

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE



Marija Duncce

**FĀŽU PĀREJAS UN FIZIKĀLĀS
ĪPAŠĪBAS CIETAJOS ŠĶĪDUMOS
UZ $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ BĀZES**

Promocijas darbs

Doktora zinātniskā grāda iegūšanai fizikā

Apakšnozare: cietvielu fizika

Rīga, 2014



IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā „Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē”.

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes
Cietvielu fizikas institūtā
laika posmā no 2009. gada līdz 2013. gadam

Promocijas darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā „Atbalsts doktora studijām
Latvijas Universitātē”:



IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

**Eiropas Sociālā fonda projekts "Atbalsts doktora studijām
Latvijas Universitātē"**
Nr.2009/0138/IDP/1.1.2.1.2./09/TPIA/VIAA/004

Darbs sastāv no ievada, trīs nodaļām, darba secinājumiem, aizstāvamām tēzēm un literatūras saraksta.

Darba forma: disertācija fizikas nozarē, cietvielu fizikas apakšnozarē

Darba zinātniskais vadītājs: Dr. habil. phys. Andris Šternbergs, vadošais pētnieks, direktors,
Latvijas Universitātes Cietvielu Fizikas institūts

Darba recenzenti:

- 1) Dr. habil. phys. Māris Ozoliņš, profesors, vadošais pētnieks, Cietvielu Fizikas institūts, Latvijas Universitātē;
- 2) Dr. habil. phys. Māris Knite, profesors, Rīgas Tehniskā universitātē;
- 3) Dr. phys. Robertas Grigalaitis, asoc. profesors, pētnieks, Viļņas Universitātē.

Promocijas darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātņu nozares promocijas padomes atklātajā sēdē 2014. gada 3. martā, pulksten 15:00
Ķengaraga ielā 8, konferenču zālē.

LU Fizikas, astronomijas un mehānikas specializētās promocijas
padomes priekšsēdētājs Dr. habil. phys. Prof. Ivars Tāle
padomes sekretāre Laureta Buševica

© Latvijas Universitāte, 2014

© Marija Dunce, 2014

SATURS

ANOTĀCIJA	6
ABSTRACT	7
DARBĀ BIEŽĀK IZMANTOTIE APZĪMĒJUMI.....	8
1. IEVADS.....	10
1.1. DARBA AKTUALITĀTE UN MOTIVĀCIJA	10
1.2. DARBA UZDEVUMI UN MĒRĶI	11
1.3. DARBA ZINĀTNISKĀ NOVITĀTE.....	11
1.4. AUTORES IEGULDĪJUMS	12
2. LITERATŪRAS APSKATS.....	13
2.1. FAKTI UN HIPOTĒZES PAR NBT.....	13
2.2. NBT CIETIE ŠĶĪDUMI	19
2.2.1. <i>NBT-ST un NBT-PT cieto šķīdumu sistēmas</i>	22
2.2.2. <i>NBT-BT cieto šķīdumu sistēma</i>	24
2.2.3. <i>NBT cietie šķīdumi ar citiem savienojumiem</i>	25
2.3. PRIEKŠSTATI PAR SEGNETOELEKTRISKAJIEM RELAKSORIEM.....	26
2.3.1. <i>Skābekli saturošo perovskitu ar segnetoelektrisko relaksoru īpašībām klasifikācija</i>	27
2.3.2. <i>Segnetoelektrisko relaksoru struktūra</i>	28
2.3.3. <i>Segnetoelektrisko relaksoru dielektrisko īpašību apraksts</i>	31
2.3.4. <i>Fāžu pāreja starp relaksoru un segnetoelektrisko stāvokļiem</i>	36
2.3.5. <i>Segnetoelektrisko relaksoru pielietojumi</i>	38
2.4. ELEKTROKALORISKAIS EFEKTS.....	40
3. PĒTĀMIE PARAUGI.....	48
3.1. PARAUGU IEGŪŠANA	48
3.2. PARAUGU IEPRIEKŠĒJA APSTRĀDE PIRMS PĒTĪŠANAS	50
4. EKSPERIMENTĀLĀS METODES	51
4.1. STRUKTŪRAS ANALĪZE	51
4.2. MIKROSTRUKTŪRAS PĒTĪJUMI	51
4.3. DIELEKTRISKIE MĒRĪJUMI.....	52
4.4. POLARIZĀCIJAS HISTERĒZES CILPU P(E) UZŅEMŠANA	54

4.5.	ELEKTROKALORISKĀ EFEKTA MĒRĪJUMI	56
4.6.	TERMISKĀS IZPLEŠANĀS MĒRĪJUMI	58
4.7.	ELEKTROMEHĀNISKO ĪPAŠĪBU MĒRĪJUMI	59
5.	REZULTĀTI UN DISKUSIJA	63
5.1.	RENTGENSTARU DIFRAKCIJAS REZULTĀTI UN MIKROSTRUKTŪRAS PĒTĪJUMI CIETO ŠĶĪDUMU GRUPĀ NBT-ST-PT	63
5.2.	CIETO ŠĶĪDUMU GRUPA 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT	64
5.2.1.	<i>Dielektriskās īpašības</i>	65
5.2.2.	<i>Polarizācijas atkarības no elektriskā lauka</i>	72
5.2.3.	<i>Elektrokāloriskais efekts</i>	77
5.2.4.	<i>Termiskā izplešanās un elektromehāniskās īpašības</i>	83
5.3.	CIETO ŠĶĪDUMU GRUPA (0,4-x)NBT-0,6ST-xPT	85
5.4.	RELAKSORU STĀVOKĻA APRAKSTS	88
5.5.	DIELEKTRISKĀ NELINEARITĀTE	94
5.6.	MODIFICĒTI NBT-ST-PT CIETIE ŠĶĪDUMI	100
5.6.1.	<i>NBT-ST-PT cietie šķīdumi ar NaNbO₃ un PMN</i>	100
5.6.2.	<i>NBT-ST-PT ar vienvērtīgiem metāliem (Li, K, Ag)</i>	104
5.6.3.	<i>NBT-ST-PT cietie šķīdumi ar Ca</i>	108
5.7.	CIETO ŠĶĪDUMU GRUPA (1-x)NBT-xBT	113
5.8.	CIETO ŠĶĪDUMU GRUPA (1-x)NBT-xCdTiO ₃	119
5.9.	FĀŽU PĀREJU INTERPRETĀCIJA TĪRAM NBT UN NBT AR NELIELU MODIFIKATORU KONCENTRĀCIJU	124
6.	SECINĀJUMI	127
	AIZSTĀVAMĀS TĒZES	129
	LITERATŪRAS SARAKSTS	130
	AUTORES PUBLIKĀCIJU SARAKSTS	152
	DALĪBA KONFERENCĒS	154
	PATEICĪBA	158

ANOTĀCIJA

Interese par cietajiem šķīdumiem uz $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT) bāzes pamatā saistīta ar iespēju iegūt bezsvina segnetoelektriskus savienojumus vai segnetoelektriskus savienojumus ar zemu svina saturu, kas būtu perspektīvi no praktisko pielietojumu viedokļa. Pievēršot uzmanību elektromehānisko īpašību uzlabošanai, mazāk vērības ir pievērsts citiem iespējamajiem pielietojumu virzieniem, kā arī pētījumiem par šo savienojumu īpašību fizikālo dabu. Promocijas darba mērķis ir jaunu, uz NBT bāzētu savienojumu sintēze un izpēte, kas ļautu paplašināt priekšstatus par to pielietošanas iespējām, kā arī fāžu pāreju un relaksoru stāvokļa dabu, kas bieži vien tiek novērots šādos savienojumos.

Ir atklāta un izpētīta jauna cieto šķīdumu sistēma $\text{NBT-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$, kurā relaksoru īpašības, izejot cauri dažādiem relaksoru stāvokļa stabilitātes līmeņiem, mainās plašākā spektrā nekā citām zināmajām segnetoelektrisko relaksoru cieto šķīdumu sistēmām. Veikti padziļināti dielektrisko īpašību pētījumi, gan pievēršot uzmanību plaši pielietotajiem Fogela-Fulčera un pakāpes likumiem, gan piedāvājot jaunu pieeju dielektriskās dispersijas kvantitatīvam aprakstam, izmantojot relaksācijas laiku sadalījuma funkcijas visā temperatūru diapazonā, kurā eksistē relaksoru stāvoklis. Relaksoru stāvokļa aprakstam izmantotas arī polarizācijas, termiskās izplešanās un elektromehāniskās īpašības, kā arī elektrokāloriskais efekts. Veikti mēģinājumi noteikt Bērnisa temperatūru, novērtēta dielektriskā nelinearitāte. Veicot mūsdienās plaši pielietoto termodinamisko sakarību kritisku analīzi, parādīts, ka tās, lai gan labi apraksta elektrokālorisko efektu segnetoelektriķos, relaksoru stāvoklī nav piemērojamas. Izpētot dažādas aizvietošanas perovskita A- un B-apakšrežģī ietekmi uz $\text{NBT-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ cietajiem šķīdumiem, parādīts, ka relaksoru stāvokļa stabilizēšanā bez dažādas valences/izmēru jonu sadalījuma vienā perovskita ABO_3 apakšrežģī svarīga loma ir segnetoelektriskā stāvokļa pavājināšanai. Veikti pētījumi arī sastāvu rindām NBT-BaTiO_3 un NBT-CdTiO_3 , precizējot šo cieto šķīdumu fāžu diagrammas un fizikālās īpašības. Iegūtie rezultāti sniedz iespēju izdarīt būtiskus secinājumus attiecībā uz fāžu pārejām tūrā NBT, kas ir plašu diskusiju objekts.

Dažiem no pētītajiem sastāviem konstatētas augstas elektrokāloriskā efekta vērtības, kas padara tos interesantus jauniem uz šo efektu balstītiem pielietojumiem. Visi darbā aplūkoti savienojumi nesatur svinu vai satur to tikai nelielā koncentrācijā. Līdz ar to ir iegūta jauna informācija par svinu saturošo segnetoelektrisko materiālu iespējamu aizvietošanu ar jaunajiem materiāliem dažādiem pielietojumiem.

ABSTRACT

$\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT) based solid solutions are interesting mainly due to possibility to develop lead-free compounds for practical applications. While attention is paid to improvement of electromechanical properties, other possible directions of applications and studies of physical nature of properties of these compounds are less developed. The aim of the doctoral thesis is synthesis and study of NBT-based compounds, which would widen the concept of possible applications, as well as nature of phase transitions and relaxor state, which is often observed in such compositions.

A new system of solid solutions NBT- SrTiO_3 - PbTiO_3 , in which relaxor properties change in a wider spectrum than in any other known solid solution systems of relaxor ferroelectrics, passing different stages of relaxor state stability, is discovered. Detailed study of dielectric properties is performed, paying attention to widely-used Vogel-Fulcher and power laws, as well as offering a new approach for description of the dielectric dispersion in the whole temperature range, where relaxor state exists, using one distribution function of relaxation times. For description of relaxor state, study of polarization, thermal expansion, electromechanical properties and electrocaloric effect is also used. Efforts were made to determine the Burns temperature. Dielectric nonlinearity was evaluated. Performing critical analysis of nowadays widely used thermodynamic equations, it was shown that, in spite of describing electrocaloric effect in ferroelectrics very well, they are not applicable in relaxor state. Influence of different substitution in perovskite ABO_3 A- and B-site on NBT- SrTiO_3 - PbTiO_3 solid solutions is studied, showing that, besides distribution of different size/valence ions in equivalent sites of lattice, the weakening of ferroelectric state has an important role in development of relaxor properties. Study of NBT- BaTiO_3 and NBT- CdTiO_3 systems is done, clarifying phase diagrams and physical properties of these solid solutions. The obtained results also give the possibility to make important conclusions about phase transitions in pure NBT, which is an object of wide discussions.

For some of the studied compositions, high values of electrocaloric effect are observed, which make them interesting for new applications, based on this effect. All of the compounds are lead-free or with low lead content. Therefore there is obtained new information about possible substitution of lead-containing ferroelectric materials for various applications with the new materials.

DARBĀ BIEŽĀK IZMANTOTIE APZĪMĒJUMI

α – termiskās izplešanās koeficients	E_A, f_0, T_f – Fogela-Fulčera likuma parametri
ϵ' – dielektriskās caurlaidības reālā daļa jeb dielektriskā caurlaidība	E_c – koercitīvais lauks
ϵ'' – dielektriskās caurlaidības imaginārā daļa	E_{int} – iekšējais nobīdes lauks
ϵ_∞ – dielektriskā caurlaidība virs dispersijas apgabala	$E_k (E_{k1}, E_{k2})$ – kritiskais elektriskais lauks, pie kura notiek fāžu pāreja no relaksoru segnetoelektriskā stāvoklī (E_{k1}) vai pretējā virzienā (E_{k2})
ϵ_0 – vakuuma dielektriskā caurlaidība	E_{max} – maksimālais pieliktais elektriskais lauks
ϵ'_{max} – dielektriskās caurlaidības reālās daļas temperatūras atkarības maksimuma vērtība	f – frekvence
ϵ_s – statiskā dielektriskā caurlaidība (dielektriskā caurlaidība zem dispersijas apgabala)	$g(\ln\tau)$ – relaksācijas laiku sadalījuma funkcija
μ – dipola moments	k – Bolcmaņa konstante
τ – relaksācijas laiks	k_{33}, k_{31} – elektromehāniskās saites koeficienti
τ_{min}, τ_{max} – relaksācijas laiku sadalījuma apakšējā un augšējā robežas	k_p – radiālais elektromehāniskās saites koeficients
ω – cikliskā frekvence jeb frekvence ($\omega=2\pi f$)	n – polāro nanoapgabalu (dipola momentu) koncentrācija
a, b, c – elementārās šūnas režģa parametri	P – polarizācija
c/a – tetragonalitāte	P_{max} – maksimālā polarizācija (pie maksimālā pieliktā elektriska lauka)
c_E – siltumietilpība pie konstanta elektriskā lauka	P_{rem} – paliekošā polarizācija
c_P – siltumietilpība pie konstantas polarizācijas	P_s – spontānā polarizācija
C_W – Kirī-Veisa konstante	Q_{11} – elektrostrikcijas koeficients
d_{31}, d_{33}, d_{15} – pjezoelektriskie koeficienti	Q_v – tilpuma elektrostrikcijas koeficients
dl/l – relatīvā deformācijas (termiskā izplešanās)	T – temperatūra
E – elektriskais lauks	T_B – Bērnsa temperatūra
	T_c – kritiskā jeb fāžu pārejas temperatūra
	T_d – depolarizācijas temperatūra
	T_f – iesalšanas temperatūra (Fogela-Fulčera temperatūra)

$\text{tg}\delta$ – dielektrisko zudumu leņķa tangenss

$T_m (T_{m1}, T_{m2})$ – dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūra, novērota $\epsilon'(T)$ sildot (T_{m1}) vai dzesējot (T_{m2})

$T_t (T_{t1}, T_{t2})$ – dielektriskās caurlaidības lēciena temperatūra, novērota $\epsilon'(T)$ sildot (T_{t1}) vai dzesējot (T_{t2}), kas atbilst fāžu pārejai starp relaksoru un segnetoelektrisko stāvokļiem

u_{11} – longitūdinālā deformācija

EKE – elektrokaloriskais efekts

Me^+ – vienvērtīgs metāls

BA – BiAlO_3

BT – BaTiO_3

BTS – $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$

BTZ – $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$

KBT – $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$

LBT – $\text{Li}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$

NBT – $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$

NLT – $\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{TiO}_3$

NN – NaNbO_3

PLZT – $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)_{1-x/4}\text{O}_3$

$(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})_{1-x/4}\text{O}_3)$

u_s – spontānā deformācija

V – elementārās šūnas tilpums

x – sastāvdaļas koncentrācija cietajā šķīdumā

ΔP – polarizācijas lēciens

ΔQ_{PT} – latentais siltums

ΔS_{PT} – entropijas lēciens fāžu pārejā

ΔT – elektrokaloriskā efekta temperatūras izmaiņa

ΔT_{PT} – temperatūras lēciens fāžu pārejā

SEM – skenējošā elektronu mikroskopija

(skenējošais elektronu mikroskops)

PMN – $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

PSN – $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$

PST – $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$

PT – PbTiO_3

PZ – PbZrO_3

PZN – $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

PZT – $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

SBT – $\text{Sr}_{0,7}\text{Bi}_{0,2}\text{TiO}_3$

ST – SrTiO_3

1. IEVADS

1.1. Darba aktualitāte un motivācija

Mūsdienās liela praktiska nozīme ir segnetoelektriskajiem materiāliem. Tos plaši pielieto aktuātoros, sensoros, transformatoros, kā arī izmanto nelineārā un integrālā optikā, kondensatoru, atmiņas elementu, ultraskaņas pārveidotāju izgatavošanā u.c.

Pašlaik pasaules tirgū kā segnetoelektriski materiāli dominē savienojumi ar augstu svina saturu, tādi kā svina cirkonāta titanāts (PZT) un tā modifikācijas ar lantānu (PLZT), svina magnija niobāta un svina cinka niobāta cietie šķīdumi ar svina titanātu (PMN-PT un PZN-PT) u.c. Tomēr šo materiālu izgatavošanas, izmantošanas un atkritumu pārstrādes rezultātā apkārtējā vidē tiek izdalīti svina saturoši savienojumi, kam raksturīgs augsts toksiskums. Tādēļ apsvērumi, kas saistīti ar apkārtējās vides aizsardzību un pasaules iedzīvotāju veselību, stimulē jaunu alternatīvu segnetoelektrisku materiālu, kas nesaturētu svina vai saturētu to tikai nelielā koncentrācijā, intensīvu izpēti.

Vieni no perspektīvākiem materiāliem šādā nozīmē ir $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT) un uz tā bāzes veidoti cietie šķīdumi, kas uzrādītu dažādas no praktisko pielietojumu viedokļa interesantas īpašības. Tā kā lielākā daļa pētījumu ir virzīta galvenokārt uz elektromehānisko īpašību uzlabošanu, līdz pat pēdējam laikam ir atstāti novārtā citi iespējami pielietojumu virzieni, kā arī pētījumi par šo savienojumu īpašību fizikālo dabu. Tādēļ liela nozīme ir jaunu, uz NBT bāzētu savienojumu sintēzei un fizikāliem pētījumiem, kas ļautu paplašināt priekšstatus par to pielietošanas iespējām plašā pielietojumu spektrā, sākot ar tradicionālajiem, kuros tiek izmantots pjezoelektriskais efekts, un beidzot ar diezgan eksotiskiem pielietojumiem, kuri saistīti ar elektrokāliskā efekta izmantošanu, kā arī fāžu pārejām un relaksoru stāvokļa dabu, kas, piemēram, šī darba iestrādē konstatēts NBT-SrTiO₃-PbTiO₃ cietajos šķīdumos.

Relaksoru stāvokļa pētījumi ir otrs ļoti svarīgs NBT cieto šķīdumu pētījumu aspekts, jo mūsdienās šī ir viena no aktuālākajām tēmām segnetoelektriķu fizikā. Neskatoties uz intensīviem līdz šim zināmo segnetoelektrisko relaksoru pētījumiem, to fizikālā daba un rašanās iemesli joprojām ir plašu diskusiju objekts. Tāpēc jaunu segnetoelektrisku relaksoru saimju, kā, piemēram, NBT-SrTiO₃-PbTiO₃, kurās būtu novērojama pakāpeniska pāreja no relaksoru uz klasisku segnetoelektriķu īpašībām atkarībā no cietā šķīduma komponentu koncentrācijas, izejot cauri virknei raksturīgu starpstāvokļu, izpēte sniegtu būtisku ieguldījumu segnetoelektrisko relaksoru fizikā.

Vēl viens būtisks NBT cieto šķīdumu pētījumu aspekts ir priekšstatu papildināšana par tīru NBT, kurā fāžu pāreju daba, neskatoties uz plašajiem pētījumiem, līdz pat šim brīdim nav pilnīgi skaidra.

1.2. Darba uzdevumi un mērķi

Promocijas darba mērķis ir iegūt un izpētīt uz NBT bāzes veidotus cietos šķīdumus ar nolūku papildināt priekšstatus par fāžu pārejām un īpašībām ne tikai pētītajās cieto šķīdumu saimēs, bet arī tīrā NBT un gūt papildus informāciju par segnetoelektriskajiem relaksoriem, kā arī novērtēt pētīto materiālu iespējamus pielietojumus.

Izvirzīti sekojoši darba uzdevumi:

- Veikt jaunu uz NBT bāzes veidotu cieto šķīdumu rindu NBT-SrTiO₃-PbTiO₃ (NBT-ST-PT) struktūras, dielektrisko un polarizācijas īpašību mērījumus un analīzi;
- Precizēt fāžu diagrammu un fizikālā stāvokļa raksturu NBT-BaTiO₃ un NBT-CdTiO₃, balstoties uz struktūras, dielektrisko un polarizācijas īpašību pētījumiem;
- Izpētīt relaksoriem raksturīgās īpašības un to aprakstu NBT-ST-PT cietajos šķīdumos (Fogela-Fulčera likums, pakāpes likums, relaksācijas laiku sadalījums, Bērnsa temperatūra, dielektriskā nelinearitāte);
- Izpētīt dažādas aizvietošanas perovskita A- un B-apakšrežģī (Li, K, Ag, Ca, NaNbO₃, PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃) ietekmi uz NBT-ST-PT cietajiem šķīdumiem;
- Veikt elektrokāloriskā efekta un elektromehānisko īpašību izpēti NBT-ST-PT;
- Interpretēt fāžu pārejas NBT.

1.3. Darba zinātniskā novitāte

Darba ietvaros sintezēti un izpētīti jauni uz NBT bāzes veidoti materiāli, kā arī paplašināti priekšstati par literatūrā iepriekš pieminētiem šāda veida savienojumiem. Pirmo reizi ir iegūta sastāvu rinda ar relaksoru īpašībām (NBT-ST-PT), kurā segnetoelektriskā stāvokļa stabilitāte mainās plašākā spektrā nekā citiem līdz šim zināmajiem segnetoelektriskajiem relaksoriem. Darbā ir izmantota kompleksa eksperimentāla pieeja relaksoru stāvokļa izpētē. Iegūtie rezultāti sniedz jaunu informāciju par segnetoelektriskajiem relaksoriem, kā arī paplašina priekšstatus par pētāmo materiālu pielietošanas iespējām (arī jauniem pielietojumiem, kas balstīti uz elektrokālorisko efektu). Pirmo reizi, izmantojot Frēliha modeli, ir piedāvāts vienots dielektriskās dispersijas apraksts visā temperatūru diapazonā, kurā eksistē relaksoru stāvoklis. Pētāmie materiāli ir bezsvina materiāli vai

materiāli ar zemu svina saturu. Līdz ar to ir iegūta jauna informācija par svinu saturošo segnetoelektrisko materiālu iespējamu aizvietošanu ar jaunajiem materiāliem tradicionālajiem pielietojumiem.

1.4. Autores ieguldījums

Lielākā daļa pētījumu ir veikta Latvijas Universitātes (LU) Cietvielu fizikas institūtā. Pētītie materiāli ir izgatavoti LU Cietvielu fizikas institūta Segnetoelektriķu nodaļas Sintēzes un tehnoloģijas laboratorijā, to struktūras mērījumi tika veikti LU Cietvielu fizikas institūta Segnetoelektriķu fizikas daļas Rentgenstaru analīzes laboratorijā. Darba autore ir veikusi dielektriskās caurlaidības, polarizācijas un elektromehānisko īpašību mērījumus, datu apstrādi un analīzi, apstrādājusi un analizējusi rentgenstaru difrakcijas mērījumu datus, daļa no kuriem iegūti LU Fizikas un matemātikas fakultātes studenta R. Ignatāna bakalaura darba ietvaros, ieguvusi pētāmo paraugu mikrostruktūras attēlus ar skenējošās elektronu mikroskopijas palīdzību.

Termiskās izplešanās mērījumi veikti Vīnes Universitātē sadarbībā ar Prof. A. Fuitu. Darba autore ir piedalījies eksperimentālajos mērījumos, aptuveni mēneša garumā atrodoties Vīnes Univeristātē, un veikusi visu mērījumu datu apstrādi un analīzi. Elektrokāliskā efekta mērījumi iestrādes līmenī veikti LU Cietvielu fizikas institūtā, savukārt detalizēti mērījumi – Oulu Universitātē sadarbībā ar Dr. tech. J. Hagbergu un M. Sc. (tech.) J. Perantjē. Autore ir veikusi iegūto mērījumu datu apstrādi un analīzi. Darbā autore ir analizējusi un izmantojusi arī dielektriskās spektroskopijas datus plašā frekvenču diapazonā, kas iegūti Viļņas Universitātē sadarbībā ar Prof. dr. habil. J. Bani, M. Sc. M. Ivanovu un M. Sc. Š. Svirskas.

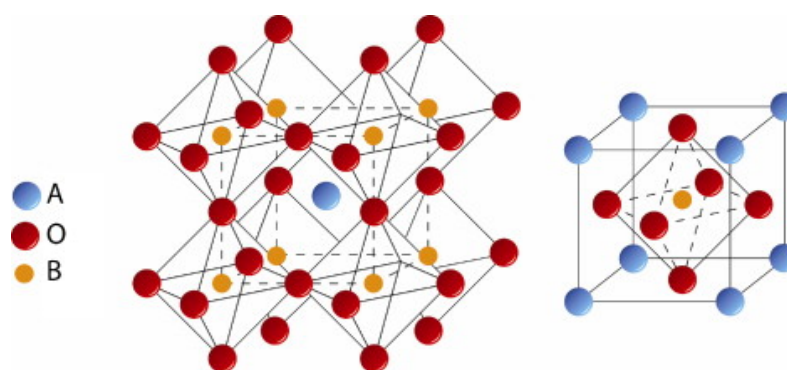
Pētījumu analīze ir veikta un secinājumi izdarīti, autorei apspriežot iegūtos rezultātus ar darba kolēģiem.

Par šī darba ietvaros iegūtajiem rezultātiem ir sagatavoti un prezentēti 21 ziņojumi starptautiskās konferencēs, 3 ziņojumi starptautiskās konferencēs-skolās un 5 ziņojumi vietējās konferencēs, kā arī apspriesti Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta zinātniskajā seminārā 2013. gada 17. aprīlī. Galvenie rezultāti publicēti 14 starptautiskos zinātniskajos rakstos, no kuriem 10 ir SCI publikācijas.

2. LITERATŪRAS APSKATS

2.1. Fakti un hipotēzes par NBT

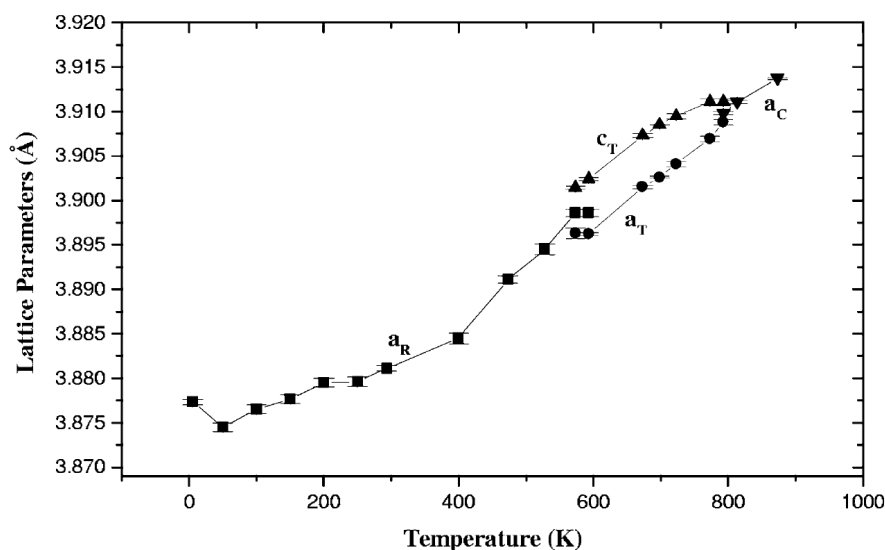
Nātrija bismuta titanāts $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT), perovskita struktūras ABO_3 savienojums (2.1. att.), kas satur heterovalentus jonus ekvivalentās (A-apakšrežģa) pozīcijās, tika atklāts 1961. gadā [1]. Pie istabas temperatūras šis materiāls ir segnetoelektriskā stāvoklī, tā kā uzrāda lielu paliekošo polarizāciju ($P_{\text{rem}}=38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) un koercitīvo lauku ($E_c=73 \text{ kV}/\text{cm}$) [1]. Pie samērā augstas temperatūras (aptuveni 320°C) šim savienojumam ir dielektriskās caurlaidības maksimums T_m , kas sākotnēji un vēl aizvien dažkārt tiek attiecināts uz fāžu pārejas temperatūru. Savu labo pjezoelektrisko īpašību dēļ NBT tiek uzskatīts par perspektīvu kandidātu bezsvina pjezoelektriskai keramikai. Tomēr lielais koercitīvais lauks un arī augstā vadāmība temperatūru rajonā, kurā tiek veikta paraugu polarizēšana, apgrūtina labu pjezoelektrisko īpašību iegūšanu [2, 3]. Vēl viena problēma ir samērā zemā depolarizācijas temperatūra $T_d \approx 200^\circ\text{C}$ [4-9], kas ierobežo potenciālo pjezoelementu darba temperatūru rajonu. Līdz ar to no praktisko pielietojumu viedokļa ir būtiski ne tikai uzlabot NBT pjezoelektriskās īpašības, bet arī paaugstināt T_d [4, 10-12].



2.1. att. Perovskita struktūra ABO_3 . NBT gadījumā A-apakšrežģa pozīcijās atrodas Na^+ un Bi^{3+} joni, B-apakšrežģa pozīcijās – Ti^{4+} joni

Saskaņā ar rentgenstaru difrakcijas un neitronu difrakcijas pētījumiem NBT fāžu diagrammā (2.2. att.) ir divas strukturālas fāžu pārejas – starp augsttemperatūras kubisko fāzi un tetragonālo fāzi ar fāžu koeksistences apgabalu no $\sim 500^\circ\text{C}$ līdz $\sim 540^\circ\text{C}$ un starp tetragonālo fāzi un romboedrisko fāzi ar fāžu koeksistences apgabalu no $\sim 255^\circ\text{C}$ līdz $\sim 400^\circ\text{C}$ [5, 13-19]. Pie tam dubultlaušanas pētījumi [18] norāda uz iespēju, ka tretragonālās un

romboedriskās fāzes simetrijas ir nesavietojamas, kā rezultātā pāreja var notikt caur kādu starpfāzi ar kubisku simetriju.

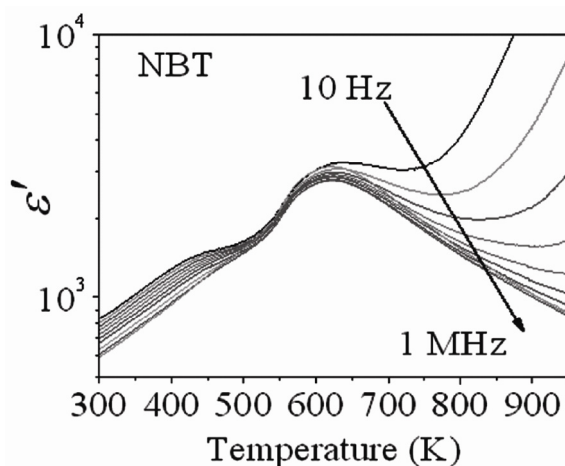


2.2. att. NBT režģa parametru izmaiņa atkarībā no temperatūras; a_R attiecināms uz romboedriskā režģa parametru, a_T – uz tetragonālā režģa parametru $a=b$, c_T – uz tetragonālā režģa parametru c un a_C – uz kubiskā režģa parametru [17]

Tetragonālā fāze varētu būt segnetoelastiska [19-21] bez jebkādam dielektriskās caurlaidības anomālijām pie fāžu pārejas no kubiskās fāzes. Tomēr jautājums, vai šī fāze ir arī vāji polāra, vēl aizvien ir atklāts. Lai gan ir pētījumi, kas norāda, ka šī fāze ir drīzāk superparaelektriska [22], ir arī pētījumi, kas liecina par segnetoelektrisko stāvokli. Vienā no tiem [5] neitronu difrakcijas rezultāti tetragonālas fāzes struktūrai uzrādīja unikālu kombināciju, ko veido skābekļa oktaedru noliekšanās vienā virzienā ($a^0 a^0 c^+$) un antiparalēlas Ti^{4+} un Na^+/Bi^{3+} katjonu nobīdes polārās c -ass virzienā. Necentrosimetriskas viegli polāras tetragonālās fāzes daba tika apstiprināta arī, novērojot mazu otrās harmonikas signālu [13]. Polarizācijas un pjezoelektrisko spēku mikroskopiju metodes [19, 20] norāda, ka pie aptuveni 330°C tetragonālajā fāzē sāk veidoties romboedriskās fāzes aizmetņi un arī mazi segnetoelektriski domēni segnetoelastiskajos domēnos, kas „manto” to orientāciju [110] virzienā. Darba [23] autoriem romboedriskajā fāzē izdevies novērot, ka romboedriskā struktūra pastāv vienlaicīgi ar nanoizmēru tetragonālas struktūras plāksnītēm, kuru izcelsme nav skaidra.

Temperatūra T_m , pie kuras novērojams dielektriskās caurlaidības maksimums, dažādiem autoriem [1, 6, 7, 22, 24-28] atšķiras līdz pat 50°C. Šī izkliede tiek skaidrota ar paraugu kvalitāti un atšķirīgiem izgatavošanas parametriem [21, 22]. Kaut gan tīrs NBT dažkārt tiek klasificēts kā segnetoelektriskais relaksors [24, 29, 30], lielākā daļa pētījumu norāda uz to, ka

dielektriskās caurlaidības maksimums ir izplūdis, taču tā pozīcijai nav novērojama nobīde atkarībā no frekvences (2.3. att.) [8, 13, 15, 22, 31]. Tādēļ šo dielektriskās caurlaidības maksimumu ir jāuzskata par izplūdušu, bet bez relaksoriem raksturīgās uzvedības [32].



2.3. att. Dielektriskās caurlaidības reālās daļas atkarības no temperatūras pie dažādām frekvencēm NBT [31]

Tiek uzskatīts, ka depolarizācijas temperatūra T_d atbilst vēl vienai fāžu pārejai, kaut arī rentgenstaru difrakcijas un neitronu difrakcijas pētījumi šajā temperatūru diapazonā neuzrādīja strukturālas izmaiņas. Bez makroskopiskās polarizācijas [6, 24, 25] un pjezoelektrisko koeficientu straujas samazināšanās polarizētam paraugam pie T_d par šīs fāžu pārejas eksistenci liecina gan lineārās termiskās izplešanās koeficienta un elastiskās konstantes anomālija [1, 33], gan plecs dielektriskās caurlaidības temperatūras atkarībā. Sākot ar šo temperatūru, uz zemo temperatūru pusi parādās dielektriskās caurlaidības dispersija (2.3. att.) [22, 25], kas darbā [9] tiek saistīta ar modulētu fāzi, kuru veido periodiski romboedriski bloki un atdala ortorombiskas simetrijas plaknes. Uz fāžu pāreju temperatūras T_d apkārtnē norāda arī vēlāki pētījumi, piemēram, [22], kur ir netieši konstatēta segnetoelektriskās uzvedības parādīšanās pie temperatūras $T < T_d$. Temperatūras T_d vērtība dažādiem autoriem ir atšķirīga, turklāt ir novērojama arī histerēze starp dielektriskās caurlaidības sildīšanas un dzesēšanas mērījumiem [6, 7, 22, 24, 25]. Sildīšanas gadījumā temperatūra T_d sasniedz tikai $\sim 200^\circ\text{C}$ [6], kas jāņem vērā praktiskos pielietojumos, jo šī ir arī temperatūra, virs kuras nozīmīgi mainās pjezoelektriskās īpašības – pjezomoduli d_{31} un d_{15} pilnīgi izzūd un pjezomodulis d_{33} ievērojami samazinās [4-6, 8], tomēr saglabājoties līdz pat 280°C [8]. Arī šie rezultāti norāda uz to, ka NBT starp temperatūrām T_d un T_m ir atšķirīgas īpašības, salīdzinot ar temperatūras apgabaliem zem T_d un virs T_m . Kaut gan viedokļi par to, cik plašā temperatūru diapazonā saglabājas segnetoelektriskie domēni, ir atšķirīgi. Piemēram,

transmisijas elektronu mikroskopija norāda, ka domēnu struktūra izzūd pie 200°C [9], savukārt sinhrotrona elipsometrijas pētījumi liecina par to, ka domēni ar nemainīgu izmēru pastāv līdz pat 275°C [26].

Lai gan nav diskusiju par segnetoelektriskā stāvokļa esamību pie istabas temperatūras, šim stāvoklim atbilstošā kristāliskā režģa struktūra un īpaši NBT fāžu diagramma ir pārsteidzoši neskaidri. Lielākās neskaidrības ir saistītas tieši ar temperatūru diapazonu starp T_d un T_m . Dažkārt tiek izdarīts secinājums, ka starp tetragonālu segnetoelastisko un romboedrisko segnetoelektrisko fāzi (temperatūru diapazonā starp T_d un T_m) pastāv antisegetoelektriskā fāze. Uz to varētu norādīt polarizācijas dubultās histerēzes cilpas, kas tika novērotas temperatūru apgabalā zem T_m , un raksturīgas dielektriskās caurlaidības izmaiņas statistiskā elektriskā lauka ietekmē, kā arī izmaiņas iepriekš polarizētiem paraugiem [6, 25, 29, 34]. Tomēr rentgenstaru difrakcijas [14] un neitronu difrakcijas pētījumos [5, 13, 16] nav konstatētas nekādas makroskopiskas strukturālas izmaiņas, salīdzinot ar temperatūru intervālu $T < T_d$. Šai fāzei tika piedāvāts jauns nosaukums – zemas temperatūras nepolārā fāze [15].

Dažos pētījumos tiek uzskatīts, ka starp T_d un T_m NBT pastāv antisegetoelektriska nesamērojama fāze [7, 22]. Šādas fāzes parādīšanās var izraisīt raksturīgus efektus daudzu fizikālu parametru uzvedībā un izskaidrot, piemēram, dielektriskās caurlaidības atkarību no laika temperatūras T_d apkārtnē [27] un dielektriskās caurlaidības termisko histerēzi [6, 22].

Kodolmagnētiskās rezonanses pētījumi NBT [35] norāda uz polāru klasteru eksistenci pie temperatūras $T < T_m$. Tika piedāvāta hipotēze, ka NBT romboedriskā matricā ar nesakārtotu A-apakšrežģi pastāv nelielas plakanas monoklīnas struktūras saliņas ar sakārtotām Na^+ nobīdes komponentēm virzienā [111]. Līdzās šīm nobīdēm ir konstatētas arī nelielas nobīdes [100] virzienā. Uz lokālu monoklīnu simetriju pie istabas temperatūras norāda arī rentgenstaru difrakcijas pētījumi, kuros izmantots sinhrotrona starojums [36]. Šajā darbā parādīts, ka monoklīnā fāze varētu kalpot par starpfāzi pārejai starp fāzēm ar romboedrisko un tetragonālo simetriju. Savukārt saskaņā ar transmisijas elektronu mikroskopijas pētījumiem šī starpfāze ir ortorombiska, pie tam fāžu pāreja starp romboedrisko un ortorombisko fāzi notiek caur modulēto fāzi, kas sastāv no romboedriskiem blokiem un ortorombiskiem slāņiem [9]. Tuvojoties T_m , nobīdes virzienā [111] ievērojami samazinās, saglabājoties nobīdēm virzienā [100], līdz ar to šo apgabalu un augsttemperatūras tetragonālās fāzes aizmetņu enerģijas ir ļoti līdzīgas, kas sniedz pamatu heterofāžu fluktuācijām bez pilnīgas klasteru pārveidošanās [35]. Zemā enerģētiskā barjera var būt par iemeslu izplūdušajai fāžu pārejai pie T_m , kas novērota dielektriskās caurlaidības pētījumos. Labās elektromehāniskās īpašības NBT (zem T_d) varētu būt saistītas ar monoklīno polāro klasteru klātbūtni un iespējamību pagriezt šo klasteru lokālo

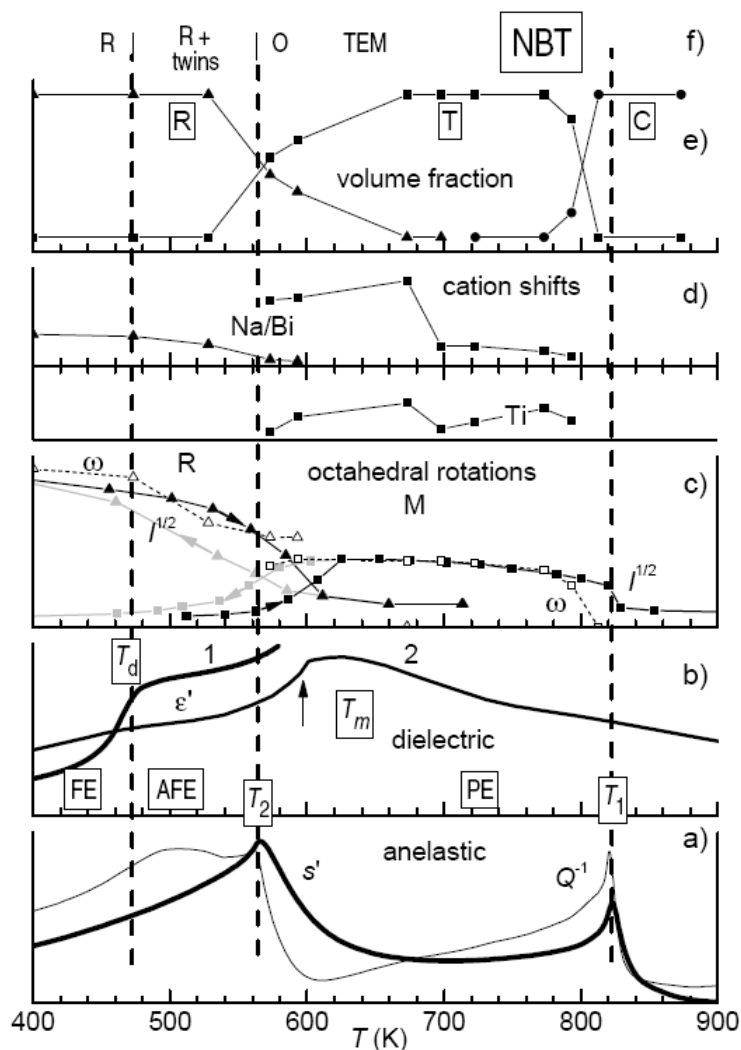
spontāno polarizāciju, pieliekot elektrisko lauku temperatūru intervālā no 310°C līdz 340°C, t.i., temperatūras T_m tuvumā. Taču tik labas pjezoelektriskās īpašības kā svinu saturošiem segnetoelektriskiem materiāliem sasniegt neizdodas, jo tālā monoklīnā kārtība netiek sasniegta pat šaurā temperatūru diapazonā. Tas, ka svinu saturošu savienojumu pārsteidzošās elektromehāniskās īpašības ir saistīti ar monoklīnās fāzes eksistenci morfotropās fāžu robežas tuvumā, ir pietiekoši droši pierādīts [37].

Veicot dielektriskās caurlaidības pētījumus 0,02–300 kHz diapazonā, tika novērots arī izteikts no frekvences atkarīgs dielektriskās caurlaidības maksimums pie aptuveni 520°C [5, 13, 16, 22]. Šim maksimumam ir novērojama termiskā histerēze starp sildīšanas un dzesēšanas mērījumiem, un tas atrodas pirmā veida fāžu pārejas rajonā starp kubisko un tetragonālo segnetoelastisko fāzi, kas neitronu difrakcijas pētījumos tika novērota pie temperatūras $T_{c1} \sim 540^\circ\text{C}$ [5, 13, 16]. Šo dielektriskās caurlaidības uzvedību ir mēģināts izskaidrot, izmantojot superparaelektrisko modeli. Saskaņā ar šo modeli elementāršūnu dipoli ir apvienoti superparaelektriskos klasteros, ko izraisa nesakārtots Na^+ un Bi^{3+} katjonu izvietojums ar tam atbilstošajiem lokālajiem elektriskajiem laukiem un elastiskajiem kropļojumiem, kuri kavē segnetoelektriskas sakārtotības izveidošanos [22, 32]. Tieši pāreja no neatkarīgiem dipoliem uz superparaelektriskiem klasteriem, mainoties temperatūrai, nosaka dielektriskās caurlaidības uzvedību T_{c1} rajonā. Tika secināts, ka superparaelektrisko klasteru dielektriskās caurlaidības frekvenču atkarību nosaka relaksācijas laiks τ_{RC} , kas nepieciešams, lai lādiņnesēji varētu pārkārtoties, ļaujot mainīties elektriskajiem laukiem un tādējādi ļaujot pagriezties superparaelektriskajiem dipola momentiem [22].

NBT uzvedībā pie T_{c1} ir novērojama zināma līdzība ar segnetoelektriskajiem relaksoriem, kā, piemēram, ar svina magnija niobātu $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ jeb PMN [38-43]. Taču novērojamas arī atšķirības. Piemēram, gan dielektriskās caurlaidības maksimuma, gan temperatūras, pie kuras tas tiek novērots, atkarības no frekvences PMN ir ievērojami izteiktākas. [22] darba autori nonāca pie secinājuma, ka galvenais atšķirību iemesls ir dažādi elektriskie lauki PMN un NBT: tie atšķiras gan pēc izcelsmes (NBT gadījumā tie drīzāk ir saistīti ar nesakārtotu katjonu izvietojumu, nevis ar sakārtotiem katjonu apgabaliem), gan pēc laika atkarības (NBT gadījumā tie ir laikā mainīgi).

Ņemot vērā to, ka pie augstām temperatūrām ir sagaidāma Bi iztvaikošana, jāņem vērā arī stehiometrijas ietekme uz NBT struktūru un fizikālajām īpašībām. Tāpēc ir sagaidāms, ka NBT, kas izgatavots no stehiometriski iesvērtiem reaģentiem, būs ar zināmu Bi iztrūkumu. Tā, piemēram, NBT pievienojot virsstehiometrijas Bi, samazinās elektrovadāmība pie paaugstinātām temperatūrām un līdz ar to arī noplūdes strāvas polarizēšanas laikā, tādējādi

padarot polarizēšanas procesu efektīvāku. Paaugstinās arī dielektriskās caurlaidības vērtība, kā arī uzlabojas pjezoelektriskās īpašības [44].



2.4. att. Dažādu NBT īpašību anomālijas atkarībā no temperatūras: a) elastiskās īpašības; b) dielektriskās īpašības; c) no neitronu difrakcijas iegūtās oktaedru rotācijas; d) no neitronu difrakcijas iegūtās katjonu nobīdes; e) no neitronu izkliedes iegūtās fāžu tilpumu attiecības [45]

Kā redzams no pretrunīgajiem literatūras datiem un izvirzītajām hipotēzēm – pēc aptuveni 50 gadus ilgiem pētījumiem NBT struktūra un fizikālās īpašības vēl aizvien nav pilnīgi izprasti. Iemesls šādai situācijai lielā mērā ir saistīts ar to, ka strukturālās izmaiņas notiek plašā temperatūru diapazonā, savukārt fizikālo īpašību anomālijas bieži neatbilst struktūras anomālijām, kā tas ir uzskatāmi ilustrēts darbā [45] (2.4. att.). Līdz ar to pētījumi, kas palīdzētu izprast NBT īpašības, vēl aizvien ir aktuāli un piesaista lielu interesi.

2.2. NBT cietie šķīdumi

Ar mērķi uzlabot NBT īpašības praktiskiem pielietojumiem un atklāt jaunus bezsvina segnetoelektriskus materiālus vai segnetoelektriskus materiālus ar zemu svina saturu, kas varētu konkurēt ar mūsdienās plaši pielietotajiem $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT), $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PZN-PT), ir veikti plaši NBT cieto šķīdumu pētījumi. NBT cieto šķīdumu izpēte var arī palīdzēt labāk izprast NBT notiekošos procesus, izskaidrot dažādu dielektrisko un citu anomāliju parādīšanās iemeslus un sniegt informāciju par tajā notiekošo fāžu pāreju dabu, tādējādi atrisinot dažādas pretrunas, kas saistītas ar NBT struktūras un fizikālo īpašību interpretāciju.

Diezgan labi ir izpētīti NBT binārie cietie šķīdumi ar $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (KBT), BaTiO_3 (BT), SrTiO_3 (ST), $\text{Li}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (LBT), $\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NLT), NaNbO_3 (NN) un PbTiO_3 (PT) kā otro komponenti, kā arī dažādu piedevu ietekme uz šo cieto šķīdumu struktūru un īpašībām. Ir veikti pētījumi arī dažiem ternāriem cietajiem šķīdumiem, piemēram, NBT-KBT-BT, NBT-LBT-KBT u.c. [10, 44-66].

Interese par šiem pētījumiem saistīta arī ar morfotropo fāžu robežu noskaidrošanu, kas var tikt novērotas cietajos šķīdumos, kuru gala komponentes ir ar dažādu simetriju. Morfotropās fāžu robežas tuvumā parasti novēro pjezoelektrisko īpašību uzlabošanu, līdzīgi kā tas notiek PZT [67]. Tiek uzskatīts, ka tas ir saistīts ar palielinātu stabilu polarizācijas virzienu skaitu, ko nodrošina abu fāžu vienlaicīga stabilitāte morfotropās fāžu robežas rajonā. Tas savukārt palielina $ne-180^\circ$ domēnu pārorientāciju īpatsvaru, kas tieši ietekmē pjezoelektriskās īpašības [46].

Patiešām, NBT cietajos šķīdumos ar perovskita struktūras segnetoelektriķiem, kuru segnetoelektriskajai fāzei ir tetragonāla simetrija (piemēram, PT, BT, KBT), noteiktā koncentrāciju rajonā ir novērojama romboedriska-tetragonāla morfotropā fāžu robeža [47-51].

Arī NBT cietajiem šķīdumiem morfotropās fāžu robežas rajonā salīdzinājumā ar tīru NBT keramiku ir uzlabotas pjezoelektriskās īpašības, kā arī atvieglots polarizēšanas process [47-51]. Piemēram, NBT-KBT cietajam šķīdumam morfotropās fāžu robežas tuvumā tika novērots liels pjezoelektriskais koeficients $d_{33}=207$ pC/N pie paliekošās polarizācijas $24,5$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [48]. Pie tam dielektriskās caurlaidības vērtības, palielinoties KBT saturam, palielinās gan pie istabas temperatūras, gan pie dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūras T_m [48, 49].

Dielektrisko zudumu samazināšana pie zemām frekvencēm un augstām temperatūrām tika panākta NBT cietajos šķīdumos ar BiAlO_3 (BA). Šiem sastāviem tika sasniegta arī liela

paliekošā polarizācija $P_r=52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, nozīmīgi samazināts koercitīvais lauks E_c , paaugstināts pjezoelektriskais modulis un elektromehāniskās saites koeficients [52]. Vislabākās elektromehāniskās īpašības tika iegūtas, NBT vienlaicīgi modificējot ar Ba (kura joni aizņem daļu no A-apakšrežģa pozīcijām) un Zr (kura joni aizņem daļu no B-apakšrežģa pozīcijām). Elektrostrikcijas koeficients Q_{11} šiem monokristāliem ir robežās $(2,8-3,3)\cdot 10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$ un pjezoelektriskais koeficients d_{33} sasniedz $2000 \text{ pC}/\text{N}$, kas ir vislielākā vērtība, kāda jebkad tika novērota neorganiskiem materiāliem [53].

Taču šiem savienojumiem visbiežāk ir ļoti zema depolarizācijas temperatūra. Kaut gan pjezoelektriskās īpašības, modificējot NBT, izdodas uzlabot, depolarizācijas temperatūra T_d parasti vēl vairāk samazinās, salīdzinot ar tīru NBT. Piemēram, NBT-KBT-BT cietajiem šķīdumiem, kuriem arī novērota pjezoelektrisko īpašību uzlabošanās morfotropās fāžu robežas rajonā, temperatūra T_d var pazemināties līdz 113°C [47, 50], bet NBT cietajos šķīdumos ar NN var panākt, ka T_d kļūst zemāka par istabas temperatūru [54].

Tādēļ daudzi pētījumi ir veltīti fāžu pāreju temperatūru izmaiņai un savstarpējai saistībai, veidojot dažādus cietos šķīdumus. Ir parādīts, ka aizvietošana ar lielākiem joniem salīdzinājumā ar Na^+ un Bi^{3+} , tādiem kā Ba^{2+} , Sr^{2+} , K^+ , NBT A-apakšrežģī samazina dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūru T_m , savukārt aizvietošana ar mazākiem joniem (Mn^{2+} , Mn^{3+}) palielina T_m [10, 47, 50, 55-57]. Tādējādi T_m samazinās, palielinoties jonu-aizvietotāju rādiusam A-apakšrežģī [10]. Aizvietošana NBT B-apakšrežģī ar mazākiem joniem salīdzinājumā ar Ti^{4+} , tādiem kā Al^{3+} , Mn^{4+} , Nb^{5+} , veicina T_m samazināšanos, bet aizvietošana ar lielākiem joniem (piemēram, Sc^{3+}) – attiecīgi palielināšanos [10, 52, 58]. Gadījumā, ja konkrētajam ķīmiskajam elementam cietajā šķīdumā pastāv jaukta aizvietošana (aizvietojojam jonus gan A-, gan B-apakšrežģī), kā, piemēram, Mn^{2+} , Mn^{3+} un Mn^{4+} , T_m var palikt nemainīga, kā tas tika novērots NBT-LBT-KBT cietajā šķīdumā, kas modificēts ar Mn [10].

Veicot NBT-LBT, NBT-KBT, kā arī NBT-KBT-BT cieto šķīdumu pētījumus [47, 49, 50], tika noskaidrots, ka K^+ , Ba^{2+} (un arī citi joni ar lielu jona rādiusu) NBT A-apakšrežģī veicina depolarizācijas temperatūras T_d paaugstināšanos koncentrāciju rajonā, kurā cietajam šķīdumam ir romboedriska simetrija. Piemēram, NBT-KBT cietajos šķīdumos temperatūra T_d palielinās, palielinoties KBT koncentrācijai, līdz sasniedz 209°C , taču tad morfotropās fāžu robežas rajonā sāk samazināties, jo to ietekmē temperatūras T_m atkarība no KBT koncentrācijas, kas morfotropās fāžu robežas rajonā sasniedz minimumu un tad atkal paaugstinās [47, 49]. Līdzīgi novērojumi tika izdarīti arī ternārajā NBT-KBT-BT cieto šķīdumu sistēmā [50]. Neliela temperatūras T_d paaugstināšanās tika novērota arī NBT-LBT cietajos šķīdumos pie ļoti zemām LBT koncentrācijām, taču jau pie LBT koncentrācijas

$x \approx 0,02$ sākas monotona T_d pazemināšanās, palielinoties LBT saturam [47]. Ir parādīts, ka temperatūra T_d NBT cietajos šķīdumos ir saistīta ar romboedriskās un tetragonālās deformācijas vērtībām. Pie tam dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūra T_m nav saistīta ar augsttemperatūras dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūras T_{c1} uzvedību. Piemēram, NBT-LBT cietajos šķīdumos T_{c1} tiek nobīdīta uz augstāku temperatūru pusi, bet KBT-LBT cietajos šķīdumos – uz zemāku temperatūru pusi, salīdzinot ar tīru NBT [47].

Veidojot NBT cietos šķīdumus ar citām komponentēm, bieži tiek iegūti savienojumi ar segnetoelektriskiem relaksoriem raksturīgām īpašībām. Uz to norāda novērotā dielektriskās caurlaidības maksimuma atkarība no frekvences [53, 55, 58-60]. Konstatēta arī dielektriskās caurlaidības maksimuma (pie temperatūras T_m) aizvien lielāka izplūšana, salīdzinot ar tīru NBT. Šādi novērojumi tika izdarīti, piemēram, NBT-LBT, NBT-KBT, NBT-KBT-BT, NBT-NLT, NBT-NN, NBT-ST u.c. [47, 49, 50, 53, 55, 58-61]. Dielektriskā relaksācija varētu būt saistīta ar defektu klātbūtni, kas rodas sastāvu izgatavošanas procesā, pateicoties pievienotajiem modifikatoriem [59]. Par iemeslu relaksoriem raksturīgai uzvedībai var kalpot arī strukturālā nesakārtotība un sastāva fluktuācijas, un izplūdis dielektriskās caurlaidības maksimums varētu būt lokālu segnetoelektrisku un ne-segnetoelektrisku apgabalu vienlaicīgas eksistences rezultāts [58].

Pētot NBT-NLT cietos šķīdumus, [60] darba autori nonāca pie secinājuma, ka temperatūru diapazonā starp T_d un T_m vienlaicīgi pastāv antisegetoelektriskā un segnetoelektriskā fāze. Pie tam elektriskais lauks, kas nepieciešams, lai panāktu pilnīgu pāreju no antisegetoelektriskā stāvokļa uz segnetoelektrisko stāvokli, palielinās, palielinoties La koncentrācijai. Tas nozīmē, ka La^{3+} joni samazina segnetoelektriskā stāvokļa stabilitāti attiecībā pret antisegetoelektrisko stāvokli. Tiek izteikts arī pieņēmums [59, 60], ka šī fāze ir nesamērojama un tās veidošanos veicina A-apakšrežģa vakances.

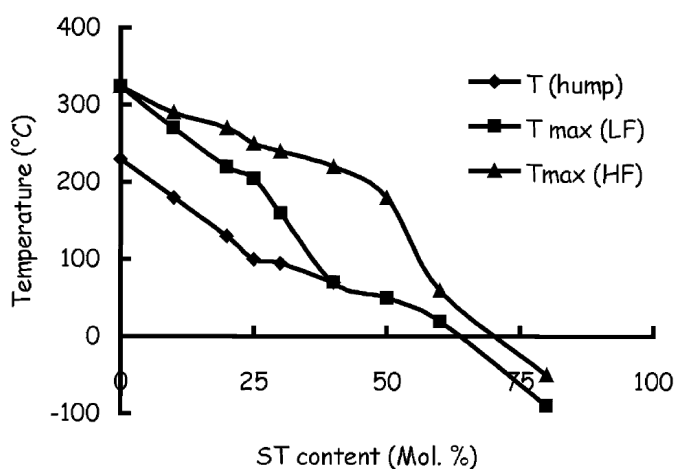
XAFS pētījumi [62] sniedza iespēju identificēt lokālus režģa kropļojumus NBT-KBT cietajos šķīdumos. Īsākie Bi-O attālumi ir aptuveni 2,2 Å, Bi^{3+} joni tādējādi ir nozīmīgi novirzīti no centra skābekļa oktaedrā. Garākie Bi-O attālumi visticamāk ir ļoti dažādi, jo to sadalījums ir izplūdis. Bi-Ti attālumi mainās no 3,22 Å līdz 3,24 Å atkarībā no savienojuma. Na^+ aizvietošana ar K^+ izraisa vēl lielākas Ti^{4+} jonu novirzes, salīdzinot ar tīru NBT. Tika parādīts arī, ka augsttemperatūras fāzes simetrija ir kubiska tikai makroskopiskā mērogā, taču lokālie kropļojumi saglabājas arī virs fāžu pārejas temperatūras T_{c1} . Rentgenstaru difrakcijas un Ramana spektroskopijas rezultāti [61] parādīja, ka morfotropās fāžu robežas rajonā NBT-KBT cieto šķīdumu sistēmā eksistē pārejas fāze starp romboedriskās un tetragonālās simetrijas pastāvēšanas apgabaliem. Pie tam rentgenstaru difrakcijas rezultāti neuzrādīja

vienlaicīgu romboedriskās un tetragonālās fāzes pastāvēšanu. Iespējams, ka šajā pārejas apgabalā pastāv nanoizmēra $\text{Bi}^{3+}\text{TiO}_3$ un $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)^+\text{TiO}_3$ klasteri. Taču precīzi šīs starpfāzes struktūra nav zināma.

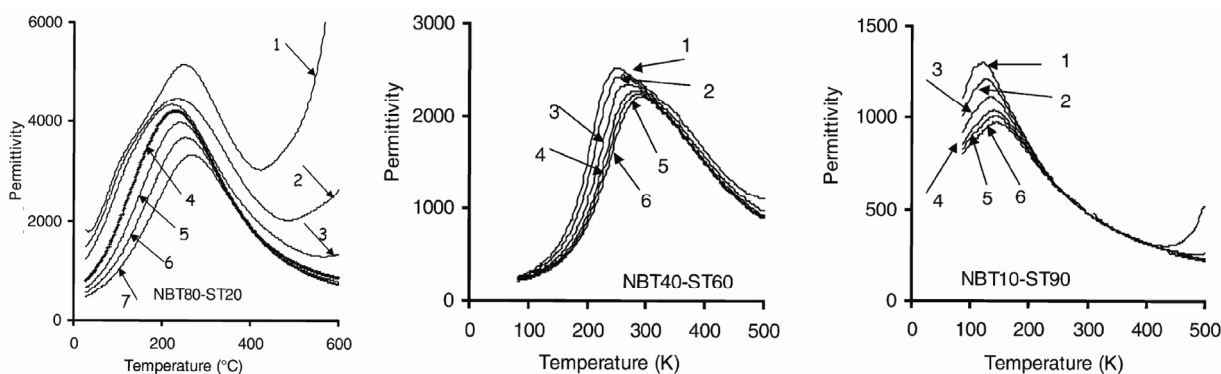
2.2.1. NBT-ST un NBT-PT cieto šķīdumu sistēmas

Vislielākā uzmanība šajā darbā ir pievērsta ternārajiem NBT cietajiem šķīdumiem ar SrTiO_3 (ST) un PbTiO_3 (PT). Dati par cietajiem šķīdumiem, kas vienlaicīgi saturētu trīs šīs komponentes, līdz šim literatūrā nav atrodami. Līdz ar to liela nozīme ir literatūras datiem par iepriekš veiktajiem bināro savienojumu $(1-x)\text{NBT}-x\text{ST}$ un $(1-x)\text{NBT}-x\text{PT}$ pētījumiem.

Rentgenstaru difrakcijas analīze parādīja, ka $(1-x)\text{NBT}-x\text{ST}$ veido perovskita struktūras cietos šķīdumus visā ST koncentrāciju intervālā [56]. Romboedriska simetrija pie istabas temperatūras saglabājas līdz ST koncentrācijai $x=0,26$. Materiāliem ar lielāku ST saturu makroskopiskā simetrija ir kubiska [55, 56]. Sastāviem ar romboedrisku simetriju, palielinoties ST koncentrācijai, notiek temperatūru T_m un T_d pazemināšanās, šo temperatūru starpība T_m-T_d samazinās (2.5. att.) [55, 57]. Sastāviem ar kubisku simetriju dielektriskās caurlaidības temperatūras atkarībā novērojams viens izplūdis maksimums, kura temperatūra strauji samazinās, palielinoties ST saturam [55, 57]. Kaut arī $(1-x)\text{NBT}-x\text{ST}$ cietajiem šķīdumiem visā ST koncentrāciju diapazonā novērojama dielektriskās caurlaidības dispersija atkarībā no frekvences [55, 57], dielektriskās caurlaidības maksimuma T_m nobīde atkarībā no frekvences kļūst nozīmīga, sākot ar ST koncentrāciju $x=0,18$, kas šajā koncentrāciju intervālā ļauj pieskaitīt NBT cietos šķīdumus segnetoelektriskiem relaksoriem (2.6. att.).



2.5. att. Raksturīgās temperatūras $(1-x)\text{NBT}-x\text{ST}$ sistēmā ($T(\text{hump})$ atbilst temperatūrai T_d , T_{max} – temperatūrai T_m pie zemām frekvencēm (LF) un pie augstām frekvencēm (HF)) [55]



2.6. att. Dielektriskās caurlaidības temperatūras un frekvenču atkarības $\epsilon'(T, f)$ $(1-x)\text{NBT}-x\text{ST}$ cietajiem šķīdumiem pie dažādām ST koncentrācijām: $x=0,2$; $x=0,6$; $x=0,9$ [55]

$(1-x)\text{NBT}-x\text{ST}$ cietajiem šķīdumiem starp temperatūrām T_m un T_d novērojamas dubultās polarizācijas histerēzes cilpas, kas kalpoja par iemeslu pieņēmumam, ka šajā temperatūru rajonā eksistē antisegetoelektriskā fāze [57]. Tādā gadījumā pie T_d notiek fāžu pāreja starp segnetoelektrisko un antisegetoelektrisko fāzi, bet pie T_m – starp antisegetoelektrisko un paraelektrisko fāzi. Tomēr neitronu difrakcijas un rentgenstaru difrakcijas pētījumi šo hipotēzi neapstiprināja [56]. Saskaņā ar citu hipotēzi šajos savienojumos pastāv mazi polāri apgabali nepolārā matricā, pie tam šiem apgabaliem gan polarizācija, gan lokālie mehāniskie spriegumi nav vienādi [56]. Fizikālo īpašību uzvedība difūzās fāžu pārejas apgabalā (dielektriskās caurlaidības plecs, dubultās histerēzes cilpas) varētu būt saistīta ar šo mikroskopisko polāro apgabalu termoaktivētu polarizācijas virziena maiņu. Pie tam nevienmērīgie lokālie spriegumi šajos apgabalos, visticamāk, samazinās, palielinoties ST saturam diapazonā no 0,26 līdz 0,5, no kā var secināt, ka polāro apgabalu aizņemtais tilpums samazinās, palielinoties ST saturam [56].

