

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJŲ MOKSLŲ CENTRAS

MAKSIM IVANOV

GRŪDŲ DYDŽIO ĮTAKA DIELEKTRINĖMS FEROELEKTRIKŲ IR
RELAKSORIŲ SAVYBĖMS

Daktaro disertacijos santrauka
Technologijos mokslai, Medžiagų inžinerija (08T)

Vilnius, 2014

Disertacija rengta 2010 – 2014 metais Vilniaus universitete.

Mokslinis vadovas:

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

Disertacija ginama Vilniaus universiteto Medžiagų inžinerijos krypties taryboje:

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

Nariai:

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

prof. habil. dr. Antanas Feliksas Orliukas (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T);

doc. dr. Bonifacas Vengalis (Fizinių ir technologijos mokslų centro Puslaidininkų fizikos institutas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T);

prof. dr. Liliana Mitoseriu (“Alexandru Ioan Cuza” universitetas Iašyje, Rumunija, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

Disertacija bus ginama viešame Medžiagų inžinerijos krypties tarybos posėdyje 2014 m. gruodžio mėn. 19 d. 15:00 val. Fizikos fakulteto 815 auditorijoje.

Adresas: Saulėtekio al. 9, Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2014 m. lapkričio mėn. 18 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto, Fizinių ir Technologijų Mokslų Centro bibliotekose ir Vilniaus universiteto interneto svetainėje www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius.

1. Įvadas

Feroelektrikai yra savaimė elektriškai poliarizuotos medžiagos, kurių poliarizaciją galima valdyti išoriniu elektriniu lauku. Feroelektrikai ir feroelektriniai relaksoriai plačiai tyrinėjami dėl potencialių taikymų karinėje, medicinos pramonėse (piezoelektrikai ir piroelektrikai), plataus vartojimo elektronikos (atminties celės, derinami filtrai, kondesatoriai) srityse. Feroelektrikus yra paprasta suprasti iš mokslinės pusės tik kai kuriais atvejais atvejais – nesant defektų ir cheminės netvarkos, nesant kitų anomalijų ar papildomų tvarkos parametrų. Tiek tūrinėse, tiek mažų matmenų medžiagose vyksta daug įvairių procesų. Domenų sienelių ir įtempių formavimasis, mechaniniai įtempimai, sandūrų efektai yra tik kelios iš įdomiausių temų.

Šiuolaikinės technologijos vystosi produktų mažėjimo kryptimi. Todėl yra svarbu suprasti kaip pakinta feroelektrinių medžiagų savybės nanoskopinių matmenų atveju. Aiškėja, kad paviršiai pasidaro itin svarbūs. Pirmiausia, paviršiaus savybės stipriai skiriasi nuo tūrinės medžiagos savybių. Antra, paviršius yra defektas, kuris įtakoja medžiagos tūrį įtvirtindamas feroelektrinių domenų sienelės. Mechaninis įtempimas paviršiuje irgi veikia medžiagos feroelektrines ir kitas savybes. Atsiranda papildomų efektų, kurie įtakoja savybes kartais sunkiai nuspėjama būdais. Taigi, feroelektrikų ir panašių medžiagų dydžio efektų tyrimai svarbūs tiek mokslinė, tiek inžinerine prasme.

1.1. Darbo tikslas ir uždaviniai

Pagrindinis šio darbo tikslas yra suprasti kaip grūdų dydžio mažinimas įtakoja tankių feroelektrinių bei relaksorių keramikų dielektrines savybes ir palyginti su dydžio efektu relaksoriaus milteliuose.

Darbo uždaviniai:

1. Ištirti grūdų dydžio efektą klasikinio relaksoriaus $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) miltelių atveju ir palyginti su PMN keramikomis.
2. Ištirti grūdų dydžio efektą tankios relaksoriaus su savaiminiu feroelektriniu virsmu $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PSN) keramikos atveju ir palyginti su PMN.
3. Ištirti ir sumodeliuoti grūdų dydžio efektą tankiose feroelektrinio 0.36BiScO_3 -

0.64PbTiO₃ (BSPT) keramikose ir palyginti su kitais feroelektrikais ir relaksoriais.

4. Ištirti ar yra dielektrinių anomalijų Ba₂SnO₄ keramikoje ir palyginti su analogiškais tyrimais BaSnO₃ medžiagoje.

Visais atvejais tyrimai atlikti naudojant plačiajuostės dielektrinės spektroskopijos metodus.

1.2. Mokslinis naujumas

1. Pirmą kartą buvo ištirtos klasikinio feroelektrinio relaksoriaus PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (PMN) 15 nm – 1 μm dalelių dydžio miltelių savybės 20 Hz – 1 MHz dažnių ruože bei 100 – 300 K temperatūrų intervale. Nustatyta, kad turi egzistuoti sąveika tarp polinių nanosričių net per tarpgrūdinę terpę tankių keramikų atveju.
2. Pirmą kartą buvo ištirtos feroelektrinio relaksoriaus su savaiminiu faziniu virsmu PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O₃ (PSN) 20 nm – 80 nm grūdų dydžių tankių keramikų savybės 20 Hz – 40 GHz dažnių ruože bei 100 – 500 K temperatūrų intervale. Pastebėta, kad dielektrinė anomalija silpnėja mažinant grūdų dydį, tačiau fazinis virsmas išlieka.
3. Pirmą kartą buvo ištirtos feroelektrinių 0.36BiScO₃-0.64PbTiO₃ (BSPT) 26 nm – 1.6 μm grūdų dydžių tankių keramikų savybės 20 Hz – 55 GHz dažnių ruože bei 100 – 500 K temperatūrų intervale. Nustatyta, kad žemo dažnio indėlių į dielektrinę skvarbą įneša ne įprasti feroelektriniai domenai, o į polines nanosritis panašūs poliniai objektai.
4. Pirmą kartą buvo sumodeliuotos dielektrinės feroelektriko savybės naudojant efektyvios terpės aproksimaciją nedarant jokių prielaidų apie vidines medžiagos savybes. Modelis pritaikytas tiriant BSPT keramiką. Nustatyta, kad apibendrintą branduolio-kevalo modelį galima taikyti feroelektrinių keramikų savybių aprašymui.
5. Pirmą kartą buvo tirtos elektrinės keramikos Ba₂SnO₄ savybės. 300 K – 1000 K temperatūrų ruože nebuvo rasta jokių dielektrinių anomalijų.

1.3. Ginamieji teiginiai

1. Polinės nanosritys labai stipriai įtakoja tūrinės relaksorių savybes, tačiau jos nelemia feroelektrinės fazės atsiradimo. Medžiagos morfologija (pvz. keramikų grūdų dydis, sluoksnių storis) lemia nanosričių augimą bei sąveikas, tokiu būdu įtakojamos tūrinės savybės.
2. Efektyvios terpės aproksimacija gali paaiškinti feroelektrikų ir relaksorių dielektrinių savybių priklausomybę nuo grūdų dydžio tik, jei žinomas sąryšis tarp dydžio ir grūdų viduje esančios medžiagos savybių.
3. Feroelektrikuose yra polinių objektų, kurie nėra feroelektriniai domenai ir yra panašūs į relaksorių polines nanosritis. Jų indėlis į dielektrinę skvarbą yra palyginamas su visų kitų procesų (pvz. domenų sienelių ir polinių modų) indėliais. Šių objektų dydžio priklausomybė nuo granulių dydžio tenkina Kittel'io dėsnį.

1.4. Disertacijos struktūra

Disertacija sudaryta iš 8 skyrių. Darbe yra 90 puslapių, 1 lentelė, 21 paveikslas ir 141 cituotų literatūros šaltinių.

Pirmasis skyrius – įvadas, jame pateikiami darbo tikslai ir uždaviniai, mokslinis naujumas, ginamieji teiginiai, publikacijų ir pranešimų konferencijose sąrašai. **Antrajame skyriuje** yra apžvelgta literatūra disertacijos tema – dinaminės dielektrinės savybės tolydžiose terpėse, efektyvios terpės aproksimacijos teorija, kas yra feroelektrikai ir feroelektriniai relaksoriai, bei dydžio efektai šiose medžiagose. Eksperimentiniai dielektrinės spektroskopijos metodai apžvelgti **trečiajame skyriuje**. **Ketvirtajame skyriuje** pateikti doktorantūros metu gauti eksperimentiniai rezultatai tiriant feroelektrinius relaksorius. **Penktajame skyriuje** pateikti doktorantūros metu gauti eksperimentiniai ir modeliavimo rezultatai tiriant feroelektrinę medžiagą BSPT. **Šeštajame skyriuje** pateikti doktorantūros metu gauti eksperimentiniai rezultatai tiriant bario stanatą ir bario ortostanatą. **Septintajame skyriuje** pateiktos disertacijos išvados. **Aštuntasis skyrius** yra cituotos literatūros sąrašas.

Toliau yra pateikiamos svarbiausios disertacijos dalys pradedant antruoju skyriumi. Pirmojo disertacijos skyriaus turinys atspindimas pirmojo šios santraukos skyriaus.

2. Apžvalga

2.1. Vienalyčių terpių dinaminės dielektrinės savybės

Dielektrinė skvarba gali būti apibrėžiama įvairiai, dažniausiai kiek kartų išorinis elektrinis laukas yra sumažinamas dielektriko viduje.

Paprasčiausiu atveju dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo dažnio aprašoma Debye'jaus formule:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau} \quad (1)$$

Čia, ε_{∞} yra visų aukštesnių dažnių procesų indėlis, $\Delta\varepsilon$ yra proceso dielektrinis stipris, τ yra sistemos relaksacijos trukmė.

Dažnai yra svarbu įskaityti relaksacijos trukmių pasiskirstymą. Tokiais atvejais dielektrinės skvarbos priklausomybę nuo dažnio neretai galima aprašyti Cole-Cole formule (2) [1]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (2)$$

Čia parametras α apibrėžia pasiskirstymo plotį.

2.2. Efektyvios terpės aproksimacija

Nevienalyčių terpių (kompozitų) dielektrinės savybės gali skirtis nuo sudedamųjų dalių savybių. Analitiškai yra paprasta nagrinėti sistemas su mažais nevienalytiškumais. Tai yra kvazistatinė arba efektyvios terpės aproksimacija (ETA) [2].

Šios aproksimacijos atveju yra prasmė įvesti efektyvią dielektrinę skvarbą, kuri yra matuojama makroskopinio eksperimento metu.

Bendru atveju apskaičiuoti efektyvią dielektrinę skvarbą yra sudėtinga, nes ji priklauso ne tik nuo sudedamųjų dalių dielektrinių skvarbų, bet ir nuo jų tūrinių dalių bei jų geometrijos. Tačiau keramikų atveju yra sukurtas apibendrintas branduolio-kevalo modelis (dar žinomas kaip apibendrintas plytų sienos modelis) [3], kuris galioja tankiai

supakuotų bet kokios formos branduolių, atskirtų plonu kevalu, atveju. Šiuo atveju efektyvi dielektrinė skvarba yra:

$$\varepsilon = \varepsilon_s \frac{x-n}{1-n} + \frac{1-x}{1-n} \cdot \frac{\varepsilon_c \varepsilon_s}{(1-n)\varepsilon_s + n\varepsilon_c} \quad (3)$$

Čia, ε_s yra kevalo medžiagos dielektrinė skvarba, ε_c yra branduolio (tūrinė) dielektrinė skvarba, x yra tūrinė kevalo dalis, parametras $n = x/3$ įskaito kompozito geometriją.

2.3. Feroelektrikai

Feroelektrikai yra savaimė poliarizuotos medžiagos, kurių poliarizaciją galima valdyti išoriniu elektriniu lauku. Paprastai yra tikimasi, kad medžiaga yra vienodai poliarizuota visame tūryje. Tačiau tai nėra energetiškai naudinga baigtinio dydžio kristaluose, ir susiformuoja domenai. Pirmą kartą teoriškai šis efektas buvo aprašytas Kittel'io [4]. Domenai sudaro tam tikrą struktūrą. Plokštelių atveju tai yra periodiškai išsidėsčiusios juostelės. Kadangi įtempimai ties domenų sienelėmis lemia jų aukštą potencinę energiją, egzistuoja tam tikras optimalus domenų plotis:

$$D = \sqrt{\frac{\sigma}{U}} T \quad (4)$$

Čia, D yra domeno plotis, σ yra domenų sienelių energijos tankis (pločio vienetui), U yra domeno energijos tankis (tūrio vienetui), T yra plokštelės storis.

Mažų kintamų elektrinių laukų atveju domenai keis savo matmenis siekiant sumažinti suminę sistemos energiją. Šis procesas dažnai vadinamas domenų sienelių judėjimų, nes iš matematinės pusės žiūrint tai yra tas pats. Šie poslinkiai keis suminę sistemos poliarizaciją. Jei laukai maži, tai vyks kvazitiesiškai. Šie poliarizacijos pokyčiai gali būti siejami su medžiagos poliarizuojamumu. Tas reiškia, kad domenų sienelės duoda indėlį į suminę dielektrinę skvarbą.

2.4. Feroelektriniai relaksoriai

Feroelektriniai relaksoriai yra netvarkių kristalų grupė, turinti tam tikrų savybių ir struktūrą. Aukštoje temperatūroje jie yra paraelektrinėje fazėje, kuri panaši į įprastų

feroelektrikų paraelektrinę fazę. Mažinant temperatūrą juose pradeda formuotis polinės sritys, kurių dydis yra nanoskopinis, o poliarizacijos kryptis yra atsitiktinė. Formavimasis prasideda taip vadinamojoje Burns'o temperatūroje [5], kuri negali būti siejama su tikru faziniu virsmu, nes nevyksta jokie struktūros pokyčiai makro- ar mezoskopiniame mastelyje. Nepaisant to, polinės nanosritys stipriai paveikia kristalo fizikines savybes. Šaldant jų dinamika lėtėja ir užšąla tam tikroje (užšalimo) temperatūroje T_0 , tačiau vidutinė simetrija lieka kubinė.

