

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRO  
FIZIKOS INSTITUTAS

ŠARŪNAS BAGDZEVIČIUS

**STRONCIO TITANATO IR KITŲ JAM GIMININGŲ PEROVSKITŲ  
KERAMIKŲ BEI PLONŲJŲ SLUOKSNIŲ GAMYBA, STRUKTŪRINIS IR  
PLAČIAJUOSTIS DIELEKTRINIS CHARAKTERIZAVIMAS**

Daktaro disertacijos santrauka

Fiziniai mokslai, fizika (02P)

Vilnius

2014

Disertacija rengta 2009 – 2011 metais Vilniaus universitete (Vilnius, Lietuva) ir 2012 – 2014 Lozanos federaciniame technologijų institute (EPFL - École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lozana, Šveicarija).

**Mokslinis vadovas:**

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

**Konsultantai:**

Dr. Robertas Grigalaitis (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Prof. dr. Nava Setter (École Polytechnique Fédérale de Lausanne, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

**Disertacija ginama Vilniaus universiteto Fizikos mokslo krypties taryboje:**

**Pirmininkas:**

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

**Nariai:**

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

Doc. dr. Bonifacas Vengalis (Fizinių ir technologijos mokslų centro Puslaidininkių fizikos institutas, fiziniai mokslai, fizika – 02P);

Prof. habil. dr. Alfonsas Grigonis (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P);

Prof. habil. dr. Rymantas Jonas Kažys (Kauno technikos universitetas, technologijos mokslai, elektros ir elektronikos inžinerija – 01T).

**Oponentai:**

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

Prof. dr. Artūras Jukna (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Disertacija bus ginama viešame Fizikos mokslo krypties tarybos posėdyje 2014 m. rugsėjo 12 d. 15.00 val. Fizikos fakulteto 815 auditorijoje. Adresas: Saulėtekio al. 9 – III rūmai, LT-10222 Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2014 m. rugpjūčio 12 d.

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

VILNIUS UNIVERSITY  
INSTITUTE OF PHYSICS OF CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES  
AND TECHNOLOGY

ŠARŪNAS BAGDZEVIČIUS

**PROCESSING, STRUCTURAL AND BROADBAND DIELECTRIC  
CHARACTERIZATION OF STRONTIUM TITANATE AND RELATED  
PEROVSKITE CERAMICS AND THIN FILMS**

Summary of doctoral dissertation

Physical sciences, Physics (02P)

Vilnius

2014

The thesis was prepared at Vilnius University (Vilnius, Lithuania) in 2009 – 2011 and École Polytechnique Fédérale de Lausanne (Lausanne, Switzerland) in 2012 - 2014.

**Academic supervisor:**

Prof. habil. dr. Jūras Banys (Vilnius University, physical sciences, physics - 02P).

**Scientific advisors:**

Dr. Robertas Grigalaitis (Vilnius University, physical sciences, physics - 02P);

Prof. dr. Nava Setter (École Polytechnique Fédérale de Lausanne, engineering sciences, solid state engineering - 08T).

**The thesis will be defended at Scientific Council of Vilnius University, Faculty of Physics:**

**Chairman:**

Prof. habil. dr. Vytautas Balevičius (Vilnius University, physical sciences, physics - 02P).

**Members:**

Habil. dr. Evaldas Tornau (Centre for Physical Sciences and Technology, Semiconductor Physics Institute, physical sciences, physics - 02P);

Doc. dr. Bonifacas Vengalis (Centre for Physical Sciences and Technology, Semiconductor Physics Institute, physical sciences, physics - 02P);

Prof. habil. dr. Alfonsas Grigonis (Kaunas University of Technology, physical sciences, physics - 02P);

Prof. habil. dr. Rymantas Jonas Kažys (Kaunas University of Technology, technology sciences, electric and electronic engineering – 01T).

**Opponents:**

Prof. habil. dr. Antanas Feliksas Orliukas (Vilnius University, physical sciences, physics - 02P),

Prof. dr. Artūras Jukna (Vilnius Gediminas Technical University, physical sciences, physics - 02P).

The dissertation will be defended in the public meeting of Scientific Council of Vilnius University, Faculty of Physics at 15.00 on the 12<sup>th</sup> of September, 2014, in the room 815 at Faculty of Physics. Address: Saulėtekis av. 9/3, LT–10222, Vilnius, Lithuania.

Summary of doctoral dissertation has been sent on the 12<sup>th</sup> of August, 2014.

The dissertation is available at Vilnius University Library and at the library of Centre for Physical Sciences and Technology.

## 1. Įvadas

Šioje disertacijoje aprašytas stroncio titanato ir jam giminingų kietakūnių sistemų eksperimentinis tyrimas, atliktas doktorantūros studijų metu Vilniaus Universitete (Vilnius, Lietuva) ir Lozanos federaciniame technologijų institute (EPFL - École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lozana, Šveicarija).

Disertaciją sudaro dvi pagrindinės dalys - feroinių (feroelektrinių ir susijusių netvarkių) medžiagų gamyba ir charakterizavimas. Tirtos  $(\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x)\text{TiO}_3$ ,  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$  ir  $0.4\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-(0.6-x)\text{SrTiO}_3-x\text{PbTiO}_3$  keramikos bei  $\text{SrTiO}_3$  plonieji epitaksiniai įtempti ir neįtempti sluoksniai. Šio tyrimo metu nagrinėta keramikų ir plonųjų sluoksnių gamybos sąlygų įtaka medžiagų savybėms, taip pat struktūrinės ir funkcinės savybės plačiame temperatūrų ir dažnių intervale.

Perovskito ir iškraipyto perovskito struktūros trinariai metalų oksidai yra viena iš didžiausių funkcinų medžiagų klasių. Nemagnetiniuose perovskituose galimi feroelektriniai ir struktūriniai faziniai virsmai. Virsmo pobūdį nulemia minkštosios modos kondensacijos vieta Brillouin'o zonoje.  $\text{SrTiO}_3$  (STO) – tinkama sistema feroelektrinių ir struktūrinių fazinių virsmų tyrinėjimui, nes abi anomalijos konkuruoja pakankamai artimose temperatūrose [1] ir yra jautrios epitaksiniais ir cheminiams įtempimams.

Epitaksiniai įtempimai sukelti impulsinio lazerinio garinimo (Pulsed Laser Deposition – PLD) metodu užgarinant STO plonus sluoksnius ant gardelės konstanta nesuderintų padėklų. Eksperimentiškai tyrinėta epitaksinių įtempimų įtaka STO fazinei diagramai. Sukelti epitaksiniai įtempimai įtakoja feroelektrinio ir antiferodistorsinio fazinių virsmų temperatūrų kilimą: feroelektrinio fazinio virsmo temperatūros – virš skysto azoto temperatūros, o antiferodistorsinio virsmo – virš kambario temperatūros [2, 3]. Tokiu būdu abi anomalijos tampa prieinamesnės moksliniams tyrimams ir technologiniams taikymams. PLD ir struktūrinis plonųjų epitaksinių sluoksnių charakterizavimas atliktas studijų metu EPFL Lozanoje, Šveicarijoje.

$\text{SrTiO}_3$  keramiką legiruojuojant Bi susidaro cheminiai įtempimai. Šie įtempimai sukelia polinių ir antiferodistorsinių nano sričių formavimąsi [4] žemiau Burns'o temperatūros [5] ir sukelia sudėtingą dielektrinę relaksaciją žemesniuose nei gardelės

fononai dažniuose. Legiruoto STO keramikos dielektrinių savybių palyginimui pasirinktos dvi netvarkios kietųjų kūnų sistemos -  $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$  bešvinė feroelektrinė keramika ir  $0.4Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-(0.6-x)SrTiO_3-xPtTiO_3$  netvarkus kietasis tirpalas. Dispersijos srityje, pasitelkus plačiajuostę dielektrinę spektroskopiją plačiame temperatūrų (25 K – 1000 K) ir dažnių (10 mHz – 50 GHz) intervale, ištirtos šių medžiagų dielektrinės savybės. Plačiajuostė dielektrinė spektroskopija ir duomenų analizė atlikta Vilniaus universitete, Fazinių virsmų dielektrinės spektroskopijos laboratorijoje Vilniuje, Lietuvoje.

### **Disertacijos tikslas ir uždaviniai**

Šios disertacijos tikslas – eksperimentiškai ištirti epitaksinių ir cheminių įtempimų įtaką fazinių virsmų temperatūroms ir dielektrinėms  $SrTiO_3$  bei jam giminingų kietakūnių sistemų savybėms.

Disertacijos uždaviniai:

1. Ištirti plonųjų  $SrTiO_3$  sluoksnių gamybos sąlygas bei užgarinti įtemptus ir neįtemptus plonuosius sluoksnius kartu su tinkančiais elektrodais ant skirtingų kristalinių padėklų naudojant impulsinio lazerinio garinimo metodą.
2. Eksperimentiškai ištirti epitaksinių įtempimų įtaką  $SrTiO_3$  fazinei diagramai bei struktūrinėms ir dielektrinėms savybėms. Eksperimentiškai stebėti feroelektrines antiferodistorsinių domenų sienelių savybes skenuojančiojo zondo mikroskopijos metodais.
3. Naudojant plačiajuostę dielektrinę spektroskopiją ištirti cheminių įtempimų įtaką Bi legiruotos  $SrTiO_3$  keramikos, stibiu legiruotos  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  keramikos ir  $0.4Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-(0.6-x)SrTiO_3-xPtTiO_3$  kietojo tirpalo dielektrinėms savybėms.

### **Mokslinis naujumas**

1. Pirmą kartą antiferodistorsinis struktūrinis virsmas epitaksiškai įtemptame  $SrTiO_3$  plonajame sluoksnyje tyrinėtas aukštesnėse nei kambario temperatūrose naudojant skenuojančiojo zondo mikroskopijos metodus. Feroelektrinės savybės stroncio titanato plonųjų sluoksnių antiferodistorsinių

domenų sienelėse nebuvo stebėtos nuo 150 K iki 370 K temperatūrose naudojant piezoelektrinės jėgos mikroskopiją.

2. Pirmą kartą  $(\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x)\text{TiO}_3$  ( $x > 0.17$ ),  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{x-1}\text{Sb}_x)\text{O}_3$  ( $0.02 \leq x \leq 0.1$ ) ir  $0.4\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-(0.6-x)\text{SrTiO}_3-x\text{PtTiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) keramikų dielektrinės savybės ištirtos plačiame dažnių (nuo 10 mHz iki 50 GHz) ir temperatūrų (nuo 25 K iki 1000 K) intervale. Išanalizuoti eksperimentiniai spektrai ir nubraižytos šių medžiagų fazinės diagramos.

## **Tyrimo rezultatų publikavimas**

Doktorantūros studijų metu gauti tyrimų rezultatai publikuoti tarptautiniuose recenzuojamuose moksliniuose žurnaluose. Publikuoti 6 straipsniai disertacijos tema ir 2 straipsniai susijusiomis temomis. Gauti rezultatai taip pat pristatyti 32-ose tarptautinėse ir nacionalinėse konferencijose (41 žodinis ir stendinis pranešimas).

## **Disertacijos ginamieji teiginiai**

1.  $\text{SrTiO}_3$  sluoksniuose indukuoti epitaksiniai įtempimai leidžia keisti jų polines ir antiferodistorsines savybes bei įgalina keisti feroelektrinių ir struktūrinių virsmų temperatūras.
2. Antiferodistorsinis virsmas epitaksiškai suspaustame  $\text{SrTiO}_3$  įvyksta aukštesnėse temperatūrose nei numatyta teoriškai. Stroncio titanato plonuosiuose sluoksniuose nėra stebima poliarizacija antiferodistorsinės fazės domenų sienelėse.
3. Keičiamas tolerancijos faktorius stipriai įtakoja atiferodistorsinę ir polinę anomalijas bei leidžia kontroliuoti fazinių virsmų temperatūras  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$  ir  $\text{A}^{+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$  perovskito struktūros keramikose.

## **2. Disertacijos santrauka**

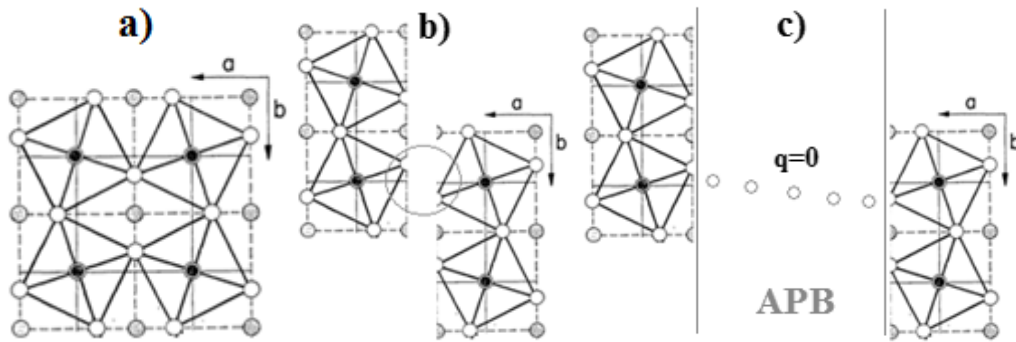
Disertacija sudaryta iš 6 skyrių. Cituojamos literatūros sąrašas pateikiamas kiekvieno skyriaus pabaigoje, jame yra 252 nuorodos. Disertaciją sudaro 208 puslapiai, 153 iliustracijos ir 8 lentelės.