$(1-x)\text{NBT}-x\text{PT}$ cieto šķīdumu pētījumi ir parādījuši, ka šiem sastāviem pastāv romboedriska-tetragonāla morfotropā fāžu robeža. Dažādu autoru darbos PT koncentrācija x , pie kuras tā tiek novērota, nedaudz atšķiras. Piemēram, [51] darba autori morfotropo fāžu robežu novēroja pie PT koncentrācijas $x=0,13$, [63, 64] darba autori – koncentrāciju intervālā $0,13 < x < 0,15$, savukārt [65] darba autori – koncentrāciju intervālā $0,10 < x < 0,18$. Tiek uzskatīts, ka NBT-PT cietajos šķīdumos morfotropā fāžu robeža var nobīdīties, pateicoties režģa kropļojumu izmaiņām, ko var izraisīt sastāva nestehiometrija, un dažādie novērojumi var būt saistīti ar atšķirībām izgatavošanas procesā [63, 65].

Morfotropās fāžu robežas rajonā $(1-x)\text{NBT}-x\text{PT}$ cietajiem šķīdumiem konstatēta romboedriskās un tetragonālās fāzes koeksistence, uz ko norāda rentgenstaru difrakcijas rezultāti [63, 65]. Savienojumiem ar zemām PT koncentrācijām ($x \leq 0,09$) dielektriskās caurlaidības atkarībā no temperatūras tika novērotas tīram NBT raksturīgās divas fāžu pārejas:

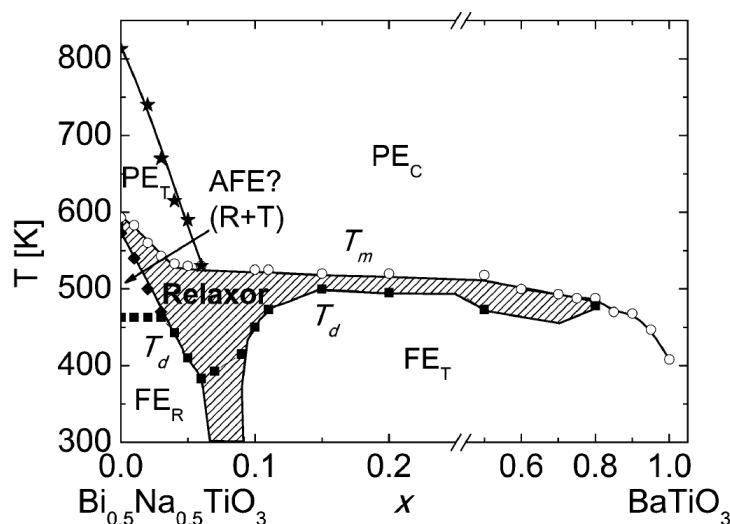
no romboedriskās uz tetragonālo fāzi ar nelielu kropļojumu (pie temperatūras T_m) un no tetragonālās uz kubisko fāzi (pie temperatūras T_{c1}) [63]. Tomēr atšķirībā no NBT šiem sastāviem dielektriskās caurlaidības maksimums pie temperatūras T_m ir izplūdis un ar nozīmīgu dispersiju, kas ļauj tos pieskaitīt segnetoelektriskiem relaksoriem [28]. Tā kā Na^+ un Bi^{3+} jonu nesakārtotība tīrā NBT nenoved pie relaksoru īpašībām T_m rajonā, tad relaksējoša uzvedība varētu būt saistīta ar papildus nesakārtotību, ko izraisa Pb^{2+} jonu klātbūtne [28]. Šiem sastāviem ir novērots arī dielektriskās caurlaidības plecs temperatūras T_d tuvumā, kas samazinās no aptuveni 230°C tīram NBT līdz aptuveni 150°C sastāviem morfotropās fāžu robežas tuvumā [28, 51, 65]. Starp temperatūrām T_d un T_m novērojamas polarizācijas dubultās histerēzes cilpas [51]. Romboedriskās-tetragonālās fāžu pārejas temperatūrai, kas atbilst dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūrai T_m , atkarībā no PT koncentrācijas novērojams minimums PT koncentrāciju intervālā no $x=0,06$ līdz $x=0,08$, kura eksistenci pamato gan dielektriskie, gan rentgenstaru difrakcijas pētījumi. Turpmāk, palielinoties PT saturam, tā paaugstinās [28].

Sastāviem PT koncentrāciju rajonā starp $x\approx 0,09$ un morfotropo fāžu robežu atkarībā no temperatūras tika novērota tāda pati divu fāžu pāreju secīga parādīšanās, tikai ar lielu tetragonālās fāzes kropļojumu, pie tam šīs fāzes pastāvēšanas temperatūru diapazons palielinās [63]. Savukārt virs morfotropās fāžu robežas tika novērota tikai viena fāžu pāreja – starp tetragonālo fāzi ar lielu kropļojumu un kubisko fāzi [63]. Palielinoties PT koncentrācijai dielektriskās caurlaidības maksimums paliek aizvien asāks un dispersija pakāpeniski izzūd [28, 64, 65].

2.2.2. NBT-BT cieto šķīdumu sistēma

Šī darba ietvaros ir aplūkota arī nozīmīga un pašlaik pasaulē plaši pētīta NBT cieto šķīdumu grupa $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$, kam pie $x=0,06$ piemīt morfotropā fāžu robeža starp romboedrisko un tetragonālo fāzēm [68]. Šai sistēmai ir piedāvāta ļoti sarežģīta fāžu diagramma romboedriskajā daļā, t.i., pie zemām BT koncentrācijām (2.7. att.) [69-71]. Ņemot vērā plašos fāžu koeksistences apgabalus un diezgan komplicēto struktūru un domēnu morfoloģiju [69, 70, 72, 73], fāžu diagrammas konstruēšana jāveic ar lielu piesardzību. Elektriskā lauka atgriezeniskā un neatgriezeniskā iedarbība uz struktūru [72, 74] padara šādu novērtēšanu vēl sarežģītāku. Pētījumi ir parādījuši, ka dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūra (T_m) pazeminās, palielinoties BT koncentrācijai x , augsttemperatūru fāžu pāreja starp tetragonālo un augsttemperatūru kubisko fāzi arī nobīdās uz zemo temperatūru pusi, sasniedzot T_m pie $x\approx 0,05$ [71]. Depolarizācijas temperatūra T_d pie $x<0,03$ nav atkarīga no BT

koncentrācijas, un tai piemīt labi izteikts minimums morfotropās fāžu robežas rajonā. Morfotropās fāžu robežas rajonā un virs tās, savienojumiem ar $0,05 < x < 0,11$, ir novērojama relaksoriem raksturīga uzvedība temperatūru apgabalā virs T_d [69, 73, 75]. Šādas uzvedības iemesls nav skaidrs. Dažādu autoru darbos tā tiek saistīta ar to, ka parādās pseidokubiska fāze ar lokāliem tetragonāliem kropļojumiem, antisegetotlektriskā fāze vai polārie nanoapgabali [69, 73, 75].



2.7. att. $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ cieto šķīdumu fāžu diagramma, iegūta, balstoties uz dielektriskajiem, segnetoelektriskajiem un elastiskajiem mērījumiem [71]

$(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ pētījumi galvenokārt ir orientēti uz koncentrāciju apgabalu morfotropās fāžu robežas tuvumā. Koncentrāciju apgabals pie lielākām BT koncentrācijām ir pētīts mazāk. Nesen publicēti pētījumi [76, 77] uzrāda tetragonālītātes palielināšanos, pazeminoties BT koncentrācijai.

2.2.3. NBT cietie šķīdumi ar citiem savienojumiem

Šī darba ietvaros ir pievērsta uzmanība arī NBT cietajiem šķīdumiem ar citiem savienojumiem. Viena no pētītajām sastāvu grupām ir NBT cietie šķīdumi ar Li, K un Ag, kas pārstāv vienvērtīgus metālus ar dažādiem jonu rādiusiem un NBT aizvieto Na. Ir intensīvi pētīti $(1-x)\text{NBT}-x\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT-KBT) cietie šķīdumi [47, 48, 78, 79], kur KBT ir labi zināms segnetoelektrisks materiāls ar tetragonālu segnetoelektrisko fāzi [80]. Cietie šķīdumi eksistē visā komponentu koncentrāciju diapazonā. Morfotropā fāžu robeža, kas atdala romboedrisko un tetragonālo fāzes, atrodas starp 18mol% un 20mol% KBT [47]. Li un Ag ietekme ir pētīta mazāk. Ir atklāts, ka $\text{Li}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (LBT) mazā Li izmēra dēļ ar NBT veido cietos šķīdumus pie atmosfēras spiediena līdz aptuveni 24mol% LBT. Palielinoties Li

koncentrācijai x , romboedriskais režģa kropļojums samazinās, savukārt dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūra $T_m(x)$ palielinās un temperatūra, pie kuras sabrūk polarizēts stāvoklis, $T_d(x)$ samazinās [47]. Pētījumi, kas attiecas uz Li kompleksos NBT saturošos cietajos šķīdumos [81, 82], ir saistīti ar elektromehānisko īpašību uzlabošanu un depolarizācijas temperatūras T_d paaugstināšanu morfotropās fāžu robežas apgabalā. Ag kā modifikatora loma ir izpētīta cietajos šķīdumos NBT-BT [83]. Sastāviem morfotropās fāžu robežas tetragonālajā pusē tika atklāts, ka Ag paaugstina tetragonalitāti un tajā pašā laikā pazemina temperatūras T_m un T_d . Tīrs $Ag_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ tika sintezēts zem vienas spiediena [84] un neuzrāda segnetoelektriskas īpašības.

Vēl viena aplūkotā cieto šķīdumu saime ir $(1-x)NBT-xCdTiO_3$, kas literatūrā pieminēta ļoti maz. $CdTiO_3$ pie istabas temperatūras rakstrīga centrosimetriska telpiskā grupa Pnma, kas pastāv līdz pat $-188^\circ C$. Ir iespējams, ka zem fāžu pārejas temperatūras starp paraelektrisko un segnetoelektrisko fāzēm pastāv vairāk nekā viena vienīga segnetoelektriskā fāze [85]. Savukārt par $(1-x)NBT-xCdTiO_3$ cietajiem šķīdumiem ir ļoti maz informācijas – vienā no nedaudzajiem pētījumiem ir parādīts, ka sastāviem ar $CdTiO_3$ koncentrāciju $0,04 \leq x \leq 0,62$ piemīt pseidokubiska struktūra, bet $x \geq 0,71$ – monoklīna struktūra, savukārt koncentrāciju apgabalā $0,62 < x < 0,71$ novērota šo divu fāžu koeksistence [86].

Šajā darbā ir pētīta arī Ca ietekme, pievēršot uzmanību gan $(1-x)NBT-CaTiO_3$ savienojumu grupai, gan NBT-ST-PT cietajiem šķīdumiem, kur Ca aizvieto A-apakšrežģa jonus. Tīrs $CaTiO_3$ ir kvantu paraelektriķis ar ortorombisku struktūru [87, 88]. Lai gan $(1-x)NBT-xCaTiO_3$ cietie šķīdumi ir pētīti ļoti maz, iepriekšēji pētījumi parāda, ka šajā sistēmā Ca stabilizē ortorombisko fāzi pie istabas temperatūras pat zema Ca satura gadījumā. Koncentrāciju diapazonā $0,05 < x \leq 0,10$ konstatēta ortorombiskas un romboedriskas fāžu koeksistence. Šajā koncentrāciju intervālā arī saglabājas NBT raksturīgais plecs $\epsilon'(T)$ dielektriskās caurlaidības atkarībā no temperatūras $\epsilon'(T)$, kas pie augstāka Ca satura izzūd [87].

2.3. Priekšstati par segnetoelektriskajiem relaksoriem

Tā kā NBT cietie šķīdumi ir cieši saistīti ar segnetoelektrisko relaksoru jēdzienu, tad to izpētē liela nozīme ir priekšstatiem par šo parādību. Segnetoelektrisko relaksoru stāvoklis sastopams materiālos ar dažādu struktūru. Šajā apskatā aprobežosimies ar visplašāk pārstāvēto grupu – skābekli saturošajiem perovskitiem.

Segnetoelektriskos relaksorus var nosacīti definēt kā segnetoelektriskus materiālus ar nesakārtotu perovskita tipa struktūru, kam raksturīgi izplūdis dielektriskās caurlaidības

maksimums atkarībā no temperatūras ar izteiktu dispersiju atkarībā no frekvences un makroskopiski kubiska simetrija dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūras rajonā.

Pie augstām temperatūrām segnetoelektriskie relaksori atrodas paraelektriskā stāvoklī, kas ir līdzīgs klasiskajiem segnetoelektriķiem. Dzesējot pie noteiktas temperatūras, ko pieņemts saukt par Bērnsa temperatūru T_B , segnetoelektriskie relaksori pāriet ergodiskā relaksoru stāvoklī, kam ir raksturīga dinamisku polāro nanoapgabalu parādīšanās. Šādu nanoapgabalu izmēri ir no dažiem nanometriem līdz vairākiem simtiem nanometru un to dipolu momenti ir vērsti dažādos virzienos. Makroskopiskā līmenī pie Bērnsa temperatūras nenotiek nekādas struktūras izmaiņas, līdz ar to pie šīs temperatūras notiekošās pārvērtības nevar tikt skaidrotas ar strukturālu fāžu pāreju. Taču polāro nanoapgabalu veidošanās nozīmīgi ietekmē segnetoelektrisko relaksoru īpašības, tādēļ fāzi zem Bērnsa temperatūras pieņemts uzskatīt par jaunu fāzi [43, 89-91].

Bērnsa temperatūras tuvumā polārie nanoapgabali ir mobili. Taču, temperatūrai pazeminoties, to dinamika palēninās, un tiek uzskatīts, ka tie iesalst pie noteiktas temperatūras – iesalšanas temperatūras T_f , segnetoelektriskajam relaksoram pārejot neergodiskā stāvoklī. Pie tam makroskopiski vidējā simetrija arī neergodiskajā fāzē saglabājas kubiska. Pastāv viedoklis, ka tieši polāro nanoapgabalu dinamikas palēnināšanās ir atbildīga par relaksoriem raksturīgo dielektrisko dispersiju [89, 92-95].

Segnetoelektriskie relaksori bieži vien tiek salīdzināti ar spinu vai dipolu stikliem, kam novērots līdzīgs neergodiskais stāvoklis. Daudziem segnetoelektriskajiem relaksoriem, neergodiskā stāvoklī pieliekot pietiekoši lielu elektrisko lauku, novērojama pāreja segnetoelektriskā stāvoklī, kas atšķir tos no dipolu stikliem. Veicot sildīšanu, segnetoelektriskā fāze sabrūk pie noteiktas temperatūras, relaksoram pārejot ergodiskā relaksoru stāvoklī. Dažiem segnetoelektriskajiem relaksoriem pāreja segnetoelektriskajā stāvoklī notiek spontāni. Šādā gadījumā neergodiskais relaksoru stāvoklis neeksistē [38, 89, 96].

2.3.1. Skābekli saturošo perovskitu ar segnetoelektrisko relaksoru īpašībām klasifikācija

Strikts segnetoelektrisko relaksoru iedalījums nepastāv, taču diezgan nosacīti tos var klasificēt sekojoši.

Pie vienas segnetoelektrisko relaksoru grupas var pieskaitīt relaksorus, kas veidojas nesakārtotos kvantu paraelektriķos ar nelielu piejaukumu koncentrāciju, piemēram, KTaO_3 un SrTiO_3 ar Mn, Li, Nb. Šiem sastāviem relaksācijas efekti ir saistīti ar polārajiem

nanoapgabaliem, kas izveidojušies ap piejaukuma atomiem. Piemēram, KTaO_3 ar 1,5mol% Li KTaO_3 matricā Li pozitīvie joni nobīdās no kubiskai simetrijai atbilstošās pozīcijas, veidojot dipolus, kas var termoaktivēti pārvietoties starp vairākiem enerģētiski ekvivalentiem stāvokļiem ar dažādu dipola momenta orientāciju. Pie tam tie vāji mijiedarbojas savā starpā un augsti polarizējamā KTaO_3 matricā var veidot polāros nanoapgabalus. Šiem sastāviem izpildās Kirī-Veisa likums, kas raksturo arī klasiskos segnetoelektriķus, pie zemām temperatūrām dispersija pilnībā izzūd [97-99].

Relaksoru īpašības plašāk ir pārstāvētas segnetoelektrisko relaksoru grupā, kurā pastāv dažādas valences jonu kompozicionālā nesakārtotība. Tie var būt gan stehiometriski kompleksi perovskiti, kā, piemēram, $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) [100], $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PST) [101], kur Mg un Nb joni un Sc un Ta joni ir nesakārtoti perovskita ABO_3 B-apakšrežģī, gan nestehiometriski cietie šķīdumi kā, piemēram, $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)_{1-x/4}\text{O}_3$ (PLZT) [102], kur svina aizvietošana ar La joniem rada vakances A-apakšrežģī.

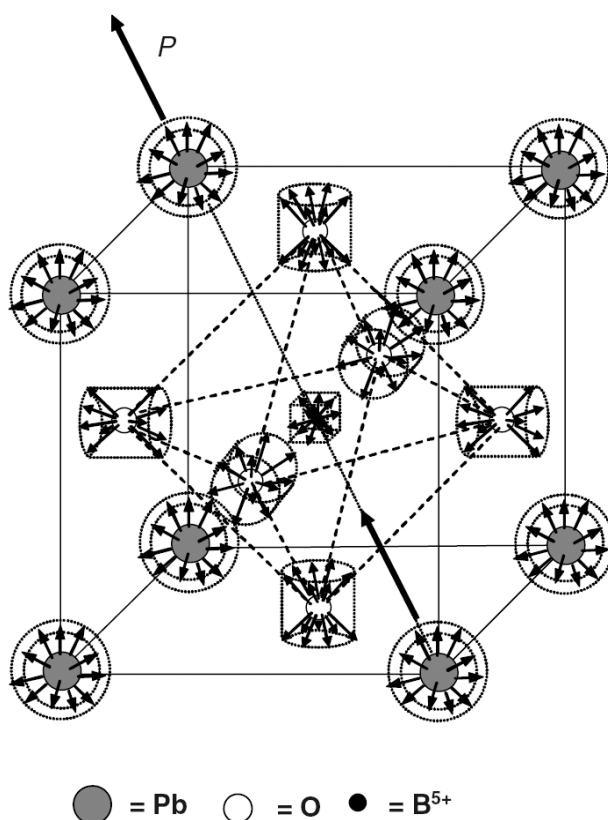
Pēdējā laikā ir parādīts, ka pastāv arī izovalenti cietie šķīdumi ar segnetoelektrisko relaksoru īpašībām kā, piemēram, $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (BTZ) $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ (BTS) [103, 104] u.c.

No relaksoru stāvokļa izpētes, kā arī dažu pielietojumu viedokļa īpaši interesanti ir gadījumi, kad, mainot kompozicionālās nesakārtotības pakāpi, var mainīt relaksoru stāvokļa stabilitāti attiecībā pret segnetoelektrisko stāvokli. To var panākt gadījumos, kad ar noteiktu tehnoloģiju izdodas mainīt sakārtotības pakāpi dažādu jonu starpā, kas izvietoti vienā apakšrežģī (PST, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PSN)), vai arī veidojot cietos šķīdumus starp savienojumiem ar relaksoru īpašībām un segnetoelektriskiem savienojumiem (PMN-PT, PZN-PT).

2.3.2. Segnetoelektrisko relaksoru struktūra

Paraelektriskajā stāvoklī segnetoelektriskajiem relaksoriem piemīt kubiska vidējā struktūra, kas, atšķirībā no klasiskajiem segnetoelektriķiem, nemainās arī pie dielektriskās caurlaidības reālās daļas maksimuma temperatūras T_m . Taču tajā pašā laikā tiem raksturīgas lokālas jonu novirzes no šīs struktūras. Tiek uzskatīts, ka šīs novirzes veidojas, pateicoties kompozicionāli nesakārtoto jonu dažādajiem izmēriem un lādiņiem. Pie tam tas notiek gan paraelektriskajā fāzē, gan pie zemākām temperatūrām.

Eksperimentāli virs Bērnisa temperatūras novērojamas nekorelētas (savstarpēji nesaistītas) jonu nobīdes no augstās simetrijas pozīcijām, kas daļēji saglabājas arī zem Bērnisa temperatūras. 2.8. att. šīs novirzes ir shematiski parādītas tipiskiem svīnu saturošajiem segnetoelektriskajiem relaksoriem.



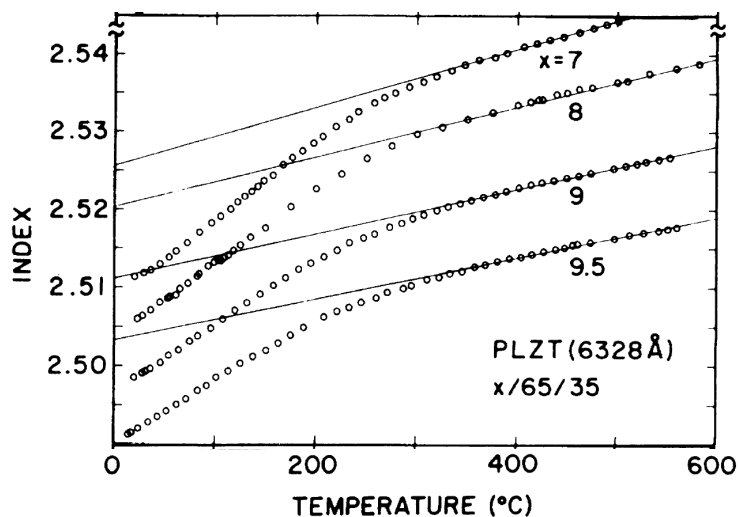
2.8. att. Tipiskas nekorelētas jonu nobīdes (attēlotas ar mazajām bultiņām) perovskīta tipa ABO_3 svīnu saturoša segnetoelektriska relaksora elementāršūnai. Lielās bultiņas norāda lokālās polarizācijas virzienu, ko rada korelētas jonu nobīdes polāro nanoapgabalu iekšienē [89]

Kā jau tika minēts, pie Bērnisa temperatūras veidojas segnetoelektriskie jeb polārie nanoapgabali, kuru izmēri ir robežās no dažiem nanometriem līdz vairākiem desmitiem nanometru. Polāros nanoapgabalus nav izdevies novērot ne ar rentgenstaru, ne ar neitronu difrakcijas palīdzību, taču uz to pastāvēšanu norāda citas eksperimentālās metodes.

Pirmo reizi polāro nanoapgabalu eksistence segnetoelektriskajos relaksoros tika eksperimentāli konstatēta, pētot laušanas koeficienta atkarību no temperatūras $n(T)$ [105]. Tika novērots, ka pie augstām temperatūrām šī atkarība ir lineāra, kas raksturīgi paraelektriskajam stāvoklim, savukārt, temperatūrai pazeminoties, pie Bērnisa temperatūras $T_B > T_m$ parādās noliece no augsttemperatūru uzvedības (2.9. att.) [106]. Tā kā laušanas koeficients ir proporcionāls polarizācijas kvadrātam, tad šī noliece tika saistīta ar lokālo spontāno polarizāciju un attiecināta uz polāro nanoapgabalu veidošanos [43, 90, 91, 107].

Vēlāk polāro nanoapgabalu eksistenci apstiprināja arī elastiskā difūzā neitronu, rentgenstaru izkliede, transmisijas elektronu mikroskopija un citas struktūras pētījumu metodes [90, 91, 108-114]. Šīs metodes uzrādīja, ka polārajiem nanoapgabaliem ir izteiktas robežas un sākotnēji ļoti neliels izmērs, kas pieaug, temperatūrai samazinoties (piemēram, PMN gadījumā no 1,5 nm līdz 7 nm, PZN gadījumā – no 7 nm līdz 18 nm). Daži eksperimenti

uzrādīja, ka visievērojamākā polāro nanoapgabalu izmēra izmaiņa notiek T_f rajonā. Arī polāro nanoapgabalu skaits palielinās, temperatūrai pazeminoties, taču pie noteiktas temperatūras, kas tuva T_f , strauji samazinās (iespējams, apvienojoties mazajiem nanoapgabaliem lielākos) [52, 55].

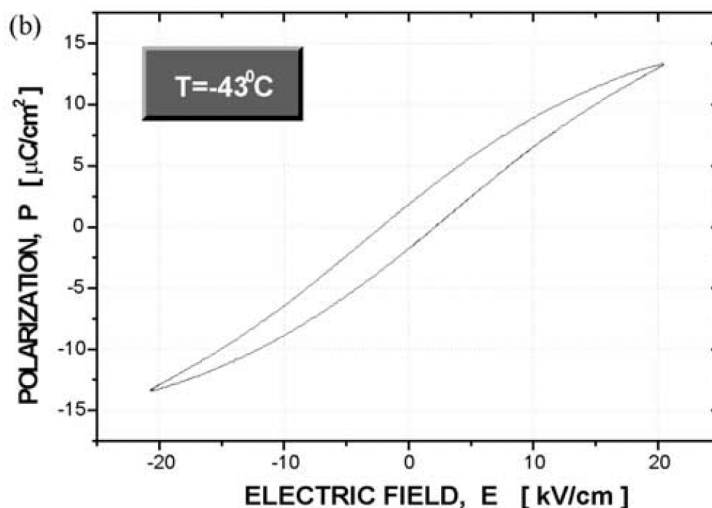


2.9. att. Laušanas koeficienta temperatūras atkarības PLZT sastāviem ar dažādām La koncentrācijām x pie viļņa garuma 6328 Å [106]

Polāro nanoapgabalu parādīšanos zem Bērnisa temperatūras apliecināja arī pētījumi ar transmisijas elektronu mikroskopiju [108]. Savukārt difūzā neitronu un rentgenstaru izkliede, kā arī jonu pāru nobīžu korelācijas analīze uzrādīja, ka polārajos nanoapgabalos PMN pastāv romboedriska struktūra [109, 110] un tiem ir diskveida forma [115]. Lai gan nav nepārprotamu liecību par to, ka pie Bērnisa temperatūras notiek fāžu pāreja, tomēr šīs temperatūras tuvumā tiek novērotas dažādas anomālijas fizikālo īpašību temperatūras atkarībās, piemēram, no frekvences neatkarīgs dielektrisko zudumu leņķa tangensa ($\text{tg}\delta$) maksimums PMN [116], akustiskās emisijas šaurs maksimums [117], dažādu parametru, tādu kā dielektriskā caurlaidība [118], režģa konstante [119, 120], termiskā izplešanās [32, 121, 117, 122], novirzes no augsttemperatūru lineārās atkarības, līdzīgi kā $n(T)$ (2.9. att.).

Netieši uz polāro nanoapgabalu eksistenci norāda arī polarizācijas histerēzes cilpu mērījumi. Kā zināms, klasiskos segnetoelektriķus raksturo segnetoelektriskā polarizācijas histerēzes cilpa ar pietiekoši lielu paliekošo polarizāciju un izteiktu histerēzi. Tāds histerēzes cilpas raksturs ir saistīts ar makroskopisko domēnu pārkārtošanās procesiem. Savukārt segnetoelektriskajiem relaksoriem šādas histerēzes cilpas vietā tiek novērota atkarība, ko raksturo samērā vienmērīga polarizācijas izmaiņa visā lauka izmaiņas intervālā ar niecīgu paliekošo polarizāciju un koercitīvo lauku, tā saucamā „tievā” cilpa (*slim loop*) (2.10. att.). Šāda atkarība ir skaidrojama ar pakāpenisku nanodomēnu orientēšanos elektriskā lauka

virzienā, nodrošinot diezgan lielu maksimālo polarizāciju, taču, lauku noņemot, tie atgriežas pie sākotnējās haotiskās orientācijas. Nelielā paliekošās polarizācijas vērtība var būt saistīta ar nanodomēnu nelielu orientācijas saglabāšanos lauka virzienā [97, 123, 124].



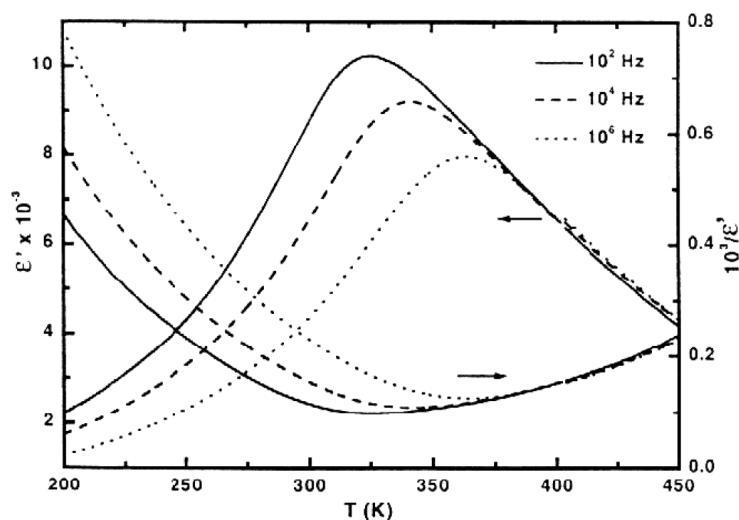
2.10. att. „Tievā” polarizācijas histerēzes cilpa (*slim loop*) [123]

Ļoti maz ir zināms par saistību starp polārajiem nanoapgabaliem un ķīmiskajiem nanoapgabaliem (nanoizmēra apgabaliem, kuros ķīmisko elementu attiecība arī lokāli atbilst savienojuma ķīmiskajai formulai pretstatā apkārtējai videi, kurā šī attiecība tiek ievērota tikai vidējojot pa pietiekoši lielu vielas apgabalu). Piemēram, transmisijas elektronu mikroskopija uzrādīja, ka PMN polārie nanoapgabali var saturēt ķīmiskos nanoapgabalus un pārklāšanās reģioni paliek nepolāri [108]. Pastāv uzskats, ka ķīmiskie nanoapgabali var ietekmēt polāro nanoapgabalu veidošanos un uzvedību. Taču nav parādīts, ka tas ir noteicošais to veidošanās iemesls.

2.3.3. Segnetoelektrisko relaksoru dielektrisko īpašību apraksts

Kā jau tika minēts viena no būtiskākajām segnetoelektrisko relaksoru īpašībām, kas atšķir tos no klasiskajiem segnetoelektriķiem attiecas tieši uz dielektriskās caurlaidības temperatūras un frekvenču atkarībām. Šiem savienojumiem, atšķirībā no klasiskajiem segnetoelektriķiem, kam raksturīgs ass dielektriskās caurlaidības maksimums atkarībā no temperatūras, šis maksimums ir izplūdis. Pie temperatūrām virs $T_m(f_m)$ un pie frekvencēm zem f_m dielektriskās caurlaidības reālās daļas atkarība no temperatūras $\epsilon'(T)$ nav atkarīga no frekvences. Savukārt pie zemākām temperatūrām un augstākām frekvencēm parādās relaksoriem raksturīgā dielektriskā dispersija, kas novērojama visā eksperimentāli pieejamā

frekvenču spektrā – sākot ar režģa svārstībām un beidzot ar $\sim 10^{-5}$ Hz. Arī dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūrai ir izteikta atkarība no frekvences (2.11. att.). Savukārt dielektriskās caurlaidības imaginārai daļai $\epsilon''(T,f)$ atkarība no frekvences parādās ierobežotā temperatūru diapazonā virs dielektriskās caurlaidības imaginārās daļas temperatūras atkarības $\epsilon''(T)$ maksimuma [29, 32, 38-40, 47, 49, 50, 53, 55, 58, 60, 61, 97, 104, 125-130].



2.11. att. Dielektriskās caurlaidības reālās daļas temperatūras un frekvenču atkarības $\epsilon'(T,f)$ [97]

Parasti tiek uzskatīts, ka dielektriskās caurlaidības temperatūras atkarībai $\epsilon'(T)$ pie ļoti augstām temperatūrām – virs T_B – izpildās Kirī-Veisa likums, kas ir spēkā arī tradicionālajiem segnetoelektriķiem:

$$\epsilon' = \frac{C_W}{T - T_{CW}}, \quad (2.1)$$

kur parametri C_W un T_{CW} ir attiecīgi Kirī-Veisa konstante un Kirī-Veisa temperatūra [128, 131, 132]. Tā izpildīšanās parasti tiek skaidrota divējādi. Viena pieeja saista lauka inducēto polarizāciju ar fononu ieguldījumu [116, 133-136]. Otrā tiek pieņemts, ka polarizācijas mehānisms virs T_B ir kvalitatīvi tāds pats kā $\epsilon'(T,f)$ maksimuma apkārtnē un ietver sevī ar individuālo dipolu relaksāciju saistītos efektus [137].

Temperatūru diapazonā starp T_B un T_m Kirī-Veisa likums segnetoelektriskajiem relaksoriem neizpildās. Līdz ar to šeit tiek piemērotas dažādas empīriskas sakarības. Vēsturiski pirmais tika piedāvāts tā saucamais kvadrātiskais likums [138, 139]:

$$\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{1}{\varepsilon'_m} + B(T - T_m)^2, \quad (2.2)$$

kur ε'_{\max} – dielektriskās caurlaidības vērtība pie T_m , B – aproksimācijas parametrs. Darba [138] autori ieguva izteiksmi (2.2) no modeļa, kurā tika pieņemts, ka sastāva fluktuācijas izraisa atšķirīgas lokālas fāžu pārejas temperatūras. Kvadrātiskais likums šajā modelī tiek iegūts kā pirmais tuvinājums lokālo fāžu pāreju temperatūru Gausa sadalījumam. Savukārt darbā [139] mēģināts parādīt, ka kvadrātiskais likums, līdzīgi kā Kirī-Veisa likums, ir iegūstams no Klauziusa-Mosotti vienādojuma dielektriskai sfērai ar tilpumu V un polarizējamību α pie noteikuma, ka to temperatūras atkarības bez lineārā locekļa satur arī kvadrātisko [139]. Droši ticams fizikāls pamatojums šim likumam gan netika atrasts, turklāt daudziem segnetoelektriskajiem relaksoriem vēlāk novēroja novirzes arī no tā.

Pašlaik vispazīstamākais un visbiežāk pielietotais ir tā saucamais pakāpes likums:

$$\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{1}{\varepsilon'_m} + C(T - T_m)^\gamma, \quad (2.3)$$

kur C un γ – aproksimācijas parametri [140, 141]. Tiek uzskatīts, ka γ vērtība var mainīties robežās $1 \leq \gamma \leq 2$, pie tam $\gamma=1$ atbilst gadījumam, kad izpildās Kirī-Veisa likums, savukārt $\gamma=2$ – maksimāli izplūdušam dielektriskās caurlaidības maksimumam. Ir sastopama arī empīriskā Lorenca tipa sakarība:

$$\frac{\varepsilon_A}{\varepsilon'} - 1 = \frac{(T - T_A)^2}{2\delta^2}, \quad (2.4)$$

kur, atšķirībā no izteiksmes (2.2), T_A ($< T_m$) un ε_A ($> \varepsilon'_{\max}$) ir papildus aproksimācijas parametri, kas nosaka hipotētisku dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūru un augstumu, savukārt δ – izplūduma pakāpi [128, 142, 143]. Pastāv arī citas, sarežģītākas sakarības, taču nevienai no tām diemžēl nav stingra fizikāla pamata.

Pilnās kompleksās dielektriskās caurlaidības $\varepsilon^*(T, f)$ temperatūras un frekvenču atkarība, tajā skaitā dielektriskā dispersija T_m apkārtnē un pie zemākām temperatūrām, var tikt aprakstīta, ievēdot atbilstošu relaksācijas laiku sadalījuma funkciju. Tās noteikšanai tiek izmantotas divas pieejas: pirmajā tā tiek noteikta, izvēloties piemērotu dispersijas likumu, [93, 144] savukārt otrajā – veicot aprēķinus no dielektriskās relaksācijas eksperimentālajiem datiem [144, 145]. Pirmajā gadījumā tiek izmantotas tādas empīriskas izteiksmes kā,

piemēram, Koula-Koula formula [146, 147], kas dielektriskās caurlaidības imaginārās daļas atkarību no reālās daļas $\varepsilon''(\varepsilon')$ aproksimē ar riņķa līnijas segmentu, vai Havriļaka-Negami [148] un Holrauša-Viljamsa-Vatsa [149, 150] formulas, kas tiek izmantotas, ja $\varepsilon''(\varepsilon')$ ir nesimetriska pret $\varepsilon''(\varepsilon')$ maksimumu. Pirmās pieejas kopīgā problēma ir izteikta eksperimentāli noteiktās $\varepsilon''(f)$ atkarības vājināšanās zemo temperatūru virzienā [144], kas būtiski apgrūtina relaksācijas parametru, tajā skaitā relaksācijas laika, aprēķināšanu pie zemām temperatūrām. Otrās pieejas problēma ir dielektriskās dispersijas nejutība pret relaksācijas laiku sadalījuma izmaiņām salīdzinoši plašā relaksācijas laiku diapazonā, tādējādi jebkuram eksperimentālo datu komplektam eksistē daudz aproksimāciju, kas dod vienlīdz labu sakrīšanu ar eksperimentu [151]. Tādēļ šajā gadījumā dažkārt tiek pielietota speciāla pieeja ar nosaukumu Tihonova regularizācijas metode, kurā relaksācijas laiku sadalījuma iegūšanai tiek izmantots papildus mākslīgi ieviests regularizācijas parametrs [151-153].

Liela uzmanība tiek veltīta Fogela-Fulčera likumam, kas visbiežāk pielietots dielektriskās dispersijas atkarības no temperatūras aprakstam segnetoelektriskajos relaksoros:

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{E_A}{k(T - T_f)}\right], \quad (2.5)$$

kur k ir Bolcmaņa konstante, τ ir relaksācijas laiks, τ_0 , E_A ir aproksimācijas parametri un T_f ir iesalšanas jeb Fogela-Fulčera temperatūra, pie kuras relaksācijas laiks kļūst bezgalīgi liels un līdz ar to polāro nanoapgabalu pārorientācija paliek neiespējama [154, 155].

Zināmā tuvinājumā var pieņemt, ka dielektriskās caurlaidības maksimums atbilst nosacījumam $\tau_{\max}=1/f$, kur τ_{\max} ir relaksācijas laiku sadalījuma augšējā robeža, bet f – mērlauka frekvence., Tādā gadījumā no Fogela-Fulčera likuma iespējams iegūt sakarību, kas apraksta saistību starp $\varepsilon'(T)$ maksimuma temperatūru un frekvenci:

$$\ln f = \ln f_0 - \frac{E_A}{k(T_m - T_f)}, \quad (2.6)$$

kur T_m ir dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūra pie mērlauka frekvences f , bet $f_0=1/\tau_0$ [92, 156, 157]. Līdzīgā veidā var tikt uzrakstīta sakarība arī $\varepsilon''(T)$ atkarības maksimumam. Šī izteiksme tiek veiksmīgi izmantota $T_m(f)$ aprakstam un kopā ar statistiskās dielektriskās caurlaidības temperatūras atkarību $\varepsilon_s(T)$, kas ir monotoni dilstoša funkcija, apraksta dielektriskās caurlaidības maksimumu un tā atkarību no frekvences.

Kaut arī ir vairāki modeļi [156, 158], no kuriem izriet Fogela-Fulčera likums, segnetoelektrisko relaksoru gadījumā tā pielietošana nesniedzas tālāk par pieņēmumu, ka pie T_f notiek polāro nanoapgabalu iesalšana. Tomēr dielektriskās caurlaidības eksperimentālajos pētījumos nekādas būtiskas izmaiņas pie temperatūras T_f nenotiek, un dispersija turpina pastāvēt arī zem tās.

Tagancevs parādīja, ka izteiksmi (2.5) var interpretēt arī bez relaksācijas laiku spektra iesalšanas pie T_f [154, 159], pieņemot, ka statiskai dielektriskai caurlaidībai $\epsilon_s(T)$ eksistē noteikta veida temperatūras atkarība ar maksimumu pie T_f , bet relaksācijas laiku sadalījuma funkcija $g(\ln\tau)$, kas ir gluda plašā $\ln\tau$ intervālā, pie lieliem relaksācijas laikiem τ ir lineāri atkarīga no temperatūras, t.i., τ_{\max} netiecas uz ∞ pie T_f .

Dažos darbos tiek uzskatīts, ka dielektrisko dispersiju var noteikt vairāki mehānismi, un tiek atsevišķi izdalīti tā saucamie konvencionālais relaksoru ieguldījums un universālais relaksoru ieguldījums [89, 127]:

$$\epsilon = 1 + \chi_e + \chi_{ph} + \chi_R + \chi_U + \chi_{LF}, \quad (2.7)$$

kur χ_e , χ_{ph} , χ_R , χ_U un χ_{LF} dielektriskās uzņēmības, kas raksturo attiecīgi elektronu, fononu, konvencionālo relaksoru, universālo relaksoru un zemfrekvenču relaksoru ieguldījumus [89]. Konvencionālā relaksoru dispersija ir novērojama pamatā pie zemākām temperatūrām un kalpo par iemeslu dielektriskās caurlaidības maksimuma T_m nobīdei atkarībā no frekvences. Savukārt universālā relaksoru dispersija novērojama gan pie zemākām, gan pie augstākām temperatūrām – arī virs T_m – un dominē pie ļoti zemām frekvencēm. Arī universālā relaksoru dispersija segnetoelektriskajiem relaksoriem ir ievērojami lielāka salīdzinājumā ar tradicionālajiem segnetoelektriķiem. Līdz ar to arī šī komponente tiek saistīta ar polārajiem nanoapgabaliem, kā, piemēram, mīksto polāro nanoapgabalu modelī [149].

Dažkārt tiek pieļauta iespēja, ka konvencionālais relaksoru ieguldījums arī sastāv no vairākām komponentēm. Katra no tām raksturo atsevišķu polarizācijas mehānismu un var būt redzama dielektriskās caurlaidības imaginārās daļas atkarībā no frekvences $\epsilon''(f)$ kā atsevišķs maksimums, pie tam blakus esošie maksimumi var daļēji pārklāties. Piemēram, ir sastopams uzskats, ka PMN ir trīs šādas komponentes, kas atbilst trīs dispersijas apgabaliem [116, 135, 160]. Pie tam divi no šiem apgabaliem, kas novērojami pie zemākām frekvencēm, kļūst nozīmīgi izplūduši pie zemākām temperatūrām. Zem temperatūras T_f zemo frekvenču komponente nobīdās ārpus mērāmo frekvenču diapazona, savukārt augsto frekvenču komponente parādās kā no frekvences neatkarīga dielektriskās caurlaidības imaginārā daļa

$\epsilon''(f)=\text{const}$, kas dažkārt tiek uzskatīts par raksturīgu neerogodiskās fāzes pazīmi [89, 146, 147].

Vēl viens mehānisms, kas ir saistīts ar polārajiem nanoapgabaliem ir Glazunova un Taganceva modeļa ietvaros aplūkotā polāro nanoapgabalu „elpošana” – to sienu kustība (vibrēšana), nemainoties orientācijai, bet mainoties tilpumam un attiecīgi dipola momentam [147, 161, 162]. Savukārt Ričetskis aplūko termodinamisko modeli attiecībā uz polarizācijas apgriešanos pie polāro nanoapgabalu robežām [147]. Tika noteikts, piemēram, ka ergodiskā fāzē lielāku ieguldījumu dielektriskajās īpašībās dod polāro nanoapgabalu robežu vibrācijas, nevis to termiski aktivētās pārorientācijas. Pie tam var vienlaicīgi darboties arī vairāki ar polārajiem nanoapgabaliem saistīti mehānismi [135].

Lai izvairītos no konceptuālām grūtībām, kas saistītas ar dielektriskās dispersijas eksistenci arī pie $T < T_f$, dažkārt tiek pieņemts, ka pie zemām temperatūrām iesalst nevis visi relaksācijas mehānismi, bet tikai daļa no tiem. Līdz ar to pilnīga iesalšana nenotiek, vai arī tā ir nobīdīta uz ievērojami zemāku temperatūru pusi [163, 164]. Dažkārt tiek piedāvāts arī T_f sadalījums [144].

Kopumā polarizācijas mehānismi, kas atbildīgi par izplūdušā $\epsilon'(T, f)$ maksimuma un dielektriskās dispersijas veidošanos segnetoelektriskajos relaksoros, nav skaidri. Pārsvarā tiek uzskatīts, ka šīs $\epsilon'(T, f)$ īpašības ir saistītas ar polāro nanoapgabalu dipola momentu termiski aktivētām pārorientācijām [165-167]. Dažos modeļos tiek uzskatīts, ka polārie nanoapgabali savstarpēji mijiedarbojas tieši vai netieši caur apkārt esošo matricu, bet dažos –, ka tie veido stiklveida struktūru. Pārorientācijas var ietekmēt anizotropija, gadījuma elektriskie un elastiskie lauki. Tomēr reāli dielektriskās dispersijas apraksts nesniedzas tālāk par relaksācijas laiku sadalījuma funkcijas noteikšanu.

2.3.4. Fāžu pāreja starp relaksoru un segnetoelektrisko stāvokļiem

Bieži pie zemām temperatūrām, segnetoelektriskajiem relaksoriem atrodoties neerogodiskā stāvoklī, ir iespējams izraisīt pāreju segnetoelektriskā stāvoklī, pieliekot pietiekoši lielu elektrisko lauku (tādu, kas pārsniedz kritisko elektrisko lauku E_{k1}) [38, 168, 169]. Šis inducētais stāvoklis uzrāda tipiskas tradicionāliem segnetoelektriķiem raksturīgas īpašības – taisnstūrveida segnetoelektriskās cilpas ar ievērojamu paliekošo polarizāciju un koercitīvo lauku, pēc lieluma salīdzināmus ar tiem, kas novērojami tradicionālajiem segnetoelektriķiem, pjezo- un piroelektrisko efektus [170-172]. Ar dažādu mikroskopijas metožu (optiskās polarizācijas, elektronu, atomspēka) palīdzību iespējams ieraudzīt segnetoelektriskos domēnus [173-177]. To izmēri, piemēram, PZN un PST ir robežās 40-200

nm un 25-75 nm attiecīgi, kas ir mazāk, salīdzinot ar domēniem tradicionālajos segnetoelektriķos, taču vairāk, salīdzinot ar polārajiem nanoapgabaliem [173, 178, 179]. Rentgenstaru difrakcija uzrāda, ka makroskopiski struktūra ir ar pazeminātu simetriju (piemēram, PMN tā ir romboedriska), tomēr lokāli kubiskās struktūras klātbūtne vēl aizvien tiek novērota [39, 41, 170, 180-181]. Piemēram, kodolmagnētiskā rezonanse uzrādīja, ka PMN paraelektriskā fāze sastāda līdz pat 50% [182].

Veicot sildīšanu, ar elektrisko lauku inducētais segnetoelektriskais stāvoklis sabrūk pie noteiktas temperatūras T_{t1} , notiekot pirmā veida fāžu pārejai ergodiskā relaksoru fāzē, ko pavada straujš polarizācijas kritums un asa izmaiņa dielektriskajā caurlaidībā [38, 96, 183]. Bieži tiek pieņemts, ka T_{t1} atbilst pārejas temperatūrai starp ergodisko un neergodisko relaksoru stāvokli T_f [184].

Temperatūru rajonā virs T_{t1} tiek novērotas dubultās polarizācijas histerēzes cilpas, kas norāda uz to, ka šajā temperatūru diapazonā ar elektrisko lauku inducētais segnetoelektriskais stāvoklis nesaglabājas, lauku noņemot, bet sabrūk pie noteiktas lauka vērtības – kritiskā elektriskā lauka E_{k2} .

Dažiem segnetoelektriskajiem relaksoriem pāreja no ergodiskā relaksoru stāvokļa segnetoelektriskajā stāvoklī, kas aprakstīts augstāk, notiek spontāni bez elektriskā lauka klātbūtnes, temperatūrai pazeminoties līdz raksturīgai vērtībai T_{t2} . Šī pāreja var būt asa vai izplūdusi [170, 185, 186].

Pie tam rentgenstaru difrakcija parāda, ka segnetoelektriskajā fāzē novērotie mezoskopiskie segnetoelektriskie domēni T_{t2} tuvumā pastāv līdzās kubiskiem reģioniem [178, 179]. Veicot dzesēšanu, kubiskās fāzes koncentrācija pamazām samazinās. Līdz ar to pāreja segnetoelektriskajā stāvoklī var būt izplūdusi. Ir atrastas liecības arī par polāro nanoapgabalu klātbūtni ne tikai virs T_{t2} , bet arī zem tās, segnetoelektriskajā fāzē [187]. Ir arī novērots, ka segnetoelektrisko domēnu iekšpusē var atrasties polārie nanoapgabali ar pretēju polaritāti [174]. Līdz ar to segnetoelektriskais stāvoklis relaksoros, neskatoties uz lielām līdzībām fizikālajās īpašībās, nav tāds pats kā tradicionālajos segnetoelektriķos.

Spontāno pāreju no relaksoru uz segnetoelektrisko stāvokli var skaidrot divējādi. Pirmkārt, to bieži skaidro ar dipola-dipola mijiedarbību starp polārajiem nanoapgabaliem, kas noved pie segnetoelektriskā tipa sakārtošanās. Otrkārt, tiek aplūkots mehānisms, kas izriet no kinētiskā modeļa fāžu pārejām kompozicionāli nesakārtotos kristālos un ir saistīts ar termiski aktivētu polāro nanoapgabalu augšanu pie T_t [188]. Pastāv iespēja, ka abiem šiem mehānismiem ir nozīme segnetoelektriskās fāzes veidošanā segnetoelektriskajos relaksoros.

Fāžu pāreju no segnetoelektriskā uz neergodisko relaksoru stāvokli spēj izraisīt hidrostatiskais spiediens [189, 190]. Dzesēšana pie augsta spiediena arī nobīda fāžu pāreju

segnetoelektriskā stāvoklī segnetoelektriskajos relaksoros uz zemo temperatūru pusi, un pie pietiekoši liela hidrostatiskā spiediena relaksoru stāvoklis saglabājas visā temperatūru intervālā.

2.3.5. Segnetoelektrisko relaksoru pielietojumi

Izplūdis dielektriskās caurlaidības maksimums jeb liela dielektriskā caurlaidība, kas ļoti maz mainās atkarībā no temperatūras, ir ne tikai viena no segnetoelektrisko relaksoru pazīmēm, bet arī īpašība, kas padara šos materiālus par lieliski kandidātiem kondensatoru pielietojumos [29, 32, 38-40, 47, 49, 50, 53, 55, 97, 191, 192]. Īpašu interesi izraisa savienojumi, kam izplūdis dielektriskās caurlaidības maksimums parādās pie istabas temperatūras vai augstākām temperatūrām. Pēc šādiem materiāliem ir pieprasījums automobiļu un kosmiskās aviācijas industrijā. Daudzsološi kandidāti augsttemperatūru pielietojumiem ir uz $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) un NBT bāzes veidotas sistēmas. Piemēram, $0,96KNN-0,04BiScO_3$ un $0,82(0,94NBT-0,06BT)-0,18KNN$ temperatūru diapazonā no $100^\circ C$ līdz $300^\circ C$ uzrādīja dielektriskās caurlaidības vērtības virs 2000, kuru izmaiņa nepārsniedz 10% [191-193]. Pielietojumiem augsta enerģijas blīvuma kondensatoros, kas tiek izmantoti jaudas elektronikas ierīcēs, kuras veic filtrēšanu, sprieguma nogludināšanu, līdzstrāvas bloķēšanu, elektromagnētiskās interferences slāpēšanu, komutāciju jaudas elektronikas slēgumos utt., ir svarīgi materiāli, kam vienlaicīgi piemistu liela, stabila attiecībā pret temperatūras izmaiņām dielektriskā caurlaidība un augsta elektriskā pretestība [193, 194]. Šeit liela nozīme ir arī zemiem histerēzes zudumiem un augstai izturībai pret dielektrisko caursiti. Piemēram, darbā [194] ir parādīts, ka segnetoelektriskais relaksors BT-BiScO₃ atbilst visām šīm prasībām un salīdzinājumā ar citiem zināmajiem materiāliem vislabāk atbilst komerciāla kondensatora rakstorojumam. Pie tam augstas enerģijas blīvuma vērtības šim materiālam tika novērotas līdz pat $300^\circ C$, kas to padara par perspektīvu kandidātu pielietojumiem pie paaugstinātām temperatūrām [194]. Augstas enerģijas blīvuma vērtības konstatētas arī $(0,9-x)NBT-xBT-0,1KNN$, $x=0,063$ gadījumā tās sasniedz $0,424 J/cm^3$ pie $5 kV/mm$ [193],

Ar elektrisko lauku regulējami dielektriskie materiāli ir kandidāti mikroviļņu pielietojumiem, kas ietver ar spriegumu kontrolējamus oscilatorus, regulējamus filtrus, fāzgriežus utt. [195-199]. Parasti materiāliem jāuzrāda augsta dielektriskā nelinearitāte un zemi dielektriskie zudumi. Lai gan uz doto brīdi vislabāk izpētīti attiecībā uz šiem pielietojumiem ir segnetoelektriķi BT-ST un PT-ST cieto šķīdumu rindās, pēdējā laikā paaugstinātu uzmanību piesaista arī segnetoelektriskie relaksori, piemēram, tādi kā $Ba(Zr,Ti)O_3$ un $Ba(Sn,Ti)O_3$ [198, 200-202].

Bieži vien segnetoelektriskajiem relaksoriem ir diezgan vāji izteiktas elektromehāniskās īpašības. Lai gan arī šajā gadījumā tiem var tikt atrasti interesanti pielietojumi. Piemēram, darbā [203] minēts, ka $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ($0,075 \leq x \leq 0,15$) nozīmīga pjezoelektriskā izmaiņa atkarībā no sastāva var tikt izmantota, lai izgatavotu lieces aktuātorus, kuru pamatā ir monolīta keramika ar sastāva gradientu.

Taču segnetoelektrisko relaksoru īpašības kļūst daudz izteiktākas un sasniedz lielas vērtības morfotropās fāžu robežas tuvumā, kā tas ir novērots PMN-PT, PZN-PT, PSN-PMN-PT, NBT-BT u.c. [75-77, 190, 204-206]. Piemēram, $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ cietajiem šķīdumiem morfotropās fāžu robežas starp romboedrisko un tetragonālo fāzēm tuvumā pjezoelektriskais koeficients d_{33} sasniedz 150 pC/N [75, 76, 206]. Tika piedāvāts skaidrojums, ka šī milzīgā elektromehāniskā deformācija lielā mērā ir paliekošās polarizācijas un deformācijas izžušanas sekas, kas notiek, pateicoties pārejai uz polāro nanoapgabalu stāvokli, kas raksturīgs segnetoelektriskajiem relaksoriem, pie nulles elektriskā lauka $E=0$ [207]. Savukārt PSN-PMN-PT pjezoelektriskais koeficients $d_{33} > 500$ pC/N, radiālais elektromehāniskās saites koeficients $k_p > 70\%$, elektromehāniskās saites koeficients $k_{33} > 77\%$, kas ievērojami pārsniedz komerciālajai PZT keramikai iegūtās vērtības [208]. Dažādi segnetoelektriskie relaksori ir piemērojami pielietojumiem sensoros un aktuātoros. Bieži vien segnetoelektrisko relaksoru monokristāliem piemīt ievērojama pjezoelektriskā efekta anizotropija, kas paver iespējas izmantot šādus materiālus specifiskiem pielietojumiem. Piemēram, darbā [209] ir aprakstīta daudzslāņu aktuātoru izveide augstas jutības bīdes režīma akselerometriem. Ir parādīts, ka PMN-PT ir efektīvs materiāls arī mehāniskās enerģijas uzkrāšanai [210].

Dažiem segnetoelektriskajiem relaksoriem, piemēram, PLZT elektrooptiskajai keramikai un $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN), piemīt izcilas elektrooptiskās īpašības [210-212]. Liels lineārais elektrooptiskais koeficients, $r_{33} = 1340 \cdot 10^{-12}$ m/V SBN savienojumam ar $x=0,75$, padara šos materiālus par perspektīviem pielietojumiem, kas saistīti ar gaismas modulāciju un lāzera frekvences daudzkāāršošanu, nepieciešamām optiskās komunikācijas sistēmās [212]. Pie tam SBN kristāliem novērots arī fotorefraktīvais efekts, optiski izraisīta laušanas koeficienta izmaiņa, kas var tikt izmantots hologrāfiskā atmiņā, fāzes savienojumos, attēla pastiprināšanā, optiskajos rezonatoros un citos nelineāri optiskajos pielietojumos [213].

Kā parāda daži jaunākie pētījumi segnetoelektriskie relaksori ir labi kandidāti arī pielietojumiem, kas saistīti ar elektrokālorisko efektu (EKE) [214, 215]. Pārsvārā šādi potenciālie pielietojumi ir dzesēšanas ierīces, kas būtu izmantojamas plašā temperatūru diapazonā [216, 217]. Šādu dzesētāju priekšrocības ir iespēja izvairīties no kustībā esošām detaļām atšķirībā no kompresoru ierīcēm, diezgan mazi izmēri un lētas sastāvdaļas salīdzinājumā ar magnētiskajām ierīcēm, kā arī liela siltumietilpība salīdzinājumā ar

pusvadītāju ierīcēm. Reāli mēģinājumi konstruēt šādas dzesēšanas iekārtas ir aprakstīti, piemēram, darbā [218]. Ir oriģinālas idejas, kā izmantot EKE enerģijas saglabāšanā [219]. Šajā virzienā arī saistītiem, uz piroelektrisko efektu balstītiem risinājumiem, kam tiek veltīta lielākā uzmanība, EKE vērtība ir tieši iekļauta materiāla piemērotības kritērijos [220]. Līdz šim brīdim liela šādu pielietojumu problēma ir diezgan zemas EKE vērtības, īpaši temperatūru apgabalā ap un zem istabas temperatūras, kas ir vissvarīgākais pielietojumiem. EKE efektam ir pievērsta uzmanība arī šī darba ietvaros, tādēļ plašāk tas tiek analizēts 2.4. apakšnodaļā.

2.4. Elektrokāloriskais efekts

EKE termodinamiskais apraksts ir piedāvāts [221-223]. EKE izraisa entropijas S atkarība no elektriskā lauka E un adiabatiski izolētām sistēmām tas var tikt izteikts kā

$$dT = -\frac{T}{c_E} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T \cdot dE \quad (2.8)$$

vai, izmantojot vienu no Maksvela vienādībām, kā

$$dT = -\frac{T}{c_E} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E \cdot dE, \quad (2.9)$$

kur T – temperatūra, E – elektriskais lauks, P – dielektriskā polarizācija, c_E – īpatnējā siltumietilpība pie fiksēta E . Parasti novērojamās zemās EKE vērtības ir saistītas ar vispārīgu

segnetoelektriķu īpašību – $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E$ ir izteikti atkarīgs no elektriskā lauka E . Pat tad, ja

$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E$ ir augstas vērtības pie nelieliem E , tas nozīmīgi samazinās līdz ar E palielināšanos. No

vispārīgiem principiem šādu ieguldījuma EKE no lielākiem elektriskiem laukiem samazināšanos var skaidrot ar ierobežotu entropijas daudzumu, ko ietekmē elektriskais lauks.

No izteiksmes (2.9) seko arī, ka maksimālās EKE vērtības varētu būt sagaidāmas fāžu pārejas

apgabalā, kur $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E$ ir augstākās vērtības, vismaz pie vājiem laukiem. Šīs tendences var tikt

ilustrētas arī Ginsburga-Devonšīra teorijas ietvaros. Pirmā un otrā veida segnetoelektriskajām fāžu pārejām sakaru starp E un P var izteikt kā

$$E = A \cdot (T - T_0) \cdot P + B \cdot P^3 + C \cdot P^5, \quad (2.10)$$

kur koeficienti A , B un C nav atkarīgi no temperatūras. A , $B > 0$ un $C = 0$ otrā veida fāžu pārejai, bet A , $C > 0$, $B < 0$ pirmā veida fāžu pārejai.

Cita Maksvela vienādība pārveido izteiksmi (2.8) par

$$dT = -\frac{T}{c_p} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \cdot dP, \quad (2.11)$$

c_p – īpatnējā siltumietilpība pie fiksētas P . Tādējādi, neatkarīgi no segnetoelektriskās fāžu pārejas veida, EKE vērtība var tikt izteikta kā

$$\Delta T = -\frac{T}{c_p} \cdot (P_{\max}^2 - P_{\min}^2), \quad (2.12)$$

kur P_{\min} un P_{\max} nosaka izteiksmes (2.11) integrācijas robežas un atbilst polarizācijai ΔT mērījuma sākumā un beigās [222, 224]. Segnetoelektriskajā fāzē EKE var tikt izmantota tikai starpība $P^2 - P_s^2$, kur P_s ir spontānā polarizācija, un būtu jādod priekšroka fāžu pārejas apgabalam, kur $P_s \approx 0$ un $P(E)$ sasniedz augstākās vērtības. Tajā pašā laikā $P(E)$ tendence uz piesātinājumu pie lieliem E izriet no izteiksmes (2.10).

Vēl viena atgriezeniskās temperatūras izmaiņas iespēja dielektriķos, ko rada elektriskais lauks, ir elektriskā lauka izraisītā pirmā veida fāžu pāreja. Tā ir saistīta ar labi zināmo latento siltumu (ΔQ_{PT}) un nav elektrokāloriskais efekts tādā nozīmē, kā tas aprakstīts izteiksmē (2.8):

$$\Delta Q_{PT} = T \cdot \Delta S_{PT}, \quad (2.13)$$

kur ΔS_{PT} ir entropijas lēciens fāžu pārejā. Adiabātiskos apstākļos šis entropijas lēciens izpaužas kā temperatūras lēciens ΔT_{PT} :

$$\Delta S_{PT} = \frac{c_p}{T} \cdot \Delta T_{PT}. \quad (2.14)$$

Šī izteiksme apraksta temperatūras lēcieni kā entropijas starpību starp divām fāzēm. Fāžu pāreju šajā gadījumā neizraisa temperatūras izmaiņa, bet citi termodinamiskie mainīgie, tādi kā mehāniskais spriegums, elektriskais vai magnētiskais lauks, atkarībā no dotās termodinamiskās sistēmas stāvokļa stabilitātes attiecībā uz konkrēto mainīgo. Parasti segnetoelektriķos šāds mainīgais ir elektriskais lauks, bet, ņemot vērā saistību starp polarizāciju un mehānisko spriegumu segnetoelektriķos, var tikt izmantots arī mehāniskais spriegums (vai hidrostatisks spiediens). Šķiet, ka ΔT_{PT} vērtība var tikt vienkārši novērtēta no latentā siltuma saskaņā ar izteiksmēm (2.13) un (2.14) (skat. 2.1. tab., kur T_c – kritiskā jeb fāžu pārejas temperatūra). Diemžēl starp publicētajiem datiem par fāžu pārejas siltumu, kas atbilst $c_p(T)$ anomālās daļas kopīgajam laukumam un var attiekties uz plašu temperatūru apgabalu fāžu pārejas apkārtnē, latentais siltums ir atdalīts tikai PbTiO₃ (PT) [225]. Fāžu pārejas kopīgā siltuma vērtību izmantošana noved pie pārvērtētām ΔT_{PT} vērtībām, jo tas ietver ieguldījumu, kas nevar tikt pārveidots par fāžu pārejas izraisītu temperatūras izmaiņu pie adiabatiskiem nosacījumiem.

2.1. tabula

Temperatūras izmaiņa ΔT_{PT} , kas aprēķināta no eksperimentāli noteiktā fāžu pārejas siltuma Q_{PT} (izteiksmes (2.13) un (2.14))

Sastāvs	T_c (°C)	Q_{PT} (cal/mol)	ΔT_{PT} (°C)	Lit. avots
BaTiO ₃	120	47	1,5	[131]
PbTiO ₃	493	360	10	[225]
KNbO ₃	435	190	6	[131]
KH ₂ PO ₄	-153	11	0,7	[226]
NH ₄ H ₂ PO ₄	-123	165	8,2	[227]
PbZrO ₃	230	440*	13	[131]

* novērots pie paraelektriskas-antisegetoelektriskas fāžu pārejas.

