

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

ŠARŪNAS SVIRSKAS

GARDELĖS DINAMIKA IR ELEKTROMECHANINIS ATSAKAS
NETVARKIUOSE PEROVSKITUOSE

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, fizika (02P)

Vilnius 2018

Disertacija rengta 2014–2018 metais Vilniaus universitete.

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

Disertacija ginama viešame disertacijos gynimo tarybos posėdyje:

Pirmininkas – prof. habil. dr. Valdas Sirutkaitis (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Nariai:

Doc. dr. Bonifacas Vengalis (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02P);

Doc. dr. Justinas Čeponkus (Vilniaus Universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

Dr. Torsten Granzow (Liuksemburgo gamtos mokslų ir technologijų institutas, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

Doc dr. Kristijonas Genevičius (Vilniaus Universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

Disertacija bus ginama viešame disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2018 m. rugsėjo mėn. 14 d. 14:00 val. Nacionalinio fizinių ir technologijos mokslų centro A101 auditorijoje.

Adresas: Saulėtekio al. 3, 10257, Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2018 m. rugpjūčio mėn. 14 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto bibliotekoje ir VU interneto svetainėje adresu: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius.

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

ŠARŪNAS SVIRSKAS

LATTICE DYNAMICS AND ELECTROMECHANICAL RESPONSE IN
DISORDERED PEROVSKITES

Summary of doctoral disertation
Physical Sciences, Physics (02P)

Vilnius 2018

Dissertation was prepared at Vilnius University during 2014 – 2018.

Scientific supervisor – prof. habil. dr. Jūras Banys (Vilnius University, Physical Sciences, Physics – 02P).

Dissertation is defended in the open session of defense council:

Chairman – prof. habil. dr. Valdas Sirutkaitis (Vilnius University, physical sciences, physics – 02P).

Members:

Doc. dr. Bonifacas Vengalis (Center for Physical Sciences and Technologies, physical sciences, physics – 02P);

Doc. dr. Justinas Čeponkus (Vilnius University, physical sciences, physics – 02P)

Dr. Torsten Granzow (Luxembourg Institute of Science and Technology, physical sciences, physics – 02P)

Doc dr. Kristijonas Genevičius (Vilnius University, physical sciences, physics – 02P)

Dissertation will be defended at a public meeting of the defense council on the 14th of September 2018 at 14:00 o'clock in A101 auditorium of National Center for Physical and Technological Sciences.

Address: Saulėtekio av. 3, LT-10257, Vilnius, Lithuania.

The summary of the dissertation has been sent out on the 14th of August 2018.

Dissertation is available in the libraries of Vilnius University, Center for Physical sciences and technology and the Website of Vilnius University: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius.

Turinys

1. Įvadas	6
1.1 Tikslai ir uždaviniai	8
1.2 Ginamieji teiginiai	8
1.3 Naujumas ir aktualumas	9
1.4 Autoriaus indėlis	10
2. Disertacijos santrauka	12
2.1 Tirtosios medžiagos	12
2.2 Disertacijos struktūra	13
2.3 Eksperimentinės metodikos	15
2.4 Eksperimentų rezultatai	18
2.4.1 Natrio bismuto titanato dielektrinė spektroskopija	18
2.4.2 Netvarkūs perovskito oksidai, susidedantys iš relaksoriaus fazę turinčio komponento ir švino titanato	22
2.4.2.1 PMN-17PT kristalai	22
2.4.2.2 NBT-ST-PT kietieji tirpalai	26
3. Išvados	33
Bibliografija	34
Apie autorių	38
Publikacijos (2014–2018 m.)	39
Disertacijos tema	39
Kitos publikacijos	40

1. Įvadas

Defektai kietuosiuose kūnuose gali turėti didelę įtaką medžiagų elektrinėms, mechaninėms bei kitoms fizikinėms savybėms. Fizikinių savybių kontrolė defektais suteikia galimybę gaminti įvairius daugiafunkčius įrenginius, be kurių neįsivaizduojamos šiuolaikinės technologijos. Vienas ryškiausių pavyzdžių yra nenustojanti augti puslaidininkinės elektronikos pramonė. Priemaišos vaidina svarbų vaidmenį ir kitose medžiagose.

Perovskito struktūros oksidai yra svarbūs bei patrauklūs savo fizikinėmis savybėmis. Deguonies oktaedrų sistemos lankstumas suteikia daug galimybių keisti jų funkcines savybes. Defektų chemija atveria galimybes įvairių fizikinių reiškinių: feroelektrinių, pjezoelektrinių, feroelastinių ir kt. platesniam taikymui. Maža to, būna atvejų, kai koegzistuoja ir keletas feroinių tvarkų, suteikiančių galimybes realizuoti didelės talpos atminties elementus.

Šio tipo oksidus pradėta intensyviau tyrinėti po feroelektrinio reiškinių atradimo bario titanate (t. y. pirmasis neorganinis feroelektrikas)¹. Geros pjezoelektrinės savybės tapo svarbiausia priežastimi, paskatinusia plėtoti tyrimus. Greitai buvo įrodyta, jog puikios pjezoelektrinės savybės yra dėl didelės savaiminės poliarizacijos (kitais tariant dėl feroelektrinio reiškinių)^{2,3}. Palaipsniui buvo susintetinti kiti perovskitiniai oksidai, pasižymintys feroelektriniu reiškiniu.

Tolesniais tyrimais koncentruotasi į medžiagas, aktualias pjezoelektriniam taikymams. Šiam tikslui pasitelkta galimybė į deguonies oktaedrą įterpti skirtingus jonus. Iš klasikinių feroelektrikų (BaTiO_3 , PbTiO_3 , SrTiO_3) kartu su kitomis oksidų sistemomis (pvz., PbZrO_3) buvo sintetinami kietieji tirpalai. Tokios sistemos yra itin perspektyvios, nes jų koncentraciją (o kartu ir tam tikras fizikines savybes) galima keisti tolygiai. Viena iš tokių medžiagų, paskatinusi pjezoelektrikų taikymų augimą yra švino cirkonatas-švino titanatas (PZT), kuris yra vienas geriausių pjezoelektrikų. Be to, tokių kompleksinių perovskitų fazinės diagramos pasižymi įdomiomis fazių sandūromis.

Perovskito oksiduose, turinčiuose cheminę netvarką, buvo atrasti naujo tipo feroikai, kurie plačiau žinomi feroelektrinių relaksorių vardu (trumpiau, relaksorių). Pastarųjų savybes imta stebėti išskirtinai netvarkiuose perovskituose. Įvairios istorinės aplinkybės nulėmė jų priskyrimą prie „purvinųjų“ poslinkio tipo feroelektrikų. Reikia

pabrėžti, kad tolimoji tvarka juose yra susilpninta vidinių atsitiktinių laukų. Krūvio / cheminės netvarkos suformuojami laukai priskiriami prie kertinių fizikinių reiškinių, darančių tiesioginę įtaką feroelektrinių relaksorių fizikinėms savybėms⁴.

Švino pagrindu pagaminti kompleksiniai perovskito oksidai vis dar išlieka nepralenkti dėl savo išskirtinių pjezoelektrinių savybių. Probleminis išlieka poreikis surasti ekologiškas bešvines medžiagas. Pastaruoju metu siekiama sintetinti bešvines (arba mažai švino turinčias) pjezo-keramikas, galinčias nukonkuruoti švininius perovskitus rinkoje. Bešvinėms feroelektrinėms keramikoms skirtų tyrimų skaičius pastaraisiais metais sparčiai augo. Tokį spartų mokslinį progresą lėmė galimybė sintetinti dvinarius ar trinarius bešvinius kietuosius tirpalus⁵.

Šioje disertacijoje nagrinėjamos kelios kompleksinės perovskitų oksidų sistemos, turinčios krūvio netvarką perovskito gardelės A arba B-srityse. Darbe atlikti eksperimentiniai gardelės dinamikos, feroelektrinių / pjezoelektrinių / piroelektrinių savybių tyrimai. Skirtingų eksperimentinių metodikų sinergija leidžia atskleisti fizikinius reiškinius, vykstančius tiek makroskopiniame, tiek mikroskopiniame lygmenyje. Visi šie eksperimentai suteikia svarbios informacijos apie medžiagų fizikines konstantas, kurios yra būtinos norint įvertinti medžiagų taikymo galimybes.

1.1 Tikslai ir uždaviniai

Pagrindinis šios disertacijos tikslas yra ištirti makroskopines netvarkių perovskito oksidų anomalijas, susijusias su faziniais virsmiais, plačiajuostės dielektrinės spektroskopijos metodais. Susieti šias makroskopines savybes su pjezo-jėgos atsako mikroskopijos rezultatais. Išnagrinėti keletą iki šiol netyrinėtų perovskito oksido šeimų, turinčių krūvio netvarką skirtingose gardelės mazguose.

Šie uždaviniai buvo iškelti, norint įgyvendinti užsibrėžtus tikslus:

- ištirti natrio bismuto titanato kristalų dielektrines savybes plačiame dažnių ir temperatūrų intervale;
- ištirti Mn ir Cr jonų įtaką natrio bismuto titanato kristalų dielektrinėms ir elektrinio laidžio temperatūrinėms priklausomybėms;
- ištirti natrio bismuto titanato kietojo tirpalo dielektrines savybes mikrobangų dažnių intervale. Nustatyti fononų ir relaksacinės modų įtaką dielektrinėms savybėms;
- ištirti PMN-17PT monokristalo feroelektrinę tvarką;
- ištirti gardelės dinamiką $(0.4-y)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.6\text{SrTiO}_3-y\text{PbTiO}_3$ kietuosiuose tirpaluose;
- ištirti elektromechanines $(0.4-y)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.6\text{SrTiO}_3-y\text{PbTiO}_3$ ir $0.4\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-(0.6-x)\text{SrTiO}_3-x\text{PbTiO}_3$ kietųjų tirpalų savybes;
- ištirti lokaliąją poliarizaciją ir pjezoelektrinį atsaką $(0.4-y)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.6\text{SrTiO}_3-y\text{PbTiO}_3$ kietuosiuose tirpaluose;
- palyginti $(0.4-y)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.6\text{SrTiO}_3-y\text{PbTiO}_3$ kietuosius tirpalus su klasikiniiais relaksorių-PbTiO₃ kietaisiais tirpalais.

1.2 Ginamieji teiginiai

- Natrio bismuto titanato dielektrinės savybės yra nulemtos anharmoniško bismuto jonų judėjimo tarp skirtingų padėčių gardelėje. Šis netvarkus perovskitas negali būti klasifikuojamas kaip feroelektrinis relaksorius.

- PMN-17PT kristalų gardelės dinamika turi tvarkos-netvarkos faziniams virsmams būdingų bruožų.
- Švino titanatas sustiprina feroelektrines savybes NBT-ST-PT kietuosiuose tirpaluose. Dielektrinės anomalijos yra susijusios su relaksacine moda, o elektromechaninės savybės nepriklauso nuo A-srities jono.

1.3 Naujumas ir aktualumas

Disertacijoje tyrinėjami trijų skirtingų šeimų netvarkūs perovskito oksidai. Pirmoji sistema yra A-srities krūvio netvarką turintys **natrio bismuto titanato** ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - **NBT**) kristalai / kietieji tirpalai. NBT yra bene populiariausias bešvinis pjezoelektrikas. Būtent NBT pagrindu susintetintų bešvinių feroelektrikų pjezo-koeficientų vertės yra vienos iš didžiausių⁵⁻⁹. Šiame darbe nuodugnai buvo tiriamos dielektrinės savybės mikrobangės dielektrinės spektroskopijos metodais tiek kristaluose, tiek keramikose. Eksperimentai aprėpė itin platų temperatūrų intervalą (300–800 K) ir dažnių intervalą.

Šie eksperimentai vienareikšmiškai leidžia atsakyti į klausimą, ar natrio bismuto titanatas pasižymi relaksoriams būdingomis savybėmis. Atskleista, kad nepaisant keleto panašumų į relaksorius, NBT negali būti laikomas kanoniniu relaksoriumi. Šią medžiagą reikėtų klasifikuoti kaip feroelektriką.

Dielektrinės anomalijos ir feroelektrinė tvarka buvo tiriama **0.83PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-0.17PbTiO₃** (**PMN-17PT**) kristaluose. Pirmąkart nuodugnai buvo iširtos dielektrinės, feroelektrinės ir pjezoelektrinės šio kristalo savybės. Šioje kompozicijoje iki šiol nebuvo vienareikšmiškai atsakyta, ar kristale vyksta savaiminis fazinis virsmas iš kubinės į romboedrinę fazę. Itin svarbus yra sąryšis tarp struktūrinio virsmo ir jo feroelektrinių savybių. Disertacijoje atsakoma į šį klausimą pasiremiant makroskopinių savybių tyrimais.