Atsitiktinis skirtingų jonų išsidėstymas kristalografiškai ekvivalenčiose vietose yra bendra relaksorių savybė. Pirmi atrasti relaksoriai turi cheminę netvarką tarp nevienodo valentingumo jonų, pvz. $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) [6] ir $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ (PST)[7]. Neseniai buvo parodyta, jog nemažai homovalentiškų kietųjų tirpalų, pvz. $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ (BTZ) [8], [9] ir $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ [10], irgi gali turėti relaksorių savybių.

Vogel'io ir Fulcher'io dėsnis dažnai aprašo relaksorių relaksacijos trukmę [11]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B(T - T_0)}\right) \quad (5)$$

čia τ_0 yra relaksacijos trukmė aukštoje temperatūroje, E_A – aktyvacijos energija, T_0 – užšalimo temperatūra, k_B – Boltzmann'o konstanta.

2.5. Dydžio efektai

Klasikinių feroelektrikų atveju (pvz. BaTiO_3 ir PbTiO_3) eksperimentiniai rezultatai yra daugmaž suprausti, tačiau tyrimai jų nanoskopinių darinių yra intensyviai vykdomi ir kartais yra gan prieštaringi [12]. Yra sukurta daug modelių, pvz. modifikuota Landau-Ginzburg'o teorija [13], efektyvios terpės teorija [14], kurie buvo pateikti literatūroje siekiant paaiškinti stebimus reiškinius.

Grūdų dydžio poveikis relaksorių dielektrinėms savybėms pagrinde tiriamas prie žemesnių nei 1 MHz dažnių [15]–[18]. Nustatyta, kad PMN dielektrinė skvarba prie šių dažnių mažėja mažinant grūdų dydį ir tai galima kokybiškai paaiškinti naudojant branduolio-kevalo modelį [19].

3. Eksperimentiniai metodai

Šiame darbe gauti rezultatai gauti naudojant plačiajuostės dielektrinės spektroskopijos metodus.

Tyrimai buvo vykdomi naudojant Hewlett Packard 4284A LCR matuoklį žemų (20 Hz – 1 MHz) dažnių intervale. Buvo matuojami talpa ir nuostolių tangentas. Keramikinių bandinių kontaktas padarytas naudojant sidabro pastą. Milteliai buvo matuojami specialiame laikiklyje.

Temperatūra buvo matuojama naudojant 100 Ω platinos temperatūros jutiklį ir Keithley Integra 2700 multimetą. Temperatūros kitimo greitis buvo palaikomas apie 1 K/min.

Dielektrinė skvarba buvo apskaičiuota naudojant plokščio kondensatoriaus modelį:

$$\begin{aligned}\varepsilon' &= \frac{(C_x - C_0)d}{\varepsilon_0 S} + 1, \\ \varepsilon'' &= \frac{\varepsilon'(C_x \operatorname{tg}(\delta_x) - C_0 \operatorname{tg}(\delta_0))}{C_x - C_0}\end{aligned}\quad (6)$$

Čia, C_x ir $\operatorname{tg}(\delta_x)$ yra sistemos su bandiniu atitinkamai talpa ir nuostolių tangentas, C_0 ir $\operatorname{tg}(\delta_0)$ – tuščios sistemos talpa ir nuostolių tangentas, ε_0 – elektrinė konstanta, d ir S – bandinio aukštis bei kontakto plotas.

Vektorinis grandinių analizatorius Agilent 8714ET buvo naudojamas 300 kHz – 3 GHz dažnių diapazone. Bandinys buvo jungiamas bendraašės linijos gale. Analizatoriumi buvo matuojamas atspindžio nuo bandinio koeficientas.

Panašiai kaip ir žemų dažnių atveju, temperatūra buvo matuojama naudojant 100 Ω platinos temperatūros jutiklį ir Keithley Integra 2700 multimetą. Temperatūros kitimo greitis buvo palaikomas apie 1 K/min.

Dielektrinė skvarba buvo apskaičiuojama panašiai kaip ir žemų dažnių atveju (formulė (6)):

$$\varepsilon^* = \frac{(C_x^* - C_0^*)d}{\varepsilon_0 S} + 1 \quad (7)$$

Čia, C_x^* ir C_0^* yra sistemos su ir be bandinio kompleksinės talpos, kas leidžia turėti paprastesnes matematinės išraiškas.

Vektoriniu grandinių analizatoriumi yra matuojamas atspindžio koeficientas, tad

talpa turi būt apskaičiuota:

$$Y^* = j\omega C^* = \frac{1}{Z_0} \frac{1-R^*}{1+R^*} \quad (8)$$

Superaukštų dažnių (8 – 55 GHz) intervale reikia naudoti kitą metodą. Mūsų atveju buvo naudojamos bangolaidinės sistemos. Bandinys yra dielektrinis strypelis, patalpintas centre ir statmenai plačiajai bangolaidžio sienelei. Absoliutūs atspindžio ir praėjimo koeficientai buvo matuoti naudojant Elmika R2400 skaliarinius grandinių analizatorius.

Temperatūra buvo matuojama naudojant vario ir konstantano termoporą ir Keithley Integra 2700 multimetra. Temperatūros kitimo greitis buvo palaikomas apie 1 K/min.

Dielektrinis strypukas bangolaidyje yra netolygumas, kuris sklaido dalį spinduliuotės. Kompleksinė dielektrinė skvarba gali būti rasta sprendžiant netiesinę lygtį $\varepsilon^* = f(R, T)$ arba $\varepsilon^* = f(R^*)$ (čia R^* ir T^* yra kompleksiniai atspindžio ir praėjimo koeficientai).

Deja, realybėje tiksli analitinė dielektrinės skvarbos išraiška nėra žinoma šiuo atveju [22]. Tačiau yra įmanoma išspręsti optimizavimo uždavinį, kurio forma

$$\begin{aligned} R &= f_1(\varepsilon', \varepsilon''), \\ T &= f_2(\varepsilon', \varepsilon'') \end{aligned} \quad (9)$$

Optimizavimo procedūra gali būti sustabdyta kai

$$|R - f_1(\varepsilon', \varepsilon'')| < \delta \quad \text{and} \quad |T - f_2(\varepsilon', \varepsilon'')| < \delta \quad (10)$$

Čia, δ – skaičiavimo tikslumas. Dielektrinės skvarbos vertės gaunamos, kai tenkinamos (10) nelygybės.

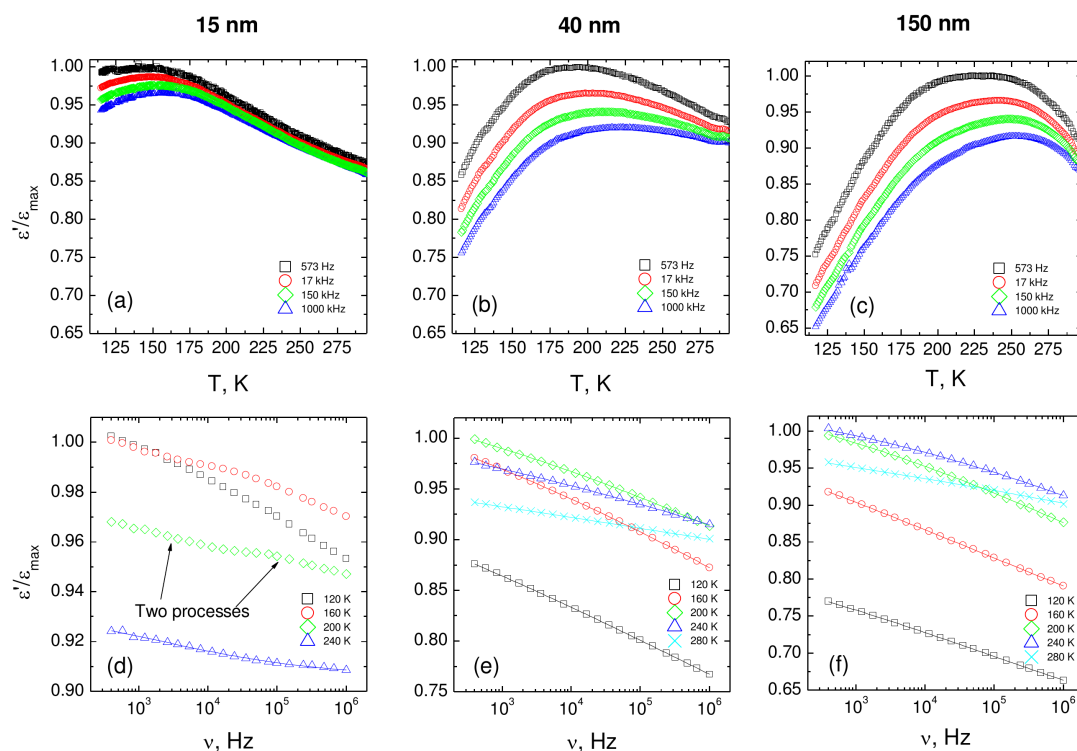
4. Eksperimentiniai rezultatai: relaksoriai

4.1. $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ miltelių dielektriniai tyrimai

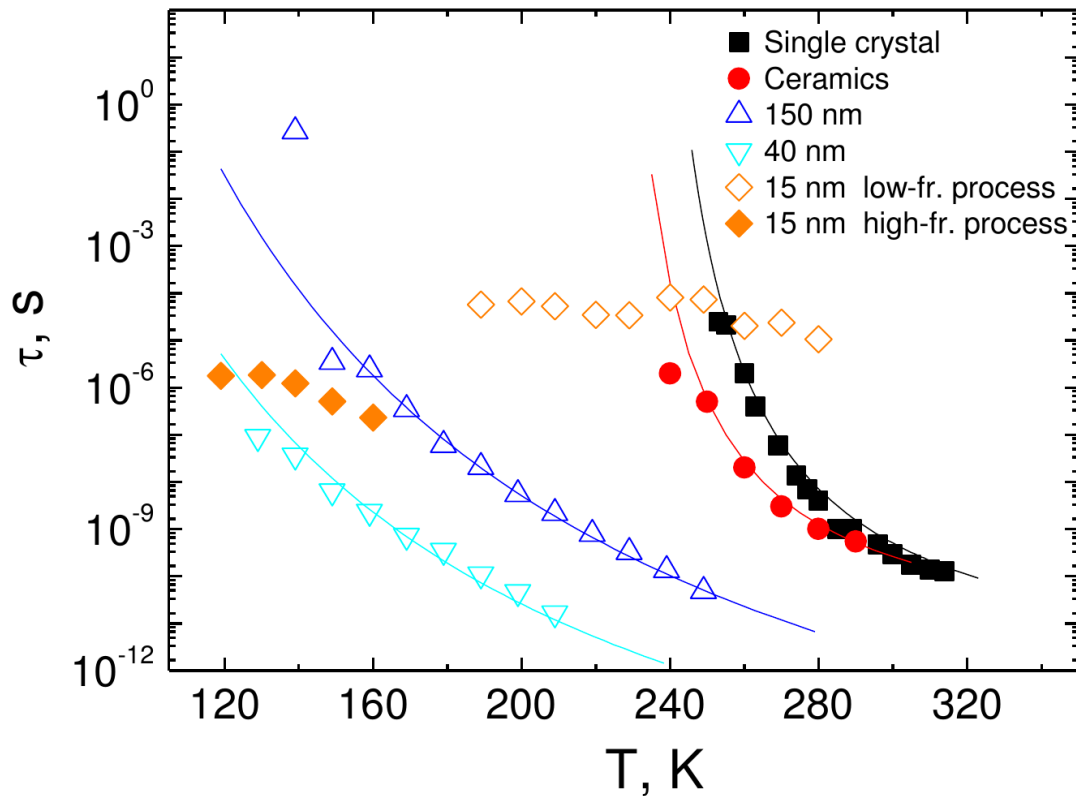
$\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (dar žinoma kaip PMN) yra perovskito struktūros medžiaga, žinoma kaip klasikinis relaksorius ir buvo vienas iš pirmųjų sukurtas bei labiausiai ištirtas [23]–[25]. Jis pasižymi plačia dielektrine anomalija aplink 270 K su skvarba apie 10000, kurios nedidelę dalį sudaro polinių fononinių modų indėlis. Nepasižymi jokiais savaiminiais faziniais virsmis, o užšalimo temperatūra yra apie 225 K.

4.1.1 Eksperimentiniai rezultatai

PMN miltelių sintezė aprašyta [26]. Dielektriniai tyrimai buvo atlikti tik žemų dažnių intervale (20 Hz – 1 MHz naudojant HP 4284A LCR matuoklį) dėl sudėtingumų talpinant miltelius į bendraašę liniją.



Pav. 4.1.1. Temperatūrinės (a, b ir c) ir dažninės (d, e and f) realiosios normalizuotos įvairių grūdų dydžių PMN miltelių dielektrinės skvarbos dalies priklausomybės. Ištinės linijos yra aproksimacijos Cole-Cole lygtimi.



