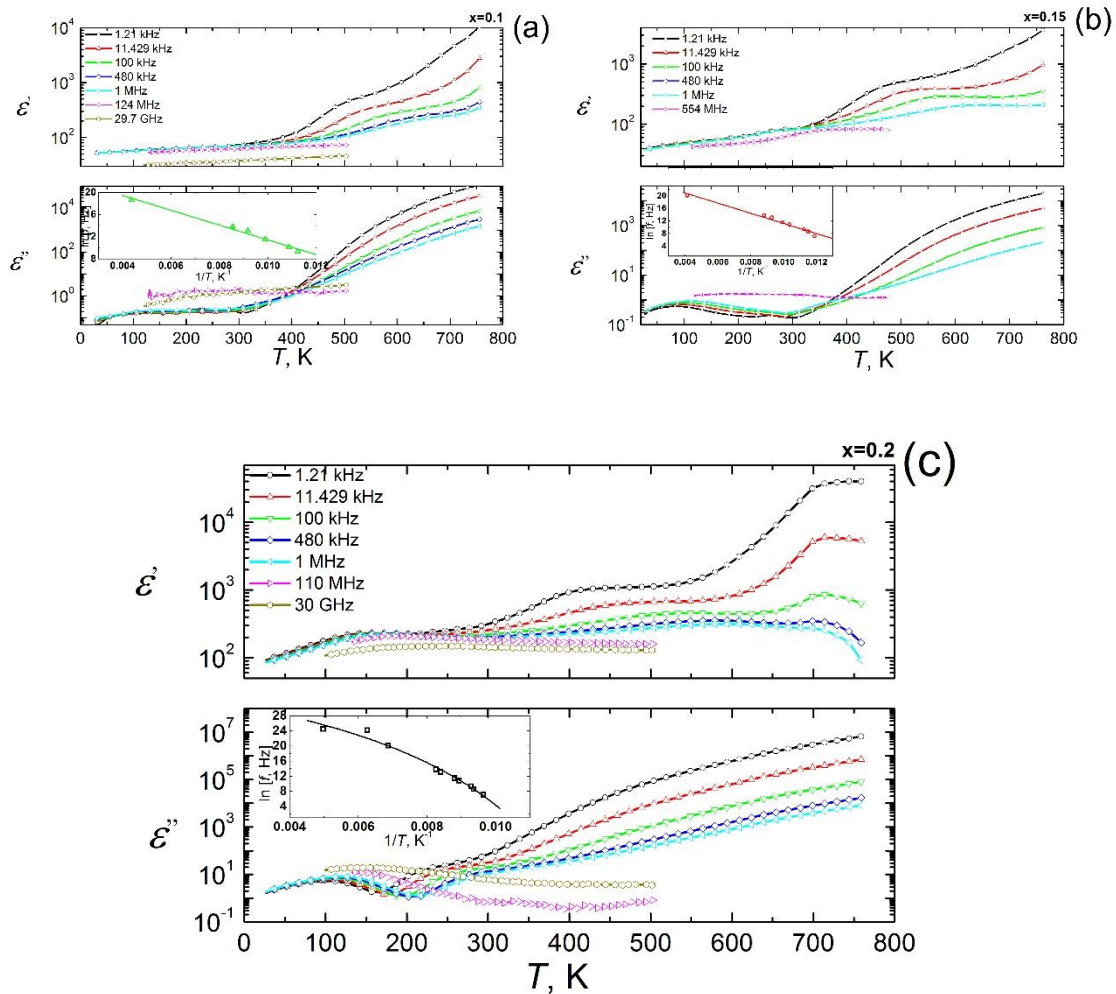


4.1.10 pav. *Edwards-Anderson* tvarkos parametro temperatūrinė priklausomybė

4.2. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ keramika

Tiriama samario bismuto ferito, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,1, 0,15, 0,2$), keramika dielektrinės spektroskopijos metodu plačiame nuo 20 K iki 800 K temperatūros intervale.

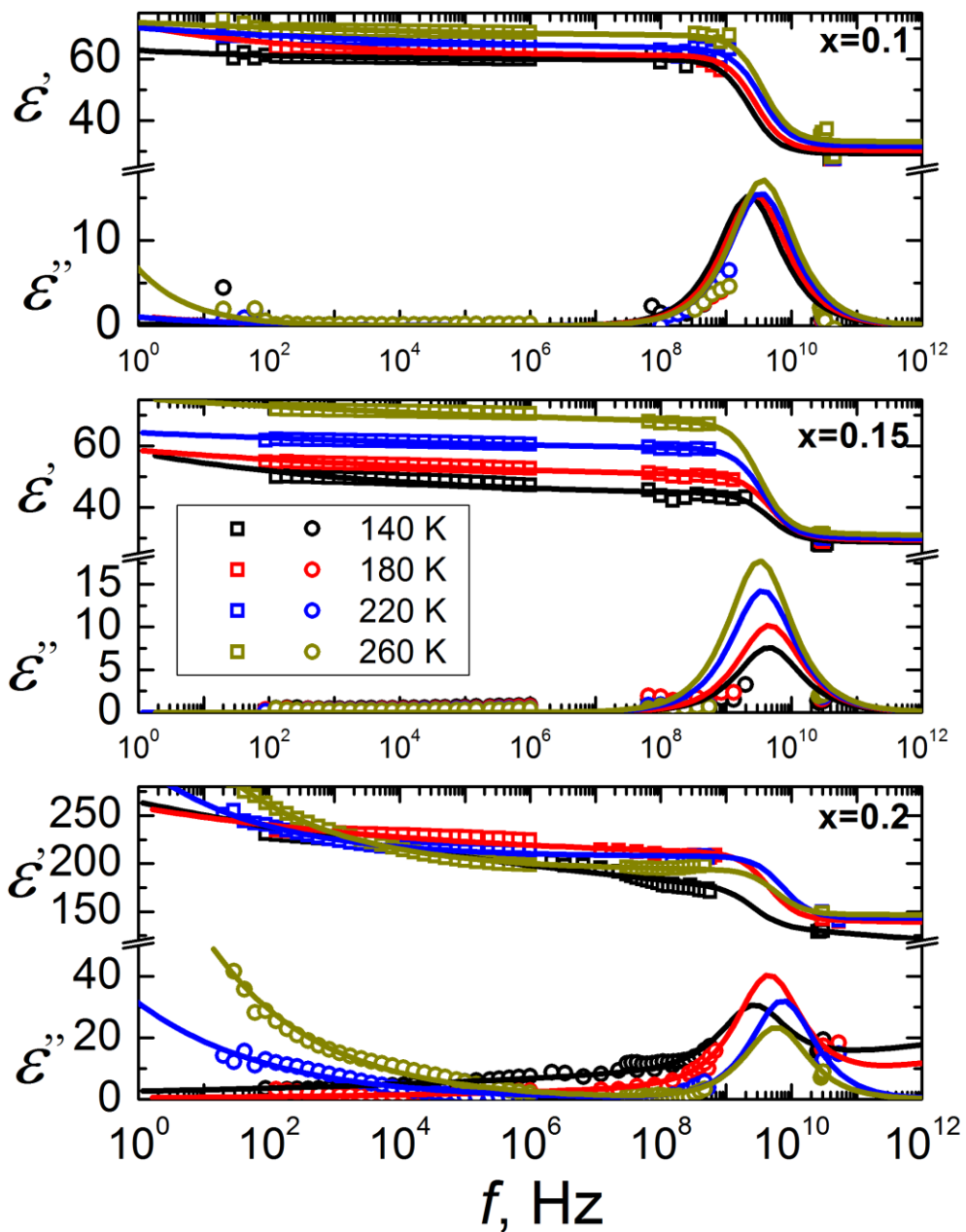
Dielektrinių matavimų rezultatai pateikiami 4.2.1 pav. Kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios ir menamosios dalių augimas, didinant temperatūrą, yra nulemtas elektrinio laidumo. Kai dažniai žemi ir aukšta temperatūra, aukštesnė negu 400 K, dielektrinės anomalijos yra sukeltos *Maxwell-Wagner* poliarizacijos [57]. Kai samario bismuto ferito keramikos koncentracija yra $x = 0,15$ arti 356 K temperatūros, yra dielektrinė anomalija. Ši anomalija susijusi su antiferoelektriniu faziniu virsmu, panašiai kaip ir kitose BFO giminingose medžiagose [30, 75]. 4.2.1 pav. parodyta dielektrinės skvarbos menamosios dalies temperatūrinė priklausomybė, esant žemoms temperatūroms arti 200 K ir žemiau, yra matomas dielektrinės dispersijos, o 4.2.1 pav. intarpuose pavaizduotas dielektrinės dispersijos padėties, kintant temperatūrai, kitimas.



4.2.1 pav. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ((a) $x = 0,1$, (b) $x = 0,15$, (c) $x = 0,2$)

keramikos kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios (ϵ') ir menamosios (ϵ'') dalių priklausomybė nuo temperatūros, kai dažnis skirtingas. Intarpuose vaizduojama dielektrinės skvarbos didžiausios menamosios dalies dažnio vertės priklausomybė nuo atvirkštinės temperatūros

Panagrinėkime šią priklausomybę, kai turime keramikas su $x = 0,1$ ir $x = 0,15$. Šių medžiagų priklausomybė atitinka *Arrhenius* dėsnį, o kai $x = 0,2$ – *Vogel-Fulcher* dėsnį. *Arrhenius* dėsnis yra $\nu = \nu_0 \exp(-E_A/T)$. Gauti parametrai yra: kai $x = 0,1$, $\nu_0 = 5,8 \times 10^{10}$ Hz ir $E_A = 1\,335$ K; kai $x = 0,15$, tai $\nu_0 = 8,0 \times 10^{11}$ Hz ir $E_A = 1\,618$ K. *Vogel-Fulcher* dėsnis yra $\nu = \nu_0 \exp(-E_A/[T - T_f])$. Gauti parametrai – $T_f = 57,8$ K, $\nu_0 = 9,9 \times 10^{14}$ Hz ir $E_A = 1\,271$ K, kai $x = 0,2$.

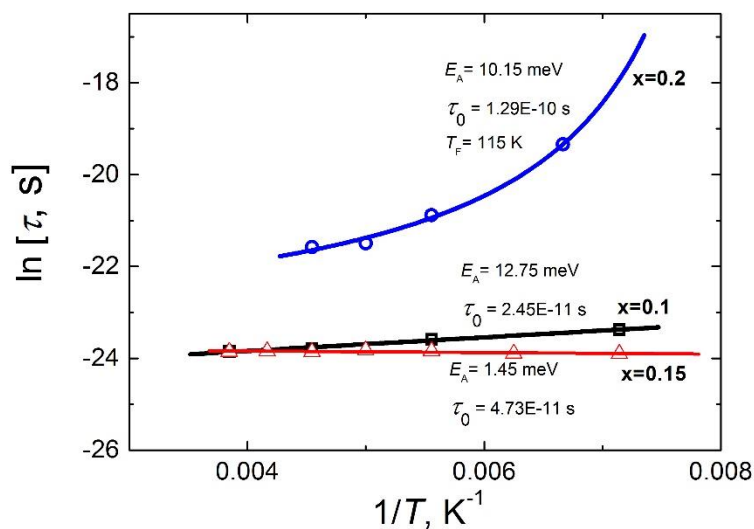


4.2.2 pav. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ keramikos kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios (ϵ') ir menamosios (ϵ'') dalių priklausomybė nuo dažnio, kai temperatūra skirtinga

Remiantis gautais rezultatais, kai $x = 0,1$ ir $x = 0,15$, feroelektrinė tvarka turėtų išlikti [70] ir žemoje temperatūroje dominuoti feroelektriniai domenai.

Tačiau kitokia situacija, kai $x = 0,2$, kuri neturi feroelektrinės tvarkos. Remiantis pjezoelektrinio jėgos mikroskopijos matavimų rezultatais [70], dielektrinė dispersija nėra būdinga feroelektrinei tvarkai.

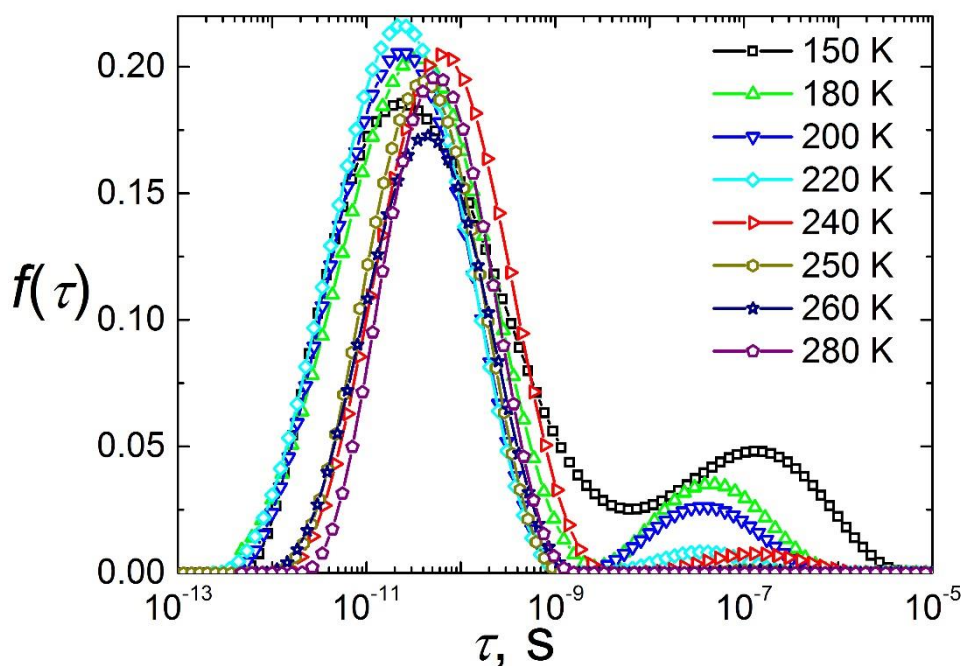
Samario bismuto ferito keramikos dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo dažnio, kai temperatūra skirtinga, vaizduojama 4.2.2 paveiksle. Dažninėse priklausomybėse galima atskirti laidumo indėlių žemuose dažniuose, kuris yra įvertintas naudojant *Cole–Cole* lygtį tinkinant 4.2.2 paveikslo rezultatus, pasinaudojus (2.2.5) formule. Vientisa linija – teoriniai *Cole–Cole* lygties skaičiavimai.



4.2.3 pav. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ keramikos vidutinės relaksacijos trukmės priklausomybė nuo atvirkštinės temperatūros

Panagrinėkime dielektrinės skvarbos menamosios dalies smailės padėtį. Keramikų su $x = 0,1$ ir $x = 0,15$ smailių padėtis kinta ir didėja jų vertės, didėjant temperatūrai, bet keramikai, kurios $x = 0,2$ būdingas kitoks elgesys. Panagrinėkime detaliau keramikų dielektrinę dispersiją, aprašydami ją *Cole–Cole* modeliu ((2.2.6) formule). Nagrinėjant *Cole–Cole* modeliu, labai sunku apibrėžti menamos dielektrinės svarbos dispersijos viršūnę, nes aiškiai matyti, kad trūksta eksperimentinių duomenų, todėl naudojame labiausiai tikėtiną tinkinimo rezultata. Samario bismuto ferito keramikų, kai $x = 0,1$ ir $x = 0,15$, *Cole–Cole* vidutinės trukmės temperatūrinė priklausomybė yra vaizduojama

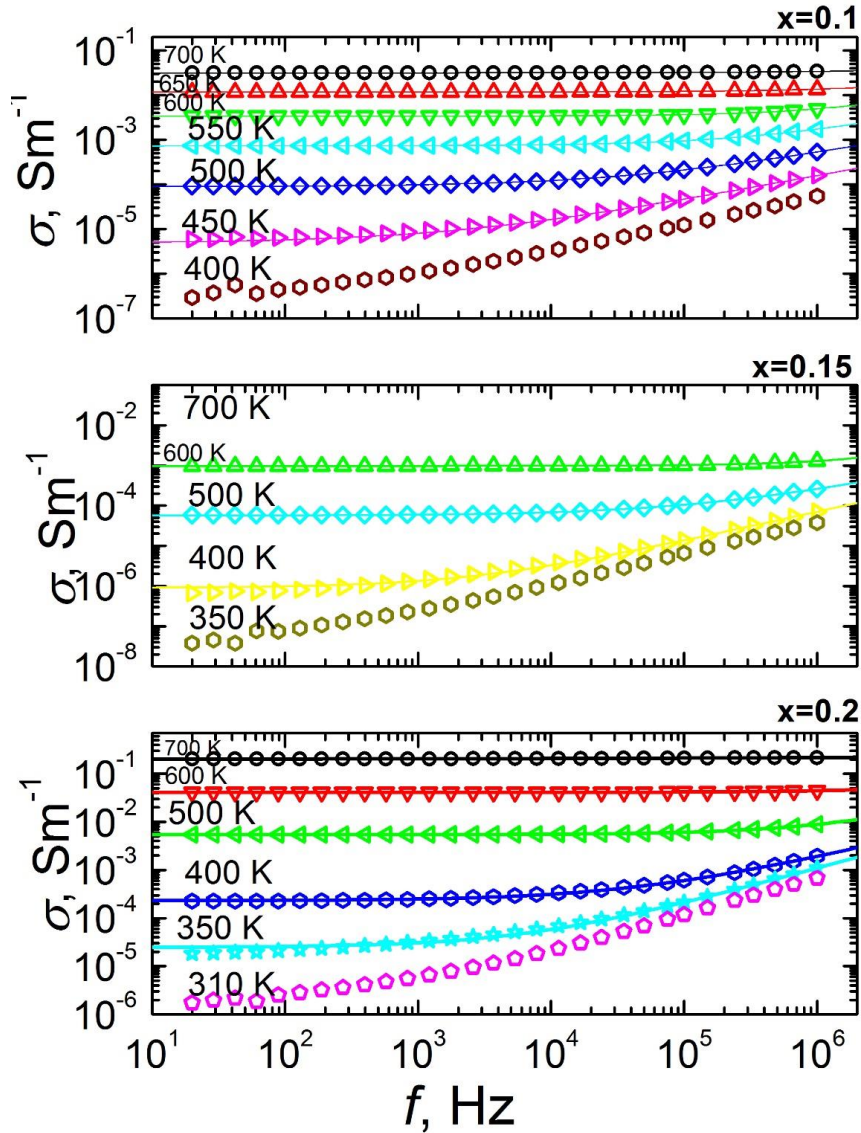
4.2.3 paveiksle. Vientisa linija vaizduoja tinkintą *Arrhenius* dėsnį. Gauti parametrai yra tokie: $E_A = 12,75$ meV, $\tau_0 = 4,73 \times 10^{-11}$ s, kai $x = 0,1$ ir $E_A = 1,45$ meV, $\tau_0 = 2,45 \times 10^{-11}$ s, kai $x = 0,15$. *Arrhenius* dėsnio galiojimas relaksacijos trukmei patvirtina, kad tai yra tipinė feroelektrinių domenų dinamika [88]. Remiantis gautais rezultatais, galima teigti, kad $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ keramikos, kai $x = 0,1$ ir $x = 0,15$, dielektrinė dispersija mikrobangose yra nulemta feroelektrinių domenų dinamikos. Didėjant samario koncentracijai, dielektrinės dispersijos reiškinį daug sudėtingiau paaiškinti, todėl pasinaudokime relaksacijos trukmių pasiskirstymo funkcija ((2.2.12) formulė). Gauti rezultatai vaizduojami 4.2.4 paveiksle.



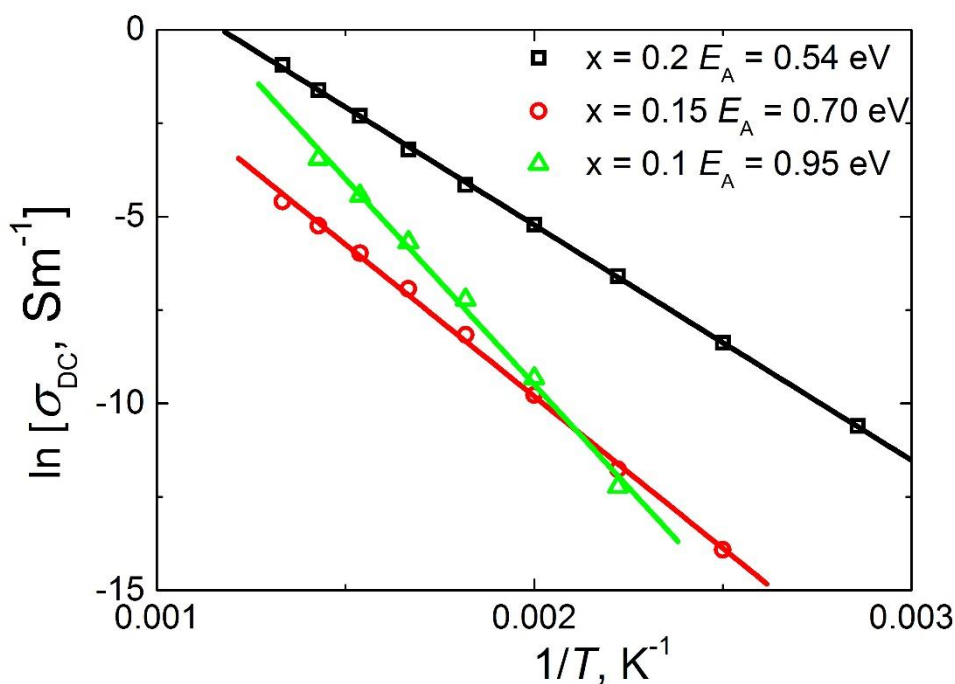
4.2.4 pav. $\text{Bi}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{FeO}_3$ keramikos relaksacijos trukmių pasiskirstymas, kai temperatūra skirtinga

Panagrinėkime relaksacijos trukmių pasiskirstymo funkcijos, kuri priklauso nuo temperatūros, ilgujų trukmių kraštą (buvo pasirinkta trukmė, atitinkanti funkcijos $f(\tau)$ 10 procentų vertę nuo maksimumo vertės). Gauti rezultatai, kai $x = 0,2$, vaizduojami 4.2.3 paveiksle. Matome, kai $x = 0,2$, vyksta du procesai, kurių skiriamoji riba pasireiškia arti 230 K. Žemesnėje

temperatūroje (iki 240 K) galioja *Vogel-Fulcher* dėsnis ((2.2.15) formulė), čia gauti parametrai – $E_A = 10,15$ meV, $\tau_0 = 1,29 \times 10^{-10}$ s ir užšalimo temperatūra $T_F = 115$ K. Kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo dažnio ir temperatūros bei relaksacijos trukmių pasiskirstymo, matomos dvi smailės (4.2.4 pav.), būdingos feroelektriniams relaksoriams [89].