**Pirmasis skyrius** – įvadas; jame aptariama motyvacija, disertacijos tikslas ir uždaviniai, mokslinis naujumas, bei disertacijos ginamieji teiginiai. Disertacijos įvadas atitinka šios santraukos įvadą. **Antrajame skyriuje** apžvelgta literatūra disertacijos tema – feroiniai faziniai virsmai, feroelektrikai ir pradiniai feroelektrikai bei relaksoriai, dipoliniai stiklai ir netvarkios medžiagos. **Trečiasis skyrius** aprašo šioje disertacijoje naudotus medžiagų gamybos ir apdirbimo metodus – keramikų gamyba, kristalinių padėklų apdirbimas ir impulsinis lazerinis garinimas. **Ketvirtajame skyriuje** aptartos visos charakterizavimo metodikos, naudotos plonųjų sluoksnių ir keramikų tyrimuose: struktūrinis charakterizavimas – didelės energijos elektronų atspindžio difrakcija (RHEED - Reflection high energy electron diffraction), skenuojančio zondo mikroskopija (atominės ir piezoelektrinės jėgos mikroskopijos – AFM/PFM), rentgeno spindulių difrakcija, peršvietimo ir skenuojanti elektronų mikroskopija bei dielektrinė spektroskopija plačiame dažnių ir temperatūrų diapazone. **Penktajame skyriuje** pateikti mokslinių tyrimų rezultatai, gauti doktorantūros studijų metu, jų aptarimas. **Šeštame skyriuje** pateiktos apibendrintos disertacijos išvados. Toliau pateikiami pagrindiniai tyrimo rezultatai iš penktojo skyriaus ir išvados.

## 2.1 SrTiO<sub>3</sub> plonieji epitaksiniai sluoksniai ir įtempimai juose

Stroncio titanato tolerancijos faktorius  $t \approx 1$  [6], todėl epitaksiniai įtempimai stipriai įtakoja antiferodistorsinio struktūrinio ir feroelektrinio fazinio virsmo temperatūrą ir virsmo pobūdį. *Pertsev'as* [7] teoriškai sumodeliavo, kad epitaksiškai spaudžiamame SrTiO<sub>3</sub> plonajame sluoksnyje antiferodistorsinis virsmas turėtų įvykti aukštesnėje temperatūroje nei tūrinėje medžiagoje. -1 % epitaksinis įtempimas turėtų antiferodistorsinio virsmo temperatūrą pakelti iki 270 K. *Yamada* [8] eksperimentiškai pademonstravo, kad antiferodistorsinio virsmo temperatūra paaukštėja netgi daugiau nei numatyta teoriškai – virsmas įvyksta virš kambario temperatūros. *Tagantsev'as* [9] teoriškai numatė, kad antiferodistorsinių domenų sienelėse, lygiagrečiai tetragoninei ašiai 35 K – 40 K temperatūroje turėtų atsirasti poliarizacija – įvykti feroelektrinis fazinis virsmas (schematiškai parodyta 1 pav.).

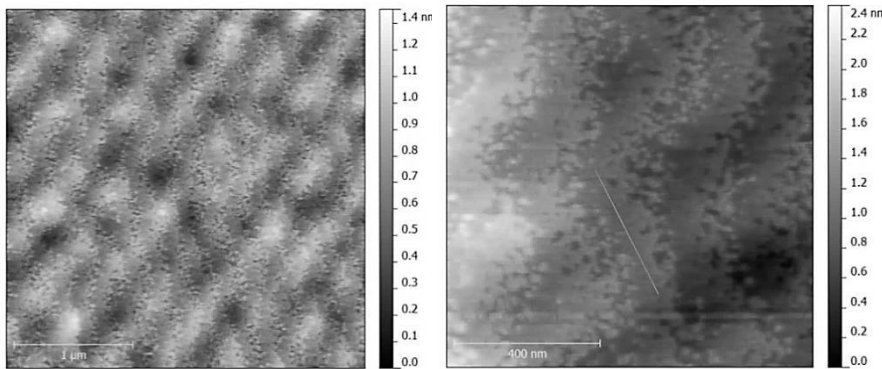




1 pav. Schematinis „sunkiosios“ antiferodistorsinės domenų sienelės (APB) pavyzdys SrTiO<sub>3</sub>.

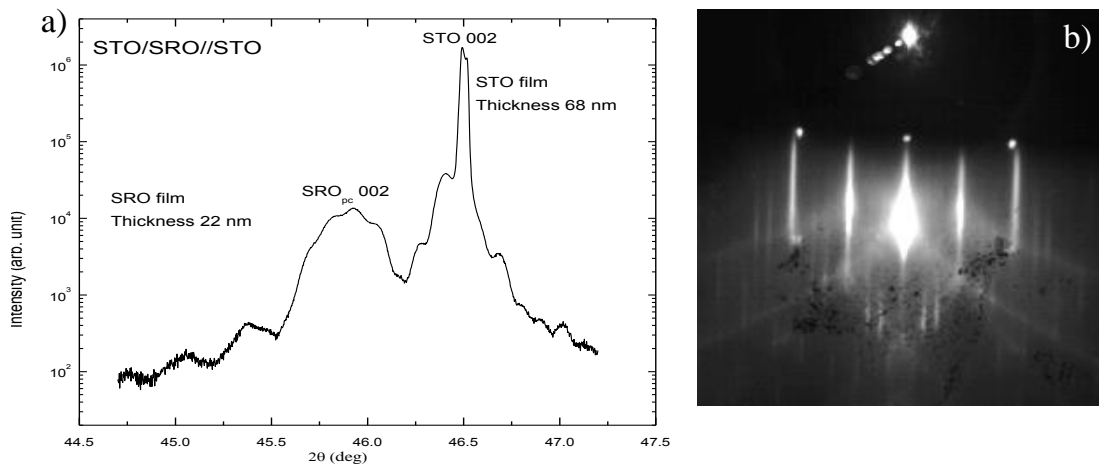
Atsižvelgiant į prieš tai minėtus tyrimus [6-9], šioje disertacijoje ištirta galimybė paaugštinti *Tagantsev'o* numatytos anomalijos [9] temperatūrą iki kambario arba virš skysto azoto temperatūros. Tam pasirinkti plonieji SrTiO<sub>3</sub> epitaksiniai sluoksniai ant LSAT [(LaAlO<sub>3</sub>)<sub>0.3</sub>-(Sr<sub>2</sub>AlTaO<sub>6</sub>)<sub>0.7</sub>] padėklų. Šioje heterostrukčiūroje SrTiO<sub>3</sub> patiria -1 % deformaciją, atsiranda galimybė aptikti feroelektrinę fazinę virsmą antiferodistorsinėse domenų sienelėse kambario temperatūroje, taip pat eksperimentiškai ištirti įtempimų įtaką faziniams virsmams stroncio titanate.

Pirmiausia buvo užgarinti SrTiO<sub>3</sub> homoepitaksiniai plonieji sluoksniai ir optimizuoti impulsinio lazerinio garinimo (PLD) parametrai. Geriausios kokybės stroncio titanato sluoksniai užgarinti esant toliau pateiktiems PLD parametrams: 800°C temperatūrai, 2 Hz



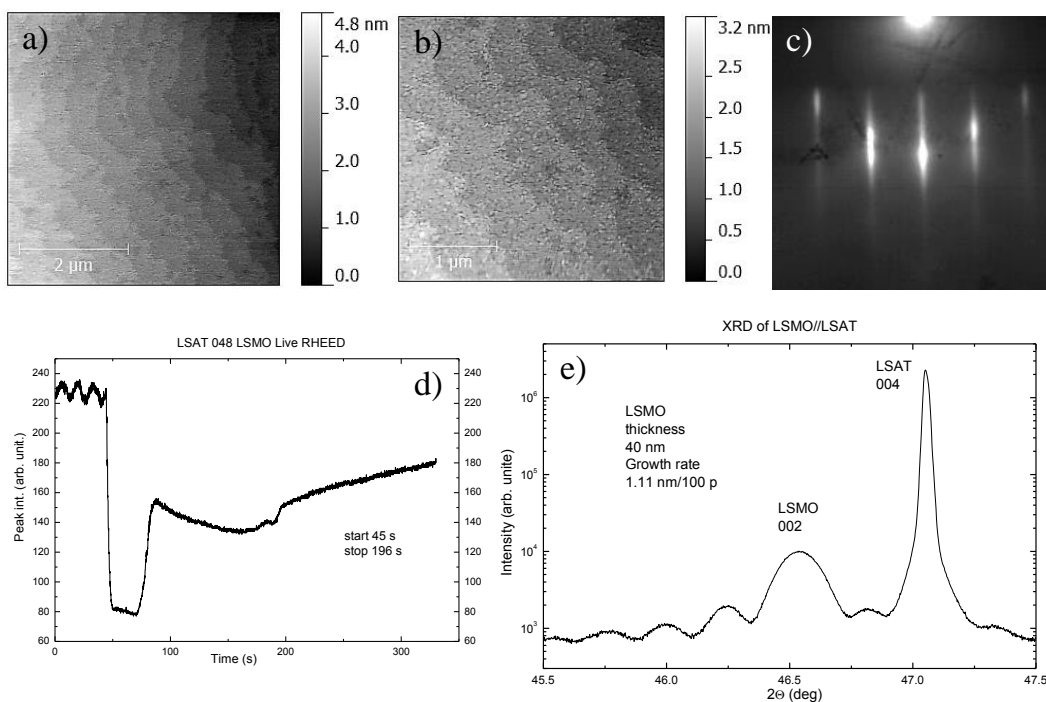
2 pav. Atominės jėgos mikroskopijos (AFM) mikronuotraukos.

68 nm storio SrTiO<sub>3</sub> sluoksnis užgarintas ant SrTiO<sub>3</sub> (001) padėklo su 22 nm SrRuO<sub>3</sub> elektrodu – SrTiO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub>//SrTiO<sub>3</sub> heterostrukčiūra. Aukštą struktūrinę kokybę byloja SrTiO<sub>3</sub> (002) piko XRD ω difrakcinės linijos (rocking curve) pusplotis (FWHM = 0.019°). 2 ir 3 pav. pateikiami šių sluoksnių struktūrinio charakterizavimo rezultatai. AFM mikronuotraukose matosi gardelės aukščio terasos – plonieji sluoksniai yra glotnūs atominiame lygmenyje.

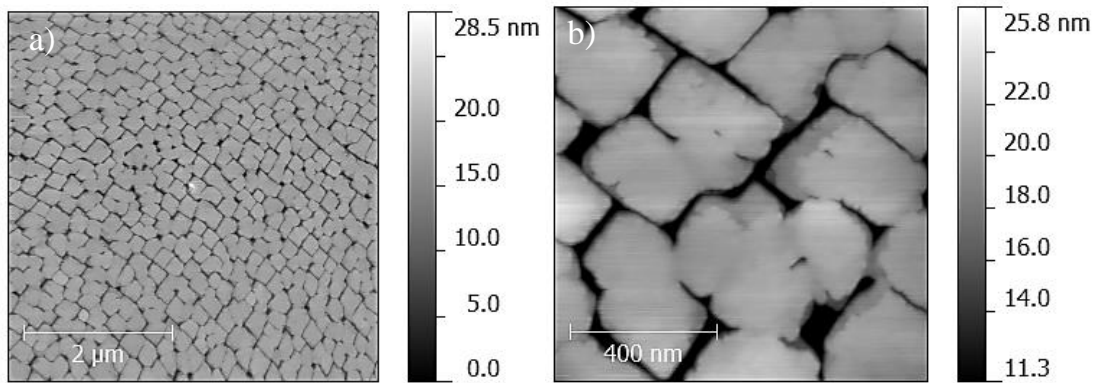


3 pav.  $\text{SrTiO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$  heterostruktūros XRD  $2\Theta$ - $\omega$  difraktograma a) su matomomis Laue'ės osciliacijomis. Tos pačios struktūros paviršiaus RHEED difraktograma b).

Optimizavus impulsinio lazerinio garinimo parametrus užauginti įtempti  $\text{SrTiO}_3$  sluoksniai ant LSAT padėklų. Vietoje  $\text{SrRuO}_3$  elektrodo teko naudoti  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO) elektrodus (4 pav.), nes  $\text{SrRuO}_3$  net ir optimizavus garinimo parametrus pilnai nepadengė LSAT padėklo paviršiaus (5 pav.).