Lai novērtētu temperatūras izmaiņu pirmā veida fāžu pārejā adiabatiskos apstākļos, var izmantot arī Klauziusa-Klapeirona izteiksmi:

$$\Delta S_{PT} = \frac{dE_k}{dT} \cdot \Delta P, \quad (2.15)$$

kur ΔP ir polarizācijas lēciens pie fāžu pārejas, E_k – kritiskais elektriskais lauks, pie kura šī pāreja tiek inducēta. EKE novērtēšanas nolūkos izteiksmi (2.15) var pārrakstīt formā:

$$\Delta T_{PT} = \frac{T}{c_p} \cdot \frac{dE_k}{dT} \cdot \Delta P. \quad (2.16)$$

Kā seko no izteiksmes (2.16), temperatūras lēciena vērtība ir atkarīga no $E_k(T)$ slīpuma. Tādējādi sastāviem ar augstu temperatūras lēciena vērtību temperatūru diapazons, kur ir iespējams inducēt fāžu pāreju ar elektrisko lauku, būs šaurs. Temperatūras lēciena vērtības pie elektriskā lauka inducētās pirmā veida fāžu pārejas, aprēķinātas saskaņā ar izteiksmi (2.16), ir parādītas 2.2. tab.

2.2. tabula

Temperatūras izmaiņa ΔT_{PT} atbilstoši entropijas lēcienam ΔS_{PT} , kas aprēķināts no eksperimentāli noteiktām dE_k/dT vērtībām (izteiksme (2.16))

Sastāvs	T_c (°C)	dE_k/dT (kV/cm·K)	ΔT_{PT} (°C)	Lit. avots
BaTiO ₃	120	0,53	1,4	[131]
Pb _{0.99} Nb _{0.02} (Zr _{0.75} Sn _{0.20} Ti _{0.05})O ₃	163	0,93	3,0	[228]
PbSc _{1/2} Ta _{1/2} O ₃	275	0,64	1,6	[229]

Kā var secināt no augstāk minētajiem apsvērumiem, no plašā zināmo segnetoelektriķu klāsta pielietošanai lielas EKE vērtības var sagaidīt tikai tiem segnetoelektriķiem, kas uzrāda labi izteiktu pirmā veida fāžu pāreju. Diemžēl segnetoelektriķu ar izteiktām pirmā veida fāžu pārejas īpašībām nav daudz. Viens no tiem ir sastāvs Pb_{0.99}Nb_{0.02}(Zr_{0.75}Sn_{0.20}Ti_{0.05})O₃, kas uzrāda līdz šim lielāko zināmo EKE masīviem paraugiem – $\Delta T=2,6^\circ\text{C}$ pirmā veida fāžu pārejā pie 163°C un elektriskā lauka izmaiņas starp 0 un 30 kV/cm [228, 230]. Elektriskais lauks inducē fāžu pāreju T_c rajonā starp paraelektrisko un segnetoelektrisko fāzēm, savukārt bez elektriskā lauka pielikšanas zemo temperatūru fāze šajā pārejā ir antisegetoelektriska [228]. Tas nozīmē, ka visām trīs fāzēm (paraelektriskai, segnetoelektriskai un antisegetoelektriskai) ir stabilitātes apgabali, kas savstarpēji pārklājas šaurā temperatūru apgabalā ap T_c . Tajā pašā

laikā ir daudz $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Ti}_y)\text{O}_3$ cieto šķīdumu sastāvu, kas uzrāda secīgas fāžu pārejas no paraelektriskās uz antisegetoelektrisko un tad uz segnetoelektrisko stāvokli virzienā uz zemo temperatūru pusi un kam segnetoelektriskais stāvoklis ar lauku var tikt inducēts tikai no antisegetoelektriskā stāvokļa. Šajā gadījumā entropijas lēciens antisegetoelektriskā-segetoelektriskā fāžu pārejā ir diezgan mazs [225], kas atbilst priekšstatiem par mazo entropijas starpību starp antisegetoelektrisko un segnetoelektrisko stāvokļiem un uzsver paraelektriskās-segetoelektriskās fāžu pārejas nozīmīgumu attiecībā uz augstām elektrokaloriskā efekta vērtībām. Citi labi izteiktas pirmā veida fāžu pārejas piemēri ir novēroti savienojumiem PSN un PST. Bez īpašas apstrādes B-apakšrežģa sakārtotības uzlabošanai šiem sastāviem pie fāžu pārejas novērotā ΔT ir $\sim 1^\circ\text{C}$ (pie $E=20$ kV/cm) [231], savukārt sakārtotā PST ΔT sasniedz $1,8^\circ\text{C}$ pie 3°C , 25 kV/cm [229]. Tika noteikts, ka bez sakārtota B-apakšrežģa liela nozīme augstu EKE vērtību iegūšanā PST ir arī modifikatoriem un režģa defektiem, tādiem kā vakances [232, 233].

Cits pirmā veida fāžu pārejas gadījums ir novērots dažos savienojumos, kas uzrāda relaksoru īpašības, kā, piemēram, PMN un cietajos šķīdumos PMN-PT, PLZT. Pirmā veida fāžu pārejas dabu apstiprina raksturīgais lēciens dielektriskās caurlaidības temperatūras atkarībā, polarizācijas dubulto histerēzes cilpu eksistence un entropijas lēciens. Pēdējais tika atklāts, veicot $\Delta T(E)$ mērījumus, kas uzrādīja lēcienus pie kritiskā elektriskā lauka vērtības atbilstoši lēcienam $P(E)$ atkarībā [129, 234, 235]. Aplūkojot izteiksmes (2.16) pielietojamību EKE novērtēšanai pie elektriskā lauka inducētās pirmā veida fāžu pārejas segnetoelektriskajos relaksoros, ir jāņem vērā, ka kritisko elektrisko lauku temperatūras atkarības $E_{k1}(T)$ un $E_{k2}(T)$, kas atbilst attiecīgi fāžu pārejai no relaksoru segnetoelektriskajā stāvoklī un otrādi, būtiski atšķiras. Pretēji $E_{k2}(T)$ atkarībai, kas ir kvazilineāra, $E_{k1}(T)$ slīpums nozīmīgi samazinās līdz ar temperatūras pazemināšanos, dažos gadījumos tas pat kļūst negatīvs zemo temperatūru apgabalā [236]. Acīmredzot izteiksme (2.16), kas ir iegūta fāžu pārejai starp homogēnām fāzēm, relaksoru gadījumā nav pielietojama.

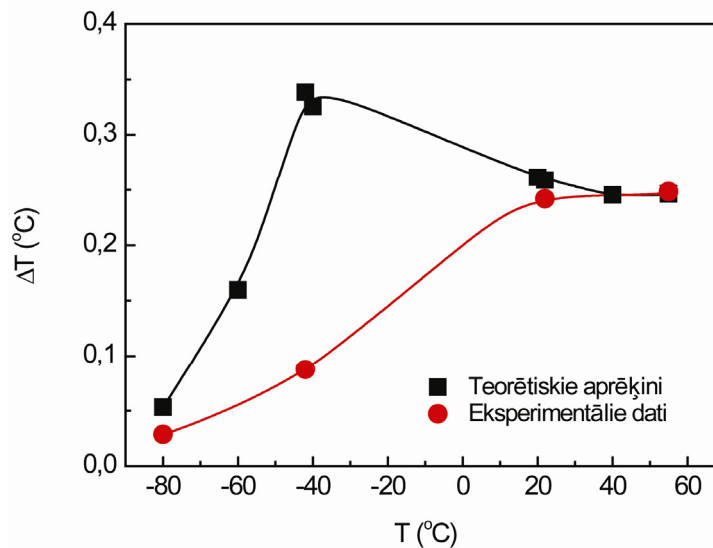
Ir mēģinājumi novērtēt EKE, izmantojot izteiksmi (2.9). No vienas puses šāda pieeja ir saprātīga EKE novērtēšanai plānās kārtiņās, kur tiešie EKE mērījumi ir diezgan sarežģīti sakarā ar ļoti zemo siltumietilpību salīdzinājumā ar tilpuma paraugiem un principiālām grūtībām nodrošināt adiabatiskā stāvokļa nosacījumus termiskā kontakta ar masīvu substrātu dēļ. EKE vērtības ΔT , aprēķinātas no eksperimentāli iegūtās $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E(E)$ atkarības, izskatās daudzsoļi no praktisko pielietojumu viedokļa (skat. 2.3. tab.). Tomēr šādus aprēķinus jāaplūko piesardzīgi, jo izteiksmes (2.9) pielietošana šādai divdimensionālai sistēmai varētu būt nekorekta.

EKE atkarības no temperatūras maksimālās vērtības, aprēķināts saskaņā ar izteiksmi (2.9): T – temperatūra, pie kuras aprēķināta maksimālā EKE vērtība, E – pieliktais elektriskais lauks

Sastāvs	ΔT (°C)	T (°C)	E (kV/cm)	Lit. avots
Pb(Zr _{0.95} Ti _{0.05})O ₃	12	230	480	[237]
0.9PbMg _{1/3} Nb _{2/3} O ₃ -0.1PbTiO ₃	5.0	75	895	[238]
SrBi ₂ Ta ₂ O ₉	5.0	19	600	[239]

Izteiksme (2.9) ir spēkā adiabatiski izolētām trīsdimensionālām sistēmām ar homogēnu polarizācijas sadalījumu un apraksta sakaru starp inducēto polarizāciju un ΔT . Reālā eksperimentā un it īpaši segnetoelektrisko relaksoru gadījumā ir arī citi polarizācijas mehānismi, kas var ietekmēt $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E$, bet nedod ieguldījumu entropijā un attiecīgi EKE. No šāda viedokļa EKE novērtēšana ar izteiksmi (2.9) segnetoelektriskajos relaksoros, kas tiek plaši praktizēta [238, 240], jāpielieto ar piesardzību. Ir veikts EKE vērtību, kas iegūtas no izteiksmes (2.9) un tieši nomērītas, salīdzinājums PMN-PT [220, 241], un konstatēts, ka tas neseko noteiktai tendencei. Veicot salīdzinājumu diviem (1-x)PMN-xPT sastāviem ar x=0,08 un x=0,15, esam atklājuši, ka aprēķinu rezultāti diezgan apmierinoši atbilst eksperimentālajiem datiem temperatūru apgabalā virs T_m (2.12. att.). Pat šāda ierobežota atbilstība ir pārsteidzoša, jo segnetoelektriskajiem relaksoriem pamatieguldījumu P(E,T) plašā temperatūru apgabalā zem un virs T_m nodrošina polārie nanoapgabali, līdz ar to sistēmas entropijas izmaiņa varētu būt ievērojami mazāka par aprēķināto, izmantojot izteiksmi (2.9).

Par spīti sagaidāmajam EKE piesātinājumam lielu elektrisko lauku diapazonā, kas saistīts ar polarizācijas nelinearitāti, ir mēģinājumi veikt EKE mērījumus pie laukiem, kas ievērojami pārsniedz parasti pieejamo diapazonu masīviem paraugiem. Plāniem PST paraugiem ir sasniegta vērtība $\Delta T=2,3^\circ\text{C}$ pie $E=50$ kV/cm [232]. Jauna pieeja EKE eksperimentam ir aprakstīta darbos [242, 243], kur tiešie EKE mērījumi veikti segnetoelektrisko relaksoru plānās kārtiņās, kā arī polimēru kārtiņās, P(VDF-TrFE). Saskaņā ar prezentētajiem rezultātiem PLZT plānām kārtiņām pie $T=45^\circ\text{C}$ $\Delta T(E)$ pie augstām lauka vērtībām piesātinājuma vietā uzrāda atkarības palielināšanos, sasniedzot $\Delta T=24^\circ\text{C}$ pie $E=500$ kV/cm. Polimēru kārtiņās $\Delta T(E)$ atkarībai ir raksturīgs sliekšnis ar niecīgu EKE vērtību līdz pat $E=100$ kV/cm, strauju palielināšanos vidēju lauku diapazonā un labi izteiktu piesātinājumu pie maksimālā pieliktā lauka. Izņēmums ir P(VDF-TrFE-CFE), kur šāds



2.12. att. Temperatūras izmaiņa, aprēķināta, balstoties uz eksperimentāli noteikto polarizācijas atkarību no temperatūras pie dažādām elektriskā lauka vērtībām, izmantojot izteiksmi (2.9), salīdzinājumā ar eksperimentāli noteikto temperatūras izmaiņu atkarībā no temperatūras pie 19 kV/cm cietajam šķīdumam 0,85PMN-0,15PT

piesātinājums netika novērots un EKE vērtība pie $E=744$ kV/cm sasniedz $\Delta T=15^\circ\text{C}$. Diezgan adekvāta atbilstība starp EKE eksperimentālajām un pēc izteiksmes (2.9) aprēķinātajām vērtībām tika atklāta P(VDF-TrFE) [240, 243]. Ir jāpiebilst, ka pat rezultāti, kas iegūti masīviem segnetoelektrisko relaksoru materiāliem un biežām kārtiņām ar perovskita struktūru [242], neuzrāda, ka ieguldījums EKE nozīmīgi samazinātos augsto lauku diapazonā, atstājot šādas uzvedības fizikālo dabu neizskaidrotu līdz pat šim brīdim.

Formāli Ginsburga-Devonšīra teorijā ir iespējams izvairīties no augstāk minētā EKE piesātinājuma augsto lauku apgabalā, ievedot no temperatūras atkarīgus koeficientus B un C izteiksmē (2.10). BaTiO₃ (BT) EKE vērtība, kas aprēķināta, izmantojot no temperatūras atkarīgu B [244], bija salīdzināma ar PZT kārtiņām [218]. Izteiksme (2.10) vai, vispārīgāk, termodinamiskā potenciāla G(P) izvirzījums pēc polarizācijas pakāpēm, no kura atvasināta izteiksme (2.10), ir tuvinājums, un konkrētās koeficientu vērtības un pat pakāpes izvirzījuma locekļu skaits (skat., piemēram, [245]) ir izvēlēti atkarībā no mērķa aprakstīt noteiktas segnetoelektrisko materiālu īpašības. Šo koeficientu pielietojums augsto lauku diapazonam, kur dominē augstākas G(P) izvirzījuma pakāpes, nav pietiekoši labi pamatots.

Kopumā var secināt, ka vājie rezultāti EKE pētījumos praktiskiem pielietojumiem visticamāk neatspoguļo EKE perspektīvu trūkumu, bet drīzāk ir saistīti ar ierobežoto līdz šim veikto pētījumu apjomu. Augstas EKE vērtības Pb_{0.99}Nb_{0.02}(Zr_{0.75}Sn_{0.20}Ti_{0.05})O₃ un PST vajadzētu aplūkot drīzāk kā pierādījumu šādam uzskatam, nevis kā izņēmumu. Jaunākie rezultāti, kas iegūti pie augstākām elektriskā lauka vērtībām, iespējams iezīmē jaunu pieeju

augstu EKE vērtību sasniegšanai pat tad, ja netiešs EKE novērtējums no dielektriskās polarizācijas neizskatās pārliecinoši. Sakarā ar ļoti ierobežotu informāciju uz doto brīdi nav iespējas novērtēt šāda pētījumu virziena perspektīvas.

EKE ir aplūkots arī šajā darbā, veicot atbilstošos mērījumus vienai no pētītajām jauno NBT cieto šķīdumu grupām, kā arī analizējot termodinamisko izteiksmju piemērojamību, aprakstot EKE segnetoelektriskajos relaksoros.

3. PĒTĀMIE PARAUGI

3.1. Paraugu iegūšana

Pētāmie NBT cieto šķīdumu paraugi tika izgatavoti LU Cietvielu fizikas institūta Segnetoelektriķu nodaļas sintēzes un tehnoloģijas laboratorijā.

Visi pētāmie paraugi tika iegūti cietfāžu reakcijas ceļā no augstas tīrības pakāpes (99,0-99,9%) oksīdiem un karbonātiem, tādiem kā Na_2CO_3 , Bi_2O_3 , SrCO_3 , PbO , TiO_2 , Nb_2O_5 , MgO , Ag_2O , K_2CO_3 , Li_2CO_3 , BaCO_3 , CaCO_3 , CdO .

Visi izejmateriāli (oksīdi un karbonāti) tika nosvērti atbilstoši ķīmiskai formulai. Tad tie tika homogenizēti un samalti ahāta lodīšu dzirnavās dehidratētā etilspirtā 20-24 stundu laikā, un tad izžāvēti. Pēc tam tika veikta iegūto pulveru sintēze. Sintezētie pulveri tika atkārtoti samalti ahāta dzirnaviņās. Tad tika veikta otrā sintēze un vēl viena atkārtota malšana. Pēc tam pulveri tika sapresēti tabletes veidā ar auksto presēšanu pie 50 MPa un apdedzināti, paraugu iepriekš iepakojot attiecīgā sastāva masā, lai novērstu Bi un Na zudumus un saglabātu stehiometriju, rezultātā iegūstot keramikas paraugus.

Iegūto paraugu fāžu sastāva kontrolei tika veikta rentgenstaru difrakcijas analīze gan sintezētajiem pulveriem pēc otrās sintēzes, gan iegūtajiem keramikas paraugiem. Ir parādīts, ka visi sastāvi ir bez sekundārās fāzes.

Pētāmo sastāvu grupas un sastāvdaļu koncentrācijas, kā arī atbilstošie sintēžu un apdedzināšanas temperatūras un laiki ir redzami 3.1. tab. Mērījumiem tika izvēlēti paraugi ar optimālajiem izgatavošanas režīmiem.

Papildus pētāmajām sastāvu grupām salīdzinājumam tika aplūkoti arī labi zināmie materiāli $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ((1-x)PMN-xPT) ar $x=0,1$ un $x=0,08$, kas izgatavoti ar tādu pašu metodi kā visas pētāmās sastāvu rindas (1. sintēze – pie $900^\circ\text{C}/2\text{h}$, 2. sintēze – pie $1170^\circ\text{C}/2\text{ h}$; apdedzināšana – pie $1250^\circ\text{C}/4\text{ h}$), un $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})_{1-x/4}\text{O}_3$ (PLZT-100x) ar $x=0,09$ un $x=9,25$, kas izgatavoti, veicot divu pakāpju karsto presēšanu – vakuumā pie $970^\circ\text{C}/20\text{ MPa}/0,5\text{ h}$ un gaisā pie $1170^\circ\text{C}/20\text{ MPa}/10\text{ h}$.

Pētāmās sastāvu grupas, sastāvdaļu koncentrācijas tajās un paraugu izgatavošanas režīmi

Sastāvu grupa	Koncentrācijas x (molārās daļās)	I sintēzes temperatūra/ laiks (°C/h)	II sintēzes temperatūra/ laiks (°C/h)	Apdedzināšanas temperatūra/ laiks (°C/h)
0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT (0,4Na _{1/2} Bi _{1/2} TiO ₃ -(0,6-x)SrTiO ₃ -xPbTiO ₃)	0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25	850/2	1000-1070/2	1200-1280/2-6
(0,4-x)NBT-0,6ST-xPT ((0,4-x)Na _{1/2} Bi _{1/2} TiO ₃ -0,6SrTiO ₃ -xPbTiO ₃)	0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,30	850/2	1000-1070/2	1200-1280/2-6
(1-x)(0,4NBT-0,4ST-0,2PT)-xNN ((1-x)(0,4Na _{1/2} Bi _{1/2} TiO ₃ -0,4SrTiO ₃ -0,4PbTiO ₃)-xNaNbO ₃)	0,00; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10	850/2	950/2-3	1120-1160/4
(1-x)(0,4NBT-0,4ST-0,2PT)-xPMN ((1-x)(0,4Na _{1/2} Bi _{1/2} TiO ₃ -0,4SrTiO ₃ -0,4PbTiO ₃)-xPbMg _{1/3} Nb _{2/3} NbO ₃)	0,00; 0,04; 0,10	850/2	1000-1070/2	1200-1280/3-4
0,4(Na_{1-x}Me⁺)_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-0,4ST-0,2PT (Me⁺: Li, K un Ag) (0,4(Na _{1-x} Me ⁺) _{1/2} Bi _{1/2} TiO ₃ -0,4SrTiO ₃ -0,4PbTiO ₃)	0,00; 0,125; 0,25; 0,375	850/2	950-1000/2	1120-1250/3-6
0,4NBT-(0,4-x)ST-0,2PT-xCaTiO₃ (0,4Na _{1/2} Bi _{1/2} TiO ₃ -(0,4-x)SrTiO ₃ -0,2PbTiO ₃ -xCaTiO ₃)	0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,40	850/2	1000/2	1120-1200/2-5
(1-x)NBT-xBT ((1-x)Na _{1/2} Bi _{1/2} TiO ₃ -xBaTiO ₃)	0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70; 0,80; 0,90; 1,00	950-1000/2	1000-1150/2	1210-1410/2-4
(1-x)NBT-xCdTiO₃ ((1-x)Na _{1/2} Bi _{1/2} TiO ₃ -xCdTiO ₃)	0,00; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,45; 0,50; 0,55; 0,60; 0,70; 0,80; 0,90; 1,00	850/2	950-1000/2	1120-1200/2-5
(1-x)NBT-xCaTiO₃ ((1-x)Na _{1/2} Bi _{1/2} TiO ₃ -xCaTiO ₃)	0,03; 0,05; 0,10; 0,20; 0,40	900/2	1000/2	1160-1210/4
0,24NBT-0,56SBT-0,2PT (0,24Na _{1/2} Bi _{1/2} TiO ₃ -0,56Sr _{0,7} Bi _{0,2} TiO ₃ -0,2 PbTiO ₃)	—	850/2	1000/2	1220-1240/4

3.2. Paraugu iepriekšēja apstrāde pirms pētīšanas

Paraugu dielektrisko īpašību, elektrokāloriskā efekta un polarizācijas pētīšanai tie tika slīpēti, izveidojot aptuveni 0,5 mm biezas plāksnītes (atsevišķiem mērījumiem 0,3 mm). Kā elektrodi paraugu pretējām virsmām tika uzklāta sudraba vai zelta pasta, kas tika iedezināta pie 700-750°C.

Termiskās izplešanās un elektromehānisko īpašību pētījumiem paraugi tika sagriezti un noslīpēti stienīšu formā ar dimensijām $1 \times 2 \times 5 \text{ mm}^3$. Elektromehānisko īpašību izpētei ar interferometrijas metodi tādas pašas ģeometrijas paraugiem skaldnēm $2 \times 5 \text{ mm}^2$ tika uzklāti elektrodi. Savukārt pētījumiem ar rezonanses-antirezonanses metodi paraugi tika sagriezti diska formas plāksnītēs ar biezumu aptuveni 1 mm un diametru aptuveni 10 mm, tiem uz abām plaknēm tika iedezināti zelta elektrodi, un tie tika nopolarizēti tā, lai paliekošā polarizācija būtu vērsta perpendikulāri diska plaknei.

Rentgenstaru difrakcijas pētījumi fāžu sastāva kontrolei izgatavošanas procesā tikai veikti pulveriem pēc otrās sintēzes. Savukārt struktūras pētījumi gatavai keramikai veikti pārsvarā sagrieztiem un noslīpētiem paraugiem, nepieciešamības gadījumā veicot ķīmisko kodināšanu ar ortofosforskābi (H_3PO_4) rentgenstaru difrakcijas ainu izšķiršanas palielināšanai.

Pētot paraugu mikrostruktūru, tika aplūkota to virsma lauzumā. Tā kā paraugi ir dielektriski, lai izvairītos no elektrostatiskā lādiņa uzkrāšanās uz lauzuma virsmas, pirms pētīšanas ar skenējošo elektronu mikroskopu tai tika uzputināts plāns vadošs Au-Pd slānis (skat. 4.2. apakšnodaļu).

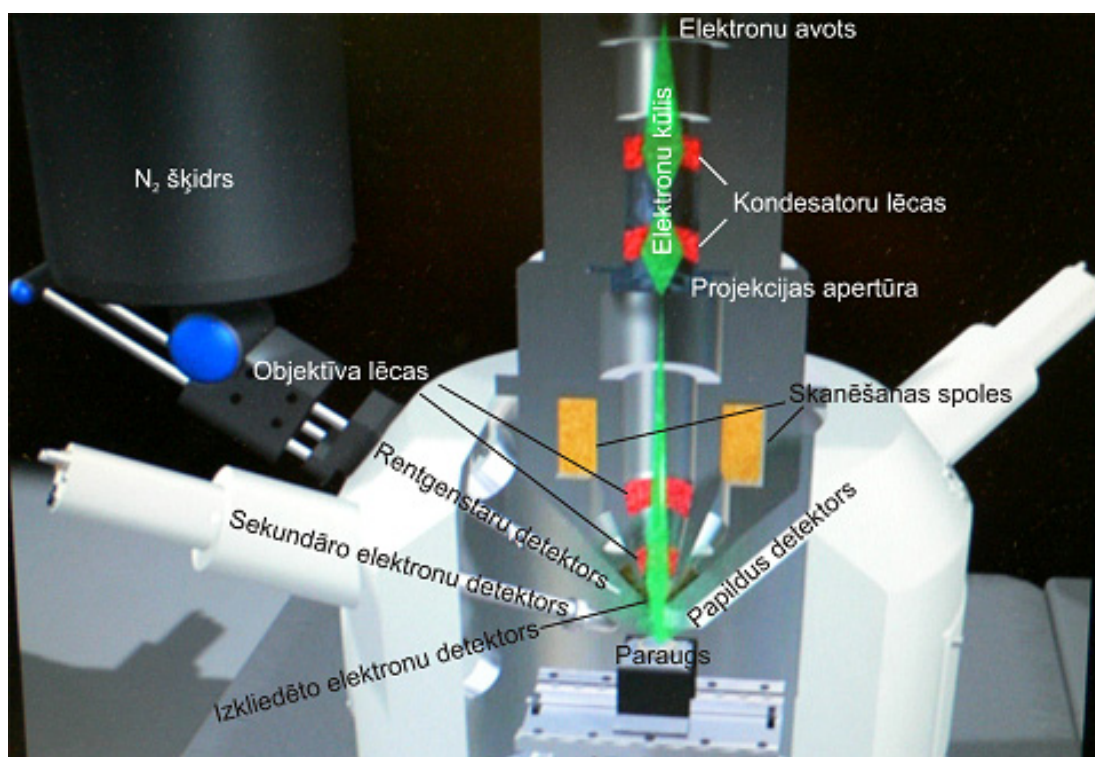
4. EKSPERIMENTĀLĀS METODES

4.1. Struktūras analīze

Paraugu struktūras mērījumi tika veikti LU Cietvielu fizikas institūta Segnetoelektriķu fizikas daļas Rentgenstaru analīzes laboratorijā, izmantojot rentgenstaru difraktometru *PANalytical X'Pert PRO*. Tika izmantots vara anoda starojums ar viļņa garumu 1,541874 Å. Difraktometrs nodrošina iespēju veikt struktūras pētījumus atkarībā no temperatūras intervālā no -193°C līdz 450°C. Detalizētākiem struktūras pētījumiem, īpaši fāžu koeksistences apgabalā, tika izmatota Ritvelda metode [246, 247].

4.2. Mikrostruktūras pētījumi

Mikrostruktūras pētījumiem tika izmatots skenējošais elektronu mikroskops (SEM) *Zeiss EVO 50*, kura maksimālā izšķiršana ir 10 nm. Tā uzbūve šķērsgriezumā ir redzama 4.1. att.



4.1 att. Skenējošā elektronu mikroskopa *Zeiss EVO 50* uzbūve šķērsgriezumā

No elektronu lielgabala tiek emitēti elektroni, kas tiek paātrināti elektriskajā laukā. Izmantojot elektronu kūļa vadības sistēmu, elektronu kūlis tiek fokusēts vienā punktā uz

parauga virsmas, kur tas izraisa tādus procesus kā virsmas uzlādēšanos, elektronu izkliedi, sekundāro elektronu rašanos, rentgenstarojuma emisiju u.c.

Veiktajā pētījumā mikrostruktūras attēli tika uzņemti sekundāro elektronu detektēšanas režīmā. Šajā gadījumā tiek izmantota informācija par elektroniem ar mazām enerģijām (<50 eV), kurus primārais elektronu kūlis „izsit” no pētāmā parauga. Emitētie sekundārie elektroni tiek reģistrēti ar elektronu detektoru – scintilāciju skaitītāju. Izmantojot nolieces spoles, kas ar magnētiskā lauka palīdzību ļauj pārvietot elektronu stara fokusu, tiek „noskenēts” noteikts parauga virsmas apgabals. Reģistrējot sekundāro elektronu detektora signālu katrā parauga virsmas punktā un pārveidojot iegūto informāciju divdimensionālā intensitāšu sadalījumā, ar datora palīdzību tiek iegūts digitāls attēls. Reģistrējamo elektronu skaita palielināšanai ap detektoru ir apvilks paātrinātais tīkliņš, kas pieslēgts pozitīvam potenciālam un līdz ar to pievelk elektronus. Iegūtā attēla spožums katrā punktā ir atkarīgs no elektronu skaita, kas nokļūst līdz detektoram. To savukārt ietekmē dažādi ģeometriski faktori, piemēram, virsmas slīpums attiecībā pret krītošo elektronu kūli. Tādējādi iegūtais attēls raksturo parauga virsmas reljefu.

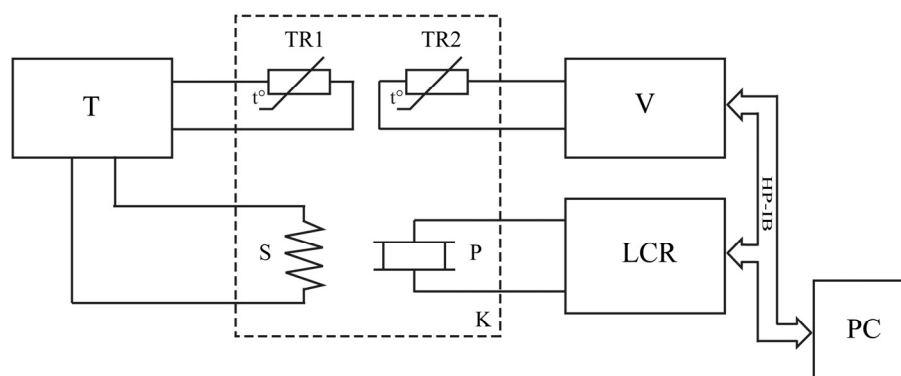
Svarīgs process, veicot paraugu virsmas pētījumus ar elektronu mikroskopu, ir virsmas uzlādēšanās. Ja parauga virsma nav elektrovadoša, tad elektroni, kas uz tās nonāk, neizplūst, radot negatīvu potenciālu apgabālā ap kūļa fokusa punktu. Šis negatīvais potenciāls atgrūž krītošos elektronus, tādējādi ekranējot paraugu. Rezultātā, samazinoties uz parauga virsmu krītošo elektronu skaitam, samazinās arī emitēto elektronu skaits, kā arī tiek izkropļota to trajektorija. Tādēļ samazinās detektēto elektronu skaits un manāmi pasliktinās attēla kvalitāte. Savukārt elektrovadoša parauga gadījumā negatīvais lādiņš aizplūst no virsmas, neietekmējot iegūstamā attēla kvalitāti.

Tā kā šajā darbā tika pētīti dielektriski paraugi, tad pirms pētīšanas ar skenējošo elektronu mikroskopu tiem tika uzklāts plāns (5-20 nm) vadošs Au-Pd slānis. Šim nolūkam tika izmatota uzputināšanas iekārta *Polaron SC7680*, kurā notiek elektrovadoša slāņa uzputināšana plazmas izlādē zema vakuuma kamerā.

4.3. Dielektriskie mērījumi

Šajā darbā paraugu dielektrisko īpašību pētīšanai tika uzņemtas dielektriskās caurlaidības reālās daļas jeb vienkārši dielektriskās caurlaidības ϵ' un dielektrisko zudumu leņķa tangensa $\tan\delta$ temperatūras un frekvenču atkarības, izmantojot LCR mērītāju *HP4284A*.

Eksperimentālās iekārtas principiālā shēma redzama 4.2. att.



4.2. att. Dielektrisko mērijumu eksperimentālās iekārtas shēma: K – kamera, P – pētāmais paraugs, S – sildelements, TR1, TR2 – termopretestības (PT-100), T – termoregulators, V – voltmets V7-39 (pretestības mērīšanas režīmā), LCR – LCR mērītāju HP4284A, PC – dators

Paraugs *P*, kas pievienots mēriekārtai (LCR mērītāju *HP4284A*), ir ievietots vienā kamerā *K* kopā ar sildelementu *S* un divām mērošām termopretestībām *TR1*, *TR2*, kas pievienotas termoregulatoram *T* un voltmetram *V* (*V7-39*). Ar termoregulatora palīdzību tiek nodrošināta stabila parauga kameras temperatūra vai temperatūras izmaiņa sildīšanas un dzesēšanas laikā, temperatūras izmaiņas ātrumam nepārsniedzot 3°C minūtē (veicot mērījumus dielektriskās caurlaidības maksimuma T_m apkārtnē ātrums tika samazināts līdz aptuveni $0,6^{\circ}\text{C}$). Savukārt ar voltmetra (*V7-39*) palīdzību tiek precīzi izmērīta termopretestība *TR2*, no kuras tiek noteikta pētāmā parauga temperatūra. Nepieciešamības gadījumā, ja mērījumi tiek veikti zem istabas temperatūras, parauga kamera tiek ievietota traukā ar šķidro slāpekli.

Eksperimenta gaitā, veicot parauga sildīšanu (un/vai dzesēšanu) izvēlētā temperatūru diapazonā, tiek mērīti parauga kapacitāte *C* un dielektrisko zudumu leņķa tangens $\text{tg}\delta$ pie vairākām fiksētām frekvencēm. Šajā darbā mērījumi tika veikti pie mērlauka $0,4 \text{ V/cm}$.

Eksperimentos, kur tika mērīta dielektrisko īpašību atkarība no ārējā elektriskā lauka, papildus tika izmantota ārēja līdzsprieguma iekārta.

Mēriekārta ir pievienota datoram *PC* ar *HP-IB* interfeisa palīdzību, un eksperimenta vadības programma veic temperatūras, frekvences, kapacitātes un dielektrisko zudumu $\text{tg}\delta$ datu automātisku reģistrāciju un saglabāšanu datu failā. Šajā darbā mērījumi tika veikti temperatūru diapazonā no -150°C līdz 350°C un frekvenču diapazonā no 100 Hz līdz 1 MHz (atsevišķiem mērījumiem frekvenču diapazons nedaudz atšķiras, kas saistīts ar eksperimenta veikšanas ērtību).

Datu turpmākai apstrādei un aprēķiniem šajā darbā tika izmantota datorprogramma „*Origin*”. Ar tās palīdzību tika iegūtas grafiskas parauga dielektriskās caurlaidības un

dielektrisko zudumu $\text{tg}\delta$ atkarības no temperatūras pie dažādām fiksētām frekvencēm un šo atkarību tālāka analīze.

Lai aprēķinātu parauga dielektrisko caurlaidību ϵ' , zinot izmērīto parauga kapacitāti un ģeometriskos izmērus (kas noteikti pirms kapacitātes mērījumu veikšanas), tika izmantota sekojoša formula:

$$\epsilon' = \frac{C \cdot d}{\epsilon_0 \cdot S}, \quad (4.1)$$

kur d – parauga biezums, S – parauga virsmas laukums, C – parauga kapacitāte, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m – vakuuma dielektriskā caurlaidība. Rezultātu interpretācijai dažkārt bija lietderīgi dielektrisko zudumu leņķa tangensa $\text{tg}\delta$ vietā izmantot kompleksās dielektriskās caurlaidības $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$ imagināro daļu ϵ'' :

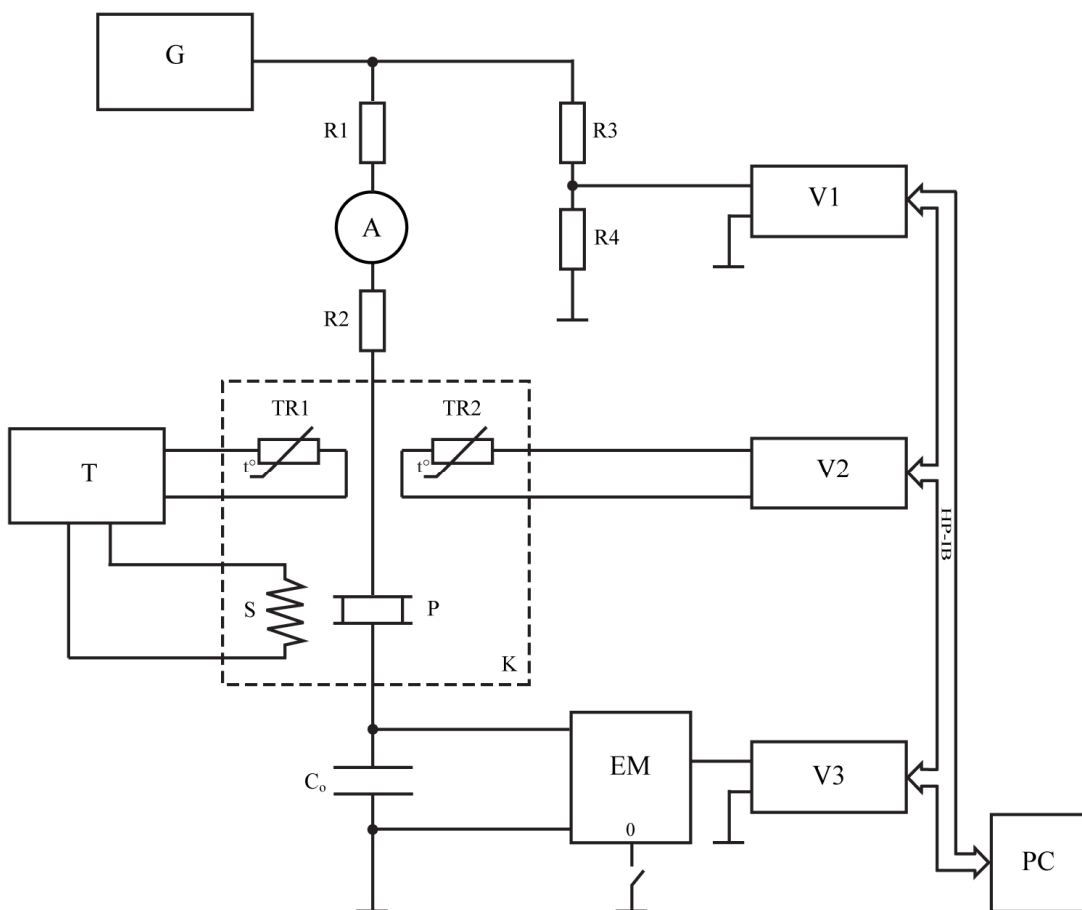
$$\epsilon'' = \epsilon' \cdot \text{tg}\delta \quad (4.2)$$

Sadarbībā ar Viļņas Universitāti (Viļņa, Lietuva) dielektriskās īpašības noteiktas arī plašākā frekvenču diapazonā, izmantojot koaksiālās līnijas metodi (1 MHz – 3 GHz) un viļņvada metodi (8-40 GHz) [248].

4.4. Polarizācijas histerēzes cilpu $P(E)$ uzņemšana

Polarizācijas histerēzes cilpu, t.i., polarizācijas atkarību no elektriskā lauka $P(E)$, mērījumi tika veikti, izmantojot Soijera-Tauera metodi. Eksperimentālās iekārtas shēma ir parādīta 4.3. att.

Ar programmējama augstsprieguma ģenerators G palīdzību virknē saslēgtajiem etalonkondensatoram ar kapacitāti C_0 (šajā gadījumā 1,29 nF) un pētāmajam paraugam, kura kapacitāte ir C_x , tiek padots trijstūrveida formas spriegums $U_1(t)$ (šajā darbā $U_1(t)$ periods ir 4 min.). Pateicoties tam, ka $C_x \ll C_0$, var tuvināti uzskatīt, ka viss pieliktais spriegums U_1 krīt uz pētāmo paraugu, t.i., $U_x \cong U_1$. Tas pats spriegums caur sprieguma dalītāju R_3 , R_4 tiek reģistrēts arī ar voltmetru VI .



4.3. att. Polarizācijas histerēzes mērījumu eksperimentālās iekārtas shēma: K – kamera, P – pētāmais paraugs, S – sildelements, TR1, TR2 – termopretestības (PT-100), T – termoregulators, G – programmējams augstsprieguma ģenerators, A – parauga caursites kontroles miliampērmetrs, R1, R2 – ierobežojošās pretestības, R3, R4 – sprieguma dalītājs, C₀ – etalonkondensators (1,29 nF), EM – elektrometrs, V1, V2, V3 – mērošie voltmetri (V7-40/5), PC – dators

Savukārt elektrometrs *EM* reģistrē spriegumu U_0 uz etalonkondensatora C_0 . Šis spriegums ir proporcionāls virsmas lādiņam Q uz pētāmā parauga un attiecīgi parauga polarizācijai P . Ņemot vērā, ka

$$\begin{aligned}
 C_x U_x &= C_0 U_0 = Q \\
 P &= \sigma \\
 Q &= \sigma S,
 \end{aligned}
 \tag{4.3}$$

kur Q – lādiņš uz kondensatora platēm, σ – lādiņa blīvums, S – kondensatora laukums, tiek iegūta sekojoša sakarība:

$$P = \frac{C_0}{S} U_0 \quad (4.4)$$

No šejienes redzams, ka polarizācijas noteikšana dotajā shēmā var tikt reducēta uz kondensatora C_x , t.i., pētāmā parauga elektrodu laukuma S un sprieguma U_0 noteikšanu. Savukārt pieliktais elektriskais lauks E , zinot pētāmā parauga biezumu d un tam pielikto spriegumu U_1 , var tikt noteikts pēc sekojošas formulas:

$$E = \frac{U_1}{d} \quad (4.5)$$

Tā kā pieliktais spriegums dažkārt tuvojas iespējamajam pētāmā parauga caursites spriegumam, caursites kontrolei tiek izmantots miliampērmetrs A .

Lai veiktu mērījumus pie dažādām temperatūrām, temperatūras regulēšana un reģistrēšana notiek līdzīgi kā dielektrisko mērījumu gadījumā (skat. 4.3. apakšnodaļu). Reģistrējamai temperatūrai atbilstošā pretestības R vērtība tiek izmērīta ar voltmetru $V2$. Arī šeit gadījumā, ja nepieciešams veikt mērījumus zem istabas temperatūras, parauga kamera K tiek ievietota traukā ar šķidro slāpekli.

Voltmetri $V1$, $V2$, $V3$ ir pievienoti datoram PC ar $HP-IB$ interfeisa palīdzību, un eksperimenta vadības programma veic spriegumu U_1 un U_0 , kā arī pretestības R datu automātisku reģistrāciju un saglabāšanu datu failā. Tālāka datu apstrāde un aprēķini šajā darbā veikti, izmantojot datorprogrammu „*Origin*”.

Šī pati iekārta tika izmantota arī pētāmo paraugu polarizēšanai nepieciešamības gadījumā.

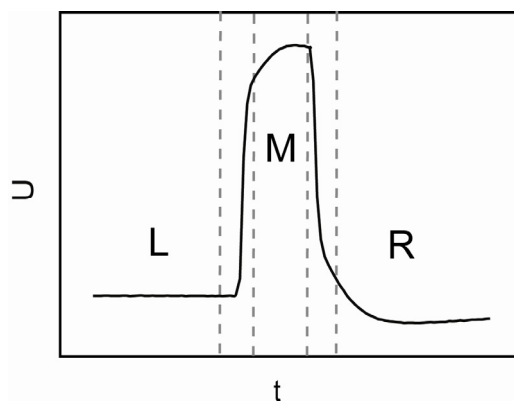
4.5. Elektrokāloriskā efekta mērījumi

Elektrokāloriskā efekta mērījumi sākotnējai efekta novērtēšanai tika veikti iestrādes līmenī LU Cietvielu fizikas institūtā, savukārt detalizēti mērījumi - Oulu Universitātē (Oulu, Somija). Zemāk aprakstīta Oulu Universitātē izmantotā eksperimentālā metode, ar kuras palīdzību gūtie rezultāti aplūkoti 5.2.3. apakšnodaļā.

Katrs pētāmais paraugs ar iededzinātiem elektrodiem tika ievietots parauga turētājā, tam tika pievienoti tievi metāliski vadi un uzklāta 3M poliimīda līmlente. Parauga temperatūras mērīšanai vienā parauga pusē uz poliimīda līmlentes tika pievienots hromela-alumela termopāris. Vadu un termopāra kopējā siltumietilpība ir neliela, salīdzinot ar parauga

siltumietilpību. Paraugs kopā ar elektriskajiem vadiem tika ievietots noslēgtā krāsnī, nodrošinot adiabatisku apstākļu izpildīšanos, t. i., pietiekoši lielu termiskās relaksācijas laiku ar apkārtējo vidi salīdzinājumā ar mērījuma periodu, tajā pašā laikā pietiekoši mazu, lai nodrošinātu parauga temperatūras stabilizēšanos pie krāsniņas uzdotās temperatūras.

Parauga temperatūras izmaiņa, pievadot līdzsprieguma taisnstūrveida impulsu 3,25 s garumā (ieskaitot 0,125 s kāpuma un krituma laikus) vai trijstūrveida impulsu (20 s), tika mērīta ar termopāri, kas novietots uz parauga virsmas. Elektriskā lauka impulsa ģenerēšanai tika izmantots funkcijas ģenerators (33120A, Agilent Technologies Inc.), savienots ar sprieguma pastiprinātāju (RT6000HVA, Radiant Technologies Inc.). Savukārt termopāra termo-EDS mērīšanai ar 0,125 s periodu tika izmantots multimetrs (34420A, Agilent Technologies Inc.). Mērījuma laikā ar multimetra Agilent 34411A palīdzību tika detektēta polarizācijas strāva caur šuntējošu pretestību. Taisnstūrveida līdzsprieguma impulsa gadījumā pieliktā lauka izraisītā temperatūras izmaiņa tika aprēķināta, atņemot vidējo termopāra sprieguma vērtību pirms (L) un pēc (R) elektriskā lauka impulsa no vidējā termopāra sprieguma elektriskā impulsa laikā (M), t.i., $M - (L+R)/2$ (4.4. att.). Izņēmums ir temperatūras izmaiņas mērījumi ar lauku inducētā neatgriezeniskajā fāžu pārejā termiski depolarizētiem paraugiem, kad R vērtības nevarēja tikt izmantotas.



4.4. att. Termopāra impulss (t – laiks, U – termopāra spriegums).

Mērījumi tika veikti, katru mērījumu temperatūru stabilizējot un noturot 40 min. Lai ņemtu vērā mērījumu ne-adiabatisko raksturu, temperatūras izmaiņas mērījumiem tika veikta korekcija saistībā ar elektrodu un līmlentes ieguldījumu kopējā siltumietilpībā (~3-7%). Visi mērījumi tika veikti ESPEC BTZ175E vai Memmert UFP400 krāsnī un kontrolēti ar datora palīdzību.

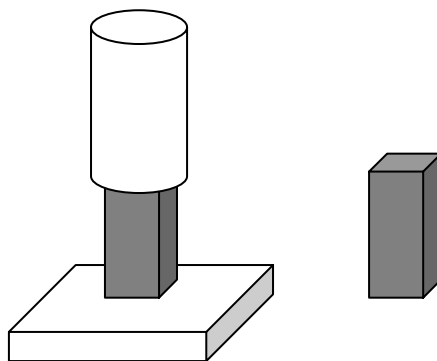
4.6. Termiskās izplešanās mērījumi

Termiskās izplešanās mērījumi veikti Vīnes Universitātē, izmantojot *Perkin Elmer* dinamisko mehānisko analizatoru *DMA7e* (4.5. att.). Ar šīs iekārtas palīdzību ir iespējams noteikt absolūto lineāro deformāciju ar izšķiršanu 3 nm temperatūru diapazonā no -160°C līdz 500°C .



4.5. att. *Perkin Elmer* dinamiskais mehāniskais analizators *DMA7e*

Eksperimentā izmantotā parauga/parauga turētāja ģeometrija ir parādīta 4.6. att. Pētāmā parauga ģeometriskie izmēri mainās temperatūras izmaiņas rezultātā. Termiskā izplešanās (4.6. att. vertikālā virzienā) tiek aprakstīta ar relatīvās deformācijas $dl/l(T)=(l(T)-l_0)/l_0$, temperatūras atkarību, kur $l(T)$ ir parauga lineārā dimensija pie konkrētās temperatūras, bet l_0 – lineārā dimensija mērījuma sākumā.

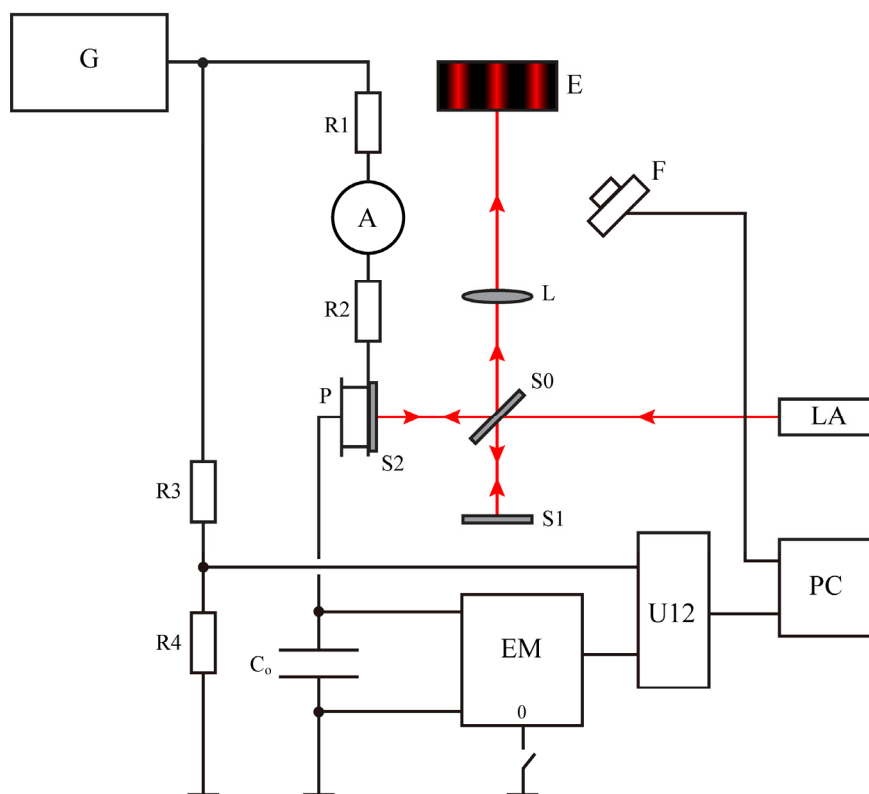


4.6. att. Eksperimentā izmantotā parauga/ parauga turētāja ģeometrija

Šajā darbā termiskā izplešanās tika mērīta, veicot sildīšanu un dzesēšanu temperatūru diapazonā no 0°C līdz 500°C ar ātrumu 2°C/min., par sākotnējo garumu l_0 pieņemot parauga garumu eksperimenta sākumā pie istabas temperatūras. Turpmākai datu analīzei izmantoti tikai dzesēšanas mērījumi. Izmantojot iegūtās temperatūras atkarības $dl/l(T)$, noteiktas ar termiskās izplešanās koeficienta vērtības atkarībā no temperatūras $\alpha(T)=dl(T)/dT$.

4.7. Elektromehānisko īpašību mērījumi

Elektromehāniskās īpašības pētītas, izmantojot modificētu interferometrijas metodi. Eksperimentālās iekārtas shēma ir redzama 4.7. att.



4.7. att. Elektromehānisko īpašību pētījumu eksperimentālās iekārtas shēma: P – pētāmais paraugs, LA – lāzers, S0 – puscaurspīdīgs spogulis, S1, S2 – spoguļi, L – objektīvs, E – ekrāns, F – fotokamera, G – programmējams augstsprieguma ģenerators, A – parauga caursites kontroles miliampērmetrs, R1, R2 – ierobežojošās pretestības, R3, R4 – sprieguma dalītājs, C₀ – etalonkondensators (1,29 nF), EM – elektrometrs, U12 – Labjack U12 interfeiss, PC – dators

Metodes pamatā ir klasiskais Maikelsona interferometrs. Ar puscaurspīdīga spoguļa S0 palīdzību stars no gaismas avota LA (šajā darbā He-Ne lāzera ar viļņa garumu 632,8 nm) tiek sadalīts divos koherentos staros, viens no kuriem krīt uz atbalsta spoguļi S1, bet otrs – uz

spoguļi S_2 , kas ir piestiprināts pētāmajam paraugam P . Stari no abiem spoguļiem tiek atstaroti un, caur objektīvu L nonākot uz ekrāna E , veido interferences ainu. Spoguļim S_2 pārvietojoties, kas notiek pētāmā parauga izmēra izmaiņas rezultātā, mainās optiskā ceļa starpība un interferences aina nobīdās. Var parādīt, ka sakars starp interferences ainas nobīdi un pētāmā parauga virsmas pārvietojumu Δl , kas vienāds ar spoguļa S_2 pārvietojumu, ir izsakāms sekojoši:

$$\Delta l = 2\Delta p = 2\lambda \frac{x_0}{\Lambda}, \quad (4.6)$$

kur λ – gaismas viļņa garums (šajā darbā 632,8 nm), Λ – interferences ainas periods, x_0 – interferences ainas pārvietojums.

Šajā darbā pārvietojums x_0 tiek noteikts, reģistrējot divas interferences ainas (sākuma momentā un pēc pārvietojuma) ar fotokameras, kas pieslēgta datoram, palīdzību un tās savstarpēji salīdzinot. Salīdzināšana tiek veikta ar speciāli šim nolūkam uzrakstītu programmu [249]. Lai novērstu trokšņu ietekmi, tiek veikta interferences intensitātes vidējošana joslā, iegūstot joslu intensitātes atkarību no koordinātes joslu pārvietošanās virzienā. Līdz ar to uzdevums tiek reducēts uz viena profila nobīdes noteikšanu attiecībā pret otru, „sabīdot” abus profilus kopā ar vislielāko sakritību. Lai noteiktu interferences ainas periodu Λ , tika izmantotas autokorelācijas funkcijas. Gan pārvietojums x_0 , gan periods Λ noteikti pikseļos. Detalizēti interferences ainas apstrādes algoritms aprakstīts darbā [249].

Eksperimenta gaitā pētāmajam paraugam līdzīgi kā $P(E)$ mērījumos tika pielikts trijstūrveida elektriskais lauks $E(t)$ un kopā ar parauga virsmas pārvietojumu Δl tika noteikta arī polarizācija, tāpat kā aprakstīts 4.4. apakšnodaļā ar to atšķirību, ka šeit spriegumu U_1 un U_0 reģistrēšanai tiek izmantota *Labjack U12* ierīce (*Meilhaus Electronic*). Rezultātā pētāmajiem paraugiem iegūtas atkarības $\Delta l(E)$ un $\Delta l(P)$.

Elektromehāniskās īpašības ir pētītas arī ar rezonanses-antirezonanses metodi. Metode ir balstīta uz to, ka ārējais mainīgais elektriskais lauks, kas tiek pielikts pjezoelementam (kāds pēc būtības ir pētītais paraugs segnetoelektriskajā fāzē pēc iepriekšējas polarizēšanas), izsauc tā mehāniskās svārstības. Ja ārējā elektriskā lauka frekvence sakrīt ar pjezoelementa pašsvārstību frekvenci, tad ir novērojama rezonanse un elektriskā lauka enerģija intensīvi pāriet mehānisko svārstību enerģijā. Rezonanses frekvence ir tieši saistīta ar pjezoelementa elektromehāniskās saites koeficientu un pjezomoduļiem, elastības moduļiem, skaņas izplatīšanās ātrumu radiālā virzienā u.c. Tādēļ zinot rezonanses frekvenci, var aprēķināt minētos lielumus, kas raksturo pjezoelementu.

Reālu pjezoelementu var aizstāt ar ekvivalentu RLC shēmu. Kapacitāte C_0 ir tuva pjezoelementa kapacitātei, kontūra elementi L_1 un C_1 ir pjezoelementa elastisko īpašību elektriskie ekvivalenti, bet fiktīvā pretestība R ir saistīta ar izkliedēto jaudu, kas ultraskaņas veidā tiek izstarota vai pāriet siltumā. Šādas ekvivalentās shēmas gadījumā kompleksās pretestības modulis $|Z|$ ir atkarīgs no frekvences f un $|Z|(f)$ atkarībai ir divi ekstrēmi, kuri saistīti ar rezonanses f_r un antirezonanses f_a frekvencēm, kas savukārt ir saistītas ar pjezoelementa ģeometriskajiem izmēriem un elektromehāniskajām īpašībām. Līdz ar to, eksperimentāli uzņemot $|Z|(f)$ atkarību, kas arī tika darīts šī darba ietvaros, ir iespējams iegūt informāciju par parauga elektromehāniskajām īpašībām.

Rezonanses-antirezonanses mērījumiem tika izmantots diskveida paraugs, iepriekš polarizēts perpendikulāri diska plaknei. Diskveida paraugam paralēli virzienam, kurā tas polarizēts, pielikts mainīgs elektriskais lauks, radot mehāniskas svārstības, rezonanses-antirezonanses mērījumi tika veikti svārstībām radiālā virzienā. Tika noteikts pjezomodulis d_{31} saskaņā ar izteiksmi:

$$d_{31} = k_{31} \sqrt{\epsilon_{33}' S_{11}^E}, \quad (4.7)$$

kur k_{31} – elektromehāniskās saites koeficients, ϵ_{33}' – dielektriskā caurlaidība mehāniski brīvam paraugam, S_{11}^E – elastības moduļa komponente. Nepieciešamie lielumi tika aprēķināti, izmantojot sekojošas atkarības:

$$k_{31} = k_p \sqrt{\frac{1 - \sigma_E}{2}}, \quad (4.8)$$

$$\frac{k_p^2}{1 - k_p^2} = \frac{(1 - \sigma_E) J_1 \left[\eta_1 \left(1 + \frac{f_a - f_r}{f_r} \right) \right] - \eta_1 \left(1 + \frac{f_a - f_r}{f_r} \right) J_0 \left[\eta_1 \left(1 + \frac{f_a - f_r}{f_r} \right) \right]}{(1 + \sigma_E) \left[\eta_1 \left(1 + \frac{f_a - f_r}{f_r} \right) \right]}, \quad (4.9)$$

$$\sigma_E = \frac{5,33 - 1,86 \frac{f_{r2}}{f_{r1}}}{0,633 \frac{f_{r2}}{f_{r1}} - 0,2}, \quad (4.10)$$

$$\varepsilon_{33}' = \frac{dC_0}{S} = \frac{4dC_0}{\pi D^2}, \quad (4.11)$$

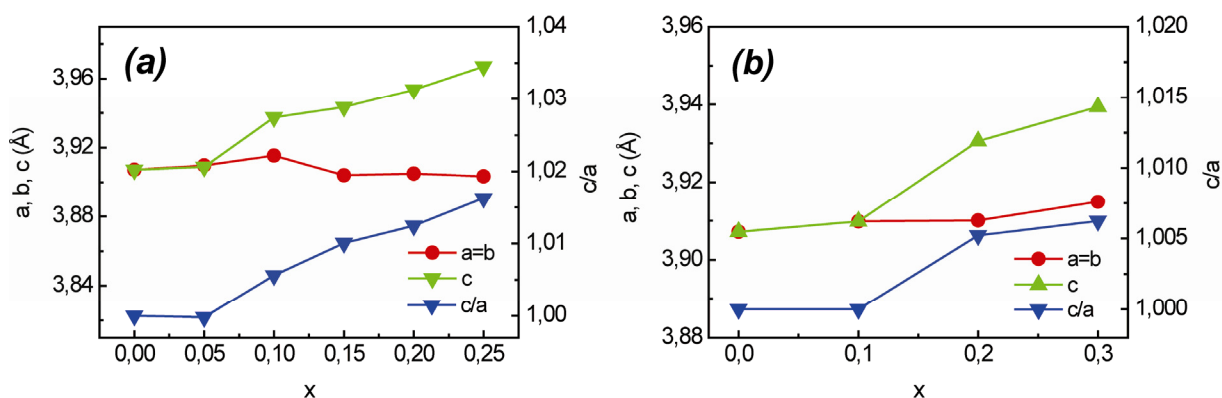
$$S_{11}^E = \frac{\eta_1^2}{\pi^2 \cdot D^2 \cdot \rho \cdot f_r^2 (1 - (\sigma^E)^2)}, \quad (4.12)$$

kur k_p ir radiālais elektromehāniskās saites koeficients, J_0 un J_1 – pirmā veida nultās un pirmās kārtas Beseļa funkcijas, η_1 – vismazākā pozitīvā sakne vienādojumam $(1 - \sigma_E)J_1(\eta) = \eta J_0(\eta)$, σ_E – Puasona koeficients, S – parauga laukums, d – parauga biezums, D – parauga diametrs, C_0 – kapacitāte pie zemām frekvencēm, savukārt f_r un f_a ir eksperimentāli noteiktās rezonanses un antirezonanses frekvences (f_{r1} , f_{r2} – atbilstoši rezonatora galvenā un nākamā rezonanses frekvence). Izteiksme (4.9) ir tuvinājums pjezoelementam bezgalīgi plāna diska formā. Diskam ar galīgu biezumu ar noteikumu, ka $d/D < 0,1$, kas tiek ievērots šī darba ietvaros, ir pieļaujama pozitīva metodiskā kļūda, kas mazāka par 1%. Mērījumiem ar rezonanses-antirezonanses metodi izmantots impedances analizators *HP4194A*.

5. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

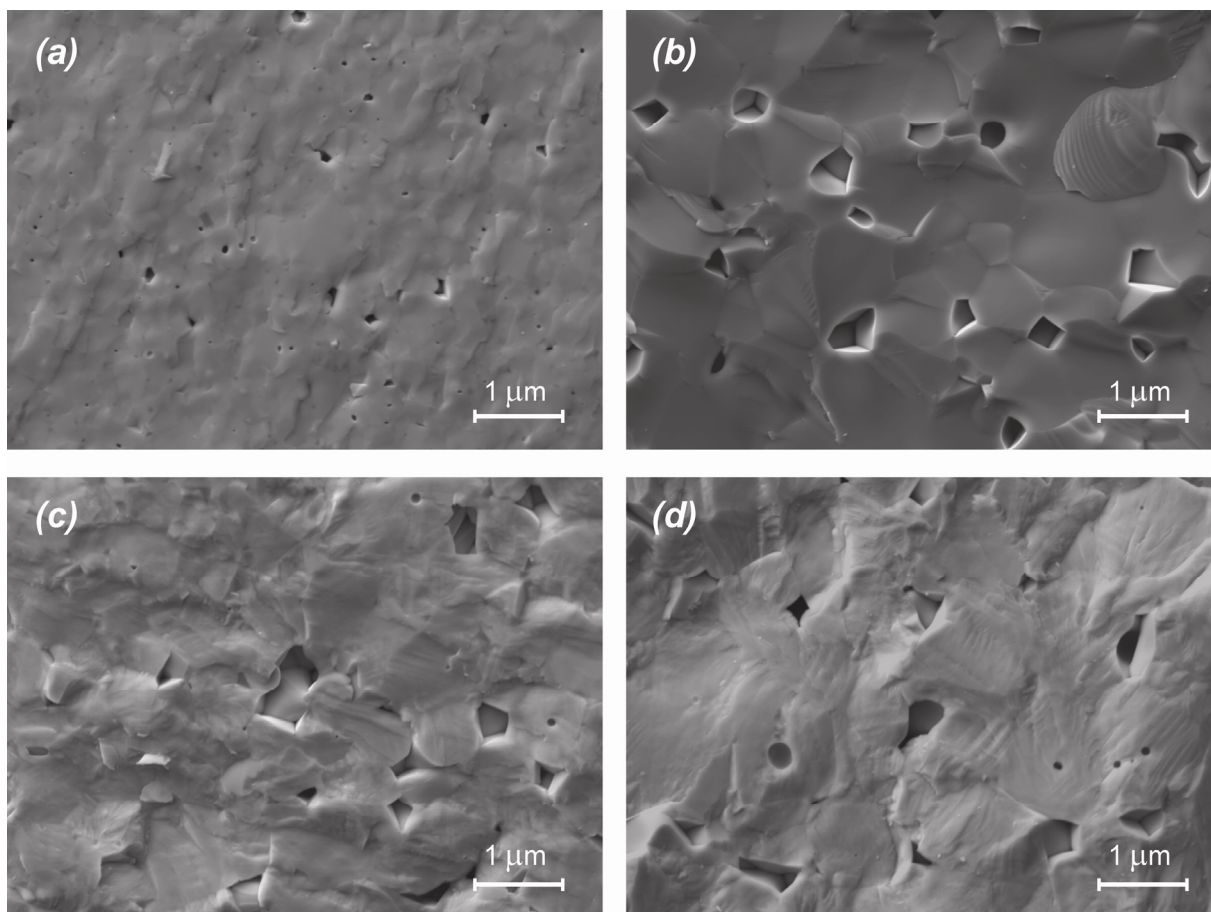
5.1. Rentgenstaru difrakcijas rezultāti un mikrostrukturā pētījumi cieto šķīdumu grupā NBT-ST-PT

Rentgenstaru difrakcijas rezultāti parādīja, ka visi pētāmie $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ (NBT-ST-PT) sastāvi ir 100% perovskiti bez sekundārās fāzes. 5.1. att. ir parādītas elementārās šūnas režģa parametru a , b un c , kā arī tetragonālītātes c/a atkarības no PT koncentrācijas x pie istabas temperatūras divām pētāmo cieto šķīdumu grupām – $0,4\text{NBT-(0,6-x)ST-xPT}$ (5.1. att. a) un $(0,4-x)\text{NBT-0,6ST-xPT}$ (5.1. att. b). No šī attēla ir redzams, ka abām sastāvu grupām piemīt kubiska vai pseidokubiska struktūra pie zemām PT koncentrācijām, taču pie noteiktas PT koncentrācijas parādās tetragonālītāte, kas monotoni pieaug, palielinoties PT koncentrācijai.