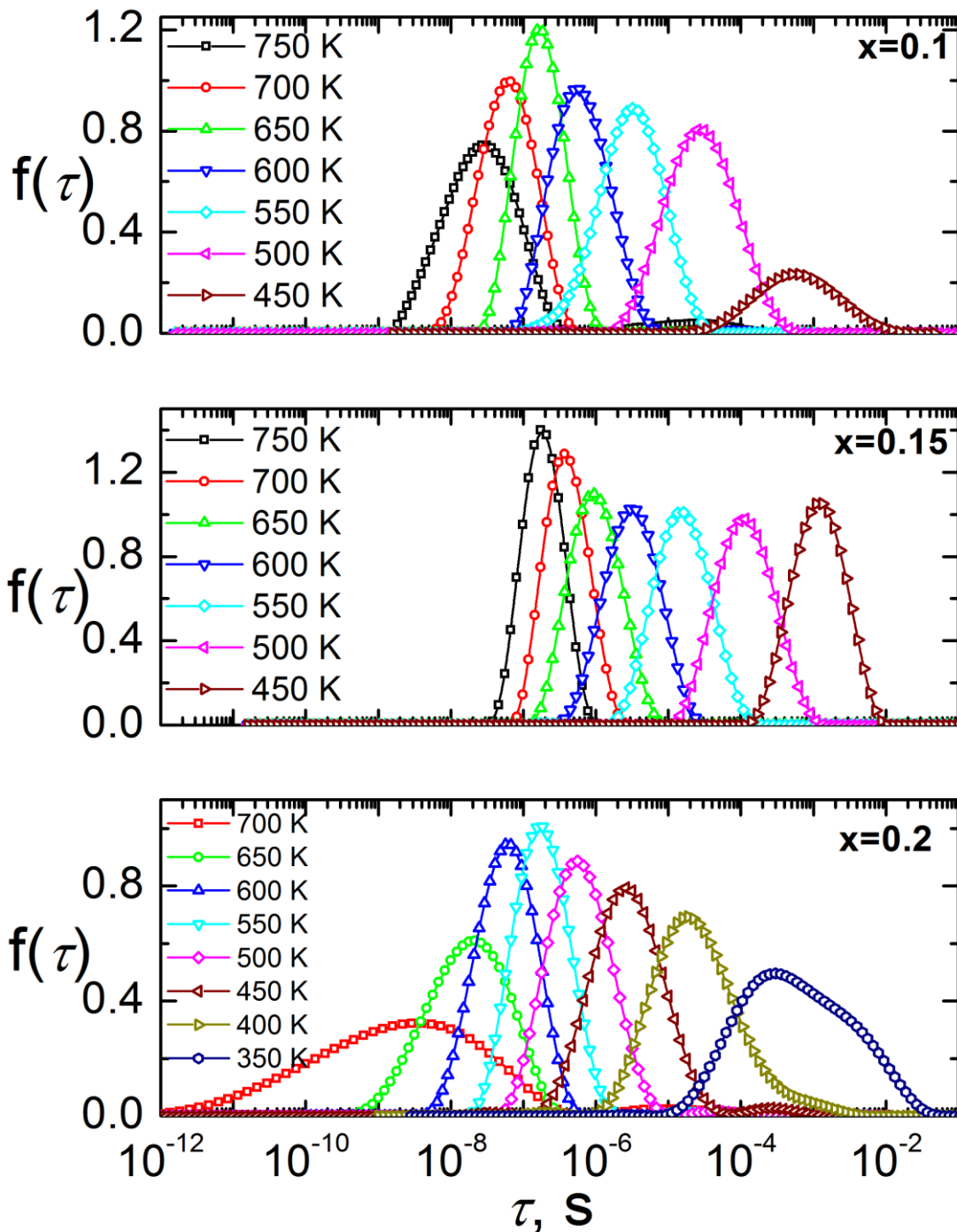


4.2.5 pav. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ keramikos elektrinio laidumo priklausomybė nuo dažnio skirtingoje temperatūroje



4.2.6 pav. $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ keramikos σ_{DC} priklausomybė nuo $1/T$

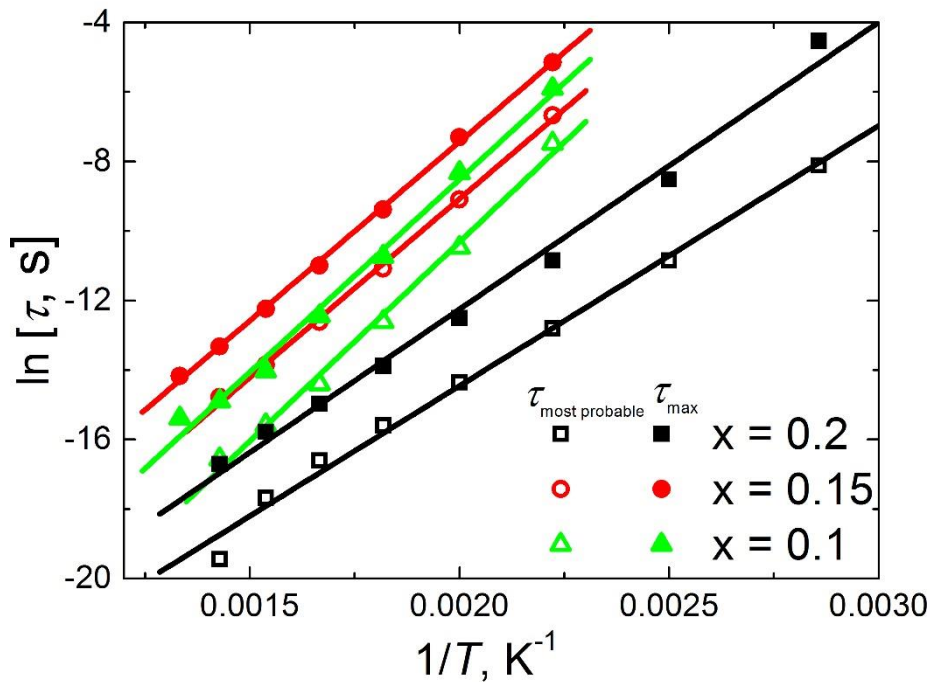
Samario bismuto ferito keramikos aukštesnėje temperatūroje (nuo 400 K) dominuoja elektrinio laidumo procesai. Elektrinio laidumo nuo dažnio priklausomybė vaizduojama 4.2.5 paveiksle, čia laidumas apskaičiuotas pagal (2.2.21) formulę. Naudojantis šia priklausomybe, pavaizduota nuolatinės srovės DC laidumo priklausomybė nuo temperatūros (4.2.6 pav.). Iš pateiktų rezultatų matome, kad kai x yra 0,2, DC laidumas gali būti nustatytas daug platesniame temperatūros diapazone (net iki 350 K), nei esant kitoms x vertėms. Naudodami *Arrhenius* dėsnio (2.2.22) formulę, apskaičiuojame DC laidumo aktyvacijos energiją: $E_A = 0,95$ eV ir $\sigma_0 = 278\ 662$ Sm^{-1} (kai $x = 0,1$), $E_A = 0,70$ eV ir $\sigma_0 = 636$ Sm^{-1} (kai $x = 0,15$), $E_A = 0,54$ eV ir $\sigma_0 = 1\ 605$ Sm^{-1} (kai $x = 0,2$). $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ keramikoje, didėjant samario koncentracijai, mažėja aktyvacijos energija. Gali būti, kad aktyvacijos energijos mažėjimas didinant samario priemaišų yra dėl didesnio samario joninio spindulio [90], esant didžiausiam koordinaciniam skaičiui.



4.2.7 pav. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ keramikos savitosios varžos relaksacijos trukmių pasiskirstymas skirtingoje temperatūroje

Norėdami detaliau nagrinėti laidumo reiškinius, įvedame savitąją varžą [31]. Kompleksinė savitoji varža yra skaičiuojama pagal (2.2.23) formulę. Ją

galima modeliuoti į begalinę RC grandinę, sujungtą nuosekliai ((2.2.24) formulė). Gauti rezultatai vaizduojami 4.2.7 paveiksle. Vėstant temperatūrai, relaksacijos trukmių pasiskirstymo funkcija plėtėja ir darosi nesimetriška.



4.2.8 pav. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ keramikos savitosios varžos vidutinės relaksacijos trukmės priklausomybė nuo atvirkštinės temperatūros

4.2.1 lentelė. 4.2.8 paveikslo tinkinimo parametrai pagal *Arrhenius* dėsnį $\tau = \tau_0 \exp(-E_A/T)$.

	$\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$		$\text{Bi}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{FeO}_3$		$\text{Bi}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{FeO}_3$	
	$f(\tau)_{\max}$	$f(\tau)_{\text{most probable}}$	$f(\tau)_{\max}$	$f(\tau)_{\text{most probable}}$	$f(\tau)_{\max}$	$f(\tau)_{\text{most probable}}$
E_A [K]	11 094	11 466	10 292	10 292	8252	7 492
τ_0 [ps]	0,046	0,0037	0,68	0,13	0,32	0,16

Panagrinėkime savitosios varžos relaksacijos trukmių pasiskirstymo būdingas trukmes skirtingoje temperatūroje. Naudojantis relaksacijos trukmių pasiskirstymu gautomis vertėmis, galima atskirti tokias būdingas trukmes: labiausiai tikėtina relaksacijos trukmės reikšmė $\tau_{\text{most probable}}$ ir ilgiausia relaksacijos trukmė τ_{\max} . Gautos reikšmės vaizduojamos 4.2.8 paveiksle. Abi relaksacijos trukmių priklausomybes galima aprašyti *Arrhenius* dėsniumi, jo

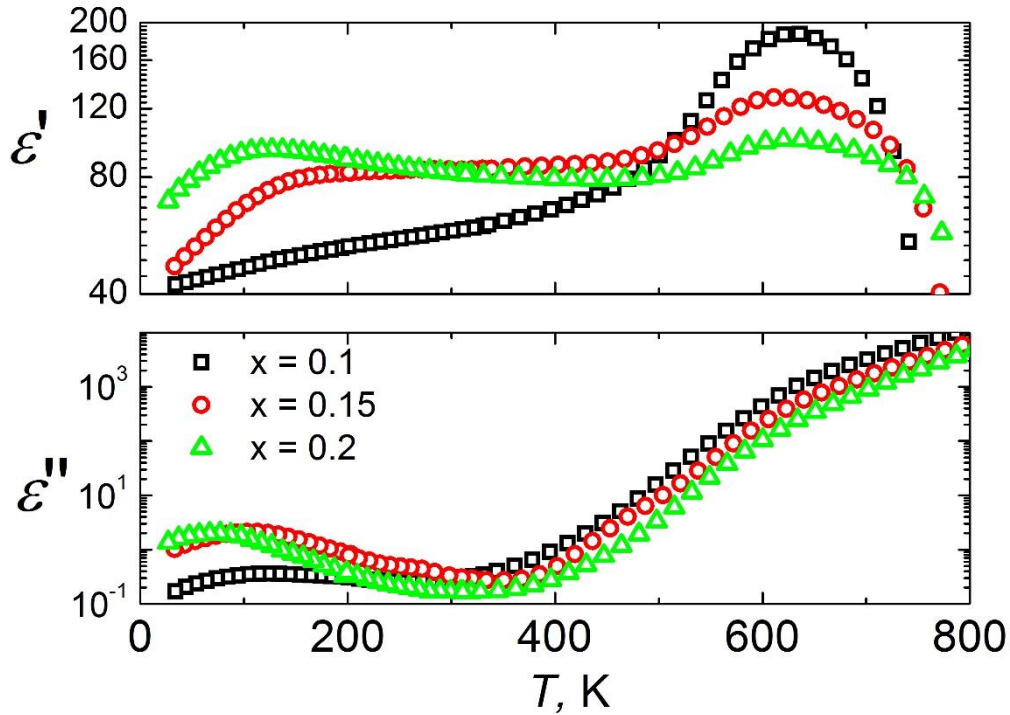
parametrų vertės pateikiamos 4.2.1 lentelėje. Didėjant samario koncentracijai, aktyvacijos energija mažėja dėl joninio spindulio [90], panašiai kaip nuolatinės srovės laidumo atveju (4.2.6 pav.). Keramikos aktyvacijos energijų gautos skirtingos relaksacijos trukmių vertės rodo, kad vykstant laidumui dalyvauja du procesai: kristalitinis ir tarp-kristalitinis (veikiamas kristalito krašto). BFO keramikoje pagrindinį indėlį į elektrinį laidumą lemia deguonies vakansijos [91]. Remiantis gautais rezultatais pagal 4.2.1 lentelę galima teigti, kad tai tipiškas dvigubai jonizuotų deguonies vakansijų judėjimas giliu energijos lygmeniu [92].

4.3. $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ keramika

$\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,2$, $x = 1,5$, $x = 0,1$) medžiagos dielektrinės ir elektrinio laidumo savybės nėra iki galo iširtos. Tyrimai atlikti dielektrinės spektroskopijos metodu 20 Hz – 1 MHz dažnių diapazone ir 25 K – 1050 K temperatūrų intervale. Buvo nagrinėjamas $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ (čia $x = 0,1$, $x = 0,15$, $x = 0,2$) keramikų dielektrinės skvarbos ir impedanso kitimas, kintant temperatūrai.

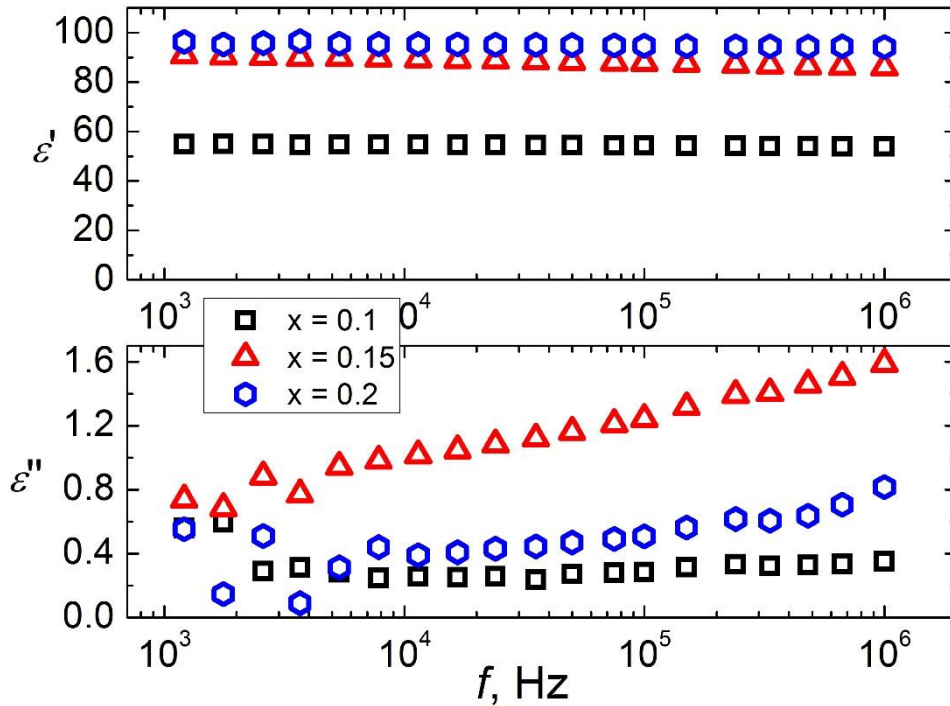
Bismuto disprozio keramikų kompleksinės dielektrinės skvarbos reali ir menama dalis vaizduojama 4.3.1 paveiksle. Nagrinėjant realią dielektrinės skvarbos dalį, aiškiai matoma disprozio priemaišų didinimo įtaka: žemoje temperatūroje, kai $x = 0,1$, nėra jokio ryškaus maksimumo – dielektrinė skvarba didėja tolygiai, keičiantis temperatūrai. O kai $x = 0,15$, žemoje temperatūroje (žemiau kambario temperatūros) jau aiškiai matyti dielektrinės skvarbos anomalija, kuri dar labiau išryškėja, padidinus disprozio priemaišų kiekį iki $x = 0,2$. Aukštoje temperatūroje (aukščiau kambario temperatūros) disprozio kiekio didinimas turi atvirkščią įtaką – mažina didžiausią dielektrinės skvarbos vertę, pavyzdžiui, esant 1 MHz dažniui ir $x = 0,1$, dielektrinės skvarbos realioji vertė yra lygi 187, o kai $x = 0,2$ – 100. Šiose keramikose menamoji dielektrinės skvarbos dalis žemoje temperatūroje turi anomaliją, o disprozio koncentracijos didinimas ją labiau išryškina. Aukštoje temperatūroje menamosios dielektrinės skvarbos vertės yra mažesnės esant didesnėms priemaišų koncentracijoms, o

esant žemoms temperatūroms (žemiau 200 K), nuostoliai yra mažiausi, kai $x = 0,1$. Dielektrinių nuostolių mažėjimą galima paaikinti deguonies vakansijomis arba gardelės iškraipymais [72].



4.3.1 pav. $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ keramikos kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios (ϵ') ir menamosios (ϵ'') dalių priklausomybė nuo temperatūros, kai dažnis 1 MHz

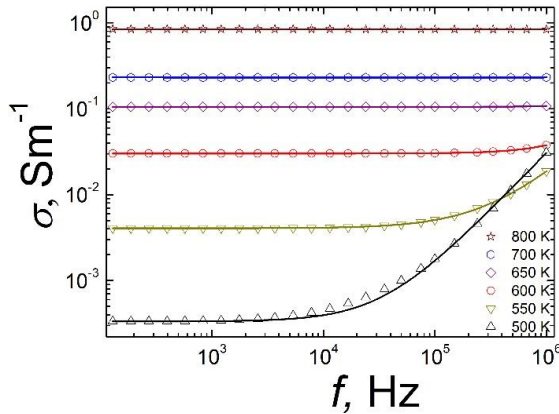
Dažninėje dielektrinės skvarbos realios dalies priklausomybėje, kai temperatūra 150 K (4.3.2 pav.), pirmiausia lengva pastebėti, kad, didėjant disprozio koncentracijai, didėja dielektrinės skvarbos realiosios dalies vertės. Taip pat matomas menamosios dalies augimas, didėjant dažniui, kuris yra spartesnis maksimumo, matomo temperatūrinėje priklausomybėje (4.3.2 pav.). Yra pastebėta, kad, didinant priemaišų koncentraciją, impedanso parametrai labai sumažėja, o menamosios komponentės viršūnė pasislenka aukštesnių dažnių link [27].



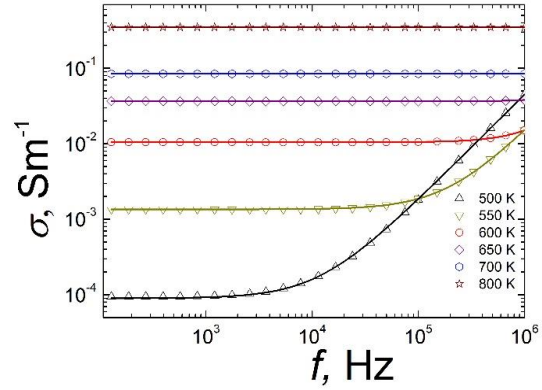
4.3.2 pav. $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ keramikos kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios (ϵ') ir menamosios (ϵ'') dalių priklausomybė nuo dažnio, kai temperatūra 150 K

Laidumo procesai matomi, kai temperatūra aukštesnė negu 500 K (4.3.3 pav., 4.3.4 pav., 4.3.5 pav.). Galima aiškinti tuo, kad, keramikose didinant temperatūrą, mažėja krūvininkų relaksacijos trukmė, todėl kompleksinės savitosios varžos dispersija pasislenka į aukštesnių dažnių sritis [33]. Taip pat yra matomas laidumo verčių augimas, didinant disprozio priemaišų kiekį. Iš laidumo dažninės priklausomybės (4.3.3 pav., 4.3.4 pav., 4.3.5 pav.), pasinaudojus (2.2.21) formule, buvo apskaičiuota σ_{DC} . Tada iš $\ln\sigma_{DC}$ nuo $1/T$ priklausomybės (4.3.6 pav.), pasinaudojus *Arrhenius* dėsnio ((2.2.14) formule), gautos laidumo aktyvacijos energijos. Remiantis gautais rezultatais matoma priklausomybė nuo disprozio koncentracijos: didėjant koncentracijai, didėja aktyvacijos energija tiek žemiau lūžio temperatūros, kai $x = 0,1$ — $E_A = 1,13$ eV, kai $x = 0,15$ — $E_A = 1,26$ eV, kai $x = 0,2$ — $E_A = 1,32$ eV, tiek aukščiau lūžio temperatūros, kai $x = 0,1$ — $E_A = 0,61$ eV, kai $x = 0,15$ — $E_A = 0,69$ eV, kai $x = 0,2$ — $E_A = 0,78$ eV. Gali būti, kad aktyvacijos energijos didėjimas didinant

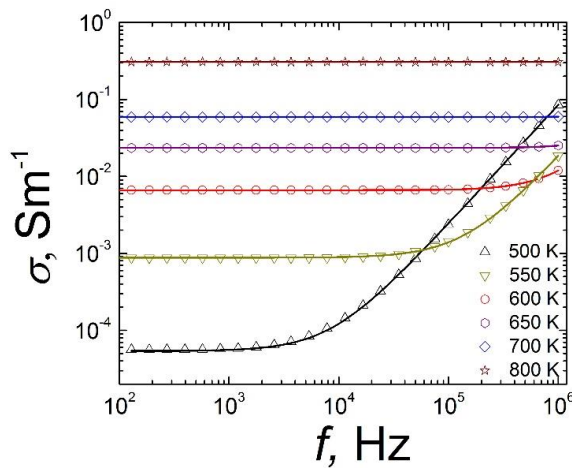
disprozio priemaišas yra dėl mažesnio disprozio joninio spindulio [90], esant didžiausiam koordinaciniam skaičiui. Remiantis aktyvacijos energijų vertėmis ir literatūra [92, 93], galima teigti, kad šiame laidumo procese dalyvauja deguonies vakansijos.



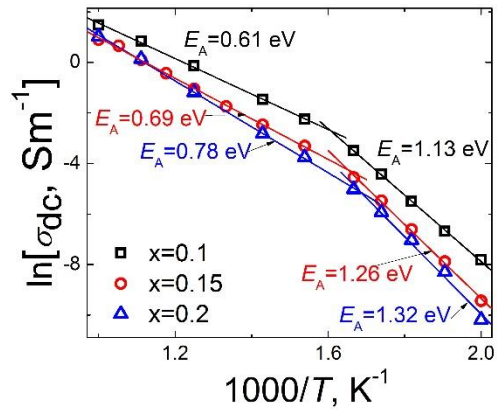
4.3.3 pav. $\text{Bi}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{FeO}_3$ keramikos laidumo priklausomybė nuo dažnio



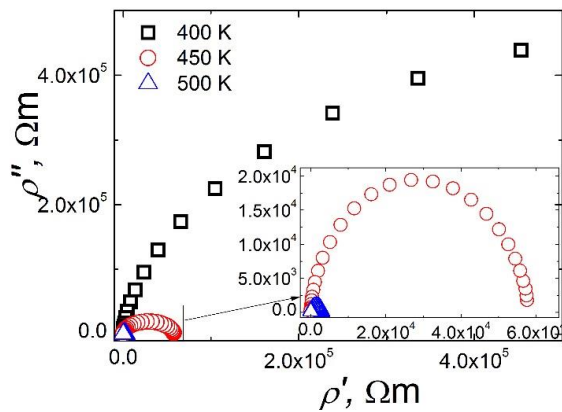
4.3.4 pav. $\text{Bi}_{0.85}\text{Dy}_{0.15}\text{FeO}_3$ keramikos laidumo priklausomybė nuo dažnio



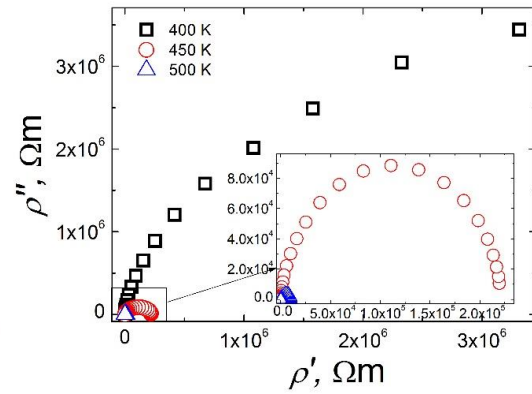
4.3.5 pav. $\text{Bi}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{FeO}_3$ keramikos laidumo priklausomybė nuo dažnio



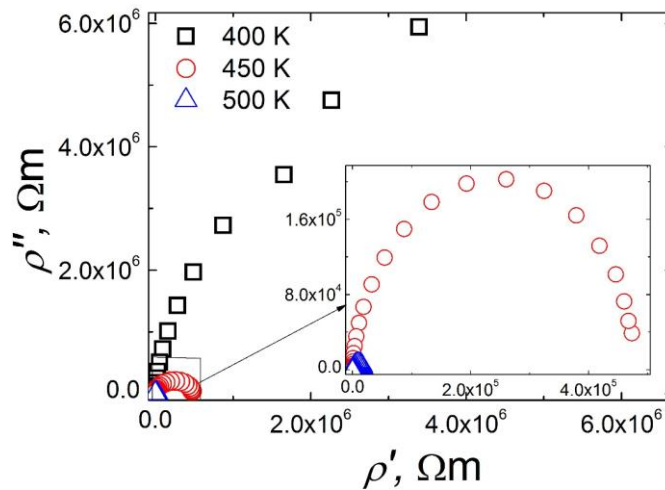
4.3.6 pav. $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ keramikos DC laidumo priklausomybė nuo atvirkštinės temperatūros ($x = 0, 1, 0, 15, 0, 2$)



4.3.7 pav. $\text{Bi}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{FeO}_3$ keramikos savitosios varžos *Cole-Cole* diagrama

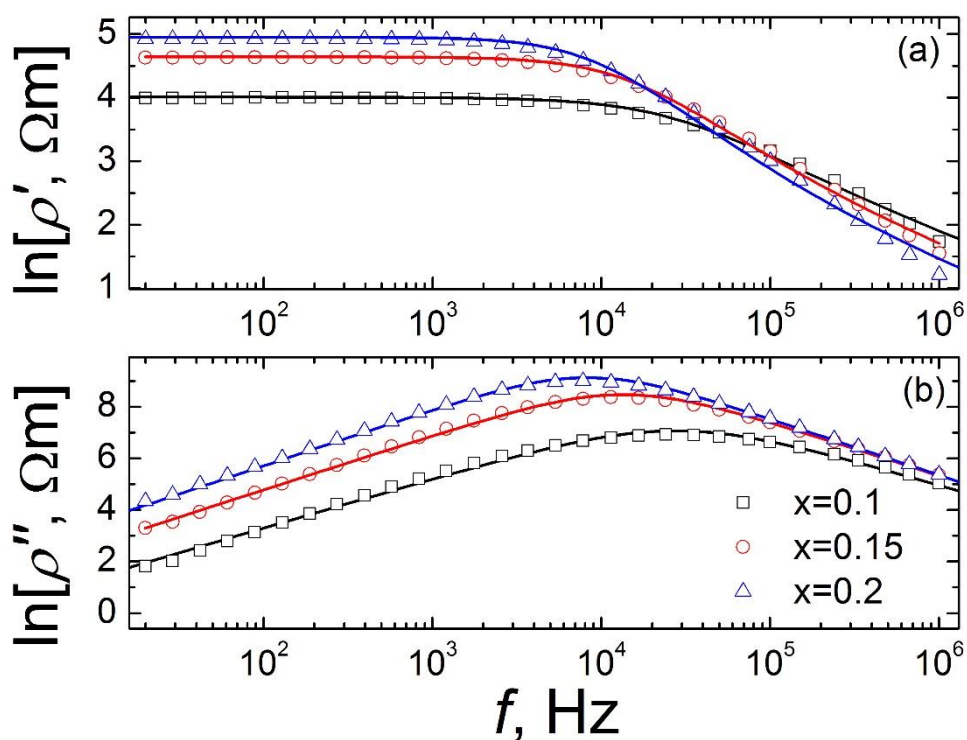


4.3.8 pav. $\text{Bi}_{0.85}\text{Dy}_{0.15}\text{FeO}_3$ keramikos savitosios varžos *Cole-Cole* diagrama