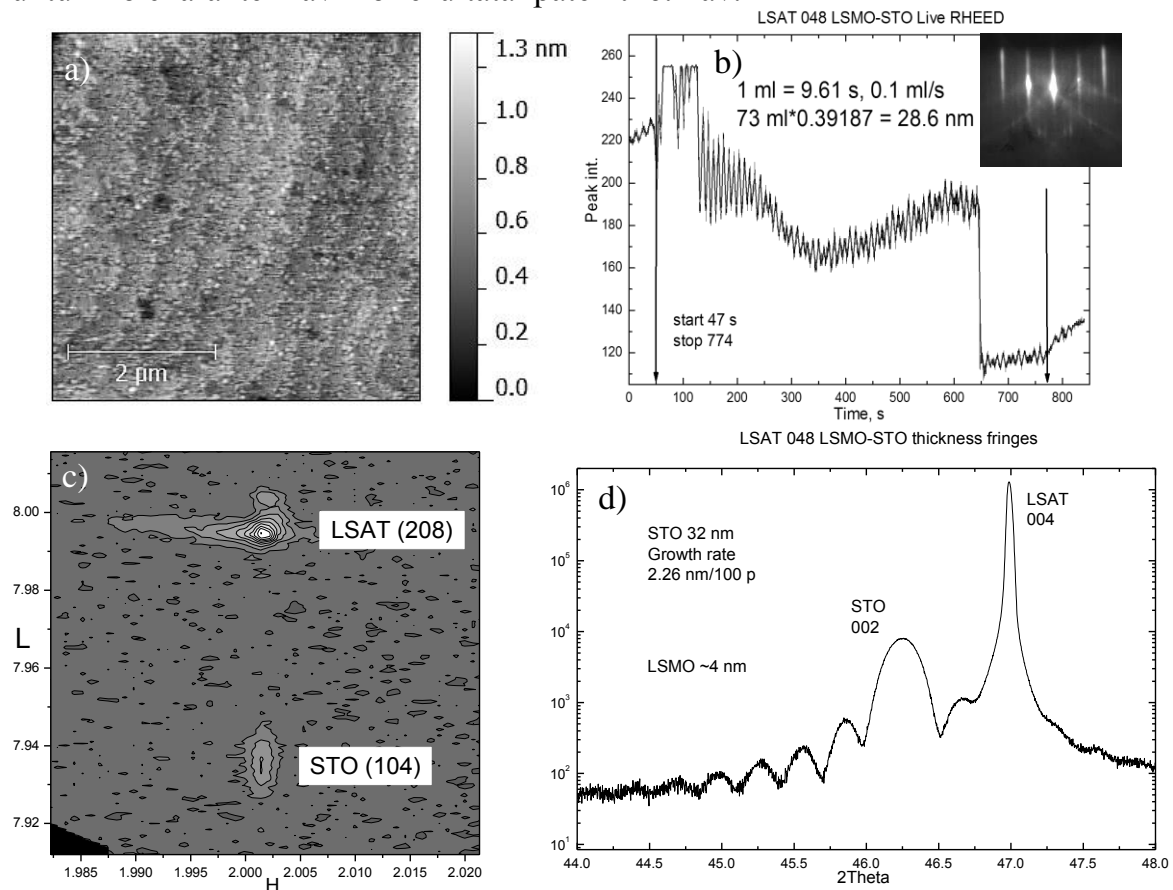


4 pav.  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{LSAT}$  AFM mikronuotraukos a) ir b). Heterostruktūros paviršiaus RHEED difraktograma c) ir RHEED osciliacijos, stebėtos auginant LSMO sluoksnį d), bei XRD  $2\Theta$ - $\omega$  difraktograma e).



5 pav. AFM mikronuotrauka. SrRuO<sub>3</sub> elektrodas ant LSAT padėklo, SrRuO<sub>3</sub>/LSAT heterostruktūra.

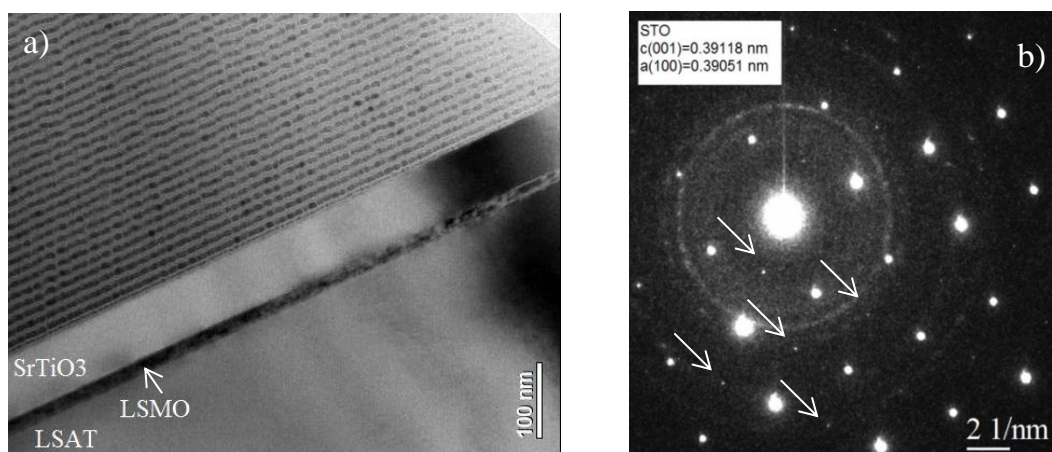
Užgarinti pilnai (~ -1 % įtempimas) įtempti ir kontroliuojamai atlaisvinti SrTiO<sub>3</sub> plonieji pilnai epitaksiniai sluoksniai ant LSAT padėklų su LSMO elektrodais. Struktūrinio charakterizavimo rezultatai pateikti 6. Pav.



6 pav. SrTiO<sub>3</sub>/LSMO/LSAT heterostruktūros AFM mikronuotrauka a) ir RHEED osciliacijos bei paviršiaus RHEED difraktograma b). XRD atvirkštinės erdvės difraktograma aplink LSAT (208) ir SrTiO<sub>3</sub> (104) pikus c) ir heterostruktūros XRD 2 $\Theta$ - $\omega$  difraktograma d).

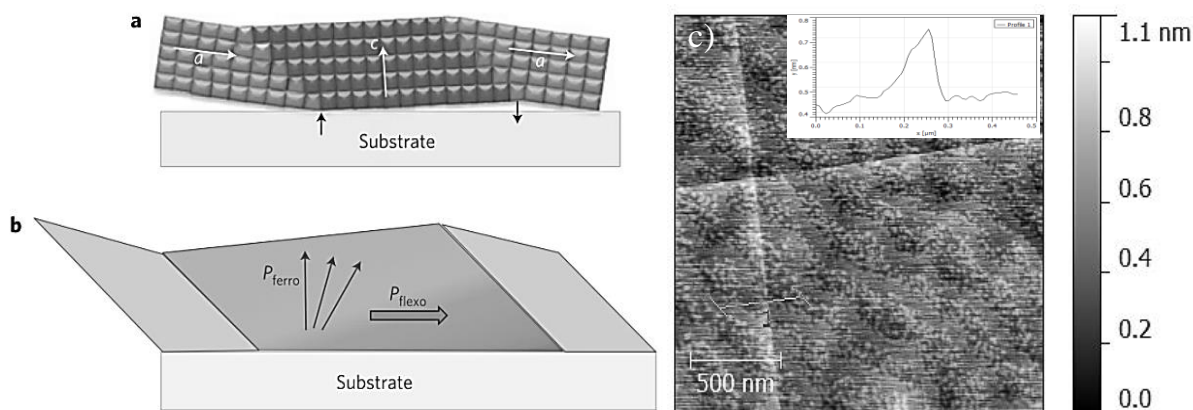
Geriausios kokybės įtempti stroncio titanato sluoksniai ant LSAT padėklų užgarinti esant toliau pateiktiems PLD parametrams: 780°C temperatūrai, 2 Hz lazerio impulsų pasikartojimo dažniui, 39 mJ impulso energijai, bei 0.1 mbar gryno deguonies slėgiui garinimo kameroje. SrTiO<sub>3</sub> (002) piko XRD  $\omega$  difrakcinės linijos (rocking curve) pusplotis (FWHM = 0.037°)

Įtempimų įtaka antiferodistorsiniam struktūriniam faziniam virsmui matoma peršvietimo elektronų mikroskopijos (TEM) difraktogramoje (7 pav. b) ir atominės/piezoelektrinės jėgos mikroskopijos rezultatuose (8 pav. c, 9 pav.).



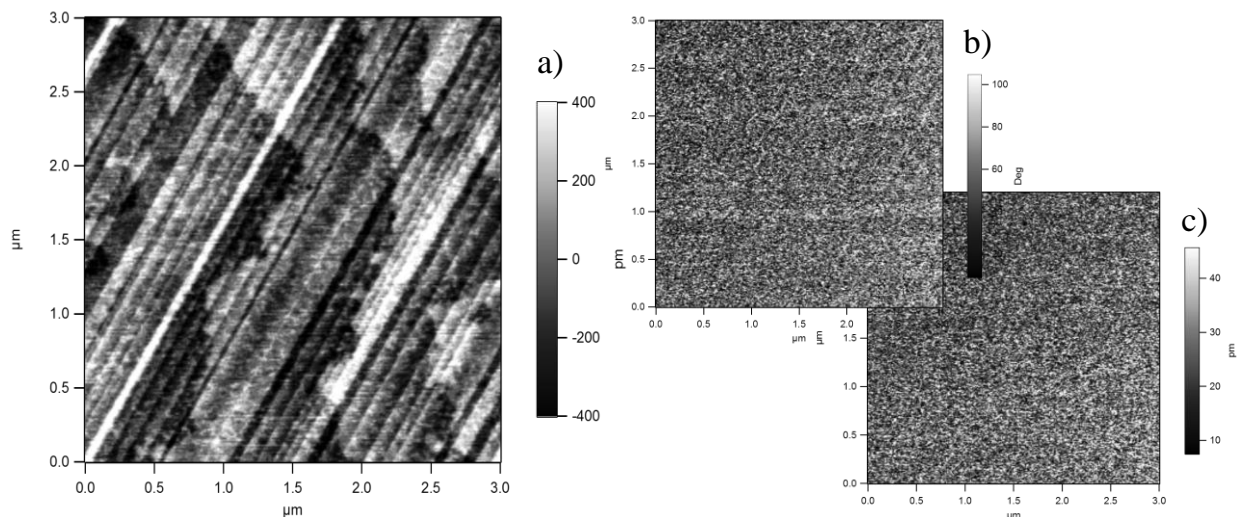
7 pav. SrTiO<sub>3</sub>/LSMO//LSAT šviesaus lauko TEM nuotrauka a) ir TEM difraktograma (išsirinktas tik SrTiO<sub>3</sub> įtemptas sluoksnis) b). Padėka dr. Cosmin Sandu.

TEM difraktogramoje (7 pav. b) matyti supergardelės pikai (pažymėti rodyklėmis) – SrTiO<sub>3</sub> yra antiferodistorsinėje fazėje, nes tik joje gardelė dvigubinasi ir atsiranda papildomi difrakciniai pikai. AFM paviršiaus topografijoje (8 pav. c) matomas paviršiaus nelygumas sąlygotas „a/c“ feroelastinių domenų formavimosi. „a/c“ domenų egzistavimui privaloma, kad SrTiO<sub>3</sub> būtų antiferodistorsinėje fazėje.

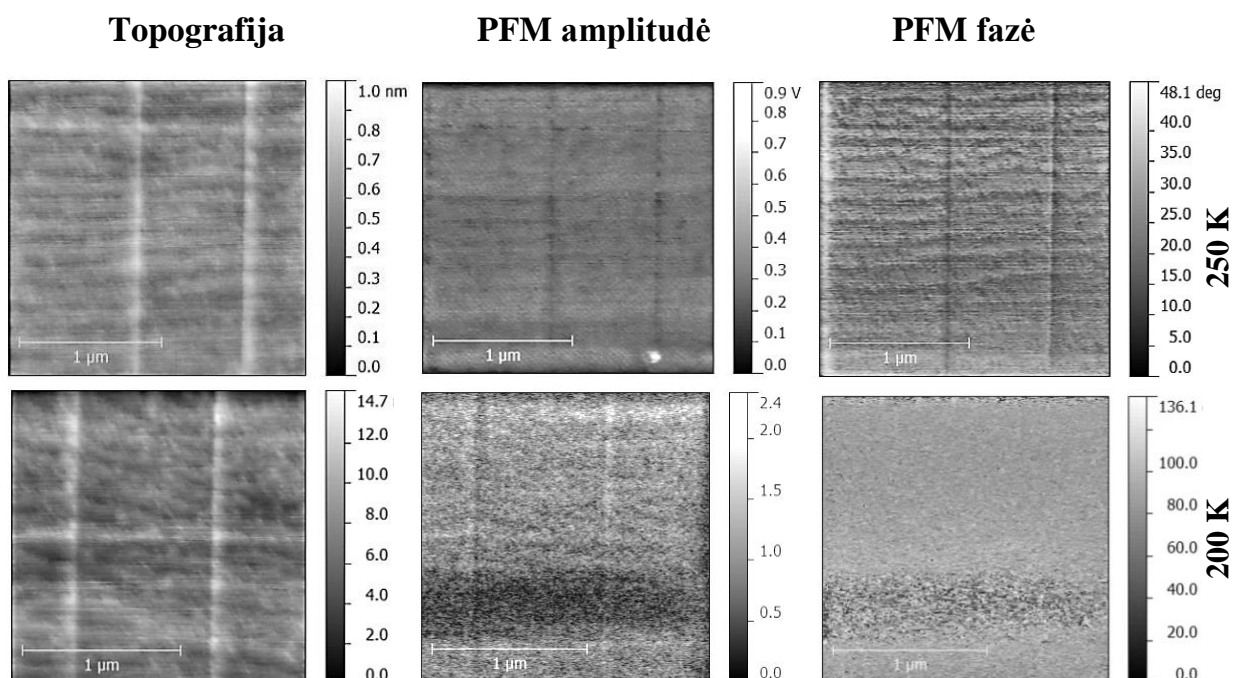


8 pav. Schematinė domenų struktūra esant „a/c“ domenų išsidėstymui a) ir b) [10]. AFM mikronuotrauka c) kartu su paviršiaus nelygumų profiliu.