5.1. att. Elementārās šūnas parametru a , b , c un tetragonālītātes c/a atkarība no PT koncentrācijas x cieto šķīdumu grupām $0,4\text{NBT-(0,6-x)ST-xPT}$ (a) un $(0,4-x)\text{NBT-0,6ST-xPT}$ (b) pie istabas temperatūras

Mikrostrukturā NBT-ST-PT sastāviem ir redzama 5.2. att., kur ir parādīti laužuma virsmas attēli vairākiem paraugiem ar atšķirīgu PT saturu. Visi pētāmie paraugi ir blīva keramika ar nelielu porainību, kas atkarīga no sastāva un arī no izgatavošanas parametriem. Sastāviem ir labi attīstīta graudu struktūra ar vidējo graudu izmēru $3\text{-}10\ \mu\text{m}$. Sastāviem ar lielāku PT saturu ($x \geq 0,2$) novērojama periodiska svītraina struktūra, kas liecina par makroskopisku domēnu klātbūtni (5.2. att. c, d).



5.2. att. Cieto šķīdumu 0,4NBT-0,6ST (a), 0,4NBT-0,55ST-0,05PT (b), 0,4NBT-0,4ST-0,2PT (c), 0,4NBT-0,35ST-0,25PT (d) mikrostruktūra (SEM attēli)

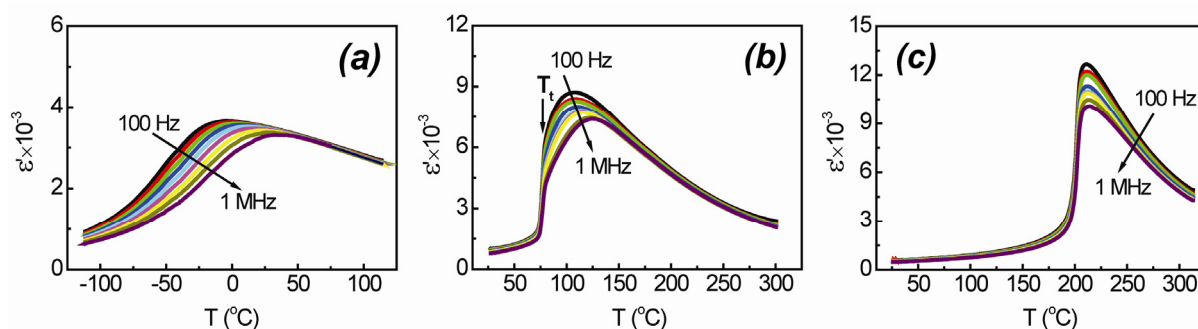
5.2. Cieto šķīdumu grupa 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT

Kā jau tika minēts, lai iegūtu plašāku priekšstatu par PT ietekmi uz NBT-ST-PT īpašībām, tika izgatavotas un pētītas cieto šķīdumu grupas, ar PT aizvietojo gan ST, saglabājot fiksētu NBT koncentrāciju (0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT), gan aizvietojo NBT, saglabājot fiksētu ST koncentrāciju ((0,4-x)NBT-0,6ST-xPT).

((0,4-x)NBT-0,6ST-xPT) cietajiem šķīdumiem ir veikti tikai dielektrisko īpašību un P(E) mērījumi, kas liecina, ka kopējās tendences, aizvietojo (Na_{1/2}Bi_{1/2}) ar Pb ir tādās pašas kā pirmajai cieto šķīdumu grupai, ar Pb aizvietojo Sr. Šī iemesla dēļ plašāks rezultātu apraksts un analīze 5.2.1. un 5.2.2. apakšnodaļās ir sniegts tikai par vienu no tām – 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT –, otrajai grupai parādot tikai dažus apkopojuma grafikus un tabulas 5.3. apakšnodaļā.

5.2.1. Dielektriskās īpašības

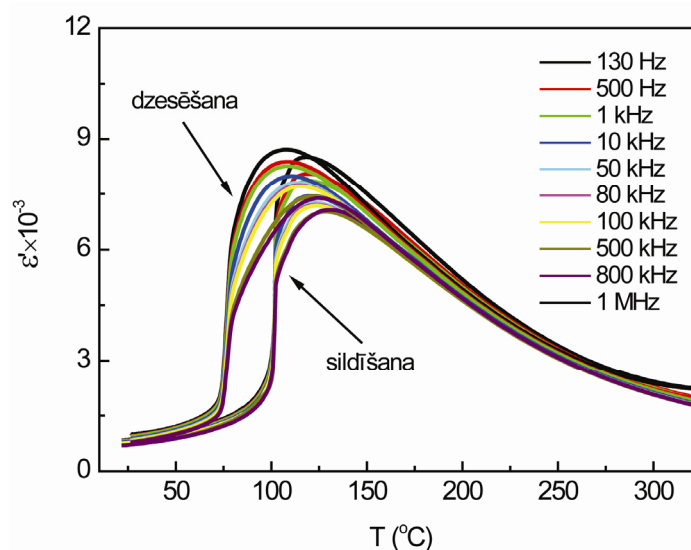
5.3. att. ir parādītas dielektriskās caurlaidības reālās daļas ϵ' temperatūras un frekvenču atkarības vairākiem 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT sastāviem ar dažādām PT koncentrācijām: $x=0,05$ (5.3. att. a), $x=0,15$ (5.3. att. b), $x=0,25$ (5.3. att. c). Šīs atkarības tika uzņemtas, veicot depolarizētu paraugu dzesēšanu.



5.3. att. Dielektriskās caurlaidības ϵ' atkarības no temperatūras pie vairākām fiksētām frekvencēm 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT cietajiem šķīdumiem ar PT koncentrācijām $x=0,05$ (a), $x=0,15$ (b), $x=0,25$ (c) (dzesēšanas līknes)

0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT ar zemām PT koncentrācijām $0,00 \leq x \leq 0,05$ (5.3. att. a) ir novērojama relaksoriem raksturīga uzvedība visā aplūkotajā temperatūru diapazonā [29, 32, 38-40, 47, 49, 50, 53, 55, 58, 60, 61, 66, 104, 125-130]. Tiem ir nozīmīgi izplūdis dielektriskās caurlaidības maksimums un raksturīga dielektriskās caurlaidības dispersija atkarībā no frekvences – dielektriskās caurlaidības maksimums pie temperatūras T_m nobīdās uz augsto temperatūru pusi, palielinoties mērīšanas frekvencei.

Arī sastāviem ar vidējām PT koncentrācijām ($x=0,15$) (5.3. att. b) ir novērojama izteikta dielektriskās caurlaidības dispersija un dielektriskās caurlaidības maksimuma nobīde, palielinoties frekvencei, kas raksturīgs relaksoru stāvoklim. Taču pie noteiktas temperatūras $T_t < T_m$ tiek novērots straujš dielektriskās caurlaidības kritums, kas praktiski nav atkarīgs no mērīšanas frekvences. Dielektriskās caurlaidības dispersija zem T_t ir niecīga un, pazeminoties temperatūrai, izzūd. Šāds dielektriskās caurlaidības temperatūras-frekvenču atkarību raksturs norāda uz spontānu fāžu pāreju no relaksoru uz segnetoelektrisko stāvokli. Līdzīgas dielektriskās caurlaidības atkarības tika iegūtas, veicot paraugu sildīšanu. Kā piemērs 5.4. att. ir parādītas dielektriskās caurlaidības līknes sastāvam 0,4NBT-0,45ST-0,15PT, kas uzņemtas, paraugu dzesējot un sildot.



5.4. att. Dielektriskās caurlaidības ϵ' atkarības no temperatūras pie vairākām fiksētām frekvencēm sastāvam 0,4NBT-0,45ST-0,15PT, kas iegūtas, veicot parauga dzesēšanu un sildīšanu pie dažādām frekvencēm no 100 Hz līdz 1 MHz

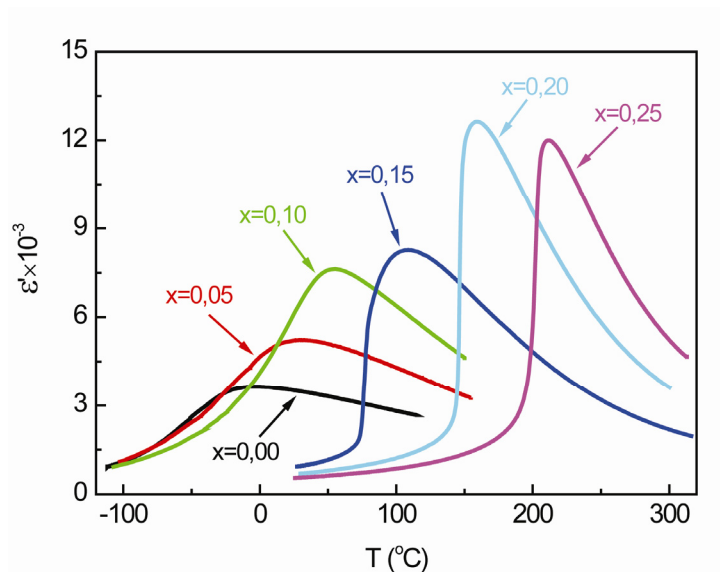
No 5.4. att. ir redzams, ka, palielinoties temperatūrai, pie noteiktas temperatūras T_t notiek straujš dielektriskās caurlaidības lēcieni, kas nav atkarīgi no frekvences. Tālāk, palielinoties temperatūrai, parādās izteikta relaksoru stāvoklim raksturīga uzvedība. 5.4. att. ir arī labi redzama izteikta termiskā histerēze starp sildīšanas un dzesēšanas mērījumiem. Spontāna fāžu pāreja starp relaksoru un segnetoelektrisko stāvokļiem pie $T_t < T_m$ iepriekš tika novērota tetragonālam PLZT [250], dažiem BT-BSn [128], PMN-PT [129] un PZ-NBT [66] sastāviem.

Sastāvam ar PT koncentrāciju $x=0,10$ lēcieni pie temperatūras T_t izdevās novērot tikai, pirms sildīšanas to iepriekš polarizējot. Dzesēšanas līknē kritums pie temperatūras T_t šim sastāvam netika novērots, relaksoru stāvoklim raksturīgā uzvedība saglabājas visā aplūkotajā temperatūru diapazonā. Līdzīgas sildīšanas un dzesēšanas līknes novērotas iepriekš arī PMN [38] un dažiem PLZT sastāviem [96].

Visbeidzot pie lielām PT koncentrācijām $0,20 \leq x \leq 0,25$ (5.3. att. c) novērojama uzvedība, kas tuva klasiskai segnetoelektriskai fāžu pārejai. Dielektriskās caurlaidības līknei ir samērā ass maksimums pie T_m , kas nav atkarīga no frekvences. Dielektriskās caurlaidības dispersija parādās tikai šaurā temperatūru diapazonā T_m tiešā apkārtnē. Fāžu pārejas temperatūra T_t praktiski sakrīt ar maksimuma temperatūru T_m .

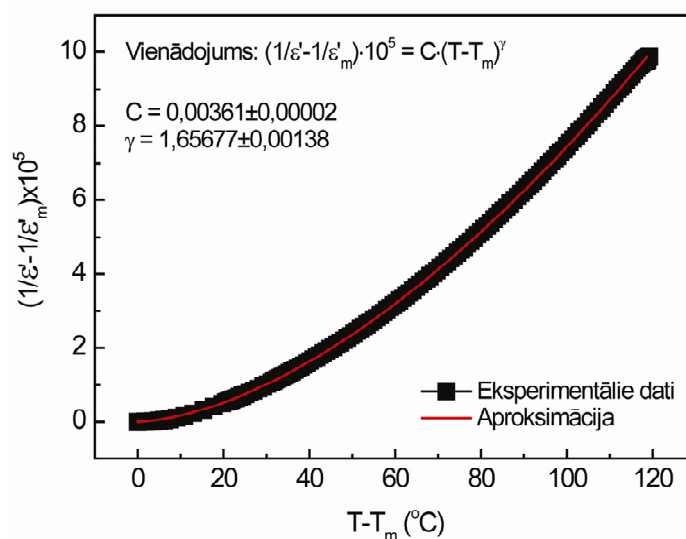
Dielektriskās caurlaidības temperatūras atkarības pie vienas frekvences (1 kHz) visiem pētītajiem sastāviem no cieto šķīdumu grupas 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT ir parādītas 5.5. att. Palielinoties PT koncentrācijai, dielektriskās caurlaidības maksimums kļūst asāks un nobīdās uz augsto temperatūru pusi, tā vērtība palielinās. Kā jau tika minēts, pie vidējām PT

koncentrācijām parādās raksturīgā temperatūra T_t , kas atbilst straujam dielektriskās caurlaidības kritumam. Palielinoties PT koncentrācijai, temperatūra T_t tuvojas dielektriskās caurlaidības maksimumam, t.i., temperatūrai T_m .



5.5. att. Dielektriskās caurlaidības ϵ' atkarība no temperatūras sastāviem 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT ar dažādām PT koncentrācijām x (dzesēšanas līknes pie frekvences 1 kHz)

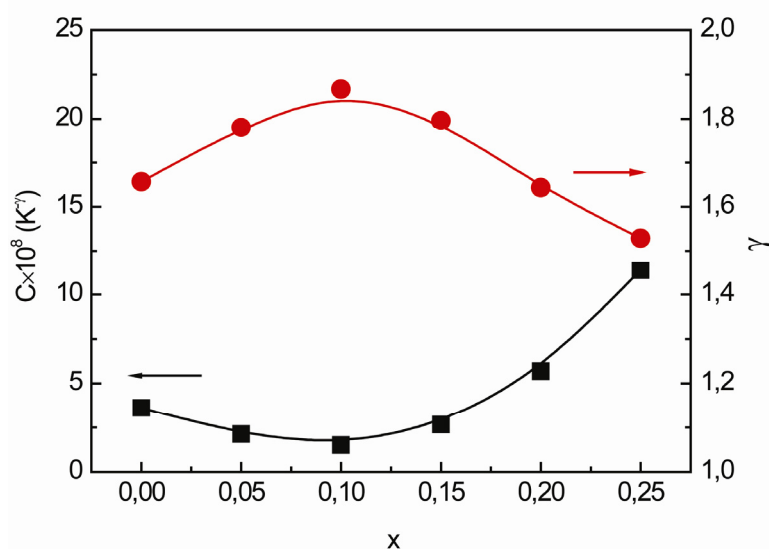
Visiem pētāmajiem sastāviem dielektriskās caurlaidības temperatūras atkarību virs maksimuma temperatūras T_m ir iespējams aprakstīt, izmantojot empīrisko pakāpes likumu (skat. izteiksmi (2.3) 2.3.3. apakšnodaļā). 5.6. att. ir parādīta pakāpes likuma pārbaude sastāvam 0,4NBT-0,6ST. Kā redzams, izmantotā aproksimācija ļoti precīzi apraksta mērījumu



5.6. att. Pakāpes likuma $1/\epsilon'' = 1/\epsilon''_m + C(T - T_m)^\gamma$ aproksimācija virs dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūras T_m sastāvam 0,4NBT-0,6ST (dzesēšanas līknei pie frekvences 1 kHz)

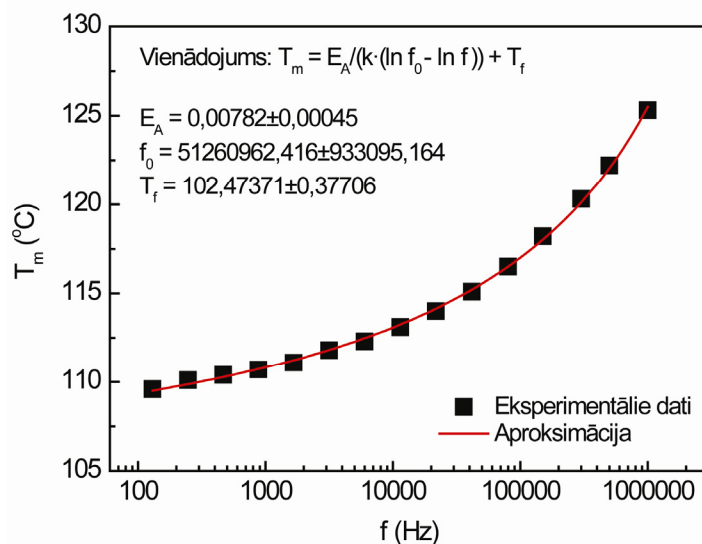
datu plašā temperatūru diapazonā, konkrētajā gadījumā 120°C intervālā. Aproximācijas parametri šim paraugam ir $C=3,6 \cdot 10^{-8}$ un $\gamma=1,66$.

Līdzīgi pakāpes likums tika pārbaudīts arī citiem paraugiem. Noteiktās aproximācijas parametru C un γ vērtības atkarībā no PT koncentrācijas x ir atspoguļotas 5.7. att. Ir redzams, ka, palielinoties PT saturam x , pie mazām PT koncentrācijām notiek parametra C samazināšanās, pie noteiktas koncentrācijas ($x=0,10$) tas sasniedz minimumu un turpmāk palielinās. Savukārt pakāpes rādītājs γ pie mazām PT koncentrācijām palielinās un pēc maksimuma sasniegšanas pie $x=0,10$ samazinās. Tā kā pakāpes likuma parametru vērtības kalpo par $\epsilon'(T)$ izplūduma mēru pie $T>T_m$, no šejienes var secināt, ka sākotnēji PT pievienošana izraisa nelielu $\epsilon'(T)$ papildus izplūšanu, salīdzinot ar 0,4NBT-0,6ST, un, tikai sākot ar $x=0,10$, $\epsilon'(T)$ izplūdums samazinās.



5.7. att. Pakāpes likuma aproximācijas parametru C un γ atkarības no PT koncentrācijas x cieta šķīdumu sistēmai 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT (iegūti pie frekvences 1 kHz no dzesēšanas līknēm)

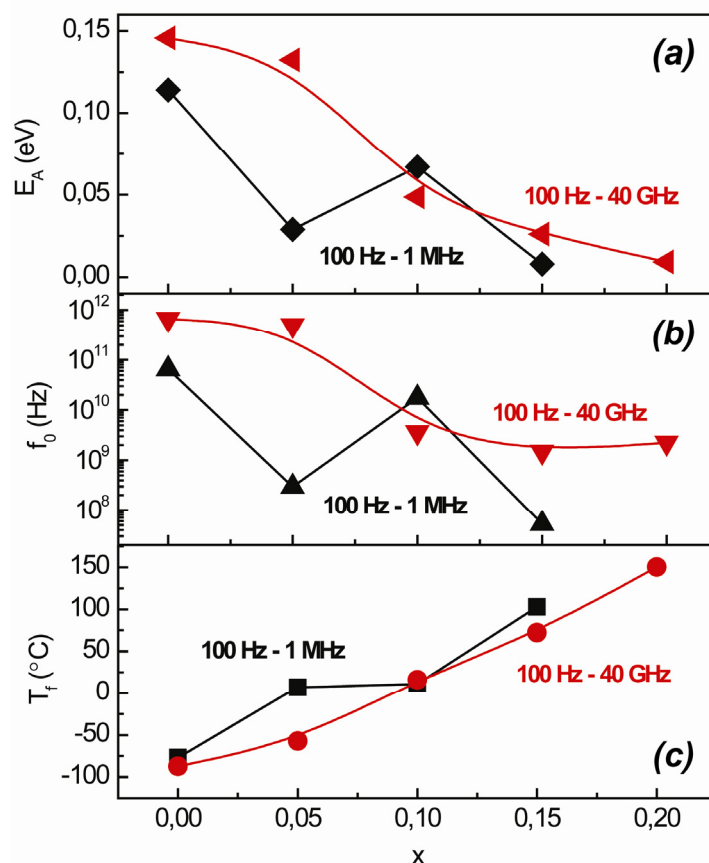
Dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūras T_m atkarība no frekvences f tika aprakstīta, izmantojot Fogela-Fulčera likumu (skat. izteiksmi (2.6) 2.3.3. apakšnodaļā). 5.8. att. ir parādīts aproximācijas ar Fogela-Fulčera likumu piemērs sastāvam 0,40NBT-0,45ST-0,15PT.



5.8. att. Aproximācija ar Fogela-Fulčera likumu sastāvam 0,4NBT-0,45ST-0,15PT dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūras T_m atkarībai no frekvences (iegūts no dzesēšanas līknēm)

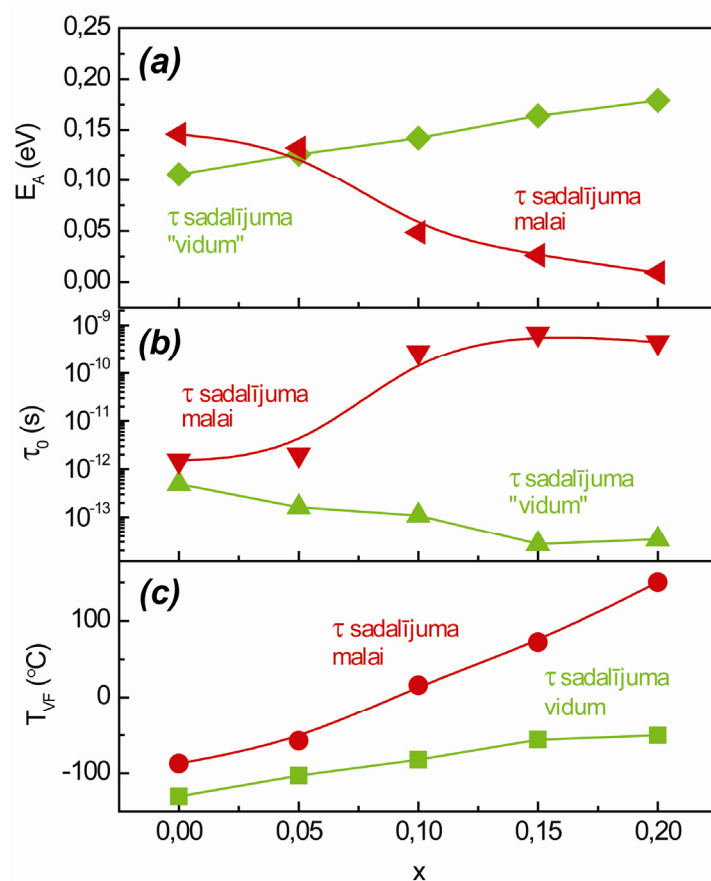
Fogela-Fulčera likuma aproksimācijas parametri atkarībā no koncentrācijas ir parādīti 5.9. att. Aplūkojot mērījumus plašāku frekvenču diapazonā (no 100 Hz līdz 40 GHz), kas tika veikti sadarbībā ar Viļņas Universitāti, ir iespējams iegūt precīzākas aproksimācijas parametru vērtības un līdz ar to gludākas to atkarības no koncentrācijas, kā arī var veikt aproksimāciju ar Fogela-Fulčera likumu sastāvam 0,4NBT-0,4ST-0,2PT, kam šaurākā frekvenču diapazonā (no 100 Hz līdz 1 MHz) T_m nobīde atkarība no frekvences praktiski nav novērojama.

Kā redzams no 5.9. att., pieaugot PT saturam, aktivācijas enerģija E_A samazinās no 0,15 eV gandrīz līdz 0 eV, savukārt frekvence f_0 mainās robežās no $\sim 10^{12}$ Hz līdz $\sim 10^9$ Hz. Fogela-Fulčera temperatūra T_f palielinās visā aplūkotajā koncentrāciju diapazonā, pieaugot x.



5.9. att. Fogela-Fulčera likuma aproksimācijas parametru E_A (a), f_0 (b) un T_f (c) atkarības no PT koncentrācijas x cieto šķīdumu sistēmai $0,4\text{NBT}-(0,6-x)\text{ST}-x\text{PT}$ (iegūts no dzesēšanas līknēm). Melnās līknes atbilst mērījumiem, kas veikti LU Cietvielu fizikas institūtā frekvenču diapazonā 100 Hz – 1 MHz, sarkanās līknes – mērījumiem, kas veikti Viļņas Universitātē frekvenču diapazonā 100 Hz – 40 GHz

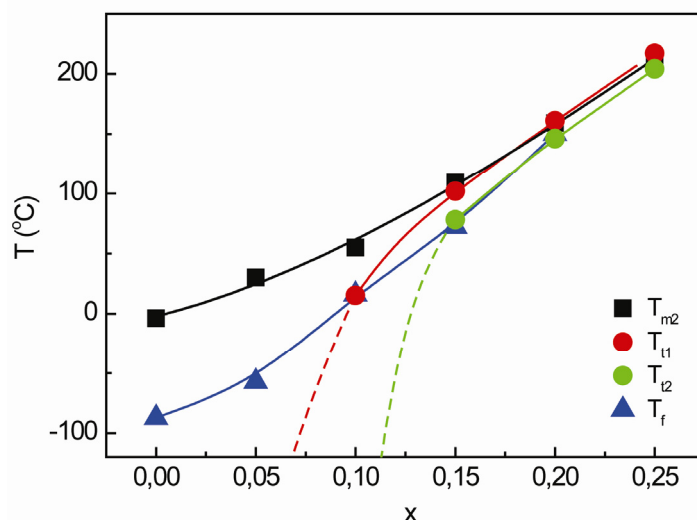
Kā tika noskaidrots 2.3.3. apakšnodaļā, nosakot Fogela-Fulčera likuma parametrus ar $T_m(f)$ atkarības aproksimāciju, tiek iegūta informācija par relaksācijas laiku sadalījuma $g(\ln\tau)$ malu. Darbā [248] šie paši dielektriskās dispersijas eksperimentālie dati tika aprakstīti ar Koula-Koula un Havriļaka-Negami formulām. Raksturīgais relaksācijas laiks, kas ietilpst šajās formulās, atbilst $\varepsilon''(\omega)$ maksimumam. Kaut arī šo relaksācijas laiku izdodas sekmīgi aprakstīt ar Fogela-Fulčera likumu, no 5.10. att. ir redzams, ka ar abām pieejām iegūtās Fogela-Fulčera parametru vērtības un to tendences ievērojami atšķiras. Īpaši nozīmīgas ir atšķirības Fogela-Fulčera temperatūrai, no kā var izdarīt secinājumu, ka relaksācijas laiku spektrs $0,4\text{NBT}-(0,6-x)\text{ST}-x\text{PT}$ cietajos šķīdumos nav viendabīgs pie nosacījuma, ka Fogela-Fulčera likums ir izmantojams relaksācijas laiku temperatūras atkarību aprakstam segnetoelektriskajos relaksoros.



5.10. att. Fogela-Fulčera likuma aproksimācijas parametru E_A (a), f_0 (b) un T_f (c) atkarības no PT koncentrācijas x cieto šķīdumu sistēmai $0,4\text{NBT}-(0,6-x)\text{ST}-x\text{PT}$ (iegūts no dzesēšanas līknēm). Sarkanās līknes atbilst parametriem, kas iegūti, aprakstot relaksācijas laiku sadalījuma $g(\ln\tau)$ malu, zaļās līknes – parametriem, kas iegūti, aprakstot relaksācijas laiku sadalījuma $g(\ln\tau)$ „vidu” [248]

5.11. att. ir parādītas raksturīgo temperatūru T_m (T_{m2}) un T_t (T_{t1} un T_{t2}) atkarības no PT koncentrācijas x , kas sniedz informāciju par pētāmo cieto šķīdumu grupas fāžu diagrammu. No šejienes redzams, ka, palielinoties PT koncentrācijai, dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūra T_m un fāžu pārejas temperatūra T_t palielinās. Savukārt abu šo temperatūru starpība T_m-T_t samazinās, kas norāda uz pakāpenisku segnetoelektriskā stāvokļa stabilizēšanos attiecībā pret relaksoru stāvokli. Pie augstām koncentrācijām T_m un T_t praktiski sakrīt, kas ir raksturīgi tradicionālai segnetoelektriskai fāžu pārejai.

Līdzīga fāžu pārejas dabas izmaiņa atkarībā no sastāva iepriekš tika novērota arī tādiem materiāliem kā tetragonālais PLZT [250], PMN-PT [127, 129] un PZ-NBT [66]. Taču $0,4\text{NBT}-(0,6-x)\text{ST}-x\text{PT}$ sastāvu rindā relaksoru īpašības mainās plašākā spektrā, izejot cauri dažādām relaksoru stāvoklim raksturīgo īpašību pakāpēm, nekā citām zināmajām segnetoelektrisko relaksoru cieto šķīdumu sistēmām.



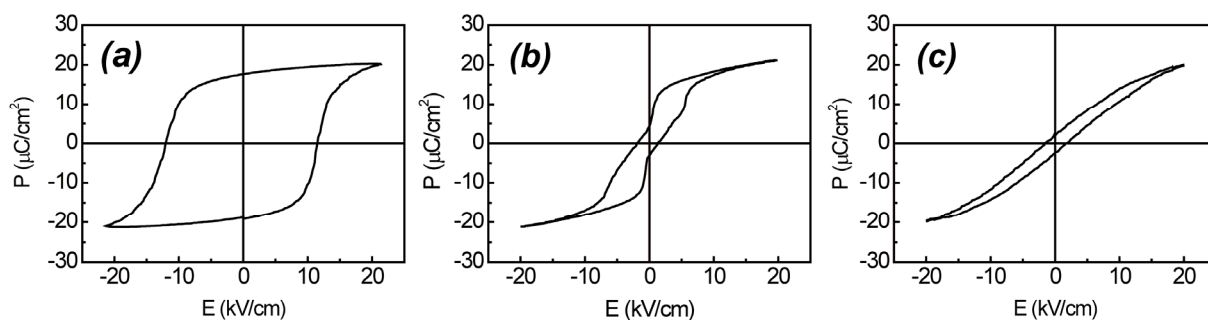
5.11. att. 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT cieto šķīdumu sistēmas fāžu diagramma: fāžu pārejas temperatūras T_t sildot (T_{t1}) un dzesējot (T_{t2}) un dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūra T_m dzesējot (T_{m2}) atkarībā no koncentrācijas x (pie frekvences 1 kHz). Sastāvam ar $x=0,10$ temperatūra T_{t1} novērojama tikai iepriekš polarizētam paraugam

5.2.2. Polarizācijas atkarības no elektriskā lauka

Visiem pētāmajiem sastāviem no 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT sistēmas tika uzņemtas polarizācijas atkarības no pieliktā elektriskā lauka $P(E)$ un novērotas polarizācijas histerēzes cilpas pie dažādām temperatūrām. Kā piemērs 5.12. att. ir parādītas polarizācijas histerēzes cilpas pie trīs dažādām temperatūrām sastāvam 0,40NBT-0,45ST-0,15PT. Šim un arī citiem cietajiem šķīdumiem ar PT koncentrāciju virs $x=0,10$ pie augstām temperatūrām tiek novērotas segnetoelektriskajiem relaksoriem raksturīgās „tievās” polarizācijas histerēzes cilpas $P(E)$ (5.12. att. c), kurām:

- irniecīga paliekošā polarizācija;
- pie lieliem laukiem $P(E)$ ir tendence piesātināties;
- polarizācijas vērtības pie lieliem laukiem ir salīdzināmas ar segnetoelektriskā stāvokļa polarizāciju.

Temperatūras T_t rajonā sastāviem koncentrāciju diapazonā $0,10 \leq x \leq 0,25$ novērojamas dubultās polarizācijas histerēzes cilpas, kas norāda uz pirmā veida fāžu pāreju starp relaksoru un segnetoelektrisko stāvokli, inducētu ar elektrisko lauku (5.12. att. b). Savukārt pie zemām temperatūrām ($T < T_t$) novērojamas segnetoelektriskās cilpas ar šauru pārpolarizācijas intervālu, izteiktu piesātinājumu un lielu paliekošo polarizāciju P_{rem} , kas sasniedz $\sim 20\text{-}30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (5.12. att. a).



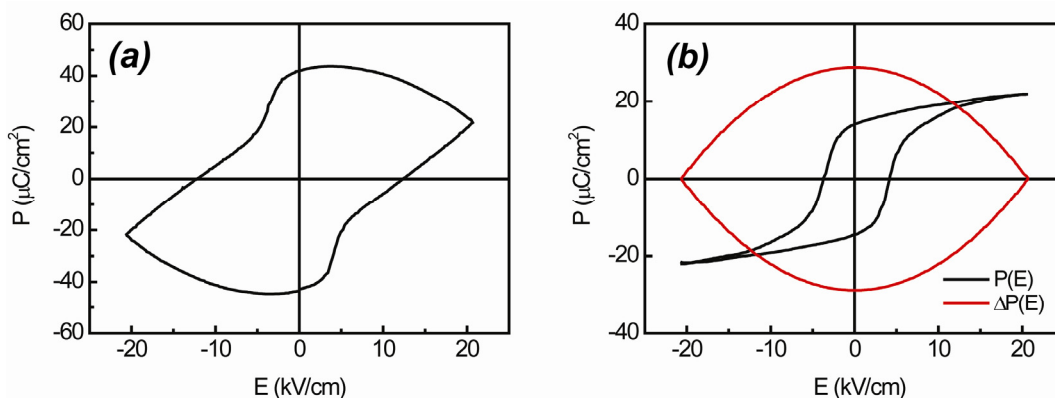
5.12. att. Polarizācijas histerēzes cilpas ($P(E)$) sastāvam 0,4NBT-0,45ST-0,15PT pie temperatūrām 20°C (a), 101°C (b), 120°C (c)

Sastāviem ar zemu PT saturu ($0,00 \leq x \leq 0,05$) novērotas tikai „tievās” polarizācijas histerēzes cilpas $P(E)$ visā aplūkotajā temperatūru diapazonā (no -150°C līdz 300°C), kas norāda uz to, ka šajā koncentrāciju diapazonā nav iespējams inducēt fāžu pāreju segnetoelektriskajā stāvoklī, pieliekot elektrisko lauku līdz 20 kV/cm.

Jāpiebilst, ka pie augstām temperatūrām (virs aptuveni 80°C), tika novērota ievērojama elektrovadāmība, kas palielinās, paaugstinoties temperatūrai, un ietekmē iegūtos rezultātus. Tādēļ polarizācijas histerēzes cilpām, kas uzņemtas pie augstām temperatūrām, tika veikta elektrovadāmības korekcija. Šādas korekcijas piemērs sastāvam 0,4NBT-0,4ST-0,2PT pie temperatūras 150°C ir atspoguļots 5.13. att., kur parādīta polarizācijas histerēzes cilpa pirms (5.13. att. a) un pēc (5.13. att. b) vadāmības korekcijas veikšanas, kā arī atņemtās vadāmības komponentes ΔP vērtība atkarībā no elektriskā lauka konkrētajā gadījumā (5.13. att. b). Tika pieņemts, ka vadāmība nav atkarīga no pieliktā elektriskā lauka. Ņemot vērā, ka tas mērījuma laikā mainījās lineāri laikā ($E(t)$ atkarībai ir trijstūra forma), korekcija tika veikta pēc sekojošas formulas:

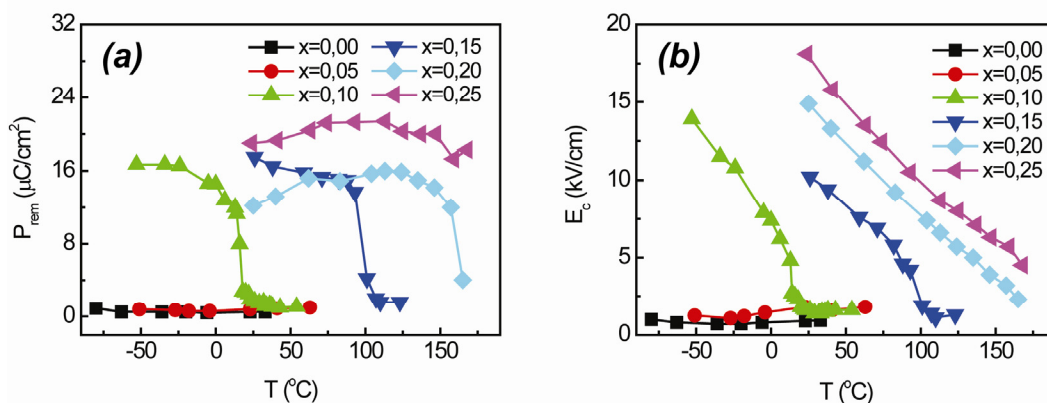
$$P_{\text{kor } i} = P_i - e_1 \cdot \left(t_i + \frac{t_i^2}{t_{\text{max}}} \right), \quad (5.1)$$

kur $P_{\text{kor } i}$ – i -tā mērījuma polarizācijas vērtība, kurai veikta vadāmības korekcija, P_i – i -tā mērījuma polarizācijas vērtība pirms korekcijas veikšanas, e_1 – variējamais parametrs, t_i – i -tā mērījuma laika vērtība, pieņemot, ka pirmajam mērījumam $t_1=0$ s un $E_1=0$, t_{max} – laika vērtība, pie kuras elektriskais lauks ir maksimāls. Variējamais parametrs e_1 , kas ir proporcionāls parauga vadāmībai, tika piemeklēts tādā veidā, lai elektriskā lauka maksimuma rajonā atkarība $P(E)$ gan virzienā uz elektriskā lauka maksimumu, gan atpakaļ „ietu” pa vienu un to pašu līkni. Šāda korekcija ir veikta arī citām sastāvu rindām, kur nācās sastapties ar līdzīgām problēmām.



5.13. att. Polarizācijas histerēzes cilpas ($P(E)$) sastāvam 0,4NBT-0,4ST-0,2PT pie temperatūras 150°C pirms vadāmības korekcijas veikšanas (a), pēc vadāmības korekcijas veikšanas (b – melnā līkne); atņemtā vadāmības komponente ΔP atkarībā no elektriskā lauka (b – sarkanā līkne)

5.14. att. ir parādītas paliekošās polarizācijas P_{rem} (5.14. att. a) un koercitīvā lauka E_c (5.14.att. b) atkarības no temperatūras sastāviem ar dažādām PT koncentrācijām x . Ir redzams, ka, palielinoties temperatūrai, paliekošā polarizācija samazinās, izņemot sastāvus ar lielu PT saturu ($x=0,20$ un $x=0,25$), kur novērojama P_{rem} palielināšanās pie zemākām temperatūrām, un sastāvus ar mazu PT saturu ($x=0,00$ un $x=0,05$), kur P_{rem} ir tuva nullei un praktiski nemainās. Sastāviem ar koncentrācijām $x=0,10$, $x=0,15$ un $x=0,20$ ir novērojams straujš paliekošās polarizācijas kritums pie noteiktas temperatūras, kuras tuvumā parādās dubultās histerēzes cilpas. Ir sagaidāms, ka šādam kritumam būtu jāparādās arī sastāvam ar PT saturu $x=0,25$. Tomēr temperatūru rajonā virs 160°C , kur varētu sagaidīt polarizācijas kritumu šim sastāvam, pārmērīgi lielas siltumvadāmības dēļ izmantotā vadāmības korekcija vairs neder un iegūtās histerēzes cilpas nav izmantojamas polarizācijas vērtību noteikšanai.



5.14. att. Paliekošās polarizācijas P_{rem} un koercitīvā lauka E_c atkarības no temperatūras 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT cietajiem šķīdumiem ar dažādām PT koncentrācijām x

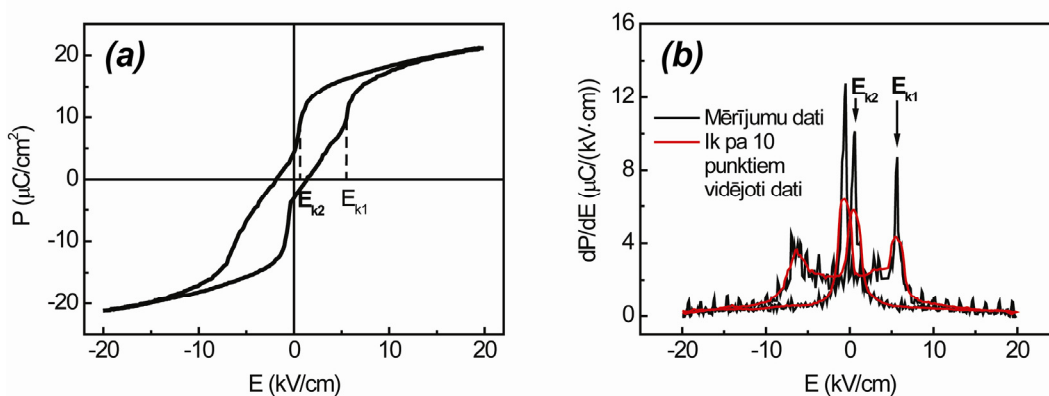
Kā jau tika minēts, sastāviem ar PT koncentrācijām $x=0,20$ un $x=0,25$ zemāku temperatūru apgabalā ir novērojama paliekošās polarizācijas samazināšanās, temperatūrai pazeminoties. Visticamāk tas ir saistīts ar to, ka pie šīm temperatūrām maksimālais pieliktais elektriskais lauks (~ 20 kV/cm), nav pietiekoši liels, lai pilnībā pārpolarizētu pētāmo paraugu, ņemot vērā to, ka, pazeminoties temperatūrai, koercitīvais lauks pieaug (5.14. att. b). Savukārt zemās P_{rem} vērtības sastāviem ar koncentrācijām $x=0,05$ un $x=0,00$ izskaidrojamas ar to, ka ne dubultās, ne segnetoelektriskajam stāvoklim raksturīgās histerēzes cilpas pētāmajā temperatūru diapazonā (virs -90°C) netika novērotas.

Kā redzams no 5.14. att. b, visiem sastāviem koncentrāciju diapazonā $0,10 \leq x \leq 0,25$ koercitīvais lauks samazinās, temperatūrai palielinoties.

Izmantojot iegūtās dubultās polarizācijas histerēzes cilpas, sastāviem ar PT koncentrācijām $x=0,10$ un $x=0,15$ tika noteikti kritiskie elektriskie lauki E_{k1} un E_{k2} (5.15. att. a). Attiecīgajā temperatūru rajonā pirms lauka uzlikšanas paraugs atrodas relaksoru stāvoklī. Pakāpeniski palielinot elektrisko lauku, pie kritiskā elektriskā lauka E_{k1} notiek pirmā veida fāžu pāreja uz normālu segnetoelektrisko stāvokli, uz ko norāda straujš polarizācijas lēciens. Savukārt, samazinot elektrisko lauku, sākot ar maksimālo vērtību, pie kritiskā elektriskā lauka E_{k2} notiek pirmā veida fāžu pāreja atpakaļ relaksoru stāvoklī, uz ko norāda straujš polarizācijas kritums. Līdzīgi kritisko lauku vērtības ir novērojamas arī pie negatīvām elektriskā lauka vērtībām, pēc moduļa tās ir vienādas ar E_{k1} un E_{k2} .

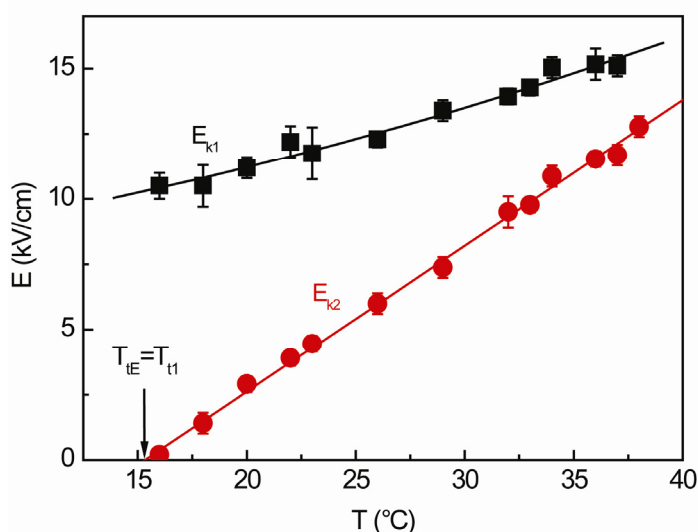
Ērtākai un precīzākai kritisko elektrisko lauku noteikšanai dubultā polarizācijas histerēzes cilpa tika attēlota kā polarizācijas atvasinājuma $\frac{dP}{dE}$ atkarība no elektriskā lauka

(5.15. att. b). Šeit kritiskajiem elektriskajiem laukiem E_{k1} un E_{k2} atbilst $\frac{dP}{dE}$ maksimumi.



5.15. att. Kritisko elektrisko lauku E_{k1} un E_{k2} noteikšanas piemērs sastāvam 0,4NBT-0,45ST-0,15PT pie temperatūras 100°C : a – dubultā polarizācijas histerēzes cilpa ($P(E)$); b – polarizācijas atvasinājuma dP/dE atkarība no elektriskā lauka ($dP/dE(E)$)

Kritisko elektrisko lauku temperatūras atkarības labi raksturo segnetoelektriskā un relaksoru stāvokļu stabilitāti. 5.16. att. ir redzamas kritisko elektrisko lauku E_{k1} un E_{k2} atkarības no temperatūras sastāvam 0,40NBT-0,45ST-0,10PT. $E_{k2}(T)$ atkarībai, kas atbilst fāžu pārejai no segnetoelektriskā uz relaksoru stāvokli, ir kvazilineārs raksturs. Tai vienmēr eksistē temperatūra T_{tE} , pie kuras $E_{k2}=0$ (5.16. att.). Pie šīs temperatūras notiek spontāna segnetoelektriskā stāvokļa sabrukšana pie $E=0$, ko novēro kā $\epsilon'(T)$ lēcieni, sildot iepriekš polarizētu paraugu (vai paraugu, kuram pāreja segnetoelektriskajā stāvoklī notikusi spontāni dzesēšanas laikā). Tādā temperatūras T_{tE} un T_{t1} sakrīt, kas ir labi redzams no 5.1. tab.



5.16. att. Kritisko elektrisko lauku E_{k1} un E_{k2} atkarības no temperatūras sastāvam 0,4NBT-0,45ST-0,10PT

5.1. tabula

Fāžu pārejas temperatūras T_t (T_{t1} , iegūta, sildot paraugu, un T_{t2} iegūta, dzesējot paraugu) un T_{tE} pie dažādām PT koncentrācijām x cieto šķīdumu sistēmai 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT

PT konc.	T_{t2} (°C) (dzesējot)	T_{t1} (°C) (sildot)	T_{tE} (°C)
$x=0,00$	--	--	--
$x=0,05$	--	--	--
$x=0,10$	--	15,0	15,2
$x=0,15$	78,0	102,0	100,1
$x=0,20$	146,0	161,0	--
$x=0,25$	204,0	217,0	--

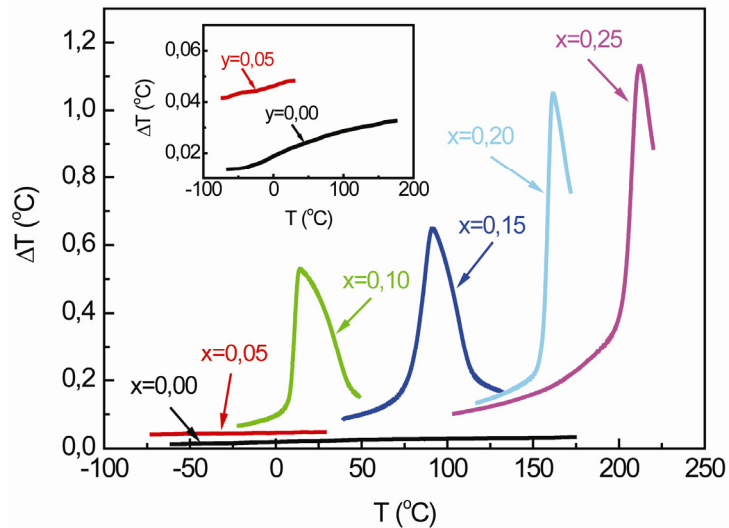
$E_{k1}(T)$ atbilst fāžu pārejai no relaksoru uz segnetoelektrisko stāvokli. Pazeminoties temperatūrai, tā aizvien vairāk noliecas no $E_{k2}(T)$. Pie tam šī noliece pieaug arī, pazeminoties PT saturam, un pie $x=0,10$ E_{k1} acīmredzot iziet caur minimumu $E_{k1min}>0$. Tas nozīmē, ka šim sastāvam segnetoelektrisko stāvokli var inducēt, tikai pieliekot elektrisko lauku $E>E_{k1}(T)$, atšķirībā no 0,4NBT-0,45ST-0,15PT, kur tas parādās spontāni pie temperatūras T_{t2} , veicot dzesēšanu. Veicot sildīšanu 0,4NBT-0,5ST-0,1PT, pie temperatūras T_{t1} inducētā segnetoelektriskā struktūra pāriet uz relaksoru stāvokli, un šī pāreja ir neatgriezeniska. Spontāna pāreja no relaksoru uz segnetoelektrisko stāvokli nenotiek. Līdzīgs fāžu pārejas raksturs iepriekš tika novērots arī PMN [38, 39, 41] un dažiem PLZT sastāviem [96].

Paraugiem ar PT koncentrācijām zem $x=0,10$ elektriskā lauka diapazonā 0-20 kV/cm netika novērota pirmā veida fāžu pāreja uz segnetoelektrisko stāvokli. Iespējams, ka šāda pāreja notiek pie augstākām elektriskā lauka vērtībām vai arī pirmā veida fāžu pāreja šiem sastāviem vispār nav iespējama.

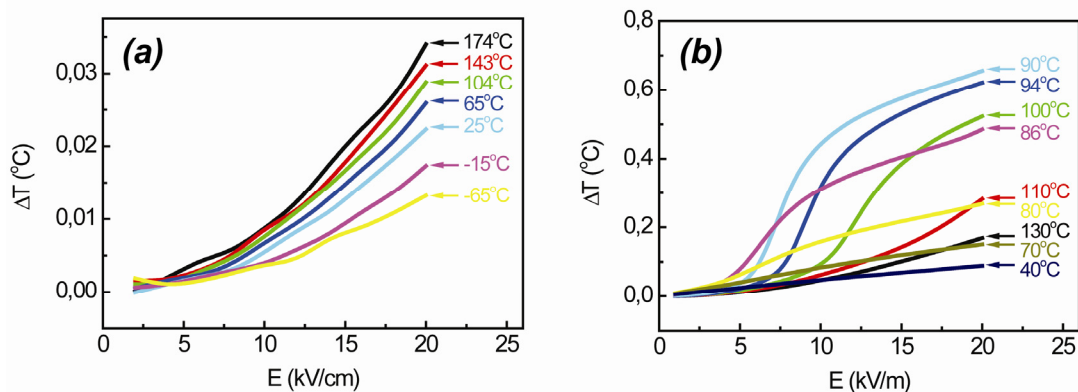
Kā redzams no 5.1. tab., sastāviem ar PT koncentrācijām $x=0,20$ un $x=0,25$ temperatūra T_{t1} un līdz ar to arī paredzamā temperatūra T_{tE} ir lielāka par 150°C . Pie tik augstām temperatūrām nebija iespējas veikt atkarības $P(E)$ pētījumus sakarā ar pārmērīgi lielu elektrovadāmību, līdz ar to temperatūra T_{tE} šiem sastāviem netika noteikta.

5.2.3. Elektrokalariskais efekts

Elektrokalariskā efekta (EKE) temperatūras atkarības $\Delta T(T)$ dažādiem 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT sastāviem pie elektriskā lauka izmaiņas no 0 līdz 20 kV/cm ir parādītas 5.17. att. EKE raksturs ir ļoti atšķirīgs atkarībā no PT koncentrāciju diapazona. Zemo koncentrāciju diapazonā EKE vērtības ir ļoti zemas, $\Delta T(T)$ nepārtraukti palielinās, temperatūrai pieaugot, visā pētāmajā temperatūru diapazonā. Tuvojoties PT koncentrāciju apgabalam, kur tiek novērota elektriskā lauka inducētā fāžu pāreja no relaksoru uz segnetoelektrisko stāvokli, $\Delta T(T)$ atkarībā parādās maksimums fāžu pārejas temperatūras T_t rajonā. Atšķirības parādās arī $\Delta T(E)$ atkarībās (5.18. att.). Pie zemām PT koncentrācijām $\Delta T(E)$ ir aptuveni proporcionāla E^2 (5.18. att. a). Savukārt pie augstākām koncentrācijām šāda atkarība tiek novērota visā elektriskā lauka diapazonā tikai pie $T \gg T_t$, bet, tuvojoties T_t , – tikai mazu elektrisko lauku diapazonā. Apskatot visu izmantoto elektrisko lauku intervālu, tuvojoties T_t , $\Delta T(E)$ atkarība kļūst vairāk izteikta un parādās izsmērēts lēciens gadījumā, ja elektriskais lauks E sasniedz kritisko lauku (E_{k1} vai E_{k2} atkarībā no lauka pielikšanas virziena), pie kura notiek fāžu pāreja starp segnetoelektrisko un relaksoru stāvokli, pie tam lēciens ir ievērojami asāks pārejai no segnetoelektriskā uz relaksoru stāvokli (5.18. att. b).



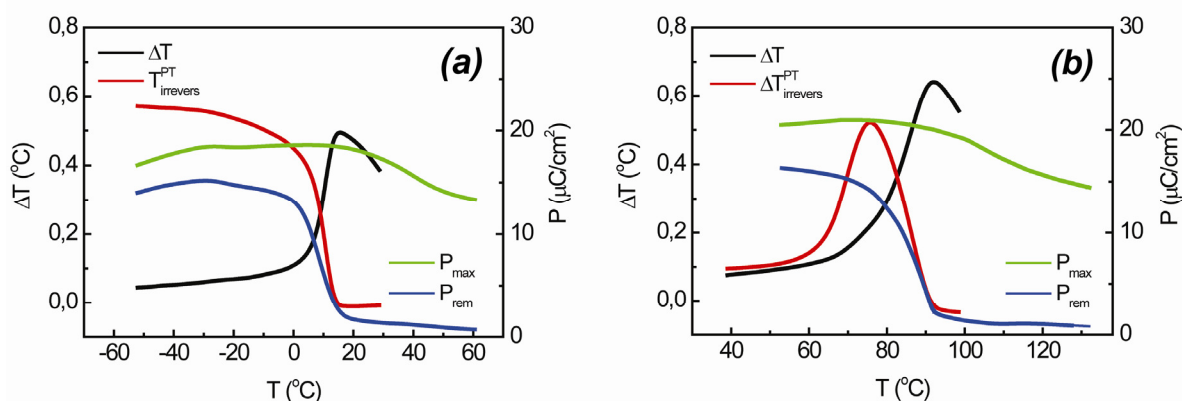
5.17. att. EKE temperatūras izmaiņas ΔT atkarība no temperatūras pie $E=20$ kV/cm $0,4\text{NBT}-(0,6-x)\text{ST}-x\text{PT}$ sastāviem ar dažādām PT koncentrācijām x



5.18. att. EKE temperatūras izmaiņas atkarība no elektriskā lauka $\Delta T(E)$ pie dažādām temperatūrām sastāviem $0,4\text{NBT}-0,6\text{ST}$ (a) un $0,4\text{NBT}-0,45\text{ST}-0,15\text{PT}$ (b) (mērījumi veikti, elektriskajam laukam mainoties no 0 līdz dažādām lauka vērtībām)

Pie zemākām temperatūrām, kur segnetoelektriskais stāvoklis paliek stabils pēc lauka noņemšanas, lēciens $\Delta T(E)$ atkarībā kļūst neatgriezenisks, parādoties tikai tad, kad lauks tiek pielikts termiski depolarizētam paraugam. Neatgriezeniskuma raksturs ir dažāds atkarībā no PT koncentrācijas. Sastāvam $0,4\text{NBT}-0,5\text{ST}-0,1\text{PT}$, kur segnetoelektriskais stāvoklis, līdzīgi kā PMN, var tikt izraisīts tikai ar elektrisko lauku, labi izteikts $\Delta T(E)$ lēciens depolarizētam paraugam pirmās elektriskā lauka pielikšanas laikā saglabājas visā temperatūru diapazonā no T_t rajona uz zemo temperatūru pusi. Savukārt sastāviem ar augstākām PT koncentrācijām šis lēciens izzūd gadījumā, ja temperatūra tiek pazemināta zem fāžu pārejas temperatūras T_{t1} , atspoguļojot spontānu pāreju segnetoelektriskajā stāvoklī pat bez elektriskā lauka pielikšanas (5.19. att.). Augstākās EKE vērtības sasniegtas savienojumiem $0,4\text{NBT}-0,4\text{ST}-0,2\text{PT}$ un

0,4NBT-0,35ST-0,25PT, līdz pat $\sim 1,1^\circ\text{C}$ pie 160°C un 210°C atbilstoši. Elektriskā lauka diapazonā, kur ir stabils segnetoelektriskais stāvoklis, $\Delta T(E)$ ir tuva lineārai.



5.19. att. Atgriezeniskās ΔT un neatgriezeniskās $\Delta T_{\text{irrevers}}^{\text{PT}}$ temperatūras izmaiņu (nomērītu pie pirmā pieliktā elektriskā lauka termiski depolarizētam paraugam, koriģētas attiecībā uz siltuma histerēzi) atkarības no temperatūras, kā arī maksimālā P_{max} (pie 20 kV/cm) un paliekošā P_{rem} polarizācijas sastāviem 0,4NBT-0,5ST-0,1PT (a) un 0,4NBT-0,45ST-0,15PT (b)

$\Delta T(E)$ lēcieni pie E_k ir tiešs entropijas lēciena rezultāts elektriskā lauka inducētā fāžu pārejā. Precīzāk lēciena vērtību var novērtēt temperatūru apgabalā, kur tas kļūst neatgriezenisks [251] (5.19. att.).

Netieši entropijas lēcieni elektriskā lauka inducētā pirmā veida fāžu pārejā (ΔS^{PT}) var tikt novērtēti no Klauziusa-Klapeirona sakarības (izteiksme (2.15))

Līdzīgi kā citiem segnetoelektriskajiem relaksoriem (skat. 2.4. apakšnodaļu) arī šajā gadījumā fāžu pārejā no segnetoelektriskā relaksoru stāvoklī kritiskā lauka temperatūras atkarība $E_{k2}(T)$ ir kvazilineāra un krusto $E=0$ pie $T_{tE}=T_{t1}$. Tajā pašā laikā $E_{k1}(T)$ ir zems slīpums, kas samazinās līdz ar temperatūras pazemināšanos, un cietajiem šķīdumiem ar $x \leq 0,10$, kuros segnetoelektriskais stāvoklis var būt inducēts, tikai pieliekot elektrisko lauku, šai atkarībai ir izplūdis minimums ($E_{k1\text{min}} > 0$) T_{t1} apgabalā (skat. 5.2.2. apakšnodaļu). Šādu $E_{k1}(T)$ uzvedību var interpretēt kā relaksoru stāvokļa stabilitātes zudumu, palielinoties elektriskajam laukam. Šis process sākas ar nanoapgabalumu orientācijas lauka virzienā palielināšanos, kam seko nepolārās fāzes lokāla pārveidošanās segnetoelektriskajā fāzē, līdz beidzot relaksoru stāvoklis makroskopiski zaudē stabilitāti, līdzīgi kā pie perkolācijas sliekšņa [252]. Pāreja no relaksoru stāvokļa segnetoelektriskajā vienmēr ir vairāk izsmērēta salīdzinājumā ar pāreju pretējā virzienā, kas sākas no diezgan homogēna segnetoelektriskā stāvokļa. Tas varbūt ir iemesls, kāpēc $E_{k2}(T)$ raksturs atbilst pirmā veida fāžu pārejai

homogēnās sistēmās. Ja dE_{k2}/dT vērtības tiek izmantotas, lai aprēķinātu entropijas lēcienus, ΔS^{PT} eksperimentālās vērtības, iegūtas T_{12} rajonā, ir divas reizes mazākas, salīdzinot ar aprēķinātajām (skat. 5.2. tab.). Ja izteiksme (2.15) vispār var tikt izmantota fāžu pārejā no segnetoelektriskā uz relaksoru stāvokli, tad atšķirība starp aprēķināto un eksperimentāli noteikto ΔS_{PT} var tikt skaidrota ar to, ka izteiksme (2.15) apraksta fāžu pāreju no viendabīgas segnetoelektriskās uz viendabīgu nepolāro fāzi, taču reāli daļa segnetoelektriskās fāzes – polārie nanoapgabali – nepāriet nepolārajā fāzē.

5.2. tabula

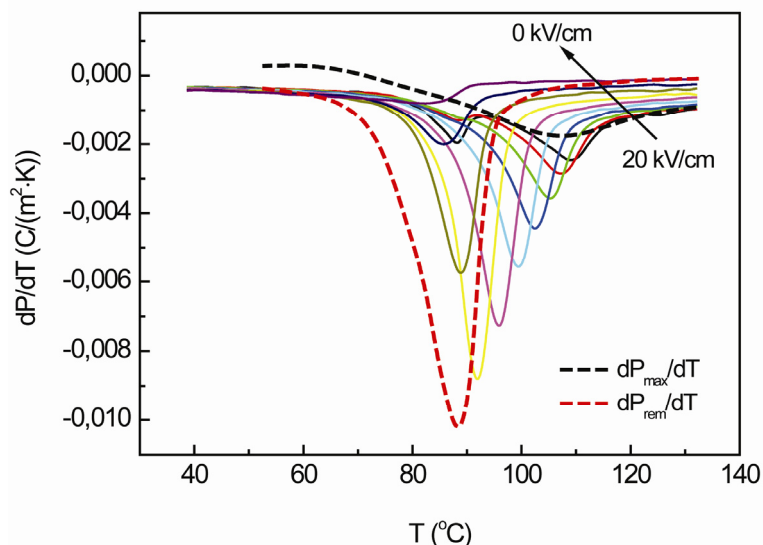
Eksperimentāli noteiktā entropijas izmaiņa pie elektriskā lauka inducētās fāžu pārejas salīdzinājumā ar aprēķināto pēc izteiksmes (2.15) pie dažādām PT koncentrācijām x cieto šķīdumu sistēmai 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT

PT konc.	ΔS^{PT} (J/cm ³ ·K) (eksperimentāli noteiktais)	ΔS^{PT} (J/cm ³ ·K) (pēc izteiksmes (2.15) aprēķinātais)
x=0,10	0,0048	0,0099
x=0,15	0,0050	0,0086

Polarizācijas nehomogēnais stāvoklis padara apšaubāmu tiešu EKE salīdzinājumu ar dielektriskajām īpašībām, kas parasti tiek izmantots segnetoelektriķu raksturošanai, kā, piemēram, izteiksme (2.9) (skat. 2.4. apakšnodaļu).

No izteiksmes (2.9) pie dažādām elektriskā lauka E vērtībām aprēķinātās, kā arī no polarizācijas histerēzes cilpām pie $E=0$ un $E=20$ kV/cm noteiktās $dP/dT(T)$ sastāvam 0,4NBT-0,45ST-0,15PT ir parādītas 5.20. att. No izteiksmes (2.9) aprēķinātās $dP/dT(T)$ atkarības norāda uz nelielu, negatīvu dP/dT vērtību un vāju tās atkarību no elektriskā lauka segnetoelektriskajā fāzē. Fāžu pārejā starp segnetoelektrisko un relaksoru stāvokli novērojams samērā ass $dP/dT(T)$ minimums pie vidējām lauka vērtībām, kas nobīdās uz augstāku temperatūru pusi un, sākot ar noteiktu E vērtību, ievērojami samazinās, pieaugot elektriskajam laukam, tādējādi atspoguļojot tuvošanos kritiskajam punktam [253]. Šī minimuma samazināšanās mazo lauku virzienā varētu būt saistīta ar daļēju neatgiezenisku pāreju segnetoelektriskajā stāvoklī, kas progresē, ja $E_{k2} \rightarrow 0$. Savukārt no histerēzes cilpām noteiktā $dP/dT(T)$ uzrāda ievērojamu atkarību no elektriskā lauka arī segnetoelektriskajā fāzē, pie tam dP/dT pie $E=20$ kV/cm (dP_{max}/dT) ir pozitīvs. Fāžu pārejas rajonā, kaut arī no polarizācijas histerēzes cilpām noteiktās $dP/dT(T)$ raksturs kvalitatīvi ir līdzīgs no izteiksmes (2.9) aprēķinātajai, minimums ir ievērojami vairāk izplūdis. Šāda atšķirība starp rezultātiem,

kas iegūti no histerēzes cilpām un aprēķināti no EKE rezultātiem, atbilst 2.4. apakšnodaļā veiktajai analīzei, kas parādīja, ka izteiksme (2.9) nevar tikt izmantota EKE noteikšanai segnetoelektriskajos relaksoros, balstoties uz polarizācijas histerēzes cilpu mērījumiem. Pie tam arī segnetoelektriskajā stāvoklī izteiksme (2.9) acīmredzot ne vienmēr ir izmantojama. Tas ir saistīts ar domēnu pārorientāciju sadalījumu pa elektriskā lauka vērtībām, kas atstāj daudz lielāku ietekmi uz histerēzes cilpām nekā uz elektrokalorisko efektu.