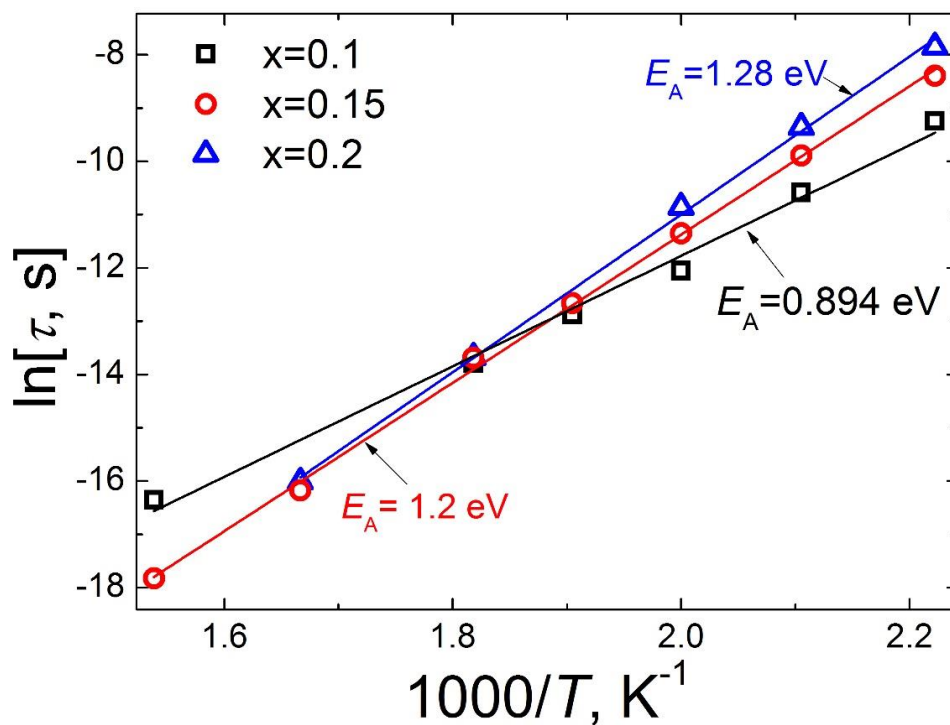


4.3.9 pav. $\text{Bi}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{FeO}_3$ keramikos savitosios varžos *Cole-Cole* diagrama

Nagrinėjant kompleksinį laidumą, galimi keli jo pavaizdavimo būdai. Pirmasis yra *Cole-Cole* diagrama. Šiuo būdu yra vaizduojama menamosios savitosios varžos priklausomybė nuo realiosios dalies, o skirtingi pusapskritimiai atskiria skirtingų relaksacijos trukmių procesus (4.3.7, 4.3.8, 4.3.9 pav.). Arti kambario temperatūros nematoma nė vieno pusapskritimio, o aukštesnėje nei kambario temperatūroje matomas tik vienas pusapskritimio.



4.3.10 pav. $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ keramikos pilnutinės kompleksinės varžos realiosios (viršuje) ir menamosios (apačioje) dalių priklausomybės nuo dažnio, kai temperatūra 500 K



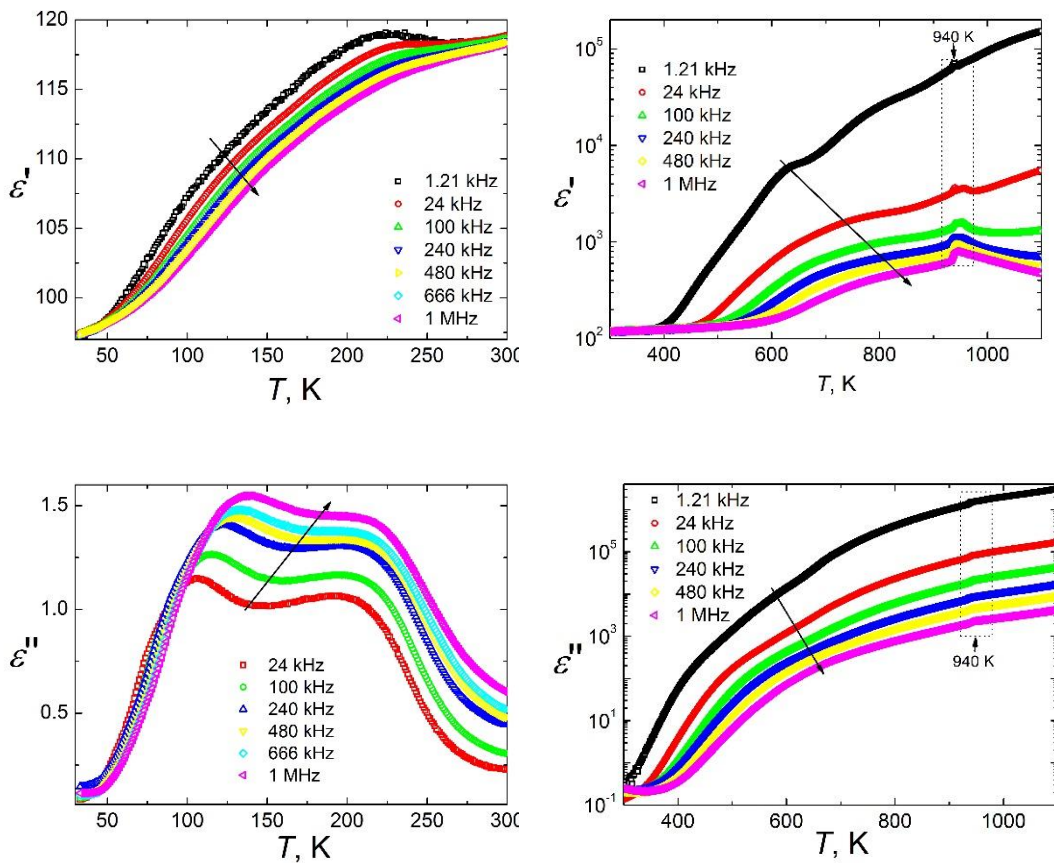
4.3.11 pav. $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ keramikos krūvininkų relaksacijos trukmės priklausomybė nuo atvirkštinės temperatūros

Kitas analizavimo būdas – nagrinėjant pilnutinės kompleksinės varžos priklausomybę nuo dažnio (4.3.10 pav.). Pasinaudojus *Havriliak–Negami* aproksimacija ((2.2.19) formule), galima apskaičiuoti krūvininkų relaksacijos trukmes. 4.3.11 paveiksle pasinaudojus *Arrhenius* dėsnio ((2.2.14) formule), aktyvacijos energijos randamos iš grafiko polinkio kampo. Gauti parametrai yra tokie: $x = 0,1$ $E_A = 0,894$ eV, $x = 0,15$ $E_A = 1,2$ eV ir $x = 0,2$ $E_A = 1,28$ eV. Didėjant disprozio koncentracijai, aktyvacijos energijos didėja, tai lemia mažesnis disprozio joninis spindulys [90], esant didžiausiam koordinaciniam skaičiui. Gauti rezultatai atitinka *Cole-Cole* diagramos rezultatus. Šios aktyvacijos energijos yra šiek tiek mažesnės, nei apskaičiuotos iš laidumo dėl elektrinių kontaktinių reiškinių eliminavimo.

4.4. $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ keramika

Šiame skyriuje $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0, 1,0, 1,5$) keramikos tyrimai atlikti dielektrinės spektroskopijos metodu 20 Hz – 1 MHz dažnių diapazone, kai temperatūra 30 K – 1100 K .

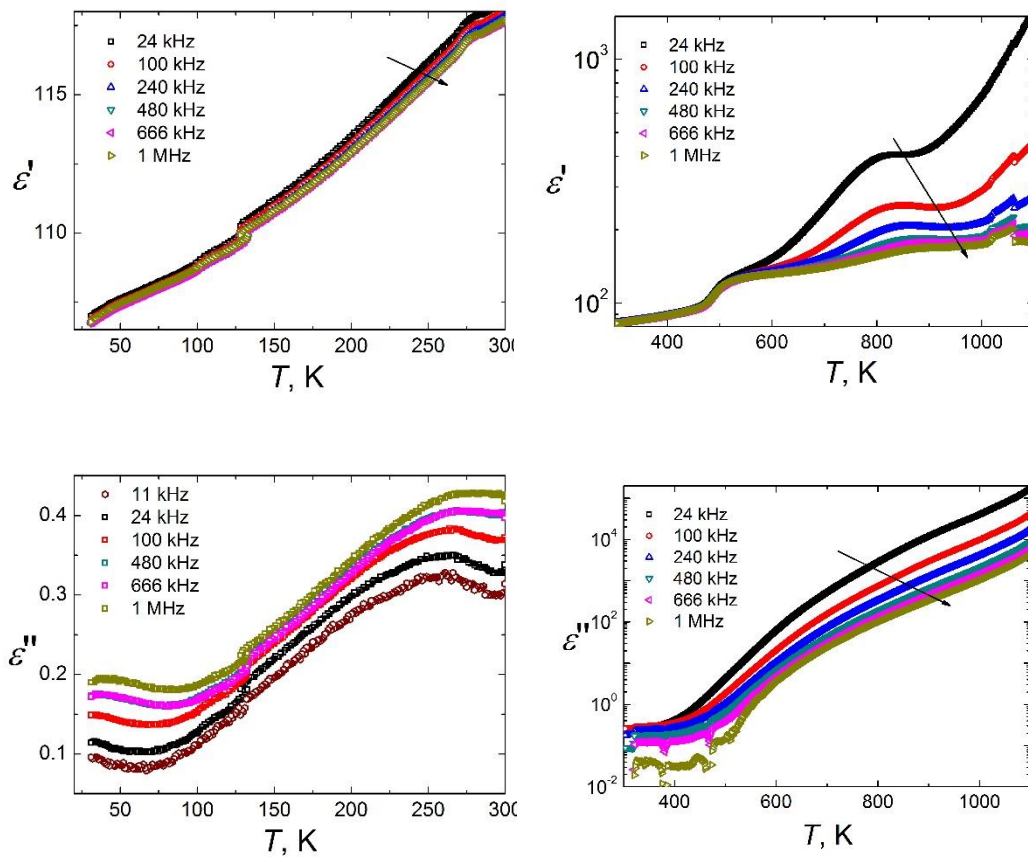
$\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0, 1,0, 1,5$) keramikos dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros vaizduojama 4.4.1, 4.4.2 ir 4.4.3 paveiksluose. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ keramikoje žemoje temperatūroje matomas maksimumas: dielektrinės skvarbos realiojoje dalyje matomas vienas maksimumas, o menamojoje dalyje – du, tai išryškėja dvi dispersijos sritys. Tokį kompleksinės dielektrinės svarbos elgesį galima priskirti feroelektrinio domeno dinamikai [94], arba paaiškinti dipolinio stiklo reiškiniu [9], arba feroelektrinio relaksoriaus elgesiu.



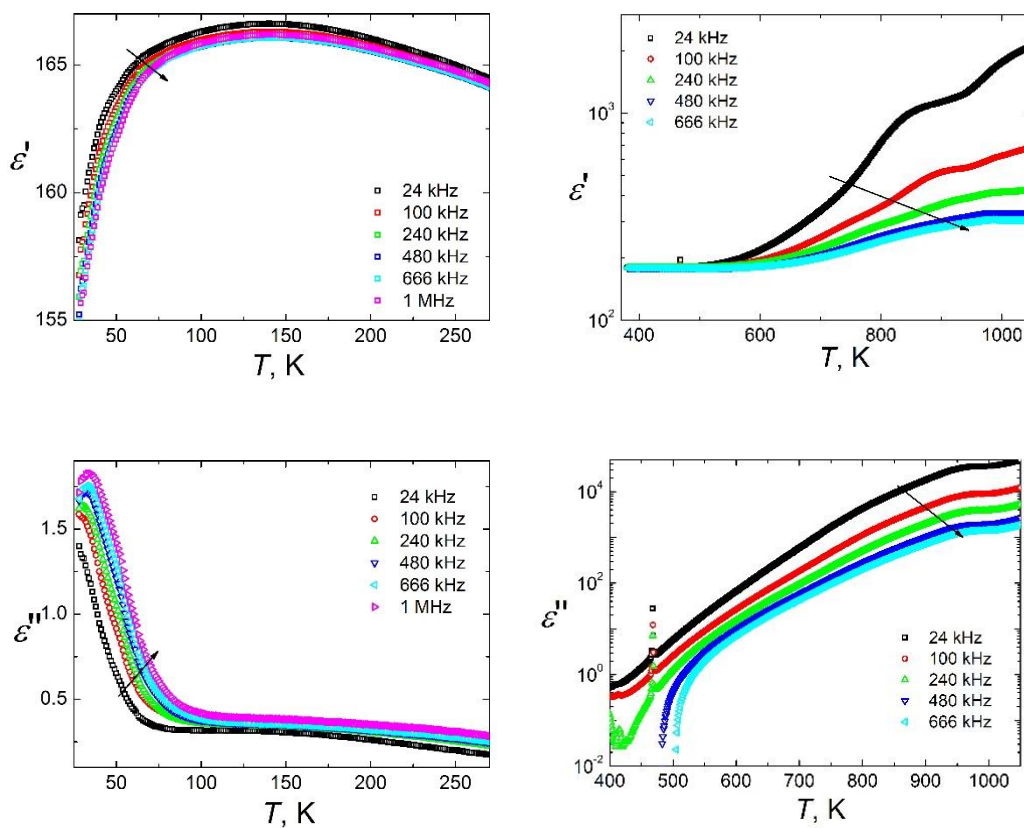
4.4.1 pav. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ keramikos kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios (ϵ') ir menamosios (ϵ'') dalių priklausomybė nuo temperatūros, kai dažniai skirtingi

Didėjant temperatūrai, pastebima ryškių laidumo reiškinių, kurių išryškėja kai temperatūra daugiau kaip 400 K. Kai temperatūra 940 K, akivaizdžiai yra matoma kompleksinės dielektrinės skvarbos smailė, kuri atitinka Kiuri temperatūrą, skelbiamą straipsniuose [36, 38]. Dielektrinės skvarbos menamosios dalies maksimumo padėtis, kai dažniai skirtingi, vaizduojama 4.4.4 paveiksle. Ši priklausomybė buvo tinkinta dviem *Vogel-Fulcher* ryšiais. Šio ryšio galiojimas neleidžia aiškiai atskirti feroelektrinių domenų dinamikos nuo dipolinio stiklo arba feroelektrinio relaksoriaus elgesio. $\text{Bi}_3\text{Gd}_1\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ keramikos žemoje temperatūroje, apie 270 K, dielektrinės skvarbos realiojoje ir menamojoje dalyje yra mažas maksimumas, norint jį toliau nagrinėti, reikia platesnio dažnio diapazono, jo nepavyko pamatuoti dėl keramikos trapumo. $\text{Bi}_{2.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ keramikos menamosios dielektrinės

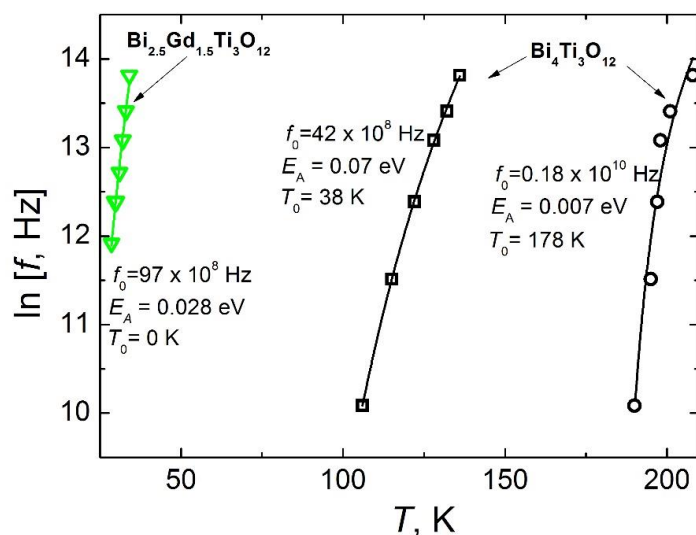
skvarbos maksimumo padėtis, esant įvairiems dažniams, atitinka *Vogel-Fulcher* ryšį, kai užšalimo temperatūra nulinė, tai yra tipiška feroelektrinių domenų dinamikai. Mažai tikėtina, kad netvarka, būdinga feroelektriniams relaksoriams arba dipoliniams stiklams, išnyksta, įdėjus priemaišų (šiuo atveju Gd), todėl gryname BIT dielektrinė dispersija žemoje temperatūroje taip pat yra nulemta feroelektrinių domenų dinamikos.



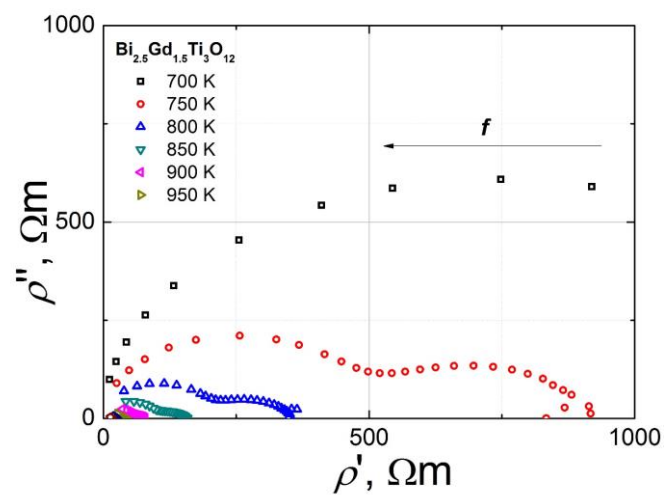
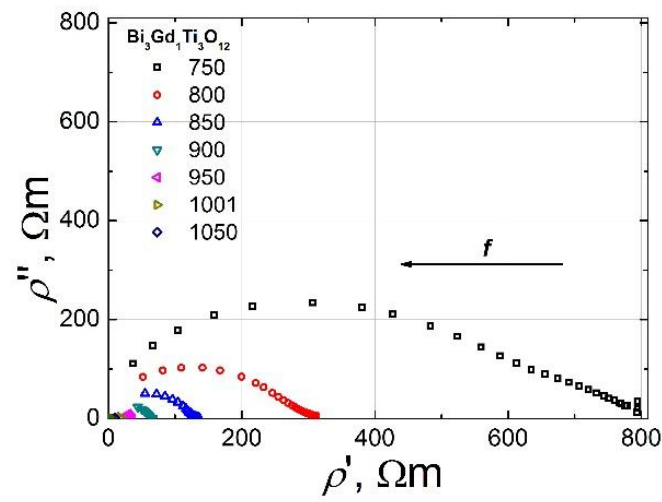
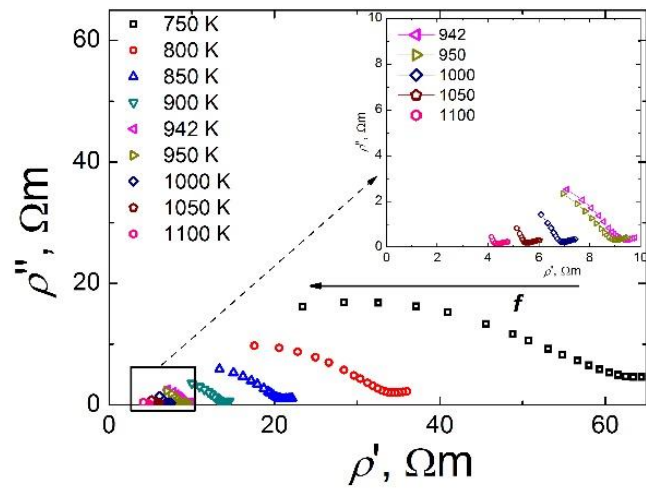
4.4.2 pav. $\text{Bi}_3\text{Gd}_1\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ keramikos kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios (ϵ') ir menamosios (ϵ'') dalių priklausomybė nuo temperatūros, kai dažniai skirtingi



4.4.3 pav. $\text{Bi}_{2.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ keramikos kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios (ϵ') ir menamosios (ϵ'') dalių priklausomybė nuo temperatūros, kai dažniai skirtingi

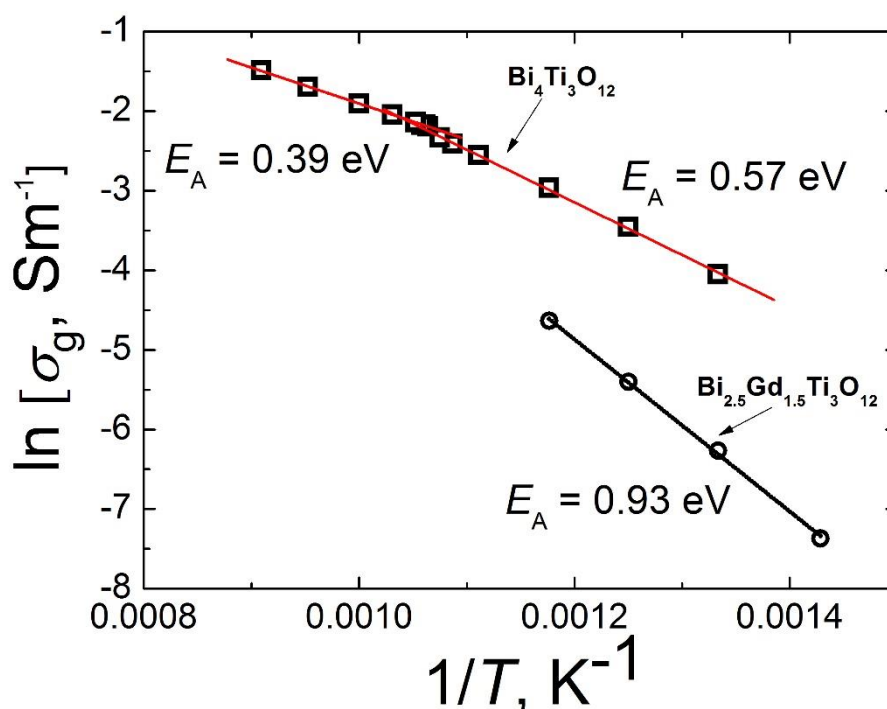


4.4.4 pav. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ir $\text{Bi}_{2.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ keramikų dielektrinės skvarbos menamosios dalies maksimumo padėties priklausomybė nuo temperatūros, kai dažniai skirtingi



4.4.5 pav. $Bi_4Ti_3O_{12}$, $Bi_3Gd_1Ti_3O_{12}$ ir $Bi_{2.5}Gd_{1.5}Ti_3O_{12}$ keramikų *Cole-Cole* diagramos

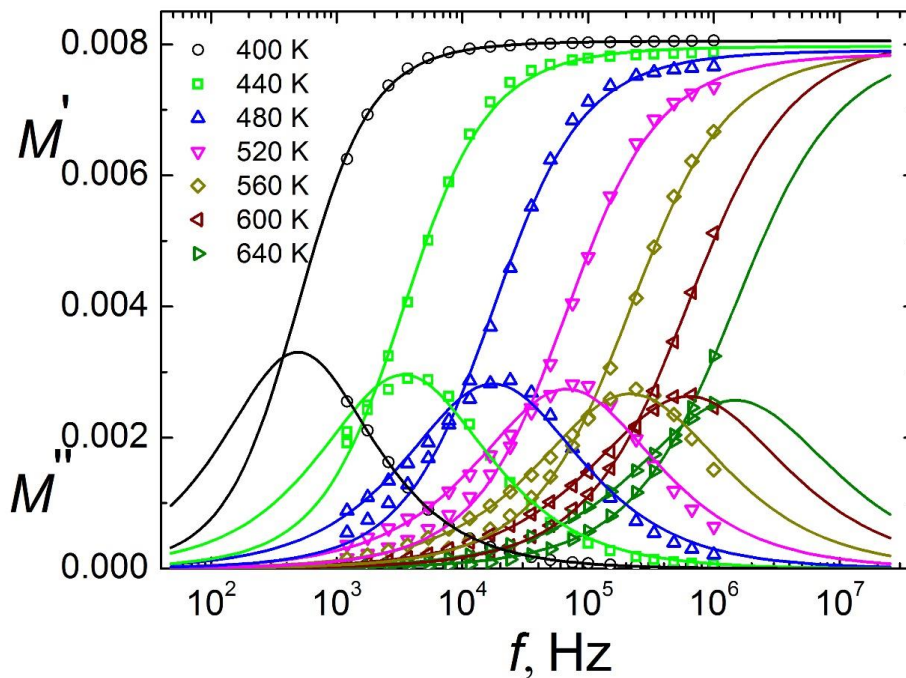
Žemų dažnių srityje, kai temperatūra daugiau negu 600 K, BGT keramikoje aiškiai matomi dominuojantys laidumo reiškiniai. Reali dielektrinės skvarbos dalis yra statiška, kai yra mažiau negu 550 K ($x = 1$) ir 500 K ($x = 1,5$). $\text{Bi}_{2.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ keramikos dielektrinės skvarbos menamoji dalis, kai temperatūra daugiau nei 800 K, yra didesnė už realią dielektrinės skvarbos dalį, tam turi įtakos dielektriniai nuostoliai.