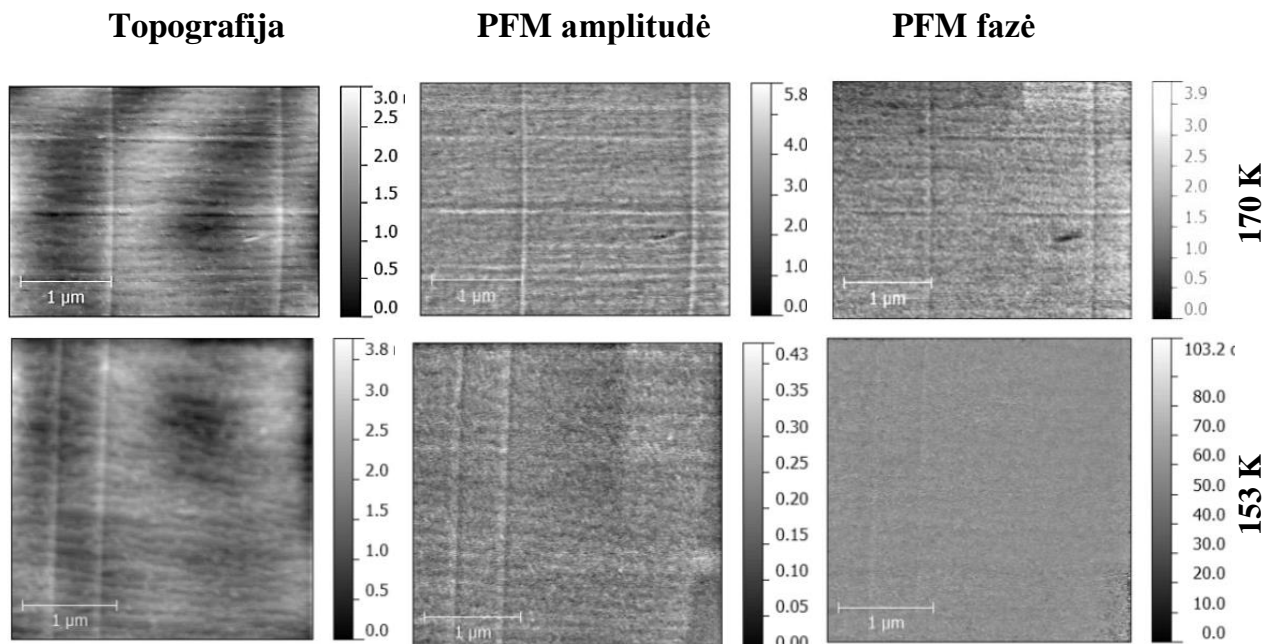
Užgarinus SrTiO<sub>3</sub> (SrTiO<sub>3</sub>/LSMO//LSAT heterostrukūra) įtemptus sluoksnius ir įsitikinus, kad stroncio titanatas yra antiferodistorsinėje fazėje, patikrinta poliarizacijos atsiradimo antiferodistorsinių domenų sienelėse galimybė nuo 150 K iki 370 K temperatūrų intervale (9 ir 10 pav.).



9 pav. Piezoelektrinės jėgos mikroskopijos (PFM DART) SrTiO<sub>3</sub>/LSMO//LSAT heterostrukūros mikronuotrauka kambario temperatūroje. Paviršiaus topografija a), PFM fazė b) ir PFM amplitudė c).



10 pav. PFM eksperimentas esant žemoms temperatūroms, pilnai įtemptas SrTiO<sub>3</sub> plonasis sluoksnis, SrTiO<sub>3</sub>/LSMO//LSAT heterostrukūra. Padėka dr. Leo Mc Gilly ir dr. Igor Stolichnov.



10 pav. (tęsinys).

Deja, jokių poliarizacijos atsiradimo požymių antiferodistorsinėse domenų sienelėse neaptikta iki pačių žemiausių temperatūrų – nėra kontrasto sienelių PFM amplitudėje ir fazėje (9 ir 10 pav.). Kontrastas PFM amplitudėje ir fazėje susijęs su topografijos signalo įtaka amplitudės ir fazės signalams (10 pav., tyrimo metodo trūkumas). „a/c“ feroelastinių domenų struktūra išlieka nepakitusi ir nestebėtas feroelektrinis virsmas visame SrTiO<sub>3</sub> sluoksnyje.

Reziumuojant: užgarinti aukštos kokybės homoepitaksiniai neįtempti ir heteroepitaksiniai įtempti SrTiO<sub>3</sub> plonieji sluoksniai PLD metodu ant SrTiO<sub>3</sub> ir LSAT padėklų su SrRuO<sub>3</sub> ir La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> elektrodais. Įtemptuose sluoksniuose kontroliuotas įtempimas nuo -1% iki -0.5% (keičiant SrTiO<sub>3</sub> ir elektrodo storį). Antiferodistorsinis fazinis virsmas pilnai įtemptuose (-1% įtempimas) SrTiO<sub>3</sub> plonuosiuose sluoksniuose įvyksta apytiksliai 370 K temperatūroje (vietoje 108 K temperatūros tūriniame stroncio titanate). Kontroliuojant įtempimų dydį galima kontroliuoti antiferodistorsinio fazinio virsmo temperatūrą, t.y. ją paaukštinti.

Poliarizacija nebuvo eksperimentiškai (naudojant PFM) aptikta antiferodistorsinių domenų sienelėse nuo 150 K iki 370 K temperatūrose. Galimi keli paaiškinimai: įtemptuose SrTiO<sub>3</sub> sluoksniuose nėra antiferodistorsinių domenų ir sienelių; antiferodistorsinėse domenų sienelėse neatsiranda feroelektrinė anomalija nuo 150 K iki 370 K temperatūros; antiferodistorsinių domenų sienelių tankis yra nykstamai mažas,

kad anomalija būtų aptinkama PFM metodu; antiferodistorsinių domenų sienelių plotis yra per mažas, kad būtų aptinkama PFM metodu (teoriškai modeliuotų sienelių storis  $2t_w \approx 20 - 25a_0$  turėtų būti pakankamas, nes PFM zondo radiusas  $\sim 28$  nm).

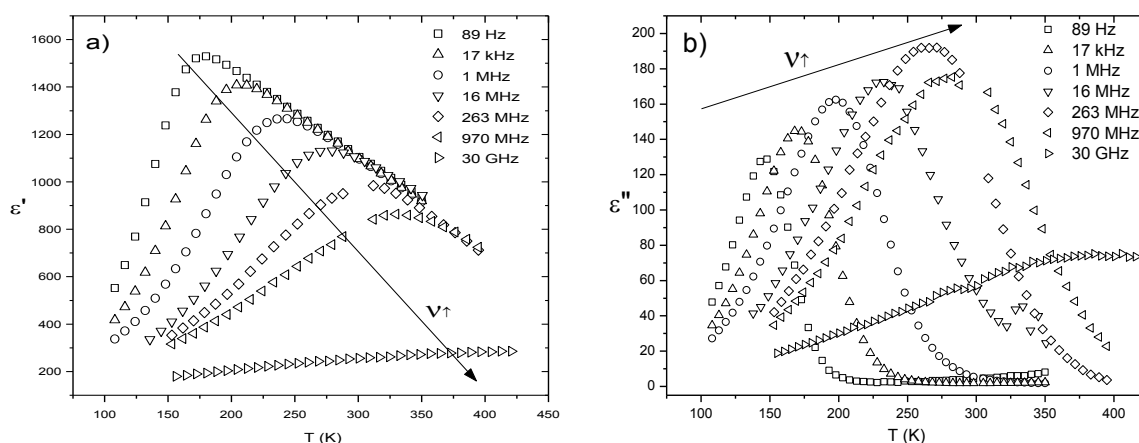
## 2.2 Cheminių įtempimų įtaka Bi legiruotos SrTiO<sub>3</sub> keramikos dielektrinėms savybėms

Dėl tolerancijos faktoriaus  $t \approx 1$  stroncio titanato savybės ypatingai jautrios išoriniams poveikiams ir legiravimui. Feroelektrinis virsmas gali būti sukeltas legiruoiant [11], izotopiškai keičiant deguonį [12], veikiant pakankamai dideliu elektriniu lauku [13] ar mechaniškai slegiant [14].

Keičiant perovskito gardelės jonus, galima keisti ir tolerancijos faktorių, tokiu būdu kontroliuojant antiferodistorsinio ir feroelektrinių fazinių virsmų temperatūras ir pobūdį. Šioje disertacijoje nagrinėtas cheminių įtempimų (legiravimo) poveikis dielektrinėms SrTiO<sub>3</sub> keramikos savybėms.

Dielektrinės (Sr<sub>1-1.5x</sub>Bi<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> ( $0.05 \leq x \leq 0.25$ ) savybės ištirtos plačiame dažnių (nuo 10 mHz iki 36 GHz) ir temperatūrų (nuo 30 K iki 450 K) intervaluose. (Sr<sub>1-1.5x</sub>Bi<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> keramikos pagamintos Fizikos ir funkcinių medžiagų taikymo laboratorijoje, Kietųjų kūnų fizikos institute, Latvijos universitete, Rygoje, Latvijoje.

Dielektrinės skvarbos matavimų kreivės pateiktos 11 ir 12 pav.



11 pav. Realios a) bei menamos b) (Sr<sub>0.625</sub>Bi<sub>0.25</sub>)TiO<sub>3</sub> keramikos dielektrinės skvarbos dalių priklausomybės nuo temperatūros skirtinguose matavimo dažniuose.

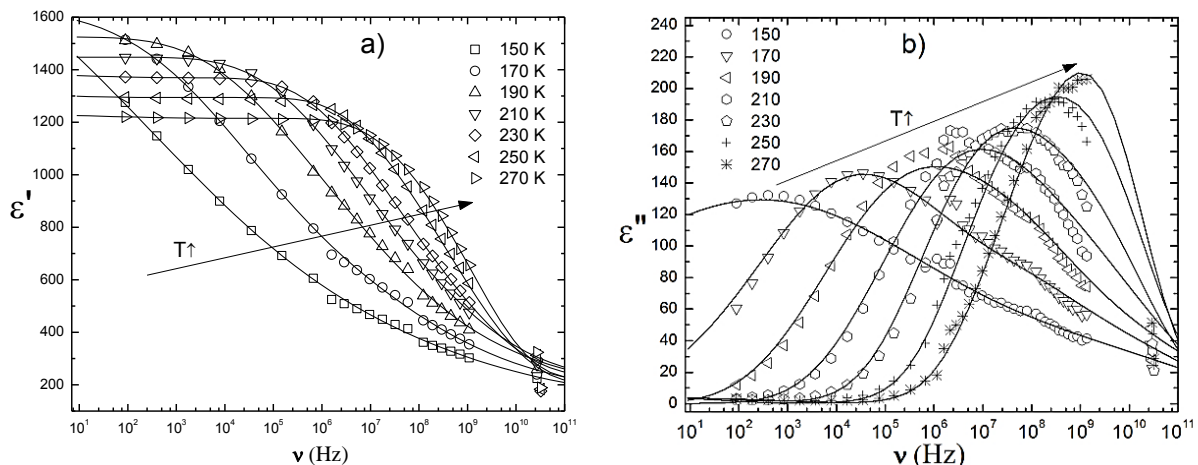
Gauti eksperimentiniai rezultatai parodė plačią dielektrinės skvarbos dispersiją lokalizuotą žemesnėse nei kambario temperatūrose. Dielektrinės skvarbos kreivių viršūnės slenka aukštesnių temperatūrų pusėn didėjant matavimo dažniui (11 pav.). Tai būdinga feroelektriniams relaksoriams ir dipoliniam stiklams. Dielektrinė dispersija anomaliai išplatėja žemesnėse nei 300 K temperatūrose (12 pav.). Šaldant keramiką, ji ne tik platėja, bet ir slenka žemesnių temperatūrų pusėn.