5.20. att. dP/dT atkarības no temperatūras, kas aprēķinātas no EKE mērījumiem pie dažādām elektriskā lauka vērtībām no 0 līdz 20 kV/cm, izmantojot izteiksmi (2.9), kā arī noteiktas no $P(E)$ mērījumiem pie 0 kV/cm (dP_{rem}/dT) un 20 kV/cm (dP_{max}/dT) sastāvam 0,4NBT-0,45ST-0,15PT

Vienkārša pieeja, kas izmantota [231], sniedz iespēju atdalīt ieguldījumu no polāro nanoapgabalu pārorientācijas, ieguldījumu no nepolārās fāzes un ieguldījumu no elektriskā lauka inducētās pārejas starp nepolāro un segnetoelektrisko fāzēm. Kā tas seko no [231], izteiksme (2.9) var tikt izmantota tikai gadījumā, ja polāro nanoapgabalu koncentrācija nav atkarīga no elektriskā lauka. Ja polarizācija P tiek izteikta kā $P=n \cdot v \cdot P_s$, kur n ir polāro nanoapgabalu koncentrācija, v – tilpums un P_s – polarizācija, šis nosacījums nozīmē, ka polarizācijai ir jābūt rezultātam no nekustīgo polāro apgabalu pārorientācijas. Šāds pieņēmums parasti tiek izmantots, aprakstot $P(E)$ relaksoros [254].

Patiešām pie $T \gg T_t$ un $E \ll E_{max}$ $\Delta T \sim E^2$. Pie tam sastāvam 0,4NBT-0,6ST, kur segnetoelektrisko stāvokli nav iespējas izraisīt, pat pieliekot mērenu elektrisko lauku, šāda elektriskā lauka atkarība saglabājas visā pētāmajā temperatūras un elektriskā lauka diapazonā. Pārsteidzoši, $\Delta T(T)$ šim savienojumam palielinās visā temperatūru apgabalā. Ņemot vērā, ka $P(E)$ ir lineāra atkarība $P = \epsilon_0(\epsilon' - 1) \cdot E$, ΔT var izteikt kā

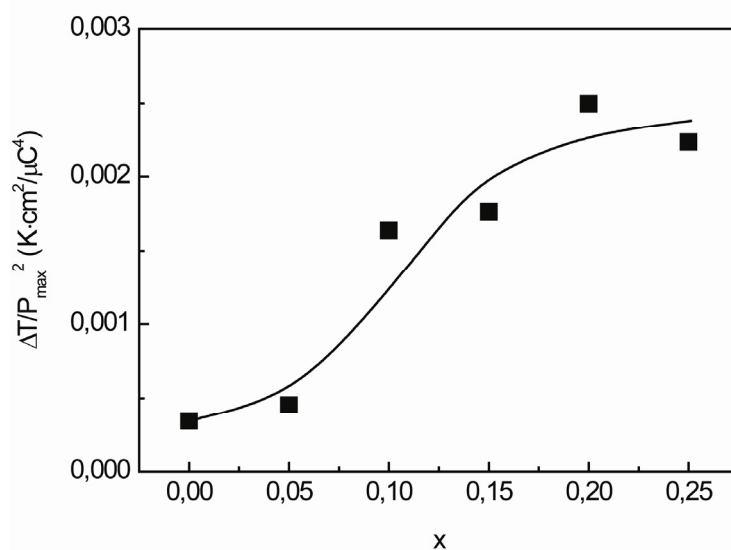
$$\Delta T = -\frac{T \cdot \varepsilon_0}{2 \cdot c_E} \cdot \frac{d\varepsilon'}{dT} \cdot E^2, \quad (5.2)$$

kur c_E – īpatnējā siltumietilpība pie fiksēta E . Tādējādi nomērītā $\Delta T(T)$ var tikt salīdzināta ar dielektriskās caurlaidības atkarību no temperatūras. Lai gan tieši nomērītajai dielektriskajai caurlaidībai ir daudz vairāk izteikta atkarība no temperatūras, salīdzinot ar aprēķināto no izteiksmes (5.2).

Kā tas seko no Ginsburga-Devonšīra teorijas, temperatūras izmaiņas vērtība, ko rada EKE, var tikt izteikta kā

$$\Delta T = -\frac{T \cdot (P_e^2 - P_s^2)}{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot C_w \cdot c_E}, \quad (5.3)$$

kur C_w ir Kirī-Veisa konstante, P_s un P_e – polarizācijas vērtības atbilstoši pirms un pēc elektriskā lauka pielikšanas [224]. Tā pati izteiksme var tikt atvasināta pirmā veida paraelektriskai-segnetoelektriskai fāžu pārejai no izteiksmes (2.15), ņemot vērā, ka $P_s=0$. Tas nozīmē, ka EKE vērtība nav atkarīga no ceļa, kā P_e tika sasniegta – lauka inducētās fāžu pārejas rezultātā vai pateicoties pietiekoši spēcīgam elektriskajam laukam, kas paliek paraelektriskajā stāvoklī. No šī viedokļa P^2 var uzskatīt par diezgan dabisku elektriskā lauka izraisītās entropijas izmaiņas mēru. Kā tas ir labi redzams no 5.21. att., kur salīdzinātas maksimālās polarizācijas (pie 20 kV/cm) un ΔT atkarības no PT koncentrācijas x , 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT cieto šķīdumu gadījumā ΔT mainās daudz straujāk nekā tas izrietētu no



5.21. att. EKE temperatūras izmaiņas ΔT un maksimālās polarizācijas kvadrāta P_{\max}^2 (pie 20 kV/cm) attiecība atkarībā no PT koncentrācijas x 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT cieto šķīdumu rindai

izteiksmes (5.4). No tā var izdarīt secinājumu, ka ievērojama daļa kopējā $P(E)$ (sastāvam $0,4\text{NBT}-0,6\text{ST} \sim 8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) nedod ieguldījumu entropijā. Acīmredzot tā ir tā daļa, kas ir saistīta ar polāro nanoapgabalu pārorientāciju elektriskā lauka iespaidā. Tas pats ir spēkā arī EKE atkarībai no temperatūras un elektriskā lauka izraisītai polarizācijai konkrētiem sastāviem. Piemēram, $0,4\text{NBT}-0,45\text{ST}-0,15\text{PT}$ gadījumā temperatūru apgabalā $T > T_{12}$, diezgan maza maksimālās polarizācijas P_{\max} atkarība no temperatūras pastāv līdzās ievērojamai EKE atkarībai no temperatūras (5.19. att.). No šāda EKE rakstura seko divi secinājumi:

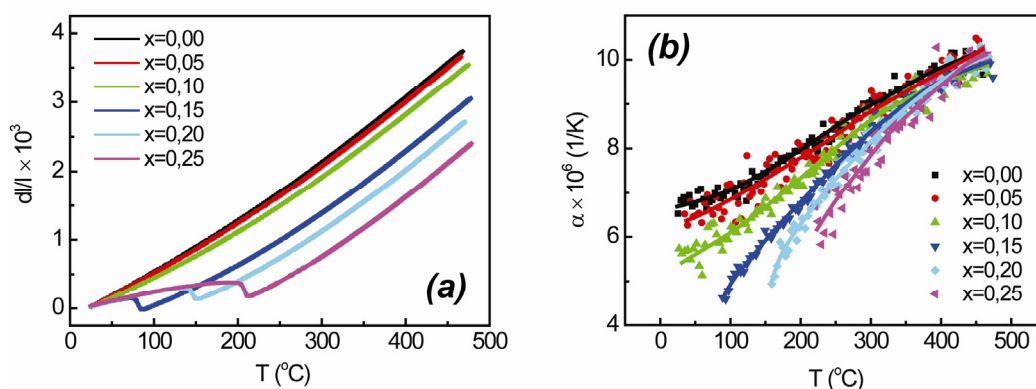
- EKE augstās vērtības ir cieši saistītas ar elektriskā lauka fāžu pāreju starp relaksoru un segnetoelektrisko stāvokli;
- EKE izmaiņa atkarībā no koncentrācijas un temperatūras ir ievērojami lielāka nekā to varētu sagaidīt, spriežot pēc polarizācijas izmaiņas.

5.2.4. Termiskā izplešanās un elektromehāniskās īpašības

Kā izriet no 5.2.1. un 5.2.2. apakšnodaļām, dielektriskās īpašības $0,4\text{NBT}-(0,6-x)\text{ST}-x\text{PT}$ cietajos šķīdumos labi iekļaujas priekšstats par segnetoelektriskajiem relaksoriem. Relaksoru stāvokļa interpretācijā būtisks ir priekšstats par polārajiem nanoapgabaliem, tāpēc likumsakarīgs ir mēģinājums noskaidrot Bērnsa temperatūras (skat. 2.3.2. apakšnodaļu) eksistenci šajā cieto šķīdumu sistēmā. Šim nolūkam tika veikti termiskās izplešanās $dl/l=(l(T)-l_0)/l_0$, kur l_0 ir parauga lineārā dimensija mērījuma sākumā, temperatūras atkarību mērījumi $0,4\text{NBT}-(0,6-x)\text{ST}-x\text{PT}$ sastāviem ar dažādām koncentrācijām x (5.22. att.). Parasti paraelektriskā stāvoklī ir sagaidāms no temperatūras neatkarīgs vai vāji atkarīgs termiskās izplešanās koeficients α , kas atbilst lineārai termiskās izplešanās atkarībai no temperatūras [122, 255]. Bērnsa temperatūra tiek identificēta kā temperatūra, pie kuras sākas nozīmīga novirze no šāda rakstura uzvedības zemo temperatūru virzienā un tiek interpretēta kā lokālās elektrostrikcijas ieguldījums, veidojoties polārajiem nanoapgabaliem [122, 256, 257]. Termiskās izplešanās un termiskās izplešanās koeficienta temperatūras atkarību rūpīga izpēte $0,4\text{NBT}-(0,6-x)\text{ST}-x\text{PT}$ neuzrāda temperatūras apgabalu, kas varētu tikt uzskatīts par paraelektrisko fāzi, kaut arī pieaugot temperatūrai, termiskās izplešanās koeficienta atkarība no temperatūras samazinās. Tajā pašā laikā, salīdzinot $\alpha(T)$ paraugiem ar dažādām PT koncentrācijām, var konstatēt sekojošas kopīgas iezīmes:

- α ir vāja atkarība no koncentrācijas pie augstām temperatūrām,
- atšķirības α koncentrāciju atkarībā sāk parādīties temperatūras $T_B=400^\circ\text{C}$ tuvumā,

- jo augstāka ir PT koncentrācija savienojumā, jo izteiktāka ir $\alpha(T)$ samazināšanās zemo temperatūru virzienā.



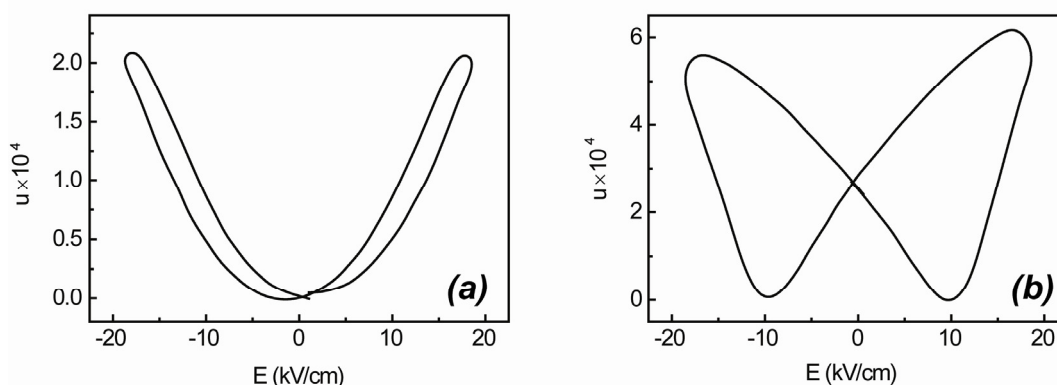
5.22. att. Termiskās izplešanās (a) un termiskās izplešanās koeficienta (b) temperatūras atkarības NBT-ST-PT sastāviem ar dažādām PT koncentrācijām x

Šajā gadījumā paraelektriskajam stāvoklim atbilstošā uzvedība varētu tikt saistīta ar temperatūru apgabalu, kurā termiskās izplešanās koeficients α ir vāji atkarīgs no PT koncentrācijas. Pieņemot, ka šādi noteikto T_B varētu identificēt ar Bērnisa temperatūru, sagaidāmās paraelektriskam stāvoklim raksturīgās uzvedības trūkums varētu būt saistīts ar faktu, ka T_B ir diezgan tuvu mērījumu temperatūru diapazona augšējai robežai. Tā kā termiskā izplešanās ir proporcionāla polāro nanoapgabalu koncentrācijai n un polāro nanoapgabalu dipola momenta kvadrātam μ_{loc}^2 [105, 122, 257], un ņemot vērā, ka n samazinās, pieaugot PT saturam, jo notiek tuvošanās normālai segnetoelektriskai fāžu pārejai, lielāka noliekšanās no augsttemperatūru uzvedības pie lielākām PT koncentrācijām x liecina par μ_{loc} palielināšanos.

Vēl viena termiskās izplešanās raksturīga īpašība, novērota PMN un PLZT cietajos šķīdumos, ir termiskās izplešanās temperatūras atkarības samazināšanās dielektriskās caurlaidības maksimuma tuvumā, veidojot raksturīgu plato [43]. 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT mērījumi šādu īpatnību neuzrāda. Tā vietā $dl/l(T)$ raksturs, kas novērojams temperatūru apgabalā virs istabas temperatūras, saglabājas visā mērījumu apgabalā – arī zem istabas temperatūras (līdz -100°C).

Termiskās izplešanās lēciens sastāviem ar $x \geq 0,15$ pie fāžu pārejas temperatūras starp relaksora un segnetoelektrisko stāvokli (T_t) ir spontānās elektrostrikcijas rezultāts. Lēciena vērtība ($\Delta l/l$) ir proporcionāla polarizācijas lēciena kvadrātam un tilpuma elektrostrikcijas koeficientam Q_v . Piemēram, sastāvam 0,4NBT-0,45ST-0,15PT, izmantojot iegūtos rezultātus attiecībā uz polarizācijas lēcieni un dl/l lēcieni, tika aprēķināta Q_v vērtība, kas ir aptuveni $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^4/\text{C}^2$.

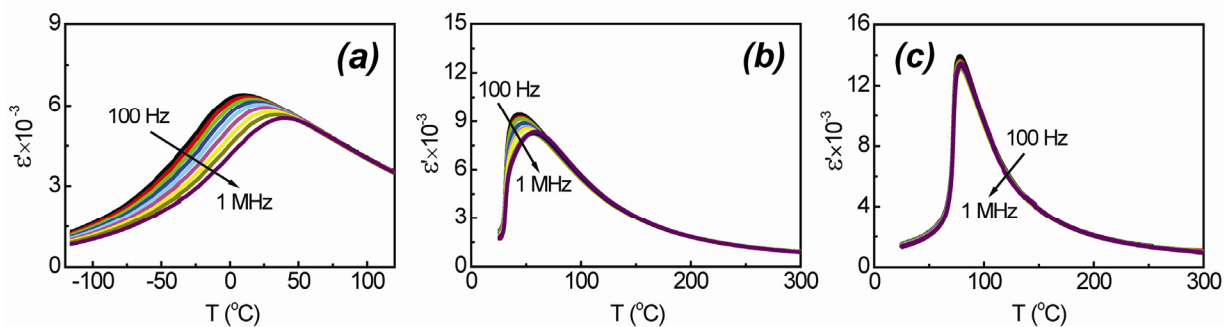
Elektromehānisko īpašību pētījumi parādīja, ka longitudinālās deformācijas $u_{11}(E)$ raksturs pie istabas temperatūras (5.23. att.) ir atkarīgs no konkrētā sastāva atrašanās vietas fāžu diagrammā (skat. 5.2.1. apakšnodaļu). Pie $x \leq 0,10$, t.i., sastāviem, kas ir relaksoru stāvoklī pie istabas temperatūras, u_{11} ir proporcionāla polarizācijas kvadrātam P^2 . Savukārt sastāviem ar augstāku PT saturu, kas ir segnetoelektriskā stāvoklī pie istabas temperatūras, ir novērota segnetoelektriskajam stāvoklim raksturīgā tauriņveida $u_{11}(E)$ atkarība. Sastāviem ar $x \geq 0,15$ novērojamas augstas $u_{11}(E)$ maksimālās vērtības – līdz 0,06%. Aprēķinātie $u_{11}(P^2)$ koeficienti, kas pēc analogijas ar līdzīgu atkarību paraelektriskai fāzei tiek saukti par elektrostrikcijas koeficientu Q_{11} , sastāviem relaksoru stāvoklī ir tuvi koeficientiem, kas iepriekš novēroti PMN un PLZT keramikai.



5.23. att. Relatīvā deformācija atkarībā no elektriskā lauka 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT sastāviem ar koncentrācijām $x=0,05$ (a) un $x=0,15$ (b)

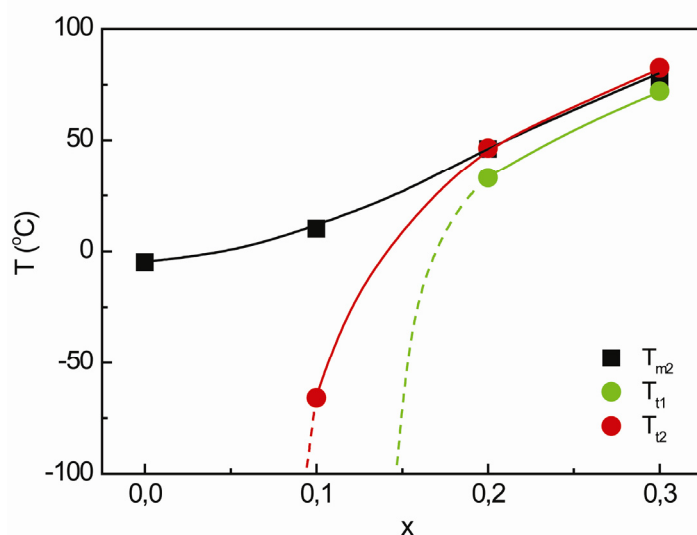
5.3. Cieto šķīdumu grupa (0,4-x)NBT-0,6ST-xPT

(0,4-x)NBT-0,6ST-xPT sastāvu rindai attiecībā uz dielektriskajām un polarizācijas īpašībām tika izdarīti līdzīgi novērojumi kā 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT cietajiem šķīdumiem. 5.24. att. ir parādītas dielektriskās caurlaidības temperatūras un frekvenču atkarības sastāviem ar trīs dažādām PT koncentrācijām x . Līdzīgi kā iepriekš aplūkotajai cieto šķīdumu grupai arī šeit pie zemām PT koncentrācijām (5.24. att. a) tika novērota izteikta relaksoram raksturīga uzvedība; pie vidējām PT koncentrācijām (5.24. att. b) – relaksoriem raksturīga uzvedība dielektriskās caurlaidības maksimuma rajonā, kas pazūd pie temperatūras T_t , materiālam pārejot uz segnetoelektrisko stāvokli; pie augstām PT koncentrācijām (5.24. att. c) – asa fāžu pāreja starp makroskopiski nepolāro un segnetoelektrisko stāvokļiem.



5.24. att. Dielektriskās caurlaidības ϵ' atkarības no temperatūras pie vairākām fiksētām frekvencēm (0,4-x)NBT-0,6ST-xPT cietajiem šķīdumiem ar PT koncentrācijām $x=0,1$ (a), $x=0,2$ (b), $x=0,3$ (c) (dzēsēšanas līknes)

Arī šai sastāvu grupai, palielinoties PT koncentrācijai, notiek dielektriskās caurlaidības maksimuma sašaurināšanās, palielināšanās un nobīde uz augstāku temperatūru pusi. Fāžu diagramma ir parādīta 5.25. att. Ir redzams, ka palielinoties PT koncentrācijai, dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūra T_m un arī fāžu pārejas temperatūra T_t ($T_{t1}=T_{tE}$ un T_{t2}) palielinās, savukārt šo temperatūru starpība T_m-T_t samazinās. Ir būtiski atzīmēt, ka (0,4-x)NBT-0,6ST-xPT cieto šķīdumu rindā sastāvam ar PT koncentrāciju $x=0,30$ ir augstāka fāžu pārejas temperatūra nekā gala sastāvam 0,6ST-0,4PT [258], kuram nav arī pirmā veida fāžu pārejas pazīmes. Tātad $T_m(x)$ pie noteiktas PT koncentrācijas $x \geq 0,30$ sasniedz maksimumu un turpmāk, palielinot PT koncentrāciju, samazinās.



5.25. att. (0,4-x)NBT-0,6ST-xPT cieto šķīdumu sistēmas fāžu diagramma: fāžu pārejas temperatūras T_t pie sildīšanas ($T_{t1}=T_{tE}$) un pie dzēsēšanas (T_{t2}) un dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūra T_m pie dzēsēšanas (T_{m2}) atkarībā no koncentrācijas x (pie frekvences 1 kHz). Sastāvam ar $x=0,10$ temperatūra T_{t1} novērojama tikai iepriekš polarizētam paraugam

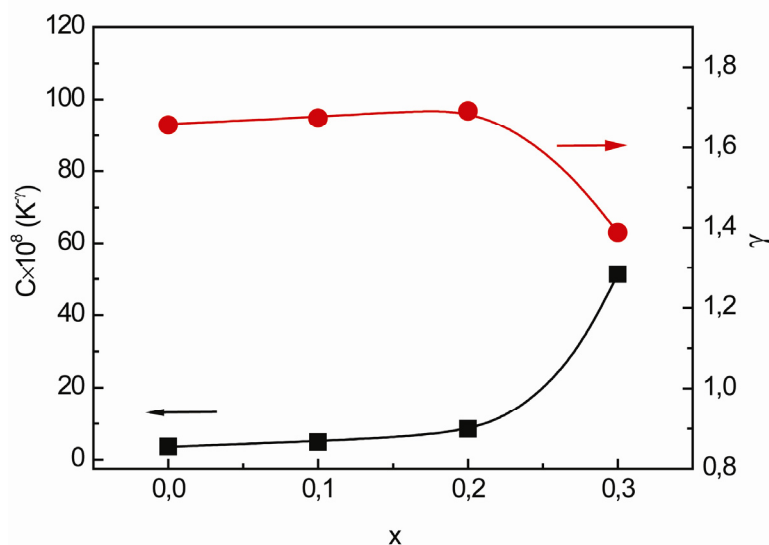
Temperatūra T_{tE} katram paraugam tika noteikta, uzņemot un izpētot dubultās polarizācijas histerēzes cilpas, kā tas tika aprakstīts 5.2.2. apakšnodaļā. Iegūtās temperatūru T_{tE} vērtības praktiski sakrīt ar atbilstošajām temperatūru T_t vērtībām, kas iegūtas no dielektriskās caurlaidības temperatūras-frekvenču atkarībām (5.3. tab.). 5.3. tab. ir parādītas arī saskaņā ar izteiksmi (2.15) aprēķinātās entropijas izmaiņas vērtības ar elektrisko lauku inducētājā fāžu pārejā, izmantojot $E_{k2}(T)$.

5.3. tabula

Raksturīgās temperatūras T_t (T_{t1} un T_{t12}), T_f , T_{tE} un fāžu pārejas entropija ΔS^{PT} pie dažādām PT koncentrācijām x cietao šķīdumu sistēmai (0,4-x)NBT-0,6ST-xPT

PT konc.	T_{t2} (°C) (dzēsējot)	T_{t1} (°C) (sildot)	T_f (°C)	T_{tE} (°C)	$\Delta S^{PT} \cdot 10^2$ (J/(cm ³ ·K))
x=0,0	--	--	-77,1	--	--
x=0,1	--	-62	-58,6	-65,8	0,55
x=0,2	33,0	46,0	36,7	42,5	0,94
x=0,3	72,0	83,0	--	81,6	1,46

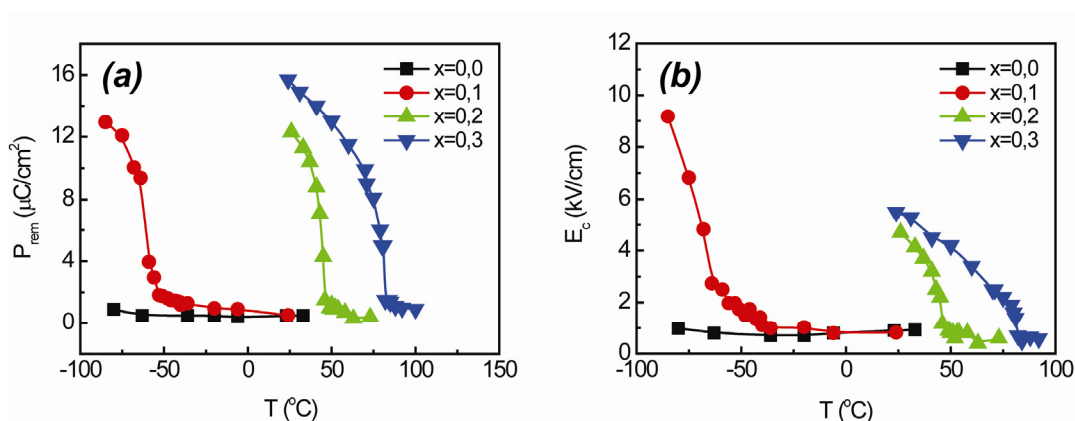
Dielektriskās caurlaidības temperatūras atkarība virs dielektriskās caurlaidības maksimuma katram paraugam tika aprakstīta ar pakāpes likumu. Atbilstošie aproksimācijas parametri atkarībā no PT koncentrācijas ir parādīti 5.26. att. Pie zemākām PT koncentrācijām koeficienti C un γ ir praktiski nemainīgi. Tikai palielinot PT saturu virs $x=0,2$, koeficients C



5.26. att. Pakāpes likuma aproksimācijas parametru C un γ atkarība no PT koncentrācijas x cietao šķīdumu sistēmai (0,4-x)NBT-0,6ST-xPT (no dzesēšanas līknēm pie frekvences 1 kHz)

palielinās un koeficients γ samazinās, kas liecina par dielektriskās caurlaidības maksimuma izplūduma samazināšanos.

Dati par paliekošo polarizāciju P_{rem} un koercitīvo lauku E_c , kas iegūti no polarizācijas histerēzes cilpu mērījumiem pie dažādām temperatūrām, ir parādīti 5.27. att. Palielinoties temperatūrai, paliekošā polarizācija samazinās (5.27. att. a). Pie noteiktas temperatūras, kuras apkārtņē tika novērotas dubultās polarizācijas histerēzes cilpas, parādās straujš paliekošās polarizācijas kritums. Arī koercitīvais lauks, temperatūrai palielinoties, samazinās (5.27. att. b).



5.27. att. Paliekošās polarizācijas P_{rem} un koercitīvā lauka E_c atkarības no temperatūras (0,4-x)NBT-0,6ST-xPT cietajiem šķīdumiem ar dažādām PT koncentrācijām x

Lielākā atšķirība sastāvu rindai (0,4-x)NBT-0,6ST-xPT salīdzinājumā ar 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT ir tāda, ka dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūra T_m ļoti maz mainās atkarībā no PT koncentrācijas x (5.25. att.). Tas norāda, ka pētītie cietie šķīdumi lielākā mērā ir jutīgi tieši uz Sr saturu, nevis uz Pb saturu.

5.4. Relaksoru stāvokļa apraksts

Kā jau tika minēts 2.3.3. apakšnodaļā, viens no stūrakmeņiem, kas tiek bieži izmantots dielektriskās relaksācijas aprakstam segnetoelektriskajos relaksoros, ir Fogela-Fulčera likums, kura pielietojums paceļ jautājumu par dielektrisko dispersiju zem iesalšanas temperatūras T_f . Nav skaidra arī iesalšanas procesa interpretācija, relaksācijas laikam pieaugot ārpus reāla eksperimenta laika skalas un segnetoelektriskajam relaksoram reāli jau nonākot iesalušā stāvoklī. Pie tam T_f ir tikai formāls parametrs un ir apšaubāmi arī mēģinājumi sasaistīt to ar fāžu pārejas temperatūru T_t , kā tas tiek darīts PMN gadījumā. Tādēļ šajā darbā tiek aplūkota cita pieeja dielektriskās dispersijas aprakstam.

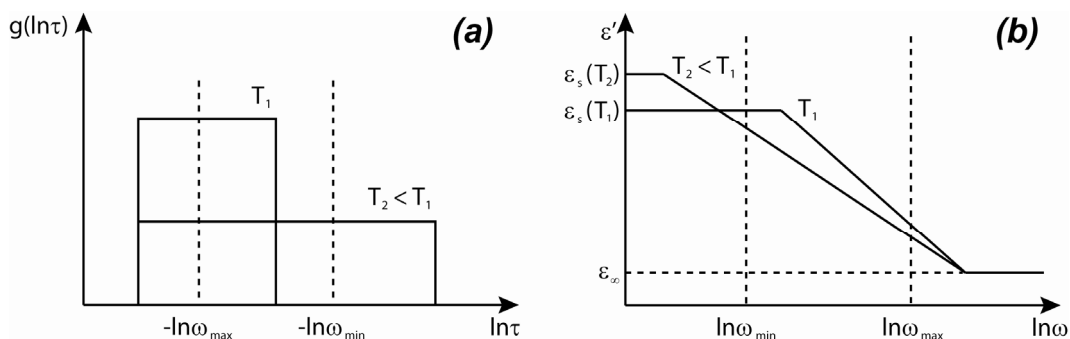
Zemo temperatūru ε' dispersija (pie $T \ll T_m$) parasti ir lineāri dilstoša $\ln \omega$ funkcija (kur $\omega = 2\pi f$ – cikliskā frekvence), savukārt ε'' pie zemām temperatūrām nav atkarīga no frekvences [147, 259, 260]:

$$\begin{aligned} \varepsilon'(\omega, T) &= A(T) - B(T) \cdot \ln \omega \\ \varepsilon''(\omega, T) &= \text{const} \end{aligned} \quad (5.4)$$

Tika parādīts, ka šāda uzvedība seko no relaksācijas laiku τ sadalījuma funkcijas [260] (5.28. att. a):

$$g(\ln \tau) = \begin{cases} C = \text{const}, & \tau_{\min} < \tau < \tau_{\max} \\ 0, & \tau < \tau_{\min} \text{ vai } \tau > \tau_{\max} \end{cases}, \quad (5.5)$$

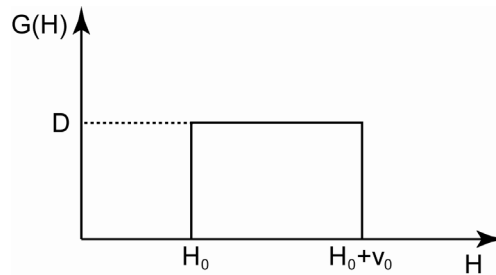
ja aplūkotās frekvences atrodas diapazonā $\tau_{\min} \ll 1/\omega \ll \tau_{\max}$, kur τ_{\min} un τ_{\max} ir relaksācijas laiku sadalījuma apakšējā un augšējā robežas.



5.28. att. a) Relaksācijas laiku sadalījuma funkcija. Laukums starp $-\ln \omega_{\max}$ un $-\ln \omega_{\min}$ reprezentē mērījuma frekvenču apgabalu; b) $\varepsilon'(\omega)$ shematiska reprezentācija, kas ilustrē dielektriskās dispersijas galvenās īpašības

$\varepsilon^*(\omega)$ šādai sadalījuma funkcijai ir precīzi aprēķinājies Frēlihs [261], izmantojot simetrisku divu minimumu potenciāla barjeru sadalījuma funkciju $G(H)$ (5.29. att.):

$$G(H) = \begin{cases} D = \text{const} > 0, & H_0 < H < H_0 + v_0 \\ 0, & H < H_0 \text{ vai } H > H_0 + v_0 \end{cases} \quad (5.6)$$



5.29. att. Divu simetrisku minimumu potenciāla barjeru sadalījums

Šī sadalījuma robežas ir saistīts ar relaksācijas laiku sadalījuma robežām sekojošā veidā:

$$\tau_{\min} = \frac{\pi}{2 \cdot \omega_a} \cdot e^{\frac{H_0}{k \cdot T}}$$

$$\tau_{\max} = \frac{\pi}{2 \cdot \omega_a} \cdot e^{\frac{H_0 + v_0}{k \cdot T}} = \tau_{\min} \cdot e^{\frac{v_0}{k \cdot T}}$$
(5.7)

kur ω_a ir tā saucamā „mēģinājuma” frekvence (*attempt frequency*). No vienādojumiem, kas iegūti darbā [261], seko, ka pie $\tau_{\min} \ll 1/\omega \ll \tau_{\max}$ dielektriskajai dispersijai ir forma, kas atbilst izteiksmei (5.4). Parametru C un D vērtībām nav patstāvīgas nozīmes, tie pazūd no izteiksmēm normēšanas rezultātā.

Koeficientus A un B var izteikt caur G(H) parametriem un starpību starp dielektrisko caurlaidību zem un virs dispersijas apgabala ($\epsilon_s - \epsilon_\infty$):

$$B(T) = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \cdot \frac{k \cdot T}{v_0}$$
(5.8)

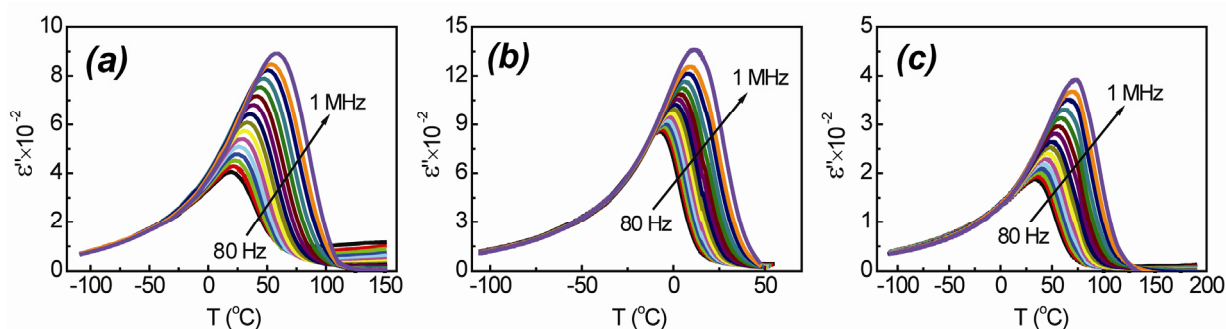
$$A(T) = \epsilon_\infty - B(T) \cdot \ln \tau_{\min}$$
(5.9)

$$\epsilon'' = \frac{\pi}{2} \cdot B$$
(5.10)

Šāda vienkārša sakarība starp ϵ' un ϵ'' seko arī no diezgan vispārīgiem apsvērumiem 5.28. att. b parādītajai $\epsilon'(\ln \omega)$ atkarībai [259, 262]:

$$\epsilon'' = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\partial \epsilon'(\omega)}{\partial (\ln \omega)}$$
(5.11)

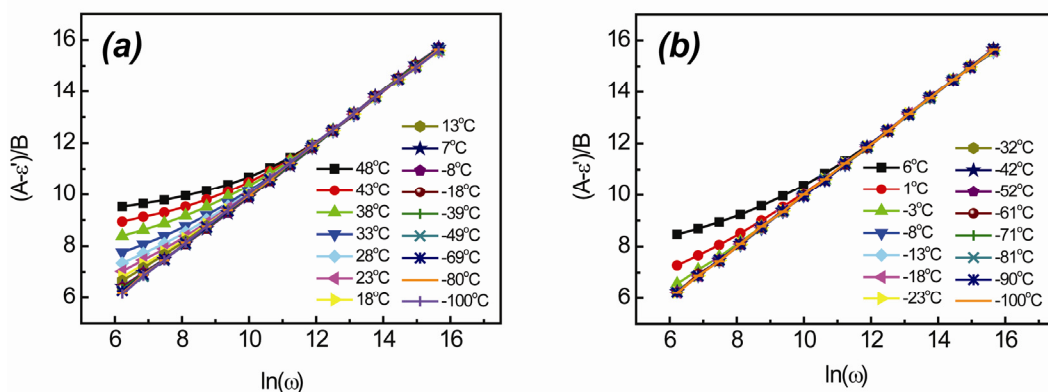
Šajā darbā piedāvājam šādu vienkāršu pieeju paplašināt visā dielektriskās dispersijas temperatūru apgabālā, kur relaksācijas sadalījuma funkcija var tikt uzskatīta par platu, t.i., pie nosacījuma $\tau_{\max} \gg \tau_{\min}$. Pirmkārt, šis pieņēmums ir balstīts uz bieži aplūkoto $\epsilon''(T, \omega)$. Kā mēs esam konstatējuši sastāvam 0,4NBT-0,5ST-0,1PT (5.30. att. a) un kā tas ir redzams arī no citu autoru eksperimentiem [155, 260, 262], segnetoelektriskajiem relaksoriem eksistē pamatlīkne $\epsilon''(T, \omega)$ zemo temperatūru apgabālā, kam raksturīga no frekvences neatkarīga $\epsilon''(T)$ frekvenču diapazonā, kurš pieaug uz zemo frekvenču pusi, pazeminoties temperatūrai. Pie zemām temperatūrām šis diapazons ir pietiekoši liels, lai ietvertu visas eksperimentāli izmantotās frekvences. Tā kā $\epsilon''(\omega)$ ir proporcionāla sadalījuma funkcijai $g(\ln(\omega))$ [263], no frekvences neatkarīga ϵ'' noteiktā frekvenču diapazonā atbilst no relaksācijas laika neatkarīgai sadalījuma funkcijai atbilstošā relaksācijas laiku diapazonā, kas paplašinās uz lielāku relaksācijas laiku pusi, temperatūrai pazeminoties. Tas pamato vienkāršās sadalījuma funkcijas (izteiksme (5.5)) izmantošanu dielektriskās dispersijas aprakstam segnetoelektriskajos relaksoros. Atbilstošā ϵ' uzvedība ir shematiski parādīta 5.28. att. b. Šī atkarība kvalitatīvi atbilst reāli novērotajai $\epsilon'(\ln\omega)$ atkarībai, pieņemot, ka robeža starp $\epsilon'(\ln\omega) \sim \ln(\omega)$ un $\epsilon'(\ln\omega) = \text{const}$ ir izplūdusi. Ir svarīgi ņemt vērā, ka piedāvātais apraksts nevar tikt apvienots ar iesalšanu ($\tau \rightarrow \infty$), lai izvairītos no neierobežotas ϵ_s palielināšanās, pieaugot τ . Citiem vārdiem, dispersijas apgabala augšējai robežai τ_{\max} vienmēr jāpastāv. Protams, kā tas seko no iepriekš izdarītajiem pieņēmumiem, apraksts, kas ietver izteiksmes (5.4) un (5.5), var tikt izmantots temperatūru un frekvenču diapazonā, kur izpildās nosacījums $\tau_{\min} \ll 1/\omega \ll \tau_{\max}$ un reālās sadalījuma funkcijas malas, kas nevar tikt reprezentētas ar vertikālām līnijām (5.28. att.), ir šauras vai vismaz ar platumu, kas nozīmīgi nemainās līdz ar temperatūru. Šis pēdējais pieņēmums daudzos gadījumos tiek ievērots temperatūru diapazonā dielektriskās caurlaidības imaginārās daļas $\epsilon''(T)$ maksimuma tuvumā.



5.30. att. $\epsilon''(T, \omega)$ dzesēšanas līknes sastāviem a) 0,4NBT-0,5ST-0,1PT; b) 0,9PMN-0,1PT; c) PLZT-9

Lai paplašinātu mūsu secinājumus ārpus vienas konkrētas segnetoelektrisko relaksoru sistēmas, augstāk aprakstīto pieeju esam izmantojuši ne tikai 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT, bet arī 0,9PMN-0,1PT un $(\text{Pb}_{0,91}\text{La}_{0,09})(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})\text{O}_3$ (PLZT-9) dispersijas aprakstam. Iegūtie $\varepsilon''(T, \omega)$ rezultāti (5.30. att.) skaidri parāda, ka ir iespējams paplašināt sadalījuma funkcijas $g(\ln\tau)$ (izteiksme (5.5)) pielietojamību virs zemo temperatūru apgabalu arī šiem segnetoelektriskajiem relaksoriem. Šādas pieejas pamatotība ir atspoguļota 5.31. att., kur parametri A un B (izteiksme (5.4)) ir aprēķināti, „sabīdot kopā” pie mērīto frekvenču diapazona augšējās robežas $\varepsilon'(\omega)$ atkarības, kas uzņemtas pie dažām temperatūrām. Kā tas seko no parādītās līkņu saimes, noliece no kvazilineārās pamatlīknes, novērojama pie zemākām frekvencēm un samazinās, temperatūrai pazeminoties. Iegūtās parametra B(T) vērtības atbilst $\varepsilon''(T)$ pamatlīknei, kas norāda uz izteiksmes (5.11) pareizību.

Arī gadījumā, ja augstāk aprakstītais $\varepsilon''(T, \omega)$ raksturs neatbilst visiem zināmajiem eksperimentālajiem rezultātiem, kas iegūti segnetoelektriskajiem relaksoriem, uzskatām, ka tas ir diezgan tipisks un sniedz iespēju piemērot vienu un to pašu relaksācijas aprakstu abās pusēs formāli ekstrapolētai temperatūrai T_f . Pie tam var pieņemt, ka arī to $\varepsilon''(\ln(\omega))$ eksperimentālo rezultātu, kas satur izplūdušu maksimumu, aprakstam šī pieeja var tik izmantota un $g(\ln\tau)$ maksimumam ir nebūtiska loma.



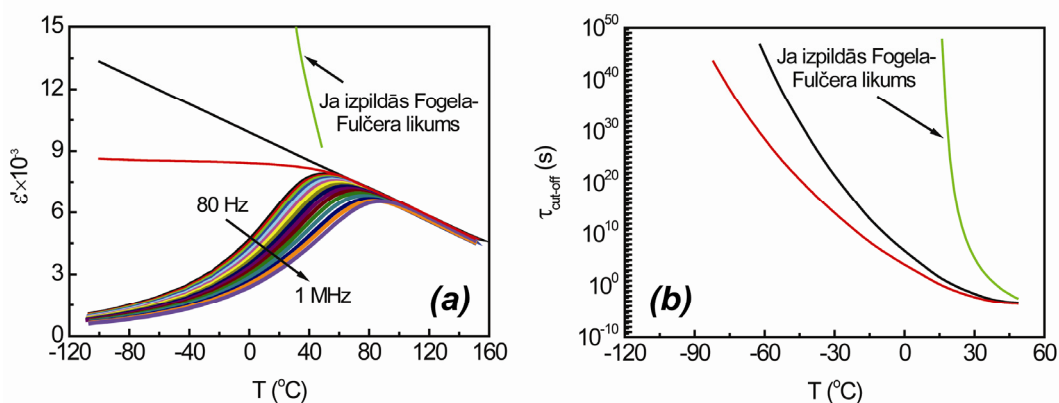
5.31. att. $(A - \varepsilon')$ atkarība no frekvences, kas atspoguļo noliekšanos no lineārās atkarības pie vairākām temperatūrām sastāviem a) 0,4NBT-0,5ST-0,1PT; b) 0,9PMN-0,1PT

Izmantojot dielektriskās caurlaidības temperatūras atkarības maksimumu $T_m(f)$, 5.2.1. apakšnodaļā tika noteikta arī T_f vērtība. Ir jāuzsver, ka dispersijai nav raksturīga uzvedības maiņa, kas nošķirtu temperatūras apgabalus virs un zem T_f , kur saskaņā ar Fogela-Fulčera likuma interpretāciju par dielektrisko dispersiju jābūt atbildīgiem diviem dažādiem mehānismiem.

Tā kā parametra B vērtība atspoguļo dalījumu $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/\nu_0$, aprakstītā pieeja neļauj aprēķināt τ_{\max} bez papildus pieņēmumiem attiecībā uz ϵ_s temperatūru apgabālā zem T_m . Tādēļ esam mēģinājuši novērtēt $\tau_{\max}(T)$, pieņemot dažādus iespējamās $\epsilon_s(T)$ tendences scenārijus. Pieņemot, ka statiskā dielektriskā caurlaidība $\epsilon_s \sim n\mu^2/(kT)$, kur μ – dipola moments, n – dipola momentu koncentrācija, un līdz ar to nevarētu samazināties, kā arī neierobežoti pieaugt, ja temperatūra tiek pazemināta, var aplūkot divus raksturīgus gadījumus (5.32. att. a):

1. Eksperimentāli novērotais dielektriskās caurlaidības temperatūras atkarības maksimums pie zemām frekvencēm ir tuvs maksimālajai vērtībai $n\mu^2$ un, neņemot vērā kT ietekmi, ϵ_s zem šī maksimuma nav atkarīgs no temperatūras;
2. $\epsilon_s(T)$ kvazilineārā daļa, kas eksistē nelielā temperatūru rajonā virs $T > T_m$, var tikt ekstrapolēta uz zemo temperatūru pusi.

$\tau_{\max}(T)$, kas aprēķināts sasakaņā ar izteiksmēm (5.7) un (5.8), uzrāda palielināšanos, temperatūrai samazinoties, visā zemo temperatūru diapazonā (5.32. att. b). Tomēr, pat ja τ_{\max} sasniedz milzīgas vērtības un realitātē reprezentē iesalušus polāros nanoapgabalus, nozīmīga dielektriskās relaksācijas daļa paliek relaksācijas laiku sadalījuma apgabālā, kas atbilst mērlauka frekvencei, un dod ieguldījumu eksperimentāli novērotajai dielektriskajai dispersijai. Tāpat 5.32. att. a ir parādīta pie $T < T_m$ aprēķinātā $\epsilon_s(T)$ atkarība, ja izpildās Fogela-Fulčera likums. Kā redzams, lai aprakstītu eksperimentāli novēroto $\epsilon'(T, \omega)$ atkarību pie $T < T_m$, $\epsilon_s(T)$ ir strauji jāpieaug, pazeminoties temperatūrai.



5.32. att. Iespējamie $\epsilon_s(T)$ scenāriji pie $T < T_m$ (a) un atbilstoši aprēķinātie $\tau_{\max}(T)$ (b). Ir parādīta arī Fogela-Fulčera uzvedība

Diezgan formāli ekstrapolētā iesalšanas temperatūra T_f bieži tiek interpretēta kā neergodicitātes ieslēgšanās pie $T < T_f$ [184, 264]. Piedāvātais dielektriskās dispersijas apraksts, pat bez formālas iesalšanas, ko nosaka $\tau_{\max} \rightarrow \infty$, daļai polāro nanoapgabalu, kas ietilpst

$g(\ln(\tau))$, satur „reālu” iesalšanas stāvokli temperatūru diapazonā, kur šo polāro nanoapgabalu relaksācijas laiks τ pārsniedz reālā eksperimenta laika skalu, savukārt pārējā relaksācijas laiku spektra daļa nodrošina ieguldījumu dielektriskajā dispersijā. Tas ir spēkā pie temperatūrām gan virs, gan zem T_f . Pēc mūsu domām, šāda koncepcija ir lielākā mērā saskaņā ar eksperimentālām liecībām, ka atmiņas efekts, kas varētu būt saistīts ar neergodicitāti, acīmredzami pastāv arī virs T_f [265].

5.5. Dielektriskā nelinearitāte

Šajā apakšnodaļā ir aplūkota dielektriskā nelinearitāte, kam mēdz būt diezgan liela nozīme segnetoelektrisko relaksoru pielietojumos. Segnetoelektriskajos relaksoros šai parādībai ir savādāks raksturs salīdzinājumā ar klasiskiem segnetoelektriķiem, kas lielākoties ir saistīts ar polāro nanoapgabalu reakciju uz elektrisko lauku. Vienkāršā superparaelektriskā modelī [124, 254, 266] nelinearitāte var tikt aprakstīta kā nemijiedarbojošos termiski ierosinātu dipolu orientācijas atkarība no elektriskā lauka lokālās enerģijas reljefā, kurā potenciālās barjeras starp enerģētiskajiem minimumiem ir radījusi anizotropija. Saskaņā ar darbu [254] vienass simetrijas gadījumā dipolu ansambļa makroskopiskās polarizācijas atkarība no elektriskā lauka var tikt izteikta kā:

$$P = P_{\max} \cdot \tanh \frac{E \cdot P_s \cdot v}{k \cdot T}, \quad (5.12)$$

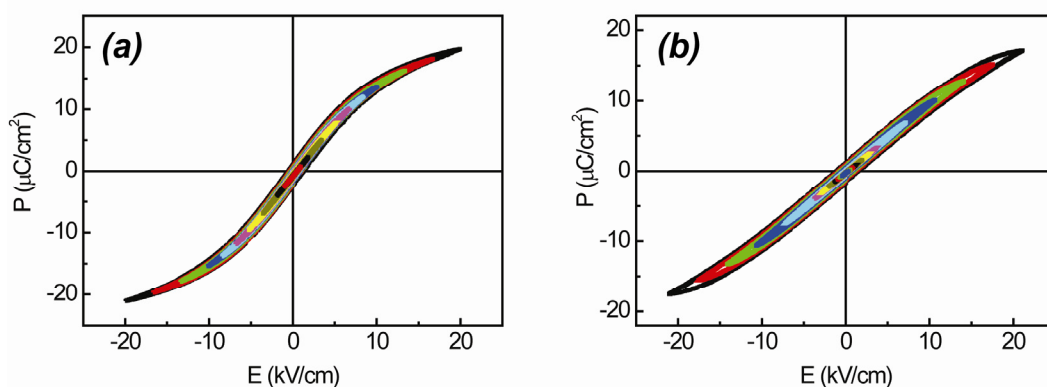
$$P_{\max} = n \cdot v \cdot P_s$$

kur P_s – spontānā polarizācija, v – polāro nanoapgabalu tilpums, n – polāro nanoapgabalu koncentrācija. Segnetoelektriskajos relaksoros jāņem vērā lokālos laukus, kurus rada gan reģa defekti (piemaisījuma jonu vai vakanču) gan polāro nanoapgabalu mijiedarbība. Pirmajā gadījumā tie ir statiski, otrajā – dinamiski [254]. Statisko defektu ietekme hidrodinamiskajā modelī izraisa nelinearitātes pazemināšanos [266].

Šajā darbā ir salīdzinātas polarizācijas un dielektrisko īpašību atkarības no elektriskā lauka cietajos šķīdumos $0,4\text{NBT}-(0,6-x)\text{ST}-x\text{PT}$ ar plaši pazīstamajiem segnetoelektriskajiem relaksoriem $0,92\text{PMN}-0,08\text{PT}$ un $(\text{Pb}_{0,9075}\text{La}_{0,0925})(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})\text{O}_3$ (PLZT-9,25). Ir novērtēts gan dielektriskās nelinearitātes raksturs, gan elektriskā lauka ietekme uz dielektrisko dispersiju, īpaši pievēršot uzmanību $\epsilon''(\ln f)$ izmaiņām, kas saskaņā ar [263] raksturo relaksācijas laiku sadalījuma funkciju.

Tika veikti arī polarizācijas pētījumi atkarībā no elektriskā lauka $P(E)$ temperatūru diapazonā, kur šādas $P(E)$ atkarības var tikt uzskatītas par atgriezeniskām jebkuras pieliktā elektriskā lauka vērtības apkārtnē, respektīvi, temperatūru apgabalā, kur histerēze var tikt ignorēta. Visiem aplūkotajiem sastāviem šajā temperatūru diapazonā ir novērojamas tā saucamās „tievās” cilpas (skat. 2.3.2. apakšnodaļu). Ņemot vērā izmantotos $P(E)$ uzņemšanas laikus, šādas atkarības pie nosacījuma, ka pietiekoši apmierinoši izpildās $P(t)=\text{const}$ pie $E=\text{const}$, var uzskatīt, ka $P(E)$ raksturo statistiskās dielektriskās caurlaidības nelinearitāti.

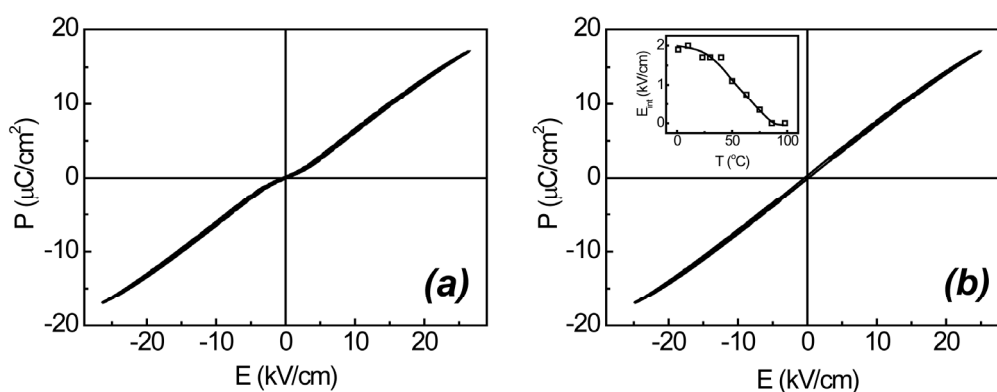
Kā parāda iegūtie rezultāti (5.33. att.), 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT un 0,92PMN-0,08PT sastāviem $P(E)$ atkarības ir diezgan līdzīgas (kā piemērs, šajā apakšnodaļā ir aplūkots tikai viens sastāvs no 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT cieto šķīdumu sistēmas ar $x=0,1$). Tās sastāv no kvazilineāras daļas pie zemām elektriskā lauka E vērtībām un noliekšanās (piesātināšanās) pie augstākām E vērtībām, kas norāda uz pāreju stāvoklī, kad visi polārie nanoapgabali ir vērsti lauka virzienā. 0,92PMN-0,08PT šī noliekšanās sākas pie zemākām elektriskā lauka vērtībām. $P(E)$ slīpums pie maziem E , kā arī $P(E)$ nelinearitāte pie augstiem E palielinās, samazinoties temperatūrai.



5.33. att. Polarizācijas atkarības no elektriskā lauka $P(E)$ pie dažādām maksimālajām elektriskā lauka E_{max} vērtībām temperatūras T_m tuvumā: 0,92PMN-0,08PT pie -5°C (a) un 0,4NBT-0,5ST-0,1PT pie 40°C (b)

PLZT-9,25 novērojama tāda pati kvazilineāra $P(E)$ uzvedība pie augstām temperatūrām, bet ir ļoti neizteikta nelinearitāte salīdzinājumā ar pārējiem diviem sastāviem. Zemo temperatūru virzienā ($T < 60^\circ\text{C}$) šim savienojumam sāk parādīties atšķirīgas īpašības. Tās izpaužas kā $P(E)$ pārliekums pie zemām elektriskā lauka vērtībām (5.34. att. a), kas pārējiem diviem sastāviem netika novērots. Pārliekums ir vāji izteikts pēc parauga atkarsēšanas un attīstās ar laiku. Ir viegli ieraudzīt, ka šāda $P(E)$ atkarība var tikt pārveidota par atkarību, kas raksturīga augsto temperatūru apgabalam, ja abas $P(E)$ daļas – virs un zem zemo lauku

pārlikuma apgabala – nobīda paralēli elektriskā lauka asij, līdz pārlikuma ietekme tiek izslēgta, tādējādi iegūstot lineāru atkarību bez pārlikuma pie zemiem elektriskiem laukiem. Šādu darbību var iztēloties kā iekšējā nobīdes lauka E_{int} (iespraudums 5.34. att. b) korekciju, kur E_{int} stabilizē polāro nanoapgabalu polarizācijas orientāciju, kāda tā ir pirms lauka pielikšanas. Iekšējā nobīdes lauka parādīšanās ir iepriekš labi dokumentēta segnetoelektriskajā stāvoklī. Ir parādīts, ka ar akseptoriem leģētā BaTiO₃ (BT) (piemēram, gadījumā, ja Ti⁴⁺ aizvieto Me³⁺) iekšējo lauku izraisa V_O-Me³⁺ veidoti dipoli (V_O ir skābekļa vakance), un V_O lēni migrē, lai dipola orientāciju pielāgotu lokālai polarizācijai [267]. Ja šī migrācija ir lēnāka par pieliktā elektriskā lauka izmaiņu, notiek polarizācijas stabilizācija domēnā pret elektriskā lauka izmaiņu, kas izpaužas kā dubultās histerēzes cilpas. Ir saprātīgi pieņemt, ka nepieciešamā skābekļa vakancu koncentrācija eksistē arī PLZT-9,25 [268] un ka vakancu migrācija var pielāgoties lokālajai polarizācijai un veicināt polāro nanoapgabalu iesalšanu temperatūru diapazonā, kur termiski aktivētā polāro nanoapgabalu pārorientācija kļūst pietiekoši lēna. No šāda viedokļa P(E) atkarība ar pārlikumu mazo lauku E rajonā var tikt uzskatīta par līdzīgu augstāk minētajam dubulto histerēzes cilpu gadījumam. Kā redzams no iesprauduma 5.34. att. b, PLZT-9,25 iekšējais elektriskais lauks samazinās, temperatūrai pieaugot.



5.34. att. P(E) PLZT-9,25 pie 30°C (a) un tā pati P(E) pēc pārlikuma pie zemām elektriskā lauka vērtībām izslēgšanas (b). Iespraudums (b) parāda iekšējā nobīdes lauka temperatūras atkarību

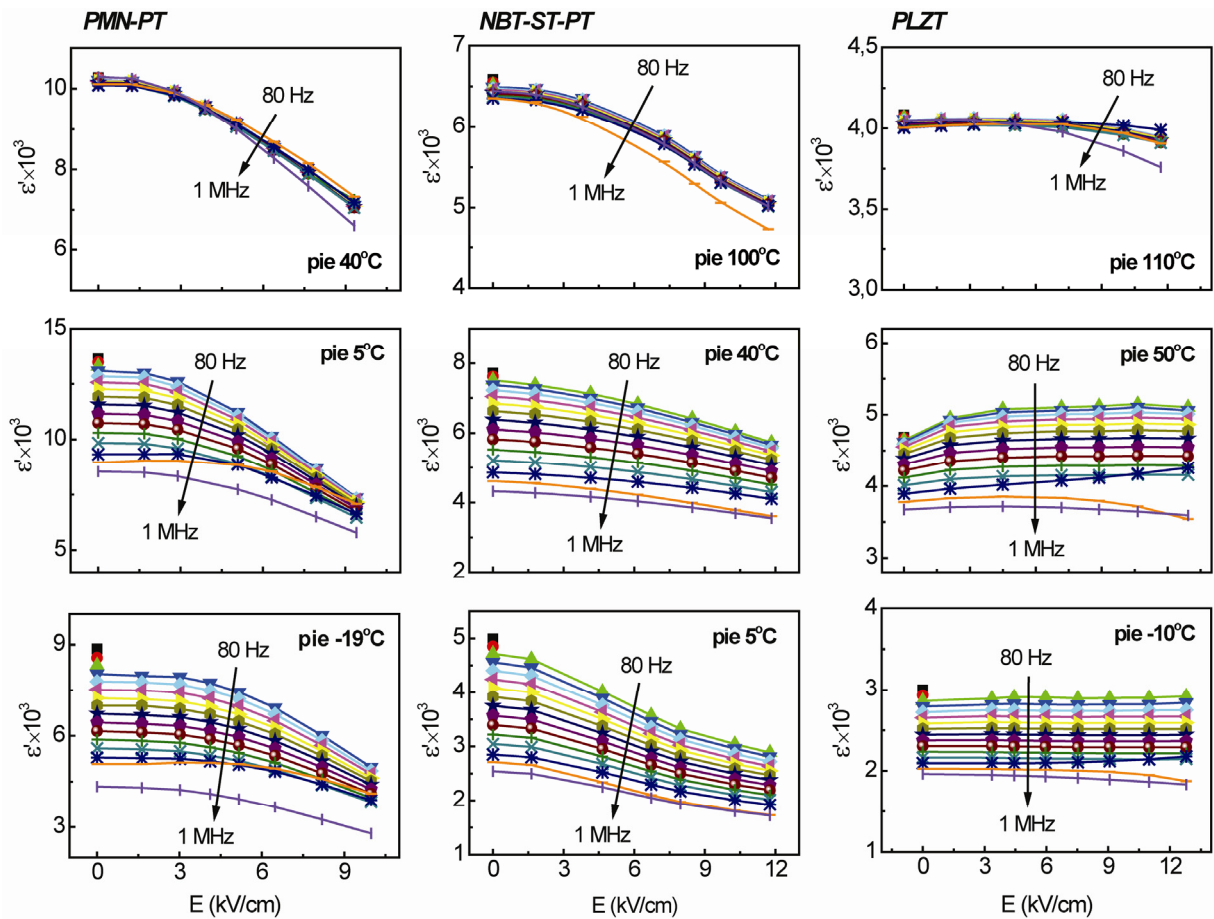
Temperatūru apgabalā, kur histerēze netiek novērota, P(E) ir atgriezenisks ikvienā E intervālā. Ņemot vērā lielo elektriskā lauka izmaiņas periodu (dažas minūtes), uzņemot P(E) atkarību, P(E) slīpums pie kādas E vērtības var tikt uzskatīts par kvazistatisko $\epsilon'(E)$ un salīdzināts ar dielektrisko caurlaidību, kas tieši nomērīta pie zemām frekvencēm, ieskaitot dielektriskās caurlaidības atkarību no nobīdes lauka.

Pieņemot, ka izteiksme (5.12) ir pielietojama dielektriskajai caurlaidībai, ir jāņem vērā divi apsvērumi. Pirmkārt, no frekvences neatkarīgā $\epsilon'(T)$ daļa virs dielektriskās caurlaidības maksimuma parasti tiek aprakstīta ar pakāpes likumu (izteiksme (2.3) 2.3.3. apakšnodaļā). Savukārt no temperatūras neatkarīgiem dipola momentiem no izteiksmes (5.12) izriet Kirī-Veisa likums, kas nesaskan ar eksperimentāli novēroto $\epsilon'(T)$ atkarību. Tādēļ, lai pielāgotu izteiksmi (5.12) dielektriskās caurlaidības temperatūras atkarībai, jāaplūko polāro nanoapgabalu koncentrācijas, tilpuma, polarizācijas un savstarpējās mijiedarbības atkarības no temperatūras [254]. Otrkārt, temperatūru apgabalā, kur eksistē zemfrekvenču dielektriskā dispersija un kas sākas pie temperatūrām dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūras T_m tuvumā, kā izriet no izteiksmes (5.7), relaksācijas laiku sadalījums var tikt iegūts no potenciāla barjeru sadalījuma, kas vismaz daļēji ir izskaidrojamas ar polāro nanoapgabalu izmēra sadalījumu [269]. Pieņemot, ka polāro nanoapgabalu tilpums ir proporcionāls dipola momentam, no šī pieņēmuma seko, ka relaksācijas laiks eksponenciāli pieaug, pieaugot polāro nanoapgabalu dipola momentam. Šāds secinājums nesaskan ar tradicionālo pieeju sadalījuma funkcijai, kur tiek pieņemts, ka dipola moments ir fiksēts. No nevienādības $\tau_{\min} \gg 1/\omega_a$ ($\omega_a = 2\pi f_0$) seko, ka $H_0 > kT$ (skat. 5.4. apakšnodaļu). Temperatūru apgabalā ap T_m ir novērota kvazilineāra $P(E)$ atkarība arī zem vairākus kV/cm liela nobīdes lauka. Saskaņā ar izteiksmi (5.12), tas atbilst citai nevienādībai – $\mu E \ll kT$ (kur μ ir dipola moments). Saliekot kopā abas nevienādības, iegūstam $\mu E \ll H_0$ pat pie $T \sim T_m$ un diezgan lielām E vērtībām. Tas nozīmē, ka pat liels elektriskais lauks nozīmīgi neietekmē enerģijas reljefu, kurā atrodas polārie nanoapgabali, vismaz dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūru apgabalā.