Pagrindinę darbo dalį sudaro trinarių **(0.4-y)Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-0.6SrTiO₃-yPbTiO₃** ir **0.4Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-(0.6-x)SrTiO₃-xPbTiO₃** kietųjų tirpalų tyrimai. Eksperimentų pagrindinis tikslas – išsiaiškinti krūvio netvarkos perovskito A mazge įtaką faziniams virsmams bei makroskopinėms savybėms. Į šias sistemas galima žvelgti kaip į relaksorių, sumaišytą su klasikiniu feroelektriku švino titanatu (PbTiO_3) (analogija su

PMN- x PT sistema, kurioje krūvio netvarka yra B-srityje). $0.4\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.6\text{SrTiO}_3$ yra pradinė kompozicija, pasižyminti relaksoriaus savybėmis. Šiame kietajame tirpale vieną iš narių galima pakeisti švino titanatu. Pirmąkart buvo atlikti šių trinarių perovskitų su A-srities krūvio netvarka gardelės dinamikos tyrimai. Be to, buvo ištirta skirtingų kompozicijų pjezoelektrinis reiškinytis bei galimas skirtingų jonų indėlis į elektromechanines savybes.

Lokalūs pjezoelektriniai tyrimai pirmąkart buvo atlikti šioms relaksoriaus-švino titanato sistemoms. Šie tyrimai leido identifikuoti skirtingas domenines struktūras, priklausančias nuo to, kuriame mazge yra krūvio netvarka. Keramikose buvo pastebėta, jog domeninė struktūra priklauso nuo morfologijos. Šie lokalūs tyrimai buvo susieti su makroskopiniu polarizacijos / elektromechaniniu atsaku.

1.4 Autoriaus indėlis

Šios disertacijos autorius atliko natrio bismuto titanato kristalų bei keramikų mikrobangės dielektrinės spektroskopijos eksperimentus bei gautų duomenų analizę. Publikacijos paruoštos bendradarbiaujant su prof. Jan Petzelt (Čekijos mokslų akademija, Čekija) ir prof. Jan Suchanicz (Krokuvos pedagoginis universitetas, Lenkija). Nuodugniai ištirti dielektriniai, feroelektriniai ir elektromechaniniai PMN-17PT kristalų parametrai. Savarankiškai paruoštos publikacijos (išskyrus Raman'o ir Brillouin'o sklaidos eksperimentus, kurie disertacijoje nepateikiami). Viena iš publikacijų paskelbta kartu su Dž. Jablonsko (Vilniaus universitetas, Lietuva) netiesiniais dielektrinės skvarbos tyrimais.

Atlikti analogiški $(0.4-y)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.6\text{SrTiO}_3-y\text{PbTiO}_3$ ir $0.4\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-(0.6-x)\text{SrTiO}_3-x\text{PbTiO}_3$ kietųjų tirpalų tyrimai bei jų analizė ir publikavimas (išskyrus struktūrinius rezultatus, pateiktus prieduose). Dielektriniai ir Raman'o spektrai buvo paskelbti ir magistro baigiamajame darbe (Svirskas, Š. „Trinariai perovskitai su A-srities kompozicine netvarka: dielektrinė ir Ramano spektroskopijos“, Vilnius, 2014), tačiau jie yra neatsiejami nuo bendro sistemos fizikinių savybių interpretavimo bei reikalingi norint pateikti vienareikšmes išvadas. Visi doktorantūros metais gauti rezultatai tik papildė ir labiau pagrindžia dielektrinių spektrų analizę. Dalis FTIR ir Raman'o spektrų

buvo tirti Čekijos mokslų akademijos Fizikos institute. Tyrimams vadovavo dr. Stanislav Kamba.

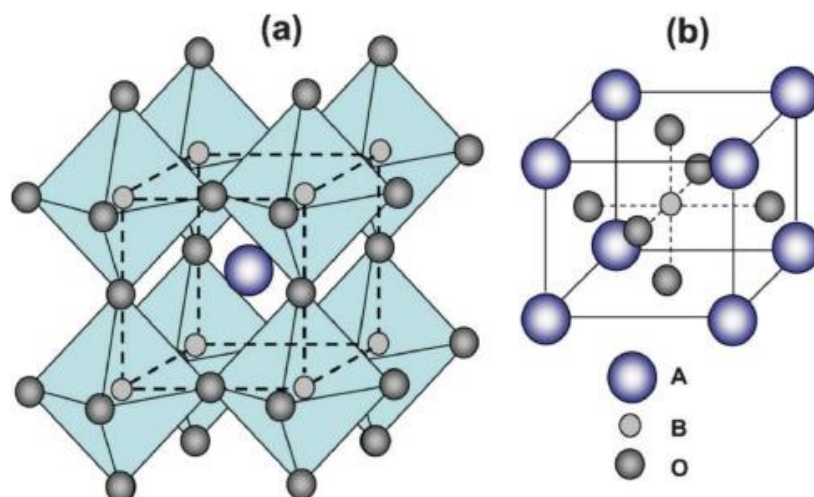
Pjezo-jėgos atsako mikroskopijai buvo skirta mokslinė stažuotė Duisburg'o-Essen'o universitete (bendra trukmė – trys savaitės). Eksperimentų eigai ir rezultatų analizei vadovavo dr. Vladimir Shvartsman.

2. Disertacijos santrauka

2.1 Tirtosios medžiagos

Disertacijoje buvo tirti netvarkūs oksidai, turintys perovskito struktūrą. Perovskito oksidų bendroji cheminė formulė yra ABO_3 . Bendras A ir B jonų valentingumas tokiuose perovskituose turi būti 6+. Šiame darbe buvo koncentruotasi į perovskitus, kurių A srities valentingumas yra 2+, o B srities – 4+.

Tipinė kubinė perovskito (erdvinė grupė $Pm\bar{3}m$) struktūra pavaizduota 2.1.1 paveiksle. 6 deguonies jonai sudaro oktaedrą. B srities jonas užima poziciją oktaedro centre, o A srities – užima poziciją tarp oktaedrų (arba užima kubo kampus, žr. 2.1.1 paveikslo (b) dalį).



2.1.1 paveikslas. Perovskito struktūra. Paveikslo originalas perspausdintas iš J. Sunarso et al.¹⁰ su leidyklos leidimu.

Tiek A, tiek B srityse perovskito gardelėje galima įterpti keletą skirtingų jonų. Šių jonų krūviai gali būti vienodi, tokiu atveju skiriasi tik jų joniniai radiusai. Šiuo atveju galima sukurti vidinius mechaninius įtempimus, nuo kurių priklauso fizikinės perovskitų savybės. Galimas ir skirtingo krūvio jonų buvimas tame pačiame mazge. Tokiu atveju skirtingų jonų koncentracija gardelės mazge turi būti tokia, kad būtų išlaikomas vidutinis 4+ valentingumas (jeigu skirtingi jonai užima A-sritį, tai vidutinis valentingumas turi būti 2+). Vienas iš populiariausių perovskito oksidų, turinčių krūvio netvarką B srityje yra $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$. Šiuo atveju niobio jono valentingumas yra 5+, o magnio – 2+. Norint išlaikyti krūvio neutralumą niobio ir magnio jonų santykis B srityje turi būti 2:1.

Kitas svarbus perovskitas yra $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, turintis krūvio netvarką A srityje. Šiuo atveju natrio valentingumas yra 1+, o bismuto – 3+. Krūvio neutralumas išlaikomas kai natrio ir bismuto santykis yra 1:1.

Disertacijoje tirtųjų perovskitų sąrašas pateikiamas 2.1.1 lentelėje. Šioje lentelėje pateikta bandinio morfologija, pagaminimo metodai. Taip pat pateikiama informacija, kokio metalo pastos buvo naudojamos elektrodams (elektriniams tyrimams). Paskutiniame lentelės stulpelyje pateikta kristalų orientacija kubinėje koordinatinių sistemoje.

2.1.1 lentelė. Informacija apie tirtuosius bandinius.

Sample	Sample form	Preparation method	Electrode	Firing T	Orientation
$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$	Single crystal	Czochralski	Ag	750 K	(001) _c
$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$	Ceramics	Solid state reaction	Au		N/A
$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{:Mn}$	Single crystal	Czochralski	Ag	750 K	(001) _c
$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{:Cr}$	Single crystal	Czochralski	Ag	750 K	(001) _c
PMN-17PT	Single crystal	Modified Bridgeman	Ag	750 K	(001) _c
(0.4-y)NBT-0.6ST-yPT	Ceramics	Solid state reaction	Ag/Au	750 K	N/A
0.4NBT-(0.6-x)ST-xPT	Ceramics	Solid state reaction	Ag/Au	750 K	N/A

2.2 Disertacijos struktūra

Disertacija suskirstyta į penkis skyrius: įvadas, literatūros apžvalga, eksperimentiniai metodai, eksperimentų rezultatai ir išvados. Disertacijos apimtis 157 puslapiai. Pagrindinis tekstas papildytas vaizdine medžiaga (59 paveikslais, 3 lentelėmis), bibliografinėmis išnašomis (viso 208) bei 2 priedais.

Įvadiniame skyriuje aptartos pagrindinės disertacijos gairės platesniame moksliniame kontekste, trumpai apžvelgta disertacijai aktualių tyrimų raida bei svarbiausi aspektai. Šiame skyriuje pateikiami ginamieji teiginiai, darbo naujumas ir aktualumas bei autoriaus indėlis į atliktus darbus (visą šią informaciją galima rasti ir santraukos įvadiniame skyriuje). Publikacijų ir konferencijų sąrašas pateikiamas 1.4—

1.6 poskyriuose. Disertacijos tema paruoštų publikacijų sąrašą galima rasti ir santraukos pabaigoje.

Antrajame skyriuje pateikiama literatūros apžvalga. Joje apžvelgiamos pagrindinės sąvokos bei disertacijos tyrimams svarbūs fizikiniai reiškiniai. Apžvelgiami teoriniai ir eksperimentiniai kitų mokslininkų rezultatai, susiję su relaksoriais ir jiems giminingomis medžiagomis. Poskyris apie feroelektrinius relaksorius nagrinėjamas plačiausiai, nes relaksoriai yra vienas iš svarbiausių tyrimo objektų disertacijoje.

Trečiasis skyrius skirtas detaliai eksperimentinių metodikų aprašui. Jame supažindinama su visomis naudotomis metodikomis bei jų teoriniais pagrindais. Dar pateikiami ir pagrindiniai eksperimentinių rezultatų nagrinėjimo ir apdorojimo aspektai. Kiekvienai eksperimentinei metodikai skirtas atskiras poskyris (dielektrinei spektroskopijai, fononų spektroskopijai, feroelektrinių / pjezoelektrinių tyrimų metodikai, pjezo-atsako jėgos mikroskopijai).

Ketvirtasis skyrius yra skirtas eksperimentinių rezultatų aprašymui. Šis skyrius suskirstytas į tris pagrindinius poskyrius: 1) natrio bismuto titanato dielektrinė spektroskopija; 2) relaksoriaus-švino titanato kietųjų tirpalų tyrimai. Pastarasis poskyris išskaidytas į dvi dalis. Vienoje jų aprašomi PMN-17PT kristalo, kuriame krūvio netvarka yra perovskito B-srityje, rezultatai. Kitame dėmesys sutelktas į trinarius kietuosius tirpalus, kuriuose krūvio netvarka yra perovskito A-srityje. Šiame skyriuje pateikti plačiąjuostės dielektrinės spektroskopijos, elektromechaninių savybių ir lokalaus pjezo atsako rezultatai. Kiekvieno poskyrio pabaigoje pateikiamas apibendrinimas.

Penktajame skyriuje pateikiamos kelios bendros išvados, kurias galima padaryti iš atliktų tyrimų, o šeštajame – bibliografijos sąrašas.

Disertacijoje yra du priedai. Viename iš jų pateiktas 2-os rūšies tvarkos-netvarkos fazinio virsmo modeliavimas. Šis priedas parodo, jog charakteringas minimumas temperatūrinėse dielektrinės skvarbos priklausomybėse gali būti nestebimas, kai dielektrinės relaksacijos plotis yra didesnis nei Debye'aus tipo relaksacijos atveju. Taip pat pateikiamas PMN-17PT kristalo elektromechaninių konstantų temperatūrinės priklausomybės.