Dielektrinės  $(\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x)\text{TiO}_3$  keramikos skvarbos priklausomybės nuo dažnio (12 pav.) buvo naudojamos apskaičiuoti relaksacijos trukmių pasiskirstymo funkcijoms, kurios geriau aprašo dielektrinį medžiagos spektrą nei fenomenologinės *Cole-Cole* ar *Havriliak-Negami* formulės, bei įgalina apskaičiuoti tikrus jų relaksacijos trukmių pasiskirstymus  $f(\tau)$ . Tam, kad apskaičiuotume relaksacijos trukmių pasiskirstymo funkciją, reikia išspęsti Freedholm'o pirmos eilės integralines lygtis:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \Delta\varepsilon \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(\ln \tau)}{1+(\omega\tau)^2} d(\ln \tau), \quad 1$$

$$\varepsilon''(\omega) = \Delta\varepsilon \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(\ln \tau)(\omega\tau)}{1+(\omega\tau)^2} d(\ln \tau). \quad 2$$

Šios lygtys spręstos naudojant *Tikchonov*'o reguliariacijos metodą [15].

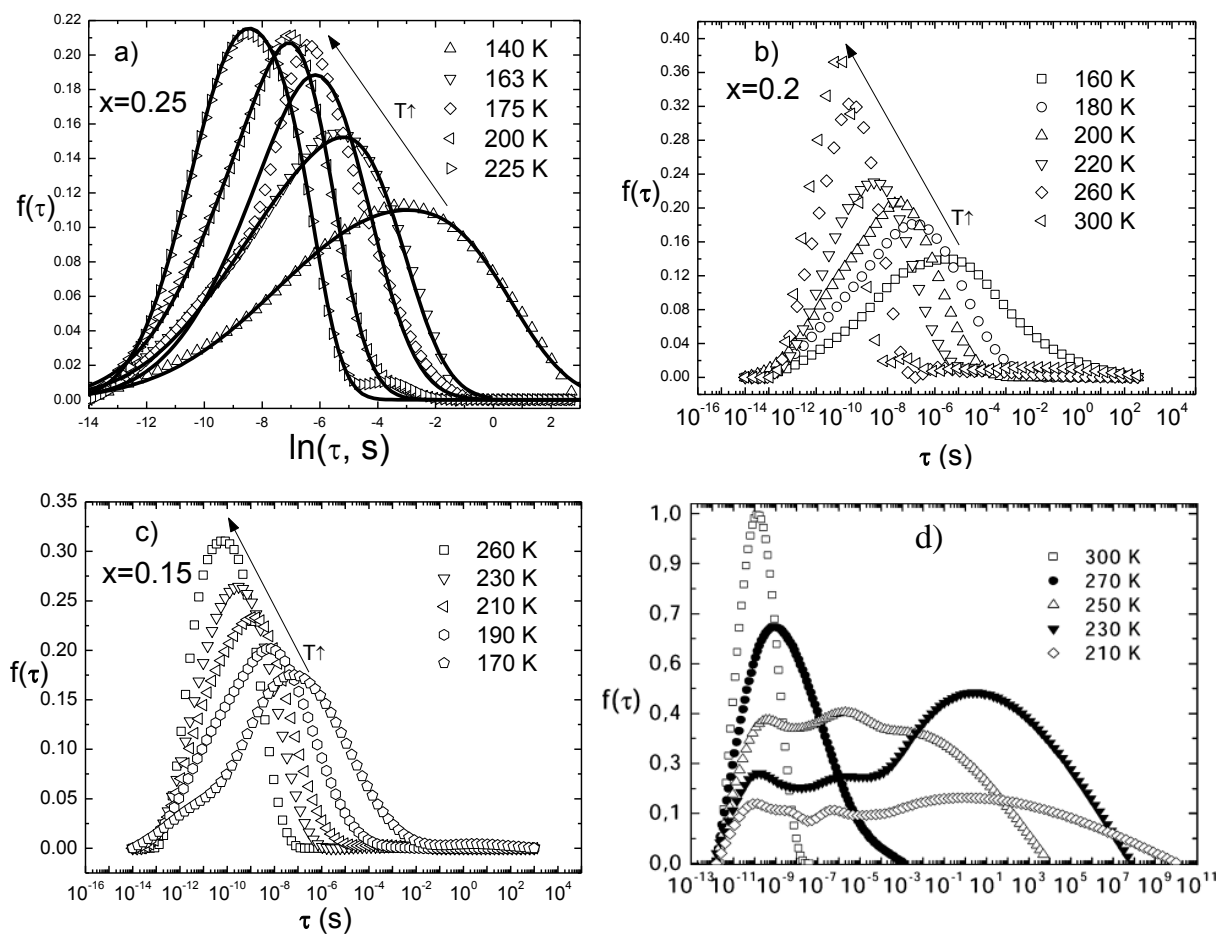


12 pav. Realios a) bei menamos b)  $(\text{Sr}_{0.625}\text{Bi}_{0.25})\text{TiO}_3$  keramikos dielektrinės skvarbos dalių priklausomybės nuo dažnio skirtingose temperatūrose. Ištininės linijos vaizduoja tinkinimą 1 ir 2 formulėmis.

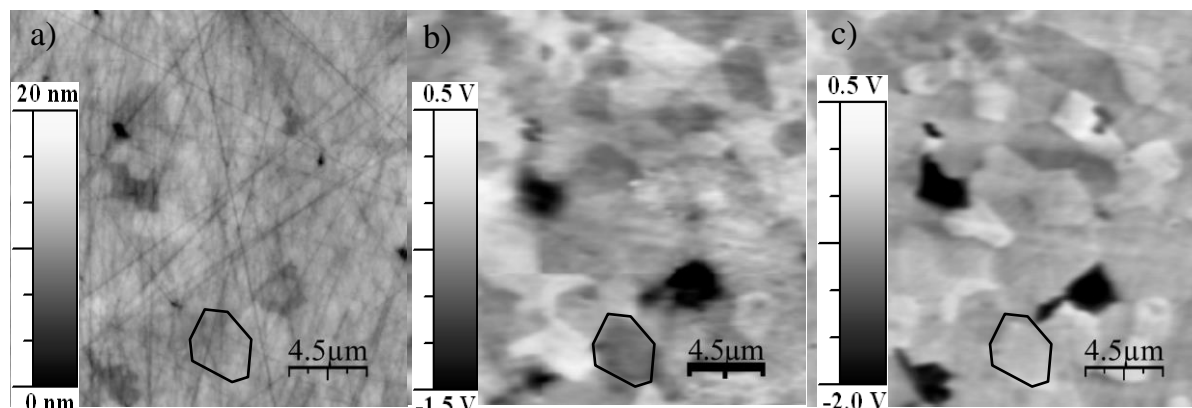
Apskaičiuotos relaksacijos trukmių pasiskirstymo funkcijos  $(\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x)\text{TiO}_3$  ( $0.15 \leq x \leq 0.25$ ) patvirtino, kad Bi legiruota  $\text{SrTiO}_3$  keramika nėra klasikinis feroelektrinis relaksorius, nes nestebimas  $f(\tau)$  išsišakojimas į dvi dalis (kaip kanoniniame



relaksoriuje PMN [16]) netgi žemose temperatūrose (13 pav.). PFM tyrimo metu (14 pav.) neaptikta relaksoriams būdinga fraktalinė struktūra.



13 pav. Relaksacijos trukmių pasiskirstymo funkcijos  $f(\tau)$   $(\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x)\text{TiO}_3$  keramikoms a), b), c) ir PMN keramikai d) [16]. Išsines linijos a) vaizduoja tinkinimą dipolinių stiklų dvigubo potencialinio slėnio modeliu [17].



14 pav.  $(\text{Sr}_{0.625}\text{Bi}_{0.25})\text{TiO}_3$  keramikos PFM paviršiaus topografija a), normalinė b) ir tangentinė c) pjezoelektrinio atsako komponentės. Išsines linija pažymėtas vienas keramikos grūdas. Padėka dr. Robertui Grigalaičiui.

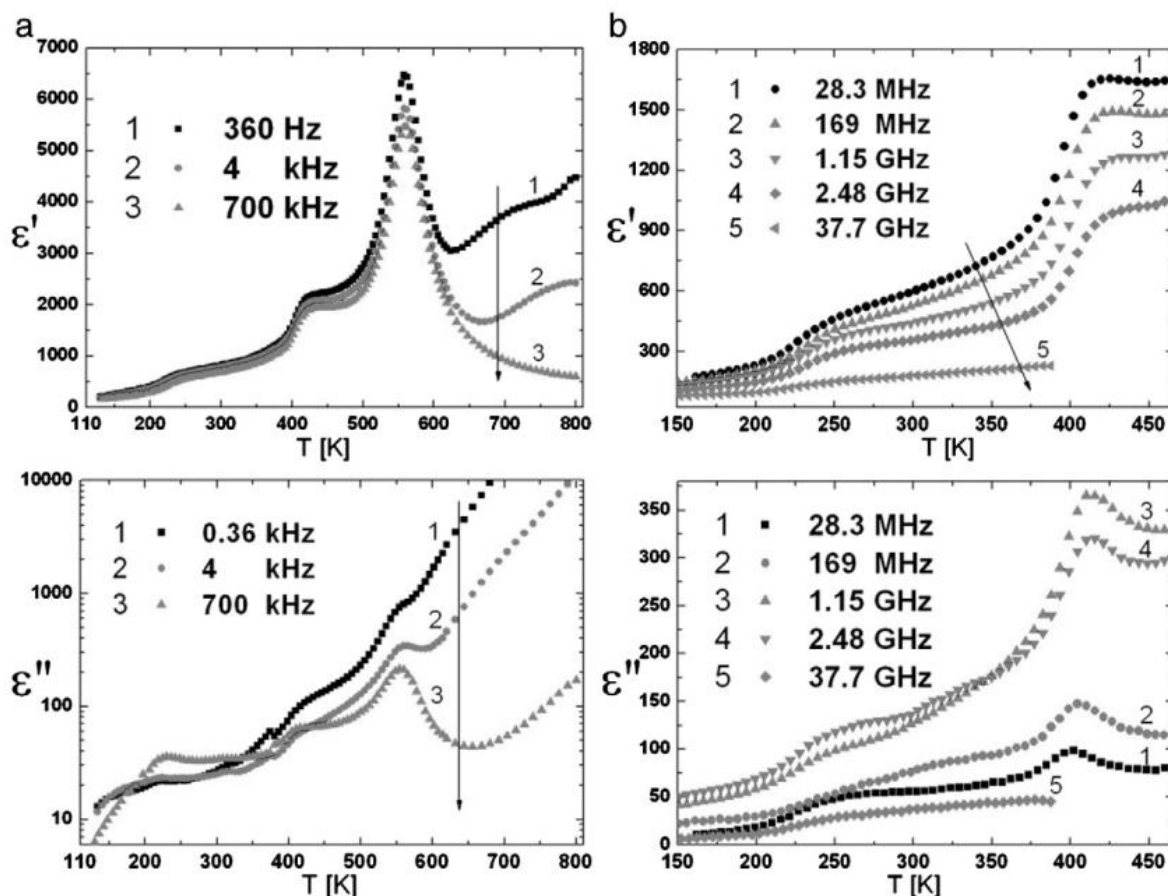
Ištirtų  $(\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x)\text{TiO}_3$  keramikų dielektrinės dispersijos spektrai panašūs į feroelektrinių relaksorių ir dipolinių stiklų spektrus. Bi legiravimas sukelia lokalių antiferodistorsinių ir polinių nano-sričių formavimąsi ir sudėtingą sąveiką žemesniuose nei gardelės fononai dažniuose. Keramikos su didesne Bi dalimi ( $0.15 \leq x \leq 0.25$ ) gali būti priskiriamos prie tarpinio varianto tarp relaksorių ir dipolinių stiklų, nes nestebimas  $f(\tau)$  išsišakojimas, o apskaičiuoti dipolinių stiklų dvigubo potencialinio slėnio modelio parametrai neturi fizikinės reikšmės. Keramikose su maža Bi dalimi ( $0.05 \leq x \leq 0.1$ ) stebimos feroelektriniams relaksoriams būdingos dielektrinės savybės – plati dielektrinės skvarbos dispersija ir  $f(\tau)$  išsišakojimas.  $(\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x)\text{TiO}_3$  ( $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$  perovskito struktūros) keramikoje didėjantis tolerancijos faktorius (dėl legiravimo  $\text{Bi}^{3+}$  jonais) slopina antiferodistorsinę ir stiprina feroelektrinę anomalijas. Šių anomalijų įtakotos antiferodistorsinės ir polinės nano-sritys sukelia plačią dielektrinės skvarbos dispersiją lokalizuotą žemesnėse nei kambario temperatūrose, kurios pobūdis panašus į sutinkamą netvarkiose medžiagose – feroelektriniuose relaksoriuose ir dipoliniuose stikluose.

### **2.3 Sb legiruotos $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ feroelektrinės keramikos dielektrinė spektroskopija ir cheminių įtempimų įtaka feroelektriniams faziniams virsmas**

Kalio natrio niobatas  $[(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3]$  (KNN) netoli morfotropinės fazių sandūros, manoma, galėtų tam tikrais atvejais pakeisti vis dar plačiausiai naudojamą pjezoelektrinę medžiagą PZT  $[\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3]$ . Pagrindinė KNN problema – sudėtinga susintetinti tankią keramiką dėl sudedamųjų šarminių elementų (K ir Na) lakumo aukštose temperatūrose. Šios problemos vienas iš sprendimo būdų – legiruoti KNN ir įterpti sintetinio priedų, tokiu būdu pažeminant sintezės temperatūrą bei sumažinti šarminių elementų netekimą. Legiruojant perovskito struktūros medžiagą galima keisti tolerancijos faktorių ir tokiu būdu kontroliuoti feroelektrinių virsmų temperatūras.