4.4.6 pav. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ir $\text{Bi}_{2.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ keramikų kristalinių aktyvacijos energija

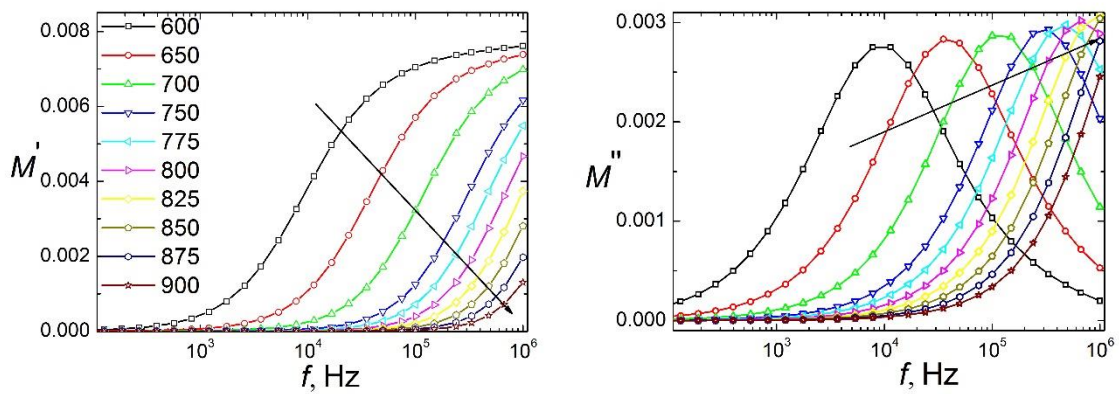
Norint atskirti kristalinių laidumą nuo kristalinių sandūrų laidumo, reikia apskaičiuoti savitąją varžą, o savitoji varža skaičiuojama pagal (2.2.23) formulę. Savitosios varžos apskaičiuoti rezultatai pateikiami 4.4.5 paveiksle. $\text{Bi}_3\text{Gd}_1\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ keramikoje matome vieną pusapskritimą. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ir $\text{Bi}_{2.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ keramikose labai gerai išryškėja du pusapskritimai, kuriuos galima padalyti į kristalinių laidumą ir laidumą tarp kristalinių. BIT ir BGT keramikose kristalinių laidumas yra ten, kur mažesnės savitosios varžos vertės, t. y. pusapskritimiais esant aukštesniems dažniams. Kur yra didesnės savitosios varžos vertės, laidumui turi įtakos elektriniai kontaktai. Kristalinių laidumo

aktyvacijos energija pagal *Arrhenius* dėsnį ((2.2.22) formulę) apskaičiuota iš kairiojo pusapskritimio savitosios varžos ρ , kai skirtingos temperatūros (4.4.6 pav.). BIT aktyvacijos energija aukščiau fazinio virsmo temperatūros (940 K) yra 0,57 eV, o žemiau 940 K temperatūros sumažėja iki $E_A = 0,39$ eV. Skirtingą aktyvacijos energiją lemia skirtingi procesai, vykstantys keramikose, esant skirtingoms temperatūroms.

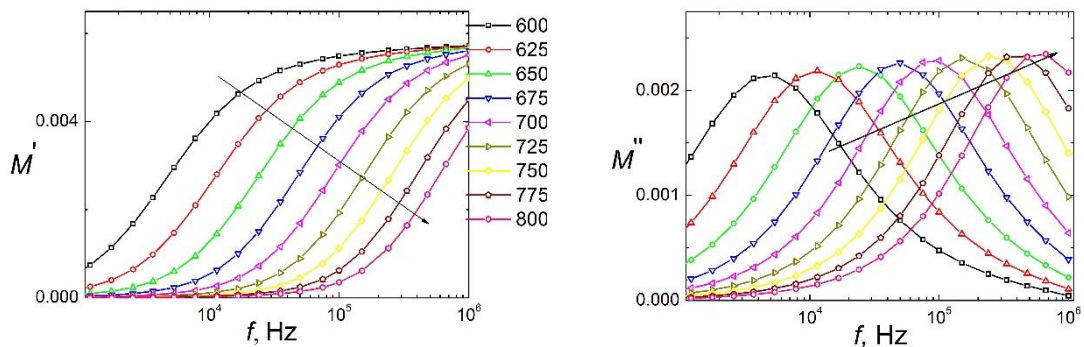


4.4.7 pav. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ keramikos realiojo (M') ir menamojo (M'') elektrinio modulio dažninė priklausomybė, kai temperatūra skirtinga, vientisa linija – teoriniai skaičiavimai

Kai keramikoje dominuoja laidumo reiškiniai, laidumo vertei didelę įtaką gali turėti blokuojantys kontaktai. Tai galima pamatyti, skaičiuojant elektrinius modulius. Judrus jonų laidumas gali būti susijęs su elektriniu moduliu $M^*(\omega)$, kuris yra apskaičiuojamas pagal (2.2.25) formulę. Realiosios (M') ir menamosios (M'') kompleksinio elektrinio modulio priklausomybės nuo dažnio vaizduojamos 4.4.7, 4.4.8 ir 4.4.9 paveiksluose. Atsižvelgiant į prieš tai gautus rezultatus, galima teigti, kad BIT ir BGT keramikose deguonies vakansijos yra pagrindiniai krūvininkai šiuose laidumo reiškiniuose [92, 93].



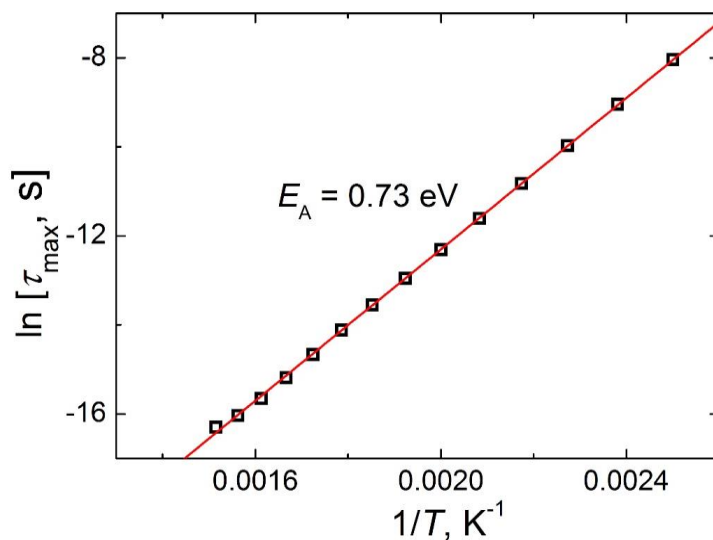
4.4.8 pav. $\text{Bi}_3\text{Gd}_1\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ keramikos realiojo (M') ir menamojo (M'') elektrinio modulio dažninė priklausomybė, kai temperatūra skirtinga



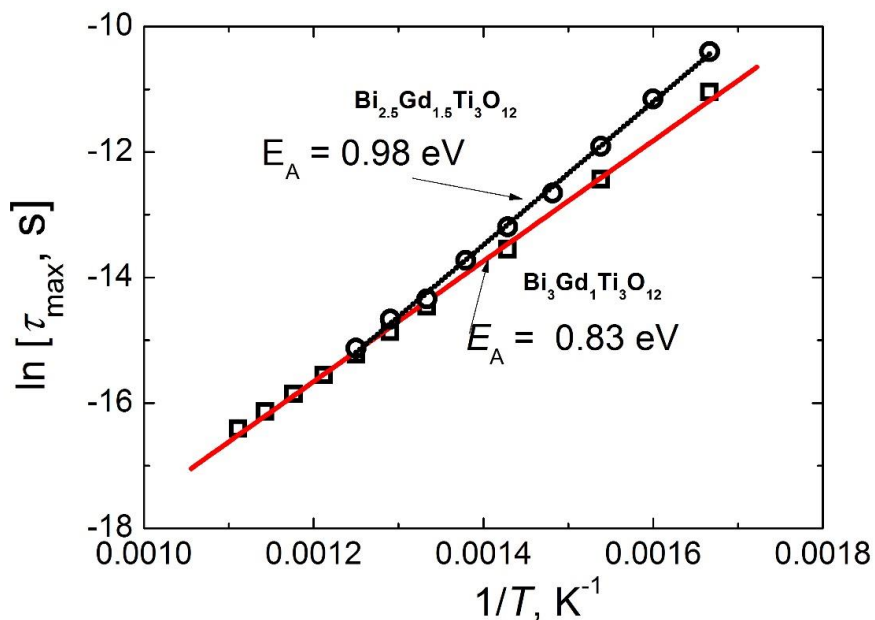
4.4.9 pav. $\text{Bi}_{2.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ keramikos realiojo (M') ir menamojo (M'') elektrinio modulio dažninė priklausomybė, kai temperatūra skirtinga

Elektrinio modulio maksimumas atsiranda dėl to, kad keičiasi deguonies vakansijų judėjimas [95]. Esant žemiems dažniams, deguonies vakansijos juda tarp potencinių duobių. Kai dažniai aukštesni, deguonies vakansijos juda potencinėje duobėje būnant sėslumo būsenos, nes elektrinio lauko dažnis yra per didelis joms judėti. Kai M' yra matomas žemuose dažniuose (arti nulio), trūkstama elektrinio lauko energija sugražinama per judrią deguonies vakansiją. M'' viršūnę atitinkantis dažnis (ω_{\max}) yra susijęs su relaksacijos trukme pagal sąryšį $\omega_{\max}\tau = 1$. Platėjantys modulio spektrai, ypač aukštesniame dažnių diapazone, reiškia judrų jonų judėjimą. Gauta vidutinė relaksacijos trukmių priklausomybė nuo temperatūros vaizduojama 4.4.10 ir 4.4.11 paveiksluose. Iš šios priklausomybės matome, kad relaksacijos trukmės vakansijose yra

termiškai aktyvios ir gali būti apibūdinamos pagal *Arrhenius* dėsnį ((2.2.14) formulę). Apskaičiuota aktyvacijos energija $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ yra lygi 0,73 eV, $\text{Bi}_3\text{Gd}_1\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – 0,83 eV ir $\text{Bi}_{2.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – 0,98 eV.



4.4.10 pav. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ keramikos relaksacijos trukmių priklausomybė nuo atvirkštinės temperatūros



4.4.11 pav. $\text{Bi}_3\text{Gd}_1\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ir $\text{Bi}_{2.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ keramikų relaksacijos trukmių priklausomybė nuo atvirkštinės temperatūros

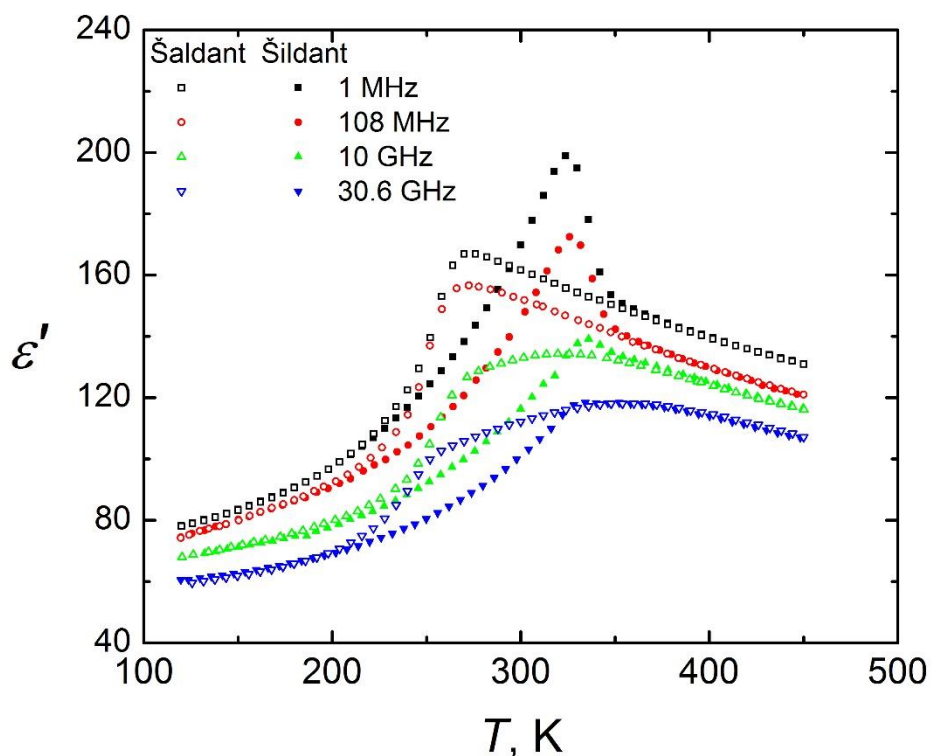
Iš skirtinguose procesuose apskaičiuotų aktyvacijos energijų pastebime, kad bismuto titanato aktyvacijos energija yra mažesnė negu bismuto gadolinio titanato, o didėjant gadolinio koncentracijai, aktyvacijos energija didėja. Gali būti, kad bismuto gadolinio titanate aktyvacijos energijos didėjimas didinant gadolinio priemaišas yra dėl mažesnio gadolinio joninio spindulio [90], esant didžiausiam koordinaciniam skaičiui.

4.5. $Ba_{6-2x}Nd_{2x}Fe_{1+x}Nb_{9-x}O_{30}$ keramika

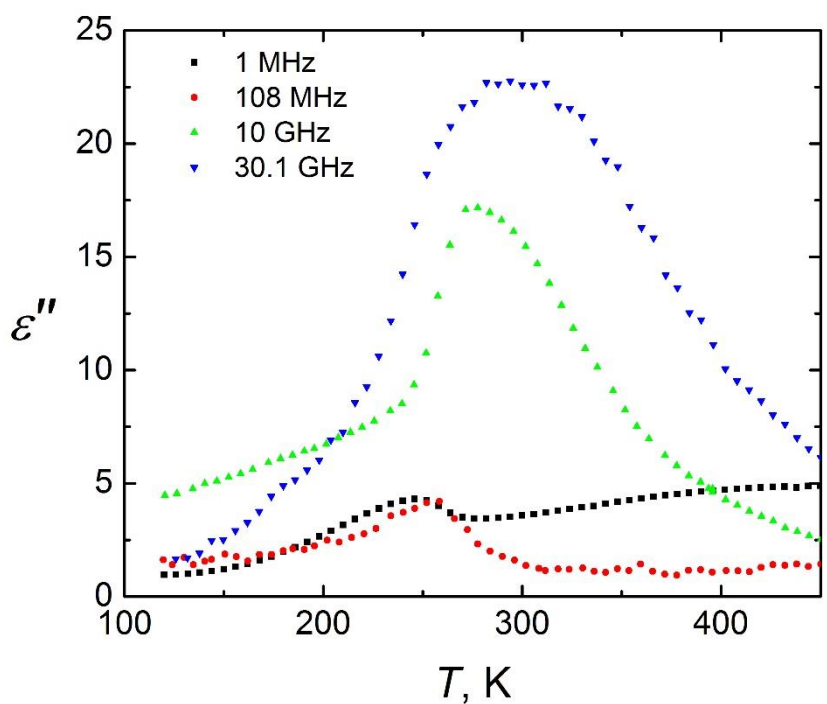
Šiame skyriuje nagrinėsime $Ba_{6-2x}RE_{2x}Fe_{1+x}Nb_{9-x}O_{30}$ ($RE = Nd$) ($x = 0,6, 0,8, 1$) (BNFN) keramikos plačiajuosčių dielektrinių tyrimų rezultatus. Matavimai atlikti plačiame dažnių intervale nuo 20 Hz iki 37 GHz, o temperatūrai kylant 1 K/min greičiu, nuo 120 K iki 450 K. Rezultatai gauti atliekant nenutrūkstamą matavimą šildymo ir šaldymo ciklą metu: pirmame cikle temperatūra mažinama pastoviu greičiu nuo aukščiausios iki žemiausios vertės, antro ciklo metu temperatūra nuolat didinama nuo žemiausios vertės iki aukščiausios temperatūros taško.

$Ba_2NdFeNb_4O_{15}$ keramikos dielektrinės skvarbos realiosios ϵ' dalies temperatūrinės priklausomybės vaizduojamos 4.5.1 paveiksle. Pasiekus 325 K, $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$ keramikoje (4.5.2 paveiksle) matoma didelė dielektrinės skvarbos anomalija, kurios padėtis beveik nekinta, kintant dažniui. Pjezoelektrinio signalo išnykimas šildymo ciklo metu, buvęs ankstesniuose šios keramikos tyrimuose ultragarsu, patvirtina, kad matomas dielektrinės skvarbos realiosios ϵ' dalies pikas susijęs su faziniu virsmu iš feroelektrinės į paraelektrinę fazę [48]. Feroelektrinės tvarkos egzistavimą patvirtina ir histerezės kilpų matavimai [47], atlikti kambario temperatūroje, t. y. žemiau fazinio virsmo temperatūros. $Ba_2REFeNb_4O_{15}$ keramikose ($RE = Sm, Nd, Eu$) elektrinių dipolių ir feroelektrinės tvarkos susidarymas siejamas su deguonies oktaedruose esančių Nb^{5+} jonų poslinkiais iš centrinės pozicijos. Tyrimai rodo, kad visi gardelės mazgai, esantys minėtuose oktaedruose, turi po vieną artimo poveikio ir vieną tolumo poveikio ryšį. Ši išvada daroma, turint statistinį geležies ir niobio jonų

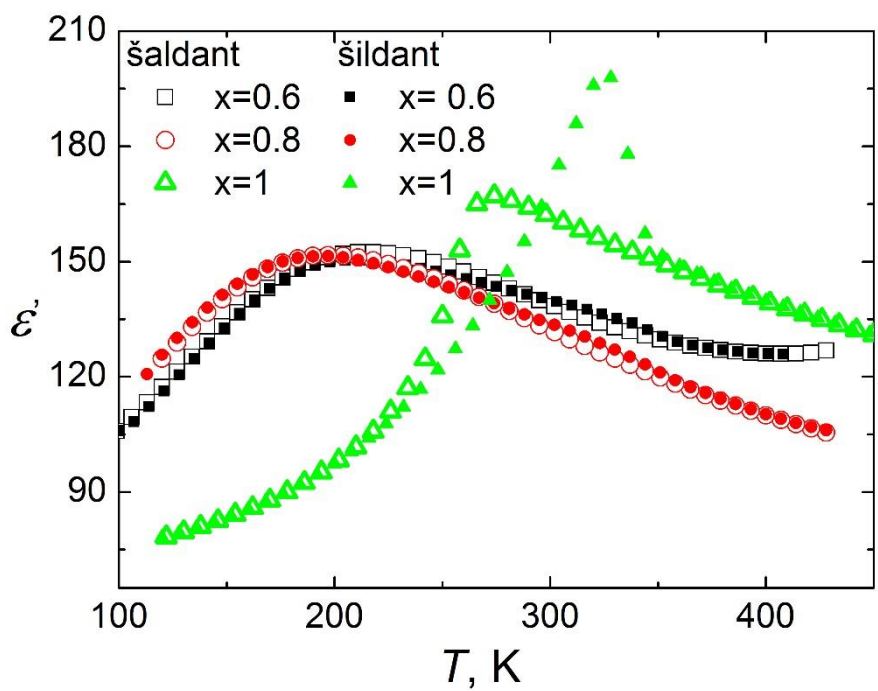
pasiskirstymo pobūdį TTB gardelės struktūroje [47]. Reikia pasakyti, kad geležies ir niobio jonai yra palyginti tvarkingai išsidėstę deguonies oktaedruose, sudaro tvarkingą TTB gardelę. Didelę reikšmę turi A1 ir A2 mazguose esančių jonų joninių spindulių skirtumas ΔR [90], kuris yra vienas iš pagrindinių veiksnių, nulemiančių TTB savybes. Junginiai su didesniu ΔR turi aiškų feroelektrinio fazinio virsmo nulemtą dielektrinės skvarbos piką kartu su kokia nors dielektrine relaksacija žemoje temperatūroje. ΔR mažėjant, pikas išplinta, tampa panašus į būdingą feroelektriniams relaksoriams, o žemiau kambario temperatūros dispersija išryškėja [96]. Esant BNFN keramikai aukštesnėje negu 325 K temperatūroje, matomas dielektrinės skvarbos kitimas, kuris netenkina klasikinio *Curie-Weiss* dėsnio (4.5.1 pav.) [8]. Panašus efektas nustatytas ir $Ba_2REFeNb_4O_{15}$ (RE = Sm) keramikoje [47]. Šis reiškinys aiškinamas moduluotos TTB kristalo struktūros susidarymu [45].



4.5.1 pav. $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$ keramikos dielektrinės skvarbos realiosios (ϵ') dalies priklausomybė nuo temperatūros, kai dažniai skirtingi. Šaldymo ir šildymo ciklai



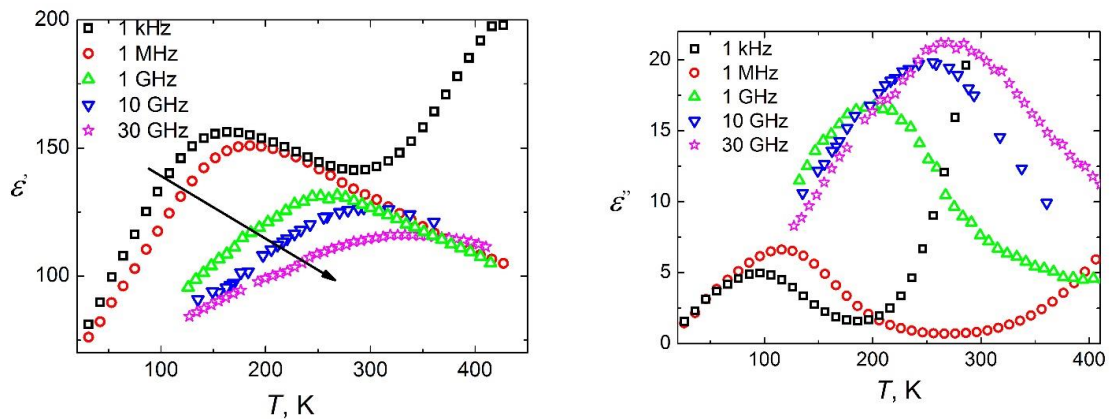
4.5.2 pav. $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ keramikos dielektrinės skvarbos menamosios (ϵ'') dalies priklausomybė nuo temperatūros, kai dažniai skirtingi



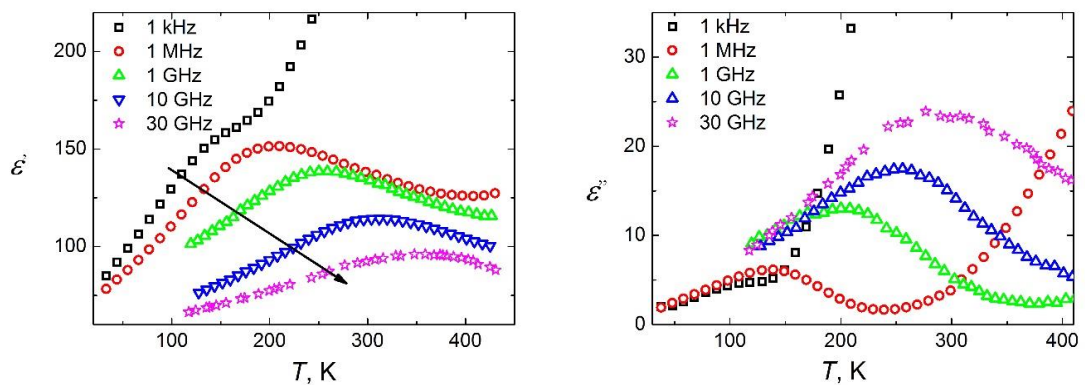
4.5.3 pav. BNFN keramikos dielektrinės skvarbos realiosios (ϵ') dalies priklausomybė nuo temperatūros, kai dažnis 1 MHz

Pateiktame 4.5.3. paveiksle $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$ junginyje temperatūrinės histerezės plotis viršija 50 K. Mažėjant neodimio (Nd) koncentracijai, dielektrinės skvarbos realiosios (ϵ') dalies temperatūrinės histerezės kilpa traukiasi ir lieka labai nedidelė arba visai išnyksta (4.5.3. pav.). Iš tikrųjų, didelio pločio šildymo ir šaldymo temperatūrinės dielektrinės skvarbos realiosios (ϵ') dalies histerezės yra būdingos visiems $Ba_2REFeNb_4O_{15}$ keramikų grupės feroelektrikams, t. y. RE = Nd, Sm, Eu, La, Pz, Gd. Literatūros [47] darbo autoriai, tirdami $Ba_2REFeNb_4O_{15}$ (RE = Nd, Sm, Eu, La, Pz, Gd) šeimos junginius, išskyrė tokius jų feroelektrinių savybių kaitai būdingus požymius: kuo mažesnis retųjų žemių elemento joninis spindulys, tuo stipriau iškraipoma TTB gardelė, ir kuo stipriau iškraipyta TTB gardelė, tuo didesnė medžiagos dielektrinė skvarba ir aukštesnė Kuri temperatūra. Plačios temperatūrinės histerezės kilpos susidarymas iš dalies susijęs su keturkampiuose A2 TTB kristalo gardelės mazguose esančių retųjų žemių jonų įtaka. Tikėtina, kuo mažesnis retųjų žemių elemento joninis spindulys, kuo stipriau iškraipyta TTB gardelė [47], tuo didesnio pločio yra temperatūrinė histerezės kilpa.