Dielektriskās caurlaidības nelinearitāte frekvenču apgabalā 100 Hz – 1 MHz tika mērīta pie trīs dažādām temperatūrām:

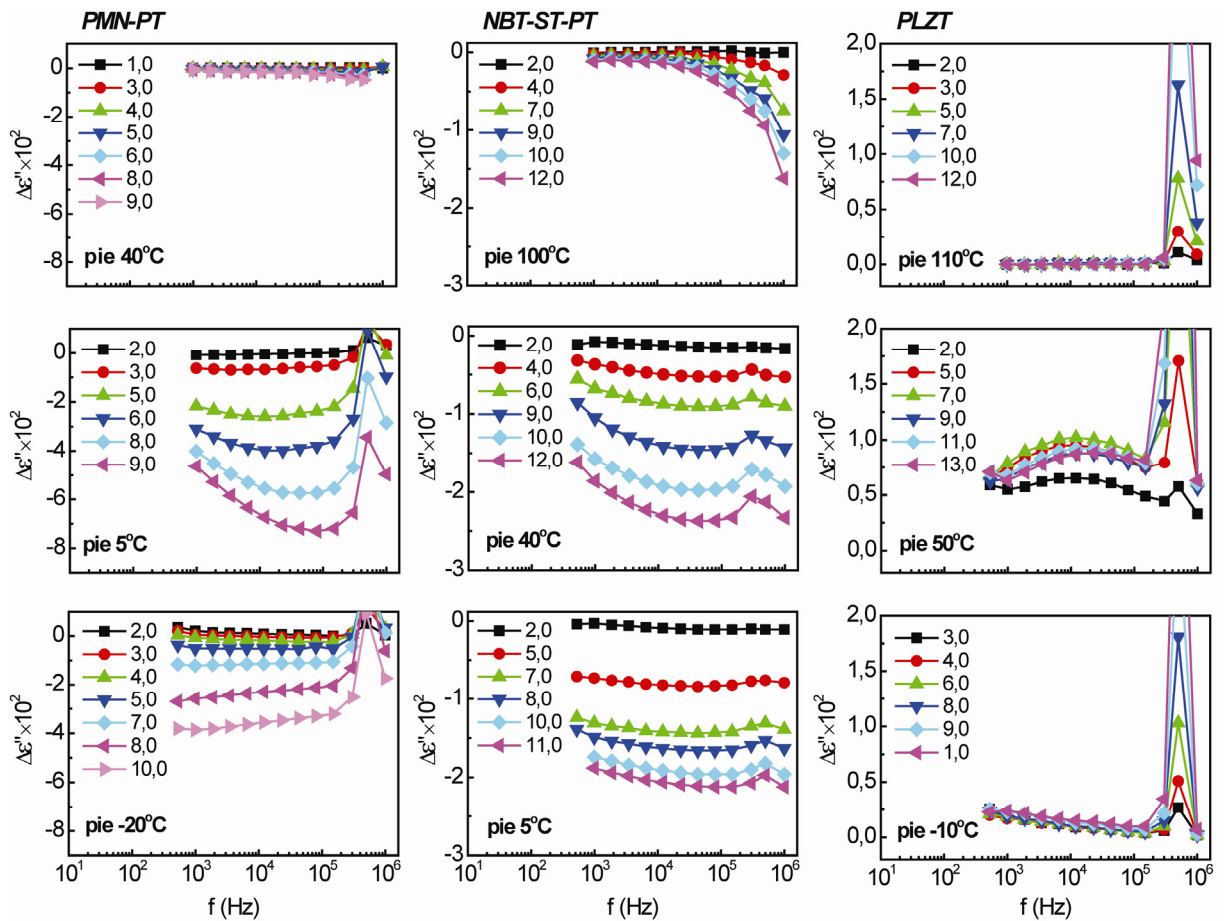
- virs dielektriskās caurlaidības maksimuma, noteikta pie augstām frekvencēm;
- dielektriskās caurlaidības maksimuma rajonā;
- zem dielektriskās caurlaidības maksimuma.

Virš $\epsilon'(T)$ maksimuma dielektriskā caurlaidība ir gandrīz neatkarīga no frekvences (5.35. att.). 0,4NBT-0,5ST-0,1PT un 0,92PMN-0,08PT nobīdes elektriskā lauka (E_+) palielināšana izraisa dielektriskās caurlaidības samazināšanos, kas kvalitatīvi atbilst nomērītajai $P(E)$ atkarībai. Tāds pats $\epsilon'(E_+)$ atkarības raksturs saglabājas pie abām zemākām temperatūrām. $\epsilon'(E_+)$ atkarība ir vairāk izteikta pie zemākām frekvencēm. Kopumā šāds nelinearitātes raksturs atbilst termoaktivētai polāro nanoapgabalu pārorientācijai ārējā elektriskajā laukā [270].



5.35. att. Dielektriskās caurlaidības reālā daļa atkarībā no nobīdes elektriskā lauka $\epsilon'(E=)$ 0,92PMN-0,08PT, 0,4NBT-0,5ST-0,1PT un PLZT-9,25 pie trīs temperatūrām: virs T_m , T_m rajonā un zem T_m

Elektriskā lauka iedarbības uz relaksācijas laiku sadalījumu izpētei piemērotāka ir dielektriskās caurlaidības imaginārās daļas frekvenču atkarība $\epsilon''(\text{Inf})$ (5.36. att.), kas tieši raksturo sadalījuma funkcijas formu [259], pieņemot, ka relaksācijas laiku sadalījums ir plats. Pie temperatūrām, kas ievērojami augstākas par T_m , 0,4NBT-0,5ST-0,1PT un 0,92PMN-0,08PT ϵ'' vērtības un līdz ar to arī elektriskā lauka izraisītā izmaiņa ir niecīga. T_m tuvumā izmaiņas $\Delta\epsilon''(\text{Inf})=\epsilon''(E,\text{Inf})-\epsilon''(E=0,\text{Inf})$ absolūtā vērtība šiem sastāviem ievērojami palielinās, pieaugot laukam. Pie tam šī izmaiņa palielinās, frekvencei pieaugot, izņemot šauru frekvenču apgabalu virs 100 kHz, kur izteiktā anomālija varētu būt saistīta ar elektriskā lauka izraisīto elektromehānisko rezonansi. Šāds dielektriskās nelinearitātes raksturs neatbilst augstāk minētajam superparaelektriskajam modelim [124, 254, 266], saskaņā ar kuru lielākām izmaiņām būtu jānotiek spektra daļā ar lielākiem relaksācijas laikiem, kas atbilst zemāku frekvenču diapazonam. Temperatūru apgabalā zem T_m elektriskā lauka izraisītā izmaiņa $\Delta\epsilon''(\text{Inf})$ ievērojami samazinās un atkarība no frekvences kļūst mazāk izteikta. Lai gan



5.36. att. Starpība starp ϵ'' , nomērītu pie dažādām nobīdes lauka vērtībām $E_{\neq 0}$, un ϵ'' , nomērītu pie $E_{=0}$, atkarībā no frekvences sastāviem 0,92PMN-0,08PT, 0,4NBT-0,5ST-0,1PT un PLZT-9,25 pie trīs dažādām temperatūrām: virs T_m , T_m rajonā un zem T_m (elektriskā lauka vērtības uzrakstos ir dotas kV/cm)

sastāvam 0,92PMN-0,08PT tomēr novērojama neliela $\Delta\epsilon''(\ln f)$ atkarība no frekvences, kas vismaz pēc rakstura atbilst superparaelektriskajam modelim – lielākās izmaiņas skar tieši zemo frekvenču diapazonu. Ņemot vērā, ka elektriskais lauks nozīmīgi nemaina $\epsilon''(\ln f)$ formu, E_{\neq} ietekmei uz dielektrisko caurlaidību jābūt saistītai ar statistiskās dielektriskās caurlaidības ϵ_s samazināšanos. Tomēr ϵ_s ir diezgan formāls parametrs un reprezentē dipolu koncentrācijas un dipola momenta kvadrāta reizinājumu $n \cdot \mu^2$. Ja tiek pieņemts, ka relaksācijas laiku sadalījums korelē ar polāro nanoapgabalu dipola momentu μ sadalījumu, tad sadalījuma funkcijas daļai pie augstākiem τ jābūt ietekmētai vairāk. Šādas korelācijas trūkums paceļ jautājumu par sakarību starp relaksācijas laiku sadalījumu un polāro nanoapgabalu izmēru.

PLZT-9,25 dielektriskās caurlaidības reālā daļa virs T_m nav atkarīga no frekvences un ir vāji atkarīga no elektriskā lauka salīdzinājumā ar abiem pārējiem sastāviem (5.35. att.). T_m rajonā $\epsilon'(f)$ neliela palielināšanās, pieaugot E_{\neq} , ir novērota pie zemām E_{\neq} vērtībām, īpaši pie zemām frekvencēm. Savukārt pie augstākām nobīdes lauka vērtībām $\epsilon'(E_{\neq})$ atkarība ir ļoti

vāja. Šāda $\epsilon'(E=)$ atkarība atbilst $P(E)$ mērījumiem, kam ir izteikts pārliekums zemo elektrisko lauku rajonā un kvazilineāra atkarība pie lielākiem laukiem. Zemo temperatūru apgabalā labi izteiktā dielektriskā dispersija nav atkarīga no elektriskā lauka. Darbā [266] tika parādīts, ka dielektriskā caurlaidība nav atkarīga no elektriskā lauka dipolu ansamblim, ja $E < E_{int}$. Tādējādi atšķirība dielektrisko īpašību atkarībā no elektriskā lauka, salīdzinot ar diviem pārējiem pētāmajiem sastāviem, apstiprina pieņēmumu par lielajiem lokālajiem laukiem, kas eksistē PLZT-9,25.

PLZT-9,25 $\epsilon''(f)$ ir tikai neliela izmaiņa dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūras T_m rajonā. Gandrīz visā temperatūru apgabalā $\epsilon''(f)$ nemainās, pieliekot ārējo elektrisko lauku (5.36. att.).

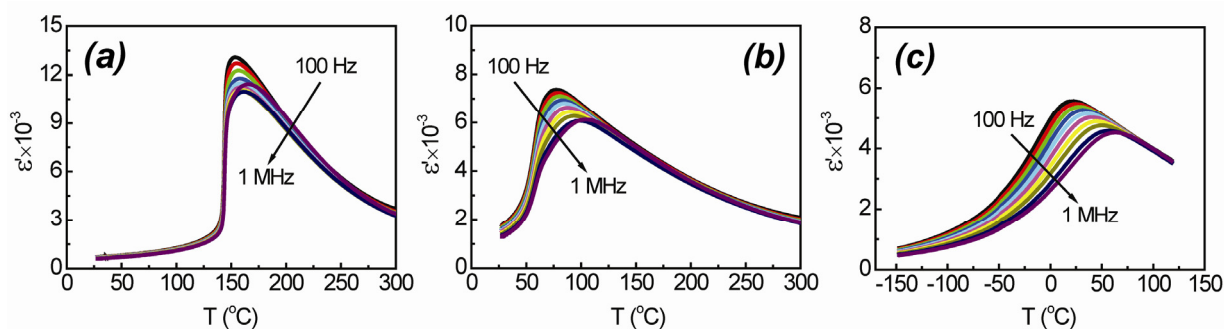
Kopumā no iegūtajiem rezultātiem var secināt, ka pētītajiem 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT cietajiem šķīdumiem ir izteikta segnetoelektriskajiem relaksoriem raksturīga nelinearitāte, līdzīgi 0,92PMN-0,08PT. Lielu iekšējo lauku klātbūtnē, līdzīgi kā PLZT-9,25, šiem sastāviem nav raksturīga.

5.6. Modificēti NBT-ST-PT cietie šķīdumi

5.6.1. NBT-ST-PT cietie šķīdumi ar NaNbO_3 un PMN

NBT-ST-PT veido cietos šķīdumus arī ar citām komponentēm. Šajā apakšnodaļā ir aplūkoti četrkāršie 0,4NBT-0,4ST-0,2PT cietie šķīdumi ar NaNbO_3 (NN) un $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN).

Dielektriskās caurlaidības temperatūras un frekvenču atkarības $\epsilon'(T, f)$ $(1-x)(0,4\text{NBT}-0,4\text{ST}-0,2\text{PT})-x\text{NN}$ cietajiem šķīdumiem ir parādītas 5.37. att. Ir redzams, ka NN pievienošana izraisa dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūras samazināšanos un veicina relaksoru stāvokļa attīstīšanos, izejot cauri tiem pašiem starpstāvokļiem kā 0,4NBT-(0,6-x)ST-xPT gadījumā, bet pretējā virzienā. Respektīvi, cietajam šķīdumam ar NN koncentrāciju $x=0,04$ novērota spontānu fāžu pāreja starp segnetoelektrisko un relaksoru stāvokļiem pie temperatūras zem relaksējoša dielektriskās caurlaidības maksimuma, kamēr sastāvam ar NN koncentrāciju $x=0,10$ fāžu pāreju iespējams inducēt tikai ar elektrisko lauku. Koeficienti, kas iegūti no aproksimācijas ar pakāpes likumu virs T_m , parādīti 5.4. tab. Šo koeficientu koncentrāciju atkarībai nav noteiktas tendences, kas norādītu uz $\epsilon'(T, f)$ izplūduma palielināšanos, pieaugot NN saturam.



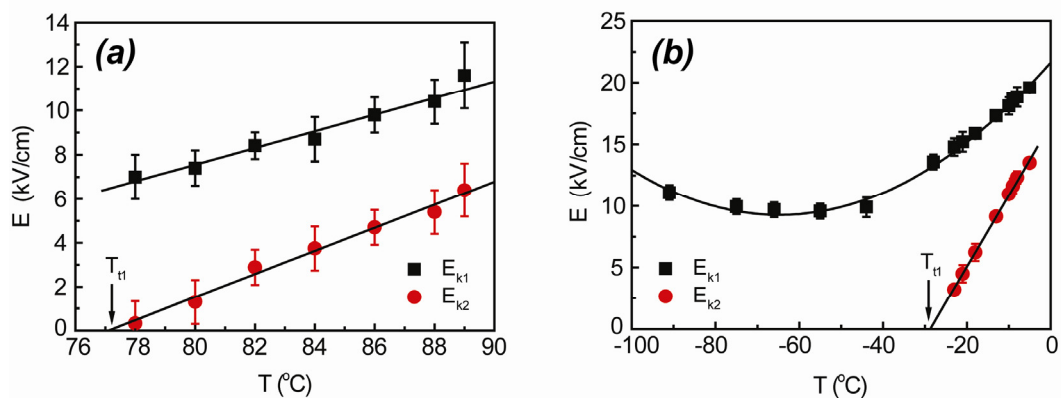
5.37. att. Dielektriskās caurlaidības ϵ' atkarības no temperatūras pie vairākām fiksētām frekvencēm $(1-x)(0,4\text{NBT}-0,4\text{ST}-0,2\text{PT})-x\text{NN}$ cietajiem šķīdumiem ar NN koncentrācijām $x=0,00$ (a), $x=0,04$ (b), $x=0,10$ (c) (dzēsēšanas līknes)

5.4. tabula

Pakāpes likuma aproksimācijas parametri C un γ , iegūti no $\epsilon'(T)$ dzēsēšanas līknēm pie 1 kHz virs T_m cieto šķīdumu sistēmām $(1-x)(0,4\text{NBT}-0,4\text{ST}-0,2\text{PT})-x\text{NN}$ un $(1-x)(0,4\text{NBT}-0,4\text{ST}-0,2\text{PT})-x\text{PMN}$

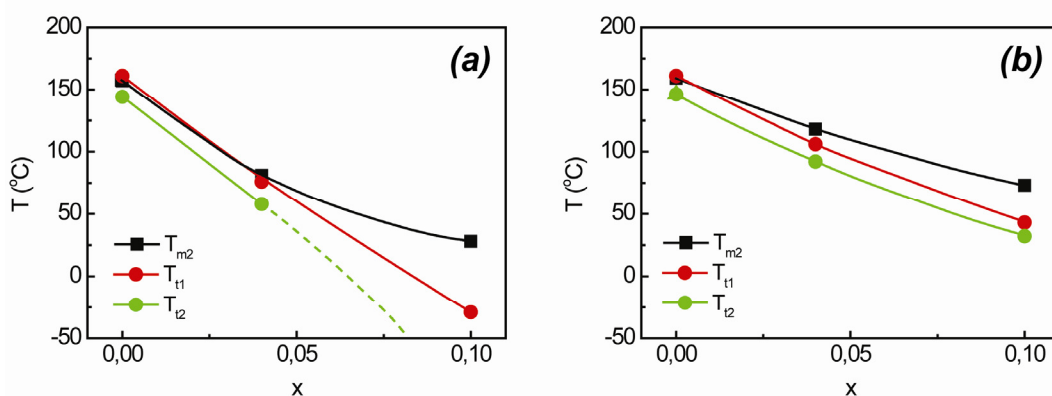
Koncentrācija	Sastāvi ar NN		Sastāvi ar PMN	
	$C \times 10^8 \text{ (K}^{-\gamma}\text{)}$	γ	$C \times 10^8 \text{ (K}^{-\gamma}\text{)}$	γ
$x=0,00$	5,07	1,59	5,07	1,59
$x=0,04$	6,83	1,59	3,77	1,74
$x=0,10$	5,30	1,64	1,56	1,88

Polarizācijas histerēzes cilpu mērījumi uzrāda vāji izteiktu dubulto histerēzi sastāviem gan ar $x=0,04$, gan ar $x=0,10$. No kritisko elektrisko lauku temperatūras atkarībām (5.38. att.) ir redzams, ka abiem sastāviem raksturīga spontāna fāžu pāreja no segnetoelektriskā relaksoru stāvoklī pie temperatūras $T_{tE}=T_{t1}$, kur $E_{k2}=0$. Šī temperatūra sakrīt ar lēcieni $\epsilon'(T)$ atkarībā, kas uzņemta sildot. Lai gan tieši neesam to novērojuši, sastāvam ar $x=0,04$ formāli arī E_{k1} sasniedz nulli pie noteiktas temperatūras. Par to liecina lēcieni $\epsilon'(T)$ atkarībā pie temperatūras T_{t2} , kas norāda uz spontānu fāžu pāreju no relaksoru segnetoelektriskā stāvoklī. Savukārt segnetoelektriskais stāvoklis sastāvam ar $x=0,10$ var tikt panākts, tikai pieliekot elektrisko lauku, līdzīgi kā PMN, uz ko norāda minimums E_{k1} temperatūras atkarībā. Starpība starp temperatūrām T_m (T_{m1} – sildot, T_{m2} – dzesējot) un T_t (T_{t1} – sildot, T_{t2} – dzesējot) palielinās, pieaugot NN koncentrācijai, liecinot par relaksoru stāvokļa stabilitātes palielināšanos (5.39. att. a).



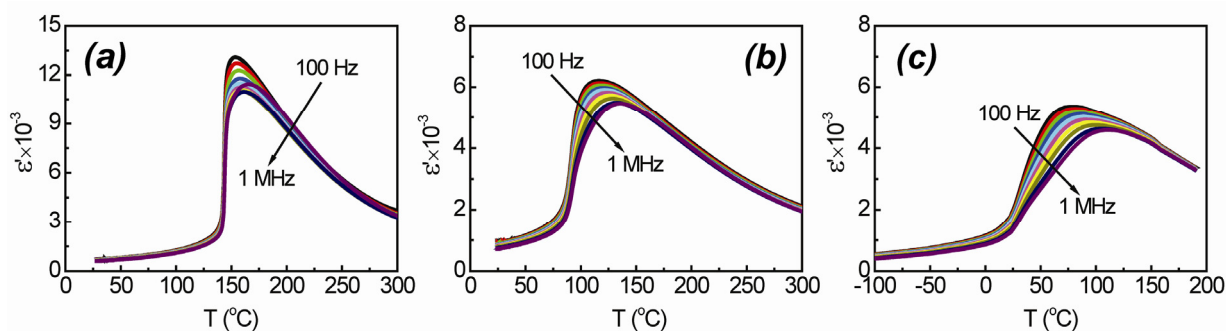
5.38. att. Kritisko elektrisko lauku E_{k1} un E_{k2} temperatūras atkarības $(1-x)(0,4\text{NBT}-0,4\text{ST}-0,2\text{PT})-x\text{NN}$ cietajiem šķīdumiem ar $x=0,04$ (a) un $x=0,10$ (b)

PMN pievienošanai $(1-x)(0,4\text{NBT}-0,4\text{ST}-0,2\text{PT})-x\text{PMN}$ cietajos šķīdumos ir ļoti līdzīga ietekme (5.40. att., 5.39. att. b, 5.4. tab.). Atšķirībā no NN pakāpes likuma aproksimācijas parametri norāda uz izteiktu izplūduma palielināšanos, ja PMN koncentrācija palielinās (5.4. tab.).



5.39. att. $(1-x)(0,4\text{NBT}-0,4\text{ST}-0,2\text{PT})-x\text{NN}$ (a) un $(1-x)(0,4\text{NBT}-0,4\text{ST}-0,2\text{PT})-x\text{PMN}$ (b) cieto šķīdumu sistēmu fāžu diagrammas: fāžu pārejas temperatūras T_t sildot (T_{t1}) un dzesējot (T_{t2}) un dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūra T_m dzesējot (T_{m2}) atkarībā no koncentrācijas x (pie frekvences 1 kHz). Sastāvam ar NN koncentrāciju $x=0,10$ temperatūra T_{t1} novērojama tikai iepriekš polarizētam paraugam

Tātad iegūtie rezultāti parāda, ka pētītajos cietajos šķīdumos NN un PMN veicina relaksoru stāvokļa attīstīšanos. Runājot par dažādu jonu sadalījuma lomu vienā apakšrežģa pozīcijā, aplūkotajiem sastāviem ir diezgan sarežģīta struktūra. Taču tā vietā, lai mēģinātu izdalīt konkrētas jonu kombinācijas, kas būtu atbildīgas par relaksoru īpašībām, drīzāk ir jāpievērš uzmanība diezgan nevienmērīgai enerģijas ainai, ko rada dažādi joni.



5.40. att. Dielektriskās caurlaidības ϵ' atkarības no temperatūras pie vairākām fiksētām frekvencēm $(1-x)(0,4\text{NBT}-0,4\text{ST}-0,2\text{PT})-x\text{PMN}$ cietajiem šķīdumiem ar NN koncentrācijām $x=0,00$ (a), $x=0,04$ (b), $x=0,10$ (c) (dzesēšanas līknes)

Iepriekš ir parādīts, ka NN pievienošana $A^{2+}B^{4+}O_3$ tipa segnetoelektriķiem nobīda fāžu pāreju uz zemāku temperatūru pusi un nozīmīgi nomāc segnetoelektriskās īpašības [271], savukārt pats par sevi NN ir antisegetoelektrisks savienojums ar fāžu pāreju pie 355°C . Cits segnetoelektrisko īpašību pavājināšanās gadījums ir novērojams segnetoelektriskos cietajos šķīdumos – paraelektriskās komponentes koncentrācijas palielināšanās parasti izraisa segnetoelektriskās fāžu pārejas nobīdi uz zemo temperatūru pusi, tajā pašā laikā samazinot spontāno polarizāciju un deformāciju (plaši $A^{2+}B^{4+}O_3$ cieto šķīdumu pētījumi ir apkopoti darbā [104]). Šo tendenci var uztvert kā korelāciju starp fāžu pārejas temperatūru no vienas puses un spontāno polarizāciju (P_s) un spontāno deformāciju (u_s) vienfāzes segnetoelektriskā savienojumā no otras puses [55]. Aplūkojot cieto šķīdumu komponentu ietekmi uz relaksoru īpašībām, bez jonu nesakārtotības, kas ietekmē pamatā lokālo apkārtni, jāņem vērā arī ietekmi uz īpašībām, vidēdotām pa visu režģi, tādām kā P_s , u_s un segnetoelektriskās fāžu pārejas temperatūra (T_c). To apstiprina T_c , P_s , u_s koncentrāciju atkarības tādiem segnetoelektriskajiem relaksoriem kā PLZT, $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ (BTZ) un $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ (BTS), īpaši zemo x koncentrāciju diapazonā, kur eksistē segnetoelektriskais stāvoklis (skat. 5.2.1. apakšnodaļu).

Fāžu pārejas dabas maiņa $0,4\text{NBT}-(0,6-x)\text{ST}-x\text{PT}$ cietajos šķīdumos atkarībā no Sr/Pb koncentrāciju attiecības apstiprina šādu viedokli. Kamēr PT, izņemot zema PT satura koncentrāciju diapazonu, pastiprina segnetoelektrisko stāvokli (skat. 5.2.1. apakšnodaļu), ST darbojas pretēji. Fāžu pārejas uzvedība kompleksos cietajos šķīdumos $(1-x)(0,4\text{NBT}-0,4\text{ST}-0,2\text{PT})-x\text{NN}$ un $(1-x)(0,4\text{NBT}-0,4\text{ST}-0,2\text{PT})-x\text{PMN}$, kas aplūkoti šajā apakšnodaļā, arī var tikt skaidrota, izmantojot augstāk minētos spriedumus. Segnetoelektrisko īpašību pavājināšanās, palielinoties NN koncentrācijai, varētu būt racionālāks iemesls relaksoru īpašību attīstībai nekā papildus nesakārtotības ietekme uz lokālo apkārtni, ko izraisa Nb joni B-apakšrežģī. PMN loma varētu būt līdzīga.

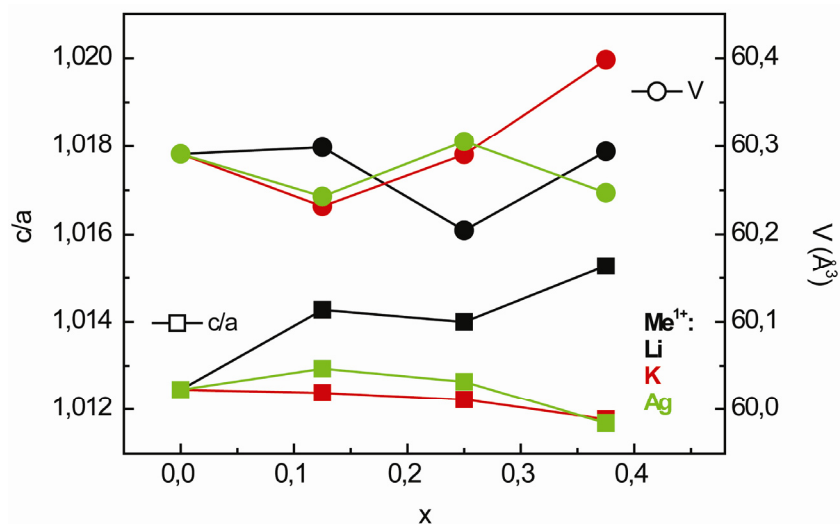
Vienkāršākais veids, kā aplūkot relaksoru īpašību attīstīšanos sakarā ar segnetoelektrisko īpašību pavājināšanos, ir aplūkot segnetoelektriskā stāvokļa enerģijas ieguldījumu pirmā veida fāžu pārejā, kas iegūts Ginsburga-Devonšira teorijas ietvaros kā starpība starp segnetoelektriskā (W_f) un paraelektriskā (W_p) stāvokļu iekšējām enerģijām:

$$W_f - W_p \propto T_c \cdot P_s^2. \quad (5.13)$$

Šī izteiksme definē segnetoelektriskā stāvokļa stabilitāti salīdzinājumā ar paraelektrisko stāvokli, bet var tikt izmantota kā stabilitātes mērs arī attiecībā uz relaksoru stāvokli $W_f - W_r$ (kur W_r – relaksoru stāvokļa iekšējā enerģija). Tādēļ T_c un P_s pazemina segnetoelektriskā stāvokļa stabilitāti pret relaksoru stāvokli, ko vajadzētu uzskatīt par svarīgu iemeslu relaksoru īpašību parādīšanās. Līdzīga ideja attiecībā uz izplūdušām fāžu pārejās tika piedāvāta arī darbā [104].

5.6.2. NBT-ST-PT ar vienvērtīgiem metāliem (Li, K, Ag)

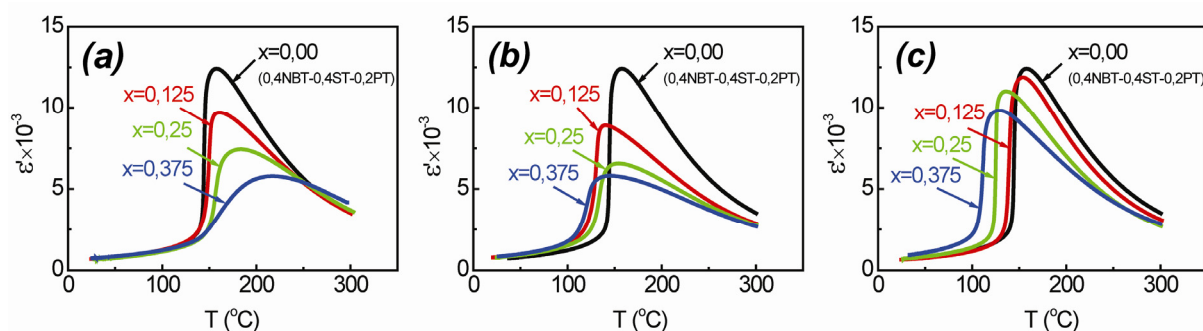
Ir pētīta fāžu pāreju un dielektrisko īpašību izmaiņas $0,4(\text{Na}_{1-x}\text{Me}^+_x)_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $0,4\text{ST}$ - $0,2\text{PT}$ cietajos šķīdumos, līdz 37,5mol% Na aizvietojo ar citiem vienvērtīgiem metāliem (Me^+) – Li^+ , K^+ , Ag^+ . Rentgenstaru difrakcijas mērījumi apstiprina cieto šķīdumu veidošanos visiem pētītajiem sastāviem. Visiem pie istabas temperatūras ir novērota 100% perovskita tipa struktūra ar tetragonālu simetriju. Na aizvietošana ar Li izraisa tetragonalitātes palielināšanos salīdzinājumā ar $0,4\text{NBT}$ - $0,4\text{ST}$ - $0,2\text{PT}$, savukārt K un Ag iedarbība ir diezgan vāja un var pieņemt, ka notiek tikai neliela tetragonalitātes samazināšanās sastāviem ar lielāko šo metālu koncentrāciju (5.41. att.). Parasti aizvietošana ar joniem, kuriem ir atšķirīgi jonu rādiusi noved pie atbilstošas elementārās režģa šūnas tilpuma izmaiņas. Gadījumā, kad Na tiek aizvietots ar K, tiek novērota režģa elementārās šūnas tilpuma palielināšanās, kas varētu būt sagaidāms, ņemot vērā sakarību starp jonu rādiusiem $R_K=1,64\text{Å}$ un $R_{\text{Na}}=1,39\text{Å}$ (5.41. att.). Elementārās šūnas tilpuma atkarība no koncentrācijas gadījumā, kad Na tiek aizvietots ar Li un Ag, ir mazāk izteikta un neuzrāda noteiktu tendenci. Tā kā darbs [272] nesatur informāciju par Li un Ag jonu rādiusiem ar koordinācijas skaitli 12, to vērtības tika novērtētas aptuveni, ekstrapolējot datus, kas pieejami pie zemākiem koordinācijas skaitļiem. Ja šāda pieeja ir pareiza, tad sakarība starp jonu rādiusiem šajos monovalentajos metālos varētu būt sekojoša: $R_{\text{Li}} < R_{\text{Na}} < R_{\text{Ag}} < R_{\text{K}}$. Tomēr elementārās šūnas tilpumi $\text{Ag}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ [84] un NBT [14] pie 600°C , kur abi savienojumi ir kubiskā stāvoklī, ir ļoti tuvi, kas norāda uz to, ka augstāk



5.41. att. Režģa elementārās šūnas tilpuma V un tetragonalitātes c/a koncentrāciju atkarība pie istabas temperatūras $0,4(\text{Na}_{1-x}\text{Me}_x)_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-0,4\text{ST}-0,2\text{PT}$ sastāviem ar dažādiem modifikatoriem (Li, K un Ag)

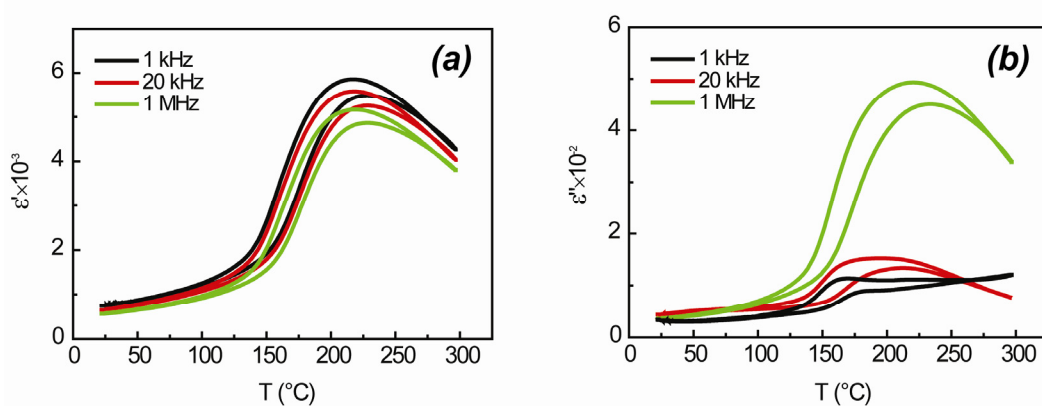
aprakstītā ekstrapolācija varētu būt apšaubāma. Katrā gadījumā, ņemot vērā Li, K un Ag jonu valenci un jonu rādījumus salīdzinājumā ar jonu valenci un izmēriem $0,4\text{NBT}-0,4\text{ST}-0,2\text{PT}$ A- un B-apakšrežģī, mēs uzskatām, ka aplūkotajos cietajos šķīdumos Me^+ aizvieto tikai Na. Kaut arī mēs nevaram pilnībā izslēgt šo metālu segregāciju graudu robežās, to kopējā koncentrācija ir pārāk liela, lai būtu jāizskata korekcija Na aizvietošanā. Paraugu reālais blīvums ir aptuveni 96-97% no teorētiskā visiem sastāviem, izņemot savienojumus ar K, kur novērojama neliela porainības palielināšanās, sākot ar $x=0,25$.

Dielektriskās caurlaidības temperatūras atkarības $\epsilon'(T)$ ir atspoguļotas 5.42. att. Zemākam aizvietošanas līmenim ($x=0,125$) visu Me^+ gadījumā sākotnējā sastāva $0,4\text{NBT}-0,4\text{ST}-0,2\text{PT}$ pamatīpašības, tādās kā no frekvences atkarīgs dielektriskās caurlaidības maksimums $\epsilon'(T, f)$ pie temperatūras T_m , kam savukārt ir vāja atkarība no frekvences, un



5.42. att. Dielektriskās caurlaidības reālās daļas temperatūras atkarības $\epsilon'(T)$, iegūtas dzesējot pie 1 kHz, $0,4(\text{Na}_{1-x}\text{Me}_x)_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-0,4\text{ST}-0,2\text{PT}$ sastāviem ar dažādām Me^+ koncentrācijām: Li (a), K (b) un Ag (c)

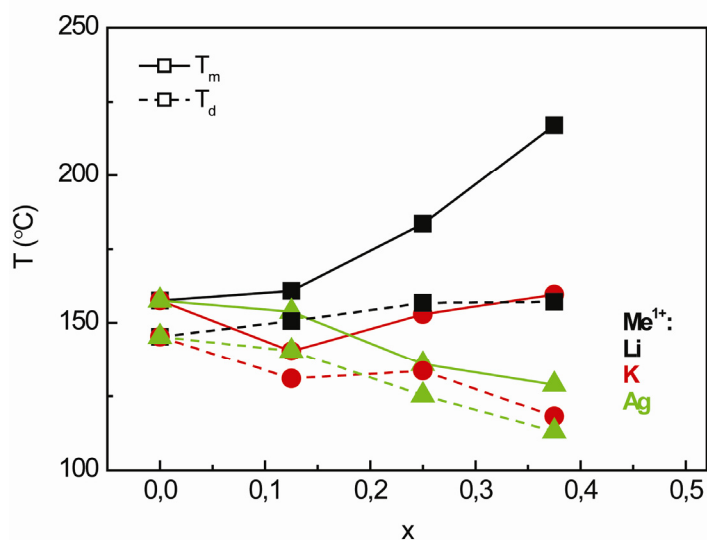
strauja izmaiņa atkarībā no temperatūras pie temperatūras $T_t < T_m$, kas saistīts ar spontānu fāžu pāreju starp relaksoru un segnetoelektrisko stāvokli, kur starpība $T_m - T_t$ ir diezgan maza, saglabājas (5.42. att.). Pie augstākām Me^+ koncentrācijām šāda veida uzvedība saglabājas tikai Ag gadījumā. K un Li gadījumā pieaug temperatūras T_m atkarība no frekvences un $\epsilon'(T)$ izmaiņa fāžu pārejā, īpaši sastāviem ar Li un K koncentrāciju $x=0,375$, kļūst nozīmīgi izplūdusi. Termiskā histerēze, kas pie zemas Me^+ koncentrācijas novērojama šaurā temperatūru apgabalā zem T_m un atbilst tradicionālai fāžu diagrammai, kura raksturo segnetoelektriskos relaksorus, tagad parādās plašākā diapazonā – arī virs T_m (5.43. att.). Lai gan par fāžu pāreju segnetoeletriskajā stāvoklī vēl aizvien var spriest pēc neizteikta maksimuma dielektriskās caurlaidības imaginārās daļas temperatūras atkarībā $\epsilon''(T)$, kas novērots visiem pētītajiem savienojumiem no šīs grupas un bieži vien tiek izmantots fāžu pārejas identificēšanai NBT cietajos šķīdumos. Temperatūru, pie kuras tiek novērota šī $\epsilon''(T)$ anomālija, atbilst $\epsilon'(T)$ lēcienam (kur tas ir novērojams), tādēļ tas tiek identificēts ar T_t . Šo temperatūru uzskata par segnetoelektriskās fāžu pārejas temperatūru arī tad, ja $\epsilon'(T, f)$ nav relaksoriem raksturīgas uzvedības T_m apkārtnē [272], kaut arī literatūrā parasti šajā gadījumā tiek izmantots apzīmējums T_d , uzsverot to, ka pie šīs temperatūras notiek iepriekš polarizēta stāvokļa sabrukšana.



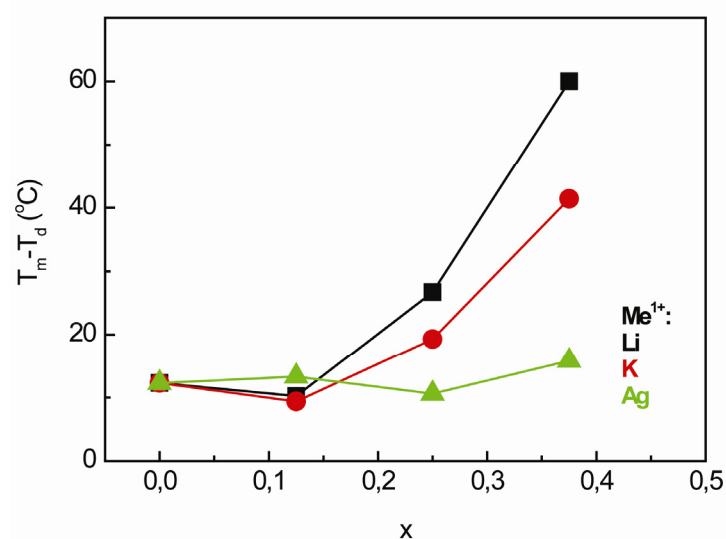
5.43. att. Dielektriskās caurlaidības reālās $\epsilon'(T)$ (a) un imaginārās $\epsilon''(T)$ (b) daļas temperatūras atkarības sastāvam $0,4(\text{Na}_{0,625}\text{Me}^+_{0,375})_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-0,4\text{ST}-0,2\text{PT}$, uzņemtas pie 1 kHz, 20 kHz un 1 MHz. Sildīšanas mērījums iegūts nepolarizētam paraugam

$\epsilon'(T)$ maksimālā vērtība ϵ'_{\max} pazeminās, pieaugot visu trīs vienvērtīgo metālu koncentrācijai. Šī pazemināšanās ir mazāk izteikta aizvietošanas ar Ag gadījumā. $T_m(x)$ un $T_t(x)$ atkarību tendences ir atšķirīgas dažādiem metāliem: aizvietošana ar Li izraisa T_m un T_t paaugstināšanos, aizvietošana ar Ag – T_m un T_t pazemināšanos, bet K ietekme ir diezgan vāja (5.44. att.). Pat tad, ja $T_m(x)$ tendence korelē ar $T_t(x)$, starpība $T_m - T_t$ aizvietošanas ar Li un K

gadījumā palielinās, savukārt Ag tikai vāji ietekmē šī temperatūru diapazona platumu (5.45. att.). $\epsilon'(T)$ izplūdums virs T_m ir aprakstīts ar pakāpes likuma (skat. izteiksmi (2.3) 2.3.3. apakšnodaļā) palīdzību un raksturots ar koeficientu C un γ vērtībām. Visos gadījumos parametru C un γ izmaiņu virzieni ir pretēji. Aizvietošanas ar Li un K gadījumā parametram γ ir tendence palielināties, kas norāda uz izplūduma palielināšanos. Savukārt, aizvietojot Na ar Ag, parametrs γ paliek gandrīz nemainīgs.

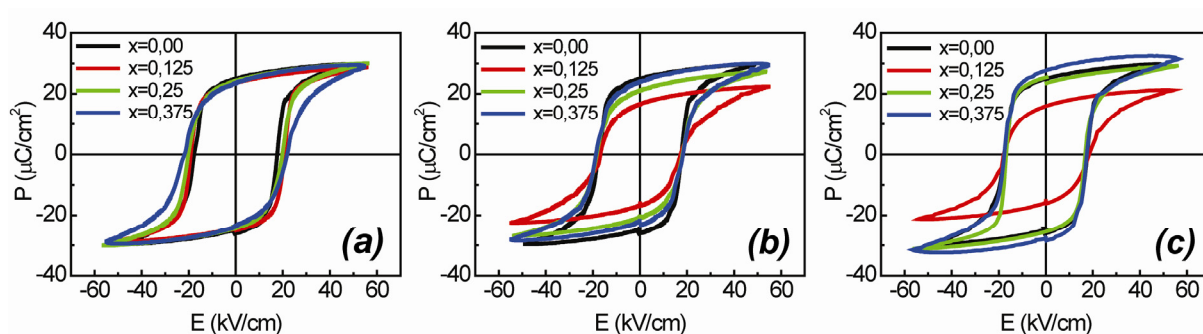


5.44. att. Dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūras T_m un fāžu pārejas temperatūras T_t koncentrāciju atkarības, iegūtas dzesēšanas laikā pie 1 kHz, $0,4(\text{Na}_{1-x}\text{Me}_x^+)_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-0,4\text{ST}-0,2\text{PT}$ sastāviem ar dažādiem modifikatoriem (Li, K un Ag)



5.45. att. Temperatūru starpības $T_m - T_t$ koncentrācijas atkarības, iegūtas dzesējot pie 1 kHz, $0,4(\text{Na}_{1-x}\text{Me}_x^+)_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-0,4\text{ST}-0,2\text{PT}$ sastāviem ar dažādiem modifikatoriem (Li, K un Ag)

Polarizācijas histerēzes cilpām ir labi izteikts piesātinājums un koercitīvais lauks (5.46. att.). Polarizācija un koercitīvais lauks praktiski nav atkarīgi no Na aizvietošanas ar vienvērtīgajiem metāliem. Izņēmums ir maksimālās un paliekošās polarizācijas samazināšanās aizvietošanas ar K gadījumā.



5.46. att. Polarizācijas histerēzes cilpas $P(E)$ $0,4(\text{Na}_{1-x}\text{Me}^+_x)_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-0,4\text{ST}-0,2\text{PT}$ sastāviem ar dažādām Me^+ koncentrācijām – Li (a), K (b) un Ag (c) – pie istabas temperatūras

Kopumā var secināt, ka Na aizvietošanas ar vienvērtīgiem metāliem Li, K un Ag līdz 37,5mol% ietekme sastāvā $0,4\text{NBT}-0,4\text{ST}-0,2\text{PT}$ ir diezgan vāja salīdzinājumā ar līdzīgu aizvietošanu tīrā NBT (skat. 2.2.3. apakšnodaļu).

5.6.3. NBT-ST-PT cietie šķīdumi ar Ca

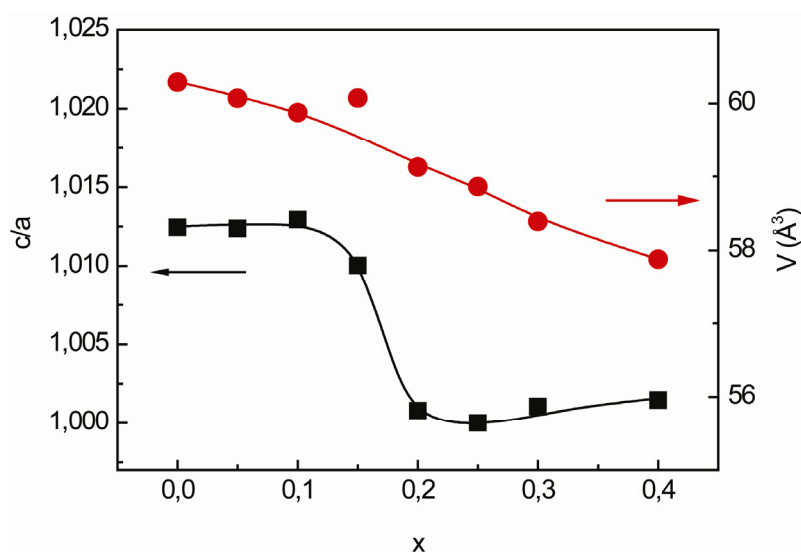
Šajā apakšnodaļā ir aplūkota Ca ietekme uz fāžu pārejām un fizikālajām īpašībām cietajam šķīdumam $0,4\text{NBT}-0,4\text{ST}-0,2\text{PT}$, kad viena nesegnetoelektriska sastāvdaļa – ST – tiek daļēji aizvietota ar citu – CaTiO_3 . Respektīvi, ir izpētīta četrkārša cieto šķīdumu sistēma $0,4\text{NBT}-(0,4-x)\text{ST}-0,2\text{PT}-x\text{CaTiO}_3$.

Kā uzrāda rentgenstaru difrakcijas rezultāti, pie istabas temperatūras visi savienojumi ir vienfāzes. Elementārās šūnas tilpuma $V(x)$ monotona pazemināšanās, pieaugot Ca koncentrācijai, norāda uz to, ka Ca ABO_3 perovskitā aizvieto tieši jonus A-apakšrežģī, ņemot vērā izmērus joniem, kas izvietoti A- un B- apakšrežģos (5.5. tab.). Pie tam $V(x)$ ir kvazilineāra atkarība, kas var tikt ekstrapolēta uz elementārās šūnas tilpumu tīram CaTiO_3 saskaņā ar Vegarda likumu. Tajā pašā laikā tetragonalitāte nav atkarīga no CaTiO_3 koncentrācijas līdz pat $x=0,15$ (5.47. att.).

Jonu rādiusi joniem, kas ietilpst 0,4NBT-(0,4-x)ST-0,2PT-xCaTiO₃ cietajos šķīdumos [273]

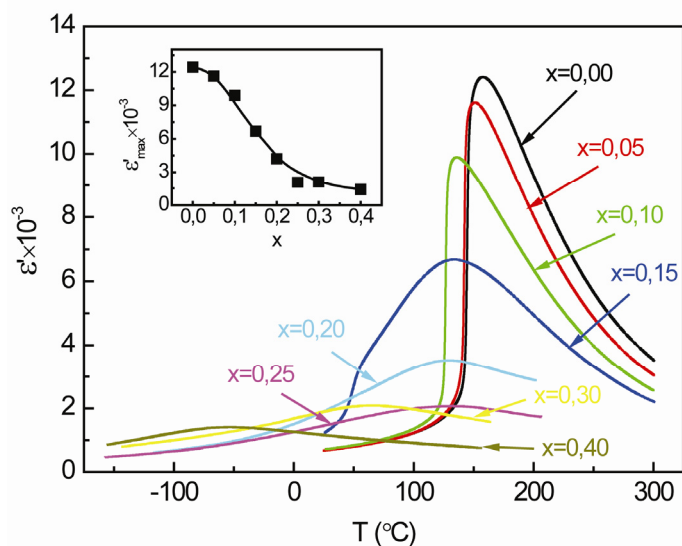
	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Na ⁺	Ti ⁴⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺
A-apakšrežģa koordinācija=12	1,49	1,30*	1,40		1,35	1,45
B-apakšrežģa koordinācija=6				0,61		

*Vērtība iegūta, ekstrapolējot datus, kas pieejami mazākiem koordinācijas skaitļiem

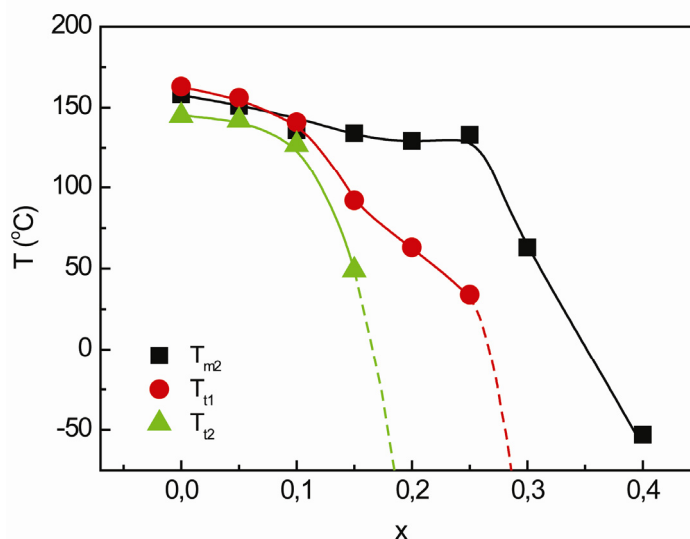


5.47. att. Elementārās šūnas tilpuma un tetragonālītātes atkarības no koncentrācijas 0,4NBT-(0,4-x)ST-0,2PT-xCaTiO₃ cietajiem šķīdumiem

Dielektriskās caurlaidības temperatūras atkarības $\epsilon'(T)$ pie fiksētas frekvences, uzrāda izteiktu dielektriskās caurlaidības maksimālās vērtības ϵ'_{\max} samazināšanos, Ca koncentrācijai pieaugot (5.48. att.). Savukārt $\epsilon'(T)$ maksimuma temperatūra $T_m(x)$ un fāžu pārejas temperatūra $T_t(x) < T_m(x)$ ļoti vāji samazinās līdz Ca koncentrācijai $x=0,25$ un $x=0,10$ attiecīgi. Izteikta T_m un T_t samazināšanās parādās tikai pie turpmākas Ca koncentrācijas paaugstināšanās (5.49. att.). Jāatzīmē arī izteikta termiskā histerēze dielektriskās caurlaidības lēcienam starp sildīšanas un dzesēšanas mērījumiem (lēciens atbilst attiecīgi fāžu pārejas temperatūrām T_{t1} un T_{t2}).



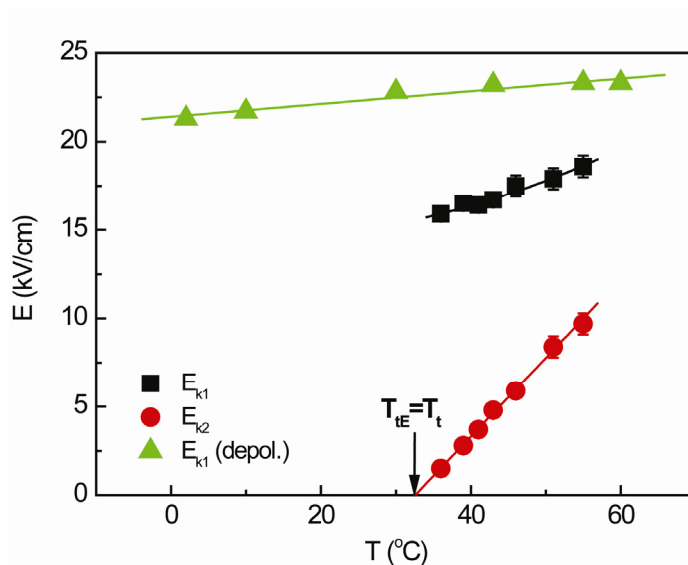
5.48. att. dielektriskās caurlaidības temperatūras atkarības $\epsilon'(T)$ $0,4\text{NBT}-(0,4-x)\text{ST}-0,2\text{PT}-x\text{CaTiO}_3$ sastāviem (iegūtas dzesējot pie 1 kHz). Iespraudumā parādīta dielektriskās caurlaidības maksimuma atkarība no koncentrācijas



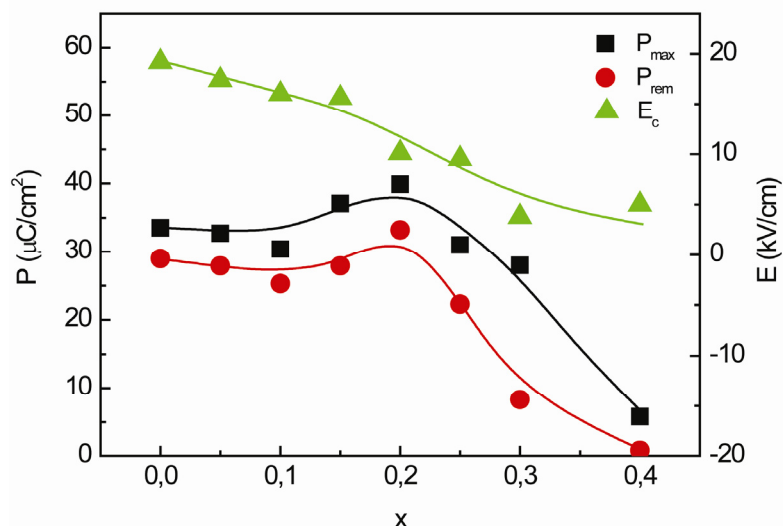
5.49. att. $0,4\text{NBT}-(0,4-x)\text{ST}-0,2\text{PT}-x\text{CaTiO}_3$ cieto šķīdumu sistēmas fāžu diagramma: fāžu pārejas temperatūras T_t sildot (T_{t1}) un dzesējot (T_{t2}) un dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūra T_m dzesējot (T_{m2}) atkarībā no koncentrācijas x (pie frekvences 1 kHz). Sastāviem ar CaTiO_3 koncentrācijām $x=0,20$ un $x=0,25$ temperatūra T_{t1} novērojama tikai iepriekš polarizētam paraugam

Polarizācijas histerēzes cilpas $P(E)$, uzņemtas pie dažādām temperatūrām uzrāda pāreju no cilpām ar „taisnstūrveida” formu uz dubultām cilpām T_{t1} un T_{t2} temperatūru rajonā. Kritisko elektrisko lauku temperatūras atkarība, iegūta no dubultajām cilpām, atbilst relaksoriem raksturīgai uzvedībai. Kvazilineārā kritisko lauku temperatūras atkarība $E_{k2}(T)$, pie kuras notiek fāžu pāreja no segnetoelektriskā relaksoru stāvoklī, sasniedz $E_{k2}=0$ pie

$T_{tE}=T_{tl}$, savukārt $E_{k1}(T)$ ir ievērojami mazāk atkarīga no temperatūras un tās slīpums samazinās, pazeminoties temperatūrai (5.50. att.). Paliekošā un maksimālā polarizācijas P_{rem} un P_{max} nav atkarīgas no Ca koncentrācijas pie istabas temperatūras līdz pat $x=0,30$, pie augstākām koncentrācijām tās strauji samazinās (5.51. att.).



5.50. att. Kritisko elektrisko lauku temperatūras atkarības, kas atbilst fāžu pārejām no relaksoru uz segnetoelektrisko stāvokli (E_{k1}) un no segnetoelektriskā uz relaksoru stāvokli (E_{k2}) 0,4NBT-0,15ST-0,2PT-0,25CaTiO₃ savienojumam. E_{k1} (depol.) ir iegūts, pieliekot elektrisko lauku, termiski depolarizētam paraugam



5.51. att. Paliekošās un maksimālās polarizāciju P_{rem} un P_{max} , kā arī koercitīvā lauka E_c atkarības no koncentrācijas 0,4NBT-(0,4-x)ST-0,2PT-xCaTiO₃ cietajiem šķīdumiem pie istabas temperatūras

Tā kā pie temperatūrām T_{t2} un T_{t1} notiek fāžu pāreja starp segnetoelektrisko un relaksoru stāvokļiem, atšķirīgas tendences $T_m(x)$ un $T_{t1}(x)$, $T_{t2}(x)$ (5.49. att.) atkarībās liecina par to, ka, sākot ar $x=0,15$, Ca stabilizē relaksoru stāvokli attiecībā pret segnetoelektrisko stāvokli, kamēr dielektriskās caurlaidības maksimums tiek tikai vāji ietekmēts.

$E_{k1}(T)$ temperatūras atkarības samazināšanās, kas novērotas, Ca koncentrācijai pieaugot, atspoguļo fāžu pārejas termiskās histerēzes palielināšanos un ir relaksoru stāvokļa stabilitātes pieauguma rezultāts pat ārēja elektriskā lauka klātbūtnē. Kā tas ir redzams no 5.50. att., sastāvam ar $x=0,25$, $E_{k1}(T)$ ir atkarīgs arī no parauga priekšvēstures un gadījumā, ja tas ir termiski depolarizēts, tam ir augstākas vērtības un pat vēl vājāka temperatūras atkarība salīdzinājumā ar mērījumiem bez termiskās depolarizācijas starp mērījumu temperatūrām. Šo atšķirību ir iespējams skaidrot ar dažādu mezoskopisko struktūru abos gadījumos. Var pieņemt, ka pēc fāžu pārejas no segnetoelektriskā stāvokļa relaksoru stāvoklī polārie nanoapgabali ir lielāki salīdzinājumā ar termiski depolarizētu paraugu.

Straujā dielektriskās caurlaidības vērtību samazināšanās, no vienas puses, un temperatūru T_m , T_{t1} , T_{t2} un polarizācijas stabilitāte, palielinoties Ca koncentrācijai $0,4\text{NBT}-(0,4-x)\text{ST}-0,2\text{PT}-x\text{CaTiO}_3$ (līdz noteiktai koncentrācijas robežai), no otras puses, ļauj pieņemt, ka šīs tendences ir saistītas ar atšķirīgiem fizikāliem mehānismiem un pie zemām koncentrācijām Ca ir iesaistīts tajā mehānismā, kas ir atbildīgs par dielektriskās caurlaidības vērtību, bet nav saistīts ar T_m . Ir saprātīgi pieņemt, ka mehānisms, kas dod lielāko ieguldījumu dielektriskās caurlaidības vērtībā, ir saistīts ar polārajiem nanoapgabaliem. Visbiežāk tiek aplūkoti divi polāro nanoapgabalu mijiedarbības mehānismi ar ārējo elektrisko lauku: polāro nanoapgabalu pārorientēšanās un to robežu pārvietošanās jeb „elpošana” [92, 274]. Pateicoties Ca mazajam izmēram, var pieņemt, ka tas ir nobīdījies no centrosimetriskās pozīcijas režģī, veidojot lokālu dipolu [275]. Pārorientēšanās mehānisma gadījumā dielektriskās caurlaidības vērtību samazināšanos varētu skaidrot ar to, ka Ca atrodas pārsvarā polāro nanoapgabalu iekšienē un stabilizē polarizācijas virzienu nanoapgabālā attiecībā pret elektrisko lauku. Otrā mehānisma gadījumā Ca vajadzētu atrasties uz robežas starp polārajiem nanoapgabaliem un apkārtējo vidi, traucējot robežas kustību ārējā elektriskajā laukā. Ņemot vērā, ka robežas izvietojums parasti tiek uzskatīts par atkarīgu no temperatūras, pārorientēšanās mehānisms šķiet vairāk atbilstošs novērotajai uzvedībai. Polāro nanoapgabalu stabilizācija un $T_t(x)$ noliece pie zemākām Ca koncentrācijām salīdzinājumā ar $T_m(x)$ arī ir saskaņā ar šo mehānismu.

Atkarības $T_m(x)$ interpretācija ir saistīta ar pašas temperatūras T_m interpretāciju. Kā jau tika minēts iepriekšējās apakšnodalās, no frekvences atkarīgā T_m var tikt uzskatīta par tīri kinētisku parādību, kura saistīta ar polāro nanoapgabalu reakcijas uz elektriskā lauka

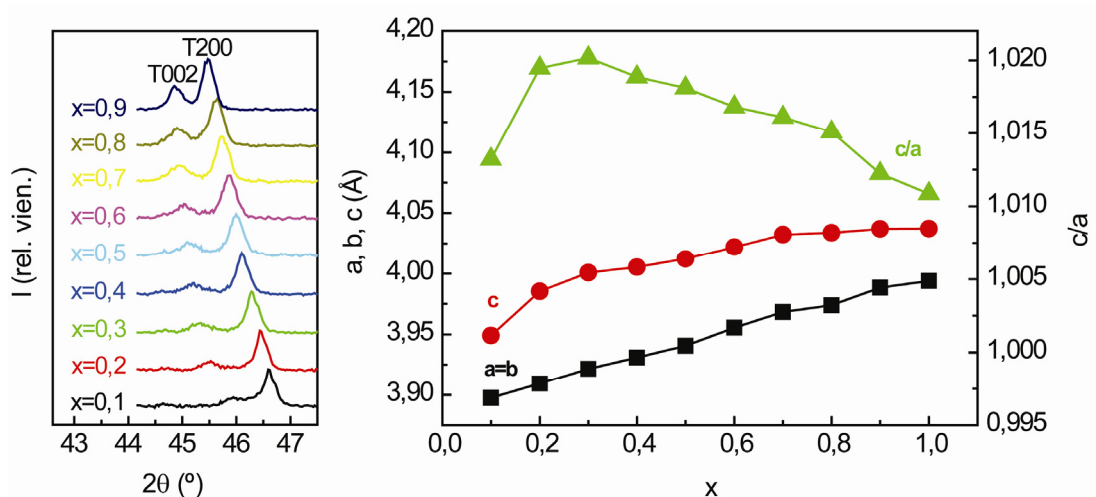
izmaiņām palēnināšanos, kas atbilst Fogela-Fulčera likumam. Cita iespēja ir pieņemt, ka statistiskai dielektriskajai caurlaidībai $\epsilon_s(T)$ temperatūras $T_m(f \rightarrow 0)$ rajonā eksistē maksimums, kas ir apslēpts zem novērotās dielektriskās dispersijas (līdzīgi kā [276]) un ir saistīts ar eventuālo fāžu pāreju materiālā. Kaut arī lokālie defekti neļauj šai fāžu pārejai notikt, materiāls vēl aizvien uzrāda mīkstināšanos (attiecībā uz polarizējamību un mehānisko uzņēmību), tuvojoties fāžu pārejas temperatūrai. $T_m(x)$ tendenču sakrišana (novērota, piemēram, PMN-PT [264]), salīdzinot koncentrāciju diapazonus, kur no vienas puses ir izteikta relaksoru uzvedība, no otras – segnetoelektriskais stāvoklis spontāni parādās pie T_m (šajā gadījumā T_m vietā vajadzētu lietot T_c), apstiprina šādu pieņēmumu. Tā kā $T_m(x)$ ir vāji izteikta pie $x \leq 0,25$, mēs varam pieņemt, ka vide, kas aptver polāros nanoapgabalus, ir atbildīga par mijiedarbības starp polārajiem nanoapgabaliem palielināšanos, pazeminoties temperatūrai, un līdz ar to arī par T_m . Vāji izteikta $T_m(x)$ atkarība ir saistīta ar tādu Ca sadalījumu, kur Ca atrodas pārsvarā polāro nanoapgabalu iekšienē.

5.7. Cieto šķīdumu grupa (1-x)NBT-xBT

Kā tika minēts literatūras apskatā (skat. 2.2.2. apakšnodaļu), NBT-BT cietie šķīdumi pašlaik tiek plaši pētīti, lielāko uzmanību pievēršot koncentrāciju diapazonam morfotropās fāžu robežas tuvumā. Šajā darbā ir veikti NBT-BT pētījumi plašā koncentrāciju diapazonā virs morfotropās fāžu robežas ($0,10 \leq x \leq 0,97$), par kuru ir maz informācijas.