$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$  ( $0.02 \leq x \leq 0.1$ ) su sintetinio priedu 0.5 mol. %  $\text{MnO}_2$  keramikos (tankis  $4.4 \text{ g/cm}^3$  - 97.6% TD) pagamintos Fizikos ir funkcinių medžiagų taikymo laboratorijoje, Kietųjų kūnų fizikos institute, Latvijos universitete, Rygoje, Latvijoje [18]. Disertacijoje nagrinėtas cheminių įtempimų (legiravimo) poveikis feroelektriniams faziniams virsmams šiose keramikose.

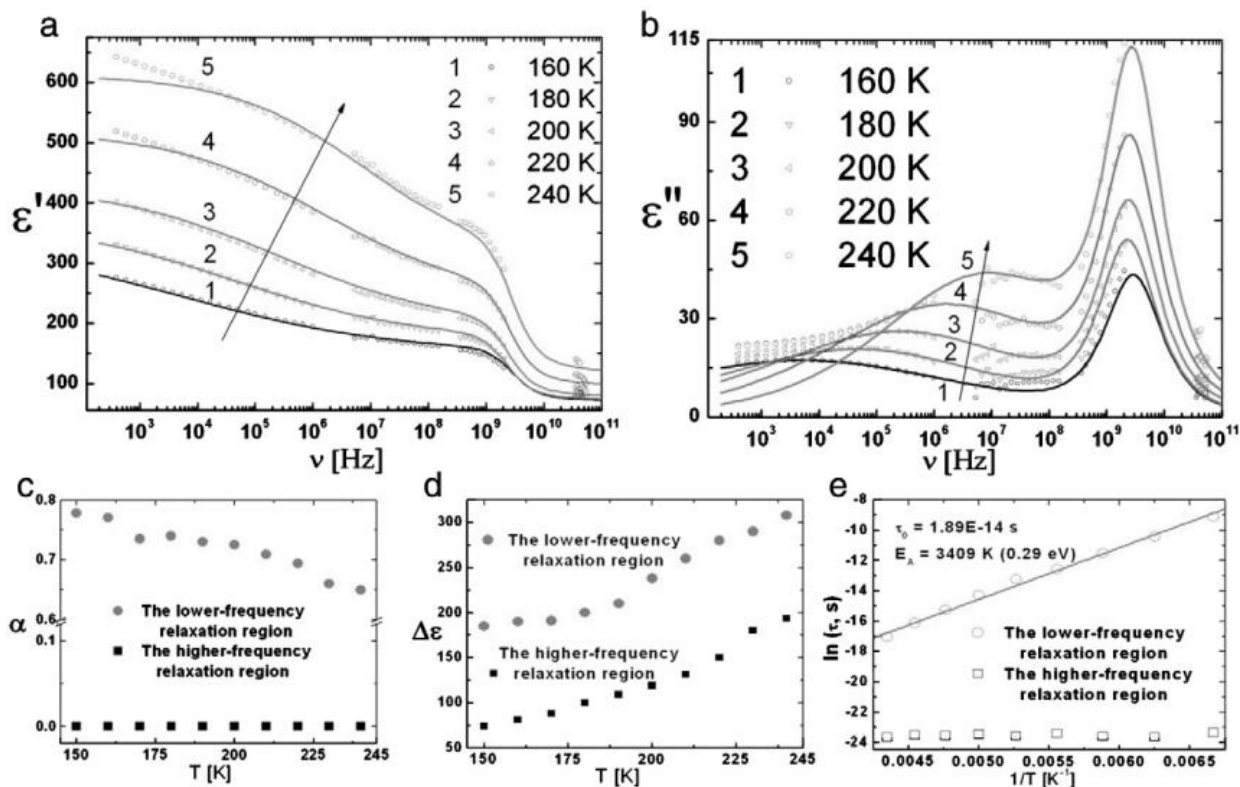
Dielektrinės  $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$  ( $0.02 \leq x \leq 0.1$ ) savybės ištirtos plačiame dažnių (nuo 20 Hz iki 38 GHz) ir temperatūrų (nuo 30 K iki 800 K) intervaluose. Geriausiomis pjezoelektrinėmis savybėmis pasižymėjo  $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.93}Sb_{0.07})O_3$  keramika [18], todėl toliau pateikiami šios kompozicijos keramikos dielektrinės skvarbos matavimų rezultatai.



15 pav. Realios bei menamos  $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.93}Sb_{0.07})O_3$  keramikos dielektrinės skvarbos dalių priklausomybės nuo temperatūros skirtinguose matavimo dažniuose, žemesniuose už 1 MHz a) ir aukštesniuose už 1 MHz b).

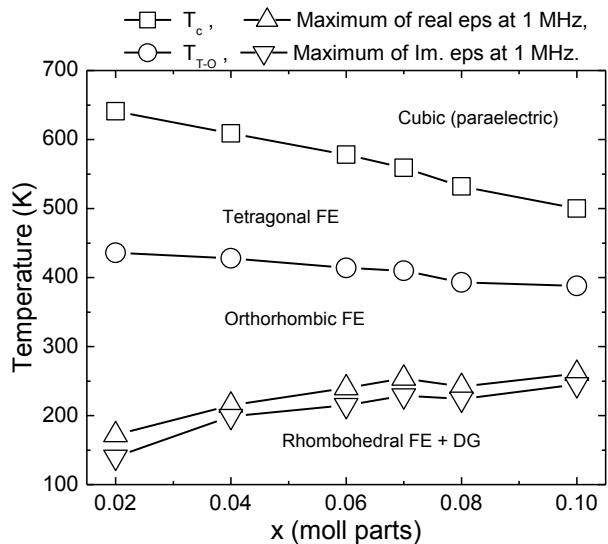
Sb legiruotoje KNN keramikoje stebėti trys feroelektriniai faziniai virsmai: 560 K ( $T_{C-T}$  virsmas iš kubinės į tetragoninės simetrijos fazę), 425 K ( $T_{O-R}$  virsmas iš tetragoninės į ortorombinės simetrijos fazę) ir išplitęs virsmas apie 190 K ( $T_{O-R}$  virsmas iš ortorombinės į romboedrinės simetrijos fazę); tokia pati fazinių virsmų seka stebėta ir grynoje KNN keramikoje [19]. Net ir mažiausias  $Nb^{5+}$  jonų pakeitimas  $Sb^{5+}$  pažemina  $T_{C-T}$  ir  $T_{O-R}$  virsmų temperatūras (lyginant su gryna keramika) bei sukelia dielektrinės skvarbos anomaliją žemoje temperatūroje ( $\sim 190$  K), kuri atitinka  $T_{O-R}$  fazinį virsmą nelegiruotoje medžiagoje.

Įdėmiai tyrinėta žemiausios temperatūros dispersijos sritis. Dielektrinės skvarbos kreivių viršūnės slenka aukštesnių temperatūrų pusėn didėjant matavimo dažniui (16 pav.) – elgsena būdinga netvarkioms medžiagoms. Menamos dielektrinės skvarbos dažninės priklausomybės kreivės kerta viena kitą, tokia dispersija būdinga dipoliniams stiklams.



16 pav. Realios a) bei menamos b)  $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.93}Sb_{0.07})O_3$  keramikos dielektrinės skvarbos dalių priklausomybės nuo dažnio skirtingose temperatūrose. Išsiniš linijos a) ir b) vaizduoja tinkinimą *Cole-Cole* formule. Pateikta tinkinimo parametrų temperatūrinės priklausomybės: relaksacijos trukmių pasiskirstymą apibūdinantis parametras  $\alpha$  c), relaksacijos mechanizmo stipris  $\Delta\epsilon$  d). Vidutiniai relaksacijos laikai pateikti e), Išsiniš linija vaizduoja relaksacijos trukmių tinkinimą *Arrhenius* 'o sąryšiu.

Dielektrinės skvarbos priklausomybėse nuo dažnio (16 pav. a ir b) galima išskirti du procesus. Aštrus nuostolių pikas GHz dažniuose nekeičia savo pozicijos visose temperatūrose. MHz ruože matome dispersiją, būdingą netvarkioms medžiagoms, ji sąlygota termiškai aktyvuoto proceso ir stipriai skiriasi nuo *Debye* 'aus modelio, *Cole-Cole*  $\alpha$  parametras pasiekia 0.8 – labai platus ir simetriškas relaksacijos trukmių pasiskirstymas. Aukštadažnė relaksacija galėtų būti sąlygota feroelektrinių domenų sienelių dinamikos ir puikiai aprašoma *Debye* 'aus relaksacijos modeliu su viena relaksacijos trukme.



17 pav. Fazinė  $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$  su 0.5mol. %  $MnO_2$  diagrama.

temperatūrinės priklausomybės kreivės kerta viena kitą ir sutampa tik žemesnėse nei skystas azotas temperatūrose.

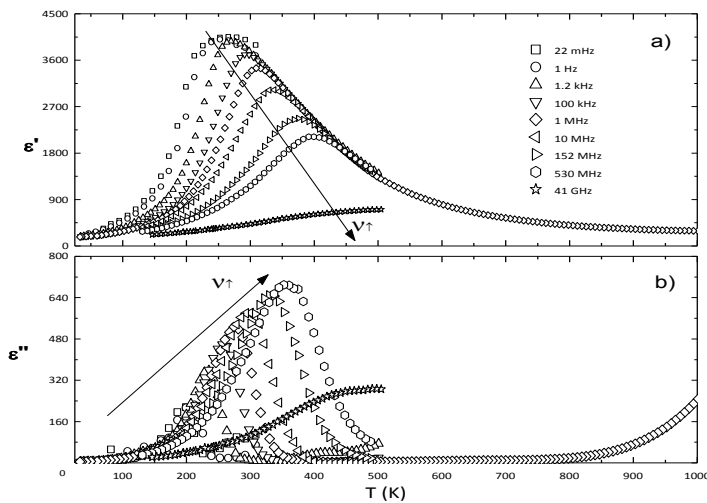
$(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$  su 0.5mol.%  $MnO_2$  sistemoje mažėjant perovskito gardelės B-vietos jono spinduliui ( $Sb^{5+}$  jonas mažesnis už  $Nb^{5+}$  joną), tolerancijos faktorius didėja, tačiau feroelektrinės anomalijos temperatūra mažėja. Toks elgesys gali būti nulemtas kitokios sąveikos tarp jonų - silpnėsi kovalentinis tarpjoninis ryšys  $A^+B^{5+}O_3$  tipo perovskituose.

## 2.4 $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ kietojo tirpalo su $SrTiO_3$ ir $PbTiO_3$ plačiajuostės dielektrinės spektroskopijos tyrimas

$Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  (NBT) yra bešvinė keramika, turinti perspektyvias elektromechanines savybes bei vis dar ne iki galo iširtus feroelektrinius ir struktūrinius fazinius virsmus. Vis dar yra neatsakytų klausimų apie feroelektrinį-antiferoelektrinį fazinį virsmą, kuris vyksta plačiame temperatūros intervale (nuo  $200^\circ C$  iki  $320^\circ C$ ). Kietieji dvinariai NBT tirpalai jau seniai patraukė mokslininkų dėmesį, bandant pagerinti dielektrines ir elektromechanines kietojo tirpalo savybes.  $0.4Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-(0.6-x)SrTiO_3-xPbTiO_3$  yra trinaris kietasis tirpalas,  $SrTiO_3$  sustiprina feroelektrinio relaksoriaus, o  $PbTiO_3$  – feroelektrines savybes.