Antrajame priede yra pateikti įrodymai, jog tirtos 0.1NBT-0.6ST-0.3PT keramikos yra homogeniškos. XRD tyrimai įrodo, jog eksperimento tikslumo ribose antrinių fazių nepastebėta. EDS ir TOF-SIMS eksperimentai rodo, jog keramikose visi elementai

pasiskirstę homogeniškai, o nuokrypiai nuo stechiometrijos užima mažą dalį tūrio ir tik tam tikro dydžio grūduose. Makroskopinėms savybėms tokie nehomogeniškumai neturi įtakos. NBT-ST-PT keramikų morfologija ir struktūriniai aspektai nepriklauso nuo švino koncentracijos, panašios išvados galioja ir kitoms koncentracijoms.

2.3 Eksperimentinės metodikos

Eksperimentinių metodikų visuma, leidžianti ištirti dielektrinių medžiagų atsaką į skirtingo dažnio elektrinį lauką vadinama plačiajuoste dielektrine spektroskopija. Skirtingos eksperimentinės metodikos leidžia nagrinėti dielektrinius spektrus nuo keletos milihercų iki šimtų terahercų. Dažnai šiai eksperimentų visumai priskiriama ir Fourier transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FTIR). FTIR eksperimentai įgalina tirti polinių fononų indėlį į dielektrinę skvarbą. Dielektrinės spektroskopijos eksperimentais stebimi procesai, vykstantys Brillouin'o zonos centre (Γ -taške).

Žemų dažnių eksperimento metu tiriamasis bandinys yra talpinamas į plokščiąjį kondensatorių. Tokio kondensatoriaus talpa ir nuostolių kampo tangentas ($\tan \delta$) matuojamas įprastais LCR matuokliais. Šiame darbe buvo naudojamas HP-4824A LCR matuoklis. Norint patikimai ištirti medžiagas žemuose dažniuose (< 100 Hz), reikalingas papildomas srovės stiprintuvas. Šiems eksperimentams buvo naudojamas SOLARTON 1296 funkcinis generatorius su SOLARTRON 1250 dielektriniu priedėliu (t. y. itin tikslu srovės stiprintuvu).

Aukštesniuose nei 1 MHz dažniuose įprastas talpos matavimo metodas yra nepatikimas dėl sistemos induktyvinio impedanso. 1 MHz–1 GHz dažnių intervale pasitelkiami tyrimo būdai, kai tiriamuoju bandiniu apkraunama bendraašė linija. Vektoriniais grandinių analizatoriais matuojamas kompleksinis atspindžio arba pralaidumo koeficientas. Iš šių koeficientų galima nustatyti medžiagos dielektrines savybes. Didėjant dažniui, lauko pasiskirstymas bandinyje tampa nehomogeniškas, todėl ilgųjų ryšio linijų teorija nebegalioja. Šią problemą galima ištaisyti pasitelkus sudėtingesnius elektromagnetinio lauko sklidimo modelius bendraašėje linijoje^{11,12}. Atspindžio koeficiento matavimams buvo naudojamas Agilent 8714ET, o pralaidumo koeficiento – Agilent E5071C grandinių analizatorius.

8–50 GHz dažnių intervale eksperimentai buvo atliekami trijuose skirtinguose bangolaidiniuose traktuose. Eksperimentų metu buvo matuojami skaliariniai atspindžio ir pralaidumo koeficientai Elmika R2400 skaliarinio grandinių analizatoriumi. Dielektrinis strypelis, kurio ilgis turi būti ne mažesnis nei trumpoji bangolaidžio sienelė, talpinamas jai lygiagrečiai. Bandinys turi būti patalpintas ten, kur yra elektrinio lauko maksimumas, o magnetinio – minimumas. Kadangi bangolaidinio trakto geometriniai parametrai parinkti taip, jog juo sklistų tik pagrindinė H_{10} moda, tai elektrinio lauko vektorius yra statmenas ilgajai bangolaidžio sieniei, o jo maksimumas nuo trumposios bangolaidžio sienelės nutolęs per pusę ilgosios sienelės ilgio. Skirtingi bangolaidiniai traktai naudojami tam, jog būtų žadinamos tik pagrindinės bangolaidžio modos. Dielektrinė skvarba skaičiuojama sprendžiant netiesinę lygčių sistemą skaitmeniniais metodais^{12,13}.

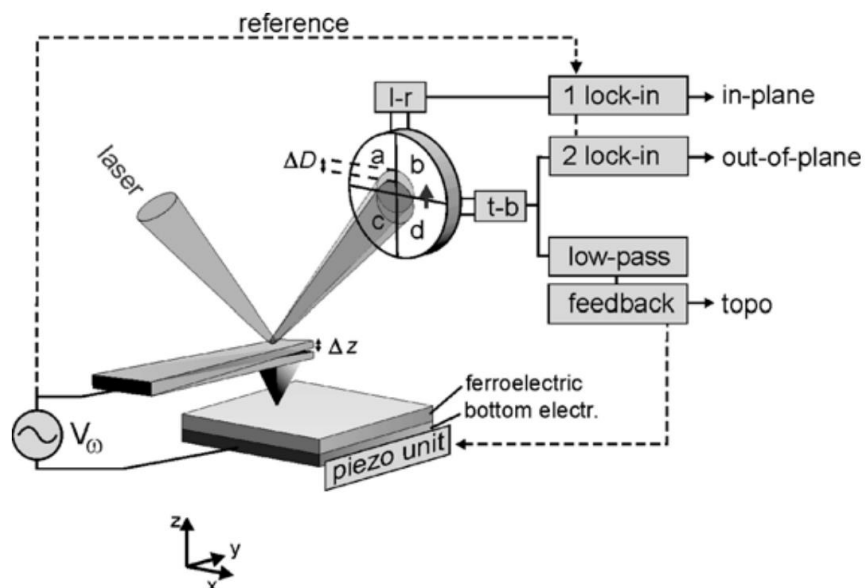
Laiko srities terahercų spektroskopijos eksperimento metu tiriamas pikosekundinio impulso sklidimas bandiniu. Šiuo eksperimentu galima tirti medžiagų atsaką 100 GHz–1 THz dažnių intervale.

Lazerio impulsų pagalba puslaidininkio plokštelėje greitunami krūvininkai. Šie krūvininkai, judėdami su pagreičiu, generuoja pikosekundinį impulsą laiko srityje. Šis impulsas sklinda tiriamuoju bandiniu. Atlikus detektuoto impulso Fourier transformaciją gaunamos kompleksinio pralaidumo koeficiento dažninės priklausomybės, iš kurių galima suskaičiuoti kompleksinį lūžio rodiklį ir kompleksinę dielektrinę skvarbą. Eksperimentai buvo atliekami savadarbiu THz spektrometru, kurio veikimas aprašytas P. Kuzel'o ir J. Petzelt'o¹⁴.

Infraraudonųjų spindulių spektrometras pagrįstas Michelson'o interferometru. Šaltinio infraraudonoji spinduliuotė padalinama į du šviesos pluoštus. Vieno iš spindulių kelias yra pastovus, o kito – reguliuojamas mechaniškai keičiant vieno iš veidrodžių padėtį (iš principo keičiamas vėlinimas tarp šių spindulių). Šie spinduliai, nuėję skirtingą kelią, užregistruojami detektoriuje (FIR dažnių ruože – piroelektrinis TGS jutiklis). Detektoriuje gaunama šių spindulių (auto)koreliacijos funkcija (interferograma). Atlikus autokoreliacijos funkcijos Fourier transformaciją, gaunamas galios spektras. Bandinio atsako galios spektro santykis su prietaiso aparatine funkcija yra lygus atspindžio / pralaidumo modulio spektrui. FTIR spektrometru stebimas polinių fononų atsakas. Disertacijoje eksperimentai buvo atliekami su Bruker IFS 113v ir Bruker Vertex v80 spektrometrais. Tyrimai buvo atlikti 30–3000 cm^{-1} bangų skaičių intervale.

Raman'o spektroskopija yra neelastinės šviesos sklaidos eksperimentas. Tai reiškia, jog bandinio išsklaidyta lazerio šviesa keičia savo dažnį (energiją). Eksperimentai atlikti Renishaw Micro-Raman RM1000 spektrometru, veikiančiu atgalinės sklaidos režimu. Bandinys yra žadinamas argono lazeriu, kurio spinduliuotės bangos ilgis yra 514 nm. Spinduliuotė yra fokusuojama į bandinio tūrį optiniu mikroskopu. Išsklaidytas spindulys turi keletą komponentų. Procesai, susiję su Rayleigh'aus sklaida yra intensyvesni už Raman'o sklaidos procesus. Rayleigh'aus spinduliuotė nufiltruojama optiniais filtrais. Difrakcinė gardelė fokusuoja skirtingo bangos ilgio išsklaidytą šviesą į detektorius (CCD kamera). Spektrometru galima užregistruoti 30–3000 cm^{-1} dažnio signalus. Raman'o eksperimentuose sąveika vyksta Brillouin'o zonos centre, tačiau atrankos taisyklės yra kitos nei FTIR eksperimentuose, todėl šios dvi metodikos papildo viena kitą.

Feroelektrinės, pjezoelektrinės ir piroelektrinės savybės buvo tyrinėjamos komerciniu modulinio AixacCT TF2000 analizatoriumi. Ši modulinė sistema turi 4 kV nuolatinės įtampos šaltinį. Tiriami bandiniai yra paveikiami išorine įtampa, o matuojama jais tekanti srovė. Šis metodas leidžia nustatyti poliarizacijos priklausomybes nuo išorinio elektrinio lauko. Tuo pačiu metu vieno spindulio lazeriniu interferometru galima tirti elektromechaninį poslinkį. Piroelektrinė srovė matuojama šildant bandinį pastoviu greičiu (atskiras eksperimentas).



2.3.1 paveikslas. Pjezo-jėgos mikroskopo principinė schema. Paveikslas perspausdintas iš Kholkin et al.¹⁵ su leidyklos leidimu.

Lokalus pjezo-atsakas buvo matuojamas modifikuotu atominės jėgos mikroskopu. Pjezo-atsako mikroskopas yra kontaktinis metodas, pagrįstas zondo (adatėlės) sąveika su bandiniu. Įtampa prijungiama tarp zondo ir pagrindo, ant kurio yra bandinys. Lazeris yra sufokusuotas į zondą, nuo kurio spindulys atsispindi į keturių zonų detektorių. Tokiu būdu galima užfiksuoti poslinkius bandinio plokštumoje ir statmenai bandinio plokštumai. Poslinkiai, atsirandantys dėl pjezoatsako, registruojami dviem „lock-in“ stiprintuvais. Lokalus pjezo-atsakas yra proporcingas poliarizacijai, atitinkamam pjezoelektriniam koeficientui. Tuo pačiu metu galima registruoti bandinio paviršiaus topografijos paveikslus. Principinė pjezo-jėgos atsako (PFM) mikroskopo schema pavaizduota 2.3.1 paveiksle.

PFM eksperimentai buvo atlikti su Asylum Research MFP 3D mikroskopu. Pjezoatsakas buvo matuojamas tiek vieno dažnio režimu, tiek dvigubo rezonanso sekimo metodu (šis metodas yra jautresnis, nes dirbama toliau nuo zondo rezonansinio dažnio).

2.4 Eksperimentų rezultatai

2.4.1 Natrio bismuto titanato dielektrinė spektroskopija

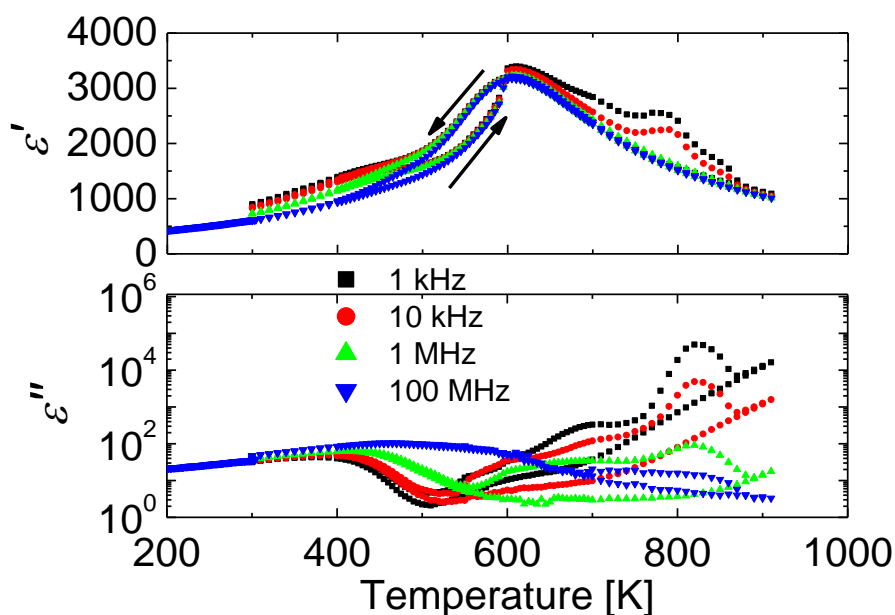
Natrio bismuto titanatas yra unikalus perovskitas dėl savo cheminės (ir krūvio) netvarkos A-srityje. Ši medžiaga natūraliai kristalizuojasi tokioje formoje, kur natrio ir bismuto titanato stechiometrija yra 1:1. Dėl netipinių struktūrinių¹⁶⁻¹⁸, feroelektrinių ir pjezoelektrinių savybių^{19,20}, šis netvarkus perovskitas susilaukė daug mokslinės bendruomenės dėmesio.