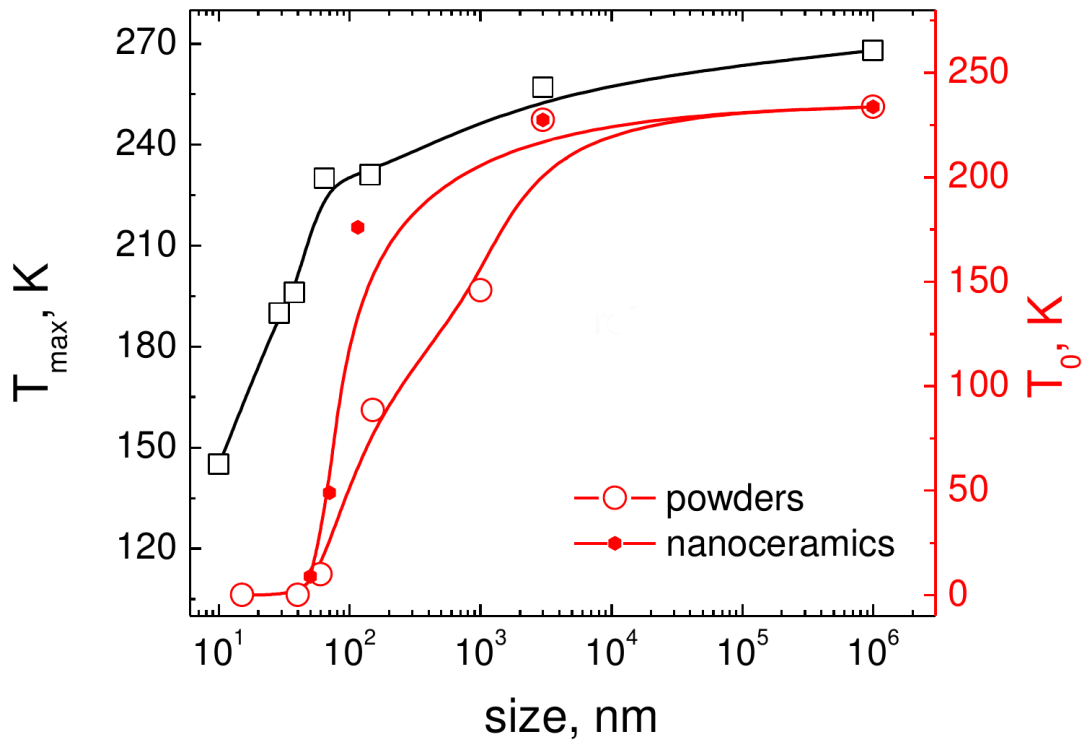
Pav. 4.1.2. PMN miltelių relaksacijos trukmės priklausomybės nuo temperatūros bei grūdų dydžio. Išsines linijos yra aproksimacijos Vogel-Fulcher lygtimi.

Temperatūrinės ir dažninės dielektrinės skvarbos priklausomybės atvaizduotos 4.1.1 paveiksle. Dielektrinė skvarba normalizuota į didžiausią toje medžiagoje išmatuotą vertę, nes nebuvo įmanoma nustatyti bandinių porėtumo. Matome, jog anomalija juda aukštesnių temperatūrų link didėjant miltelių grūdų dydžiui (pav. 4.1.1 (a), (b), (c)). Be to, matome, kad dielektrinė skvarba mažiau priklauso nuo dažnio mažėjant dalelėms.

Kita vertus, dažninėse priklausomybėse matoma pakankamai didelė dispersijos sritis (pav. 4.1.1 (d), (e) ir (f)).

Ekperimentiniai duomenys buvo aproksimuoti Cole-Cole lygtimi (2). Dispersijos sritys yra plačios visais atvejais, išskyrus smulkiausių grūdų miltelius (15 nm). Šiuo atveju buvo stebimi du persiklojantys relaksaciniai procesai žemiau už 200 K. Vidutinės relaksacijos trukmės, gautos naudojant Cole-Cole formules, buvo aprašytos naudojant Vogel-Fulcher dėsnį (pav. 4.1.2, formulė (5)).

Aproksimacijos gerai aprašo ekperimentinius rezultatus (išsines linijos 4.1.2 paveiksle) išskyrus smulkiausių dalelių miltelius, kurių relaksacijos trukmės praktiškai



Pav. 4.1.3. PMN miltelių T_{max} 1 kHz dažnyje (juodi kvadratai) ir užšalimo temperatūros milteliuose (raudoni skrituliai) bei keramikose (raudoni šešiakampiai) priklausomybės nuo grūdų dydžio. Du dešiniausi taškai paimti iš [78], [79]. Keramikų duomenys paimti iš [26]. Ištininės linijos yra paaiškinamosios.

nepriklauso nuo temperatūros, kas sutampa su anksčiau stebėtu relaksoriaus savybių išnykimu mažų grūdų atveju [15].

Miltelių maksimalios skvarbos temperatūros T_{max} ir užšalimo temperatūros T_0 priklausomybės nuo grūdų dydžio atvaizduotos pav. 4.1.3. Abi priklausomybės yra panašios: T_{max} tolydžiai mažėja esant dideliems grūdams, tačiau staigiai sumažėja T_{max} kai grūdai smulkesni nei 60 nm. Analogiškai, užšalimo temperatūra pasiekia nulį kai grūdų dydis mažesnis nei 40 nm.

4.1.2 Miltelių ir keramikų palyginimas

Nanogrūdinių PMN keramikų tyrimai buvo pristatyti [26]. Čia bus palygintos miltelių ir [26] pateiktų keramikų savybės.

Kuo didesni grūdai, tuo aukštesnė užšalimo temperatūra. Kita vertus, Vogel-Fulcher

dėsnis yra kolektyvinio proceso požymis [28]. Grūdų ribos riboja polinių nanosričių sąveika tarp gretimų grūdų. Kuo mažesni grūdai, tuo mažesnis koreliacijos atstumas tarp nanosričių. Taigi, užšalimo temperatūra mažės mažinant grūdus, ir reiškinys turėti išnykti itin smulkių grūdų atveju. Būtent tai ir yra stebima mūsų atveju.

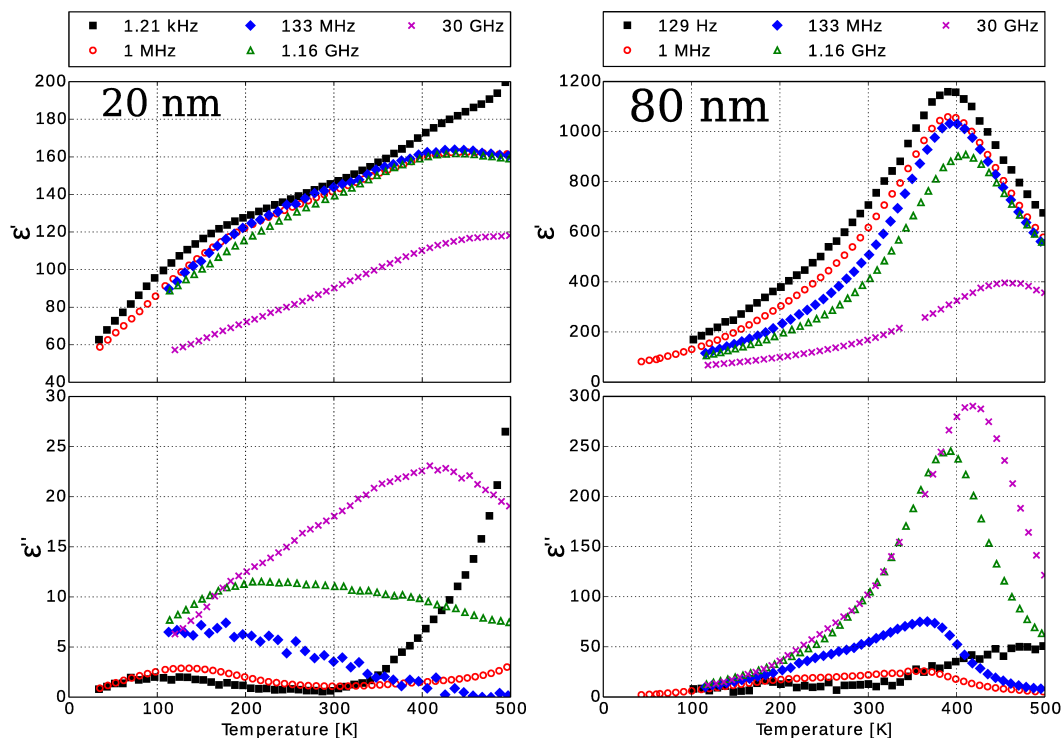
Dielektrinės skvarbos maksimumo temperatūra T_{\max} didėja didėjant grūdams tiek keramikose, tiek milteliuose. Tačiau tai nėra visiška tiesa keramikose, nes žemuose dažniuose priklausomybė yra priešinga – kuo didesni grūdai, tuo žemesnė maksimumo temperatūra. Veikiausiai keramikose tarp grūdų dar galima kažkokia sąveika, kurios nėra milteliuose. Sąveika galėtų vykti per mechaninius įtempimus. Šios sąveikos mechanizmas galėtų būti atskiro tyrimo tikslas.

Smulčiausių grūdų miltelių savybės labai išsiskiria iš kitų. Dvi silpnos relaksacijos sritys nėra stebimos stambių grūdų atveju, kur stebimas tik vienas procesas. [26] buvo atlikti ^{93}Nb branduolių magnetinio rezonanso tyrimai siekiant paaiškinti šį faktą. Buvo parodyta, kad sukinio-gardelės relaksacija yra aprašoma dviem procesais tiek smulkių, tiek stambių grūdų atveju. Veikiausiai, smulkių grūdų atveju pagrindinis, su relaksoriaus savybėmis susietas procesas, susilpnėja. Rezultate tampa matomi kiti du, kurie yra stebimi ir BMR pagalba. Jie turėtų egzistuoti ir stambių grūdų miltelių atveju, tačiau juos užgožia pagrindinis procesas.

4.2. Nanogrūdinės $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ keramikos

Relaksorius feroelektrikas $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PSN) yra viena iš klasikinių relaksoriaus tipo medžiagų. Pagrindinis skirtumas nuo kitų klasikinių relaksorių yra savaiminio pirmos rūšies feroelektrinio fazinio virsmo buvimas 367 K temperatūroje [29]. Taigi, dydžio efektai PSN medžiagoje turėtų skirtis nuo kitų klasikinių relaksorių bei klasikinių feroelektrikų.

Pirmieji nanogrūdinių PSN keramikų tyrimai pateikti [30]. Juos sudarė rentgeno difrakcijos bei dielektrinės spektroskopijos tyrimai 1 – 1000 kHz dažnių intervale. Buvo parodyta, jog feroelektrinėje fazėje yra romboedrinės $R3m$ ir monoklininės Pm struktūrų mišinys. Aukštoje temperatūroje buvo gauta gryna kubinė $\text{Pm}\bar{3}m$ struktūra nepriklausomai nuo grūdų dydžio. Tai reiškia, jog grūdų dydis įtakoja fazinio virsmo

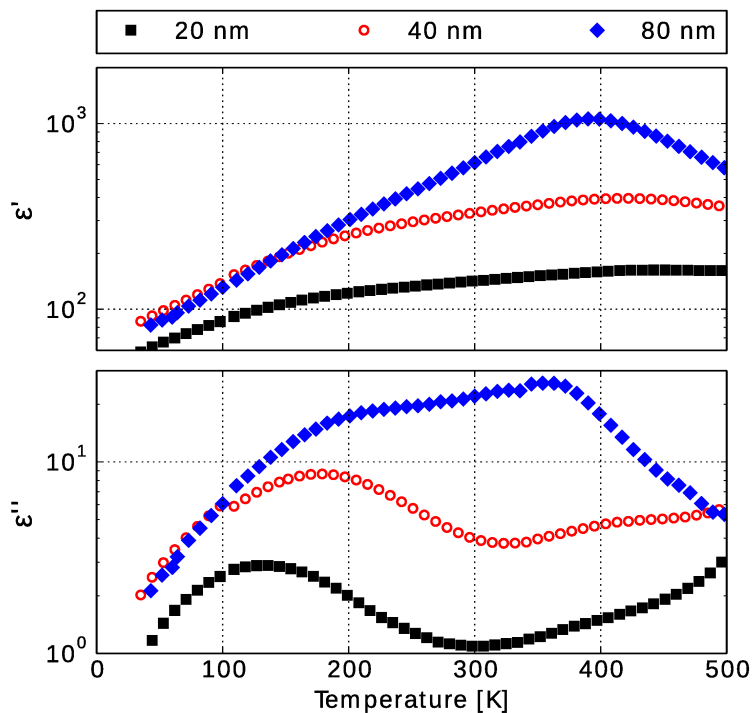


Pav. 4.2.1. 20 nm (kairėje) ir 80 nm (dešinėje) PSN keramikų realiosios (viršuje) ir realiosios (apačioje) dielektrinės skvarbos dalių temperatūrinės priklausomybės. Duomenys paimti iš [31].

mechanizmą.

Vėliau kai kurie bandiniai, tirti [30], buvo tiriami disertacijos autoriaus plačiajuostės dielektrinės spektroskopijos metodais 100 Hz – 55 GHz dažnių intervale [31]. Temperatūrinės dielektrinės skvarbos priklausomybės 20 nm ir 80 nm keramikų atveju pateiktos 4.2.1 paveiksle. Savaiminis fazinis virsmas nėra stebimas, yra matomi gryno relaksoriaus požymiai. Panašus efektas buvo ankščiau stebimas PMN-35%PT [20]. Virsmo nebūvimas buvo aiškinamas tuo, kad grūdų sienelės riboja nanosričių perkoliaciją. Tačiau rentgeno difrakcijos tyrimai aiškiai parodė struktūrinio virsmo būvimą [30]. Tai reiškia, kad grūdų sienos neužslopiną virsmo, tačiau dielektrinė anomalija pagrinde įtakojama kažko kitko – polinių nanosričių. Grūdų sienelės užslopiną šį indėlį, kas pakeičia medžiagos simetriją feroelektrinėje fazėje.