$Ba_2NdFeNb_4O_{15}$ keramikos žemiau temperatūros relaksacinė dispersija nėra ryški ir temperatūrinė dielektrinės skvarbos priklausomybė nėra matoma. Kai BNFN gardelę įvedami papildomi jonai, matomas vaizdas pakinta. Vienas iš pavyzdžių yra $Ba_2Pr_xNd_{1-x}FeNb_4O_{15}$ keramikų šeima. Čia anomalija žemoje temperatūroje buvo, kai $x = 0,5, 0,6, 0,8$ [48]. Ji siejama su feroelektrinio relaksoriaus faze, kuri yra veikiama tik Pr/Nd santykio ir praktiškai nepriklauso nuo junginyje vykstančio feroelektrinio fazinio virsmo [48]. Panašus efektas pasireiškia BNFN sistemoje, pakeitus dalį feroelektriškai aktyvių niobio jonų tantalo jonais [97]. $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$ keramikoje, kur $x = 0,3$ Ta jonai lemia papildomos netvarkos atsiradimą TTB gardelėje, kuri palengvina žemiau kambario temperatūros dielektrinės dispersijos reiškimąsi [97]. Abiejų keramikų šeimų dielektriniai atsakai, esant pakankamai dideliame x, turi visus klasikiniams relaksoriams būdingus bruožus [96, 97].



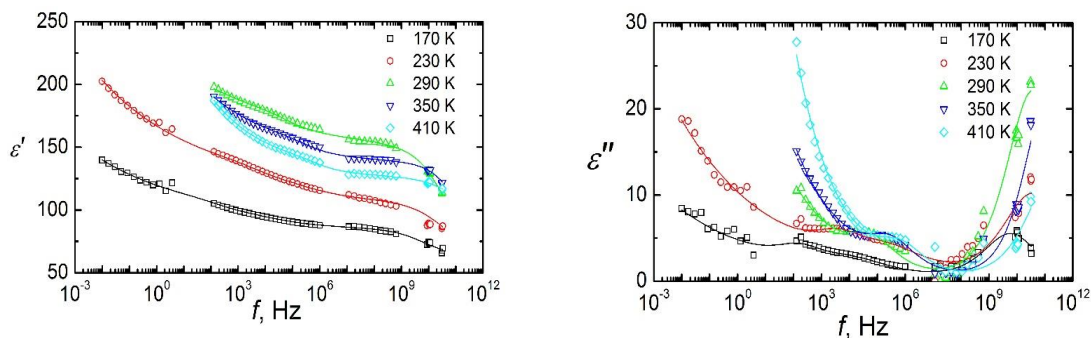
4.5.4 pav. $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ $x = 0,8$ keramikos kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios (ϵ') ir menamosios (ϵ'') dalių priklausomybė nuo temperatūros, kai dažniai skirtingi



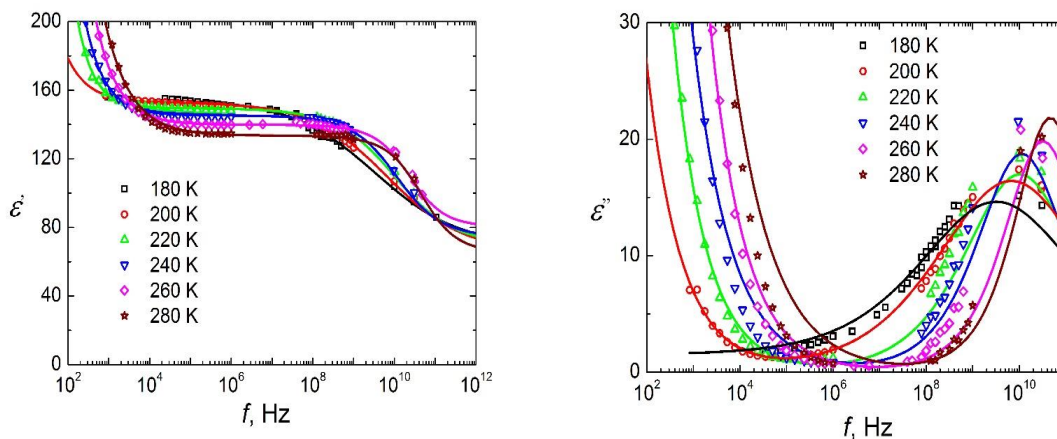
4.5.5 pav. $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ $x = 0,6$ keramikos kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios (ϵ') ir menamosios (ϵ'') dalių priklausomybė nuo temperatūros, kai dažniai skirtingi

Toliau nagrinėsime šaldymo procesą. BNFN keramikų kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros vaizduojamos 4.5.1, 4.5.2, 4.5.4, 4.5.5 paveiksluose. 4.5.2 paveiksle kompleksinės dielektrinės skvarbos, keičiantis dažniui, smailės vertė nekinta, kitaip, negu $x = 0,8$ ir $x = 0,6$. BNFN keramikos, kai $x = 0,8$, 4.5.4 paveiksle matome dielektrinę anomaliją, kuri yra būdinga feroelektriniams relaksoriams, šios anomalijos vertė kinta, keičiantis temperatūrai ir didėjant dažniui. Kai temperatūra aukštesnė nei 150 K, o dažniai žemi, matomelaidumo daromą įtaką dielektriniams spektrams. BNFN keramikos, kai $x = 0,6$ dielektrinės skvarbos temperatūrinėje

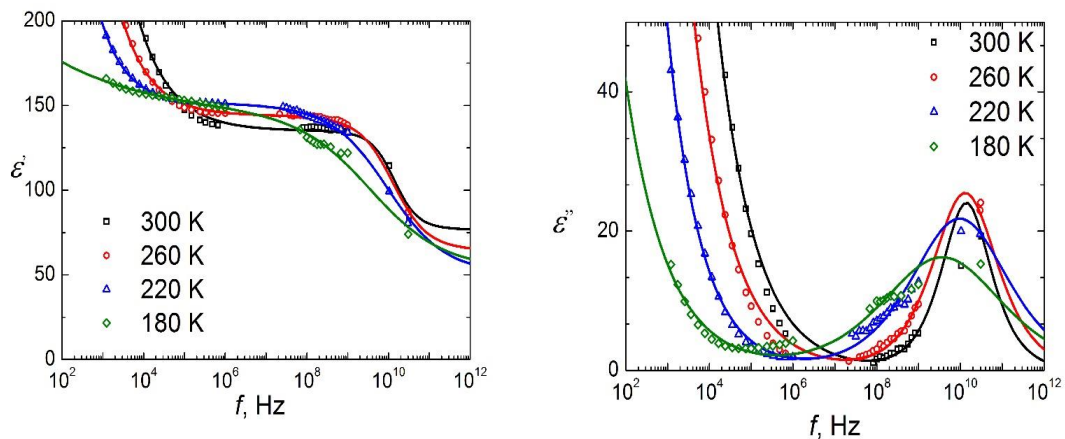
priklausomybėje (4.5.5 pav.), matome dielektrinę anomaliją, kuri yra būdinga feroelektriniams relaksoriams. Šiuo atveju esant žemiems dažniams laidumas pasireiškia, kai temperatūra didesnė nei 120 K. Apibendrinus 4.5.1, 4.5.2, 4.5.4, 4.5.5 paveikslus, galima teigti, kad, mažėjant Nd koncentracijai, BNFN keramika iš feroelektriko tampa feroelektriniu relaksoriumi.



4.5.6 pav. $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ keramikos kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios (ϵ') ir menamosios (ϵ'') dalių priklausomybė nuo dažnio, kai temperatūra skirtinga

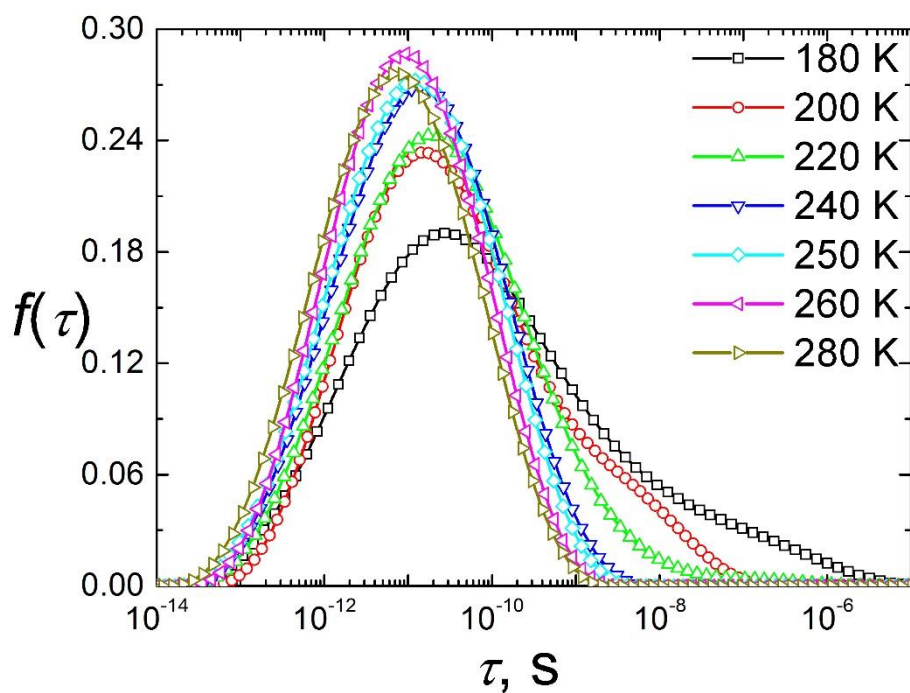


4.5.7 pav. $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ $x = 0,8$ keramikos kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios (ϵ') ir menamosios (ϵ'') dalių priklausomybė nuo dažnio, kai temperatūra skirtinga

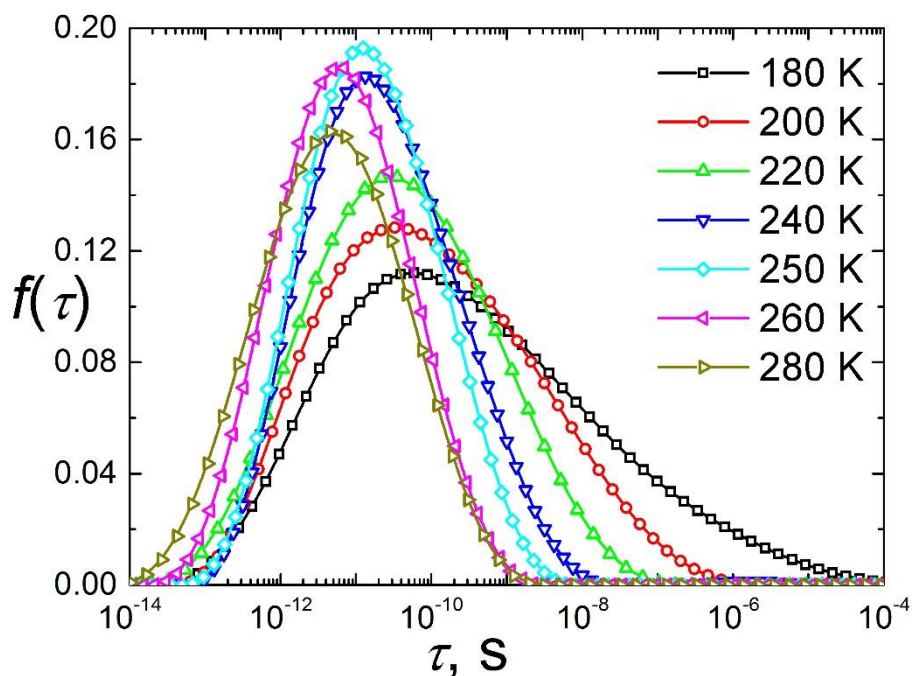


4.5.8 pav. $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ $x = 0,6$ keramikos kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios (ϵ') ir menamosios (ϵ'') dalių priklausomybė nuo dažnio, kai temperatūra skirtinga

$\text{Ba}_2\text{REFeNb}_4\text{O}_{15}$ ($\text{RE} = \text{Nd}$) ir $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ ($x = 0,6, 0,8$) keramikų tyrimų rezultatai, atlikti plačiame dažnių intervale, vaizduojami 4.5.6, 4.5.7 ir 4.5.8 paveiksluose. Pateikiamos ir analizuojamos atitinkamų priklausomybių aproksimacijos teorinėmis kreivėmis pagal *Cole-Cole* lygties (2.2.5) ir (2.2.6) formules, nes dielektriniai spektrai atrodo simetriški. Vientisa linijos aprašo geriausią tinkinimo rezultatą. 4.5.6 paveiksle pirmiausia pastebime gana staigų kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios ϵ' ir menamosios ϵ'' dalių augimą esant žemiems dažniams, didėjant temperatūrai. Tai yra siejama su medžiagos elektriniu laidumu. Be laidumo, $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ dažninėse priklausomybėse aiškiai matomi dar du procesai, esantys 130 Hz – 1 MHz dažnių intervale, ir kitas, esantis 0,1 GHz – 30 GHz dažnių ruože. Pirmųjų dviejų procesų vidutinės relaksacijos trukmės τ_1 ir τ_2 labai priklauso nuo temperatūros. Šaldymo ciklo metu matome, kaip žemų dažnių procesų nulemtos dielektrinės skvarbos menamosios ϵ'' dalies smailės slenka žemesnių dažnių link (4.5.6 pav.). Aukštesniuose dažniuose vykstančio proceso (daugiau kaip 0,1 GHz) dielektrinės skvarbos menamosios ϵ'' dalies maksimumo padėtis nuo temperatūros priklauso silpniau, o šildant ji taip pat slenka aukštesnių dažnių link (4.5.6 pav.).

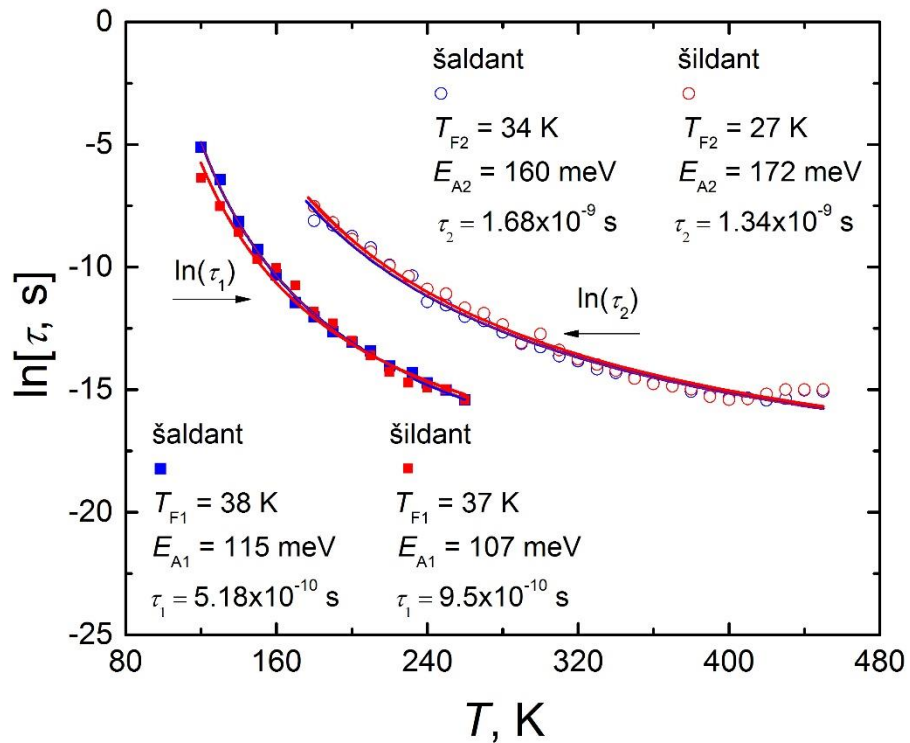


4.5.9 pav. $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ $x = 0,6$ keramikos relaksacijos trukmių pasiskirstymas, kai temperatūra skirtinga



4.5.10 pav. $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ $x = 0,8$ keramikos relaksacijos trukmių pasiskirstymas, kai temperatūra skirtinga

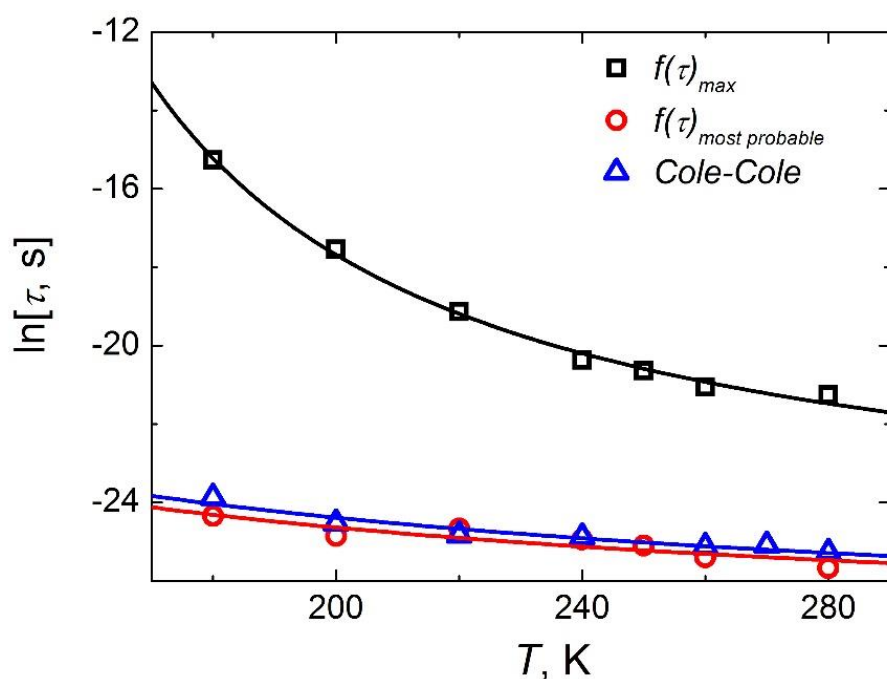
Aukštesniuose dažniuose vykstančio proceso (daugiau kaip 0,1 GHz) dielektrinės skvarbos menamosios ϵ'' dalies maksimumo padėtis, kylant temperatūrai, akivaizdžiai juda aukštesnių dažnių link. Šiuo atveju nuo temperatūros jis priklauso silpniau nei žemų dažnių procesas. O 4.5.7 ir 4.5.8 paveiksluose gautus rezultatus yra sudėtinga aprašyti vien *Cole-Cole* lygtimi, todėl, norėdami patikslinti rezultatus, pasinaudokime relaksacijos trukmių pasiskirstymo funkcija ((2.2.12) ir (2.2.13) formulės). Gauti rezultatai vaizduojami 4.5.9 ir 4.5.10 paveiksluose. Matome, kad, vėstant temperatūrai, pikas išplatėja ir tampa nesimetriškas (4.5.9 ir 4.5.10 pav.).



4.5.11 pav. $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ keramika. Greitojo $\ln(\tau_1)$ ir lėtojo $\ln(\tau_2)$ procesų relaksacijos trukmių priklausomybės nuo temperatūros. Šaldymo ir šildymo ciklai. Vientisos kreivės vaizduoja tinkinimą pagal *Vogel-Fulcher* (2.2.15) formulę

Apskaičiuojame gautų rezultatų parametrus. *Cole-Cole* lygties parametro, pirmojo proceso relaksacijos trukmės $\ln(\tau_1)$ ir antrojo proceso relaksacijos trukmės $\ln(\tau_2)$, temperatūrinės priklausomybės BNFN keramikai

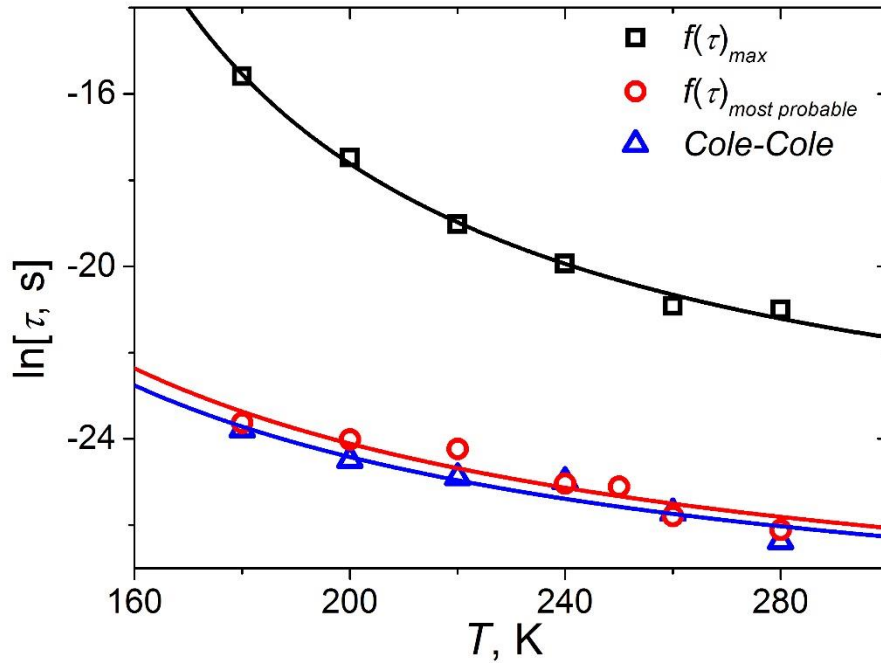
vaizduojamos 4.5.11 paveiksle. Šaldymo ir šildymo ciklų metu, 120 K – 300 K temperatūrų intervale, jos tinkintos *Vogel-Fulcher* (2.2.15) formule. 4.5.11 paveiksle taip pat pateiktos iš aproksimacijos nustatytos *Vogel-Fulcher* temperatūros T_{F1} , T_{F2} ir aktyvacijos energijos E_{A1} , E_{A2} . BNFN keramikos pirmasis žemų dažnių procesas: šaldant – $T_{F1} = 38$ K, $E_{A1} = 115$ meV, šildant – $T_{F1} = 37$ K, $E_{A1} = 107$ meV. BNFN keramikos antrasis žemų dažnių procesas: šaldant – $T_{F2} = 34$ K, $E_{A2} = 160$ meV, šildant – $T_{F2} = 27$ K, $E_{A2} = 172$ meV. Vertinant kiekvieną procesą atskirai, gautos parametrų vertės tarp šaldymo ir šildymo ciklų turi gana artimas vertes. Kitose keramikose nenagrinėsime šildymo ir šaldymo proceso, imsime vieną iš jų, t. y. šaldymo ciklą.