Bismutas turi nesuporuotą elektroną išorinėje orbitalėje (tuo jis panašus į šviną), kuris gali sudaryti kovalentinius ryšius su deguonies elektronais p orbitalėje. Iš tiesų, literatūroje galima surasti netiesioginių įrodymų apie A-O kovalentinius ryšius natrio bismuto titanate²¹. Būtent fizikinių parametrų priklausomybės nuo temperatūros ir elektrinio lauko siejamos su šiais kovalentiniais ryšiais.

Dar viena unikali NBT savybė yra oktaedrų iškraipymai. Struktūriniai virsmai yra siejami būtent su oktaedrų posūkių kampais skirtingose temperatūrose²²⁻²⁴. Šie oktaedrų posūčiai sąveikauja su fero-aktyvių jonų poslinkiais ir nulemia komplikotą feroelektrinės tvarkos temperatūrinę evoliuciją. Labiausiai stebina tai, jog makroskopinių

savybių (kaip dielektrinė skvarba ir t. t.) neįmanoma vienareikšmiškai susieti su struktūriniais medžiagos pokyčiais^{18,25}. Feroelektrinė histerezė stebima iki tam tikros temperatūros, kuri vadinama depoliarizacijos temperatūra T_d . Ši charakteringa temperatūra nėra susijusi su struktūriniu faziniu virsmu, dažnai stebimu klasikiniuose feroelektrikuose, kur depoliarizacija sutampa su Curie tašku.

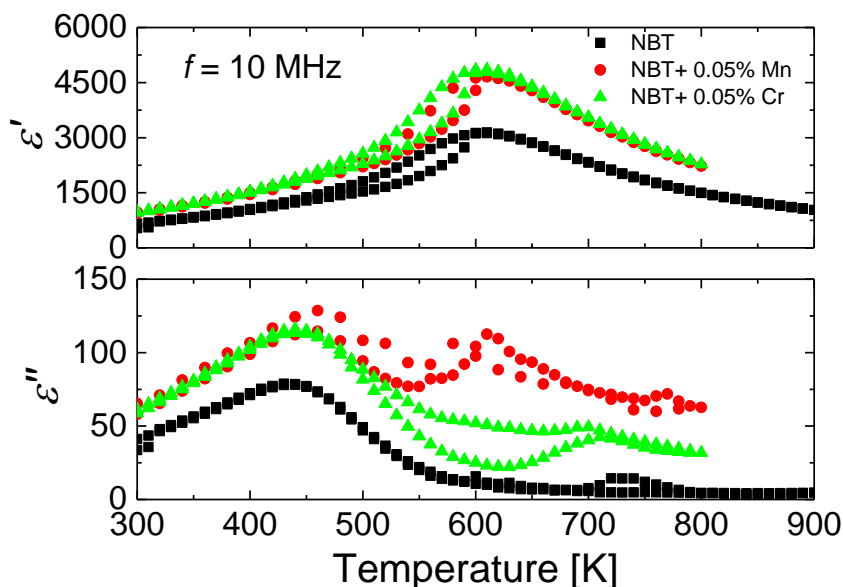
Dažnai teigiama, jog NBT pasižymi relaksoriams būdingomis savybėmis. Šis teiginys grindžiamas žemadažnės dielektrinės spektroskopijos rezultatais. Juose stebimas platus dielektrinės skvarbos maksimumas temperatūrinėse priklausomybėse. Taip pat NBT turi dispersiją žemiau depoliarizacijos temperatūros, kuri panaši į kanoninių relaksorių dispersiją. Plačiajuostės dielektrinės spektroskopijos eksperimentai, parodo, jog abi dielektrinės anomalijos turi labai daug skirtumų nuo kanoninių relaksorių. NBT nepagrįstai apibūdinamas kaip feroelektrinis relaksorius.



2.4.1 paveikslas. NBT kristalo temperatūrinės dielektrinės skvarbos priklausomybės, esant skirtingam zondavimo dažniui.

2.4.1 paveiksle pavaizduotos NBT kristalo kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybės. Eksperimentai atlikti šildymo ir šaldymo ciklo metu. Žemose temperatūrose ($T < T_d$) matoma dispersija, esanti žemiau 1 MHz. Mikrobangų dažnių intervale dispersijos nėra realioje dielektrinės skvarbos dalyje. Menamoje dalyje matomas platus maksimumas. Žemiau 400 K stebimas dielektrinių nuostolių temperatūrinis kitimas, būdingas relaksoriams. Žemiausiose temperatūrose dielektriniai

nuostoliai nepriklauso nuo dažnio. Šios tendencijos yra viena iš priežasčių, kodėl NBT yra klasifikuojamas kaip relaksorius, tačiau dispersijos aplinkoje NBT erdvinė grupė yra romboedrinė (skirtingai nuo kanoninių relaksorių). Žemiau depoliarizacijos temperatūros NBT fazė yra ir polinė ($R\bar{3}c$). Ji kartu su pateiktais rezultatais rodo, jog dispersija yra susijusi su domenų sienelėmis, o ne su polinėmis nano sritimis.

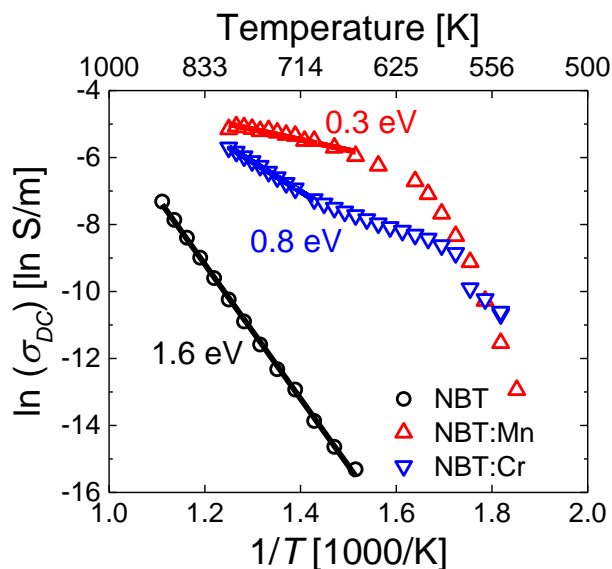


2.4.2 paveikslas. Kompleksinės dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės gryname ir Mn ir Cr jonais legiruotose kristaluose.

Dispersija nėra stebima aukštatemperatūrinio dielektrinio maksimumo aplinkoje. Mikrobangiai tyrimai akivaizdžiai parodo, kad ši anomalija nėra panaši į relaksoriams būdingas anomalijas. Keramikų tyrimai atskleidė, jog dispersija aukštose temperatūrose yra gana aukštuose dažniuose (> 5 GHz). Tai įrodo, jog didžiausias indėlis į dielektrinę skvarbą yra nulemtas centrinės modos (relaksacinė moda). Be to, dielektrinio maksimumo slinkimas aukštesnių temperatūrų link esant skirtingam zondavimo dažniui nepastebėtas. NBT kristalo dielektrinės anomalijos yra siejamos su bismuto jonų svyravimų anharmonišku, o ne su dinaminėmis polinėmis nano sritimis. Detali dielektrinės skvarbos dažninių priklausomybių analizė yra pateikta disertacijos 4.1.1 ir 4.1.3 poskyriuose.

2.4.2 paveiksle pateiktas dielektrinės skvarbos temperatūrinių priklausomybių palyginimas gryname ir legiruotuose kristaluose. Skirtingos priemaišos dielektrinei skvarbai daro panašią įtaką: kompleksinės dielektrinės skvarbos vertė legiruotuose

kristaluose yra didesnė, tačiau dielektrinių anomalijų temperatūriniai pokyčiai nestebimi. Aukštose temperatūrose legiruoti kristalai pasižymi didesniu elektriniu laidžiu. Tai reiškia, jog legirantai sukuria priemaišinius lygmenis, kurie yra aktyvuojami kylant temperatūrai. Manganu praturtintas kristalas pasižymi didesniu laidžiu (tai akivaizdžiai matoma ir 2.4.3 paveiksle).



2.4.3 paveikslas. Nuolatinio lauko laidžio temperatūrinės priklausomybės gryname, Cr ir Mn jonais legiruotuose NBT kristaluose.

Statinio laidžio priklausomybės nuo temperatūros yra pavaizduotos 2.4.3 paveiksle. Gryname kristale aukštose temperatūrose vyrauja savaiminis elektroninis laidis. Kristaluose su priemaišomis stebima tipinė legiruotiems puslaidininkiams būdinga temperatūrinė priklausomybė. Laidis pradeda didėti didėjant temperatūrai, o tai reiškia, jog priemaišiniai lygmenys yra aktyvuojami. Tam tikroje temperatūroje kreivė keičia polinkį, dėl to, jog visi priemaišiniai lygmenys yra aktyvuojami. Tolimesnis laidžio augimas rodo, jog pradedami aktyvuoti ir savaiminiai elektronai.

Laidžio temperatūrinės priklausomybės parodo, jog Cr ir Mn jonai turi skirtingas valentines būsenas. Šie jonai pakeičia titaną B-srityje. Kadangi NBT:Cr kristalo laidis yra mažesnis, tikėtina, jog jo valentingumas yra 3+. Mangano valentingumas turėtų būti 2+ arba galimos tiek 2+, tiek 3+ būsenos. Tai paaiškina, kodėl NBT:Mn kristale laidis yra didesnis.

2.4.2 Netvarkūs perovskito oksidai, susidedantys iš relaksoriaus fazę turinčio komponento ir švino titanato

Kompleksiniai kietieji tirpalai, kurių kraštiniai fazinės diagramos komponentai pasižymi relaksorių ir klasikinių feroelektrikų savybėmis, yra perspektyvūs konkuruoti su PZT keramikomis. Jų elektromechaniniai parametrai dažnai viršija PZT koeficientus. Relaksorių-feroelektrikų kietųjų tirpalų fazinėse diagramose yra koncentracijų ruožas, vadinamas morfotropine fazių sandūra (MPB), kuriame paprastai fizikinės medžiagos konstantos būna didžiausios. Šios kompozicijos pasižymi itin geromis dielektrinėmis, pjezoelektrinėmis ir feroelektrinėmis savybėmis^{26–30}.

Perspektyviausi kietieji tirpalai yra sudaryti iš kanoninių relaksorių PMN/PZN ir švino titanato^{31–33}. Švino jonai yra esminis veiksnys, nulemiantis puikias šių kietųjų tirpalų fizikines savybes³⁴.

Pastaraisiais metais nemažai tirti bešviniai relaksorių-feroelektrikų kietieji tirpalai. Pagrindinis tyrimų tikslas yra minimizuoti švino kiekį plačiai taikomose medžiagose. Tokių bešvinių kietųjų tirpalų sistemos taip pat turi morfotropines fazių sandūras, tačiau savo fizikinėmis savybėmis kol kas negali konkuruoti su švino pagrindu pagamintais kietaisiais tirpalais^{5,6,8,9,35}.