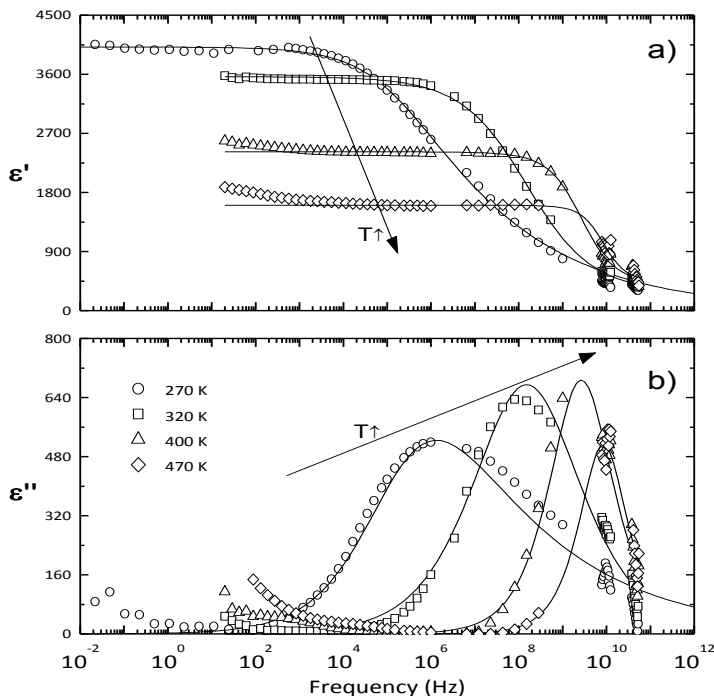
Reziumuojant: legiravimas Sb įtempia KNN gardelę bei keičia tolerancijos faktorių, tokiu būdu pažemėja  $T_{C-T}$  ir  $T_{O-R}$  feroelektrinių virsmų temperatūros (palyginus su nelegiruota KNN keramika) ir sukeliama dielektrinės skvarbos anomalija žemoje  $\sim 190 K$  temperatūroje (pavaizduota 17 pav.). Dielektrinė dispersija žemoje temperatūroje panaši į dipoliniuose stikluose stebimą dispersiją – dielektrinės skvarbos menamos dalies

$0.4\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-(0.6-x)\text{SrTiO}_3-x\text{PbTiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) keramikos pagamintos



18 pav. Realios a) bei menamos b)

$0.4\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.6\text{SrTiO}_3$  keramikos dielektrinės skvarbos dalių priklausomybės nuo temperatūros skirtinguose matavimo dažniuose.



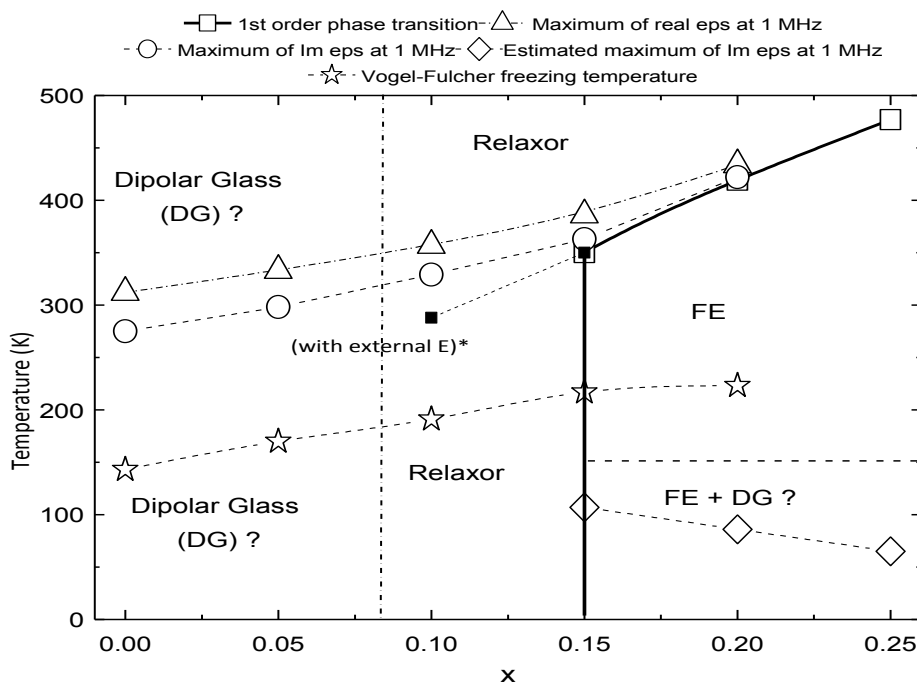
19 pav. Realios a) bei menamos b)

$0.4\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.6\text{SrTiO}_3$  keramikos dielektrinės skvarbos dalių priklausomybės nuo dažnio skirtingose temperatūrose. Ištininės linijos vaizduoja tinkinimą *Havriliak-Negami* formule.

Fizikos ir funkcinių medžiagų taikymo laboratorijoje, Kietųjų kūnų fizikos institute, Latvijos universitete, Rygoje, Latvijoje [20]. Dielektrinės savybės ištirtos plačiame dažnių (nuo 10 mHz iki 50 GHz) ir temperatūrų (nuo 30 K iki 1000 K) intervaluose. 18 pav. pateikiami dielektrinės spektroskopijos tyrimo rezultatai.

$0.4\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.6\text{SrTiO}_3$  ( $x = 0$ , t.y. bešvinė medžiaga) keramikos kompleksinės dielektrinės skvarbos temperatūrinė priklausomybė panaši į sutinkamą netvarkiose medžiagose. Realios dielektrinės skvarbos kreivių maksimumas slenka aukštesnių temperatūrų pusėn didėjant matavimo dažniui – feroelektrinio relaksoriaus savybė, tačiau menamosios dalies kreivės kerta viena kitą bei nestebimas pastovių nuostolių režimas – dipolinio stiklo savybės. Įterpiant  $\text{PbTiO}_3$ , t.y. didėjant  $x$   $0.4\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-(0.6-x)\text{SrTiO}_3-x\text{PbTiO}_3$  kietajame tirpale, dispersijos sritis slenkasi aukštesnių temperatūrų pusėn ir

nuo  $x = 0.15$  ( $x = 0.1$  su išoriniu elektriniu lauku) stebimas pirmos rūšies feroelektrinis fazinis virsmas. Stroncio titanato pakeitimas švino titanatu padidina sąveiką tarp dipolių bei padidina koreliacijos spindulį tarp jų. Eksperimentiniai dielektrinės skvarbos spektrai (19 pav.) gerai aprašomi *Cole-Cole* ir *Havriliak-Negami* formulėmis. Dielektrinių matavimų apibendrinimas pateikiamas 20 pav.



20 pav. Fazinė  $0.4\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-(0.6-x)\text{SrTiO}_3-x\text{PbTiO}_3$  diagrama.

Apibendrinant: kietajame tirpale stronciją keičiant švinu, stiprėja feroelektrinio relaksoriaus savybės ir, peržengus tam tikrą perkoliacijos slenkstį, sistemoje įvyksta pirmos rūšies feroelektrinis fazinis virsmas. Relaksoriaus savybės stiprėja dėl švino jonų sukeltų gardelės įtempimų, didėjant švino koncentracijai didėja ir tolerancijos faktorius, kuris nulemia feroelektrinių savybių stiprėjimą (feroelektrinio fazinio virsmo atsiradimą). Pagrindinis skirtumas nuo įprastų feroelektrikų – prototipinė fazė nėra paraelektrinė, stebimos relaksoriaus savybės – lokalių polinių nano-sričių pasekmė.

## 2.5 Išvados

1. Epitaksiškai ir chemiškai indukuoti įtempimai stipriai įtakoja feroelektrinio ir antiferodistorsinio fazinių virsmų temperatūras bei virsmo charakterį. Įtempimai taip pat indukuoja naujas medžiagų savybes nanometrinėje skalėje – polines ir antiferodistorsines nanosritis bei galimą poliarizaciją antiferodistorsinių domenų sienelėse.

2. Epitaksiškai įtemptas SrTiO<sub>3</sub> yra antiferodistorsinėje fazėje kambario temperatūroje, antiferodistorsinio virsmo temperatūra aukštesnė daugiau nei 100°C už virsmo temperatūrą tūriniam SrTiO<sub>3</sub>. Poliarizacija nebuvo eksperimentiškai (naudojant piezoelektrinės jėgos mikroskopijos metodą) aptikta antiferodistorsinių domenų sienelėse nuo 150 K iki 370 K temperatūrose.
3. A<sup>2+</sup>B<sup>4+</sup>O<sub>3</sub> tipo perovskituose, didėjant tolerancijos faktoriui, antiferodistorsinis virsmas užgožiamas ir stiprėja polinė anomalija. Toks anomalijų pobūdis stebėtas Sr<sub>1-1.5x</sub>Bi<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ir 0.4Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-(0.6-x)SrTiO<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> keramikose. A<sup>+</sup>B<sup>5+</sup>O<sub>3</sub> tipo perovskituose, didėjant tolerancijos faktoriui, feroelektrinio virsmo temperatūra mažėja, tai buvo stebėta (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)(Nb<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>+0.5mol.% MnO<sub>2</sub> keramikoje.

## Literatūra

- [1] Tagantsev A. K., Courtens E., Arzel L. Phys. Rev. B, 64, 224107 (2001).
- [2] Pertsev N. A., Tagantsev A. K., Setter N. Phys. Rev. B, Rapid Comm., 61, 825 (2000).
- [3] Yamada T., Kiguchi T., Tagantsev A. K., Morioka H., Iijima T., Ohsumi H., Kimura S., Osada M., Setter N., Funakubo H. Integrated Ferroelectrics, 115, 57 (2010).
- [4] Porokhonsky V., Pashkin A., Bovtun V., Petzelt J., Savinov M., Samoukhina P., Ostapchuk T., Pokorny J., Avdeev M., Kholkin A. and Vilarinho P., Phys. Rev. B, 69, 144104 (2004).
- [5] Burns G., Dacol, F. H. Solid State Commun., 48, 853 (1983).
- [6] Goldschmidt, V. M. Die Naturwissenschaften, 21, 477 (1926)
- [7] Pertsev N.A., Zembilgotov A.G., Tagantsev A.K. Phys. Rev. Lett., 80, 1988 (1998) ir Pertsev N., Zembilgotov A.G., Hoffman S., Waser R., Tagantsev A. K. J. Appl. Phys., 85, 1698 (1999).
- [8] Yamada T., Kiguchi T., Tagantsev A. K., Morioka H., Iijima T., Ohsumi H., Kimura S., Osada M., Setter N., Funakubo H. Integr. Ferroelectr., 115, 57 (2010).
- [9] Tagantsev A. K., Courtens E., Arzel L. Phys. Rev. B, 64, 224107 (2001).
- [10] Catalan G., Lubk A., Vlooswijk A. H. G., Snoeck E., Magen C., Janssens A., Rispens G., Rijnders G., Blank D. H. A., Noheda B. Nature Mat., 10, 963 (2011).
- [11] Lemanov V. V. Ferroelectrics, 226, 133 (1999).
- [12] Itoh M., Wang R., Inaguma Y., Yamaguchi T., Shan Y-J., Nakamura T. Phys. Rev. Lett., 82, 17, 3540 (1999).
- [13] Fleury P. A., Worlock J. M. Phys. Rev., 174, 2, 174 (1968).
- [14] Uwe H., Sakudo T. Phys. Rev. B, 13, 271, (1976).



- [15] Macutkevic J., Banys, Matulis A. *Nonlin. Anal.: Modelling and Control*, 9, 75 (2004).
- [16] Grigalaitis R., Banys J., Sternberg A., Bormanis K., Zauls V. *Ferroelectrics*, 340, 147 (2006).
- [17] Banys J., Lapinskas S., Kajokas A., Matulis A., Klimm C., Völkel G., Klöpperpieper A. *Phys. Rev. B*, 66, 144113 (2002).
- [18] Dambekalne M., Antonova M., Livinsh M., Kalvane A., Mishnov A., Smeltere I., Krutokhvostov R., Bormanis K., Sternberg A. *Integrated Ferroelectrics*, 102, 52 (2008).
- [19] Buixaderas E., Bovtun V., Kempa M., Savinov M., Nuzhnyy D., Kadlec F., Vanek P., Petzelt J., Eriksson M., Shen Z. *J. Appl. Phys.*, 107, 014111 (2010).
- [20] Dunce M., Birks E., Antonova M., Kundzinsh M., Sternberg A. *Integr. Ferroelectr.*, 108, 125 (2009).

### **Mokslinių straipsnių disertacijos tema sąrašas**

1. Grigalaitis R., Banys J., Bagdzevičius Š., Sternberg A., Bormanis K. „Dielectric investigation of lead-free perovskite strontium titanate with 25% bismuth ceramics“, *Physica status solidi C : Current topics in solid state physics*, 2009, vol. 6, iss. 12, p. 2743-2745, ISSN 1610-1634.
2. Bagdzevičius Š., Banys J., Grigalaitis R., Bormanis K., Sternberg A. „Dipolar glass-like perovskite Sr<sub>0.8</sub>Bi<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> ceramic“, *Ferroelectrics*, 2010, vol. 400, p. 434-440, DOI: 10.1080/00150193.2010.506082.
3. Bagdzevičius Š., Banys J., Grigalaitis R., Sternberg A., Bormanis K. „Broadband dielectric investigation of sodium potassium niobate ceramic doped 8% of antimony“, *Ferroelectrics*, 2012, vol. 428, p. 14–19, DOI: 10.1080/00150193.2012.675261.
4. Svirskas Š., Ivanov M., Bagdzevičius Š., Dunce M., Antonova M., Birks E., Sternberg A., Brilingas A., Banys J. „Dynamics of Phase Transition in 0.4NBT-0.4ST-0.2PT Solid Solution“, *Integrated Ferroelectrics*, 2012, vol. 134, p. 81–87, DOI: 10.1080/10584587.2012.665300.
5. Bagdzevičius Š., Grigalaitis R., Banys J., Sternberg A., Bormanis K. „Dielectric investigation of sodium potassium niobate ceramic doped 7% of antimony“, *Solid State Ionics*, 2012, vol. 225, p. 667–671, DOI: 10.1016/j.ssi.2012.03.024.