Paveiksle 4.2.2 galima stebėti kaip grūdų mažinimas slopina anomaliją apie 400 K, o pati anomalija kiek slenka aukštesnių temperatūrų link. Šis poslinkis negali būti paaiškintas elektrinio laidumo padidėjimu, nes iš pav. 4.2.1 matome, jog smulkiausių



Pav. 4.2.2. Įvairių grūdų PSN keramikų realiosios (viršuje) ir menamosios (apačioje) dielektrinės skvarbos dalių temperatūrinės priklausomybės 1 MHz dažnyje.

grūdų keramikoje dispersijos 1 MHz dažnyje nėra.

Iš dielektrinių nuostolių pav. 4.2.2 galima matyti, kad žemos temperatūros procesas slenka žemesnių temperatūrų link mažinant grūdus, o patys nuostoliai mažėja. Tai galima paaiškinti polinėmis nanosritimis, kurios egzistuoja feroelektrinėje terpėje. Sąveikos tarp nanosričių mažėja mažesniuose grūduose. Be to, vidutinis sričių dydis bus mažesnis. Taigi, elektrinis laukas judintų mažesnės masės sritis, kas lemtų mažesnę relaksacijos trukmę.

Anomalijos poslinkį galima aiškinti ir efektyvios terpės teorija. Branduolio-kevalo struktūros atveju kuo mažesnis grūdas, tuo mažesnė trukmė, jei kevalo skvarba yra mažesnė nei branduolio [32]. Tačiau šis efektas yra matomas tik esant dideliame dydžių skirtumui tarp grūdų, ko nėra mūsų atveju. Tai palaiko nanosričių įtakos teoriją.

4.3. Santrauka

PMN milteliuose ir PSN tankiose keramikose buvo stebimi sudėtingi dydžio

efektai. Kokybiškai dielektrinių savybių priklausomybė nuo dydžio gali būti aiškinama branduolio-kevalo struktūra. Tačiau, vien šio modelio neužtenka viskam paaiškinti kiekybiškai, grūdų viduje esančios medžiagos savybių priklausomybė nuo dydžio irgi turi būti žinoma. Grūdų sienos riboja polinių nanosričių augimą ir sąveikas, kas įtakoja užšalimo temperatūrą bei relaksacijos trukmę. Tačiau keramikose turi būti sąveika tarp sričių, esančių skirtinguose grūduose.

Polinės nanosritys yra labai svarbios dielektrinėms relaksorių savybėms. Kita vertus, PSN keramikose stebimas savaiminis fazinis virsmas nėra lemiamas vien nanosričių, nes dielektrinės anomalijos slopinimas keičia mažiausios energijos gardelės struktūrą, tačiau virsmo nepanaikina.

5. Eksperimentiniai rezultatai: 0.36BiScO₃-0.64PbTiO₃

Pjezoelektrinės medžiagos, daugybė kurių yra feroelektrikai, yra labai svarbios mūsų kasdieniam gyvenimui [33]–[35]. (1-x)BiScO₃-xPbTiO₃ (BS-PT) kietieji tirpalai turi morfotropinę fazių sandūrą apie x=0.64 su fazinio virsmo temperatūra apie 450 °C [36].

Plačiauojusčiai dielektriniai BS-PT stambių grūdų keramikų tyrimai buvo ankščiau pateikti [37], ir tuomet buvo iškelti keli klausimai. Nebuvo aišku kas yra dispersijos, panašios į relaksorių, priežastis. Ji buvo susieta su fraktalinių objektų, galimai polinių nanosričių, egzistuojančių feroelektrinėje matricoje, buvimu.

5.1. Plačiajuostės dielektrinės savybės

Temperatūrinės dielektrinių savybių priklausomybės pateiktos 5.1.1 paveiksle. Matome, jog visais atvejais stebima į relaksorius panaši anomalija žemiau 300 K.

Dielektrinės skvarbos temperatūrinių priklausomybių kitimas nuo grūdo dydžio matomas 5.1.2 paveiksle. Matome, kad prie 11 kHz, kuo mažesni grūdai, tuo siauresni dielektrinių nuostolių pikai. Be to, tiek reali, tiek menamoji dalis mažėja mažėjant grūdams. Vienintelė išimtis – stambių grūdų keramika, kurios skvarba kiek mažesnė nei smulkesnės 200 nm keramikos.

Įdomu, kad keramikos yra neatskiriamos mikrobangų diapazone. Panašus efektas buvo stebimas PMN-35PT [20]. Tai reiškia, kad pagrindinis, nuo grūdų dydžio priklausantis, procesas yra žemadažnis.

Dažninės dielektrinės skvarbos priklausomybės yra pateiktos pav. 5.1.3. Eksperimentiniai rezultatai aproksimuoti kelių Cole-Cole tipo procesų superpozicija (ištisinės linijos, formulė (11)).

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \sum_{k=1}^N \frac{\Delta\varepsilon_k}{1 + (i\omega\tau_k)^{1-\alpha_k}} \quad (11)$$

Čia, N yra procesų kiekis, kuris buvo lygus 3 stambių grūdų keramikų atveju ir 2 kitais atvejais.

Pirmasis procesas yra žemadažnis ir matomas aukštesnėse temperatūrose. Tai yra

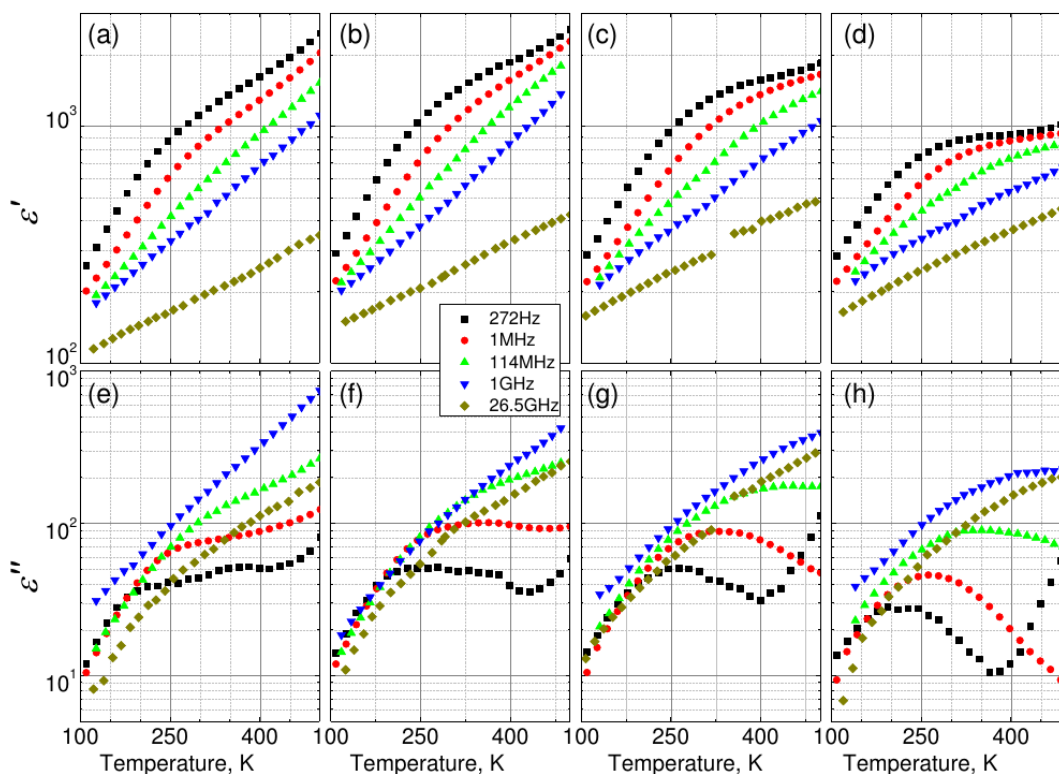
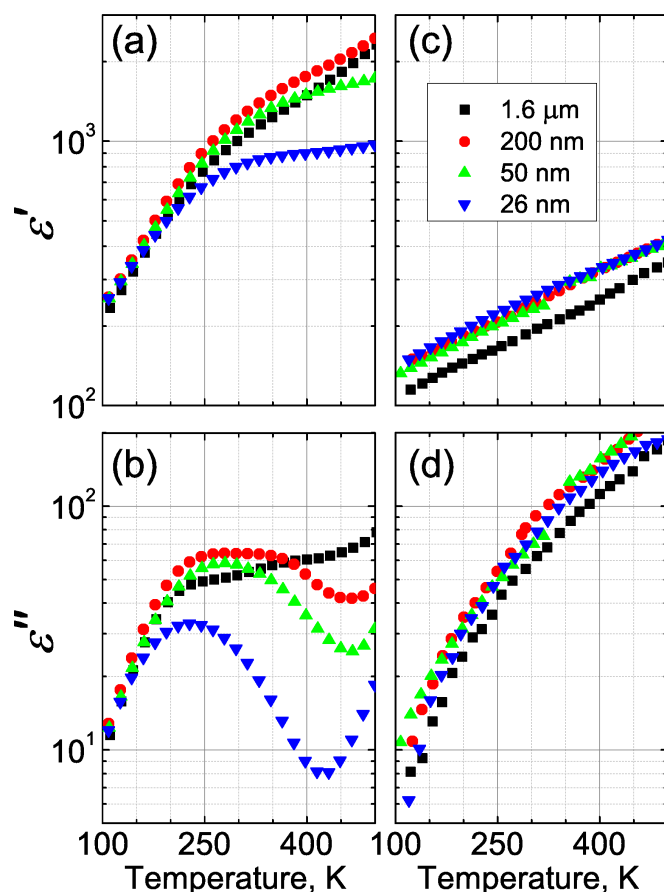


Figure 5.1.1. Temperatūrinės realiosios ((a), (b), (c) ir (d)) ir menamosios((e), (f), (g) ir (h)) dielektrinės skvarbos dalių priklausomybės $1.6 \mu\text{m}$ ((a) ir (e)), 200 nm ((b) ir (f)), 50 nm ((c) ir (g)) ir 26 nm ((d) ir (h)) grūdų dydžio keramikų atveju.

Maxwell-Wagner poliarizacija (krūvio atskyrimas).

Antras procesas yra platus ir matomas $1 \text{ kHz} - 1 \text{ GHz}$ dažnių intervale. Būtent jis yra atsakingas už relaksoriaus savybes ir duoda didžiausią indėlį į dielektrinę skvarbą. Pav. 5.1.4 viršuje atvaizduota šio proceso α parametro temperatūrinė priklausomybė. Trukmių pasiskirstymas plėtėja kai $\alpha \rightarrow 1$, ką mes ir stebime šaldant. Be to, trukmių pasiskirstymo plotis nepriklauso nuo grūdų dydžio.

Apatinis grafikas paveiksle 5.1.4 parodo vidutinės relaksacijos trukmės priklausomybę nuo temperatūros. Jei procesas būtų domenų sienelių judėjimo padarinys, tai būtų galima tikėtis Arrhenius dėsnio kaip ir BTO atveju [43]. Tačiau mūsų atveju stebimas Vogel-Fulcher dėsnis (formulė (5)). Tai yra dipolinių stiklių (pvz. [44], [45]) ir feroelektrinių relaksorių (pvz. [23], [24]) požymis.

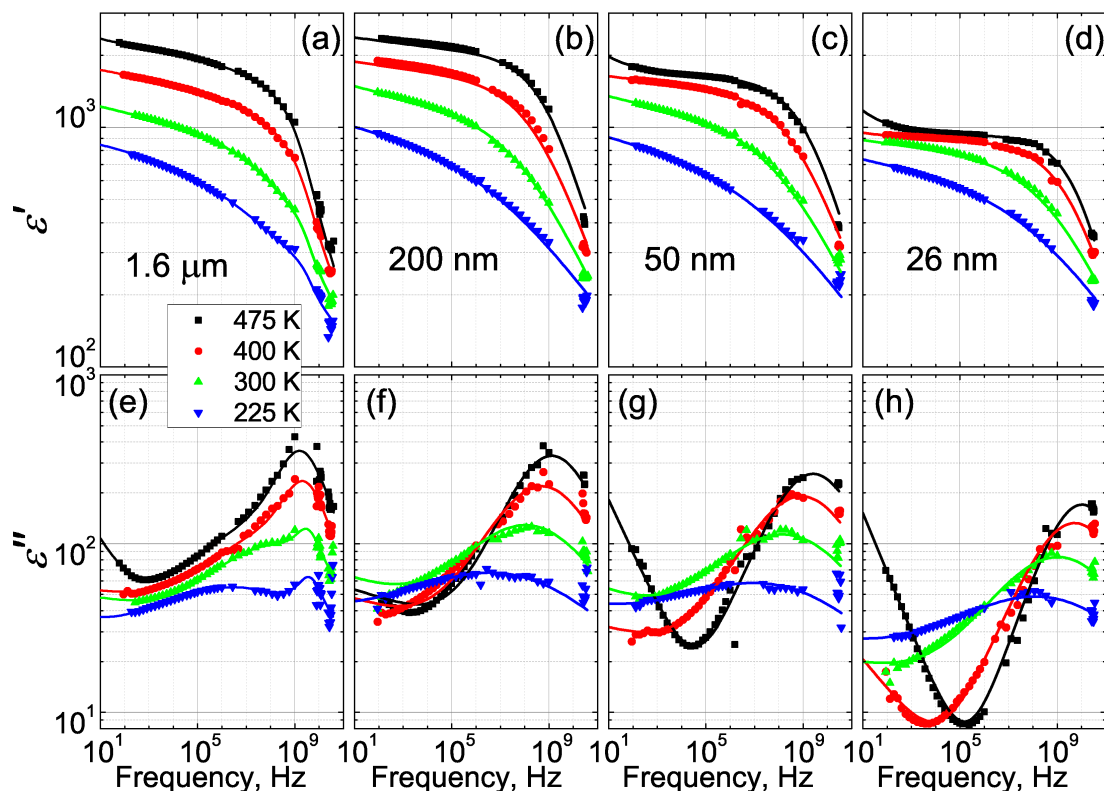


Pav. 5.1.2. Realiosios ((a) ir (c)) ir menamosios ((b) ir (d)) dielektrinės skvarbos dalių temperatūrinės priklausomybės 11 kHz ((a) ir (b)) ir 26 GHz ((c) ir (d)) dažniuose.