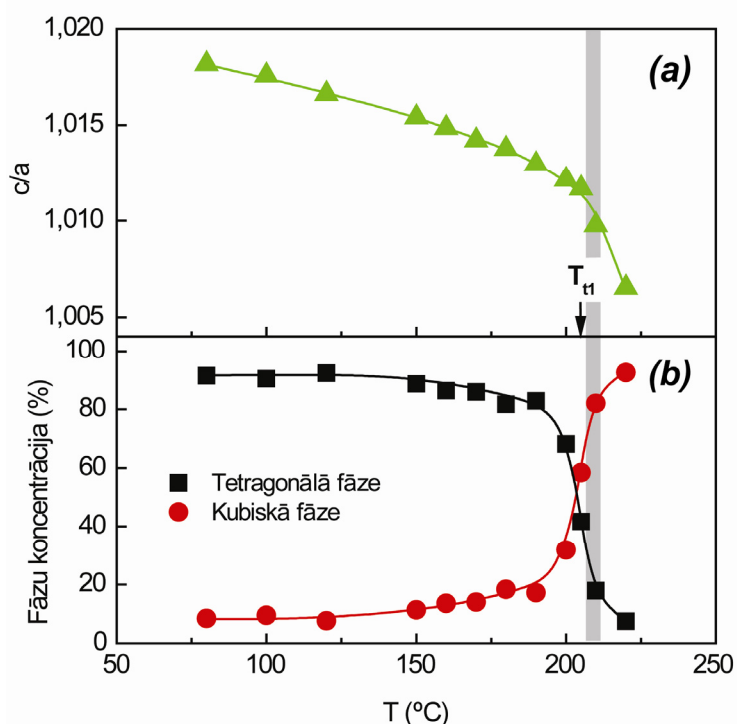
Rentgenstaru difrakcijas mērījumi apstiprina (1-x)NBT-xBT cieto šķīdumu veidošanos visos pētītajos šīs grupas savienojumos. Visos gadījumos tiek novērota 100% perovskita tipa struktūra ar tetragonālu simetriju pie istabas temperatūras. Difrakcijas maksimuma T200 pozīcijas sistemātiskā nobīde norāda uz režģa parametru un tetragonalitātes izmaiņām, mainoties x (5.52. att.). Maksimālā tetragonalitāte $c/a \approx 1,020$ novērota pie BT koncentrācijas aptuveni $x=0,2$ un ir ievērojami lielāka nekā tīrā BT keramikā, kur $c/a \approx 1,010$ [131]. Tālāk palielinot BT saturu ($x > 0,3$), tetragonalitāte samazinās, lai gan tieši BT varētu tikt uzskatīts par atbildīgu tetragonālā stāvokļa stabilizēšanā. Šādu koncentrācijas atkarību nevar izskaidrot arī ar tolerances faktoru, kas monotoni palielinās, ja BT koncentrācija pieaug, radot vairāk vietas segnetoelektriski aktīvajam Ti^{4+} jonam.

Difrakcijas ainas atkarība no temperatūras norāda uz pāreju starp fāzēm ar tetragonālu un kubisku simetriju. Pie tam noteiktā temperatūru diapazonā novērojama fāžu koeksistence, uz ko norāda kubiskai (C200) un tetragonālai (T200, T002) struktūrai atbilstošo difrakcijas maksimumu vienlaicīga klātbūtne. Temperatūru diapazons, kurā C200 un T200,



5.52. att. Rentgenstaru difrakcijas attēli difrakcijas maksimumiem T002 un T200 (a), elementārās šūnas parametru a, b, c un tetragonālītātes c/a atkarība no BT koncentrācijas x (b) cieto šķīdumu grupā (1-x)NBT-xBT pie istabas temperatūras

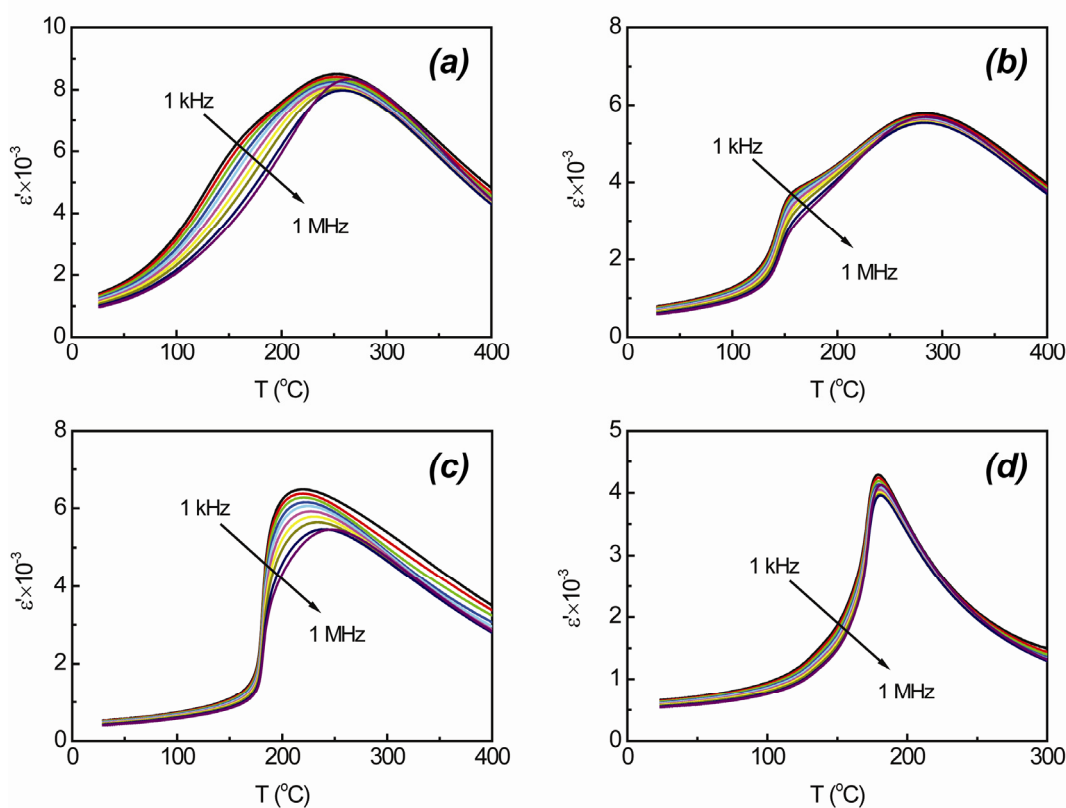
T002 difrakcijas maksimumu koeksistenci var novērot vizuāli, 5.53. att. un 5.56. att. a ir izcelts pelēkā krāsā. Difrakcijas ainu apstrādei tika pielietota arī Ritvelda metode, kas uzrādīja, ka fāžu koeksistence pastāv pat plašākā temperatūru diapazonā (5.53. att.). Kubiskās



5.53. att. Tetragonālītātes c/a (a) un kubiskās un tetragonālās fāžu koncentrāciju (b) temperatūras atkarības sastāvam 0,6NBT-0,4BT, aprēķinātas ar Ritvelda metodi. Izceltais apgabals atbilst vizuāli novērotajam C200 un T200, T002 difrakcijas maksimumu koeksistences diapazonam

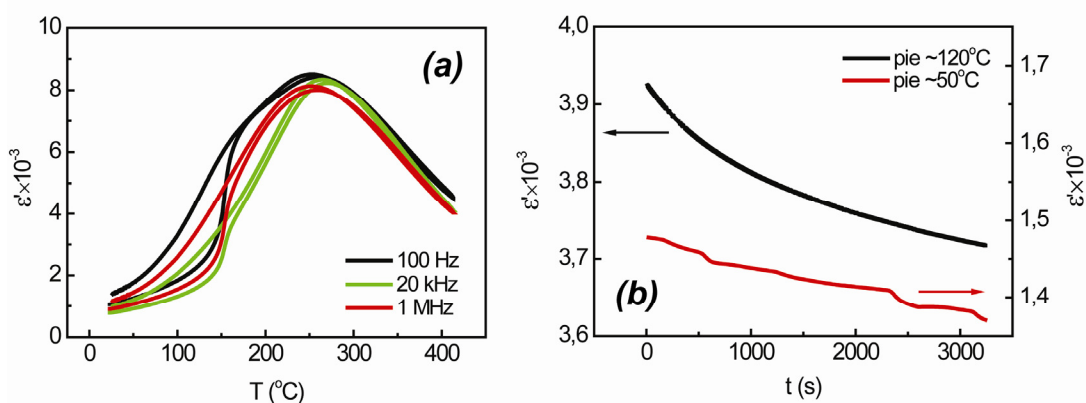
fāzes koncentrācija pie istabas temperatūras mainās robežās no 10% līdz 30% atkarībā no sastāva un plašā temperatūru diapazonā ir praktiski neatkarīga no temperatūras. Šādi novērojumi norāda uz to, ka kristalogrāfiskā struktūra ir lokāli neviendabīgi deformēta, ko varētu izraisīt joni ar dažādu jonu rādiusu un valenci perovskita ABO_3 A-apakšrežģī [76, 277]. Līdz ar to tiek pieņemts, ka fāžu koeksistence pastāv tikai temperatūru diapazonā, kur ar Ritvelda metodi iegūtajām fāžu koncentrācijām ir nozīmīga atkarība no temperatūras.

Dielektriskās spektroskopijas pētījumi norāda uz atšķirīgu dielektriskās caurlaidības temperatūras un frekvenču atkarību raksturu dažādos BT koncentrāciju apgabalos (5.54. att.). Sastāvi ar zemu BT saturu ($x \leq 0,25$) uzrāda dielektriskās īpašības, līdzīgas tīram NBT, t.i., no frekvences neatkarīgu dielektriskās caurlaidības maksimumu, kā arī raksturīgu plecu temperatūras atkarībā (5.54. att. a, b). Labi izteiktais $\epsilon'(T)$ lēcieni, kas atrodas pleca zemo temperatūru daļā, nav atkarīgs no frekvences, un tam piemīt termiskā histerēze. Savukārt pleca augsttemperatūru daļai, kur $\epsilon'(T, \omega)$ ir tikai nedaudz atkarīga no temperatūras, piemīt atkarība no frekvences, kas ir vairāk izteikta, kad $\epsilon'(T, \omega)$ mērījumi tiek veikti dzesēšanas laikā. $\epsilon'(T)$ lēcieni kopā ar termisko histerēzi norāda uz pirmā veida fāžu pāreju starp segnetoelektrisko un kādu nesegnetoelektrisko fāzi.



5.54. att. Dielektriskās caurlaidības temperatūras-frekvenču atkarības, iegūtas dzesēšanas laikā, $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ sastāviem ar BT koncentrācijām $x=0,1$ (a), $x=0,2$ (b), $x=0,4$ (c), $x=0,9$ (d)

Sastāvam 0,9NBT-0,1BT no frekvences neatkarīgais lēciens tiek novērots tikai sildīšanas laikā, savukārt dzesēšanas laikā plecs ir izplūdis un tam piemīt gandrīz tīra relaksoriem raksturīga uzvedība. Atšķirība starp $\epsilon'(T, \omega)$, kas mērītas dzesēšanas un sildīšanas laikā, šim sastāvam ir ļoti izteikta (5.55. att. a). Šajā gadījumā var pieņemt, ka dzesēšanas laikā notiek nepārtraukta polāro nanoapgabalu augšana un pāreja segnetoelektriskā stāvoklī atkarībā no temperatūras vai pat atkarībā no laika, pateicoties lēnai relaksācijai uz segnetoelektrisko stāvokli. Lai gūtu priekšstatu par šo relaksāciju, tika veikti dielektriskās caurlaidības novecošanās mērījumi fāžu nestabilitātes temperatūru diapazonā. Patiešām, pie 120°C tika novērota izteikta atkarība no laika (5.55. att. b), savukārt pie 50°C laika atkarība ir vāji izteikta, visticamāk, pateicoties tam, ka pāreja segnetoelektriskā stāvoklī jau daļēji notikusi iepriekšējās dzesēšanas laikā. Attiecībā uz fāžu koeksistences apgabalu tika konstatēts, ka atšķirībā no labi izteikta fāžu koeksistences apgabala sildīšanas laikā dzesēšanas laikā tas ir ievērojami vairāk izplūdis – kubiskai fāzei atbilstošo difrakcijas maksimumu pēdas ir novērojamas pat pie istabas temperatūras.

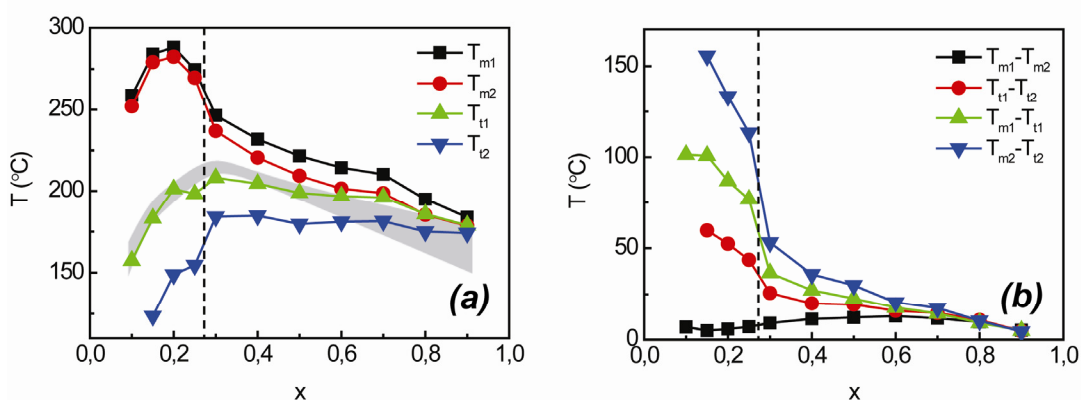


5.55. att. Dielektriskās caurlaidības temperatūras atkarības, kas mērītas sildīšanas un dzesēšanas laikā pie vairākām frekvencēm (a), un laika atkarības pie divām dažādām temperatūrām pie 1 kHz (b) sastāvam 0,9NBT-0,1BT

Sastāviem koncentrāciju apgalā $0,3 \leq x \leq 0,8$ (5.54. att. c) novērojama uzvedība, kas tipiska segnetoelektriskiem relaksoriem, t.i., no frekvences atkarīgs dielektriskās caurlaidības maksimums pie T_m un no frekvences neatkarīgs lēciens pie temperatūras $T_t < T_m$, kas ir saistīts ar pirmā veida fāžu pāreju starp relaksoru un segnetoelektrisko stāvokli. Tikai savienojumiem ar augstu BT saturu ($x=0,9$) tiek sasniegta tradicionāla segnetoelektriskā-paraelektriskā fāžu pāreja, kas ir raksturīga arī tīrai BT keramikai (5.54. att. d). Šeit novērojama gandrīz no frekvences neatkarīga $\epsilon'(T)$ ar mazu termisko histerēzi, lēciens pie $T < T_m$ vairs nav novērojams. Abas šīs īpašības norāda uz to, ka metastabilitāte starp segnetoelektrisko un relaksoru stāvokļiem ir vairāk izteikta nekā starp segnetoelektrisko un paraelektrisko stāvokli.

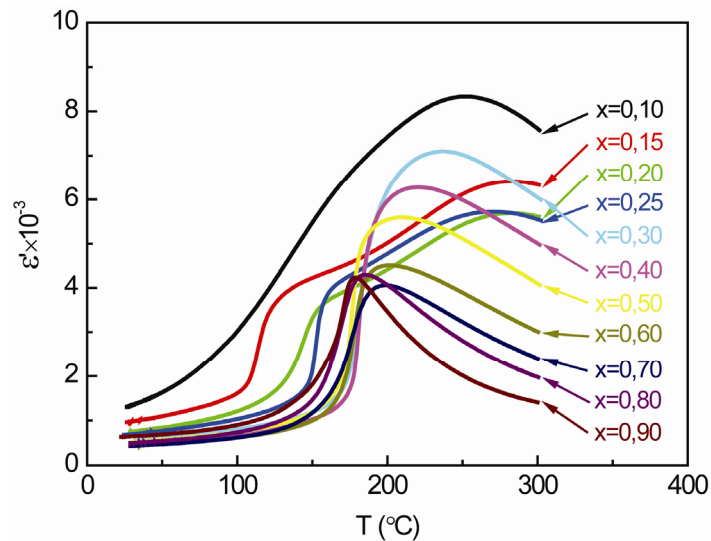
Dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūras T_m un fāžu pārejas temperatūras T_t koncentrācijas atkarības ir parādītas 5.56. att. a. Visticamāk dielektriskās caurlaidības maksimums, kas tiek novērots zemo BT koncentrāciju apgabalā ($x \leq 0,25$), nevar tikt saistīts ar relaksējošas dabas maksimumu pie augstāka BT satura. Šī no frekvences neatkarīgā maksimuma augstums samazinās, un tas visticamāk izzūd, palielinoties BT koncentrācijai (kas ir redzams arī 5.57. att.). Atšķirībā no šī maksimuma, kas raksturīgs arī tīram NBT, relaksējošas dabas maksimums sastāviem ar augstākām BT koncentrācijām var tikt uzskatīts par kinētisku fenomenu, tipisku segnetoelektriskiem relaksoriem.

No 5.56. att. a ir redzams, ka, sākot ar koncentrāciju apgabalu, kur dielektriskās caurlaidības maksimums uzrāda relaksoru uzvedību ($x=0,30$), T_m samazinās, pieaugot BT saturam, savukārt T_t paliek praktiski nemainīga. Pie tam temperatūra T_t atbilst fāžu koeksistences apgabalam, kas noteikts no rentgenstaru difrakcijas mērījumiem (atbilstošais temperatūru apgabals 5.56. att. a izcelts pelēkā krāsā). Tajā pašā laikā fāžu koeksistences apgabala augšējā robeža ir virs temperatūras, pie kuras tiek novērots dielektriskās caurlaidības



5.56. att. Dielektriskās caurlaidības maksimuma un fāžu pārejas temperatūru T_m un T_t (T_{m1} , T_{t1} – no sildīšanas mērījumiem, T_{m2} , T_{t2} – no dzesēšanas mērījumiem) (a), kā arī termisko histerēžu (b) koncentrācijas atkarības, kas iegūtas pie 1 kHz (1-x)NBT-xBT sastāviem (izceltais apgabals atbilst no rentgenstaru difrakcijas sildīšanas mērījumiem noteiktajam fāžu koeksistences apgabalam)

lēcienis (izņemot sastāvus ar augstu BT saturu). Tādēļ segnetoelektriskā fāžu pāreja ir cieši saistīta ar tetragonālās fāzes koncentrāciju un nesakrīt ar temperatūru, pie kuras izzūd tetragonalitāte. Šeit jāuzsver, ka $\epsilon'(T)$ lēcienis aplūkotajiem (1-x)NBT-xBT sastāviem novērots bez iepriekšējās polarizēšanas.

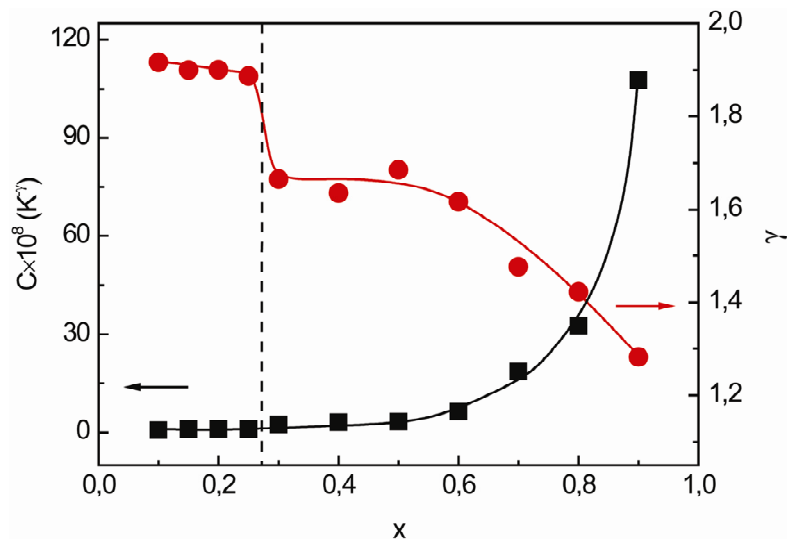


5.57. att. Dielektriskās caurlaidības temperatūras atkarības (1-x)NBT-xBT cietajiem šķīdumiem ar dažādām BT koncentrācijām (dzesēšanas līknes pie 1 kHz)

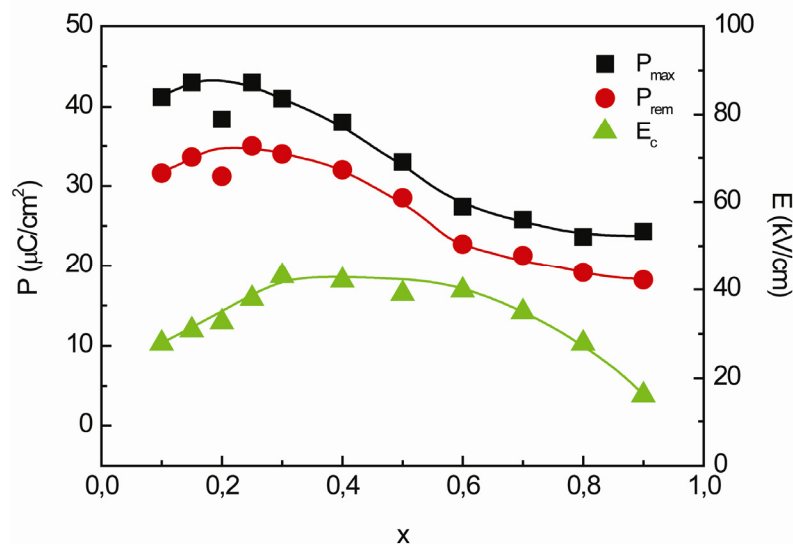
5.56. att. redzamajos grafikos T_{m1} un T_{t1} ir iegūti no sildīšanas mērījumiem, un T_{m2} un T_{t2} – no dzesēšanas mērījumiem. Kā tas ir redzams 5.56. att. b, dielektriskās caurlaidības maksimuma un fāžu pārejas temperatūru histerēzes, atbilstoši $T_{m1}-T_{m2}$ un $T_{t1}-T_{t2}$, samazinās, palielinoties BT koncentrācijai. Temperatūru starpība T_m-T_t , kas raksturo relaksoru stāvokļa stabilitāti, arī samazinās. Tas apstiprina, ka (1-x)NBT-xBT cieto šķīdumu grupā notiek pakāpeniska pāreja no relaksoru uz klasisko segnetoelektrisko fāžu pāreju. Šādas izmaiņas vistīcāmāk ir saistītas ar fāžu pārejas mehānisma maiņu, kad polāro nanoapgabalū, kas raksturīgi relaksoru stāvoklim, ietekme samazinās, sākot dominēt aizvietošanās tipa segnetoelektriskās-paraelektriskās fāžu pārejas mehānismam.

$\epsilon'(T)$ atkarības izplūdums virs T_m tika aprakstīts, izmantojot pakāpes likumu (izteiksme (2.3) 2.3.3. apakšnodaļā). Iegūtie aproksimācijas parametri C un γ atkarībā no BT koncentrācijas ir parādīti 5.58. att. Pakāpes rādītāja γ vērtības ir ievērojami augstākas sastāviem ar $0,1 \leq x \leq 0,25$, kas apstiprina pieņēmumu, ka atbilstošais maksimums, kas parādās šajā koncentrāciju apgabalā, nevar tikt identificēts ar relaksējošās dabas maksimumu, kas tiek novērots pie augstākām koncentrācijām. Sākot ar aptuveni $x=0,5$, parametri sāk tiekties uz vērtībām, raksturīgām klasiskaiasai segnetoelektriskai fāžu pārejai: C tiecas uz augstām vērtībām un γ – uz 1.

Visiem (1-x)NBT-xBT savienojumiem tika novērotas diezgan augstas paliekošās P_{rem} un maksimālās P_{max} polarizācijas vērtības pie 90 kV/cm (5.59. att.). Augstākās P_{rem} (virs 30 $\mu C/cm^2$) un P_{max} (virs 40 $\mu C/cm^2$) vērtības tika novērotas sastāviem koncentrāciju apgabalā $x=0,15-0,25$, kas atbilst tetragonālās koncentrācijas atkarības maksimumam. Savukārt augstākās koercitīvā lauka E_c vērtības tika novērotas koncentrāciju apgabalā $0,3 \leq x \leq 0,6$.



5.58. att. Pakāpes likuma aproksimācijas parametru C un γ koncentrācijas atkarības, iegūtas no dzesēšanas mērījumiem pie 1 kHz, $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ cietajiem šķīdumiem

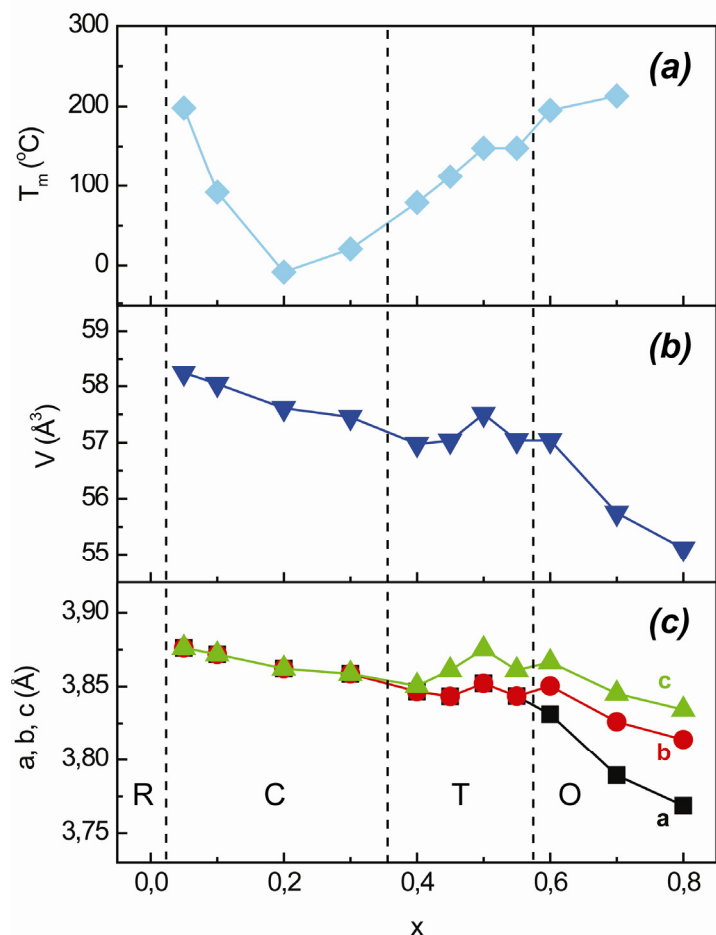


5.59. att. Maksimālās P_{\max} un paliekošās P_{rem} polarizācijas, kā arī koercitīvā lauka E_c koncentrācijas atkarības $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ sastāvu grupai (pie istabas temperatūras un maksimālā elektriskā lauka 90 kV/cm)

5.8. Cieto šķīdumu grupa $(1-x)\text{NBT}-x\text{CdTiO}_3$

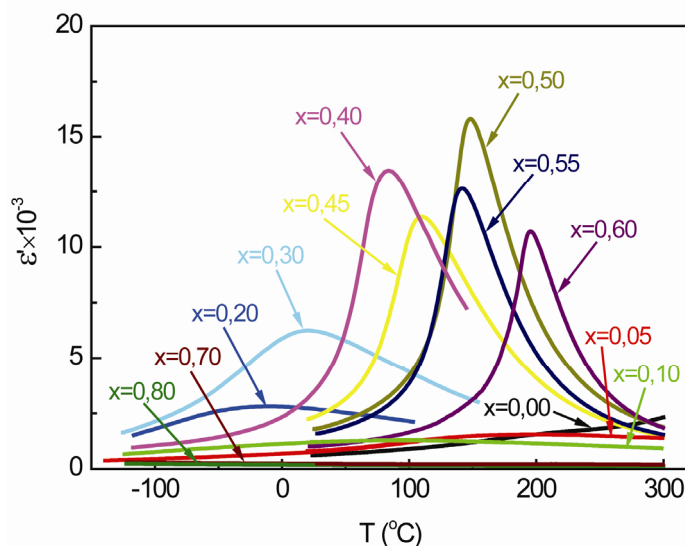
Saskaņā ar rentgenstaru difrakcijas pētījumiem $(1-x)\text{NBT}-x\text{CdTiO}_3$ cietajiem šķīdumiem ir vienfāzes perovskita tipa struktūra visā pētāmajā koncentrāciju apgabalā, izņemot koncentrāciju apgabalu $0,4 \leq x \leq 0,6$, kur tika detektēti daži procenti TiO_2 . Pie zemām CdTiO_3 koncentrācijām ($x=0,05$) struktūra transformējas no romboedriskas kubiskajā, koncentrāciju apgabalā no $x=0,40$ līdz $x=0,55$ cietajiem šķīdumiem ir tetragonālā un pie

augstākām CdTiO_3 koncentrācijām – ortorombiskā simetrija. Kopumā elementārā šūnas izmērs samazinās, palielinoties CdTiO_3 saturam. Taču šī atkarība nav vienmērīga – tetragonālās fāzes koncentrāciju apgabalā tai ir neliels maksimums pie $x=0,50$ (5.60. att.).

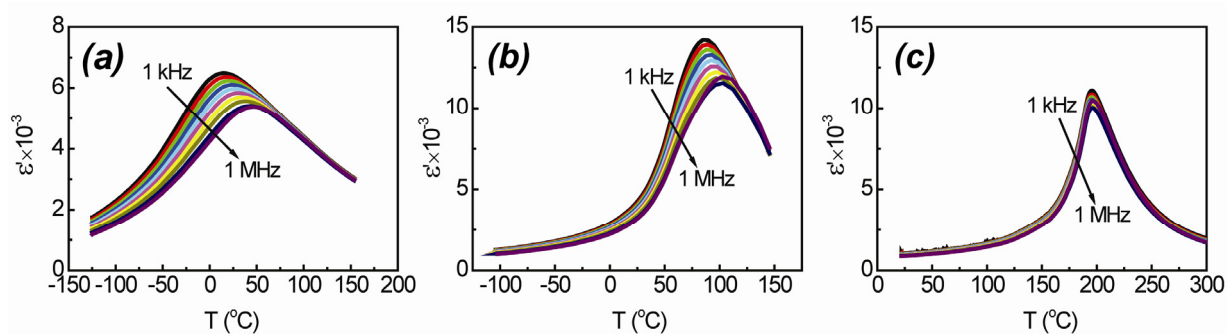


5.60. att. Elementārās šūnas parametru a , b , c , tilpuma V pie istabas temperatūras un temperatūras T_m (dzēsējot pie 1 kHz) koncentrācijas atkarības $(1-x)\text{NBT}-x\text{CdTiO}_3$ cietajiem šķīdumiem

Dielektriskās caurlaidības ϵ' temperatūras un frekvenču atkarības (5.61. un 5.62. att.) uzrāda relaksoru stāvokli kubiskās simetrijas koncentrāciju diapazonā. Tādēļ šī simetrija uzskatāma par makroskopiski kubisku ar lokālu simetrijas pazemināšanos, kas raksturīgi relaksoru stāvoklim. Dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūras T_m koncentrācijas atkarībai ir minimums kubiskās fāzes stabilitātes apgabalā pie $x=0,20$. Tālāk $T_m(x)$ palielinās, līdz tiek sasniegts ortorombiskās fāzes koncentrāciju diapazons.

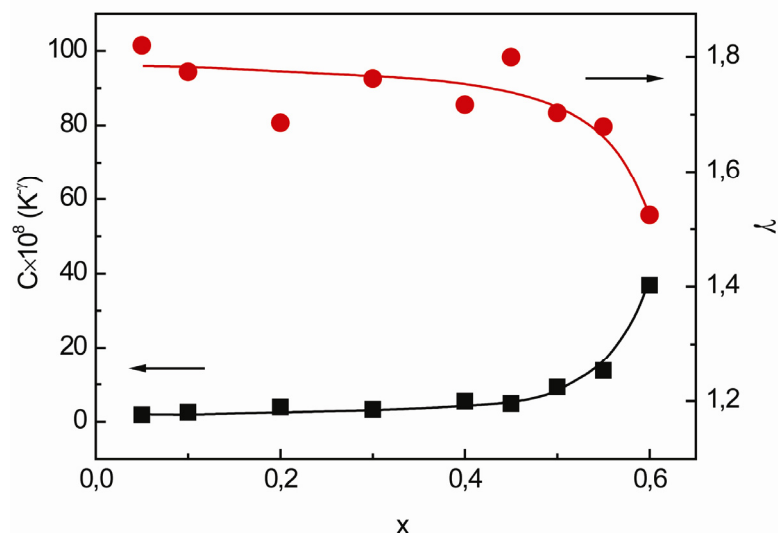


5.61. att. Dielektriskās caurlaidības ϵ' temperatūras atkarības $(1-x)\text{NBT}-x\text{CdTiO}_3$ cietajiem šķīdumiem ar dažādām koncentrācijām x (dzesēšanas līknes pie 1 kHz)



5.62. att. Dielektriskās caurlaidības temperatūras atkarības pie vairākām frekvencēm $(1-x)\text{NBT}-x\text{CdTiO}_3$ sastāviem: $x=0,30$ (a), $x=0,40$ (b) un $x=0,60$ (c)

$\epsilon'(T)$ atkarības aproksimācija ar pakāpes likumu virs T_m koncentrāciju diapazonā $0,05 \leq x \leq 0,60$ uzrāda $\epsilon'(T)$ izplūduma pazemināšanos, pieaugot CdTiO_3 koncentrācijai (5.63. att.). Koncentrāciju diapazonā $0,05 \leq x \leq 0,30$, polarizācijas atkarība no elektriskā lauka $P(E)$ pie istabas temperatūras ir kvazilineāra ar diezgan lielu maksimālās polarizācijas P_{\max} vērtību, kas sasniedz $8,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (pie $20 \text{ kV}/\text{cm}$) sastāvam $x=0,30$ (5.6. tab.).



5.63. att. Pakāpes likuma parametru C un γ koncentrācijas atkarība $(1-x)\text{NBT}-x\text{CdTiO}_3$ cietajiem šķīdumiem ar $x \leq 0,6$.

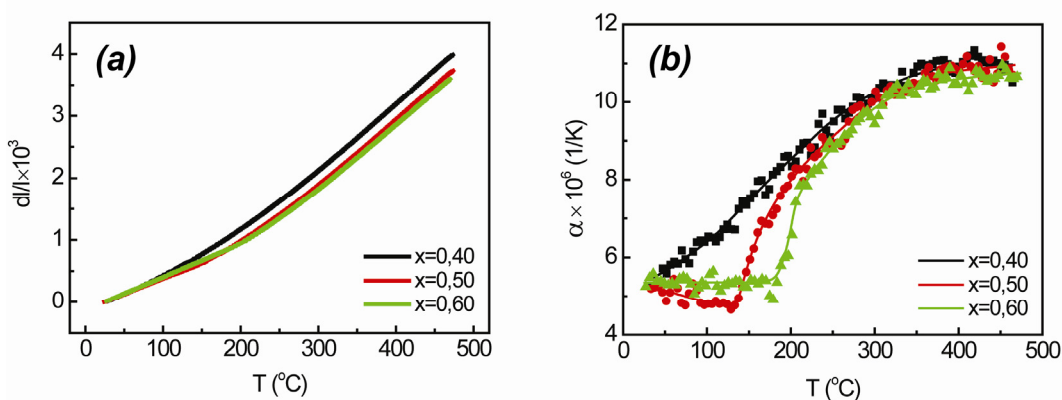
5.6. tabula

Koncentrācijas atkarība maksimālai dielektriskai caurlaidībai ϵ'_{\max} , iegūtai no dzesēšanas līknēm pie 1 kHz, spontānai polarizācijai P_{rem} , maksimālai polarizācijai P_{\max} (pie 20 kV/cm), koercitīvajam laukam E_c un maksimālai deformācijai elektriskā lauka virzienā $u_{11\max}$ (pie 20 kV/cm) pie istabas temperatūras

x	ϵ'_{\max}	$P_{\text{rem}} (\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	$P_{\max} (\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	$E_c (\text{kV}/\text{cm})$	$u_{11\max} (\%)$
0,05	1545	0,0	1,9	0,0	0,001
0,10	1277	0,0	2,6	0,0	0,001
0,20	2759	0,1	4,1	0,5	0,002
0,30	6239	0,2	8,5	0,7	0,004
0,40	13476	8,3	15,8	3,4	0,091
0,45	12540	12,5	18,0	5,4	0,067
0,50	15817	12,9	16,6	7,2	0,059
0,55	12322	10,7	14,0	7,1	0,039
0,60	10707	4,0	6,9	7,3	0,008
0,70	215	0,0	0,4	0,0	0,000
0,80	--	0,0	0,4	0,0	0,000

Relaksoru uzvedība nelielā mērā saglabājas arī tetragonālās simetrijas apgalā pie robežas ar kubisko (konkrētāk, sastāvam ar $x=0,4$). Lai gan šajā gadījumā pie istabas temperatūras tiek novērotas polarizācijas histerēzes cilpas $P(E)$, raksturīgas segnetoelektriskajam stāvoklim. Paliekošai polarizācijai ir izteikts maksimums pie CdTiO_3

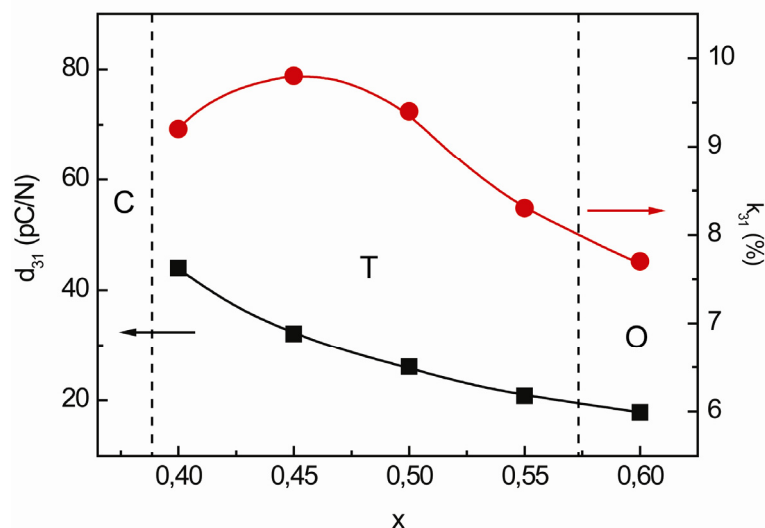
koncentrācijas $x=0,50$. Termiskās izplešanās koeficients $\alpha(T)$, aprēķināts no termiskās izplešanās $dl/l(T)$ (5.64. att. a), gandrīz nav atkarīgs no temperatūras un koncentrācijas pie augstām temperatūrām, noliece no augsttemperatūru uzvedības tam parādās pie $\sim 350^\circ\text{C}$ (5.64. att. b). Sastāvam $x=0,50$ raksturīgā $\alpha(T)$ forma sniedz iespēju identificēt fāžu pāreju pie $T_c=151^\circ\text{C}$, kas atbilst T_m . Pie zemākām temperatūrām α ir vāji atkarīgs no temperatūras. Sastāvam $x=0,40$ īpašības, kas norādītu uz fāžu pāreju, netiek novērotas un $dl/l(T)$ atbilst atkarībai, kas iepriekš novērota segnetoelektriskajos relaksoros, kur noliekšanās no augsto temperatūru līknes zem Bērnisa temperatūras T_B tiek izskaidrota ar ieguldījuma no polāriem nanoapgabaliem palielināšanos, temperatūrai pazeminoties [122].



5.64. att. Termiskā izplešanās dl/l (a) un termiskās izplešanās koeficienta α (b) atkarības no temperatūras $(1-x)\text{NBT}-x\text{CdTiO}_3$ cietajiem šķīdumiem ar $x=0,40$, $x=0,50$ un $x=0,60$

Fāžu pārejas temperatūra uz segnetoelektrisko fāzi ortorombiskās simetrijas koncentrāciju apgabalā nozīmīgi samazinās un nonāk ārpus šajā darbā pētītā temperatūru diapazona visiem sastāviem, izņemot sastāvu ar $x=0,60$. Fāžu pārejas temperatūra šim sastāvam ir pat augstāka nekā sastāviem no tetragonālās simetrijas koncentrāciju diapazona un seko $T_c(x)$ tendencei, kas raksturīga tetragonālajai fāzei (5.60. att.). Pat sastāvam ar $x=0,70$ ir novērojama izplūdusi anomālija pie T_m , kas seko tai pašai $T_m(x)$ tendencei. Polarizācijas histerēzes cilpa $P(E)$ sastāvam ar $x=0,60$ ir ar vāji izteiktu piesātinājumu un zemu maksimālās polarizācijas P_{\max} vērtību salīdzinājumā ar sastāviem, kas atrodas tetragonālās simetrijas koncentrāciju diapazonā. Termiskās izplešanās uzvedība ir līdzīga kā sastāvam $x=0,50$, taču šajā gadījumā termiskās izplešanās koeficients α zem T_c nav atkarīgs no temperatūras, kas ir raksturīgi otrā veida fāžu pārejai. Pie augstākām CdTiO_3 koncentrācijām lineārā $P(E)$ atkarība ar $P_{\max} \sim 0,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (pie $20 \text{ kV}/\text{cm}$) pie istabas temperatūras norāda uz to, ka sastāvi ar $x > 0,60$ pie šīs temperatūras ir dziļi paraelektriskā stāvoklī.

Elektriskā lauka izraisītās deformācijas u_{11} uzvedība pieliktā elektriskā lauka virzienā ir atkarīga no noteiktās kristalogāfiskās simetrijas. Makroskopiski kubiskas simetrijas koncentrāciju diapazonā deformācija ir proporcionāla polarizācijas kvadrātam P^2 . Maksimālā deformācija palielinās, pieaugot CdTiO₃ koncentrācijai, kas, vismaz daļēji, var tikt saistīts ar P_{max} palielināšanos. Deformācijas maksimālās vērtības ir novērotas tetragonālās simetrijas koncentrāciju diapazonā, kur $u_{11}(E)$ piemīt tā saucamā tauriņveida atkarība, raksturīga segnetoelektriskajam stāvoklim. Maksimālā deformācija 0,09% novērota sastāvam $x=0,40$, kas ir tuvu morfotropai fāžu robežai starp kubisko un tetragonālo fāzēm (5.6. tab.). Pjezoelektriskais koeficients $d_{31}(x)$, novērots tetragonālajā fāzē, ir maksimāls pie tām pašām koncentrācijām, savukārt elektromehāniskās saites koeficientam $k_{31}(x)$ maksimums ir pie $x=0,45$ (5.65. att.).



5.65. att. Pjezoelektriskā koeficienta d_{31} un elektromehāniskās saites koeficienta k_{31} koncentrācijas atkarība $(1-x)\text{NBT}-x\text{CdTiO}_3$ cietajiem šķīdumiem, kas atrodas tetragonālā fāzē pie istabas temperatūras

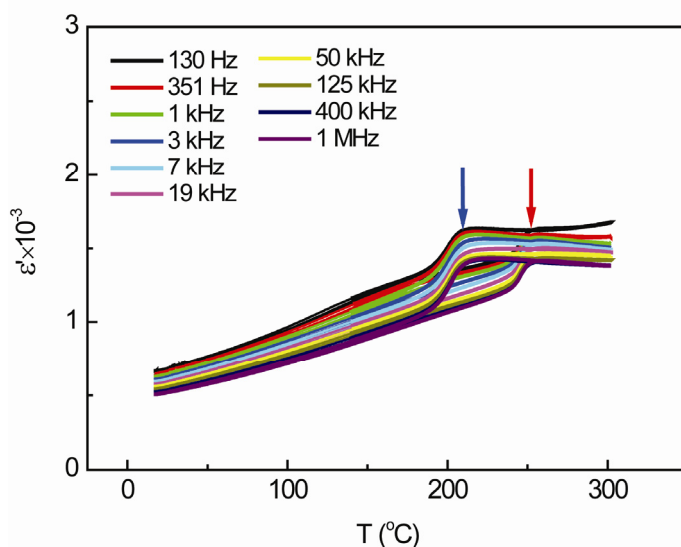
5.9. Fāžu pāreju interpretācija tīram NBT un NBT ar nelielu modifikatoru koncentrāciju

Iegūtie rezultāti par cietajiem šķīdumiem uz NBT bāzes, kas aprakstīti iepriekšējās nodaļās, ļauj izdarīt secinājums par fāžu pārejām arī tīrā NBT un NBT ar nelielu modifikatoru koncentrāciju. Kā jau tika minēts literatūras apskatā (skat. 2.1. apakšnodaļu), NBT depolarizācijas temperatūra T_d tradicionāli tiek identificēta ar fāžu pāreju starp romboedrisko un nezināmo, iespējams, antisegetoelektrisko fāzēm. Relaksējošo plecu T_d rajonā (2.3. att.

2.1. apakšnodaļā) parasti arī saista ar šo fāžu pāreju. Savukārt dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūra T_m bieži tiek uzskatīta par fāžu pārejas temperatūru starp nezināmo, iespējams antisegetoelektrisko un tetragonālo segnetoelastisko fāzēm.

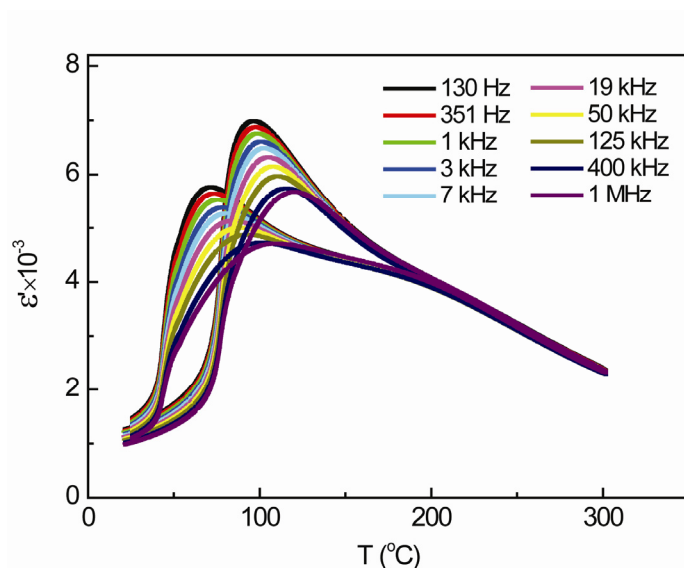
Šajā darbā tika parādīts, ka no frekvences atkarīgais $\epsilon'(T, f)$ plecs, kas tūrā NBT tiek novērots pie temperatūrām, kas zemākas par dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūru T_m (2.3. att. 2.1. apakšnodaļā), var transformēties par lēcienveida $\epsilon'(T)$ izmaiņu pie temperatūras T_d , kur izteikta dielektriskā dispersija saglabājas tikai temperatūru diapazonā $T_d \leq T < T_m$. Šāda transformācija konstatēta, veicot izturēšanu laikā pie $T < T_d$, cietajam šķīdumam 0,9NBT-0,1BT (5.55. att. a 5.7. apakšnodaļā). Citu autoru darbos tā ir novērota, arī polarizējot paraugu [278, 279]. Relaksoru īpašības dielektriskās caurlaidības plecam var pastāvēt ne tikai romboedriskā fāzē, kā tas ir tīram NBT, bet arī tetragonālā fāzē, kā tas ir novērots 0,9NBT-0,1BT (5.52. un 5.54. a att. 5.7. apakšnodaļā).

Veicot pētījumus NBT cietajiem šķīdumiem ar CaTiO_3 , esam parādījuši, ka NBT romboedriskās fāzes apgabala augšējai robežai atbilst $\epsilon'(T)$ strauja izmaiņa un tās termiskajai histerēzei – $\epsilon'(T)$ termiskā histerēze. Tas ir labi redzams 5.66. att., kur parādītas 0,95NBT-0,05 CaTiO_3 cietā šķīduma dielektriskās caurlaidības temperatūras un frekvenču atkarības un ar bultiņām atzīmēta romboedriskās fāzes apgabala augšējā robeža, attiecīgi sildot un dzesējot. Savukārt, veicot pētījumus NBT cietajiem šķīdumiem ar $\text{Sr}_{0,7}\text{Bi}_{0,2}\text{TiO}_3$ (SBT) un PT,



5.66. att. Dielektriskās caurlaidības temperatūras atkarības pie vairākām frekvencēm sastāvam 0,95NBT-0,05 CaTiO_3 (ar bultiņām atzīmēta romboedriskās fāzes apgabala augšējā robeža, sildot un dzesējot, kas noteikta no rentgenstaru difrakcijas mērījumiem)

sastāvam 0,24NBT-0,56SBT-0,2PT novērojām, ka relaksējošam plecam raksturīga termiskā histerēze temperatūru rajonā, kur tā nav atkarīga no frekvences ($T < T_m$) (5.67. att.).



5.67. att. Dielektriskās caurlaidības temperatūras atkarības pie vairākām frekvencēm sastāvam 0,24NBT-0,56SBT-0,2PT

No frekvences neatkarīgais $\epsilon'(T)$ maksimums, kas tūrā NBT novērojams tetragonālās fāzes diapazonā, eksistē arī temperatūru apgabalā, kas saskaņā ar rentgenstaru difrakcijas pētījumiem ir kubisks, kā to esam novērojuši, piemēram, sastāvam 0,8NBT-0,2BT (5.56. att. a 5.7. apakšnodaļā).

Minētie novērojumi liecina par to, ka relaksoru īpašības tūrā NBT un NBT ar nelielu modifikatoru saturu parādās līdz ar polāro fāzi, kaut arī tās nav atkarīgas no konkrētās polārā stāvokļa simetrijas. $\epsilon'(T)$ plecam atbilstošais relaksoru stāvoklis mēdz būt nestabils, laikā pakāpeniski transformējoties segnetoelektriskā stāvoklī. Segnetoelektriskais stāvoklis nojauc $\epsilon'(T)$ plecam raksturīgo dielektrisko dispersiju. Pie tam polarizācijas sabrukšana pie T_d tīram NBT un NBT ar nelielu modifikatoru koncentrāciju (kas izskatās kā ass lēcians $\epsilon'(T)$ pleca zemo temperatūru daļā) ir līdzīga polarizācijas sabrukšanai segnetoelektriskajos relaksoros pie T_t , kas izskaidro arī makroskopiskās simetrijas, kas novērota pie $T < T_d$, saglabāšanos nepolarizētam paraugam temperatūru rajonā virs dispersijas apgabala, t.i., virs $\epsilon'(T)$ pleca. Kopumā vienīgā konstatētā atšķirība no klasiskiem segnetoelektriskajiem relaksoriem ir tā, ka aplūkotais dispersijas mehānisms izpaužas uz NBT raksturīgā, no frekvences neatkarīgā $\epsilon'(T)$ fona ar maksimumu pie T_m .

6. SECINĀJUMI

Darbā ir iegūta un izpētīta jauna segnetoelektrisko relaksoru cieto šķīdumu rinda NBT-ST-PT, kurā relaksoru īpašības, izejot cauri dažādiem relaksoru stāvokļa stabilitātes līmeņiem atkarībā no PT koncentrācijas, mainās plašākā spektrā nekā citām zināmajām segnetoelektrisko relaksoru cieto šķīdumu sistēmām. Izveidota šīs cieto šķīdumu sistēmas fāžu diagramma. Parādīts, ka Pb šajos sastāvos samazina relaksoru stāvokļa stabilitāti.

NBT-ST-PT cietajos šķīdumos noteikta Bērnisa temperatūra, kas atbilst noliecei no termiskās izplešanās koeficienta temperatūras atkarības, kas nav atkarīga no PT koncentrācijas. Noteikti tradicionāli relaksoru stāvokļa aprakstam izmantojamie Fogela-Fulčera likuma un pakāpes likuma parametri. Parādīts, ka, salīdzinot ar dažādām metodēm iegūtos Fogela-Fulčera likuma parametrus, dielektriskās dispersijas relaksācijas laiku spektru nevar uzskatīt par viendabīgu. Nodemonstrēts, ka segnetoelektriskajos relaksoros dielektrisko dispersiju ir iespējams aprakstīt ar vienu relaksācijas mehānismu visā temperatūru apgabālā, kur novērojama dielektriskā dispersija, nepostulējot polāro nanoapgabalu iesalšanu. Pēc dielektriskās nelinearitātes rakstura NBT-ST-PT cietie šķīdumi ir līdzīgi labi pazīstamajam segnetoelektriskajam relaksoram PMN-PT. NBT-ST-PT nav atrasta $\epsilon''(\ln\omega)$ atkarības no nobīdes lauka tendence, kas atbilstu superparaelektriskajam modelim.

Sastāviem ar mazu relaksoru stāvokļa stabilitātes apgabalu T_m-T_t piemīt augstas elektrokaloriskā efekta vērtības, kas pārsniedz 1°C un ir saistītas ar elektriskā lauka inducētu fāžu pāreju starp relaksoru un segnetoelektrisko stāvokļiem. NBT-ST-PT ar lauku inducētās polarizācijas un elektrokaloriskā efekta atkarība no koncentrācijas liecina par dažādu polarizācijas mehānismu ieguldījumu. Sastāviem ar PT koncentrāciju līdz $x=0,05$ polarizācijā dominē elektriskā lauka izraisītā polāro nanoapgabalu pārorientācija.

Ar Ca modificētos NBT-ST-PT cietajos šķīdumos dielektriskās caurlaidības maksimuma un fāžu pārejas temperatūras pie zema Ca satura nav atkarīgas no Ca koncentrācijas, bet strauji samazinās pie lielāka Ca satura, savukārt dielektriskās caurlaidības maksimuma vērtība izteikti samazinās visā koncentrāciju diapazonā. To ir iespējams interpretēt, pieņemot, ka Ca pārsvarā koncentrējas polāro nanoapgabalu iekšienē, stabilizējot tos.

NBT-ST-PT cieto šķīdumu modificēšana ar NN un PMN veicina relaksoru stāvokļa stabilizēšanos. Savukārt NBT-ST-PT Na aizvietošana ar vienvērtīgiem metāliem (Li, K, Ag) maz ietekmē fizikālās īpašības salīdzinājumā ar analogisku aizvietošanu tīrā NBT. Fāžu pārejas temperatūras nobīde šādas aizvietošanas rezultātā korelē ar aizvietotāju jonu atommasu. Relaksoru stāvokļa stabilizēšanā bez dažādas valences/izmēru jonu sadalījuma

vienā perovskita ABO_3 apakšrežģī svarīga loma ir segnetoelektriskā stāvokļa pavājināšanai jonu aizvietošanas rezultātā.

Ir uzlabota fāžu diagramma NBT-BT cieto šķīdumu sistēmā virs morfotropās fāžu robežas. Konstatēts, ka BT koncentrāciju rajonā $0,2 \leq x \leq 0,3$ dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūras T_m apkārtnē notiek polārā stāvokļa rakstura maiņa un, pieaugot BT saturam, plašā koncentrāciju intervālā novērojama relaksoriem raksturīgā $\epsilon'(T, f)$ uzvedība. Mainoties polārā stāvokļa raksturam, tetragonalitāte sasniedz maksimālo vērtību.

NBT- $CdTiO_3$ cieto šķīdumu sistēmā atkarībā no Cd koncentrācijas pie istabas temperatūras konstatētas fāzes ar romboedrisku, kubisku, tetragonālu un ortorombisku simetriju, izveidota šo cieto šķīdumu fāžu diagramma. Augstākās polarizācijas, elektriskā lauka izraisītās deformācijas un pjezoelektriskā koeficienta d_{31} vērtības piemīt sastāviem ar tetragonālu simetriju kubiskās-tetragonālās morfotropās fāžu robežas tuvumā.

Darbā veiktie pētījumi sniedza iespēju izdarīt secinājumus arī par fāžu pārejām tīrā NBT un NBT ar nelielu modifikatoru koncentrāciju. Ir parādīts, ka atšķirībā no klasiskiem segnetoelektriskajiem relaksoriem šiem sastāviem relaksoriem raksturīgais dispersijas mehānisms darbojas uz NBT raksturīgā, no frekvences neatkarīgā $\epsilon'(T)$ fona ar maksimumu pie T_m .

AIZSTĀVAMĀS TĒZES

1. Ir atklāta jauna cieto šķīdumu sistēma $0,4\text{NBT}-(0,6-x)\text{ST}-x\text{PT}$, kurā relaksoru īpašības, izejot cauri dažādiem relaksoru stāvokļa stabilitātes līmeņiem, mainās plašākā spektrā nekā citām zināmajām segnetoelektrisko relaksoru cieto šķīdumu sistēmām. Relaksoru stāvokļa stabilizēšanā bez dažādas valences/izmēru jonu sadalījuma vienā perovskita ABO_3 apakšrežģī svarīga loma ir segnetoelektriskā stāvokļa pavājināšanai.
2. Dielektrisko dispersiju visā temperatūru diapazonā segnetoelektriskos relaksoros iespējams aprakstīt viena relaksācijas mehānisma ietvaros, nepostulējot iesalšanas temperatūru, pie kuras relaksācijas laiku sadalījuma mala $\tau_{\max} \rightarrow \infty$. Šāda pieeja novērš problēmas, kas rodas, relaksoru stāvokļa aprakstam izmantojot Fogela-Fulčera likumu.
3. Veikti labojumi $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ fāžu diagrammā. Koncentrāciju rajonā $x=0,20-0,30$ notiek fāžu pārejas dabas un dielektrisko īpašību maiņa, pārejot no NBT raksturīgajām uz segnetoelektriskiem relaksoriem raksturīgajām atkarībām. Šīs koncentrācijas rajonā tetragonalitāte un polarizācija sasniedz augstas vērtības.
4. Cieto šķīdumu sistēmā $0,4\text{NBT}-(0,6-x)\text{ST}-x\text{PT}$ elektrokāloriskā efekta raksturs ir atkarīgs no konkrētā sastāva vietas fāžu diagrammā. Sastāviem ar $0,20 \leq x \leq 0,25$ piemīt augstas elektrokāloriskā efekta vērtības (līdz $\sim 1^\circ\text{C}$ pie 20 kV/cm) relaksoru-SE fāžu pārejas rajonā. Elektrokāloriskā efekta aprakstam segnetoelektriskos relaksoros tradicionālie termodinamikas priekšstati nav piemērojami.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. G. A. Smolensky, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, N. N. Krainik, „New ferroelectrics of complex composition,” *Phys. Solid State*, 1961, vol. 5, pp. 2651-2654.
2. A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, E. Otsuki, „Dielectric and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ systems,” *J. Appl. Phys.*, 1999, vol. 38, pp. 5564-5567.
3. B. J. Chu, D. R. Chen, G. R. Li, Q. R. Yin, “Electrical properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, vol. 22, pp. 2115-2121.
4. Y. Watanabe, Y. Hiruma, H. Nagata, T. Takenaka, „Electrical properties and phase transition temperatures of lanthanoid substituted $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics,” *Ferroelectrics*, 2007, vol. 358, pp. 139-145.
5. G. O. Jones, P. A. Thomas, „The tetragonal phase of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ – a new variant of perovskite structure,” *Acta Crystallogr. B*, 2000, vol. 56, pp. 426-430.
6. I. P. Pronin, P. P. Syrnikov, V. A. Isupov, V. M. Egorov, N. V. Zaitseva, „Peculiarities of phase transitions in sodium-bismuth titanate,” *Ferroelectrics*, 1980, vol. 25, pp. 395-397.
7. J. Y. Yi, K. S. Hong, „Dependence of incommensurate phase formation on vacancy type in La-doped $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$,” *J. Appl. Phys.*, 2004, vol. 96, pp. 1174-1177.
8. K. Roleder, I. Franke, A. M. Glazer, P. A. Thomas, S. Miga, J. Suchanicz, „The piezoelectric effect in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ ceramics,” *J. Phys.: Condens. Mat.*, 2002, vol. 14, pp. 5399-5406.
9. V. Dorcet, G. Trolliard, P. Boullay, „The structural origin of the antiferroelectric properties and relaxor behaviour of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$,” *J. Magn. Magn. Mater.*, 2009, vol. 321, pp. 1758-1761.
10. Y. Hiruma, T. Watanabe, H. Nagata, T. Takenaka, „Piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based solid solution for lead-free high-power applications,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2008, vol. 47, pp. 7659-7663.
11. K. Yamamoto, M. Suzuki, Y. Noguchi, M. Miyayama, „High-performance $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystals grown by high-oxygen-pressure flux method,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2008, vol. 47, pp. 7623-7629.
12. S. Teranishi, M. Suzuki, Y. Noguchi, M. Miyayama, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, K. Tawa, S. Mori, „Giant strain in lead-free $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -based single crystals,” *Appl. Phys. Lett.*, 2008, vol. 92, pp. 182905 (3).

13. G. O. Jones, J. Kreisel, V. Jennings, M. A. Geday, P. A. Thomas, A. M. Glazer, „Investigation of peculiar relaxor ferroelectric: $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$,” *Ferroelectrics*, 2002, vol. 270, pp. 191-196.
14. J. Suchanicz, J. Kwapulinski, „X-ray diffraction study on the phase transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$,” *Ferroelectrics*, 1995, vol. 165, pp. 249-253.
15. S. B. Vakhrushev, V. A. Isupov, B. E. Kvyatovsky, N. M. Okuneva, I. P. Pronin, G. A. Smolensky, P. P. Syrnikov, „Phase transitions and soft modes in sodium bismuth titanate,” *Ferroelectrics*, 1985, vol. 63, pp. 153-160.
16. S. B. Vakhrushev, B. E. Kvyatovsky, R. S. Malysheva, N. M. Okuneva, E. L. Plachenova, P. P. Syrnikov, „Investigation of phase transitions in the ferroelectric crystal of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ by means of neutron scattering,” *Kristallografiya*, 1989, vol. 34, pp. 89-91.
17. G. O. Jones, P. A. Thomas, „Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$,” *Acta Crystallogr. B*, 2002, vol. 58, pp. 168-178.
18. M. Geday, J. Kreisel, A. M. Glazer, K. Roleder, „Birefringence imaging of phase transitions: application to $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$,” *J. Appl. Crystallogr*, 2000, vol. 33, pp. 909-914.
19. J. Yao, W. Ge, L. Luo, J. Li, D. Viehland, H. Luo, „Hierarchical domains in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ single crystals: Ferroelectric phase transformations within the geometrical restrictions of a ferroelectric inheritance,” *Appl. Phys. Lett.*, 2010, vol. 96, pp. 222905 (3).
20. J. Yao, W. Ge, Y. Yang, L. Luo, J. Li, D. Viehland, S. Bhattacharyya, Q. Zhang, H. Luo, „Observation of partially incoherent $\{110\}$ boundaries between polar nanodomains in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ single crystals,” *J. Appl. Phys.*, 2010, vol. 108, pp. 064114 (4).
21. V. A. Isupov, T. V. Kurzina, *Sov. Phys.: Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser.*, 1983, vol. 47, pp. 194.
22. C.-S. Tu, I. G. Siny, V. H. Schmidt, „Sequence of dielectric anomalies and high-temperature relaxation behavior in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$,” *Phys. Rev. B*, 1994, vol. 49, pp. 11550-11559.
23. V. Dorcet, G. A., „Trolliard transmission electron microscopy study of the A-site disordered perovskite $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$,” *Acta Mater.*, 2008, vol. 56, pp. 1753-1761.
24. J. Suchanicz, V. S. Ptak, *Sov. Phys.: Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser.*, 1991, vol. 55, pp. 136.

25. K. Sakata, Y. Masuda, „Ferroelectric and Antiferroelectric Properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ Solid Solution Ceramics,” *Ferroelectrics*, 1974, vol. 7, pp. 347-349.
26. B. Andriyevsky, J. Suchanicz, C. Cobet, A. Patryn, N. Esser, B. Kosturek, „Manifestation of phase transformation in optical spectra of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ crystals between 25°C and 350°C ,” *Phase Transit.*, 2009, vol. 82, pp. 567-575.
27. K. Roleder, J. Suchanicz, A. Kania, „Time dependence of electric permittivity in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystals,” *Ferroelectrics*, 1989, vol. 89, pp. 1-5.
28. S. Said, J. P. Mercurio, „Relaxor behaviour of low lead and lead free ferroelectric ceramics of the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$ and $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ systems,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, vol. 21, pp. 1333-1336.
29. M. Aparna, G. Prasad, G. S. Kumar, „Electromechanical characterization of lanthanum doped sodium bismuth titanate ceramics,” *Ferroelectrics*, 2005, vol. 324, pp. 63-69.
30. I. G. Siny, S. G. Lushkinov, C. S. Tu, V. H. Schmidt, „Specific features of hypersonic damping in relaxor ferroelectrics,” *Ferroelectrics*, 1995, vol. 170, pp. 197-202.
31. Y. Hidaka, S. Tsukada, S. Kojima, „Aging of dielectric properties in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics,” *Ferroelectrics*, 2008, vol. 376, pp. 134-139.
32. L. E. Cross, „Relaxor ferroelectrics,” *Ferroelectrics*, 1987, vol. 76, pp. 241-267.
33. J. Suchanicz, „Elastic constants of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystal,” *J. Mater. Sci.*, 2002, vol. 37, pp. 489-491.
34. Y. Hiruma, Y. Imai, Y. Watanabe, H. Nagata, T. Takenaka, „Large electrostrain near the phase transition temperature of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ ferroelectric ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, vol. 92, pp. 262904 (3).
35. I. P. Aleksandrova, A. A. Sukhovskii, Yu. N. Ivanov, Yu. E. Yablonskaya, S. B. Vakhrushev, „ ^{23}Na NMR study of the local order in the $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ structure in a weak magnetic field,” *Phys. Solid State*, 2008, vol. 50, pp. 496-501.
36. J. Kreisel, P. Bouvier, B. Dkhil, P. A. Thomas, A. M. Glazer, T. R. Welberry, B. Chaabane, M. Mezouar, „High-pressure x-ray scattering of oxides with a nanoscale local structure: application to $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$,” *Phys. Rev. B*, 2003, vol. 68, pp. 141131-141137.
37. R. Guo, L. E. Cross, S.-E. Park, B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, „Origin of the high piezoelectric response in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$,” *Phys. Rev. Lett.*, 2000, vol. 84, pp. 5423-5426.
38. Z. G. Ye, H. Schmid, „Optical, dielectric and polarization studies of the electric field-induced phase transition in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$,” *Ferroelectrics*, 1993, vol. 145, pp. 83-108.