6. Svirskas Š., Ivanov M., Bagdzevicius Š., Macutkevič J., Brilingas A., Banys J., Dec J., Miga S., Duce M., Birks E., Antonova M., Sternberg A. "Dielectric properties of 0.4Na0.5Bi0.5TiO3-(0.6-x)SrTiO3-xPbTiO3 solid solution", Acta Materialia, 2014, vol. 64, p. 123-132, DOI: 10.1016/j.actamat.2013.11.040.

### **Mokslinių straipsnių susijusiomis temomis sąrašas**

7. Banys J., Bagdzevicius S., Kinka M., Samulionis V., Grigalaitis R., Castel E., Josse M., Maglione M. „Dielectric Studies Of Ba2PrxNd1-xFeNb4O15 Ceramics“, 2011 International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF/PFM) and 2011 International Symposium on Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials Proceedings, 2011, DOI: 10.1109/ISAF.2011.6013985.
8. Kinka, M., Josse M., Castel E., Bagdzevicius S., Samulionis V., Grigalaitis R., Banys J., Maglione M. „Coexistence of Ferroelectric and Relaxor States in Ba2PrxNd1-xFeNb4O15 Ceramics“, IEEE TUFFC, 2012, vol. 59, issue 9, p. 1879-1882, DOI: 10.1109/TUFFC.2012.2400.

### **Žodinių ir stendinių pranešimų tarptautinėse ir nacionalinėse konferencijose sąrašas**

Doktorantūros studijų metu tyrimų rezultatai buvo pristatyti 32-iose nacionalinėse ir tarptautinėse konferencijose (41 prezentacija): LNFK 38, 39 ir 40 (Vilnius, Lietuva), SIMC XV (Vilnius, Lietuva), 2nd ir 3rd PFSS (Uzhgorod, Ukraina), ICE 2009 (Delhi, Indija) ir ICE 2011 (Sydney, Australia), 2009 COST 539 action – ELENA (Aveiro, Portugalija), 12th Electroceramics (Trondheim, Norvegija), FM&NT-2010, 2011 ir 2012 (Ryga, Latvija), FM&NT-2013 (Tartu, Estija), 2010 LUP I (Vilnius, Lietuva) ir 2012 UPL II (Lvovas, Ukraina), LMA I-oji jaunujų moksl. konferencija (Vilnius, Lietuva), EMF 2011 ir SIMUFER (Bordo, Prancūzija), SSI-18 (Varšuva, Lenkija), ISAF-2011-PFM (Vankuveris, Kanada), ISIF 2011 (Kembridžas, Anglija), 10-oji Lietuvos chemikų konferencija "CHEMIJA 2011" (Vilnius, Lietuva), SM 2011 ir 2013 (Novi Sad, Serbija), Open Readings 2012 (Vilnius, Lietuva), 2012 COST MP0904 WG Workshop (Vilnius,

Lietuva), XX Polish-Czech Seminar (Ustroń, Lenkija), 11th ISFD and 11th RCBJSF Symposium (Jekaterinburgas, Rusija), COST MPO904 Action & IEEE-ROMSC 2012 (Iasi, Rumunija), COST MP0904 2013 (Faenza, Italija), ECAPD 2014 (Vilnius, Lietuva).

## SUMMARY

### Introduction

This thesis describes an experimental investigation of incipient ferroelectric strontium titanate and related solid state systems done during Ph. D. programme at Vilnius University (Vilnius, Lithuania) and EPFL (École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Switzerland).

It consists of two main parts – processing and characterization of ferroic materials (ferroelectric, incipient ferroelectric and disordered materials). This research studies  $(\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x)\text{TiO}_3$ ,  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$  and  $0.4\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-(0.6-x)\text{SrTiO}_3-x\text{PbTiO}_3$  ceramic, also  $\text{SrTiO}_3$  thin films grown epitaxially on lattice matched and mismatched substrates (strained thin films). Ceramic and thin film processing conditions, structural and dielectric properties in wide temperature and frequency ranges were investigated during this study.

One of the biggest functionally active material class is ternary metal oxides with perovskite or distorted perovskite structures. Nonmagnetic perovskites can undergo few phase transitions – ferroelectric (often related to displacement of B-site ion) and structural ones (related to rotation of oxygen octahedra), when soft mode condensates at different points of Brillouin Zone. Which one will dominate depends on so called “tolerance factor”  $t$  which describes the relative filling of space by the compound forming ions.

Incipient ferroelectric  $\text{SrTiO}_3$  is a model system for investigation of ferroelectric and structural phase transition because  $t \approx 1$  this means that both instabilities are competing in sufficiently close temperature ranges and both are rather sensitive to chemical and misfit strain.

Chemical strain can be induced by different homovalent and heterovalent ion substitution. Heterovalent Bi doped SrTiO<sub>3</sub> was used in this work, bismuth with oxidation state 3+ changes strontium with oxidation state 2+ in the perovskite A-site and to maintain overall charge neutrality there is introduced Sr vacancies. Chemical strain in SrTiO<sub>3</sub> induces polar and antiferrodistortive nanoregion formation below Burns temperature and causes a complex dielectric relaxational dynamics below the phonon frequency range, which was investigated using broadband dielectric spectroscopy in Vilnius University.

Misfit strain was introduced to the system by depositing epitaxial SrTiO<sub>3</sub> thin films on the lattice mismatched substrates. Misfit strain effects on SrTiO<sub>3</sub> phase diagram were experimentally investigated, induced misfit strain enhances ferroelectric and antiferrodistortive phase transitions temperatures, making both transitions more accessible for characterization and more important for technologies and applications - ferroelectric phase transition enhanced above liquid nitrogen temperature and antiferrodistortive one above the room temperature. Pulsed laser deposition and structural characterization of thin films were done in EPFL.

To compare doped SrTiO<sub>3</sub> ceramic dielectric properties two similar disordered solid state systems was chosen – (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)(Nb<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> lead free ferroelectric material and 0.4Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-(0.6-x)SrTiO<sub>3</sub>-xPtTiO<sub>3</sub> disordered solid solution with tunable ferroelectric phase transition temperature by SrTiO<sub>3</sub> and PtTiO<sub>3</sub> quantities. Broadband dielectric spectroscopy and data analysis were done in Vilnius University.

### **The aim and tasks of the work**

The aim of this thesis is investigation of chemical and misfit strain influences on phase transition temperatures and dielectric properties of SrTiO<sub>3</sub> and related perovskite ceramics and thin films.

The tasks of the dissertation are:

1. Investigate deposition conditions and deposit strain free and strained SrTiO<sub>3</sub> thin films with suitable electrodes on various substrates by pulsed laser deposition technique.

2. Experimentally investigate misfit strain effects on SrTiO<sub>3</sub> phase diagram, structural and dielectric properties and observe ferroelectricity in antiferrodistortive domain boundaries by scanning probe microscopical techniques.

3. Investigate chemical strain effects on dielectric properties in bismuth doped SrTiO<sub>3</sub> ceramics, antimony doped (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> ceramics and 0.4Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-(0.6-x)SrTiO<sub>3</sub>-xPtTiO<sub>3</sub> solid solution by mean of broadband dielectric spectroscopy.

### **Scientific novelty**

1. Antiferrodistortive phase transition in epitaxially strained SrTiO<sub>3</sub> thin films was investigated for the first time above the room temperature by scanning probe microscopy. Ferroelectricity in the antiferrodistortive phase boundaries of strained SrTiO<sub>3</sub> thin films was not experimentally observed by piezoelectric force microscopy in 150 K – 370 K temperature range.

2. For the first time dielectric properties of (Sr<sub>1-1.5x</sub>Bi<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> (x > 0.17), (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)(Nb<sub>x-1</sub>Sb<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> (0.02 ≤ x ≤ 0.1) and 0.4Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-(0.6-x)SrTiO<sub>3</sub>-xPtTiO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.25) ceramics were investigated in the wide frequency (10 mHz – 50 GHz) and temperature (25 K – 1000 K) ranges. Dielectric spectra were analysed and phase diagrams (where applicable) of these materials were depicted.

### **Statements presented for defence**

1. The strain induced in SrTiO<sub>3</sub> due epitaxial clamping by substrate or chemical doping leads to a fine tuning of polar and antiferrodistortive properties and changes of the phase transition temperature.

2. Antiferrodistortive phase transition in compressively strained STO thin films occurs at higher temperatures than predicted by theoretical calculations. Ferroelectricity is not observed in antiferrodistortive phase boundaries.

3. Variation of tolerance factor strongly influences antiferrodistortive and polar anomalies and phase transition temperatures of A<sup>2+</sup>B<sup>4+</sup>O<sub>3</sub> and A<sup>+</sup>B<sup>5+</sup>O<sub>3</sub> perovskite ceramics.

## Conclusions

This thesis describes an experimental investigation of incipient ferroelectric strontium titanate (epitaxial thin films and doped ceramics) and related solid state systems. Following conclusions are obtained:

1. Misfit (epitaxial strain by substrate) and chemical (local lattice strain by dopant induced change of tolerance factor) strain strongly influences ferroelectric and structural phase transition temperatures as well as transition character, also induces new properties at nanometric scale – polar nanoregions, antiferrodistortive nanoregions and possible ferroelectricity in antiferrodistortive phase boundaries.

2. Epitaxially strained  $\text{SrTiO}_3$  is in antiferrodistortive phase at room temperature, antiferrodistortive phase transition temperature is enhanced more than  $100^\circ\text{C}$  from the bulk value. Ferroelectricity was not experimentally observed by piezoelectric force microscopy in antiphase boundaries at 150 K – 370 K temperatures.

3. In  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$  perovskites increasing tolerance factor suppress antiferrodistortive transition and strengthens polar anomaly. Such behaviour was observed in  $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$  and  $0.4\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-(0.6-x)\text{SrTiO}_3-x\text{PbTiO}_3$  ceramics. In  $\text{A}^+\text{B}^{5+}\text{O}_3$  type perovskite increasing tolerance factor decrease ferroelectric phase transition temperature. This was observed in  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3+0.5\text{mol.}\% \text{MnO}_2$  solid solution.

## **Informacija apie disertacijos autorių**

**Vardas Pavardė** Šarūnas Bagdzevičius  
**Gimęs** 1984 m. rugsėjo 8 d., Anykščiuose, Lietuvoje  
**El. pašto adresas** sarunas.bagdzevicius@ff.vu.lt

### **Išsilavinimas**

2009 – 2014 Doktorantūros studijos Vilniaus universitete, Fizikos fakultete  
Fizikos doktorantūra  
2012 – 2014 Doktorantūros mainų studijos Loanos federaciniame  
technologijų institute (EPFL - École Polytechnique Fédérale de  
Lausanne), Lozana, Šveicarija  
2007 – 2009 Magistrantūros studijos Vilniaus universitete, Fizikos fakultete  
Telekomunikacijų fizika ir elektronika  
2003 – 2007 Bakalauro studijos Vilniaus universitete, Fizikos fakultete  
Moderniųjų technologijų fizika ir vadyba  
1991 – 2003 Anykščių Jono Biliūno gimnazija, Anykščiai, Lietuva

### **Darbo patirtis**

2014 - Tyrėjas (Lietuvos-Šveicarijos bendradarbiavimo programa),  
Vilniaus Universitetas, Fizikos Fakultetas, Fazinių virsmų  
dielektrinės spektroskopijos laboratorija, Vilnius, Lietuva  
2009 - Jaunesnysis mokslo darbuotojas, Vilniaus Universitetas, Fizikos  
Fakultetas, Fazinių virsmų dielektrinės spektroskopijos  
laboratorija, Vilnius, Lietuva  
2012 – 2014 Doktorantas-asistentas (doktorantūros mainų programa SCIEX-  
NMS<sup>ch</sup>), EPFL Keramikų laboratorija, Lozana, Šveicarija  
2009 – 2012 Inžinierius, Vilniaus Universitetas, Fizikos Fakultetas, Fazinių  
virsmų dielektrinės spektroskopijos laboratorija, Vilnius,  
Lietuva  
2007 – 2010 IT ir telekomunikacijų specialistas, UAB “BTA Draudimas”,  
Vilnius, Lietuva

### **Stažuotės**

„Raman Spectroscopy for Materials Science“ Joe Trodahl, 2010  
birželio 22-25 d., EPFL (École polytechnique fédérale de  
Lausanne) Lozana, Šveicarija  
„Thin film processing training“ Tomoaki Yamada, 2010  
rugpjūčio 23 d. - rugsėjo 3 d., EPFL (École polytechnique  
fédérale de Lausanne) Lozana, Šveicarija  
„Dielectric High Frequency investigation of sodium potassium  
niobate ceramics with antimony substitution“, Peter  
Lunkenheimer, 2010 rugsėjo 6 -30 d., Institut für Physik,  
Universität Augsburg, Augsburgas, Vokietija

### **Apdovanojimai**

Geriausio stendinio pranešimo apdovanojimas tarptautinėje  
konferencijoje FM&NT 2010 (Functional Materials &  
Nanotechnologies) už „Broadband dielectric investigation of  
sodium potassium niobate with 10% antimony substitution”