Lentelė 5.1.1. Antrojo proceso aktyvacijos energijos, užšalimo temperatūros ir natūrinio logaritmo bei atitinkamos tikimos aukštos temperatūros relaksacijos trukmės priklausomybės nuo grūdų dydžio.

Grūdų dydis (nm)	E_A (meV)	T_0 (K)	$\ln(\tau_0/s)$	τ_0 (ps)
1600	94 ± 20	107 ± 12	-26.4 ± 1.3	3.4
200	37 ± 4	144 ± 3	-23.6 ± 0.3	54
50	55 ± 8	99 ± 9	-24.1 ± 0.4	34
26	93 ± 15	52 ± 15	-27.3 ± 0.4	1.4

Skirtingų keramikų antrojo proceso aktyvacijos energijos, užšalimo temperatūros bei aukštos temperatūros relaksacijos trukmės pateiktos lentelėje 5.1.1. Galima pastebėti

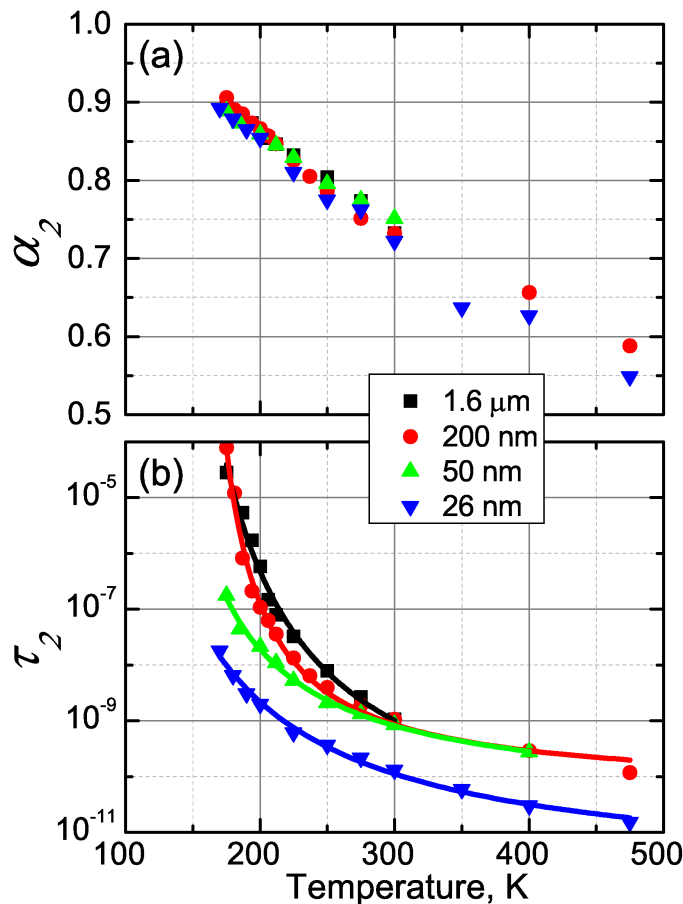


Pav. 5.1.3. Dažninės realiosios ((a), (b), (c) ir (d)) ir menamosios((e), (f), (g) ir (h)) dielektrinės skvarbos dalių priklausomybės 1.6 μm ((a) ir (e)), 200 nm ((b) ir (f)), 50 nm ((c) ir (g)) ir 26 nm ((d) and (h)) grūdų dydžio keramikų atveju.

negriežtą koreliaciją tarp dielektrinės skvarbos kambario temperatūroje ir pateiktų parametrų. Tikėtina priežastis – grūdų sienelės. Tačiau tai visiškai nėra susiję su domenų struktūra. Gali būti, kad grūdų sienelės įtakoja dielektrinės skvarbos dinamines savybes taip, kad atrodo, jog pakinta užšalimo temperatūra, nors realybėje jie lieka tokia pat. Taip pat gali būti, kad Vogel-Fulcher dėsnis galioja ribotame temperatūrų intervale.

Domenu užšalimas yra labai retas ir anksčiau buvo stebimas KDP ir panašiuose izomorfuose [46]–[48]. Tai buvo aiškinama sienelių prikibimu prie defektų [49]. Tačiau toks užšalimas turėtų labai priklausyti nuo domenų struktūros ir defektų tipo. Be to, maži grūdai turėtų būti monodomenai [50], ir tai buvo eksperimentiškai stebima [51]. Tai ir aiškios užšalimo temperatūros priklausomybės nuo grūdų dydžio nebuvimas rodo, kad domenų užšalimas nėra stebimų procesų priežastis.

Labiau tikėtina, jog užšalimas susijęs su chemine netvarka medžiagoje [52]–[56]. [57] buvo pastebėta, kad pridėjus daugiau BiScO_3 atsirado mažą kontrastą



Pav. 5.1.4. Antrojo proceso pasiskirstymo parametro (a) ir vidutinės relaksacijos trukmės (b) temperatūrinės priklausomybės.

pjezoelektrinės jėgos mikroskope turinčių sričių kiekis, kurios rodė feroelektrinę kilpą lokaliai. Tai buvo aiškinama polinių nanosričių, mažesnių nei mikroskopo adatos galiukas, formavimusi. Tikėtina, kad tos pačios polinės nanosritys atsakingos už stebimas relaksoriaus savybes.

Labai įdomus trečiasis procesas, kuris stebimas tik stambių grūdų keramikoje (pav. 5.1.3, (a) ir (e)). Svarbu tai, kad jo relaksacijos dažnis praktiškai nepriklauso nuo temperatūros ir lygus 3 GHz. Panašus procesas, tik žemesniame dažnyje, buvo ankščiau stebimas ir [37]. Galima šį procesą sieti su akustinių bangų spinduliavimu. Be to, relaksacijos dažnio ir grūdo dydžio sandauga mūsų atveju yra $f \times D \approx 5$ km/s, kas yra labai arti tipinių garso greičio verčių kietuosiuose kūnuose. Ta pati sandauga buvo lygi 6 km/s KNN keramikos atveju, kas atitinka garso greitį šioje medžiagoje [58].

Jei tarti, jog šis aiškinimas yra teisingas, tuomet relaksacijos trukmė turėtų būti apie

20 GHz 200 nm keramikos atveju. Tačiau šiame diapazone nėra eksperimentinių taškų. Analogiška situacija yra ir kitų smulkesnių keramikų atveju. Rezultate, trečiasis procesas buvo aprašytas tik stambiagrūdės keramikos atveju.

5.2. Dydžio efekto modeliavimas naudojant efektyvios terpės teoriją

Duomenys pateikti pav. 5.1.1 buvo analizuoti naudojant apibendrintą branduolio-kevalo modelį (skyrius 2.2, formulė (3)). Jei tarti, kad tarpgrūdinės erdvės storis nepriklauso nuo grūdo dydžio, tuomet kevalo tūrinė dalis:

$$x = 1 - \left(\frac{D - 2 \cdot d}{D} \right)^3 \quad (12)$$

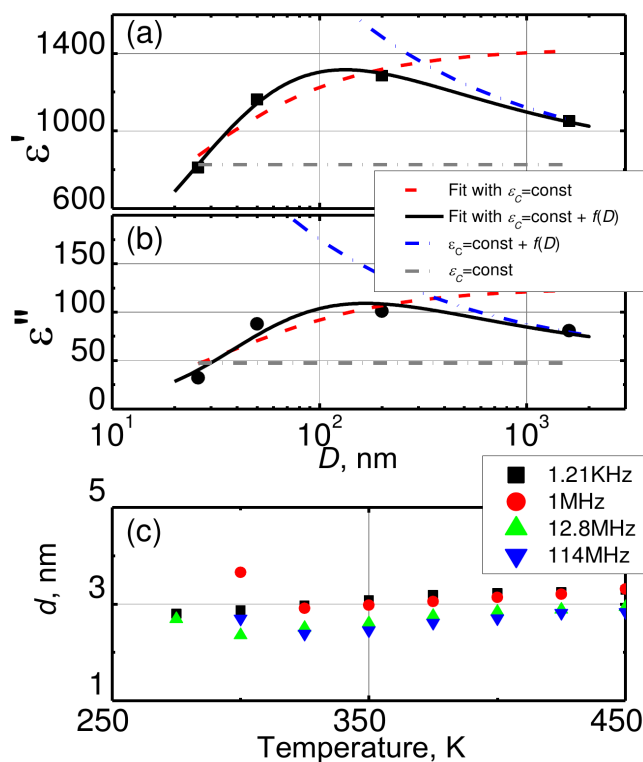
Čia, D yra grūdo skersmuo, d – kevalo storis.

Stambiagrūdės keramikos skvarba kiek mažesnė nei submikroninės (figure 5.2.1). Panašus efektas buvo stebėtas ir BTO, ir yra siejamas su domenų sienelių indėliu [41]. Taigi, buvo nuspręsta šį indėlį įskaityti ir mūsų atveju. Yra žinoma, kad feroelektrinėse keramikose kiekviename grūde domenai yra plokštelių pavidalo, o jų storis kinta pagal Kittel'io dėsnį [50], [59]. Taigi, domenų sienelių indėlis į skvarbą yra:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_{c0} + \frac{A}{\sqrt{D}} \quad (13)$$

Čia, ε_{c0} yra tūrinės skvarbos nuo dydžio nepriklausanti komponentė, o A yra domenų sienelių indėlio proporcingumo koeficientas. Pavyzdinė aproksimacija pateikta pav. 5.2.1, ištininės linijos (a) ir (b) dalyse. Be to, atliekant aproksimaciją nereikėjo daryti jokių prielaidų. Pav. 5.2.1 (c) pavaizduotos temperatūrinės kevalo storio priklausomybės prie kelių dažnių. Kaip matome, storis yra praktiškai pastovus, kaip ir turėtų būti, ir yra maždaug 2.5 – 3.5 nm diapazone. Tai reiškia, kad tarpgrūdinės erdvės storis yra 5 – 7 nm.

Didžiausia problema su pateiktu modeliu yra ta, jog daroma prielaida, kad grūdai yra polidomenai esant bet kokiam grūdų dydžiui. Tačiau teoriškai maži grūdai turėtų būti monodomenai, ir tai buvo stebėta eksperimentiškai BS-PT keramikų atveju, kai grūdai mažesni nei 100 nm [50], [51]. Tikėtina, kad gali egzistuoti kitokie poliniai objektai, pvz. polinės nanosritys. Be to, medžiaga turi relaksoriams būdingų savybių, kas patvirtina



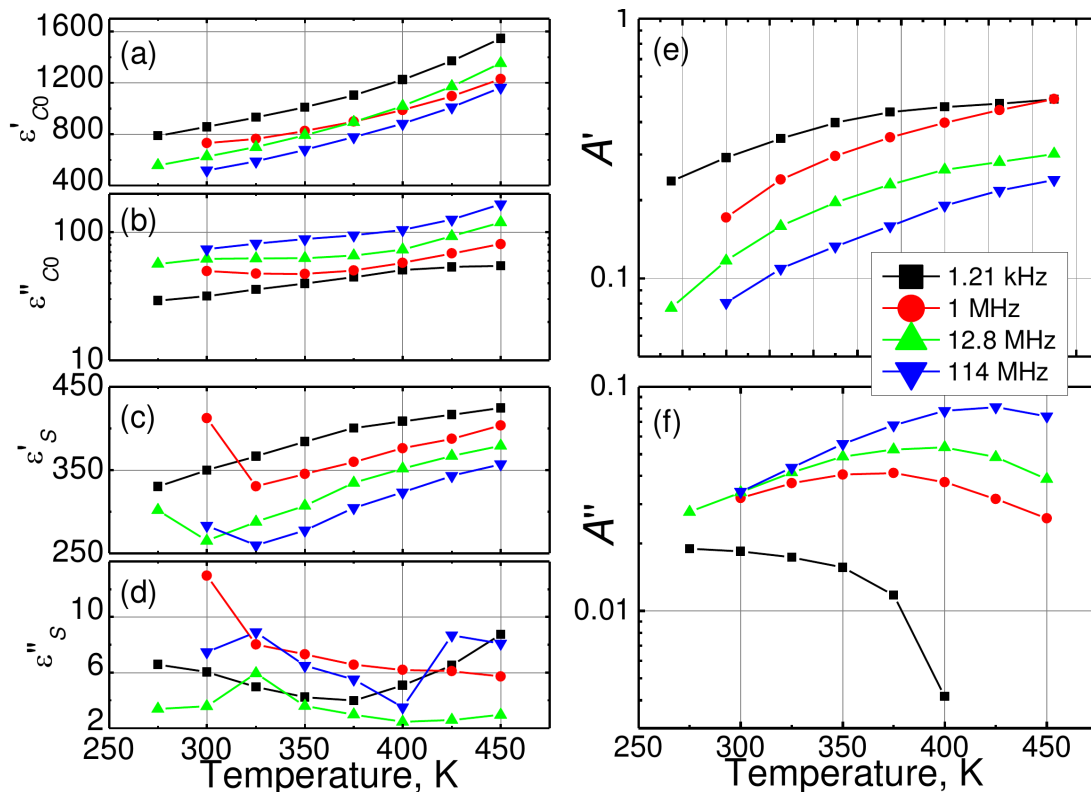
Pav. 5.2.1. Realiosios (a) ir menamosios (b) dielektrinės skvarbos dalių priklausomybės nuo grūdo dydžio; kevalo storio temperatūrinė priklausomybė prie kelių dažnių (c).

nanosričių būvimą. Dar gali būti, jog medžiagoje yra struktūrinių nanodvynių, kurių galima tikėtis medžiagose arti morfotropinės fazių sandūros [60], [61]. Yra žinoma, kad nanodvyniai gali keisti savo dydį veikiant elektriniam laukui (pvz. [62]), todėl jie gal duoti indėlį į dielektrinę skvarbą.