4.5.12 pav. $Ba_{6-2x}Nd_{2x}Fe_{1+x}Nb_{9-x}O_{30}$ $x = 0,6$ vidutinės relaksacijos trukmės (*Cole-Cole*), labiausiai tikėtinos relaksacijos trukmės $f(\tau)$ kreivės ir ilgiausios relaksacijos trukmės $f(\tau)$ kreivės priklausomybė nuo temperatūros. Vientisa linija aprašo *Vogel-Fulcher* dėsnį

Cole - Cole tinkinimo ir relaksacijos trukmių pasiskirstymo funkcijų vertės vaizduojamos 4.5.12 ir 4.5.13 paveiksluose. Gauti rezultatai pateikiami

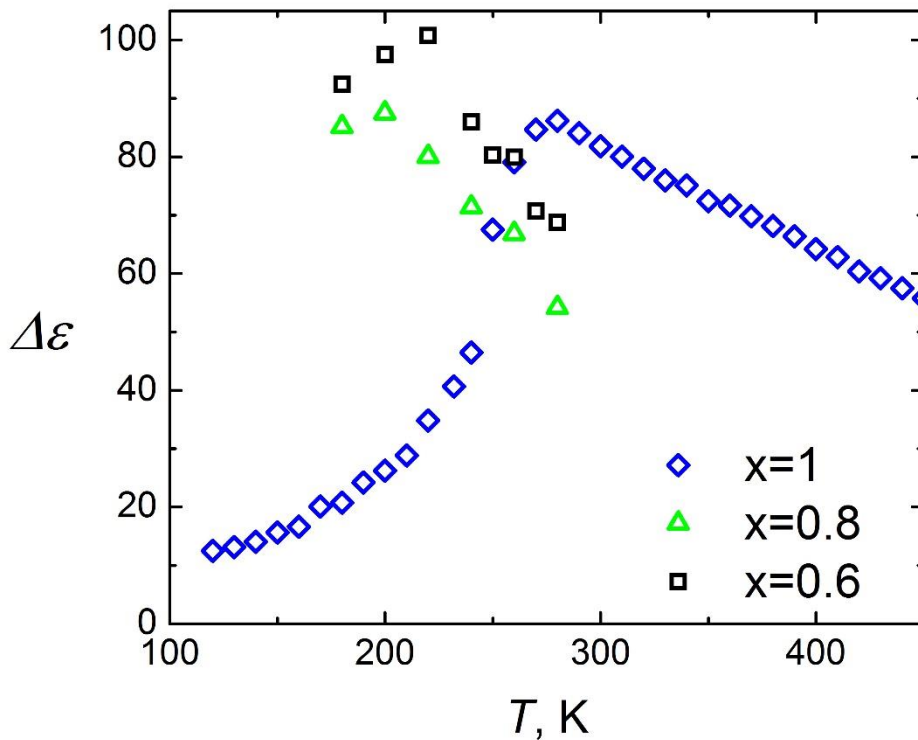
4.5.1 lentelėje. Didėjant Nd koncentracijai, aktyvacijos energija didėja, o užšalimo temperatūra sumažėja.



4.5.13 pav. $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ $x = 0,8$ vidutinės relaksacijos trukmės (Cole-Cole), labiausiai tikėtinos relaksacijos trukmės $f(\tau)$ kreivės ir ilgiausios relaksacijos trukmės $f(\tau)$ kreivės priklausomybė nuo temperatūros. Vientisa linija aprašo Vogel-Fulcher dėsnį

4.5.1 lentelė. $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ $x = 0,6$ ir $x = 0,8$ keramikų tinkinimo parametrai pagal Vogel-Fulcher dėsnį ((2.2.15) formulė).

	x	τ_0 [ps]	E_A [meV]	T_F [K]
$f(\tau)_{\max}$	0,6	9,40	55	117
	0,8	8,06	66	104
$f(\tau)_{\text{most probable}}$	0,6	2,34	26	56
	0,8	0,23	66	46
Cole-Cole	0,6	3,59	21	67
	0,8	0,23	61	48



4.5.14 pav. $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$ ir $Ba_{6-2x}Nd_{2x}Fe_{1+x}Nb_{9-x}O_{30}$ ($x = 0,6, 0,8$) keramikų $\Delta\varepsilon$ priklausomybė nuo temperatūros

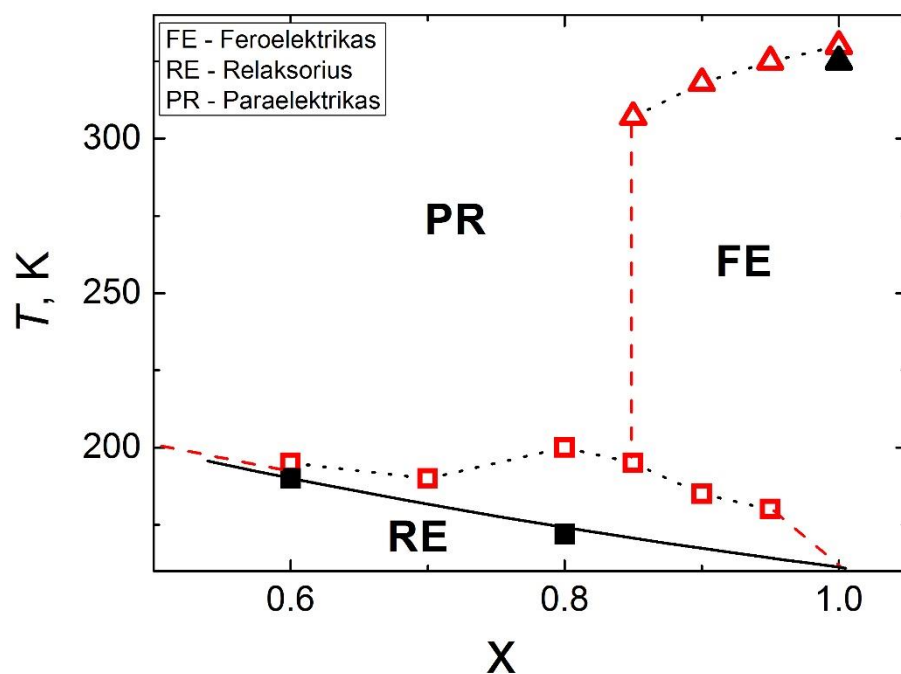
Apibendrinus galima teigti, kad tiek tik BNFN žemų dažnių procesų relaksacijos trukmės kinta pagal *Vogel-Fulcher* dėsnį. Minėta, kad šis dėsnis gali būti naudojamas feroelektrinių relaksorių vidutinės relaksacijos trukmės pasiskirstymui pagal temperatūrą aprašyti. Keičiant BNFN kompoziciją, TTB keramikų dielektrinis atsakas įgyja visiems klasikiniams feroelektriniais relaksoriams būdingų bruožų.

4.5.14 paveiksle vaizduojama mikrobangų dažnių diapazone procesų $\Delta\varepsilon$ relaksatoriaus stiprio (*Cole-Cole* lygties parametras) temperatūrinės priklausomybės BNFN keramikoms. $Ba_{6-2x}Nd_{2x}Fe_{1+x}Nb_{9-x}O_{30}$ $x = 0,6$ ir $x = 0,8$ keramikoms šildymo procesas neturi didelės įtakos, todėl jo nenagrinėjame. $Ba_{6-2x}Nd_{2x}Fe_{1+x}Nb_{9-x}O_{30}$ $x = 0,6$ ir $x = 0,8$ keramikų relaksatoriaus stiprio vertė didėja iki tam tikros temperatūros (220 K, kai $x = 0,6$, ir 200 K, kai $x = 0,8$), o paskui pradeda mažėti. Tokį patį kitimą matome ir $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$ keramikoje šildymo ir šaldymo metu (4.5.14 pav.). $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$ keramikoje vykstančius

reiškinius galima suskirstyti į kelis procesus. Pirmojo proceso aktyvumas matomas 120 K – 300 K temperatūrų ruože, kur jo indėlis į statinės dielektrinės skvarbos vertę didėja, kylant temperatūrai. Pasiekus 280 K temperatūrą, šis indėlis pradeda mažėti. Šaldant šio proceso sukeltas dielektrinės skvarbos menamosios ε'' dalies maksimumas dažninėse priklausomybėse pasirodo ties 230 K, tuoj už temperatūros, kurioje buvo išplitęs dielektrinės skvarbos realiosios ε' dalies maksimumas (4.5.1 pav.), bylojantis apie fazinį virsmą. Tokiu būdu pirmasis procesas primena $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{15}$ buvusį žemų dažnių procesą, kuris buvo siejamas su feroelektrinio relaksoriaus fazės savybėmis [97]. Vienintelis skirtumas yra temperatūra, kurioje atitinkamo proceso indėlis į statinės dielektrinės skvarbos vertę yra didžiausias. Keramikai su tantalu ši temperatūra yra žemesnė. Šis skirtumas gali būti paaiškintas aktyvacijos energijos pokyčiu. $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ keramikoje žemų dažnių proceso E_{a1} yra didesnė, jo indėlis į statinės dielektrinės skvarbos vertę maksimumą pasiekia aukštesnėje temperatūroje. Antrasis žemų dažnių procesas $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ keramikoje pasižymi kiek kitokia temperatūrine priklausomybe. Tiek šildant, tiek šaldant šio proceso dielektrinės skvarbos menamosios ε'' dalies maksimumas dažninėse priklausomybėse būna 180 K – 450 K temperatūrų intervale. Jo indėlis į statinės dielektrinės skvarbos vertę tiesiog didėja, kylant temperatūrai. Kitaip nei pirmasis žemų dažnių procesas, šiam mažai turi įtakos keramikoje vykstantis fazinis virsmas (4.5.14 pav.). Nors proceso vidutinės relaksacijos trukmė priklauso nuo temperatūros *Vogel-Fulcher* dėsnio, bet jis nebūtinai susijęs su feroelektrinio relaksoriaus savybėmis. Tai gali būti koks nors termiškai aktyvinamas procesas, susijęs su gardelės defektais ar priemaišomis.

Paveiksle 4.5.15 apibendrinti $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ keramikų rezultatai, atidėtos dielektrinės skvarbos maksimumo, kai dažnis 100 kHz, temperatūros priklausomybė nuo x . Feroelektrikams dielektrinė skvarba esant šiam dažniui yra statinė, o maksimumo temperatūra atitinka feroelektrinio virsmo temperatūrą. Klasikiniam relaksoriam statinės dielektrinės skvarbos maksimumo nėra, o polinių nanosričių dinamiką tolygiai transformuojasi

plačiame temperatūrų intervale (žr. 4.1 skyrelį), vis dėlto, palyginti su ankstesniais darbais [86], ir šioms medžiagoms buvo atidėta dielektrinės skvarbos maksimumo, kai dažnis 100 kHz, temperatūros priklausomybė nuo x . BNFN keramika turi feroelektriko ir relaksoriaus savybių. Kai x yra nuo 0,85 iki 0,95 [86, 85], BNFN turi feroelektriko ir relaksoriaus savybių. Mažinant $x < 0,85$, BNFN yra relaksorius, o kai $x = 1$, – feroelektrikas. Kai x yra nuo 0,95 iki 1, tai yra neiširta sritis, kai BNFN keramika iš feroelektrinio relaksoriaus tampa feroelektriko savybių turinčiu junginiu.



4.5.15 pav. $Ba_{6-2x}Nd_{2x}Fe_{1+x}Nb_{9-x}O_{30}$ keramikos fazinė diagrama.

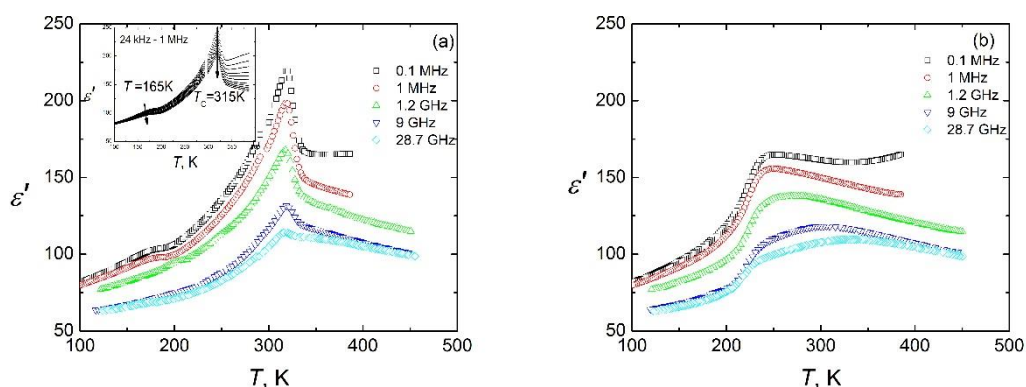
Pilnaviduriai taškai – gauti eksperimentiškai, o tuščiaviduriai – pateikti, remiantis literatūra [86]

4.6. $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$ keramika

Šiame skyrelyje pateikiami $Ba_2NdFeNb_{4-x}Ta_xO_{15}$ keramikos su trimis skirtingomis koncentracijomis, kai $x = 0,3$, $x = 0,6$ ir $x = 2$, tyrimų rezultatai.

Paveiksle 4.6.1 paveiksle vaizduojamas TTB03 – $Ba_2NdFeNb_{3.7}Ta_{0.3}O_{15}$ keramikos dielektrinis atsakas plačiame dažnių diapazone, šildymo (4.6.1 (a)

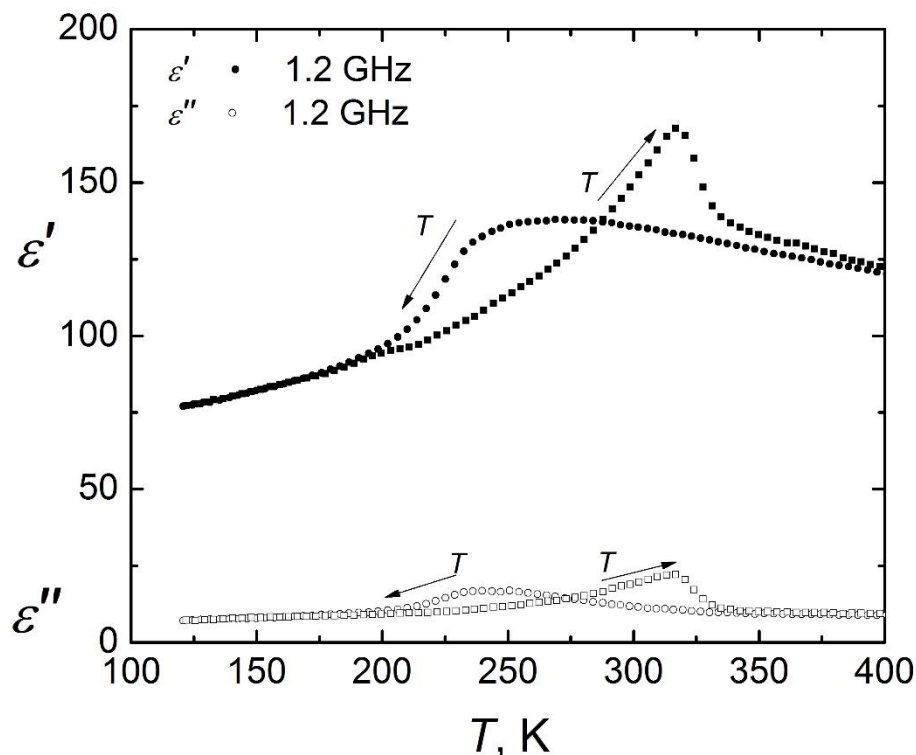
pav.) ir šaldymo (4.6.1 (b) pav.) ciklų metu. Matoma ryški dielektrinės skvarbos anomalija 315 K temperatūros aplinkoje. Dielektrinės dispersijos smailės padėtis keičiantis temperatūrai nepriklauso nuo dažnio, o tai yra būdinga feroelektriniam faziniam virsmui. Feroelektrinės tvarkos egzistavimą taip pat patvirtina tyrimai, atlikti su anksčiau aprašyta $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ keramika. Temperatūroje, aukštesnėje už 315 K, būna dielektrinės skvarbos kitimas, netenkinantis klasikinio *Curie-Weiss* dėsnio [8]. Šis efektas matomas ir $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ keramikoje [48], taip pat $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$) [47, 85]. Dipolių susidarymą galbūt lemia Nb^{5+} katijonų pasislinkimas iš centrinės pozicijos, kaip ir $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ [48], o skirtumas susijęs su tantalio katijonų įterpimu.



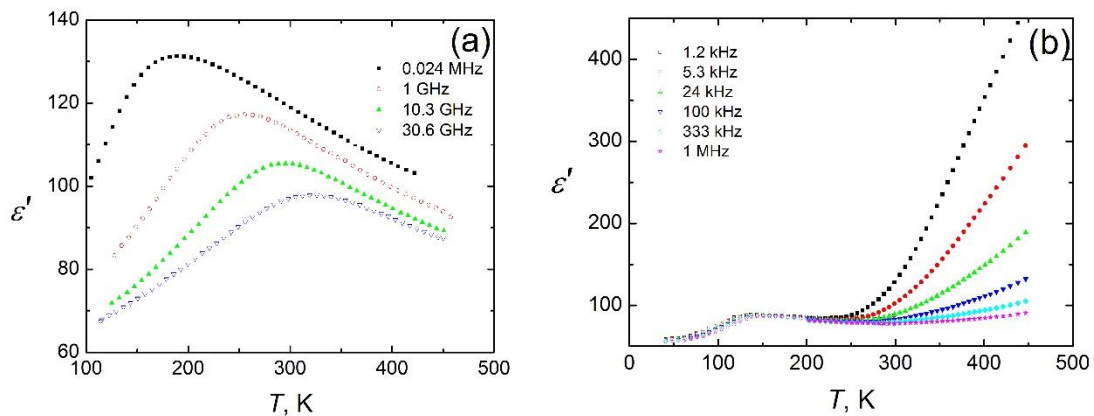
4.6.1 pav. $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{15}$ keramikos dielektrinės skvarbos realiosios ϵ' dalies priklausomybė nuo temperatūros (a) šildymo ir (b) šaldymo ciklų metu, esant skirtingiems dažniams

Šaldymo ciklo metu 4.6.1 paveiksle dielektrinės skvarbos maksimumas stipriai pasislenka žemesnių temperatūrų pusėn (248 K), jo vertė gerokai sumažėja. Tai yra gana neįprasta, nes klasikinių feroelektrikų dielektrinės skvarbos piko vertė šaldant būna didesnė nei šildant [45]. Stebimo piko forma taip pat visiškai pakinta, iš smailios tampa buka, išsitęsusia plačiame temperatūrų ruože (4.6.1 pav.). Skirtumas tarp dielektrinės skvarbos realiosios ϵ' dalies verčių šildymo ir šaldymo ciklų metu 315 K temperatūroje, esant žemiems dažniams (iki 1 MHz), siekia $\Delta\epsilon' \approx 50$. Dažniams didėjant, šis

skirtumas mažėja, ir kai dažnis 29 GHz, yra $\Delta\varepsilon' \approx 5$. Temperatūrinė dielektrinės skvarbos priklausomybė pasižymi dideliu išplitimu. Toks skvarbos kitimas nėra būdingas klasikiniam pirmos rūšies faziniam virsmui. Tiek $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ keramikai, tiek $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{15}$ keramikai būdinga plati temperatūrinė histerezės kilpa (4.6.2 pav.), kurios plotis viršija 50 K. 150 K – 200 K temperatūrų ruože galima išskirti dar vieną dispersijos sritį (4.6.1 pav. įterptas). Vienas iš galimų šios dispersijos paaiškinimų yra feroelektrinio relaksoriaus fazės egzistavimas. Geriausiai ši dielektrinės skvarbos anomalija iš matavimų rezultatų matoma, kai dažnis 20 kHz – 1,2 GHz. Aukštesniuose dažniuose jos išskirti nebepavyksta, matyti, dėl silpnėjančio relaksaciją lemiančių dipolių dažninio atsako. Feroelektrinės ir relaksoriaus būsenų koegzistavimas nustatytas dar viename TTB junginyje – $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ [48]. Kadangi $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ junginys tokiomis savybėmis nepasižymi, galima teigti, kad šios dispersijos atsiradimą lemia Ta^{5+} katijonų įterpimas.



4.6.2 pav. $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{15}$ keramikos kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios ε' ir menamosios ε'' dalių priklausomybė nuo temperatūros, kai dažnis 1,2 GHz

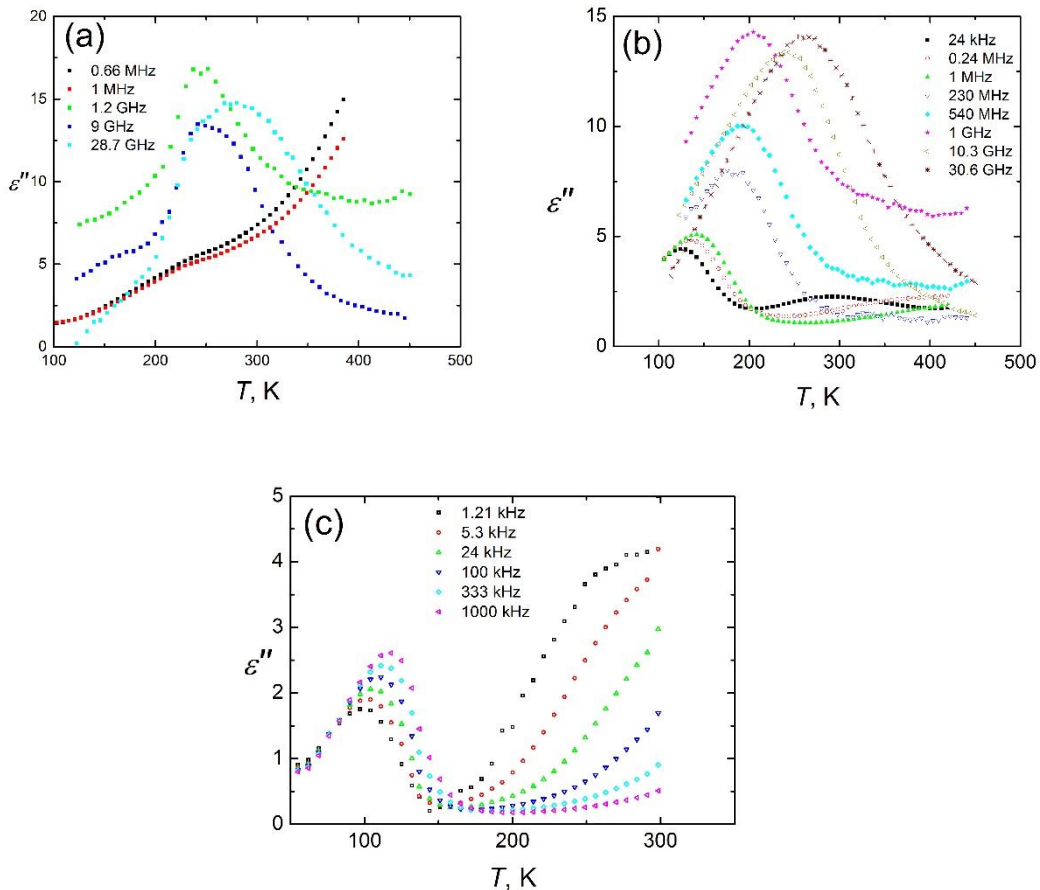


4.6.3 pav. (a) $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{15}$ ir (b) $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_2\text{Ta}_2\text{O}_{15}$ dielektrinės skvarbos realiosios ϵ' dalies priklausomybė nuo temperatūros, kai dažniai skirtingi

Panaši $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{15}$ ir $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ žemuose dažniuose ir temperatūrose vykstančių relaksacinių procesų dinamika leidžia teigti, kad keramikoje su tantalu matytas žemų dažnių procesas yra grynoje $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ medžiagoje vykstančių dviejų žemų dažnių procesų sumų rezultatas. Kita galimybė – vieno iš procesų aktyvumo padidėjimas, palyginti su antruoju. Tada pastarasis yra užgožiamas stipresniojo proceso. Gerokai aukštesnė aktyvacijos energijos vertė procesų žemuose dažniuose, $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ keramikoje, patvirtina prielaidą, kad Ta^{5+} jonų įterpimas leidžia suaktyvinti šiuos procesus.

TTB03 – $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{15}$, TTB06 – $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{15}$ ir TTB20 – $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_2\text{Ta}_2\text{O}_{15}$ keramikų dielektrinės skvarbos realiosios ir menamosios dalių priklausomybės vaizduojamos 4.6.1 ir 4.6.4 paveiksluose. Matome, kad dar didesnė tantalio koncentracija stipriai pakeičia medžiagos dielektrinį atsaką. Kitaip nei $x = 0,3$ keramikoje, nebematome dielektrinės dispersijos, kurią būtų galima sieti su feroelektriniu faziniu virsmu. Galima teigti, kad, didinant Ta koncentraciją, dielektrinės dispersijos forma pakinta iš feroelektriko į relaksorių [86].

TTB06 keramikoje 150 K – 350 K temperatūrų ruože matoma didelė dielektrinės skvarbos anomalija. Dielektrinės skvarbos realiosios dalies maksimumo padėtis, didėjant dažniui, sparčiai slenka aukštesnių temperatūrų pusėn. Dielektrinės skvarbos menamosios dalies priklausomybėje taip pat matoma smailė. Šio maksimumo temperatūra vėl auga, didėjant dažniui (4.6.4 pav.). Matome, kad 24 kHz – 1 GHz dažnių intervale kreivės viena kitos nekerta. Pratęšę jas tiesėmis žemų temperatūrų link, gautume šių tiesių susikirtimą viename taške. Taigi kreivės pakankamai žemoje temperatūroje susilietų į vieną.