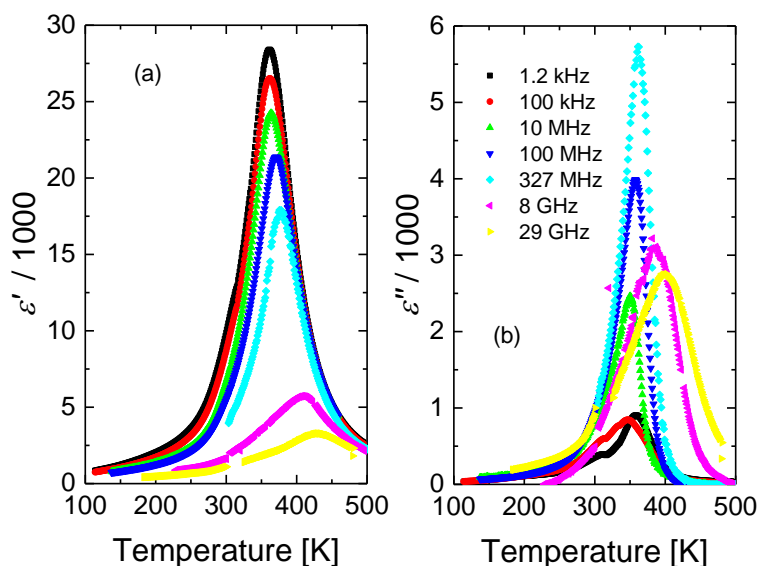
Dviejų relaksoriaus-švino titanato sistemų gardelės dinamika ir feroelektrinės / elektromechaninės savybės buvo ištirtos doktorantūros metu. Pirmoji yra PMN-17PT (001) orientacijos monokristalas. Jis buvo užaugintas modifikuotu Bridgeman'o metodu³⁶. Šiame kristale krūvio netvarka yra perovskito B-srityje.

Kita sistema yra $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ kietieji tirpalai, kuriuose krūvio netvarka yra perovskito A srityje. Relaksoriaus vaidmenį atlieka $0.4\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.6\text{SrTiO}_3$ perovskito oksidas. Šviną galima įterpti ir į stroncio mazgą, ir į $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$ mazgą. Technologiniu požiūriu tai gana nesudėtinga atlikti. Šis metodas suteikia itin daug galimybių modifikuoti fizikines medžiagos savybes.

2.4.2.1 PMN-17PT kristalai

2.4.4 paveiksle yra pavaizduotos PMN-17PT kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros. Šios priklausomybės primena kanoninius relaksorius.

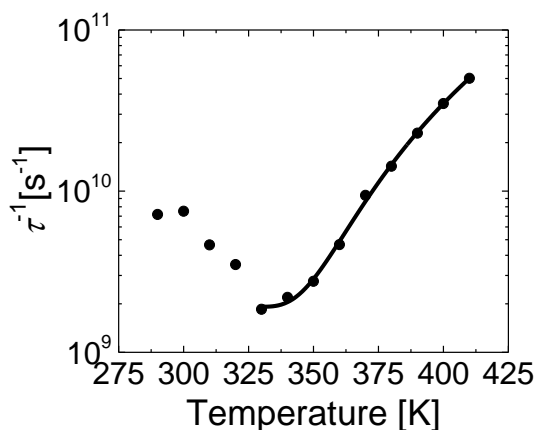
Jokių trūkių, susijusių su struktūriniu faziniu virsmu, nepastebėta. Dielektrinė dispersija ir dielektrinio maksimumo temperatūrinė padėtis kinta tik mikrobangų dažniuose (žemiau 1 MHz dielektrinio maksimumo temperatūra nepriklauso nuo dažnio). Ši savybė yra būdinga tvarkos-netvarkos faziniams virsmams, tačiau priešingai nei pastaruoju atveju, akivaizdus kritinis dinamikos lėtėjimas nestebimas temperatūrinėse priklausomybėse. PMN- x PT fazinėje diagramoje žemiau morfotropinės fazių sandūros turėtų egzistuoti romboedrinė feroelektrinė fazė. Literatūroje yra gausu prieštaringų struktūrinių tyrimų, kurie pateikia skirtingas švino titanato koncentracijos vertes, nuo kurių PMN- x PT sistemoje egzistuoja savaiminis fazinis virsmas iš kubinės į romboedrinę fazę^{37–40}.



2.4.4 paveikslas. PMN-17PT kristalo temperatūrinės kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybės

Tvarkos-netvarkos fazinio virsmo požymiai akivaizdūs išnagrinėjus dielektrinius spektrus, kurių detali analizė yra pateikiama disertacijos 4.2.1.1 poskyryje. 2.4.5 paveiksle vaizduojamas vidutinės relaksacijos trukmės priklausomybė nuo temperatūros. Ši temperatūrinė priklausomybė turi ekstremumą (minimumą), tai reiškia, jog sistemoje vyksta dipolių relaksacijos lėtėjimas. Relaksacijos trukmės priklausomybė buvo aprašyta kritinio lėtėjimo modeliu su papildomu parametru β , kuris yra susijęs su atsitiktinių laukų stiprumu⁴¹. Relaksoriuose vidutinė relaksacijos trukmė neturi minimumo. Jos temperatūrinės priklausomybės gali būti aprašomos Vogel'io-Fulcher'io dėsniumi. Šis

dėsnis aprašo sistemas, turinčias stiklų savybių (kolektyvinės relaksacijos užšalimas, neergodiškumas ir pan.). Tuo šis kristalas skiriasi nuo kanoninių relaksorių.



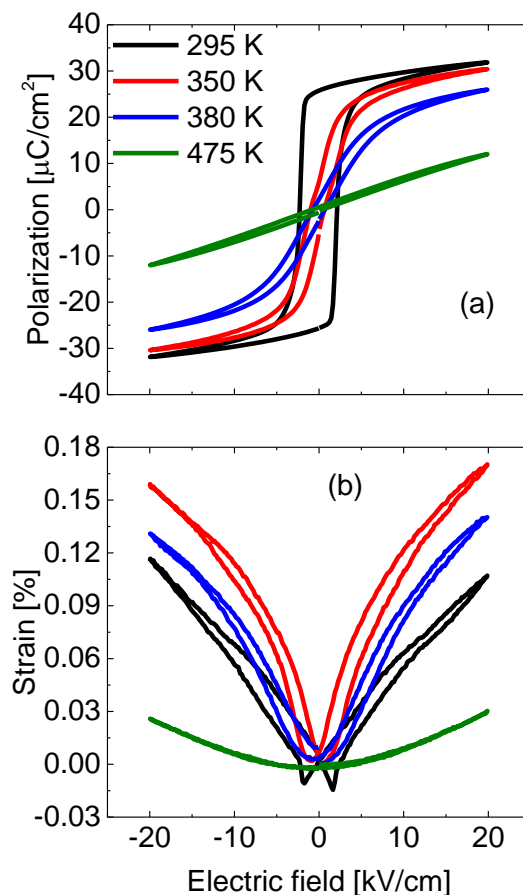
2.4.5 paveikslas. Vidutinės relaksacijos trukmės priklausomybė nuo temperatūros

Šis rezultatas papildo Brillouin'o ir Raman'o spektroskopijos rezultatus, kuriuose taip pat stebimas centrinės modos kritinis lėtėjimas^{42,43}. FTIR eksperimentai (4.2.1.1 disertacijos poskyryje) neparodė jokių fononinių modų minkštėjimo (modos minkštėjimas nestebimas ir Raman'o spektruose). Šių rezultatų visuma patvirtina, jog PMN-17PT kristalas turi tvarkos-netvarkos sistemoms būdingų bruožų.

Vienas iš svarbiausių feroelektrinės fazės požymių yra poliarizacijos histerezė. Poliarizacijos ir poslinkio priklausomybės nuo elektrinio lauko (2.4.6 paveikslas) buvo iširtos, norint išsiaiškinti, ar feroelektrinė fazė kristale susiformuoja savaime. Tiriamasis bandinys prieš eksperimentus buvo užkaitintas iki 700 K ir atvėsintas. Ši procedūra leidžia pašalinti liekamuosius reiškinius. Juoda kreivė 2.4.6 paveiksle vaizduoja atkaitinto bandinio poliarizacijos priklausomybę nuo elektrinio lauko. Elektromechaninis kristalo atsakas kambario temperatūroje (deformacija nuo elektrinio lauko) yra dėl pjezoefekto. Šios kreivės akivaizdžiai rodo, jog kambario temperatūroje PMN-17PT kristalas yra feroelektrikas, o feroelektrinė fazė atsiranda savaime, be jokių išorinių poveikių.

Didėjant temperatūrai (artėjant prie dielektrinio maksimumo temperatūros žemuose dažniuose) liekamoji poliarizacija mažėja (taip pat žr. piroelektrinius eksperimentus disertacijos 4.2.1.2 poskyryje). Tai yra būdinga feroelektrinėms medžiagoms. Dielektrinio maksimumo temperatūros aplinkoje poliarizacijos histerezei būdingas didelis netiesiškumas, joje galima išvelgti nežymų linkio tašką, rodantį, jog sistemoje

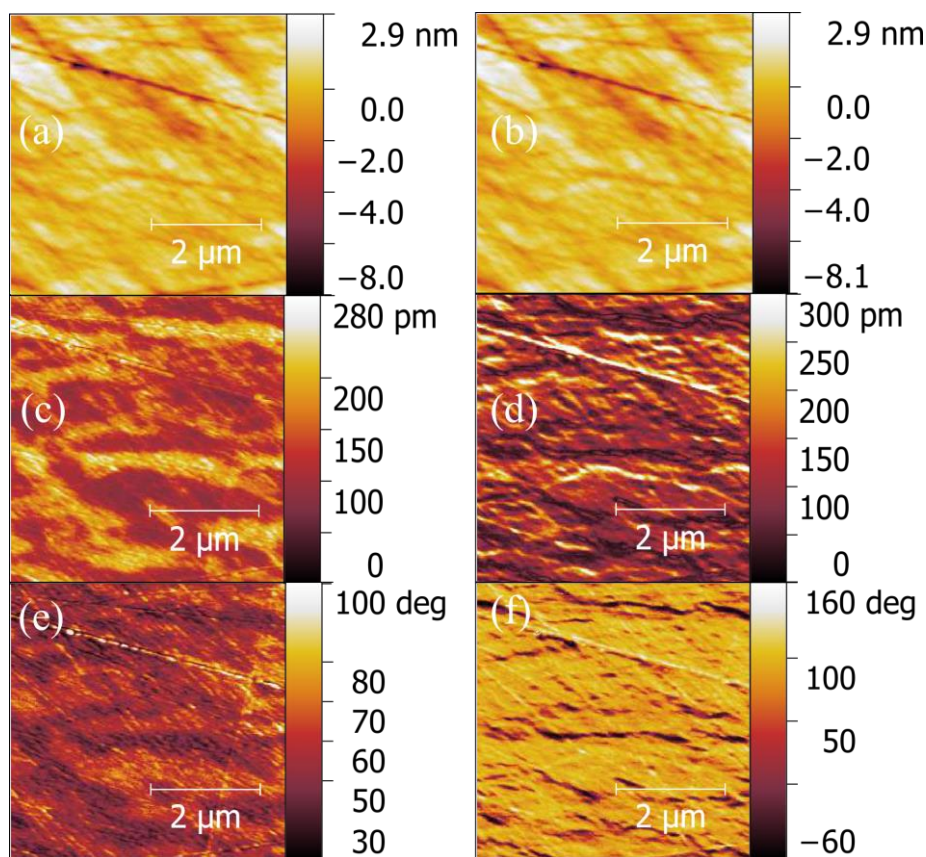
elektrinis laukas indukuoja fazinį virsmą. Tokio tipo virsmas būdingas relaksoriams. Tai yra fazinis virsmas iš relaksoriaus į feroelektrinę fazę. Tai reiškia, jog PMN-17PT kristalas tam tikroje temperatūroje pereina ne į idealią kubinę fazę, tačiau turi tarpinę relaksoriaus fazę, kurioje galima indukuoti feroelektrinę tvarką. Paraelektrinė poliarizacijos kilpa stebima 100 K aukštesnėje temperatūroje nei dielektrinio maksimumo temperatūra. Šioje tarpinėje fazėje pasikeičia elektromechaninio atsako pobūdis. Elektromechaniniai poslinkiai yra dėl elektrostrikcijos. Detalus elektromechaniniai tyrimai, pateikti 4.2.1.2 poskyryje, patvirtina šias išvadas.



2.4.6 Poliarizacijos ir deformacijos priklausomybė nuo elektrinio lauko skirtingose temperatūrose

2.4.7 paveiksle pavaizduoti bandinio topografijos, lokalaus pjezo-atsako amplitudės ir fazės vaizdai. Pjezoatsakas bandinio plokštumoje yra menkas, tai matoma iš to, jog amplitudės ir fazės paveikslai atkartoja bandinio paviršiaus topografiją. Lokalus PFM atsakas yra stebimas vertikalaus poslinkio paveiksluose (2.4.7 paveikslas). Tai reiškia, jog didžioji poliarizacijos vektoriariaus komponentė yra nukreipta (001) kryptimi. Polinė struktūra neprimena normalių feroelektrinių domenų. VPFM atsako paveiksluose matoma nereguliari labirintinė struktūra, kuri būdinga PMN-xPT sistemai žemiau

morfortropinės fazių sandūros^{44,45}. Temperatūriniai PFM tyrimai neatskleidė polinių struktūrų pokyčių. Bendras PFM signalas mažėja, tačiau atsakas stebimas bent 50 K aukštesnėje temperatūroje nei dielektrinės skvarbos maksimumas žemuose dažniuose (PFM paveikslai skirtingose temperatūrose išnagrinėti 4.2.1.3 poskyryje).