Pav. 5.2.2 pavaizduoti kiti aproksimacijos parametrai. Matome, kad kevalo skvarba nėra tokia maža, kaip yra laikoma BTO atveju [41]. Taipogi įdomu tai, kad medžiaga turi mažus nuo dažnio praktiškai nepriklausančius nuostolius.

Nuo dydžio nepriklausanti skvarba turi plačią dispersijos sritį. Vidutinė relaksacijos trukmė turi atitikti aukštesnę nei 100 MHz dažnį.

Nuo dydžio priklausanti dalis pavaizduota pav. 5.2.2, (e) ir (f). Dielektriniai nuostoliai turi nuo dažnio priklausantį maksimumą, o žemose temperatūrose nuostoliai yra nuo dažnio nepriklausantys. Tai yra tipinė relaksorių savybė. Analogiškai elgiasi BS-PT keramikos žemesnėse temperatūrose (pav. 5.1.1). Temperatūrinis poslinkis gali būti aiškinamas efektyvios terpės teorijos rėmuose.



Pav. 5.2.2. Tūrinės medžiagos nuo dydžio nepriklausančios skvarbos ((a) ir (b)), kevalo ((c) ir (d)) bei nuo dydžio priklausančio indėlio koeficiento ((e) ir (f)) realiosios ir menamosios dielektrinės skvarbos dalių temperatūrinės priklausomybės.

Įdomu ir tai, kad vidutinė relaksacijos trukmė tikrai turi būti priklausanti nuo temperatūros – ji trumpėja šildant, o žemose temperatūrose trukmių pasiskirstymas kritiškai plėtėja. Tai yra tipinės relaksorių savybės.

5.3. Santrauka

Plačiajuostė dielektrinė 0.36BiScO₃-0.64PbTiO₃ keramikų su grūdų dydžiais tarp 26 nm ir 1.6 μm spektroskopija parodė keletą dalykų. Pirma, pagrindinį indėlį į dielektrinę skvarbą 150 – 500 K temperatūrų intervale duoda žemadažnis procesas, kuris yra stebimas ir nanometrinių grūdų atveju. To proceso vidutinė relaksacijos trukmė priklauso nuo temperatūros pagal Vogel-Fulcher dėsnį. Šis procesas atspindi polinių nanosričių buvimą feroelektrinėje matricoje. Mikrobangų diapazone stebimas procesas yra sietinas su pjezoelektriniu rezonansu grūduose.

Apibendrintas kevalo-branduolio efektyvios terpės modelis buvo pritaikytas

aiškinant savybių priklausomybę nuo grūdų dydžio. Nustatyta, kad tarpgrūdinės erdvės storis yra apie 6 nm. Kristalitų medžiagos dielektrinė skvarba priklauso nuo dviejų indėlių – nuo dydžio nepriklausančio ir priklausančio procesų. Antrojo mikroskopinė prigimtis sietina su polinėmis nanosritimis arba struktūriniais nanodvyniais, o charakteringas dydis keičiasi pagal Kittel'io dėsnį.

6. Eksperimentiniai rezultatai: BaSnO₃ ir Ba₂SnO₄

Yra žinoma, kad kai kurios savybės, pvz. multiferoizmas, retai stebimos perovskito struktūros medžiagose [63]. Tai reiškia, kad naujų neperovskitinių medžiagų paieška irgi yra svarbi. Kita vertus, perovskito tipo struktūros yra struktūrų $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, $n=1, 2, \dots, \infty$ (Ruddlesden – Popper) sekos dalis su $n=\infty$, kurios irgi gali būti įdomios.

Retųjų žemių stanatai ($A=\text{Ba, Ca, Sr, ...; } B=\text{Sn}$) yra žinomi dėl įvairių funkcinių savybių. Perovskitai ASnO_3 yra geri jutikliai [64]–[66]. Jie buvo tiriami ir energijos vertimui iš vienos rūšies į kitą [67] bei kaip stabilių kondensatorių medžiaga [68], [69].

BaSnO_3 yra perovskito struktūros puslaidininkis su 3 – 3.4 eV draustiniu tarpu [70], [71]. Yra keletas BaSnO_3 pilnutinės varžos tyrimų [72], [73], tačiau jie nebuvo vykdomi su nanostruktūrizuotomis keramikomis.

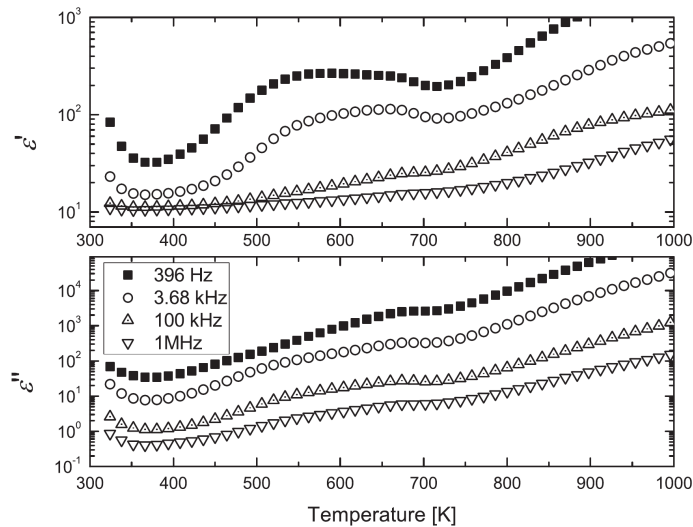
Ba_2SnO_4 tyrimai yra dar retesni, nes ši medžiaga dažnai laikoma antrine faze sintetinant BaSnO_3 . Žinoma, jog ši medžiaga yra tetragoninės struktūros 12 – 295 K temperatūrų intervale [74]. Kiek žinoma disertacijos autoriui, pilnutinės varžos tyrimų niekas nėra atlikęs, ir nieko nėra žinoma apie fazinius virsmus virš kambario temperatūros. Taigi atsirado tikslas ištirti nanogrūdines BaSnO_3 ir Ba_2SnO_4 keramikas dielektrinės spektroskopijos metodais ir palyginti tarpusavyje šias medžiagas.

6.1. Metodai

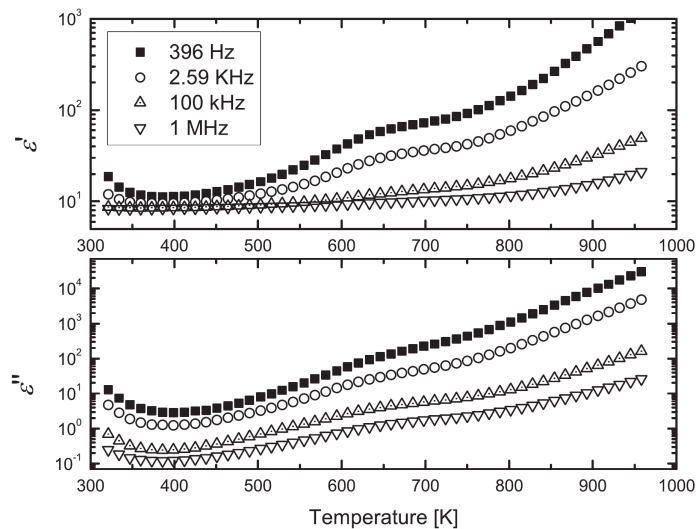
Nanogrūdiniai bario stanato milteliai buvo susintetinti naudojant zolių-gelių metodą (detaliai aprašyta [75]). Gauti milteliai buvo sumalti ir suspausti į 8 mm skersmens tabletes. Jos buvo atkaitintos prie 800 °C ir 1000 °C 5 val. siekiant gauti tankias BaSnO_3 ir Ba_2SnO_4 keramikas, atitinkamai.

Dielektriniai matavimai atlikti naudojant HP 4284A LCR matuoklį 100 Hz – 1 MHz dažnių intervale keičiant temperatūrą 1 K/min greičiu. Temperatūrų intervalas 300 K – 1000 K.

6.2. Eksperimentiniai rezultatai



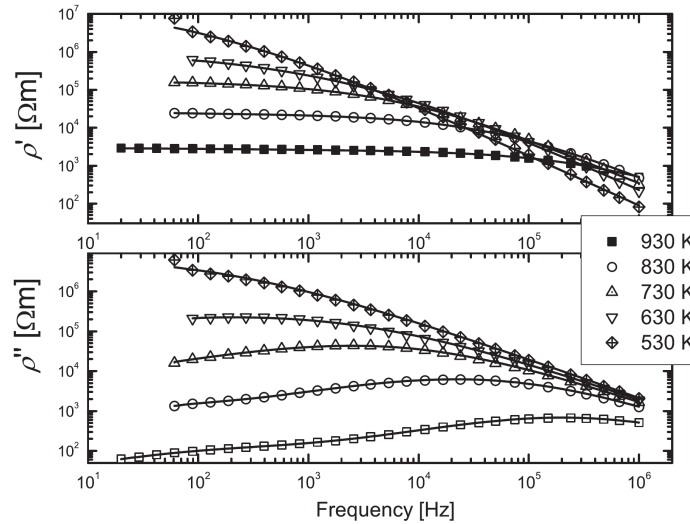
Pav. 6.2.1. Kompleksinės dielektrinės svarbos temperatūrinės priklausomybės $BaSnO_3$ keramikų atveju.



Pav. 6.2.2. Kompleksinės dielektrinės svarbos temperatūrinės priklausomybės Ba_2SnO_4 keramikų atveju.

Kaip matome iš 6.2.1 ir 6.2.2 paveikslų, dielektriniai spektrai yra lemiami laidumo visame temperatūrų intervale, ir nėra stebima jokių dielektrinių anomalijų. Laidumo padidėjimas šaldant 320 K – 400 K temperatūrų intervale yra siejamas su laidumo padidėjimu dėl oro drėgnumo, juolab kad keramika yra gan porėta. Yra žinoma, kad $BaSnO_3$ yra oro drėgniui jautri medžiaga [65]. Panašu, Ba_2SnO_4 irgi yra jautrus drėgmei.

Pav. 6.2.3 pavaizduota ortostanato keramikos savitosios pilnutinės varžos dažninė priklausomybė. Išsitiesinės linijos yra aproksimacijos. Formulė (14) buvo naudojama kai



Pav. 6.2.3. Pilnutinės savitosios varžos realiosios ir menamosios dalių dažninė priklausomybė Ba_2SnO_4 keramikos atveju.

matomas tik vienas procesas. ρ_0 atitinka to proceso savitąją varžą perskaičiuotą visam bandinio tūriui, τ yra relaksacijos trukmė, ir α susijęs su trukmių pasiskirstymu. ω yra ciklinis dažnis.

$$\rho^* = \frac{\rho_0}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha_0}} \quad (14)$$

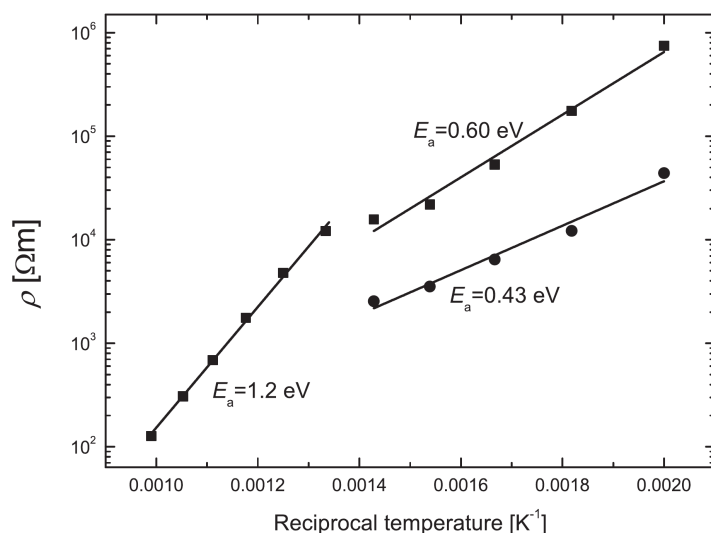
Atvejais kai buvo matomi du procesai, buvo naudojama (15) formulė. Ji atitinka dvi nuosekliai sujungtas lygiagrečias RC grandines.

$$\rho^* = \frac{\rho_1}{1 + (i\omega\tau_1)^{1-\alpha_1}} + \frac{\rho_2}{1 + (i\omega\tau_2)^{1-\alpha_2}} \quad (15)$$

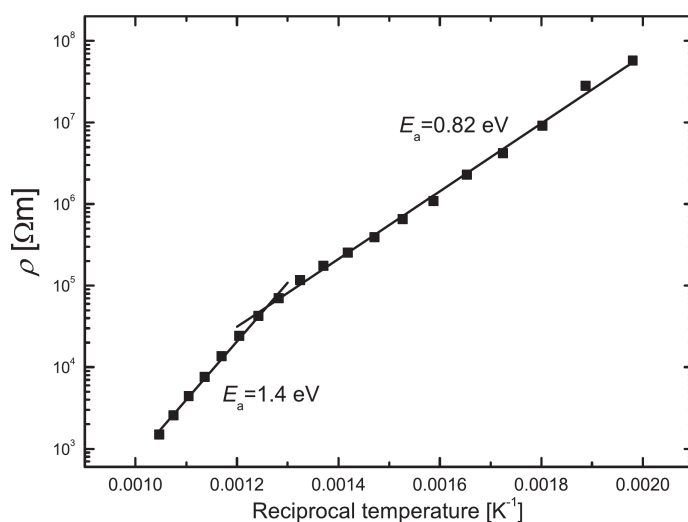
$$\rho = \rho_0 e^{E_a/kT} \quad (16)$$

Savitosios varžos priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros pateiktos 6.2.4 ir 6.2.5 paveiksluose. Šie grafikai parodo Arrhenius tipo priklausomybes, kuri ir buvo panaudota aproksimuojant (formulė (16)). Buvo atrasta, kad tarpgrūdinės erdvės varža $BaSnO_3$ keramikose turi 1.2 eV aktyvacijos energiją virš 700 K temperatūros ir 0.6 eV žemiau. Kristalitinė varža turi 0.43 eV aktyvacijos energiją žemiau 700 K. Tarpgrūdinės erdvės Ba_2SnO_4 keramikose laidumas turi 1.4 eV aktyvacijos energiją virš 800 K ir 0.82 eV žemiau.