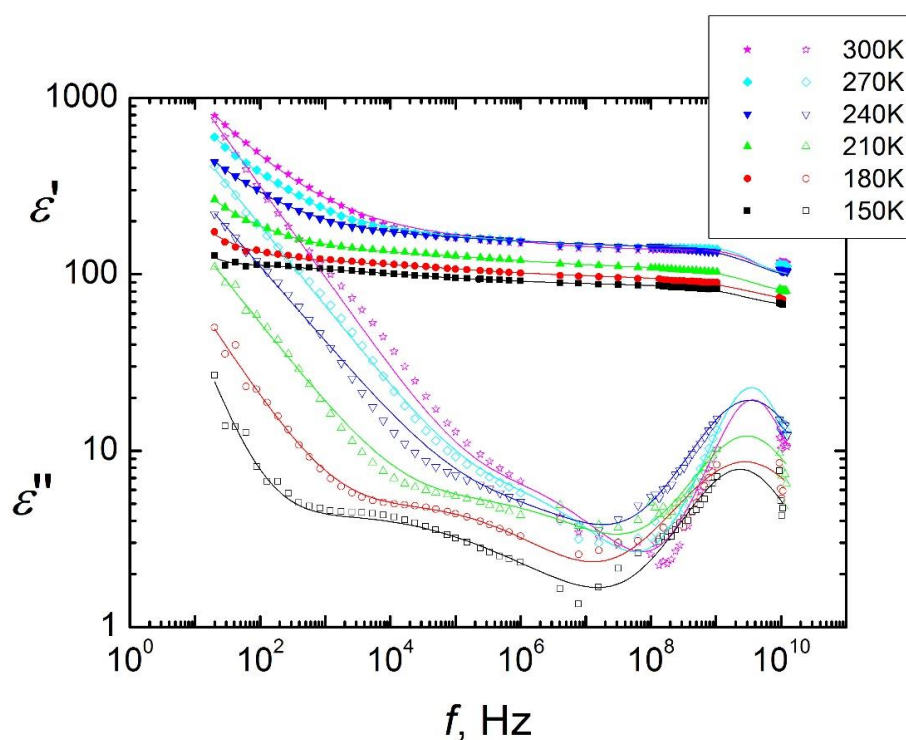


4.6.4 pav. (a) $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{15}$, (b) $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{15}$, (c) $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_2\text{Ta}_2\text{O}_{15}$ dielektrinės skvarbos menamosios ε'' dalies priklausomybė nuo temperatūros, kai dažniai skirtingi

TTB20 keramikos priklausomybėje matomos dvi dispersijos sritys: pirmoji – 50 K – 150 K temperatūrų intervale matoma dielektrinės skvarbos

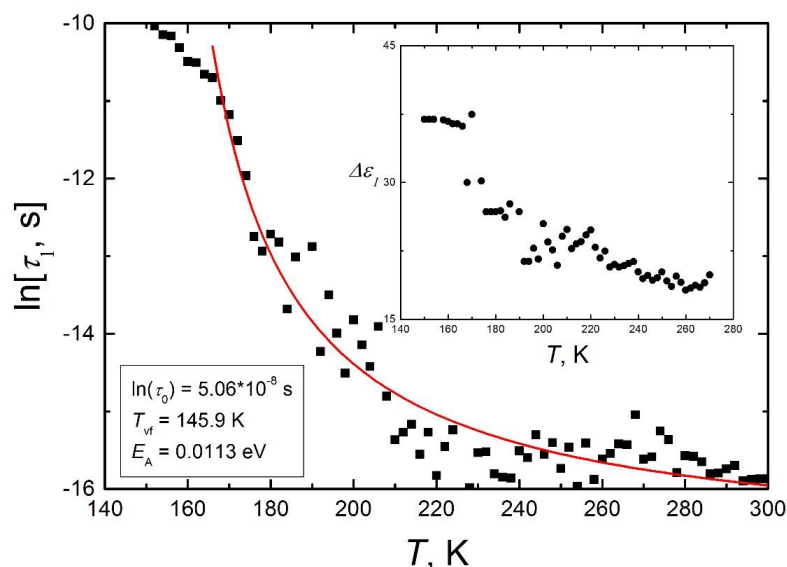
realios dalies anomalija; antroji dispersijos sritis, apimanti 250 K – 450K temperatūrą, yra nulemta elektrinio laidumo, kuris akivaizdžiai didėja, kylant temperatūrai. Paveiksle 4.6.3 TTB20 keramikoje, esant 1.12 kHz dažniui, ϵ' kreivės maksimumas yra ties 140 K. Dažniui didėjant, šio maksimumo padėtis slenka link aukštesnių temperatūrų. Paveiksle 4.6.4 TTB20 keramikoje 40 K – 300 K temperatūrų ruože ϵ'' maksimumas slenka aukštesnių temperatūrų link, kreivės viena kitos nekerta. Žemesnėje nei 90 K temperatūroje kreivės sueina į vieną. Toks realiosios ir menamosios dielektrinių skvarbų kitimo pobūdis yra būdingas klasikiniams feroelektriniams relaksoriams.

Siekiant geriau suprasti medžiagoje vykstančius procesus, buvo atliktas pradinis dielektrinės skvarbos dažninių priklausomybių analizės veiksmas, t. y. jų tinkinimas. Tam buvo panaudota *Cole-Cole* lygties modifikacija ((2.2.6) formulė) su įskaityta elektrinio laidumo įtaka bei dviem atskirais relaksacijos procesais.



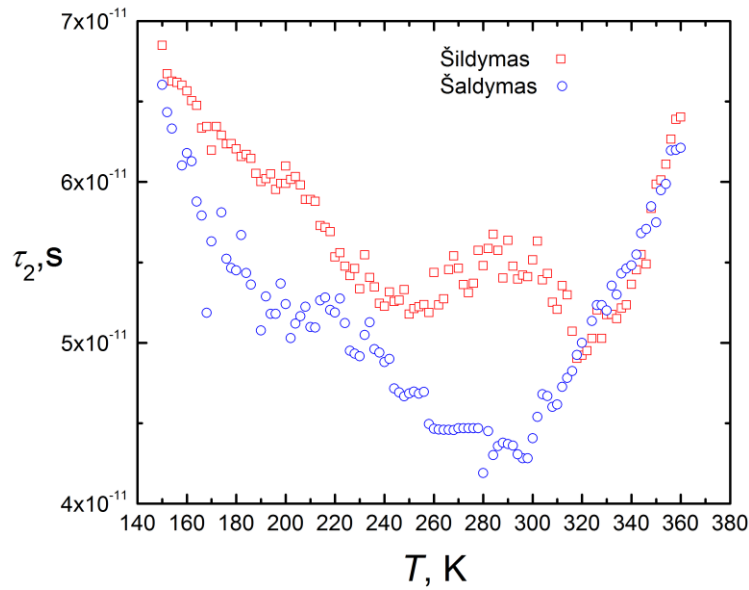
4.6.5 pav. $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{15}$ keramikos kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios ϵ' ir menamosios ϵ'' dalies priklausomybė nuo dažnio, kai temperatūra skirtinga

TTB03 keramikos 4.6.5 paveiksle vaizduojamos dielektrinės skvarbos realiosios ϵ' ir menamosios ϵ'' dalies dažninės priklausomybės 20 Hz – 12 GHz dažnių diapazone ir 300 – 150 K temperatūrų intervale šaldymo ciklo metu. Kaip matome, paveiksle pavaizduoti eksperimentiniai taškai gana gerai sutampa su tinkinimą vaizduojančiomis kreivėmis, todėl galima padaryti keletą apibendrinimų. Visų pirma, be laidumo, kai yra kompleksinė dielektrinės skvarbos realiosios ϵ' ir menamosios ϵ'' dalių dažninė priklausomybė, aiškiai matomi du procesai 1 kHz – 1 MHz ir 0,1 GHz – 12 GHz dažnių intervaluose. Pirmojo, žemų dažnių proceso vidutinė relaksacijos trukmė τ labai priklauso nuo temperatūros. Tai matoma iš dielektrinės skvarbos menamosios ϵ'' dalies dielektrinės dispersijos. Temperatūrai didėjant nuo 150 K, platus dielektrinės skvarbos menamosios ϵ'' dalies maksimumas sparčiai slenka aukštesnių dažnių link. Pasiekus 270 K temperatūrą, jo nebematyti. Realioje dalyje išskirti šį procesą sunku, nes jį užgožia elektrinio laidumo indėlis į dielektrinės skvarbos realiosios ϵ' dalies vertę. Žemiausiose pavaizduotose temperatūrose (150 K) dielektrinės skvarbos menamosios ϵ'' dalies maksimumas yra apie 10 kHz dažniu.



4.6.6 pav. $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{15}$ keramikos pirmojo proceso relaksacijos trukmės $\ln(\tau_1)$ priklausomybė nuo temperatūros. Šaldymo ciklas.

Vientisa kreivė vaizduoja tinkinimą *Vogel-Fulcher* lygtimi

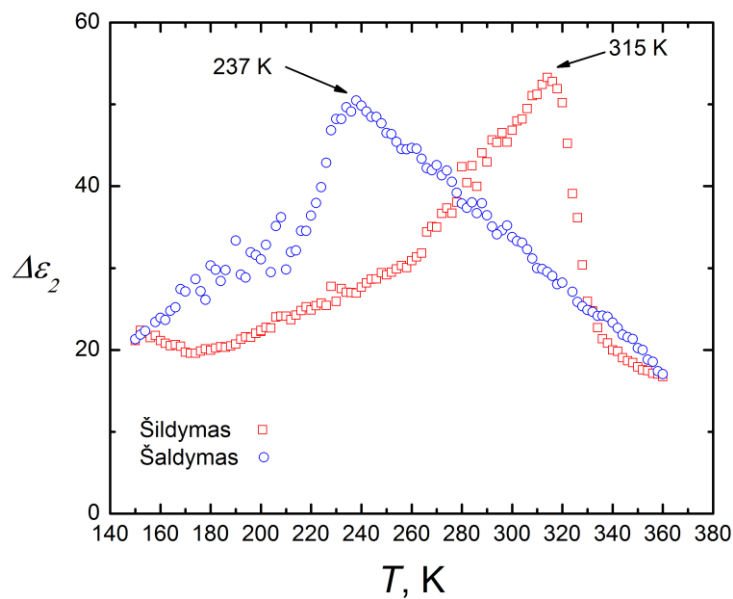


4.6.7 pav. Ba₂NdFeNb_{3.7}Ta_{0.3}O₁₅ keramikos antrojo proceso relaksacijos trukmės $\ln(\tau_2)$ priklausomybė nuo temperatūros

Cole-Cole lygties parametro pirmojo proceso relaksacijos trukmės $\ln(\tau_1)$ temperatūrinė priklausomybė vaizduojama 4.6.6 paveiksle. Šaldymo ciklo metu 160 K – 300 K temperatūrų intervale ji tinkinta *Vogel-Fulcher* lygtimi ((2.2.15) formulė). Gauti parametrai: *Vogel-Fulcher* temperatūra $T_F = 145,9$ K bei aktyvacijos energija $E_A = 11,3$ meV. Galima teigti, kad pirmojo žemų dažnių proceso relaksacijos trukmių pasiskirstymas tenkina *Vogel-Fulcher* dėsnį. Minėta, kad šis dėsnis naudojamas feroelektrinių relaksorių vidutinės relaksacijos trukmės priklausomybei nuo temperatūros aprašyti. Įterptame 4.6.6 paveiksle pavaizduota relaksoriaus stiprio $\Delta\epsilon$ temperatūrinė priklausomybė. Šis parametras rodo atitinkamo relaksacijos proceso indėlį į bendrą dielektrinės skvarbos vertę. Kaip matome, pirmasis procesas yra aktyvus žemoje temperatūroje. Temperatūrai didėjant, relaksatoriaus stipris $\Delta\epsilon$ mažėja.

TTB03 keramikos antrasis (4.6.7 pav.) aukštų dažnių procesas turi kiek kitokią priklausomybę. Visų pirma matomas akivaizdus skirtumas tarp šildymo ir šaldymo ciklų. Šio proceso relaksoriaus stiprio temperatūrinės priklausomybės (4.6.8 pav.) maksimumo padėtis sutampa su dielektrinės skvarbos realiosios ϵ' dalies maksimumu fazinio virsmo metu šildant ir šaldant

(4.6.1 pav.). Remiantis 4.6.8 paveiksle gautais rezultatais, galima teigti, kad 4.5.1 paveiksle nesutaptis yra dviejų procesų sąveikos rezultatas. Šaldymo ciklo metu, temperatūrai mažėjant nuo 450 K, medžiaga yra paraelektrinėje fazėje. Tokioje aukštoje temperatūroje pirmasis, žemų dažnių, procesas yra nuslopęs ir neturi jokios įtakos medžiagos savybėms. Pirmieji aktyvumo požymiai matomi 240 K – 270 K temperatūrų intervale.



4.6.8 pav. $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{15}$ keramikos relaksatoriaus stiprio $\Delta\varepsilon$ priklausomybė nuo temperatūros

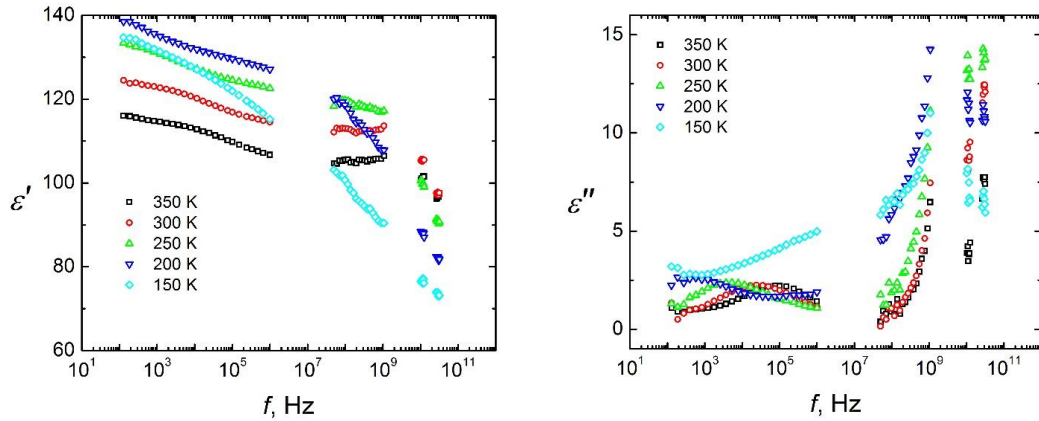
Kai pirmasis procesas susijęs su feroelektrinio relaksatoriaus savybėmis, temperatūrų intervale galimai formuojasi polinės nanosritys. Feroelektrikams būdingas tolimosios feroelektrinės tvarkos susidarymas (feroelektriniai domenai), o feroelektriniai relaksoriai tuo nepasižymi. Polinių nanosričių susidarymas galbūt trukdo susiformuoti feroelektriniams domenams. Temperatūrai toliau mažėjant, feroelektrinės savybės nulemtas anomalijos dydis mažėja, o relaksoriaus – didėja (4.6.8 pav.). Tai ir sukelia 150 K – 200 K temperatūrų ruože matomą dielektrinės skvarbos dispersijos srities atsiradimą (įterptas 4.6.1 pav.). 150 K – 275 K temperatūroje pirmojo proceso metu relaksatoriaus stipris mažėja, o antrojo proceso metu relaksatoriaus stipris didėja. Pirmasis procesas mažina su antruoju procesu susijusios dielektrinės

dispersijos anomalijos dydį. Temperatūrai kylant toliau, ši įtaka susilpnėja, ir matomas staigus dielektrinės skvarbos bei relaksatoriaus stiprio augimas. Todėl 315 K temperatūroje yra matomas kompleksinės dielektrinės skvarbos maksimumas, kuris siejamas su faziniu virsmu į paraelektrinę fazę.

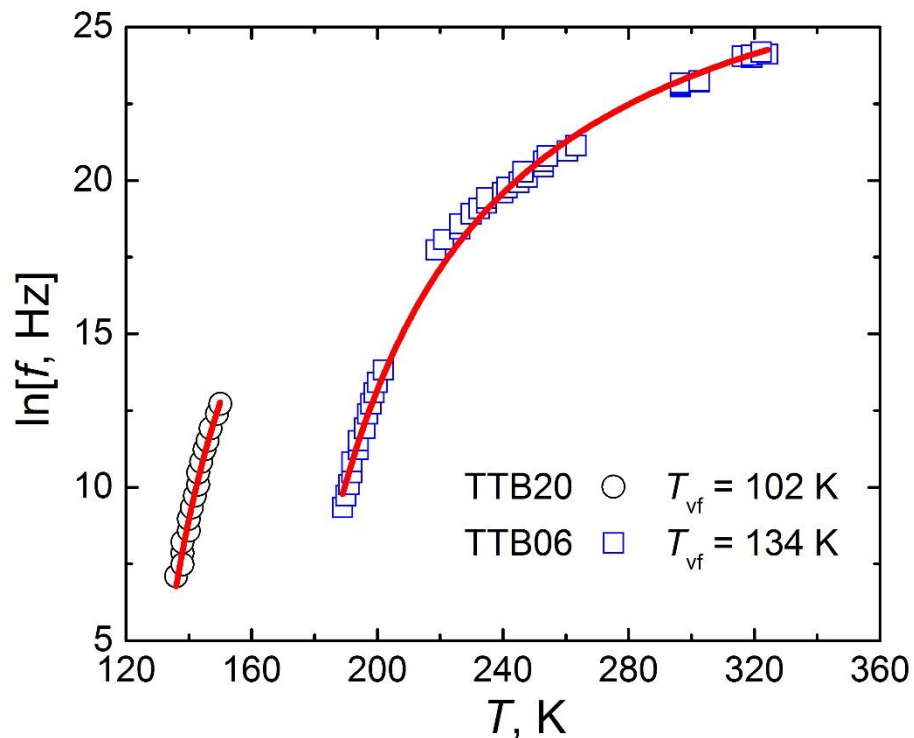
Taigi TTB03 priklausomai nuo temperatūros matomi ir feroelektrinės, ir feroelektrinio relaksoriaus fazės bruožai. Panaši dviejų fazių egzistencija matoma $Ba_2Pr_xNd_{x-1}FeNbO_{15}$ keramikoje [48]. Galima manyti, kad tantalo indėlis į medžiagą turi įtakos kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios ε' ir menamosios ε'' dalių dispersijai žemiau kambario temperatūros (4.6.1 pav.). Dėl tantalo, palyginti su $Ba_2NdFeNbO_{15}$, žemesnių temperatūrų link pasislenka feroelektrinio fazinio virsmo nulemtas dielektrinės skvarbos anomalijos maksimumas. Šiuos efektus išskirtinai lemia tantalas, tai akivaizdu, lyginant TTB03 ir BNFN keramikų dielektrinius atsakus. Tačiau BNFN dielektrinės skvarbos kitimo pobūdis, neįskaitant dispersijos žemiau kambario temperatūros, yra identiškas TTB03 keramikai. Tokie panašūs dielektriniai atsakai galėtų būti dviejų procesų, matomų dažninėse priklausomybėse, sąveikos reiškiny. Šių procesų prigimtis abiejuose junginiuose turėtų būti ta pati. Tai leidžia manyti, kad tantalas nėra žemų dažnių proceso atsiradimo priežastis. Gali būti, tai yra sąlyga, leidžianti šiam procesui aktyviau pasireikšti. Jam turi didelę įtaką medžiagos elektrinės savybės. Feroelektrinėmis savybėmis pasižyminčio niobio pakeitimas šiuo feroelektriškai neaktyviu katijonu slopina feroelektines savybes, kartu leidžia pasireikšti feroelektrinio relaksoriaus būsenai.

Paveiksle 4.6.9 pavaizduotoje priklausomybėje galima išskirti vieną procesą, kurio nulemta dielektrinės skvarbos dispersija apima 1 GHz – 36 GHz dažnių diapazoną, 350 K – 250 K temperatūrų intervale. Mažėjant temperatūrai, dispersijos sritis slenka žemesnių dažnių link. Paveiksle 4.6.9 pavaizduotoje menamosios dielektrinės skvarbos dažninėje priklausomybėje šis procesas aiškiai matomas kaip staigus dielektrinės skvarbos menamosios ε'' dalies kreivės didėjimas. 100 Hz – 1 MHz dažnių intervale matomas dar vienas termiškai aktyvintas procesas. Šio proceso sukelta dielektrinės skvarbos menamosios ε'' dalies dispersija turi gana aiškų maksimumą 350 K temperatūroje, kai dažnis

100 MHz. Mažėjant temperatūrai, dielekcinės dispersijos maksimumas slenka žemesnių dažnių link ir ties 200 K temperatūra maksimumas jau yra ties 400 Hz dažniu.

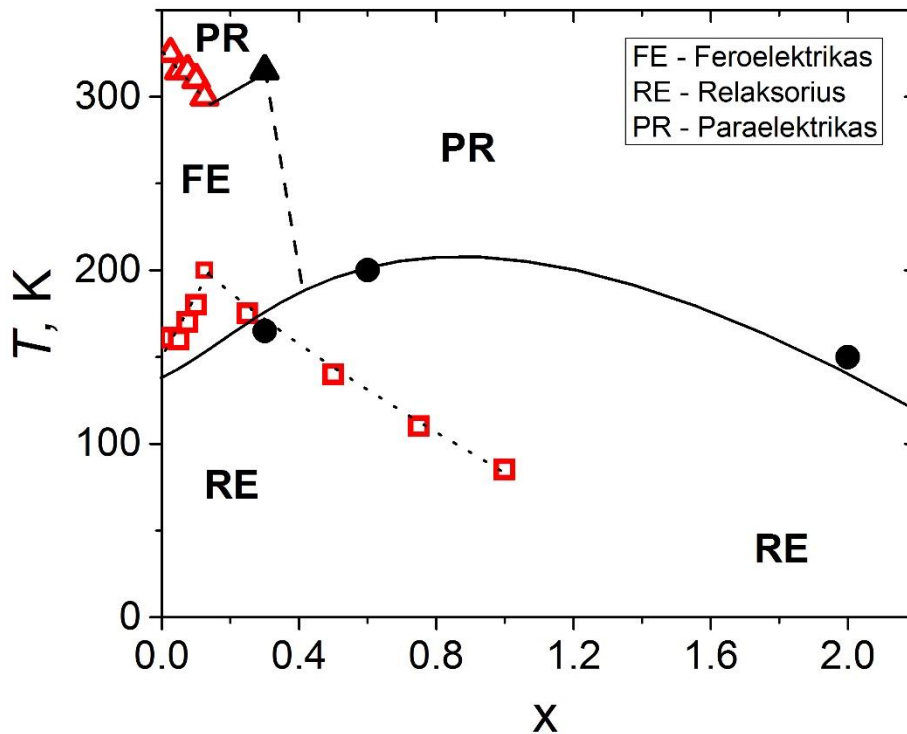


4.6.9 pav. $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{15}$ keramikos kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios (ϵ') ir menamosios (ϵ'') dalies priklausomybė nuo dažnio, kai temperatūra skirtinga



4.6.10 pav. $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{15}$ ir $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_2\text{Ta}_2\text{O}_{15}$ keramikų dielektrinės skvarbos realiosios (ϵ') dalies maksimumo padėties priklausomybė nuo temperatūros

Lyginant tik TTB06 ir TTB20 keramikas, galima pasakyti, kad, esant didesniai Ta kiekiui, feroelektrinio relaksoriaus fazės nulemta dispersija žemesnėse temperatūrose gerai matoma 4.6.10 paveiksle. Jame pavaizduota abiejų keramikų dielektrinės skvarbos realiosios ε' dalies maksimumo padėties priklausomybė nuo temperatūros. Pavaizduotų taškų tinkinimas *Vogel-Fulcher* lygtimi dar kartą patvirtina feroelektrinio relaksoriaus būsenos buvimą.



4.6.11 pav. $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ keramikos fazinė diagrama. Pilnaviduriai taškai – gauti eksperimentiškai, o tuščiaviduriai – pateikti, remiantis literatūra

[86]

Paveiksle 4.6.11 apibendrinti $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ keramikos rezultatai, dielektrinės skvarbos maksimumo temperatūros, kai dažnis 1 MHz. $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ keramika turi feroelektriko ir relaksoriaus savybių. Kai x yra nuo 0 iki 0,3 [86, 85], $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ turi feroelektriko ir relaksoriaus savybių. Didinant x , $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ feroelektrinės savybės išnyksta ir lieka tik relaksoriaus savybės.

5. IŠVADOS

PMT-PT kristale yra matoma dielektrinės skvarbos dispersija (žemiau 300 K) ir elektrinio laidumo (600 K) anomalija. Šio kristalo pagrindiniai krūvininkai yra deguonies vakansijos. Statinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros aprašyta SRBRF modeliu plačiame temperatūrų intervale.

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 1$ ir $x = 1,5$) ir $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,2$) keramikose dielektrinės skvarbos anomalija, esant žemiau kambario temperatūros, yra nulemta feroelektrinių domenų dinamikos. Kai samario koncentracija $x = 0,2$, pasižymi feroelektriniam relaksoriui būdingu elgesiu. $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{FeO}_3$ keramikoje vyksta virsmas į antiferoelektrinę fazę. Kai temperatūra aukštesnė (daugiau kaip 400 K), $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ir $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ keramikose yra matoma *Maksvel-Wagner* relaksacija ir elektrinis laidumas. Didėjant samario koncentracijai, mažėja laidumo aktyvacijos energija, o didėjant disprozio koncentracijai, didėja laidumo aktyvacijos energija.