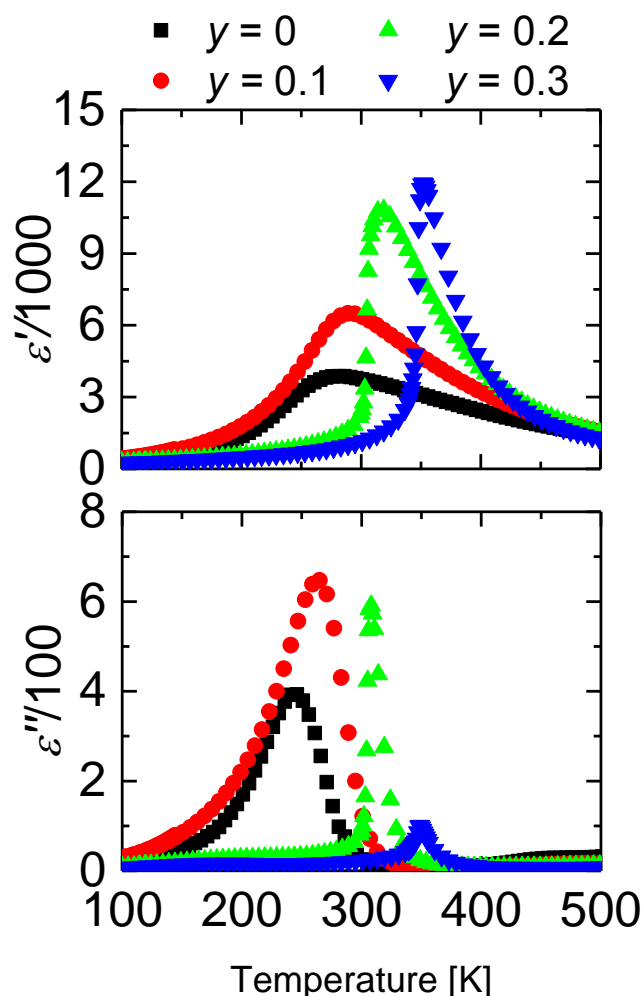


2.4.7 paveikslas. PMN-17PT kristalo pjezo-atsakas kambario temperatūroje. Pirmas stulpelis vaizduoja vertikalų atsaką (VPFM), antras stulpelis – atsaką bandinio plokštumoje (LPFM). Paveikslas (a), (b) vaizduoja topografiją, (c), (d) amplitudę, (e), (f) fazę. Skenuotas plotas – $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

2.4.2.2 NBT-ST-PT kietieji tirpalai

2.4.8 paveiksle pavaizduotos kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybės $(0.4-y)\text{NBT}-0.6\text{ST}-y\text{PT}$ kietuosiuose tirpaluose. Didėjant švino koncentracijai, dielektrinė anomalija yra aukštesnėse temperatūrose. Nuo tam tikros koncentracijos sistemoje stebimas savaiminis feroelektrinis fazinis virsmas ($y \geq 0.2$). Kompozicijos $y < 0.2$ pasižymi relaksoriams būdingomis savybėmis. Visos kompozicijos pasižymi itin plačia dielektrine dispersija. Fazinį virsmą turinčiose kompozicijose vidutinės

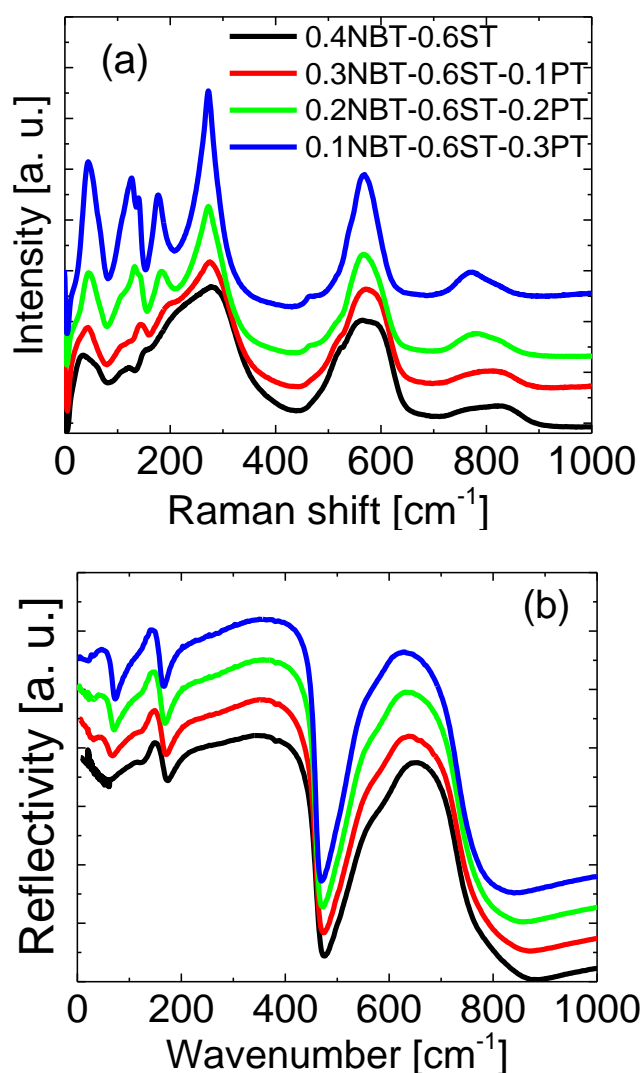
relaksacijos trukmės temperatūrinės priklausomybės turi tvarkos-netvarkos faziniams virsmams būdingų savybių (t. y. žemiau fazinio virsmo temperatūros stebimas relaksacijos trukmės „kietėjimas“). Relaksorių kompozicijose stebima tipinė relaksacijos trukmės priklausomybė nuo temperatūros (priklausomybė gali būti aprašoma Vogel’io-Fulcher’io dėsnio).



2.4.8 paviekslas. Temperatūrinės kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybės (0.4-y)NBT-0.6ST-yPT sistemoje. Zonduojančiojo elektrinio lauko dažnis – 50 kHz

Poliarizacijos ir pjezoelektrinio reiškinių tyrimai atskleidė, jog ši sistema pasižymi panašiomis fizikinėmis savybėmis kaip ir 0.4NBT-(0.6-x)ST-xPT sistema⁴⁶. Dėl didesnių įtempimų, pastarojoje sistemoje fazinis virsmas yra labiau 1-os rūšies, nei (0.4-y)NBT-0.6ST-yPT sistemoje. Tai akivaizdu iš piroelektrinių tyrimų. Piro-koeficientų vertės yra gerokai didesnės (žr. disertacijos 4.2.2.3 poskyrį), kai švinas keičia stroncio titanatą. Keičiant stroncij švinu, didėja įtempimai, kurie susiję su kovalentiniais ryšiais, atsirandančiais tarp A-srities ir deguonies jonų elektroninių būsenų (keičiant NBT švinu,

kovalentinių ryšių sistemoje nedaugėja). $(0.4-y)\text{NBT}-0.6\text{ST}-y\text{PT}$ sistemoje stroncio titanatas veikia kaip nepolinė matrica (Sr jonai užima idealias pozicijas perovskito gardelėje). Polinės sritys ženkliai nesikeičia įterpiant švino titanatą vietoj NBT, todėl šioje sistemoje dielektrinių anomalijų poslinkiai (esant skirtingoms koncentracijoms) yra mažesni (taip pat reikia ir didesnių išorinių elektrinių laukų, norint indukuoti feroelektrinę tvarką relaksoriaus kompozicijose). $0.3\text{NBT}-0.6\text{ST}-0.1\text{PT}$ kompozicija, lyginant ją su $0.4\text{NBT}-0.5\text{ST}-0.1\text{PT}$, turi dipoliniams stiklams būdingų bruožų. Tai yra įrodymas, jog skirtis tarp dipolinių stiklų ir relaksorių, tikėtina, yra nulemta skirtingo koreliacijos ilgio polinėse srityse.



2.4.9 paveikslas. $(0.4-y)\text{NBT}-0.6\text{ST}-y\text{PT}$ Raman'o spektrai 100 K temperatūroje (a) ir FTIR spektrai 295 K temperatūroje

2.4.9 paveiksle pavaizduoti Raman'o ir FTIR spektrai skirtingose $(0.4-y)\text{NBT}-0.6\text{ST}-y\text{PT}$ kompozicijose. Mažai švino turinčios kompozicijos pasižymi itin plačiomis

virpesinėmis juostomis Raman'o spektruose. Lokali struktūra keramikose nukrypsta nuo idealios kubinės perovskito struktūros. Didinant švino kiekį, kai kurios spektrinės linijos siaurėja, tačiau pati spektro struktūra išlieka tokia pati (žr. kompozicijos $y = 0.1$ kreivę). Kompozicijų, turinčių struktūrinį fazinį virsmą (i. e. $y \geq 0.2$), spektrinės linijos yra kur kas siauresnės. Spektrinių juostų skaičius atitinka tetragoninei 4mm fazei būdingą spektrinių linijų skaičių. Žinoma, jog švino titanatas stiprina tetragoninius iškraipymus sistemoje.

FTIR spektrai turi būdingą perovskito oksidams struktūrą. Didėjant švino koncentracijai, keičiasi žemadažnė spektro dalis ($< 100 \text{ cm}^{-1}$). Bešvinėje kompozicijoje stebima tik relaksacinė moda šiame ruože. Papildoma moda, susijusi su švino titanatu stebima kompozicijoje $y = 0.1$. Ši moda akivaizdžiai matoma kompozicijose, turinčiose fazinį virsmą. Relaksacinė moda pastarosiose kompozicijose stebima šiek tiek žemesniame dažnių intervale, kuris nėra eksperimentiškai pasiekiamas FTIR spektrometru.

Skirtingų temperatūrų spektruose modos minkštėjimas nestebimas (žr. 4.2.2.2 skyrių disertacijoje). Žemų dažnių spektrinės linijos nekinta, keičiantis temperatūrai fazinio virsmo aplinkoje. Šis reiškinys parodo, jog didžiausias indėlis į dielektrinę skvarbą yra susijęs su relaksacine moda (visose tirtose kompozicijose). Dielektrinės relaksacijos yra analogiškos toms, kurios stebėtos NBT ir PMN-17PT kristaluose. NBT-ST-PT kompozicijos, kuriose yra didžiausias švino kiekis turi panašią žemadažnė spektro struktūrą, kurios temperatūriniai pokyčiai yra tokie patys kaip ir PMN-17PT kristaluose.

Vieninteliai spektrų pokyčiai daugiausiai švino turinčiose kompozicijose buvo stebimi $200\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ dažnių intervale. Šie pokyčiai pastebėti feroelektrinėje fazėje, 150 K žemesnėje temperatūroje nei fazinio virsmo temperatūra (be to, spektriniai pokyčiai mažai priklauso nuo švino koncentracijos). Jie gali būti susiję su antrine sklaida, kuri yra stebima gryname stroncio titanate⁴⁷. Šie spektriniai pokyčiai neturi nieko bendro su feroelektrine tvarka. Deja, žemose temperatūrose nėra šių medžiagų struktūrinių tyrimų, kurie vienareikšmiškai padėtų suprasti šiuos spektro pokyčius, tačiau svarbiausia tai, jog nėra jokių poslinkio tipo fazinio virsmo požymių, o dinamika NBT-ST-PT sistemoje yra panaši kaip ir PMN-17PT kristale.

2.4.1 lentelė . Tirtų medžiagų elektromechaninių parametrų vertės. Žvaigždutė prie koeficiento reiškia, jog koeficientas gautas ne kambario temperatūroje.