Aktyvacijos energijos pokytis yra siejamas su krūvio pernašos mechanizmo pokyčiu. Šiuo atveju galimi du paaiškinimai.



Pav. 6.2.4. Nuolatinės srovės savitosios varžos priklausomybė nuo atvirkštinės temperatūros $BaSnO_3$ keramikos atveju.



Pav. 6.2.5. Nuolatinės srovės savitosios varžos priklausomybė nuo atvirkštinės temperatūros Ba_2SnO_4 keramikos atveju.

Pirmasis paaiškinimas remiasi grynai elektroniniais mechanizmais. Gali būti, kad žemose temperatūrose laidumas yra nusakomas elektronų arba skylių, kurių šaltinis yra negilūs defektai. Aukštose temperatūrose laidumą lemia savaiminiai elektronai. Šis mechanizmas negali būti atmestas, kadangi $BaSnO_3$ draustinis tarpas yra apie 3 eV, o aktyvacijos energija 1.2 eV yra artima pusei draustinio tarpo. Bario ortostanato draustinis tarpas turėtų būti panašus.

Kitas paaiškinimas remiasi deguonies vakansijomis. Žemose temperatūrose

laidumas lemiamas elektronų, kurių šaltinis yra besiformuojančios, tačiau nejudrios deguonies vakansijos. Aukštesnėse temperatūrose deguonies vakansijos pradeda judėti ir lemia krūvio pernašą. Yra žinoma, jog judrių deguonies vakansijų aktyvacijos energijos kituose perovskituose yra apie 0.6 – 1.5 eV [76], [77], o nejudrių vakansijų elektronų pernaša yra aktyvuojama 0.3 – 1 eV energija (priklausomai nuo medžiagos ir vakansijos jonizavimo – pilno ar dalinio) [77]. Taigi, šis mechanizmas yra irgi galimas. Gali būti, kad realybėje turime procesų kombinaciją.

6.3. Santrauka

Eksperimentiniai rezultatai rodo, kad tiek bario stanato, tiek bario ortostanato atveju nėra stebima jokių dielektrinių anomalijų 300 – 1000 K temperatūrų intervale. Abi medžiagos yra jautrios oro drėgniui. Abejose medžiagose nuolatinio lauko laidumas yra termiškai aktyvuotas pagal Arrhenius dėsnį. Abejose medžiagose stebimas aktyvacijos energijos pokytis – nuo 0.60 eV iki 1.2 eV prie 700 K (BaSnO_3) ir nuo 0.82 eV iki 1.4 eV prie 800 K (Ba_2SnO_4). Šis procesas greičiausiai vyksta tarpgrūdinėje erdvėje. Tūrinis laidumas stebimas tik BaSnO_3 žemiau 700 K su 0.43 eV aktyvacijos energija. Žemose temperatūrose laidumas lemiamas elektronų, kurių šaltinis yra defektai arba nejudrios deguonies vakansijos. Aukštose temperatūrose pagrindinis laidumo mechanizmas yra savaiminiai elektronai arba nejudrios deguonies vakansijos.

7. Išvados

1. Relaksorių atveju, tūrinės savybės yra lemiamos polinių nanosričių. Grūdų dydis stipriai įtakoja jų indėlį. Grūdų ribos riboja jų sąveiką bei augimą. Tačiau tankiose keramikose lieka sąveikos tarp gretimų grūdų.
2. Savaiminis fazinis virsmas PSN keramikose nėra lemiamas vien polinių nanosričių, nors pastarosios įtakoja žemiausios energijos kristalinę struktūrą.
3. Polinių objektų indėlis, panašius į polines nanosritis relaksoriuose, yra stebimas 0.36BS-0.64PT keramikose, dėl kurių medžiaga aprašoma Vogel-Fulcher, o ne Arrhenius dėsnio. Tikėtina, jog panašūs objektai egzistuoja ir kituose feroelektrikuose.
4. Nanoskopinių polinių objektų koncentracija 0.36BS-0.64PT keramikoje priklauso nuo grūdų dydžio pagal Kittel'io dėsnį.
5. Efektyvios terpės teorija gali paaiškinti feroelektrikų ir relaksorių dielektrinių savybių priklausomybę nuo grūdų dydžio, jeigu žinomas dėsnis, pagal kurį kinta tūrinės savybės.
6. Tiek BaSnO_3 , tiek BaSn_2O_4 neturi dielektrinių anomalijų 300 – 1000 K temperatūrų intervale ir yra jautrūs oro drėgniui. Dielektriniai spektrai yra lemiami laidumo, kurio priežastis aukštos temperatūrose yra savaiminiai elektronai arba judrios deguonies vakansijos.

8. Literatūra

- [1] K. S. Cole and R. H. Cole, “Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics,” *J. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 4, pp. 341–351, Apr. 1941.
- [2] I. Rychetský and J. Petzelt, “Dielectric properties of ferroelectric powders and microcomposites,” *Ferroelectrics*, vol. 236, no. 1, pp. 223–234, 2000.
- [3] I. RYCHETSKY and J. PETZELT, “Dielectric Spectra of Grainy High-Permittivity Materials,” *Ferroelectrics*, vol. 303, no. 1, pp. 137–140, 2004.
- [4] C. Kittel, “Theory of the Structure of Ferromagnetic Domains in Films and Small Particles,” *Phys Rev*, vol. 70, no. 11–12, pp. 965–971, Dec. 1946.
- [5] G. Burns and F. H. Dacol, “Glassy polarization behavior in ferroelectric compounds $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$,” *Solid State Commun.*, vol. 48, no. 10, pp. 853–856, Dec. 1983.
- [6] D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross, and M. Wuttig, “Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors,” *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 6, pp. 2916–2921, Sep. 1990.
- [7] F. Chu, N. Setter, and A. K. Tagantsev, “The spontaneous relaxor-ferroelectric transition of $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$,” *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 8, pp. 5129–5134, Oct. 1993.
- [8] P. Sciau, G. Calvarin, and J. Ravez, “X-ray diffraction study of $\text{BaTi}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3$ and $\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ compositions: influence of electric field,” *Solid State Commun.*, vol. 113, no. 2, pp. 77–82, Nov. 1999.
- [9] A. Simon, J. Ravez, and M. Maglione, “The crossover from a ferroelectric to a relaxor state in lead-free solid solutions,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, no. 6, p. 963, Feb. 2004.
- [10] N. Yasuda, H. Ohwa, and S. Asano, “Dielectric Properties and Phase Transitions of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Sn}_x)\text{O}_3$ Solid Solution,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 35, no. Part 1, No. 9B, pp. 5099–5103, 1996.
- [11] J. Macutkevic, J. Banys, R. Grigalaitis, and Y. Vysochanskii, “Asymmetric phase diagram of mixed $\text{CuInP}_2(\text{SxSe}_{1-x})_6$ crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 6, Aug. 2008.
- [12] M. B. Smith, K. Page, T. Siegrist, P. L. Redmond, E. C. Walter, R. Seshadri, L. E. Brus, and M. L. Steigerwald, “Crystal Structure and the Paraelectric-to-Ferroelectric Phase Transition of Nanoscale BaTiO_3 ,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 22, pp. 6955–6963, Jun. 2008.
- [13] S. Lin, T. Lü, C. Jin, and X. Wang, “Size effect on the dielectric properties of BaTiO_3 nanoceramics in a modified Ginsburg-Landau-Devonshire thermodynamic theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 13, p. 134115, Oct. 2006.
- [14] A. Y. Emelyanov, N. A. Pertsev, S. Hoffmann-Eifert, U. Böttger, and R. Waser, “Grain-Boundary Effect on the Curie-Weiss Law of Ferroelectric Ceramics and Polycrystalline Thin Films: Calculation by the Method of Effective Medium,” *J. Electroceramics*, vol. 9, no. 1, pp. 5–16, Oct. 2002.
- [15] J. Carreaud, P. Gemeiner, J. M. Kiat, B. Dkhil, C. Bogicevic, T. Rojac, and B. Malic, “Size-driven relaxation and polar states in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ -based system,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 17, p. 174115, Nov. 2005.

- [16] R. Jiménez, H. Amorín, J. Ricote, J. Carreaud, J. M. Kiat, B. Dkhil, J. Holc, M. Kosec, and M. Algueró, “Effect of grain size on the transition between ferroelectric and relaxor states in $0.8\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.2\text{PbTiO}_3$ ceramics,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 9, p. 094103, Sep. 2008.
- [17] J. Carreaud, J. M. Kiat, B. Dkhil, M. Algueró, J. Ricote, R. Jiménez, J. Holc, and M. Kosec, “Monoclinic morphotropic phase and grain size-induced polarization rotation in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 25, p. 252906, Dec. 2006.
- [18] M. Algueró, J. Ricote, R. Jiménez, P. Ramos, J. Carreaud, B. Dkhil, J. M. Kiat, J. Holc, and M. Kosec, “Size effect in morphotropic phase boundary $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 11, p. 112905, Sep. 2007.
- [19] J. Carreaud, C. Bogicevic, B. Dkhil, and J. M. Kiat, “Dielectric evidences of core-shell-like effects in nanosized relaxor $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 24, p. 242902, Jun. 2008.
- [20] V. Bovtun, S. Kamba, S. Veljko, D. Nuzhnyy, J. Kroupa, M. Savinov, P. Vaněk, J. Petzelt, J. Holc, M. Kosec, H. Amorín, and M. Alguero, “Broadband dielectric spectroscopy of phonons and polar nanoclusters in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-}35\%\text{PbTiO}_3$ ceramics: Grain size effects,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 10, p. 104111, Mar. 2009.
- [21] P. Papet, J. P. Dougherty, and T. R. Shrout, “Particle and grain size effects on the dielectric behavior of the relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$,” *J. Mater. Res.*, vol. 5, no. 12, pp. 2902–2909, 1990.
- [22] J. Grigas, *Microwave Dielectric Spectroscopy of Ferroelectrics and Related Materials*. 1996.
- [23] R. A. Cowley, S. N. Gvasaliya, S. G. Lushnikov, B. Roessli, and G. M. Rotaru, “Relaxing with relaxors: a review of relaxor ferroelectrics,” *Adv. Phys.*, vol. 60, no. 2, pp. 229–327, 2011.
- [24] A. A. BOKOV and Z.-G. YE, “DIELECTRIC RELAXATION IN RELAXOR FERROELECTRICS,” *J. Adv. Dielectr.*, vol. 02, no. 02, p. 1241010, 2012.
- [25] W. Kleemann, “The relaxor enigma — charge disorder and random fields in ferroelectrics,” in *Frontiers of Ferroelectricity*, Springer US, 2007, pp. 129–136.
- [26] R. Grigalaitis, M. Ivanov, J. Macutkevicius, J. Banys, J. Carreaud, J. M. Kiat, V. V. Laguta, and B. Zalar, “Size effects in a relaxor: further insights into PMN,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 26, no. 27, p. 272201, Jul. 2014.
- [27] J. BANYS, R. GRIGALAITIS, M. IVANOV, J. CARREAUD, and J. M. KIAT, “Dielectric Behaviour of a Nanograin Pmn Powders,” *Integr. Ferroelectr.*, vol. 99, no. 1, pp. 132–139, 2008.
- [28] J. Rault, “Origin of the Vogel–Fulcher–Tammann law in glass-forming materials: the $\alpha\text{-}\beta$ bifurcation,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 271, no. 3, pp. 177–217, Jul. 2000.
- [29] F. Chu, I. M. Reaney, and N. Setter, “Spontaneous (zero-field) relaxor-to-ferroelectric-phase transition in disordered $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$,” *J. Appl. Phys.*, vol. 77, no. 4, pp. 1671–1676, Feb. 1995.
- [30] J. M. Kiat, C. Bogicevic, F. Karolak, G. Dezanneau, N. Guiblin, W. Ren, L. Bellaiche, and R. Haumont, “Low-symmetry phases and loss of relaxation in nanosized lead scandium niobate,” *Phys Rev B*, vol. 81, no. 14, p. 144122, Apr.