BGT keramikose, žemose temperatūrose, matoma feroelektrinių domenų nulemta dielektrinė dispersija. BIT keramikoje fazinio virsmo temperatūroje laidumo aktyvacijos energija sumažėja. O didėjant gadolinio koncentracijai, bismuto titanate didėja laidumo aktyvacijos energija. BIT ir BGT keramikų aktyvacijos energijos yra būdingos deguonies vakansijų krūvio pernašai.

$\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ ir $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{3,7}\text{Ta}_{0,3}\text{O}_{15}$ keramikose matoma pirmos rūšies feroelektriniam faziniam virsmui būdinga plati temperatūrinė šildymo ir šaldymo histerezė. $\text{Ba}_{6-2x}\text{Nd}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ ($x = 0,6, 0,8$) ir $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ ($x \geq 0,3$) keramikų dielektriniai spektrai yra būdingi feroelektriniam relaksoriams. Didinant neodimio koncentraciją, relaksacijos trukmės aktyvacijos energija didėja.

LITERATŪRA

1. J. Grigas. *Microwave Dielectric Spectroscopy of Ferroelectrics and Related Materials*. Gordon and Breach publishers (1996).
2. A. A. Bokov, Z. G. Ye, *Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure*, Journal of Material Science **41**, 31–52 (2006).
3. V. Bobnar, C. Filipič, A. Levstik, and Z. Kutnjak, *High-temperature dielectric response of $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - (x)\text{PbTiO}_3$: Does Burns temperature exist in ferroelectric relaxors?*, Journal of Applied Physics **107**, 084104 (2010).
4. J. F. Scott, *Comment on “High-temperature dielectric response of $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - (x)\text{PbTiO}_3$: Does Burns temperature exist in ferroelectric relaxors?”*, [J. Appl.Phys. **107**, 084104 (2010)], Journal of Applied Physics **108**, 086107 (2010).
5. V. Bobnar, C. Filipič, A. Levstik, and Z. Kutnjak, *Response to “Comment on ‘High-temperature dielectric response of $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - (x)\text{PbTiO}_3$: Does Burns temperature exist in ferroelectric relaxors?’*, [J. Appl. Phys. **107**, 084104 (2010)], Journal of Applied Physics **108**, 086108 (2010).
6. G. Samara, *The relaxational properties of compositionally disordered ABO_3 perovskites*, J. Phys., Conds. Matter. **15**, R367 (2003).
7. J. Ravez, A. Simon, *Some Solid State Chemistry Aspects of Lead-Free Relaxor Ferroelectrics*, Journal of Solid State Chemistry **162**, –260–265 (2001).
8. D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross, M. Wuttig, *Deviation from Curie-Weiss behavior in relaxor ferroelectrics*, Phys. Rev. B **46**, 8003 (1992).
9. U. T. Hochli, K. Knorr, A. Loidl, *Orientalional glasses*, Advances in Physics **39**, 405– 615 (1990).
10. R. Pirc, R. Blinc, *Spherical random-bond–random-field model of relaxor ferroelectrics*, Phys. Rev. B **60**, 13470 (1999).
11. R. Pirc, B. Tadić, R. Blinc, *Random-field smearing of the proton-glass transition*, Phys. Rev. B **36**, 8607 (1987).

12. R. Blinc, J. Dolinsek, R. Pirc, B. Tadic, B. Zalar, *Local-Polarization Distribution in Deuteron Glasses*, Phys. Rev. Lett. **63**, 2248 (1989).
13. R. Blinc, J. Dolinšek, A. Gregorovič, B. Zalar, C. Filipič, Z. Kutnjak, A. Levstik, and R. Pirc, *Local Polarization Distribution and Edwards-Anderson Order Parameter of Relaxor Ferroelectrics*, Phys. Rev. Lett. **83**, 424 (1999).
14. J. Banys, S. Lapinskas, A. Kajokas, A. Matulis, C. Klimm and G. Volkel, A. Kloppeper, *Dynamic dielectric susceptibility of the betaine phosphate (0.15) betaine phosphite (0.85) dipolar glass*, Phys. Rev. B **66**, 144113 (2002).
15. J. Macutkevic, J. Banys, A. Matulis, *Nonlinear analysis: modeling and control* **9**, 75 (2004).
16. H. Vogel, Z. Phys. **22**, 645 (1921). G. S. Fulcher, *Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses*, J. Am. Ceram. Soc. **8**, 339 (1925).
17. E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, John Wiley & Sons (2005).
18. D. Almond, G. K. Duncan, A. R. West, *The determination of hopping rates and carrier concentrations in ionic conductors by a new analysis of ac conductivity*, Solid State Ionics **8**, 159 (1983).
19. A. Tschöpe, E. Sommer, R. Birringer, *Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide: I. Experiments*, Solid State Ionics **139**, 255 (2001);
20. V. V. Shvartsman, D. C. Lupascu, *Lead-Free Relaxor Ferroelectrics*, J. Am. Ceram. Soc. **95**, 1 (2012).
21. A. Kania, *Flux growth of $PbMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ single crystals*, Journal of Crystal Growth **300**, 343 (2007).
22. A. Kania, *Flux Growth and Dielectric Studies of $(1-x)PbMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3 - xPbTiO_3$ Single Crystals*, Ferroelectrics **369**, 141–148 (2008).
23. A. Kania, A. Leonarska, Z. Ujma, *Growth and characterization of $(1-x)PbMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3 - xPbTiO_3$ single crystals*, Journal of Crystal Growth **310**, 594 (2008).

24. J. S. Kim, N. K. Kim, *Lead magnesium tantalate-lead titanate perovskite ceramic system: preparation and characterization*, Materials Research Bulletin **35**, 2479 (2000).
25. G. Catalan, J. F. Scott, *Physics and Applications of Bismuth Ferrite*, Adv. Mater. **21**, 2463 (2009).
26. V. A. Khomchenko, J. A. Paixao, V. V. Shvartsman, P. Borisov, W. Kleemann, D. V. Karpinsky, A. L. Kholkin, *Effect of Sm substitution on ferroelectric and magnetic properties of BiFeO₃*, Scripta Materialia **62**, 238–241 (2010).
27. S. Pattanayak, R. N. P. Choudhary, P. R. Das, S. R. Shannigrahi, *Effect of Dy-substitution on structural, electrical and magnetic properties of multiferroic BiFeO₃ ceramic*, Ceramics International **40**, 6, 7983–7991 (2014).
28. K. S. Nalwa, A. Garg, *Phase evolution, magnetic and electrical properties in Sm-doped bismuth ferrite*, J. Appl. Phys. **103**, 044101 (2008).
29. V. A. Khomchenko, J. A. Paixão, B. F. O. Costa, D. V. Karpinsky, A. L. Kholkin, I. O. Troyanchuk, V. V. Shvartsman, P. Borisov, W. Kleemann, *Structural, ferroelectric and magnetic properties of Bi_{0.85}Sm_{0.15}FeO₃ perovskite*, Cryst. Res. Technol. **46**, 238–242 (2011) .
30. S. Karimi, I. M. Reaney, Y. Han, J. Pokorny, I. Sterianou, *Crystal chemistry and domain structure of rare-earth doped BiFeO₃ ceramics*, J. Mater. Sci. **44**, 5102 (2009).
31. A. Y. Borisevich, E. A. Eliseev, A. N. Morozovska, C.- J. Cheng, J.-Y. Lin, Y. H. Chu, D. Kan, I. Takeuchi, V. Nagarajan, S. V. Kalinin, *Atomic-scale evolution of modulated phases at the ferroelectric–antiferroelectric morphotropic phase boundary controlled by flexoelectric interaction*, Nature Communications **3**, 775 (2012).
32. V. A. Khomchenko, D. V. Karpinsky, A. L. Kholkin, N. A. Sobolev, G. N. Kakazei, J. P. Araujo, I. O. Troyanchuk, B. F. O. Costa, J. A. Paixão, *Rhombohedral-to-orthorhombic transition and multiferroic properties of Dy-substituted BiFeO₃*, Journal of Applied Physics **108**, 7 (2010).

33. V. Koval, I. Skorvanek, M. Reece, L. Mitoseriu, H. Yan, *Effect of dysprosium substitution on crystal structure and physical properties of multiferroic BiFeO₃ ceramics*, Journal of the European Ceramic Society **34**, 641–651 (2014).
34. C. Jovalekic, S. Stevic, *A study of ferroelectric properties of Bi₄Ti₃O₁₂ ceramics prepared from chemically derived powders*, Ferroelectrics **132**, 185 (1992).
35. D. Machura, J. Rymarczyk, J. Ilczuk, *Ceramic bismuth titanate for high – temperature electro-acoustic transducers*, Eur. Phys. J. Special Topics **154**, 131–134 (2008).
36. Y. Ding, J.S. Liu, H.X. Qin, J.S. Zhu, Y.N. Wang, *Why lanthanum-substituted bismuth titanate becomes fatigue free in a ferroelectric capacitor with platinum electrodes*, Appl. Phys. Lett. **78**, 4175 (2001).
37. L. Pintilie, M. Alexe, A.Pignolet, D. Hesse, *Bi₄Ti₃O₁₂ ferroelectric thin film ultraviolet detectors*, Appl. Phys. Lett. **73**, 342 (1998).
38. J. T. Dawley, R. Radspinner, R., B. J. J. Zelinski, D. R. Uhlmann, *Sol-Gel Derived Bismuth Titanate Thin Films with c-Axis Orientation*, J. Sol-Gel Sci. Techn. **20**, 85 (2001).
39. V. A. Khomchenko, G. N. Kakazei, Y. G. Pogorelov, J. P. Araujo, M. V. Bushinsky, D. A. Kiselev, A. L. Kholkin, J. A. Paixão, *Effect of Gd substitution on ferroelectric and magnetic properties of Bi₄Ti₃O₁₂*, Mater. Lett. **64**, 1066–1068 (2010).
40. A. Magneli, *Studies on Hexagonal Tungsten Bronzes of Potassium, Rubidium and Cesium*, Arkiv foer Kemi. **1**, 213–221 (1949).
41. P. B. Jamieson, S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, *Ferroelectric Tungsten Bronze Type Crystal Structures. II. Barium Sodium Niobate Ba_(4+x)Na_(2-2x)Nb₁₀O₃₀*, Chem. Phys. **50**, 4352–4363 (1969).
42. J. Ravez, A. Simon, C. R. Chimie, *Lead-free relaxor ferroelectrics with ‘TTB’ structure*, Institute of Condensed Matter Chemistry of Bordeaux Pessac, France, **5**, 143–148 (2002).

43. P. B. Jamieson, S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, *Ferroelectric Tungsten Bronze Type Crystal Structures. I. Barium Strontium Niobate $Ba_{0.27}Sr_{0.75}Nb_2O_{5.78}$* , Chem. Phys. **48**, 5048 (1968).
44. I. Levin, M. C. Stennett, G. C. Miles, D. I. Woodward, A. R. West, *Coupling between octahedral tilting and ferroelectric order in tetragonal tungsten bronze-structured dielectrics*, Appl. Phys. Lett. **89**, 122908 (2006).
45. E. Castel, M. Josse, F. Roulland, D. Michau, L. Raison, M. Maglione, *In-situ formation of barium ferrite in iron-doped “tetragonal tungsten bronze”*: Elaboration of room temperature multiferroic composites, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **321**, 1773–1777 (2009).
46. X. L. Zhu, X. M. Chen, *Phase transition hysteresis of ferroelectric $Sr_5EuTi_3Nb_7O_{30}$ ceramics with tetragonal tungsten bronze structure*, Journal of Applied Physics **111**, 044104 (2012).
47. M. Josse, O. Bidault, F. Roulland, E. Castel, A. Simon, D. Michau, R. Von der Muhll, O. Nguyen, M. Maglione, *The $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ “Tetragonal Tungsten Bronze”*: towards RT composite multiferroics, Solid State Sci. **11**, 1118 (2009).
48. M. Kinka, M. Josse, E. Castel, S. Bagdzevicius, V. Samulionis, R. Grigalaitis, J. Banys, M. Maglione, *Ferroelectric and relaxor states in $Ba_2Pr_xNd_{1-x}FeNb_4O_{15}$ ceramics*, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control **59**, 9 (2012).
49. M. A. Akbas, P. K. Davies, *Domain Growth in $Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ Perovskite Relaxor Ferroelectric Oxides*, J. Am. Ceram. Soc. **80**, 2933–36 (1997).
50. Z. G. Lu, C. Flicoteaux, G. Calvarin, *Dielectric and crystallographic study of the lead magnotantalate relaxor*, Materials Research Bulletin **31**, 445–452 (1996).
51. M. A. Akbas, P.K. Davies, *Processing and characterization of lead magnesium tantalate ceramics*, J. Mater. Res. **12**, 10 (1997).

52. J. H. Ko, S. Kojima, S. G. Lushnikov, *Different dynamic behaviors of $Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ and $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ single crystals studied by micro-Brillouin scattering and dielectric spectroscopy*, Applied Physics Letters **82**, 4128 (2003).
53. Y. L. Wang, S. S. N. Bharadwaja, A. K. Tagantsev, N. Setter, *Dielectric properties of 1:1 ordered $Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ceramics*, Journal of the European Ceramic Society **25**, 2521–2525 (2005).
54. J. W. Hyun, J. W. Park, Y. J. Kim, *Relaxor Ferroelectric Spectroscopy in Zr-doped PMT Binary Systems*, Journal of the Korean Physical Society **58**, 5 (2011).
55. S. Kamba, D. Nuzhnyy, S. Veljko, V. Bovtun, J. Petzelt, Y. L. Wang, N. Setter, J. Levoska, M. Tyunina, J. Macutkevici, J. Banys, *Dielectric relaxation and polar phonon softening in relaxor ferroelectric $PbMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$* , Journal of Applied Physics **102** (2007).
56. V. Bobnar, A. Eršte, U. Gradišar, C. Filipič, A. Levstik, Z. Kutnjak, *High-Temperature Dielectric Response of Ferroelectric Relaxors*, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control **58**, 11 (2011).
57. S. Kamba, D. Nuzhnyy, M. Savinov, J. Sebek, J. Petzelt, J. Prokleska, R. Haumont, J. Kreisel, *Infrared and terahertz studies of polar phonons and magnetodielectric effect in multiferroic $BiFeO_3$ ceramics*, Phys. Rev. B **75**, 024403 (2007).
58. J.-C. Chen, J.-M. Wu, *Dielectric properties and ac conductivities of dense single-phased $BiFeO_3$ ceramics*, Appl. Phys. Lett. **91**, 182903 (2007).
59. A. K. Pradhan, Kai Zhang, D. Hunter, J. B. Dadson, G. B. Loiutts, P. Bhattacharya, R. Katiyar, Jun Zhang, D. J. Sellmyer, U. N. Roy, Y. Cui, A. Burger, *Magnetic and electrical properties of single-phase multiferroic $BiFeO_3$* , Journal of Applied Physics **97**, 093903 (2005).
60. S. Hunpratub, P. Thongbai, T. Yamwong, R. Yimnirun, S. Maensir, *Dielectric relaxations and dielectric response in multiferroic $BiFeO_3$ ceramics*, Appl. Phys. Lett. **94**, 062904 (2009).

61. V. Fruth, L. Mitoseriu, D. Berger, A. Ianculescu, C. Matei, S. Preda, M. Zaharescu, *Preparation and characterization of BiFeO₃ ceramic*, Progress in Solid State Chemistry **35**, 193-202 (2007).
62. J. Lu, A. Günther, F. Schrettle, F. Mayr, S. Krohns, P. Lunkenheimer, A. Pimenov, V. D. Travkin, A. A. Mukhin, A. Loidl, *On the room temperature multiferroic BiFeO₃: magnetic, dielectric and thermal properties*, Eur. Phys. J. B **75**, 451–460 (2010).
63. Ju Hwan Kim, Jungkil Kim, Si Duck Oh, Sung Kim, Suk-Ho Choi, *Multiferroic Properties of Ti-doped BiFeO₃ Ceramics*, Journal of the Korean Physical Society **56**, 1, 439–442 (2010).
64. S. Pattanayak, R. N. P. Choudhary, Piyush R. Das, *Effect of Sm-Substitution on Structural, Electrical and Magnetic Properties of BiFeO₃*, Electron. Mater. Lett. **10**, 1 (2014).
65. Haiyang DAI, Zhenping CHEN, Tao LI, Yong LI, *Microstructure and properties of Sm-substituted BiFeO₃ ceramics*, Journal of Rare Earths **30**, 11 (2012).
66. A. Saxenaa, P. Sharmaa, A. Saxenab, V. Vermaa, R. Sahai Saxena, *Effect of Ladoping on dielectric properties of BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O₃ multiferroics*, Ceramics International **40**, 15065–15072 (2014).
67. T. Durga Rao, S. Asthana, *Evidence of improved ferroelectric phase stabilization in Nd and Sc co-substituted BiFeO₃*, J. Appl. Phys. **116**, 164102 (2014).
68. S. R. Das, R. N. P. Choudhary, P. Bhattacharya, R. S. Katiyar, P. Dutta, A. Manivannan, and M. S. Seehra, *Structural and multiferroic properties of La-modified BiFeO₃ ceramics*, J. Appl. Phys. **101**, 034104 (2007).
69. P. Uniyal, K. L. Yadav, *Study of dielectric, magnetic and ferroelectric properties in Bi_{1-x}Gd_xFeO₃*, Materials Letters **62**, 2858–2861 (2008).
70. V. Goian, S. Kamba, S. Greicius, D. Nuzhnyy, S. Karimi, I. M. Reaney, *Terahertz and infrared studies of antiferroelectric phase transition in multiferroic Bi_{0.85}Nd_{0.15}FeO₃*, J. Appl. Phys. **110**, 074112 (2011).

71. S. K. Barbar, S. Jangid, M. Roy, F. C. Chou, *Synthesis, structural and electrical properties of $Bi_{1-x}Dy_xFeO_3$ multiferroic ceramics*, *Ceramics International* **39**, 5359–5363 (2013).
72. Y. Li, J. Yu, J. Li, C. Zheng, Y. Wu, Y. Zhao, M. Wang, Y. Wang, *Influence of Dy-doping on ferroelectric and dielectric properties in $Bi_{1.052x}Dy_xFeO_3$ ceramics*, *J Mater Sci: Mater Electron* **22**, 323–327 (2011).
73. Chun-Ming Wang, Jin-Feng Wang, *Aurivillius Phase Potassium Bismuth Titanate: $K_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$* , *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 3, 918–923 (2008).
74. H. Yan, H. Zhang, Z. Zhang, R. Uvic, M. J. Reece, *B-site donor and acceptor doped Aurivillius phase Bi_3NbTiO_9 ceramics*, *Journal of the European Ceramic Society* **26**, 2785–2792 (2006).
75. M. S. Wu, Z. M. Tian, S. L. Yuan, H. N. Duan, Y. Qiu, *Dielectric behavior and ac conductivity in Aurivillius $Bi_4Ti_3O_{12}$ doped by antiferromagnetic $BiFeO_3$* , *Physics Letters A* **376**, 2062–206 (2012).
76. N. Pavlovic, V. Koval, J. Dusza, V. V. Srdic, *Effect of Ce and La substitution on dielectric properties of bismuth titanate ceramics*, *Ceramics International* **37**, 487–492 (2011).
77. J. L. Pineda-Flores, E. Chavira, J. Reyes-Gasga, A. M. Gonzalez, A. Huanosta-Tera, *Synthesis and dielectric characteristics of the layered structure $Bi_{4-x}RxTi_3O_{12}$ ($Rx = Pr, Nd, Gd, Dy$)*, *Journal of the European Ceramic Society* **23**, 839–850 (2003).
78. O. Subohi, R. Singh, G. S. Kumar, M. M. Malik, R. Kurchania, *Impedance analysis and dielectric properties of Ce modified bismuth titanate lead free ceramics synthesized using solution combustion route*, *J Mater Sci: Mater Electron* **26**, 9122–9133 (2015).
79. Jae-Hyeon KO, Seiji KOJIMA, *Nonlinear Dielectric Susceptibilities of $Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb_2O_6$ Relaxor Single Crystals*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 7038–7041 (2002).

80. C. Su, L. Fang, L. Liu, F. Xiang, H. Zhang, X. Kuang, *Dielectric and optical properties of $Ba_5AFe_{0.5}Ta_{9.5}O_{30}$ ($A = K, Li$) tungsten bronze ceramics*, J Mater Sci: Mater Electron **24**, 3891–3896 (2013).
81. P. P. Liu, S. Y. Wu, X. L. Zhu, X. M. Chen, X. Q. Liu, *Structure, dielectric and magnetic properties of $Ba_6FeNb_9O_{30}$ tungsten bronze ceramics*, J Mater Sci: Mater Electron **22**, 866–871 (2011).
82. Z. Yang, L. Fang, L. Liu, Ch. Hu, X. Chen, H. Zhou, *Dielectric properties and high-temperature dielectric relaxation of tungsten-bronze structure ceramics $Ba_2GdFeNbTa_3O_{15}$* , J Mater Sci: Mater Electron **23**, 229–233 (2012).
83. F. Roulland, M. Josse, El. Castel, M. Maglione, *Influence of ceramic process and Eu content on the composite multiferroic properties of the $Ba_{6-2x}Ln_{2x}Fe_{1+x}Nb_{9-x}O_{30}$ TTB system*, Solid State Sciences **11**, 1709–1716, (2009).
84. Y. J. Wu, Z. J. Hong, Y. Q. Lin, S. P. Gu, X. Q. Liu, and X. M. Chen, *Room temperature multiferroic $Ba_4Bi_2Fe_2Nb_8O_{30}$: Structural, dielectric, and magnetic properties*, J. Appl. Phys. **108**, 014111 (2010).
85. M. Albino, P. Veber, S. Pechev, Ch. Labrugère, M. Velázquez, M. Maglione, M. Josse, *Growth and Characterization of $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Eu$) Relaxor Single Crystals*, Cryst. Growth Des. **14**, 500–512 (2014).
86. M. Josse, P. Heijboer, M. Albino, F. Molinari, F. Porcher, R. Decourt, D. Michau, E. Lebraud, P. Veber, M. Velázquez, M. Maglione, *Original behaviours in $(Ba,Sr)_2Ln(Fe,Nb,Ta)_5O_{15}$ TTBs: anion-driven properties?*, Cryst. Growth Des. **14**, 5428–5435 (2014).
87. J. Banys, S. Lapinskas, S. Rudys, S. Greicius, R. Grigalaitis, *High Frequency Measurements of Ferroelectrics and Related Materials in Coaxial Line*, Ferroelectrics **414**, 64-69 (2011).
88. D. Damjanovic, *Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics*, Rep. Prog. Phys. **61**, 1267 (1998).

89. J. Macutkevic, S. Kamba, J. Banys, A. Brilingas, A. Pashkin, J. Petzelt, K. Bormanis, A. Sternberg, *Infrared and broadband dielectric spectroscopy of PZN-PMN-PSN relaxor ferroelectrics: Origin of two-component relaxation*, Phys. Rev. B **74**, 104106 (2006).
90. R. D. Shannon, *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*, Acta Cryst. **A32**, 751 – 767 (1976).
91. T. D. Rao, S. Asthana, *Evidence of improved ferroelectric phase stabilization in Nd and Sc co-substituted BiFeO₃*, Journal of Applied Physics **116**, 164102 (2014).
92. S. S. Prosdanayev, N. M. Teslenko, A. V. Fisenko, *Breaking of symmetry of one-electron orbitals at oxygen vacancies in perovskite-type oxides*, J. Phys. Condens. Matter. **5**, 9327 (1993).
93. R. H. Chena, Chen-Chieh Yena, C. S. Sherna, T. Fukamib, *Impedance spectroscopy and dielectric analysis in KH₂PO₄ single crystal*, Solid State Ionics **177**, 2857 (2006).
94. A. Dziaugys, J. Banys, J. Macutkevic, Yu. Vysochanskii, I. Pritz, M. Gurzan, *Phase transitions in CuBiP₂Se₆ crystals*, Phase Transitions **84**, 147 – 156 (2011).
95. R. A. Eichel, *Defect structure of oxide ferroelectrics - valence state, site of incorporation, mechanisms of charge compensation and internal bias fields*, J Electroceram **19**, 9–21 (2007).
96. X. L. Zhu, X. M. Chen, *Phase transition hysteresis of ferroelectric Sr₅EuTi₃Nb₇O₃₀ ceramics with tetragonal tungsten bronze structure*, Journal of Applied Physics **111**, 044104 (2012).
97. M. Kinka, D. Gabrielaitis, M. Albino, M. Josse, E. Palaimiene, R. Grigalaitis, M. Maglione, J. Banys, *Investigation of Dielectric Relaxation Processes in Ba₂NdFeNb_{4-x}Ta_xO₁₅ Ceramics*, Ferroelectrics **486**,1–9(2015).