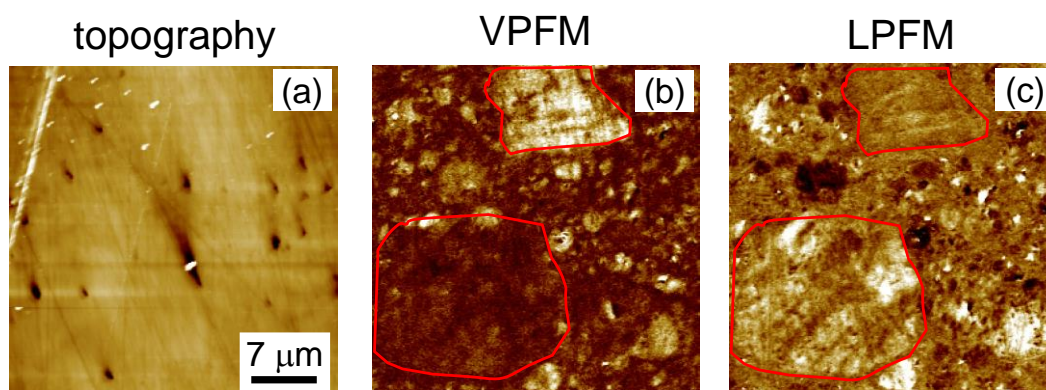
PT koncentracija	$Q_{11} \cdot 10^2$ (m^4/C^2)	d_{init} (pC/N)	d_{max} (pC/N)	$g_{33} \cdot 10^2$ (m^2/C)
0.00	2.2 ± 0.1			
$x = 0.05$	2.3 ± 0.1			
$x = 0.10$	$2.3 \pm 0.1^*$	$135 \pm 3^*$	$190 \pm 10^*$	$1.5 \pm 0.1^*$
$x = 0.15$		80 ± 3	170 ± 10	$1.2 \pm 0.1^*$
$x = 0.20$		82 ± 3	160 ± 10	1.4 ± 0.1
$y = 0.1$	2.1 ± 0.1		170 ± 10	$1.1 \pm 0.1^*$
$y = 0.2$	$2.1 \pm 0.1^*$	80 ± 10	230 ± 10	1 ± 0.1
$y = 0.3$	$2.4 \pm 0.1^*$	80 ± 10	200 ± 10	1.1 ± 0.1
PMN-17PT	$2.2 \pm 0.1^*$		750 ± 10	2.4 ± 0.1

Elektromechaninių savybių panašumus šioje sistemoje galima apibendrinti pagal elektromechaninius parametrus (žr. 2.4.1 lentelę). Nepaisant itin komplikotos keramikų sudėties, elektromechaninio aktyvumo kilmė yra vienoda visose keramikose tiek mažų, tiek didelių laukų režimuose. Elektrostrikcijos koeficientai visose tirtose keramikose yra vienodi. Jų vertės yra tokios pat kaip klasikinių PMN- x PT keramikų / kristalų (palyginti su PMN-17PT verte)^{48,49}. Pjezoelektrinis koeficientas d_{max} NBT-ST-PT sistemoje menkai priklauso nuo kompozicijos. Tai yra susiję su tuo, jog pjezoeffekto prigimtis yra elektrostrikinė. Tai reiškia, jog dėl savaiminės poliarizacijos atsiranda vidinis elektrinis laukas, kuris veikia kaip nuolatinė dedamoji. Pjezoeffeketas PMN-17PT kristale irgi yra elektrostrikinės prigimties, tačiau dėl didesnės savaiminės poliarizacijos, gaunamas ir didesnis pjezokoeficientas (reikia turėti omenyje, jog tai yra kristalas, keramikose paprastai koeficientų vertės yra gerokai mažesnės).

NBT-ST-PT kietieji tirpalai išsiskiria savo cheminiu sudėtingumu. Skirtingi pakaitiniai jonai gali turėti didelę įtaką polinei medžiagų struktūrai. Skirtingų feroaktyvių jonų įterpimas ir jų poslinkiai skirtingomis kristalografinėmis kryptimis gali indukuoti sudėtingas domenines struktūras bei padidinti domenų sienelių tankį. Domenų sienelės gali turėti daug įtakos dielektrinėms ir elektromechaninėms savybėms.

NBT-ST-PT keramikos turi bimodalinį grūdų dydžių pasiskirstymą. Skirtingų dydžių grūduose buvo aptiktos skirtingos polinės struktūros PFM paveikluose. Vieni iš įdomiausių rezultatų buvo gauti 0.1NBT-0.6ST-0.3PT kietajame tirpale, kurio kambario temperatūros PFM paveikslai pavaizduoti 2.4.10 paveiksle. Šioje keramikoje galima

išskirti bent dviejų tipų grūdus. Dideliuose grūduose ($> 5 \mu\text{m}$) stebima polidomeninė, beveik reguliari struktūra, primenanti klasikinius feroelektrikus. Šie grūdai pažymėti raudonai 2.4.10 paveiksluose. Mažesniuose grūduose kvazi-reguliari domenų struktūra nebuvo stebėta. Šie grūdai yra monodomeniniai. Keramikoje egzistuoja ir dar viena struktūra, kurioje PFM signalas yra stipriausias. Tai yra susiję su nukrypimu nuo stroncio-švino stechiometrijos (tai yra patvirtinta EDS ir TOF-SIMS eksperimentais, kurie yra pateikti disertacijos antrame priede). Šie grūdėliai užima mažiau nei dešimt procentų skenuoto ploto.



2.4.10 paveikslas. Lokalus pjezo-atsakas 0.1NBT-0.6ST-0.3PT kietajame tirpale: (a) paviršiaus topografija; (b) VPFM signalo amplitudė; (c) LPFM signalo amplitudė

PFM signalas fazinio virsmo aplinkoje išnyksta dideliuose grūduose, tačiau mažesniuose jis išlieka bent 90 K virš virsmo temperatūros. Tai rodo, jog didžiuosiuose grūduose vykstantis fazinis virsmas primena normalaus feroelektriko elgseną. Mažuosiuose grūduose signalas palaipsniui silpnėja, kol gana žymiai sumažėja tik virš 400 K temperatūros. Šie dalykai paaiškina liekamosios poliarizacijos temperatūrinę priklausomybę aukščiau fazinio virsmo temperatūros (t. y. liekamoji poliarizacija yra susijusi su mažais grūdais ir nėra lygi nuliui aukščiau virsmo temperatūros). Plati dielektrinė dispersija gali būti susijusi su vieno tipo grūdais ar domenų sienelėmis. Tai paaiškintų dielektrinio piko pastovią padėtį nuo temperatūros (esant skirtingam zondavimo dažniui).

Nors kompleksinė cheminė netvarka gali indukuoti sudėtingas polines struktūras, tačiau ženklūs elektromechaninių koeficientų priklausomybės nuo kompozicijos NBT-ST-PT sistemoje nėra. Tai gali būti susiję ir su atsitiktine grūdų orientacija, kuri gali sumažinti domenų sienelių indėlį. Makroskopiniai poliarizacijos ir elektromechaninių

savybių priklausomybės nuo žadinančio elektrinio lauko tą patvirtina. Tokios domeninės struktūros nepridėjo jokių papildomų elektromechaninių netiesiškumų, jie yra vienareikšmiškai susiję su netiesiškumu tarp poliarizacijos ir elektrinio lauko.

3. Išvados

Įvykdžius visus doktorantūros metu išsikeltus uždavinius buvo padarytos šios išvados:

1. Tirtuose netvarkiuose perovskituose dielektrinės anomalijos yra susijusios su relaksacine (centrine) moda. Dielektrinės anomalijos turi tvarkos-netvarkos faziniams virsmams būdingų bruožų. Fononai neturi įtakos faziniams virsmams ir dielektrinėms anomalijoms.
2. Elektrostrikinis atsakas tirtose relaksoriaus-švino titanato sistemose turi tą pačią fizikinę prigimtį ir nepriklauso nuo to, kuriame gardelės mazge yra krūvio netvarka. Elektrostrikinės savybės būtų galima mėginti gerinti, medžiagose, kuriose krūvio netvarka būtų abiejuose perovskito gardelės mazguose.
3. Makroskopinės feroelektrinės ir pjezoelektrinės relaksoriaus-PT sistemos savybės nepriklauso nuo to, kuriame mazge yra krūvio netvarka. Gardelės dinamika abiejose sistemose yra vienoda. Maži kiekiai švino A-srityje nėra efektyvus būdas gerinti pjezoelektrines netvarkių perovskitų savybes.
4. Lokalios polinės struktūros priklauso nuo srities, kurioje egzistuoja krūvio netvarka. Fero-aktyvių jonų poslinkiai skirtingomis kristalografinėmis kryptimis ir jų sąveika su netvarkia matrica yra svarbūs, tačiau makroskopinėms savybėms tai neturi didelės įtakos. Domenų sienelių įtaką elektromechaninėms savybėms būtų galima bandyti gerinti turint krūvio netvarką abiejuose gardelės mazguose.

Bibliografija

1. von Hippel, A. Ferroelectricity, Domain Structure, and Phase Transitions of Barium Titanate. *Rev Mod Phys* **22**, 221–237 (1950).
2. Devonshire, A. F. XCVI. Theory of barium titanate. *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **40**, 1040–1063 (1949).
3. Devonshire, A. F. CIX. Theory of barium titanate—Part II. *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **42**, 1065–1079 (1951).
4. Westphal, V., Kleemann, W. & Glinchuk, M. D. Diffuse phase transitions and random-field-induced domain states of the ‘relaxor’ ferroelectric $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 847–850 (1992).
5. Rödel, J. *et al.* Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 1153–1177 (2009).
6. Shrout, T. R. & Zhang, S. J. Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT? *J. Electroceramics* **19**, 113–126 (2007).
7. Rödel, J. *et al.* Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application. *J. Eur. Ceram. Soc.* **35**, 1659–1681 (2015).
8. Coondoo, I., Panwar, N. & Kholkin, A. Lead-free piezoelectrics: Current status and perspectives. *J. Adv. Dielectr.* **03**, 1330002 (2013).
9. Dittmer, R., Jo, W., Damjanovic, D. & Rödel, J. Lead-free high-temperature dielectrics with wide operational range. *J. Appl. Phys.* **109**, 034107 (2011).
10. Zhang, K. *et al.* Research progress and materials selection guidelines on mixed conducting perovskite-type ceramic membranes for oxygen production. *RSC Adv.* **1**, 1661–1676 (2011).
11. Banys, J., Lapinskas, S., Rudys, S., Greicius, S. & Grigalaitis, R. High Frequency Measurements of Ferroelectrics and Related Materials in Coaxial Line. *Ferroelectrics* **414**, 64–69 (2011).
12. Grigas, J. *Microwave Dielectric Spectroscopy of Ferroelectrics and Related Materials.* (CRC Press, 1996).
13. Grigas, J., Brilingas, A. & Kalesinskas, V. Microwave and millimetre wave dielectric spectroscopy of ferroelectrics. *Ferroelectrics* **107**, 61–66 (1990).

14. Kužel, P. & Petzelt, J. Time-resolved terahertz transmission spectroscopy of dielectrics. *Ferroelectrics* **239**, 79–86 (2000).
15. Kholkin, A. L., Kalinin, S. V., Roelofs, A. & Gruverman, A. Review of Ferroelectric Domain Imaging by Piezoresponse Force Microscopy. in *Scanning Probe Microscopy* (eds. Kalinin, S. & Gruverman, A.) 173–214 (Springer New York, 2007). doi:10.1007/978-0-387-28668-6_7
16. Aksel, E., Forrester, J. S., Kowalski, B., Jones, J. L. & Thomas, P. A. Phase transition sequence in sodium bismuth titanate observed using high-resolution x-ray diffraction. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 222901 (2011).
17. Kusz, J., Suchanicz, J., Böhm, H. & Warczewski, J. High temperature X-ray single crystal study of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$. *Phase Transit.* **70**, 223–229 (1999).
18. Suchanicz, J. Peculiarities of phase transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Ferroelectrics* **190**, 77–81 (1997).
19. Hiruma, Y., Nagata, H. & Takenaka, T. Thermal depoling process and piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics. *J. Appl. Phys.* **105**, 084112 (2009).
20. Vakhrushev, S. B. *et al.* Phase transitions and soft modes in sodium bismuth titanate. *Ferroelectrics* **63**, 153–160 (1985).
21. Schütz, D. *et al.* Lone-Pair-Induced Covalency as the Cause of Temperature- and Field-Induced Instabilities in Bismuth Sodium Titanate. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 2285–2294 (2012).
22. Dorcet, V., Marchet, P. & Trolliard, G. Structural and dielectric studies of the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ – BiFeO_3 system. *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 4371–4374 (2007).
23. Dorcet, V., Trolliard, G. & Boullay, P. Reinvestigation of Phase Transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ by TEM. Part I: First Order Rhombohedral to Orthorhombic Phase Transition. *Chem. Mater.* **20**, 5061–5073 (2008).
24. Trolliard, G. & Dorcet, V. Reinvestigation of Phase Transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ by TEM. Part II: Second Order Orthorhombic to Tetragonal Phase Transition. *Chem. Mater.* **20**, 5074–5082 (2008).
25. Suchanicz, J., Roleder, K., Kwapuliński, J. & Jankowska-Sumara, I. Dielectric and structural relaxation phenomena in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystal. *Phase Transit.* **57**, 173–182 (1996).