2010.

- [31] M. Ivanov, J. Banys, C. Bogicevic, and J.-M. Kiat, "Size Effects on Dielectric Properties of Nanograin PSN Ceramics," *Ferroelectrics*, vol. 429, no. 1, pp. 43–47, 2012.
- [32] J. Petzelt, I. Rychetsky, and D. Nuzhnyy, "Dynamic Ferroelectric–Like Softening Due to the Conduction in Disordered and Inhomogeneous Systems: Giant Permittivity Phenomena," *Ferroelectrics*, vol. 426, no. 1, pp. 171–193, 2012.
- [33] G. H. Haertling, "Ferroelectric Ceramics: History and Technology," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 4, pp. 797–818, Apr. 1999.
- [34] I. Coondoo, N. Panwar, and A. Kholkin, "Lead-free piezoelectrics: Current status and perspectives," *J. Adv. Dielectr.*, vol. 03, no. 02, p. 1330002, Apr. 2013.
- [35] T. Takenaka and H. Nagata, "Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, no. 12, pp. 2693–2700, 2005.
- [36] R. E. Eitel, C. A. Randall, T. R. Shrout, P. W. Rehrig, W. Hackenberger, and S.-E. Park, "New High Temperature Morphotropic Phase Boundary Piezoelectrics Based on Bi(Me)O₃–PbTiO₃ Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 10R, p. 5999, Oct. 2001.
- [37] V. Porokhonsky, S. Kamba, A. Pashkin, M. Savinov, J. Petzelt, R. E. Eitel, and C. A. Randall, "Broadband dielectric spectroscopy of (1-x)BiScO₃–xPbTiO₃ piezoelectrics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 8, pp. 1605–1607, Aug. 2003.
- [38] T. Hungría, H. Amorín, M. Algueró, and A. Castro, "Nanostructured ceramics of BiScO₃–PbTiO₃ with tailored grain size by spark plasma sintering," *Scr. Mater.*, vol. 64, no. 1, pp. 97–100, Jan. 2011.
- [39] T. Hoshina, S. Wada, Y. Kuroiwa, and T. Tsurumi, "Composite structure and size effect of barium titanate nanoparticles," *Appl Phys Lett*, vol. 93, no. 19, p. 192914, 2008.
- [40] J. M. Kiat, C. Bogicevic, P. Gemeiner, A. Al-Zein, F. Karolak, N. Guiblin, F. Porcher, B. Hehlen, L. Yedra, S. Estradé, F. Peiró, and R. Haumont, "Structural investigation of strontium titanate nanoparticles and the core-shell model," *Phys Rev B*, vol. 87, no. 2, p. 024106, Jan. 2013.
- [41] M. T. Buscaglia, M. Viviani, V. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, P. Nanni, Z. Zhao, M. Nygren, C. Harnagea, D. Piazza, and C. Galassi, "High dielectric constant and frozen macroscopic polarization in dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics," *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 6, p. 064114, Feb. 2006.
- [42] J. Petzelt, "Dielectric Grain-Size Effect in High-Permittivity Ceramics," *Ferroelectrics*, vol. 400, no. 1, pp. 117–134, 2010.
- [43] B. L. Cheng, M. Gabbay, M. Maglione, Y. Jorand, and G. Fantozzi, "Domain Walls Motions in Barium Titanate Ceramics," *J. Phys. IV*, vol. 06, no. C8, pp. C8–647–C8–650, Dec. 1996.
- [44] K. B. Lyons, P. A. Fleury, and D. Rytz, "Cluster Dynamics in a Dipolar Glass," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 57, no. 17, pp. 2207–2210, Oct. 1986.
- [45] V. V. Laguta, M. D. Glinchuk, and I. V. Kondakova, "The Vogel-Fulcher law as a criterion for identifying a mixed ferroelectric-glass phase in potassium tantalate doped with lithium," *Phys. Solid State*, vol. 46, no. 7, pp. 1262–1269, Jul. 2004.
- [46] E. Nakamura, "Anomalous dielectric behavior of KH₂PO₄ type crystals in the

- ferroelectric phase,” *Ferroelectrics*, vol. 135, no. 1, pp. 237–247, 1992.
- [47] P. Kubinec, M. Fally, A. Fuith, H. Kabelka, and C. Filipic, “A dielectric study of the domain freezing in KH_2AsO_4 ,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 7, no. 10, p. 2205, Mar. 1995.
- [48] Y. N. Huang, X. Li, Y. Ding, Y. N. Wang, H. M. Shen, Z. F. Zhang, C. S. Fang, S. H. Zhuo, and P. C. W. Fung, “Domain freezing in potassium dihydrogen phosphate, triglycine sulfate, and CuAlZnNi ,” *Phys. Rev. B*, vol. 55, no. 24, pp. 16159–16167, Jun. 1997.
- [49] J. Bornarel, “Existence of Dislocations at Domain Tips in Ferroelectric Crystal KH_2PO_4 ,” *J. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 3, pp. 845–852, 1972.
- [50] G. Arlt, “Twinning in ferroelectric and ferroelastic ceramics: stress relief,” *J. Mater. Sci.*, vol. 25, no. 6, pp. 2655–2666, Jun. 1990.
- [51] H. Amorín, R. Jiménez, J. Ricote, T. Hungría, A. Castro, and M. Algueró, “Apparent vanishing of ferroelectricity in nanostructured $\text{BiScO}_3\text{--PbTiO}_3$,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 28, p. 285401, Jul. 2010.
- [52] Z. Trybula, V. H. Schmidt, and J. E. Drumheller, “Coexistence of proton-glass and ferroelectric order in $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 1, pp. 1287–1289, Jan. 1991.
- [53] V. Dorcet, P. Marchet, and G. Trolliard, “Structural and dielectric studies of the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--BiFeO}_3$ system,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 13–15, pp. 4371–4374, 2007.
- [54] C. Kruea-In, G. Rujijanagul, F. Y. Zhu, and S. J. Milne, “Relaxor behaviour of $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--BiScO}_3$ ceramics,” *Appl Phys Lett*, vol. 100, no. 20, p. 202904, 2012.
- [55] M. Kinka, M. Josse, E. Castel, S. Bagdzevicius, V. Samulionis, R. Grigalaitis, J. Banys, and M. Maglione, “Coexistence of ferroelectric and relaxor states in $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$,” *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 59, no. 9, pp. 1879–1882, 2012.
- [56] S. Svirskas, M. Ivanov, S. Bagdzevicius, J. Macutkevicius, A. Brilingas, J. Banys, J. Dec, S. Miga, M. Duncce, E. Birks, M. Antonova, and A. Sternberg, “Dielectric properties of $0.4\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--}(0.6-x)\text{SrTiO}_3\text{--}x\text{PbTiO}_3$ solid solutions,” *Acta Mater.*, vol. 64, pp. 123–132, Feb. 2014.
- [57] H. Y. Guo, C. Lei, and Z.-G. Ye, “Re-entrant type relaxor behavior in $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{--}x\text{BiScO}_3$ solid solution,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 17, p. 172901, Apr. 2008.
- [58] G. Feuillard, V. Loyau, L. P. Tran-Huu-Hue, T. Wurlitzer, E. Ringgaard, W. Wolny, B. Malic, M. Kosec, A. Barzegar, D. Damjanovic, and M. Lethiecq, “Comparative performances of new KNN lead-free piezoelectric materials and classical lead-based ceramics for ultrasonic transducer applications,” in *2003 IEEE Symposium on Ultrasonics*, 2003, vol. 2, pp. 1995–1998 Vol.2.
- [59] D. Ghosh, A. Sakata, J. Carter, P. A. Thomas, H. Han, J. C. Nino, and J. L. Jones, “Domain Wall Displacement is the Origin of Superior Permittivity and Piezoelectricity in BaTiO_3 at Intermediate Grain Sizes,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 7, pp. 885–896, 2014.
- [60] Y. Zhang, D. Xue, H. Wu, X. Ding, T. Lookman, and X. Ren, “Adaptive ferroelectric state at morphotropic phase boundary: Coexisting tetragonal and

- rhombohedral phases,” *Acta Mater.*, vol. 71, pp. 176–184, Jun. 2014.
- [61] Y. Huan, X. Wang, Z. Shen, J. Kim, H. Zhou, and L. Li, “Nanodomains in KNN-Based Lead-Free Piezoelectric ceramics: Origin of Strong Piezoelectric Properties,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 3, pp. 700–703, 2014.
- [62] R. Theissmann, L. A. Schmitt, J. Kling, R. Schierholz, K. A. Schönau, H. Fuess, M. Knapp, H. Kungl, and M. J. Hoffmann, “Nanodomains in morphotropic lead zirconate titanate ceramics: On the origin of the strong piezoelectric effect,” *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 2, p. 024111, Jul. 2007.
- [63] N. A. Hill and A. Filippetti, “Why are there any magnetic ferroelectrics?,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 242–245, Part 2, no. 0, pp. 976 – 979, 2002.
- [64] Y. Shimizu, Y. Fukuyama, T. Narikiyo, H. Arai, and T. Seiyama, “Perovskite-Type Oxides Having Semiconductivity as Oxygen Sensors,” *Chem. Lett.*, vol. 14, no. 3, pp. 377–380, 1985.
- [65] B. Ostrick, M. Fleischer, U. Lampe, and H. Meixner, “Preparation of stoichiometric barium stannate thin films: Hall measurements and gas sensitivities,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 44, no. 1–3, pp. 601–606, Oct. 1997.
- [66] H. Cheng and Z. Lu, “Synthesis and gas-sensing properties of CaSnO_3 microcubes,” *Solid State Sci.*, vol. 10, no. 8, pp. 1042–1048, Aug. 2008.
- [67] S. Upadhyay, O. Parkash, and D. Kumar, “Synthesis, structure and electrical behaviour of nickel-doped barium stannate,” *J. Alloys Compd.*, vol. 432, no. 1–2, pp. 258–264, Apr. 2007.
- [68] A. Aydi, S. Chkoundali, H. Khemakhem, A. Simon, and R. Von Der Mühl, “X-ray diffraction, dielectric measurements and Raman spectroscopy: Studies of the $(1 - x)\text{CaSnO}_3 - x \text{NaNbO}_3$ solid solution,” *J. Alloys Compd.*, vol. 465, no. 1–2, pp. 222–226, Oct. 2008.
- [69] V. Jayaraman, G. Mangamma, T. Gnanasekaran, and G. Periaswami, “Evaluation of BaSnO_3 and $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Sn})\text{O}_3$ solid solutions as semiconductor sensor materials,” *Solid State Ion.*, vol. 86–88, Part 2, pp. 1111–1114, Jul. 1996.
- [70] B. Hadjarab, A. Bouguelia, A. Benchettara, and M. Trari, “The transport and photo electrochemical properties of La-doped stannate BaSnO_3 ,” *J. Alloys Compd.*, vol. 461, no. 1–2, pp. 360–366, Aug. 2008.
- [71] D. J. Singh, D. A. Papaconstantopoulos, J. P. Julien, and F. Cyrot-Lackmann, “Electronic structure of $\text{Ba}(\text{Sn},\text{Sb})\text{O}_3$: Absence of superconductivity,” *Phys. Rev. B*, vol. 44, no. 17, pp. 9519–9523, Nov. 1991.
- [72] A. Kumar, B. P. Singh, R. N. P. Choudhary, and A. K. Thakur, “A.C. Impedance analysis of the effect of dopant concentration on electrical properties of calcium modified BaSnO_3 ,” *J. Alloys Compd.*, vol. 394, no. 1–2, pp. 292–302, May 2005.
- [73] O. Parkash, D. Kumar, K. K. Srivastav, and R. K. Dwivedi, “Electrical conduction behaviour of cobalt substituted BaSnO_3 ,” *J. Mater. Sci.*, vol. 36, no. 24, pp. 5805–5810, Dec. 2001.
- [74] M. A. Green, K. Prassides, P. Day, and J. K. Stalick, “Structural properties of A_2SnO_4 ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$). A neutron diffraction study,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 92, no. 12, pp. 2155–2159, Jan. 1996.
- [75] A. Stanulis, S. Sakirzanovas, M. V. Bael, and A. Kareiva, “Sol–gel (combustion) synthesis and characterization of different alkaline earth metal (Ca, Sr, Ba)

- stannates,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 64, no. 3, pp. 643–652, Dec. 2012.
- [76] H.-I. Yoo, C.-R. Song, and D.-K. Lee, “BaTiO_{3-δ}: Defect Structure, Electrical Conductivity, Chemical Diffusivity, Thermoelectric Power, and Oxygen Nonstoichiometry,” *J. Electroceramics*, vol. 8, no. 1, pp. 5–36, Jul. 2002.
- [77] A. Peláiz-Barranco, J. D. S. Guerra, R. López-Noda, and E. B. Araújo, “Ionized oxygen vacancy-related electrical conductivity in (Pb_{1-x}La_x)(Zr_{0.90}Ti_{0.10})_{1-x/4}O₃ ceramics,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 21, p. 215503, Nov. 2008.
- [78] R. Grigalaitis, J. Banys, A. Kania, and A. Slodczyk, “Distribution of relaxation times in PMN single crystal,” *J. Phys. IV Proc.*, vol. 128, pp. 127–131, Sep. 2005.
- [79] R. Grigalaitis, J. Banys, A. Sternberg, K. Bormanis, and V. Zauls, “Dynamics of Polar Clusters in PMN Ceramics: Comparison with PMN Single Crystal,” *Ferroelectrics*, vol. 340, no. 1, pp. 147–153, 2006.