26. Kutnjak, Z., Petzelt, J. & Blinc, R. The giant electromechanical response in ferroelectric relaxors as a critical phenomenon. *Nature* **441**, 956–959 (2006).
27. Ishibashi, Y. & Iwata, M. Theory of Morphotropic Phase Boundary in Solid-Solution Systems of Perovskite-Type Oxide Ferroelectrics: Elastic Properties. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 1454 (1999).
28. Ishibashi, Y. & Iwata, M. Morphotropic Phase Boundary in Solid Solution Systems of Perovskite-Type Oxide Ferroelectrics. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L985 (1998).
29. Shrout, T. R., Chang, Z. P., Kim, N. & Markgraf, S. Dielectric behavior of single crystals near the $(1-x)$ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - x PbTiO_3 morphotropic phase boundary. *Ferroelectr. Lett. Sect.* **12**, 63–69 (1990).
30. Zhang Qinhuai, Zhao Xiangyong, Sun Renbing & Luo Haosu. Crystal growth and electric properties of lead-free NBT-BT at compositions near the morphotropic phase boundary. *Phys. Status Solidi A* **208**, 1012–1020 (2011).
31. Kuwata, J., Uchino, K. & Nomura, S. Dielectric and Piezoelectric Properties of $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.09PbTiO_3 Single Crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, 1298 (1982).
32. Ye, Z.-G. High-Performance Piezoelectric Single Crystals of Complex Perovskite Solid Solutions. *MRS Bull.* **34**, 277–283 (2009).
33. Zhang, S. & Li, F. High performance ferroelectric relaxor- PbTiO_3 single crystals: Status and perspective. *J. Appl. Phys.* **111**, 031301 (2012).
34. Ahart, M. *et al.* Origin of morphotropic phase boundaries in ferroelectrics. *Nature* **451**, 545–548 (2008).
35. Shvartsman, V. V. & Lupascu, D. C. Lead-Free Relaxor Ferroelectrics. *J. Am. Ceram. Soc.* **95**, 1–26 (2012).
36. Luo, H., Xu, G., Xu, H., Wang, P. & Yin, Z. Compositional Homogeneity and Electrical Properties of Lead Magnesium Niobate Titanate Single Crystals Grown by a Modified Bridgman Technique. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 5581 (2000).
37. Ye, Z.-G. *et al.* Development of ferroelectric order in relaxor $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ ($0 < x < 0.15$). *Phys. Rev. B* **67**, 104104 (2003).
38. Gehring, P. M., Chen, W., Ye, Z.-G. & Shirane, G. The non-rhombohedral low-temperature structure of PMN–10% PT. *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 7113 (2004).

39. Dkhil, B. *et al.* Local and long range polar order in the relaxor-ferroelectric compounds $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ and $\text{PbMg}_{0.3}\text{Nb}_{0.6}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$. *Phys. Rev. B* **65**, 024104 (2001).
40. Xu, G., Viehland, D., Li, J. F., Gehring, P. M. & Shirane, G. Evidence of decoupled lattice distortion and ferroelectric polarization in the relaxor PMN-PT. *Phys. Rev. B* **68**, 212410 (2003).
41. Kojima, S. & Tsukada, S. Micro-Brillouin Scattering of Relaxor Ferroelectrics with Perovskite Structure. *Ferroelectrics* **405**, 32–38 (2010).
42. Kim, T. H., Kojima, S. & Ko, J.-H. Electric field effects on the dielectric and acoustic anomalies of $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.83}\text{Ti}_{0.17}]\text{O}_3$ single crystals studied by dielectric and Brillouin spectroscopies. *Curr. Appl. Phys.* **14**, 1643–1648 (2014).
43. Helal, M. A., Aftabuzzaman, M., Svirskas, S., Banyas, J. & Kojima, S. Temperature evolution of central peaks and effect of electric field in relaxor ferroelectric $0.83\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.17\text{PbTiO}_3$ single crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 10PB03 (2017).
44. Shvartsman, V. V. & Kholkin, A. L. Investigation of the ferroelectric-relaxor transition in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ ceramics by piezoresponse force microscopy. *J. Appl. Phys.* **108**, 042007 (2010).
45. Shvartsman, V. V. & Kholkin, A. L. Domain structure of $0.8\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.2\text{PbTiO}_3$ studied by piezoresponse force microscopy. *Phys. Rev. B* **69**, 014102 (2004).
46. Svirskas, S. *et al.* Dielectric properties of $0.4 \text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-(0.6-x) \text{SrTiO}_3-x\text{PbTiO}_3$ solid solutions. *Acta Mater.* **64**, 123–132 (2014).
47. Nilsen, W. G. & Skinner, J. G. Raman Spectrum of Strontium Titanate. *J. Chem. Phys.* **48**, 2240–2248 (1968).
48. Uchino, K., Nomura, S., Cross, L. E., Jang, S. J. & Newnham, R. E. Electrostrictive effect in lead magnesium niobate single crystals. *J. Appl. Phys.* **51**, 1142–1145 (1980).
49. Cross, L. E., Jang, S. J., Newnham, R. E., Nomura, S. & Uchino, K. Large electrostrictive effects in relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics* **23**, 187–191 (1980).

Apie autorių

Autorius baigė Kauno „Santaros” gimnaziją su pagyrimu 2008 m.

2008–2012 m. studijavo Vilniaus universiteto Fizikos fakultete ir įgijo elektronikos inžinerijos bakalauro laipsnį;

2013–2014 m. buvo apdovanotas vardine Lietuvos Respublikos prezidento Jono Žemaičio stipendija už gerus mokslinius rezultatus;

2014 m. gavo Švietimo mainų paramos fondo stipendiją dalinėms studijoms Karolio universitete (Praha, Čekija);

2014 m. baigė Telekomunikacijų fizikos ir elektronikos magistro studijas Vilniaus universiteto Fizikos fakultete (Magna Cum Laude);

2014–2018 m. doktorantūros studijos Vilniaus universiteto Fizikos fakultete. Studijų kryptis – fiziniai mokslai (Fizika 02P), vadovas prof. habil. dr. Jūras Banys;

Nuo 2011 m. yra laborantas /inžinierius / jaunesnysis mokslo darbuotojas / lektorius Vilniaus universiteto Fizikos fakultete.

Publikacijos (2014–2018 m.)

Disertacijos tema

1. J. Petzelt, D. Nuzhnyy, V. Bovtun, M. Pasciak, S. Kamba, R. Dittmer, Š. Svirskas, J. Banys, J. Roedel “Peculiar Bi-ion dynamics in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ from terahertz and microwave dielectric spectroscopy”, *Phase transitions*, vol. 87(10–11), 953–965 (2014); DOI: <https://doi.org/10.1080/01411594.2014.953517>;
2. Š. Svirskas, J. Banys, S. Kojima “Broadband dielectric spectroscopy of Pb-based relaxor ferroelectric $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ with intermediate random fields“, *Journal of Applied Physics*, vol. 121, 134101 (2017); DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4979729>;
3. Md Al Helal, Md Aftabuzzaman, S. Svirskas, J. Banys, S. Kojima “Temperature evolution of central peaks and effect of electric field in relaxor ferroelectric $0.83\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.17\text{PbTiO}_3$ single crystals”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 56(10s), 10PB03 (2017); DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.10PB03>;
4. Š. Svirskas, M. Duce, E. Birks, A. Sternberg, J. Banys “Electromechanical properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ solid solutions”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 114, 94–99 (2018); DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2017.11.007>;
5. Š. Svirskas, D. Jablonskas, V. Samulionis, S. Kojima, J. Banys „Is there a spontaneous ferroelectric phase transition in $0.83\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.17\text{PbTiO}_3$ single crystal?” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 748, 127–133 (2018); DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.130>;
6. J. Suchanicz, Š. Svirskas, M. Ivanov, A. Kežionis, J. Banys “Ferroelectric, Dielectric and Optic properties of Mn and Cr doped $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystals”, *Ferroelectrics* (accepted 2018);
7. Š. Svirskas, V. Shvartsman, M. Duce, R. Ignatans, E. Birks, T. Ostapchuk, S. Kamba, D. Lupascu, J. Banys “Two-Phase Dielectric Polar Structures in $0.1\text{NBT}-0.6\text{ST}-0.3\text{PT}$ Solid Solutions”, *Acta Materialia*, vol. 153, 117–125 (2018); DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.04.052>.

Kitos publikacijos

1. J. Belovickis, J. Macutkevic, Š. Svirskas, V. Samulionis, J. Banys, O. Shenderova, V. Borjanovic “Dielectric spectroscopy of polymer based PDMS nanocomposites with ZnO nanoparticles“, *Ferroelectrics*, vol. 479, 82–89 (2015); DOI: <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.1012016>;
2. V. Samulionis, Š. Svirskas, J. Banys, A. Sanchez-Ferrer, A. Mrzel “Ultrasonic and Dielectric Studies of Polyurea Elastomer Composites with Inorganic Nanoparticles“, *Ferroelectrics*, vol. 479, 67–75 (2015); DOI: <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.1011979>;
3. V. Samulionis, Š. Svirskas, J. Banys, A. Sanchez-Ferrer, N. Gimeno, B. Ros “Phase Transitions in Smectic Bent-Core Main-Chain Polymer Networks Detected by Dielectric and Ultrasonic Techniques” *Ferroelectrics*, vol. 479, 76–81 (2015); DOI: <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.1012011>;
4. Š. Svirskas, M. Šimenas, J. Banys, P. Martins, S. Lanceros-Mendez “Dielectric relaxation and ferromagnetic resonance in magnetoelectric (Polyvinylidene-fluoride)/ferrite composites”, *Journal of Polymer Research*, vol. 22, 141 (2015); DOI: <https://doi.org/10.1007/s10965-015-0780-9>;
5. A. Dziaugys, J. Macutkevic, S. Svirskas, R. Juskenas, M. Wencka, J. Banys, S. F. Motria, Yu. Vysochanskii “Maxwell–Wagner relaxation and anomalies of physical properties in $\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{1.7}\text{PS}_3$ mixed material”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 650, 386–392 (2015); DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.261>;
6. J. Belovickis, J. Macutkevič, S. Svirskas, V. Samulionis, J. Banys, O. Shenderova, V. Borjanovic “Ultrasonic and dielectric relaxations in PDMS/ZnO nanocomposite”, *Physica Status Solidi (B)*, vol. 252(12), 2778–2783 (2015); DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.201552383>;
7. M. Silibin, J. Belovickis, S. Svirskas et al. “Polarization reversal in organic-inorganic ferroelectric composites: Modeling and experiment”, *Applied Physics Letters*, vol. 107(14), 142907 (2015); DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4932661>;
8. I. Anusca, S. Balčiūnas, P. Gemeiner, Š. Svirskas, M. Sanlialp, G. Lackner, C. Fettkenhauer, J. Belovickis, V. Samulionis, M. Ivanov, B. Dkhil, J. Banys, V. V. Shvartsman, D. C. Lupascu, “Dielectric Response: Answer to Many Questions in the

Methylammonium Lead Halide Solar Cell Absorbers”, *Advanced Energy Materials*, 1700600 (2017); DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201700600>;

9. Š. Svirskas, J. Belovickis, D. Šemeliovas, P. Martins, S. Lanceros-Méndez and J. Banys “Temperature and frequency dependence of dielectric and piezoelectric response of P(VDF–TrFE)/CoFe₂O₄ magnetoelectric composites”, *Lithuanian Journal of Physics*, Vol. 57, No. 2, 103–111 (2017); DOI: <https://doi.org/10.3952/physics.v57i2.3517>;

10. J. Belovickis, M. Ivanov, Š. Svirskas, V. Samulionis, J. Banys, A. Solnyshkin, S. Gavrilov, K. Nekludov, V. Shvartsman, M. Silibin “Dielectric, Ferroelectric, and Piezoelectric Investigation of Polymer-Based P(VDF-TrFE) Composites”, *Physica Status Solidi(B)*, vol. 255, 1700196–6 (2018); DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.201700196>.