39. G. Calvarin, E. Husson, Z. G. Ye, „X-ray study of the electric field-induced phase transition in single crystal $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$,” *Ferroelectrics*, 1995, vol. 165, pp. 349-358.
40. E. V. Colla, E. Yu. Koroleva, N. M. Okuneva, S. B. Vakhrushev, „Low-frequency dielectric response of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$,” *J. Phys.: Condens. Mat.*, 1992, vol. 4, pp. 3671-3677.
41. N. De Mathan, E. Husson, G. Calvarin, A. Morell, „Structural study of poled $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ceramic at low temperature,” *Mat. Res. Bull.*, 1991, vol. 26, pp. 1167-1172.
42. V. Westphal, W. Kleemann, „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.*, 1992, vol. 68, pp. 847-850.
43. P. Bonneau, P. Garnier, E. Husson, A. Morell, „Structural study of PMN ceramics by x-ray diffraction between 297 and 1023 K,” *Mat. Res. Bull.*, 1989, vol. 24, pp. 201-206.
44. X. X. Wang, K. W. Kwok, X. G. Tang, H. L. W. Chan, C. L. Choy, „Electromechanical properties and dielectric behavior of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{(1-1.5x)}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$,” *Solid State Commun.*, 2004, vol. 129, pp. 319-323.
45. F. Cordero, F. Craciun, F. Trequattrini, E. Mercadelli, C. Galassi, „Phase transitions and phase diagram of the ferroelectric perovskite $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ by anelastic and dielectric measurements,” *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 81, pp. 144124 (10).
46. A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, E. Otsuki, „Dielectric and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ systems,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, vol. 38, pp. 5564-5567.
47. Y. Hiruma, K. Yoshii, H. Nagata, T. Takenaka, „Phase transition temperature and electrical properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{A}_{1/2})\text{TiO}_3$ (A = Li and K) lead-free ferroelectric ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2008, vol. 103, pp. 084121 (7).
48. Y. R. Zhang, J. F. Li, B. P. Zhang, C. E. Peng, „Piezoelectric and ferroelectric properties of Bi-compensated $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics,” *J. Appl. Phys.*, 2008, vol. 103, pp. 074109 (6).
49. X. X. Wang, S. H. Choy, X. G. Tang, H. L. W. Chan, „Dielectric behavior and microstructure of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 lead-free piezoelectric ceramics,” *J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 97, pp. 104101 (4).
50. Y. Makiuchi, R. Aoyagi, Y. Hiruma, H. Nagata, T. Takenaka, „ $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 -based lead-free piezoelectric ceramics,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 44, pp. 4350-4353.

51. K. Sakata, T. Takenaka, Y. Naitou, „Phase relations, dielectric and piezoelectric properties of ceramics in the system $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$,” *Ferroelectrics*, 1992, vol. 131, pp. 219-226.
52. H. Yu, Z-G. Ye, „Dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of the lead-free $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBiAlO}_3$ solid solution. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, vol. 93, pp. 112902 (3).
53. S. A. Sheets, A. N. Soukhovjak, N. Ohashi, , Y.-M. Chiang, „Relaxor single crystals in the $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ system exhibiting high electrostrictive strain,” *J. Appl. Phys.*, 2001, vol. 90, pp. 5287-5295.
54. W. Jo, T. Granzow, E. Aulbach, J., Rödel, D., Damjanovic, „Origin of the large strain response in $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ -modified $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free piezoceramics,” *J. Appl. Phys.*, 2009, vol.105, 094102 (5).
55. J.-R.Gomah-Petry, S. Said, P. Marchet, J.-P. Mercurio, „Sodium-bismuth titanate based lead-free ferroelectric materials,” *J. Eu. Ceram. Soc.*, 2004, vol. 24, pp. 1165-1169.
56. S.-E. Park, K.-S. Hong, „Variations of structure and dielectric properties on substituting A-site cations for Sr^{2+} in $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$,” *J. Mater. Res.*, 1997, vol. 12, pp. 2151-2157.
57. K. Sakata, Y. Masuda, „Ferroelectric and antiferroelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$,” *Ferroelectrics*, 1974, vol. 7, pp. 347-349.
58. Y.-M. Li, W. Chen, J. Zhou, Q. Xu, X.-Y. Gu, R.-H. Liao, „Impedance spectroscopy and dielectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-NaNbO}_3$,” *Physica B*, 2005, vol. 365, pp. 76-81.
59. M. Aparna, G. Prasad, G. S. Kumar, „Electromechanical characterization of lanthanum doped sodium bismuth titanate ceramics,” *Ferroelectrics*, 2005, vol. 324, pp. 63-69.
60. J.-K. Lee, J.-Y. Yi, K.-S. Hong, „Dependence of incommensurate phase formation on vacancy type in La-doped $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$,” *J. Appl. Phys.*, 2008, vol. 96, pp. 1174-1177.
61. J. Kreisel, A. M.Glazer, G. Jones, P. A. Thomas, L. Abello, G. Lucazeau, „An x-ray diffraction and raman spectroscopy investigation of A-site substitute perovskite compounds: the $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solution,” *J. Phys.*, 2000, vol. 12, pp. 3267-3280.
62. V. A. Shuvaeva, D. Zekria, A. M. Glazer, Q. Jiang, S. M. Weber, P. Bhattacharya, P. A. Thomas, „Local Structure of the Lead-Free Relaxor Ferroelectric $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$,” *Phys. Rev. B*, 2005, vol. 71, pp. 174114 (8).
63. S.-E. Park, K.-S. Hong, „Phase relations in the system of $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$. I. Structure,” *J. Appl. Phys.*, 1996, vol. 79, pp. 383-387.

64. J. K. Lee, K. S. Hong, Ch. K. Kim, S. E. Park, "Phase transitions and dielectric properties in A-site ion substituted $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics (A=Pb and Sr)," *J. Appl. Phys.*, 2002, vol. 91, pp. 4538-4542.
65. O. Elkechai, P. Marchet, P. Thomas, M. Manier, J.-P. Mercurio, „Structural and dielectric study of the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$ and $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$ systems," *J. Mater. Chem.*, 1997, vol. 7, pp. 91-97.
66. J.-K. Lee, H.-J. Youn, K. S. Hong, "Charged defects and ferroelectricity in $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-x}(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ solid solutions," *J. Appl. Phys.*, 1999, vol. 85, pp. 368-371.
67. S. A. Mabud, „The morphotropic phase boundary in PZT solid solutions," *J. Appl. Crystallogr.*, 1980, vol. 13, pp. 311-216.
68. T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata, „ $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ system for lead-free piezoelectric ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, vol. 30, pp. 2236-2239.
69. C. Ma, X. Tan, E. Dul'kin, M. Roth, „Domain structure-dielectric property relationship in lead-free $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ ceramics," *J. Appl. Phys.*, 2010, vol. 108, pp. 104105 (8).
70. J. Yao, L. Yan, W. Ge, L. Luo, J. Li, D. Viehland, „Evolution of domain structures in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ single crystals with BaTiO_3 ," *Phys. Rev. B*, 2011, vol. 83, pp. 054107 (7).
71. V. V. Shvartsman, D. C. Lupascu, „Lead-free relaxor ferroelectrics," *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2012, vol. 95, pp. 1-26.
72. W. Ge, H. Cao, J. Li, D. Viehland, Q. Zhang, H. Luo, „Influence of dc-bias on phase stability in Mn-doped $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-5.6 at. \%BaTiO}_3$ single crystals," *Appl. Phys. Lett.*, 2009, vol. 95, pp. 162903 (3).
73. Y. Guo, M. Gu, H. Luo, Y. Liu, R. L. Withers, „Composition-induced antiferroelectric phase and giant strain in lead-free $(\text{Na}_y\text{Bi}_z)\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3(1-x)}\text{-xBaTiO}_3$ ceramics," *Phys. Rev. B*, 2011, vol. 83, pp. 054118 (7).
74. W. Jo, J. E. Daniels, J. L. Jones, X. Tan, P. A. Thomas, D. Damjanovic, and J. Rödel, „Evolving morphotropic phase boundary in lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ piezoceramics," *J. Appl. Phys.*, 2011, vol. 109, 014110 (7).
75. C. Xu, D. Lin, K. W. Kwok, „Structure, electrical properties and depolarization temperature of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics," *Solid State Sci.*, 2008, vol. 10, pp. 934-940.
76. K. Datta, K. Roleder, P. A. Thomas, „Enhanced tetragonality in lead-free piezoelectric $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-xNa}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ solid solutions where $x=0.05\text{-}0.40$," *J. Appl. Phys.*, 2009, vol. 106, pp. 123512 (5).

77. K. Datta, P. A. Thomas, K. Roleder, „Anomalous phase transitions of lead-free piezoelectric $x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ solid solutions with enhanced phase transition temperatures,” *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 82, pp. 224105 (6).
78. M. Izumi, K. Yamamoto, M. Suzuki, Y. Noguchi, M. Miyayama, “Large electric-field-induced strain in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ solid solution single crystal,” *Appl. Phys. Lett.*, 2008, vol. 93, pp. 242903 (3).
79. A. J. Royles, A. J. Bell, A. P. Jephcoat, A. K. Kleppe, S. J. Milne, T. P. Comyn, “Electric-field-induced phase switching in the lead free piezoelectric potassium sodium bismuth titanate,” *Appl. Phys. Lett.*, 2010, vol. 97, pp. 132909 (3).
80. Y. Hiruma, R. Aoyagi, H. Nagata, T. Takenaka, “Ferroelectric and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 44, pp. 5040-5044.
81. D. Lin, D. Xiao, J. Zhu, P. Yu, “Piezoelectric and ferroelectric properties of $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x-y}\text{K}_x\text{Li}_y)_{0.5}]\text{TiO}_3$ lead -free piezoelectric ceramics,” *Appl. Phys. Lett.*, 2006, vol. 88, pp. 062901 (3).
82. Y.-J. Dai, S. Zhang, T. R. Shrout, X.-W. Zhang, “Piezoelectric and ferroelectric properties of Li-doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics,” *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2010, vol. 93, pp. 1108-1113.
83. L. Wu, D.-Q. Xiao, D.-M. Lin, J. Zhu, P. Yu, X. Li, “Temperature dependence of electric properties of $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x)_{0.5}]_{1-y}\text{Ba}_y\text{TiO}_3$ ceramics,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2007, vol. 46, pp. 7382-7387.
84. J.-H. Park, P. M. Woodward, J. B. Parise, R. J. Reeder, I. Lubomirsky, O. Stafsudd, “Synthesis, structure and dielectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Ag}_{1/2})\text{TiO}_3$,” *Chem. Mater.* 1999, vol. 11, pp. 177-183.
85. B. P. Gorshunov, A. V. Pronin, I. Kutskov, A. A. Volkov, V. V. Lemanov, V. I. Torgashev, “Polar phonons and specific features of the ferroelectric states in cadmium titanate,” *Phys. Solid State*, 2005, vol. 47, pp. 547-555.
86. Н. П. Герцен, В. М. Лебедев, Н. Г. Стембер, В. С. Бондаренко, Ю. Н. Веневцев, „Исследование твердых растворов системы $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-\text{CdTiO}_3$,” *Неорг. материалы*, 1979, т. 15, стр. 2202-2206.
87. R. Ranjan, V. Kothai, R. Garg, A. Agrawal, A. Senyshyn, H. Boysen, „Degenerate rhombohedral and orthorhombic states in Ca-substituted $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$,” *Appl. Phys. Lett.*, 2009, vol. 95, pp. 042904 (3).
88. X. Cheng, M. Shen, „Enhanced spontaneous polarization in Sr and Ca co-doped BaTiO_3 ceramics,” *Solid State Commun.*, 2007, vol. 141, 587-590.

89. A. A. Bokov, Z.-G. Ye, „Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure,” *J. Mater. Sci.*, 2006, vol. 41, pp. 31-52.
90. G. Shirane, Xu. Guangyong, P. M. Gehring, “Dynamics and structure of PMN and PZT,” *Ferroelectrics*, 2005, vol. 321, pp. 7-19.
91. P. M. Gehring, H. Hiraka, C. Stock, S.-H. Lee, W. Chen, Z.-G. Ye, S. B. Vakhrushev, Z. Chowdhuri, “Reassessment of the Burns temperature and its relationship to the diffuse scattering, lattice dynamics, and thermal expansion in relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$,” *Phys. Rev. B*, 2009, vol. 79, 224109 (14).
92. D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross, M. Wuttig, “Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors,” *J. Appl. Phys.*, 1990, vol. 68, pp. 2916 (6).
93. S. Kamba, V. Bovtun, J. Petzelt, I. Rychetsky, R. Mizaras, A. Brilingas, J. Banys, J. Grigas, M. Kosec, “Dielectric dispersion of the relaxor PLZT ceramics in the frequency range 20 Hz-100 THz,” *J. Phys.: Condens. Mat.*, 2000, vol. 12, pp. 497-519.
94. A. A. Bokov, M. Maglione, A. Simon, Z.-G. Ye, “Dielectric behavior of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ solid solution,” *Ferroelectrics*, 2006, vol. 337, pp. 169-178.
95. M. Delgado, E. V. Colla, P. Griffin, M. B. Weissman, D. Viehland, “Field dependence of glassy freezing in a relaxor ferroelectric,” *Phys. Rev. B*, 2009, vol. 79, pp. 140102 (4).
96. M. Yokosuka, M. Marutake, „Properties of tetragonal PLZT with reference to its diffuse phase transition,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1986, vol. 25, pp. 981-992.
97. G. A. Samara „The relaxational properties of compositionally disordered ABO_3 perovskites” *J. Phys.: Condens. Mat.*, 2003, vol. 15, pp. R367-R411.
98. P. Doussineau, Y. Farssi, C. Frenois, A. Levelut, K. McEnaney, J. Toulouse, S. Ziolkiewicz, „Dielectric Study of the Phase Transition in $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$,” *Europhys. Lett.*, 1993, vol. 24, pp. 415-420.
99. V. V. Laguta, M. D. Glinchuk, P. Bykovi, U. Rosa, L. Jastrabik, M. Savinov, Z. Trybula, „Paramagnetic dipole centers in KTaO_3 : Electron-spin-resonance and dielectric spectroscopy study,” *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 61, pp. 3897-3904.
100. G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, S. N. Popov, „Ferroelectrics with diffuse phase transitions,” *Sov. Phys. Solid State*, 1961, vol. 2, pp. 2584.
101. F. Chu, N. Setter, 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.*, 1993, vol. 74, pp. 5129 (6).
102. X. Dai, Z. Xu, D. Viehland, „The spontaneous relaxor to normal ferroelectric transformation in La-modified lead zirconate titanate,” *Philos. Mag. B*, 1994, vol. 70, pp. 33-48.

103. P. H. 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.*, 2000, vol. 113, pp. 77-82.
104. A. Simon, J. Ravez, M. Maglione, „The crossover from a ferroelectric to a relaxor state in lead-free solid solutions,” *J. Phys.: Condens. Matter*, 2004, vol. 16, pp. 963-970.
105. G. Burns, 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.*, 1983, vol. 48, pp. 853.
106. G. Burns, F. H. Dacol, „The observation of glassy polarization behaviour in crystalline ferroelectric materials,” *Ferroelectrics*, 1983, vol. 52, pp. 103-113.
107. G. Burns, F. H. Dacol, “Crystalline ferroelectrics with glassy polarization behavior,” *Phys. Rev. B*, 1983, vol. 28, 2527-2530.
108. M. Yoshida, S. Mori, N. Yamamoto, Y. Uesu, J. M. Kiat, „TEM observation of polar domains in relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$,” *Ferroelectrics*, 1998, vol. 217, pp. 327.
109. S. B. Vakhrushev, A. A. Naberezhnov, N. M. Okuneva and B. N. Savenko, „Determination of polarization vectors in lead magnoniobate,” *Phys. Solid State* 37 (1995) 1993-1997.
110. N. Takesue, Y. Fujii, H. You, „X-ray diffuse scattering study on ionic-pair displacement correlations in relaxor lead magnesium niobate,” *Phys. Rev. B*, 2001, vol. 64, pp. 184112 (5).
111. S. B. Vakhrushev, B. E. Kvyatkovsky, A. A. Naberezhnov, N. M. Okuneva, B. P. Toperverg, „Glassy phenomena in disordered perovskite-like crystals,” *Ferroelectrics*, 1989, vol. 90, pp. 173-176.
112. A. Naberezhnov, S. Vakhrushev, B. Dorner, D. Strauch, H. Moudden, „Inelastic neutron scattering study of the relaxor ferroelectric $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ at high temperatures,” *Eur. Phys. J. B*, 1999, vol. 11, pp. 13-20.
113. K. Hirota, Z.-G. Ye, S. Wakimoto, P. M. Gehring, G. Shirane, „Neutron diffuse scattering from polar nanoregions in the relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$,” *Phys. Rev. B*, 2002, vol. 65, pp. 104105 (7).
114. S. Vakhrushev, A. Naberezhnov, S. K. Sinha, Y. P. Feng, T. Egami, „Synchrotron x-ray scattering study of lead magnoniobate relaxor ferroelectric crystals,” *J. Phys. Chem. Solids*, 1996, vol. 57, pp. 1517-1523.
115. G. Xu, P. M. Gehring, G. Shirane, „Coexistence and competition of local- and long-range polar orders in a ferroelectric relaxor,” *Phys. Rev. B*, 2006, vol. 74, pp. 104110.

116. Yu. M. Poplavko, V. P. Bovtun, N. N. Krainik, G. A. Smolenskii, „Microwave dielectric dispersion of lead magnoniobate,” *Sov. Phys. Solid State*, 1985, vol. 27, 1903-1904.
117. E. Dul’kin, I. P. Raevskii and S. M. Emel’yanov, „Acoustic emission and thermal expansion of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ crystals,” *Phys. Solid State*, 2003, vol. 45, pp. 158-162.
118. V. Bobnar, C. Filipic, A. Levstik, Z. Kutnjak, „High-temperature dielectric response of $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$: Does Burns temperature exist in ferroelectric relaxors?”, *J. Appl. Phys.*, 2010, vol. 107, pp. 084104 (4).
119. J. Zhao, A. E. Glazounov, Q. M. Zhang, B. Toby, „Neutron diffraction study of electrostrictive coefficients of prototype cubic phase of relaxor ferroelectric $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$,” *Appl. Phys. Lett.*, 1998, vol. 72, pp. 1048 (3).
120. P. Bonneau, P. Garnier, G. Calvarin, E. Husson, J. R. Gavarri, A. W. Hewat, A. Morell, „X-ray and Neutron Diffraction Studies of the Diffuse Phase Transition in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ Ceramics,” *J. Solid State Chem.*, 1991, vol. 91, pp. 350-361.
121. L. E. Cross, „Relaxor ferroelectrics: An overview,” *Ferroelectrics*, 1994, vol. 151, pp. 305-320.
122. H. Arndt, G. Schmidt, „Thermal expansion in relaxor ferroelectrics,” *Ferroelectrics*, 1988, vol. 79, pp. 443-446.
123. V. Koval, C. Alemany, J. Brianc, H. Brunckova, K. Saksl, „Effect of PMN modification on structure and electrical response of $x\text{PMN}\text{-(}1-x\text{)PZT}$ ceramic systems,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, vol. 23, pp. 1157-1166.
124. L. A. Knauss, R. Pattnaik, J. Toulouse, „Polarization dynamics in the mixed ferroelectric $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$,” *Phys. Rev. B*, 1997, vol. 55, pp. 3472-3479.
125. Y. L. Wang, S. S. N. Bharadwaja, A. K. Tagantsev, N. Setter, „Dielectric properties of 1:1 ordered $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, vol. 25, pp. 2521-2525.
126. H. Gui, B. Gu, X. Zhang, „Dynamics of the freezing process in relaxor ferroelectrics,” *Phys. Rev. B*, 1995, vol. 52, pp. 3135-3142.
127. A. A. Bokov, Z.-G. Ye, „Freezing of dipole dynamics in relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ as evidenced by dielectric spectroscopy,” *J. Phys.: Condens. Mat.*, 2000, vol. 12, pp. L541-L548.
128. C. Lei, A. A. Bokov, Z.-G. Ye, „Ferroelectric to relaxor crossover and dielectric phase diagram in the $\text{BaTiO}_3\text{-BaSnO}_3$ system,” *J. Appl. Phys.*, 2007, vol. 101, pp. 084105 (9).

129. O. Noblanc, P. Gaucher, G. Calvarin, "Structural and dielectric studies of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ferroelectric solid solutions around the morptotropic boundary," *J. Appl. Phys.*, 1996, vol. 79, pp. 4291-4297.
130. S. K. Rout, T. Badapanda, E. Sinha, S. Panigrahi, P. K. Barhai, T. P. Sinha, „Dielectric and phase transition of $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ ceramics prepared by a soft chemical route,” *Appl. Phys. A*, 2008, vol. 91, pp. 101-106.
131. F. Jona, G. Shirane, „Ferroelectric crystals,” Oxford-London-New York-Paris: Pergamon press, 1962.
132. S. A. Gridnev, A. A. Glazunov, A. N. Tsotsorin, „Temperature evolution of the local order parameter in relaxor ferroelectrics (1-x)PMN-xPZT,” *Phys. Status Solidi A*, 2005, vol. 202, pp. R122-R124
133. S. B. Vakhrushev, S. M. Shapiro, „Direct evidence of soft mode behavior near the Burns temperature in the $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ relaxor ferroelectric,” *Phys. Rev. B*, 2002, vol. 66, pp. 214101 (7).
134. S. Wakimoto, C. Stock, Z.-G. Ye, W. Chen, P. M. Gehring, G. Shirane, „Mode coupling and polar nanoregions in the relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$,” *Phys. Rev. B*, 2002, vol. 66, pp. 224102 (8).
135. V. Bovtun, J. Petzelt, V. Porokhonsky, S. Kamba, Y. Yakimenko, „Structure of the dielectric spectrum of relaxor ferroelectrics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, vol. 21, pp. 1307-1311.
136. Z.-G. Ye, A. A. Bokov, „Dielectric and structural properties of relaxor ferroelectrics,” *Ferroelectrics*, 2004, vol. 302, pp. 227-231.
137. D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross, M. Wuttig, „Deviation from Curie-Weiss behavior in relaxor ferroelectrics,” *Phys. Rev. B*, 1992, vol. 46, pp. 8003-8006.
138. В. В. Кириллов, В. А. Исупов, „Исследование диэлектрической поляризации $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ в диапазоне частот $10^{-2} - 10^5$ Гц” *Физические свойства монокристаллов*, 1969, т. 33, стр. 313.
139. G. H. Jonker, „On the dielectric Curie-Weiss law and diffuse phase transition in ferroelectrics,” *Mat. Res. Bull.*, 1983, vol. 18, pp. 301-308.
140. K. Uchino, S. Nomura, „Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals,” 1982, vol. 44, pp. 55-61.
141. R. L. Moreira, R. Lobo, „Phenomenological study of diffuse phase transitions,” *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1992, vol. 61, pp. 1992-1995.
142. A. A. Bokov, Z.-G. Ye, „Phenomenological description of dielectric permittivity peak in relaxor ferroelectrics,” *Sol. Stat. Commun.*, 2000, vol. 116, pp. 105-108.

143. A. A. Bokov, Y.-H. Bing, W. Chen, Z.-G. Ye, S. A. Bogatina, I. P. Raevski, S. I. Raevskaya, E. V. Sahkar, „Empirical scaling of the dielectric permittivity peak in relaxor ferroelectrics,” *Phys. Rev. B*, 2003, vol. 68, pp. 052102 (4).
144. J. Macutkevic, S. Kamba, J. Banys, A. Brilingas, A. Pashkin, J. Petzelt, K. Bormanis, A. Sternberg, “Infrared and broadband dielectric spectroscopy of PZN-PMN-PSN relaxor ferroelectrics: Origin of two-component relaxation,” *Phys. Rev. B*, 2006, vol. 74, pp. 104106 (10).
145. H. M. Jang, “Dielectric response of relaxor ferroelectrics in the time-domain,” *Appl. Phys. Lett.*, 2003, vol. 83, pp. 2635-2637.
146. A. A. Bokov, M. A. Leshchenko, M. A. Malitskaya, I. P. Raevski, „Dielectric spectra and Vogel-Fulcher scaling in $\text{Pb}(\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ relaxor ferroelectric,” *J. Phys.: Condens. Mat.*, 1999, vol. 11, pp. 4899-4911.
147. I. Rychetsky, S. Kamba, V. Porokhonsky, A. Pashkin, M. Savinov, V. Bovtun, J. Petzelt, M. Kosec, M. Dressel, “Frequency-independent dielectric losses (1/f noise) in PLZT relaxors at low temperatures,” *J. Phys.: Condens. Mat.*, 2003, vol. 15, pp. 6017-6030.
148. H. M. Christen, R. Sommer, N. K. Yushin, J. J. van der Klink, „Small-signal dielectric relaxation in the disordered perovskite $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$,” *J. Phys. Condens. Mat.*, 1994, vol. 6, pp. 2631-2642.
149. A. A. Bokov and Z.-G. Ye, „Low-frequency dielectric spectroscopy of the relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$,” *Phys. Rev. B*, 2002, vol. 65, pp. 144112 (10).
150. T. Tsurumi, K. Soejima, T. Kamiya, M. Daimon, „Mechanism of Diffuse Phase Transition in Relaxor Ferroelectrics,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994, vol. 33, pp. 1959-1964.
151. H. Schafer, E. Sternin, R. Stannarius, M. Arndt, F. Kremer, „Novel approach to the analysis of broadband dielectric spectra,” *Phys. Rev. Lett.*, 1996, vol. 76, pp. 2177-2180.
152. J. Banys, S. Lapinskas, A. Kajokas, A. Matulis, C. Klimm, G. Volkel, A. Klopperpieper, „Dynamic dielectric susceptibility of the betaine phosphate (0.15) betaine phosphite (0.85) dipolar glass,” *Phys. Rev. B*, 2002, vol. 66, pp. 144113 (8).
153. S. Kamba, D. Nuzhnyy, S. Veljko, V. Bovtun, J. Petzelt, Y. L. Wang, N. Setter, J. Levoska, M. Tyunina, J. Macutkevic, J. Banys, „Dielectric relaxation and polar phonon softening in relaxor ferroelectric $\text{PbMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$,” *J. Appl. Phys.*, 2007, vol. 102, pp. 074106 (9).
154. A. E. Glazunov, A. K. Tagantsev, „Direct evidence of Vogel-Fulcher freezing in relaxor ferroelectrics,” *Appl. Phys. Lett.*, 1998, vol. 72, pp. 1048-1050.

155. F. Cordero, M. Corti, F. Craciun, C. Galassi, D. Piazza, F. Tabak, „Polar and nonpolar atomic motions in the relaxor ferroelectric $\text{Pb}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ from dielectric, anelastic and NMR relaxation,” *Phys. Rev. B*, 2005, vol. 71, pp. 094112 (9).
156. T. A. Viglis, „Random energies, random coordination numbers, the Vogel-Fulcher law, and non-exponential relaxation,” *J. Phys.: Condens. Mat.*, 1990, vol. 2, pp. 3667-3671.
157. X. Long, A. Bokov, Z.-G. Ye, W. Qu, X. Tan, „Enhanced ordered structure and relaxor behaviour of $0.98\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.02\text{La}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ single crystals,” *J. Phys.: Condens. Mat.*, 2008, vol. 20, pp. 015210 (7).
158. S. Shtrikman, E. P. Wohlfarth, „The theory of the Vogel-Fulcher law of spin glasses,” *Phys. Lett. A*, 1981, vol. 85, pp. 467-470.
159. A. K. Tagantsev, „Vogel-Fulcher relationship for the dielectric permittivity of relaxor ferroelectrics,” *Phys. Rev. Lett.*, 1994, vol. 72, pp. 1100-1103.
160. V. Bovtun, S. Kamba, A. Pashkin, M. Savinov, P. Samoukhina, J. Petzelt, I. Bykov, M. D. Glinchuk, „Central-peak components and polar soft mode in relaxor $\text{PbMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ crystals,” *Ferroelectrics*, 2004, vol. 298, pp. 23-30.
161. Z.-Y. Cheng, R. S. Katiyar, X. Yao, A. S. Bhalla, „Temperature dependence of dielectric constant of relaxor ferroelectrics,” *Phys. Rev. B*, 1998, vol. 57, pp. 8166-8177.
162. A. E. Glazunov, A. K. Tagantsev, „Crossover in non-analytical behaviour of dielectric non-linearity in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ relaxor ferroelectric,” *J. Phys.: Condens. Mat.*, 1998, vol. 10, pp. 8863-8880.
163. A. Levstik, Z. Kutnjak, C. Filipic, R. Pirc, „Glassy freezing in relaxor ferroelectric lead magnesium niobate,” *Phys. Rev. B*, 1998, vol. 57, pp. 11204-11211.
164. Z. Kutnjak, C. Filipic, R. Pirc, A. Levstik, R. Farhi, M. Marssi, „Slow dynamics and ergodicity breaking in a lanthanum-modified lead zirconate titanate relaxor system,” *Phys. Rev. B*, 1999, vol. 59, pp. 294-301.
165. V. V. Kirillov, V. A. Isupov, „Relaxation polarization of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) – a ferroelectric with a diffused phase transition,” *Ferroelectrics*, 1973, vol. 5, pp. 3-9.
166. B. E. Vugmeister, H. Rabitz, „Dynamics of interacting clusters and dielectric response in relaxor ferroelectrics,” *Phys. Rev. B*, 1998, vol. 57, pp. 7581-7585.
167. R. Blinc, V. Bobnar, R. Pirc, „Coupled spherical pseudospin-phonon model and the pressure-temperature phase diagram of relaxor ferroelectrics,” *Phys. Rev. B*, 2001, vol. 64, pp. 132103 (4).
168. N. Yasuda, H. Ohwa, E. Fujioka, S. Suzuki, M. Iwata, Y. Ishibashi, „Dielectric properties of solid solutions $(1-x)\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{PbZrO}_3$ ($0 < x < 1$),” *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, vol. 38, pp. 5483-5487.

169. V. Ya. Shur, E. L. Rumyantsev, G. G. Lomakin, O. V. Yakutova, D. V. Pelegov, A. Sternberg, M. Kosec, „AC Switching of Relaxor PLZT Ceramics,” *Ferroelectrics*, 2005, vol. 314, pp. 245-253.
170. F. Chu, I. M. Reaney, 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.*, 1995, vol. 77, pp. 1671 (6).
171. A. A. Bokov, Z.-G. Ye, „Ferroelectric properties of monoclinic $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 crystals,” *Phys. Rev. B*, 2002, vol. 66, pp. 094112 (5).
172. C. Perrin, N. Menguy, O. Bidault, C. Y. Zahra, A.-M. Zahra, C. Caranoni, B. Hilczer, A. Stepanov, „Influence of B-site chemical ordering on the dielectric response of the $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ relaxor,” *J. Phys. Condens. Mat.*, 2001, 2001, vol. 13, pp. 10231-10245.
173. F. Chu, I. M. Reaney, N. Setter, „Role of defects in the ferroelectric relaxor lead scandium tantalate,” *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1995, vol. 78, pp. 1947-1952.
174. V. V. Shvartsman, A. L. Kholkin, „Domain structure of $0.8\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.2PbTiO_3 studied by piezoresponse force microscopy,” *Phys. Rev. B*, 2004, vol. 69, pp. 014102 (5).
175. C.-S. Tu, C.-L. Tsai, V. H. Schmidt, H. Luo, Z. Yin, „Dielectric, hypersonic, and domain anomalies of $(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)_{1-x}(\text{PbTiO}_3)_x$ single crystals,” *J. Appl. Phys.*, 2001, vol. 89, pp. 7908 (9).
176. M. Abplanalp, D. Barosova, P. Bridenbaugh, J. Erhart, J. Fousek, P. Gunter, J. Nosek, M. Sulc, „Scanning force microscopy of domain structures in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -8% PbTiO_3 and $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -29% PbTiO_3 ,” *J. Appl. Phys.*, 2002, vol. 91, pp. 3797 (9).
177. F. Bai, J. Li, D. Viehland, „Domain hierarchy in annealed (001)-oriented $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\%$ PbTiO_3 single crystals,” *Appl. Phys. Lett.*, 2004, vol. 85, pp. 2313 (3).
178. Y. Bing, A. A. Bokov, Z.-G. Ye, B. Noheda, G. Shirane, „Structural phase transition and dielectric relaxation in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ single crystals,” *J. Phys. Condens. Mat.*, 2005, vol. 17, pp. 2493-2507.
179. A. Lebon, H. Dammak, G. Galvarin, I. Ould Ahmedou, „The cubic-to-rhombohedral phase transition of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$: a high-resolution x-ray diffraction study on single crystals,” *J. Phys. Condens. Mat.*, 2002, vol. 14, pp. 7035-7043.
180. S. B. Vakhrushev, J.-M. Kiat, B. Dkhil, „X-ray study of the kinetics of field induced transition from the glass-like to the ferroelectric phase in lead magnoniobate,” *Solid State Commun.*, 1997, vol. 103, pp. 477-482.

181. Z.-G. Ye, Y. Bing, J. Gao, A. A. Bokov, P. Stephens, B. Noheda, G. Shirane, „Development of ferroelectric order in relaxor $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3(0 < x < 0.15)$,” *Phys. Rev. B*, 2003, vol. 67, pp. 104104 (8).
182. R. Blinc, V. Laguta, B. Zalar, „Field Cooled and Zero Field Cooled ^{207}Pb NMR and the Local Structure of Relaxor $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$,” *Phys. Rev. Lett.*, 2003, vol. 91, pp. 247601 (4).
183. Z.-G. Ye, „Relaxor ferroelectric complex perovskites: Structure, properties and phase transitions,” *Key Eng. Mat.*, 1998, vol. 155-156, pp. 81-122.
184. V. Bobnar, Z. Kutnjak, R. Pirc, R. Blinc, A. Levstik, “Electric-field-temperature phase diagram of the relaxor ferroelectric lanthanum-modified lead zirconate titanate,” *Phys. Rev. B*, 1999, vol. 60, pp. 6420-6427.
185. P. Bao, F. Yan, W. Li, Y. R. Dai, H. M. Shen, J. S. Zhu, Y. N. Wang, H. L. W. Chan, C.-L. Choy, „Mechanical properties related to the relaxor-ferroelectric phase transition of titanium-doped lead magnesium niobate,” *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 81, pp. 2059 (3).
186. Z.-G. Ye, M. Dong, „Morphotropic domain structures and phase transitions in relaxor-based piezo-/ferroelectric $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ single crystals,” *J. Appl. Phys.*, 2000, vol. 87, pp. 2312 (8).
187. F. M. Jiang, S. Kojima, „Relaxation mode in $0.65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.35\text{PbTiO}_3$ relaxor single crystals studied by micro-Brillouin scattering,” *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 62, pp. 8572-8575.
188. A. A. Bokov, „Ferroelectric domains and polar clusters in disordered structures,” *Ferroelectrics*, 1997, vol. 190, pp. 197-202.
189. Z.-G. Ye, „Crystal chemistry and domain structure of relaxor piezocrystals,” *Curr. Opin. Solid. St. M.*, 2002, vol. 6, pp. 35-44.
190. B. Noheda, „Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions,” *Opin. Solid. St. M.*, 2002, vol. 6, pp. 27-34.
191. H. Du, W. Zhou, F. Luo, D. Zhu, S. Qu, Y. Li, Z. Pei, “High T_m lead-free relaxor Ferroelectrics with broadtemperature usage range: $0.04\text{BiScO}_3-0.96(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$,” *J. Appl. Phys.*, 2008, vol. 104, pp. 044104 (5).
192. R. Dittmer, W. Jo, D. Damjanovic, J. Rödel, “Lead-free high-temperature dielectrics with wide operational range,” *J. Appl. Phys.*, 2011, vol. 109, pp. 034107 (5).
193. F. Gao, X. Dong, C. Mao, F. Cao, G. Wang, „c/a ratio-dependent energy-storage density in $(0.9-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-0.1\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics,” *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2011, vol. 94, pp. 4162-4164.

194. H. Ogihara, C. A. Randall, S. Trolier-McKinstry, "High-energy density capacitors utilizing 0.7BaTiO₃-0.3BiScO₃ ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, vol. 92, pp. 1719-1724.
195. M. Zhang, J. Zhai, H. Jiang, J. Zhang, X. Yao, „Dielectric relaxor behavior of ZnWO₄ content on Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ composite ceramics for tunable microwave applications,” *Mat. Sci. Eng. B-Solid.*, 2010, vol. 172, pp. 311-316.
196. X. Chou, J. Zhai, X. Yao, „Relaxor behavior and dielectric properties of La₂O₃-doped barium zirconium titanate ceramics for tunable device applications,” *Mater. Chem. Phys.*, 2008 vol. 109, pp. 125-130.
197. X. Zhu, E. Defa, G. Le Rhun, M. Aid, Y. Xu, Q. Zhang, Y. Xiao, H. Gao, D. Liang, J. Zhu, D. Xiao, „High permittivity 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃ relaxor thin films for high-value, wide-temperature capacitor applications,” *J. Appl. Phys.*, 2012, vol. 112, pp. 054105 (5).
198. Y. Somiya, A. S. Bhalla, L. E. Cross, "Study of (Sr,Pb)TiO₃ ceramics on dielectric and physical properties," *Int. J. Inorg. Mat.*, 2001, vol. 3, pp. 709-714.
199. C. M. Jackson, J. H. Kobayashi, A. Lee, C. Pettiette-Hall, J. F. Burch, R. Hu, R. Hilton, J. McDade, "Novel monolithic phase shifter combining ferroelectrics and high temperature superconductors," *Microwave Opt. Technol. Lett.*, 1992, vol. 5, pp. 722-726.
200. J.-W. Liou, B.-S. Chiou, "Effect of direct-current biasing on the dielectric properties of barium strontium titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, vol. 80, pp. 3093-3099.
201. [Shv50] T. Maiti, R. Guo, A. S. Bhalla, "Enhanced electric field tunable dielectric properties of BaZr_xTi_{1-x}O₃ Relaxor Ferroelectrics," *Appl. Phys. Lett.*, 2007, vol. 90, pp. 182901 (3).
202. T. Wang, X. M. Chen, X. H. Zheng, "Dielectric characteristics and tunability of barium stannate titanate ceramics," *J. Electroceram.*, 2003, vol. 11, pp. 173-178.
203. R. Steinhausen, H. Th. Langhammer, A. Z. Kouvatov, C. Pientschke, H. Beige, and H.-P. Abicht, "Bending actuators based on monolithic barium titanate-stannate ceramics as functional gradient materials," *Mat. Sci. Forum*, 2005, vol. 494, pp. 167-74.
204. J. B. Lim, S. Zhang, T. R. Shrout, „Modified relaxor-PbTiO₃ piezoelectrics for high temperature applications,” *Phase Transit.*, 2011, vol. 84, pp. 95-102.
205. T. Q. Liu, C. S. Lynch, „Optimization of relaxor single crystals for bending mode applications,” *Am. Soc. Mech. Eng.*, Aerospace Division (Publication) AD, 2002, vol. 67, pp. 91-96.

206. J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E.-M. Anton, T. Granzow, D. Damjanovic, "Perspective on the development of lead-free piezoceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, vol. 92, pp. 1153-1177.
207. W. Jo, T. Granzow, E. Aulbach, J. Rödel, D. Damjanovic, "Origin of the large strain response in $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ -Modified $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ -BaTiO₃ Lead-Free Piezoceramics," *J. Appl. Phys.*, 2009, vol. 105, pp. 094102 (5).
208. Y. Yamashita, N. Ichinose, "Can relaxor piezoelectric materials outperform PZT?" *IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 1996, vol.1, pp. 71-77.
209. S. Goljahi, J. Gallagher, S. J. Zhang, J. Luo, R. Sahul, W. Hackenberger, C. S. Lynch, "A relaxor ferroelectric single crystal cut resulting in large d_{312} and zero d_{311} for a shear mode accelerometer and related applications," *Smart Mater and Struct.*, 2012, vol. 21, pp. 055005.
210. X.-B. Li, X.-Y. Zhao, H.-S. Luo, D. Lin, H.-Q. Xu, S. Wang, B. Ren, W.-N. Di, Y.-Y. Zhang, L.-H. Liu, "Growth, properties and applications of relaxor-based ferroelectric single crystals," *J. Syn. Cryst.*, 2012, vol. 41, pp. 36-46.
211. G. H. Haertling, C. E. Land, "Hot-pressed $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ ferroelectric ceramics for electrooptic applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, 1971, vol. 54, pp. 1-11.
212. Y. Xu, "Ferroelectric materials and their applications," North-Holland, Amsterdam: Elsevier, 1999.
213. M. D. Ewbank, R. R. Neurgaonkar, W. K. Gory, J. Feinberg, "Photorefractive properties of strontium-barium niobate," *J. Appl. Phys.*, 1987, vol. 62, pp. 374-80.
214. B. Rožič, B. Malič, H. Uršič, J. Holc, M. Kosec, B. Neese, Q. M. Zhang, Z. Kutnjak, "Direct measurements of the giant electrocaloric effect in soft and solid ferroelectric materials," *Ferroelectrics*, 2010, vol. 405, pp. 26-31.
215. X. Hao, Z. Yue, J. Xu, S. An, C.-W. Nan, "Energy-storage performance and electrocaloric effect in (100)-oriented $Pb_{0.97}La_{0.02}(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$ antiferroelectric thick films," *J. Appl. Phys.*, 2011, vol. 110, pp. 064109 (5).
216. R. Radebaugh, W. N. Lawless, J. D. Siegwarth, A. J. Morrow, "Feasibility of electrocaloric refrigeration for the 4-15 K temperature range," *Cryogenics*, 1979, vol. 19, pp. 187-208.
217. L. Shaobo, L. Yanqiu, "Research on the electrocaloric effect of PMN/PT solid solution for ferroelectrics MEMS microcooler," *Mat. Sci. Eng. B-Solid*, 2004, vol. 113, pp. 46-49.

218. Y. V. Sinyavsky, V. M. Brodyansky, "Experimental testing of electrocaloric cooling with transparent ferroelectric ceramic as a working body," *Ferroelectrics*, 1992, vol. 131, pp. 321-325.
219. J. E. Drummond, V. Fargo, M. Briscoe, "Demonstration of a high power density electrocaloric heat engine" *Ferroelectrics*, 1980, vol. 27, pp. 213-218.
220. G. Sebald, S. Pruvost, D. Guyomar, "Energy harvesting based on Ericsson pyroelectric cycles in a relaxor ferroelectric ceramic," *Smart Mater. Struct.*, 2008, vol. 17, pp. 015012 (6).
221. G. G. Wiseman, "Electrocaloric effect in potassium dihydrogen phosphate," *IEEE T. Electron Dev.*, 1969, vol. ED-16, pp. 588-593.
222. J. W. Benepe, W. Reese, "Electronic studies of KH_2PO_4 ," *Phys. Rev. B*, 1971, vol. 3, pp. 3032-3039.
223. G. Sebald, S. Pruvost, L. Seveyrat, "Electrocaloric properties of high dielectric constant ferroelectric ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, vol. 27, pp. 4021-4024.
224. B. A. Strukov, S. A. Taraskin, Z. V. Savilova, "Thermodynamic properties of diglycine nitrate (DGN) crystals," *Phys. Status Solidi A*, 1986, vol. 95, pp. 447-451.
225. M. Bernard, J. Perrigot, M. Richard, L. Eyraud "Specific heat anomaly in the neighborhood of a ferro-paraelectric transitions," *J. Phys. Colloques*, 1972; 33, pp. 94-96.
226. W. Reese, "Studies of phase transitions in order-disorder ferroelectrics. III The phase transition in KH_2PO_4 and a comparison with KD_2PO_4 ," *Phys. Rev.*, 1969, vol. 181, pp. 905-919.
227. М. Амин, В. А. Струков, „Влияние дейтерирования на теплоемкость кристаллов $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP),” *Физика твердого тела*, 1970, т. 12, стр. 2035-2038.
228. H. Kabelka, A. Fuith, E. Birks, A. Sternberg "Phase transitions of $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}(\text{Zr}_{0.75}\text{Sn}_{0.20}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ ceramics," *Ferroelectrics*, 2001, vol. 258, pp. 61-70.
229. L. A. Shebanov, E. H. Birks, K. J. Borman, "X-ray studies of electrocaloric lead-scandium tantalate ordered solid solutions," *Ferroelectrics*, 1989, vol. 90, pp. 165-172.
230. B.A. Tuttle, D. A. Payne, "The effects of microstructure on the electrocaloric properties of $\text{Pb}(\text{Zr Sn Ti})\text{O}_3$ ceramics," *Ferroelectrics*, 1981, vol. 37, pp. 603-606.
231. E. H. Birks, "The electrocaloric effect in $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramic," *Phys. Status Solidi A*, 1986, vol. 94, pp. 523-527.
232. L. Shebanovs, A. Sternberg, W. N. Lawless, K. Borman, "Isomorphous ion substitutions and order-disorder phenomena in highly electrocaloric lead-scandium tantalate solid solutions" *Ferroelectrics*, 1996, vol. 184, pp. 239-242.

233. L. Shebanovs, K. Borman, W. N. Lawless, "Electrocaloric effect in some perovskite ferroelectric ceramics and multilayer capacitors," *Ferroelectrics*, 2002, vol. 273, pp. 137-142.
234. J. Hagberg, A. Uusimäki, H. Jantunen, "Electrocaloric characteristics in reactive sintered $0.87\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.13\text{PbTiO}_3$," *Appl. Phys. Lett.*, 2008, vol. 92, pp. 132909 (3).
235. E. Birks, L. Shebanov, A. Sternberg, "Electrocaloric effect in PLZT ceramics," *Ferroelectrics*, 1986, vol. 69, pp. 125-129.
236. C. G. F. Stenger, A. J. Burggraaf, "Study of phase transitions and properties of tetragonal $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ceramics-I, III," *J. Phys. Chem. Solids*, 1979, vol. 41, pp. 17-23, 31-41.
237. A. S. Mischenko, Q. Zhang, J. F. Scott, R. W. Whatmore, N. D. Mathur, "Giant electrocaloric effect in thin-film $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$," *Science*, 2006, vol. 311, pp. 1270-1271.
238. A. S. Mischenko, Q. Zhang, R. W. Whatmore, J. F. Scott, N. D. Mathur, "Giant electrocaloric effect in the thin film relaxor ferroelectric $0.9\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-}0.1\text{PbTiO}_3$ near room temperature," *Appl. Phys. Lett.*, 2006, vol. 89, pp. 242912 (3).
239. H. Chen, T.-L. Ren, X.-M. Wu, Y. Yang, L.-T. Liu, "Giant electrocaloric effect in lead-free thin film of strontium bismuth tantalite," *Appl. Phys. Lett.*, 2009, vol. 94, pp. 182902 (3).
240. B. Neese, B. Chu, S.-G. Lu, Y. Wang, E. Furman, Q. M. Zhang, "Large electrocaloric effect in ferroelectric polymers near room temperature," *Science*, 2008, vol. 321, pp. 821-823.
241. G. Sebald, L. Seveyrat, D. Guyomar, "Electrocaloric and pyroelectric properties of $0.75\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.25\text{PbTiO}_3$ Single Crystals," *J. Appl. Phys.*, 2006, vol. 100, pp. 124112 (6).
242. B. Rožič, B. Malič, M. Kosec, Z. Kutnjak, "Direct measurements of giant electrocaloric effect in inorganic ferroelectric relaxors," *In: 12th International Meeting on Ferroelectricity & 18th IEEE International Symposium on the Application of Ferroelectrics*, Xi'an, China, August 23-27, 2009, Abstracts, EP-002.
243. B. Rožič, B. Neese, Q. M. Zhang, Z. Kutnjak, "The giant electrocaloric effect in $\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ ferroelectric polymers," *In: 12th International Meeting on Ferroelectricity & 18th IEEE International Symposium on the Application of Ferroelectrics*, Xi'an, China, August 23-27, 2009, Abstracts, FP-002.

244. G. Akcay, S. P. Alpay, J. V. Mantese, G. A. Rossetir Jr., "Magnitude of the intrinsic electrocaloric effect in ferroelectric perovskite thin films at high electric fields," *Appl. Phys. Lett.*, 2007, vol. 90, pp. 252909 (3).
245. Y. L. Li, L. E. Cross, L. Q. Chen: A phenomenological thermodynamic potential for BaTiO₃ single crystals. *J. Appl. Phys.* 2005, vol. 98, pp. 064101 (4).
246. A. C. Larson, R. B. von Dreele, „General structure analysis aystem (GSAS),” Los Alamos National Laboratory Report, 1994, LAUR, pp. 86-748.
247. B. H. Toby, „EXPGUI, a graphical user interface for GSAS,” *J. Appl. Cryst.*, 2001, vol. 34, 210-213.
248. Š. Svirskas, M. Ivanov, Š. Bagdzevičius, M. Duce, M. Antonova, E. Birks, A. Sternberg, A. Brilingas, J. Banys, „Dynamics of phase transition in 0.4NBT-0.4ST-0.2PT solid solution,” *Integr. Ferroelectr.*, 2012, vol. 134, pp. 81-87.
249. R. Taukulis, “Segnetoelektrisku relaksoru elektromehāniskās īpašības,” Bakalaura darbs, Rīga: LU, 2010. 17.-33. lpp.
250. X. Dai, A. DiGiovanni, D. Viehland, „Dielectric properties of tetragonal lanthanum modified lead zirconate titanate ceramics,” *J. Appl. Phys.*, 1993, vol. 74, pp. 3399-3405.
251. J. Perantie, J. Hagberg, A. Uusimaki, H. Jantunen, „Field-induced thermal response and irreversible phase transition enthalpy change in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃,” *Appl. Phys. Lett.*, 2009, vol. 4, pp. 102903 (3).
252. D. Viehland, Y.-H. Chen, „Random field model for ferroelectric domain dynamics and polarisation reversal,” *J. Appl. Phys.*, 2000, vol. 88, pp. 6696 (12).
253. Z. Kutnjak, J. Petzelt, R. Blinc, „The giant electromechanical response in ferroelectric relaxors as a critical phenomenon,” *Nature*, 2006, vol. 441, pp. 956-959.
254. D. Viehland, J. F. Li, S. J. Jang, L. E. Cross, M. Wuttig, “Dipolar-glass model for lead magnesium niobate,” *Phys. Rev. B*, 1991, vol. 43, pp. 8316-8320.
255. A. S. Bhalla, R. Guo, L. E. Cross, G. Burns, F. H. Dacol, R. R. Neurgaonkar, “Measurements of strain and the optical indices in the ferroelectric Ba_{0.4}Sr_{0.6}Nb₂O₆: Polarization effects,” *Phys. Rev. B*, 1987, vol. 36, pp. 2030-2035.
256. S. Wongsanmai, R. Yimnirun, S. Ananta, R. Guo, A. S. Bhalla, „Thermal expansion measurements in the relaxor ferroelectric PIN-PT system,” *Mater. Lett.*, 2008, vol. 62, pp. 352-356.
257. M. Gorec, V. Bondarev, I. Flerov, M. Maglione, A. Simon, P. Sciau, M. Boulos, S. Guillemet-Fritsch, „Thermal expansion, polarization and phase diagrams of Ba_{1-y}Bi_{2y/3}Ti_{1-x}Zr_xO₃ and Ba_{1-y}La_yTi_{1-y/4}O₃ compounds,” *J. Phys.: Condens.Mat.*, 2009, vol. 21, pp. 075902 (7).

258. X. Xing, J.Chen, J.Deng, G. Liu, „Solid solution $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ and its thermal expansion,” *J. Alloy Compd.*, 2003, vol. 360, pp. 286-289.
259. A. Khodorov, A. Tsotsorin, “Glassy-like dielectric spectrum behaviour in PMN-PZT solid solution,” *Ferroelectrics*, 2002, vol. 270, pp. 167-172.
260. Z.-Y. Cheng, R. S. Katiyar, X. Yao, A. Guo, “Dielectric behaviour of lead magnesium niobate relaxors,” *Phys. Rev. B*, 1997, vol. 55, pp. 8165-8174.
261. H. Fröhlich, “Theory of dielectrics,” Oxford: Clarendon Press, 1958.
262. Z. G. Lu, G. Calvarin, “Frequency dependence of the complex dielectric permittivity of ferroelectric relaxors,” *Phys. Rev. B*, 1995, vol. 51, pp. 2694-2702.
263. E. Courtens, „Vogel-Fulcher scaling of the susceptibility in a mixed-crystal proton Glass,” *Phys. Rev. Lett.*, 1984, vol. 52, pp. 69-72.
264. E. V. Colla, N. K. Yushin, D. Viehland, „Dielectric properties of $(PMN)_{1-x}(PT)_x$ single crystals for various electrical and thermal histories,” *J. Appl. Phys.*, 1998, vol. 83, pp. 3298 (7).
265. F. Cordero, F. Craciun, A. Franco, D. Piazza, C. Galassi, „Memory of multiple aging stages above the freezing temperature in the relaxor ferroelectric PLZT,” *Phys. Rev. Lett.*, 2004, vol. 93, pp. 097601 (4).
266. S. A. Prosandeev, “Orientational and fluctuation polarizations of LSangevin dipoles in a random electric field,” *Phys. Solid State*. 2003, vol. 45, pp. 1774-1779.
267. L. Zhang, X. Ren, “Aging behaviour in single-domain Mn-doped $BaTiO_3$ crystals: Implication for a unified microscopic explanation of ferroelectric aging,” *Phys. Rev. B*, 2006, vol. 73, pp. 094121 (6).
268. Л. А. Шебанов, „Особенности образования дефектной структуры прозрачной сегнетокерамики ЦТСЛ,” *Сегнетоэлектрические фазовые переходы*, 1978, стр. 73-93.
269. A. J. Bell, „Calculations of dielectric properties from the superparaelectric model of relaxors,” *J. Phys.: Condens. Mat.*, 1993, vol. 5, pp. 8773-8792.
270. C. Ang, Z. Yu, „dc electric-field dependence of the dielectric constant in polar dielectrics: Multipolarization mechanism model,” *Phys. Rev. B*, 2004, vol. 69, pp. 174109 (8).
271. V. V. Shvartsman, W. Kleemann, J. Dec, Z. K. Xu, S. G. Lu, “Diffuse phase transition in $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ ceramics. An intermediate state between ferroelectric and relaxor behaviour,” *J. Appl. Phys.*, 2006, vol. 99, pp. 124111 (8).

272. E.-M. Anton, W. Jo, D. Damjanovic, J. Rödel, „Determination of depolarization temperature of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoceramics,” *J. Appl. Phys.*, 2011, vol. 110, pp. 094108 (14).
273. R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Cryst. A*, 1976, vol. 32, pp. 751-767.
274. A. K. Tagantsev, A. E. Glazunov, „Mechanism of polarization response in the ergodic phase of a relaxor ferroelectric,” *Phys. Rev. B*, 1998, vol. 57, pp. 18-21.
275. D. Fu, M. Itoh, S. Koshihara, T. Kosugi, S. Tsuneyuki „Anomalous phase diagram of ferroelectric $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ single crystals with giant electromechanical response,” *Phys. Rev. Lett.*, 2008, vol. 100, pp. 227601 (4).
276. A. K. Tagantsev, „Vogel-Fulcher relationship for the dielectric permittivity of relaxor ferroelectrics,” *Phys. Rev. Lett.*, 1994, vol. 72, pp. 1100-1103
277. E. Aksel, J. S. Forrester, B. Kowalski, J. L. Jones, P. A. Thomas, “Phase transition sequence in sodium bismuth titanate observed using high-resolution x-ray diffraction,” *Appl. Phys. Lett.*, 2011, vol. 99, pp. 222901 (3).
278. Y. Hiruma, H. Nagata, Y. Hidaka, S. Tsukada, S. Kojima, T. Takenaka, „Depolarization temperatures and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramics and single crystals,” *Ferroelectrics*, 2010, vol. 404, pp. 162-166.
279. E. Aksel, J. S. Forrester, B. Kowalski, M. Deluca, D. Damjanovic, J. L. Jones, „Structure and properties of Fe-modified $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ at ambient and elevated temperature,” *Phys. Rev. B*, 2012, vol. 85, pp. 024121 (11).

AUTORES PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

SCI publikācijas par promocijas darba tēmu:

1. M. Dunce, E. Birks, M. Antonova, A. Plaude, R. Ignatans, A. Sternberg, „Structure and dielectric properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ solid solutions,” *Ferroelectrics*, 2013, vol. 447, pp. 1-8.
2. M. Dunce, E. Birks, M. Antonova, A. Plaude, A. Sternberg, „Phase transitions in Li, K and Ag modified $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ solid solutions,” *Ferroelectrics*, 2012, vol. 436, pp. 12-18.
3. J. Hagberg, M. Dunce, E. Birks, M. Antonova, A. Sternberg, „Electrocaloric effect in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ solid solutions,” *Ferroelectrics*, 2012, vol. 428, pp. 20-26.
4. Š. Svirskas, M. Ivanov, Š. Bagdzevičius, M. Dunce, M. Antonova, E. Birks, A. Sternberg, J. Banys, „Dynamics of phase transition in 0.4NBT-0.4ST-0.2PT solid solution,” *Integr. Ferroelectr.*, 2012, vol. 134, p. 81-87.
5. M. Dunce, E. Birks, M. Antonova, M. Kundzinsh, A. Sternberg, „Relation of dielectric permittivity and electric field dependence of polarization in some relaxors with perovskite structure,” *Ferroelectrics*, 2011, vol. 424, pp. 21-27.
6. M. Dunce, R. Taukulis, E. Birks, I. Aulika, A. Fuith, M. Antonova, A. Sternberg, „Thermal expansion, Burns temperature and electromechanical properties in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ solid solutions,” *Ferroelectrics*, 2011, vol. 424, pp. 15-20.
7. M. Dunce, E. Birks, M. Antonova, V. Zauls, M. Kundzinsh, A. Fuith, „Structure and Physical Properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-CdTiO}_3$ Solid Solutions,” *Ferroelectrics*, 2011, vol. 417, pp. 93-99.
8. M. Dunce, E. Birks, M. Antonova, A. Sternberg, „Phase Transitions in Modified $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ Solid Solutions,” *Ferroelectrics*, 2011, vol. 114, pp. 190-194.
9. M. Dunce, E. Birks, M. Antonova, M. Kundzinsh, „Description of relaxor state in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ system of solid solutions,” *Integr. Ferroelectr.*, 2011, vol. 123, pp. 40-46.
10. M. Dunce, M. Antonova, E. Birks, A. Sternberg, „Phase transitions in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ solid solutions,” *Ferroelectrics*, 2010, vol. 405, pp. 57-61.
11. E. Birks, M. Dunce, A. Sternberg, „High electrocaloric effect in ferroelectrics,” *Ferroelectrics*, 2010, vol. 400, pp. 336-343.

12. M. Dunce, M. Antonova, E. Birks, M. Kundzinsh, A. Sternberg. „Phase transitions in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ solid solutions,” *Integr. Ferroelectr.*, 2009, vol. 108, pp. 125-133.

Citas publikācijas par promocijas darba tēmu:

13. A. Plaude, R. Ignatans, E. Birks, M. Dunce, M. Antonova, A. Sternberg, „Structure and dielectric properties at phase transition of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ solid solutions,” *J. Phys.: Conf. Ser.* (in press)
14. E. Birks, M. Dunce, M. Antonova, A. Sternberg, „Phase transitions in modified $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ solid solutions,” *Phys. Status Solidi C*, 2009, vol. 6, pp. 2737-2739.

DALĪBA KONFERENCĒS

1. M. Dunce, E. Birks, J. Perāntie, J. Hagberg, M. Antonova, A. Sternberg, „Phase transitions and electrocaloric effect in Ca modified $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ solid solutions,” *In: International Symposium on the Applications of Ferroelectrics 2013 (2013 Joint UFFC, EFTF and PFM Symposium)*, Prague, Czech Republic, July 21-25, 2013, Abstracts, ISAF-P1A-6.
2. Š. Svirskas, M. Ivanov, Š. Bagdzevičius, J. Banys, J. Dec, S. Miga, M. Dunce, E. Birks, M. Antonova, A. Sternbergs, „Linear and nonlinear dielectric properties of ternary solid solutions $0.4\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-(0.6-x)}\text{SrTiO}_3\text{-xPbTiO}_3$,” *In: International Symposium on the Applications of Ferroelectrics 2013 (2013 Joint UFFC, EFTF and PFM Symposium)*, Prague, Czech Republic, July 21-25, 2013, Abstracts, ISAF-P3C-38.
3. M. Dunce, E. Birks, M. Antonova, A. Mishnov, M. Kundzinsh, A. Sternberg, „Phase transitions and physical properties in Ca modified $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ solid solutions. *In: International Conference „Functional Materials and Nanotechnologies 2013”*, Tartu, Estonia, April 21-24, 2013, Abstracts, PO-109.
4. R. Ignatans, A. Plaude, M. Dunce, M. Antonova, E. Birks, „Structure and dielectric properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ solid solutions in the phase transition region,” *In: International Conference „Functional Materials and Nanotechnologies 2013”*, Tartu, Estonia, April 21-24, 2013, Abstracts, PO-95.
5. M. Dunce, E. Birks, M. Antonova, A. Mišņovs, A. Šternbergs, „Fāžu pārejas ar Ca modificētos $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ cietajos šķīdumos,” *No: LU Cietvielu Fizikas institūta 29. Zinātniskā konference*, Rīga, 20.-22. februāris, 2013, Konferences tēzes, 33. lpp.
6. M. Dunce, E. Birks, M. Antonova, A. Plaude, R. Ignatans, A. Sternberg, „Structure and phase transitions in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ solid solutions,” *In: First Baltic School on Application of Neutron and Synchrotron Radiation in Solid State Physics and Material Science*, Riga, Latvia, October 1-4, 2012, Abstracts, p. 29.
7. Š. Svirskas, M. Ivanov, Š. Bagdzevičius, J. Banys, M. Dunce, M. Antonova, E. Birks, A. Sternberg, „Dielectric dispersion and phase diagram of $0.4\text{NBT}\text{-(0.6-x)}\text{ST}\text{-xPT}$ ceramics,” *In: The 11th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity*, Ekaterinburg, Russia, August 20-24, 2012, Abstracts.
8. M. Dunce, E. Birks, M. Antonova, A. Plaude, R. Ignatans, A. Sternberg, „Structure and dielectric Properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ Solid Solutions,” *In: 21st International*

Symposium on Applications of Ferroelectrics - 11th European Conference on Applications of Polar Dielectrics - 4th Conference Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials, Aveiro, Portugal, July 9-13, 2012, Abstracts, p. 68.

9. M. Duce, E. Birks, M. Antonova, A. Sternberg, „Phase transitions in Li, K and Ag modified $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ solid solutions,” *In: International conference “Functional materials and nanotechnologies”*, Riga, Latvia, April 17-20, 2012, Abstracts, p. 139.
10. Š. Svirskas, M. Ivanov, Š. Bagdzevičius, J. Banys, M. Duce, M. Antonova, E. Birks, A. Sternberg, „Dynamics of phase transition in $0.4\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-(0.6-x)}\text{SrTiO}_3\text{-xPbTiO}_3$ solid solutions,” *In: International conference “Functional materials and nanotechnologies”*, Riga, Latvia, April 17-20, 2012, Abstracts, p. 140.
11. M. Duce, E. Birks, M. Antonova, A. Plaude, R. Ignatāns, „Fāžu pārejas un fizikālās īpašības $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ cietajos šķīdumos,” *No: LU Cietvielu Fizikas institūta 28. Zinātniskās konference*, Rīga, 8.-10. februāris, 2012, Konferences tēzes, 26. lpp.
12. M. Duce, E. Birks, M. Antonova, M. Kundzinsh, „Electric field dependence of dielectric permittivity and polarization in some relaxors with perovskite structure,” *In: 13th International conference-school “Advanced Materials and Technologies”*, Palanga, Lithuania, August 27-31, 2011, Abstracts, P72.
13. J. Banys, Š. Svirskas, M. Ivanov, Š. Bagdzevičius, M. Duce, M. Antonova, E. Birks, A. Sternberg, „Dielectric investigation of $0.4\text{NBT}\text{-(0.6-x)}\text{ST}\text{-xPT}$ solid solutions,” *In: ISIF-2011*, Cambridge, England, July 31 – August 4, 2011, Abstracts, p. 109.
14. M. Duce, E. Birks, M. Antonova, M. Kundzinsh, V. Zauls, A. Sternberg, „Electrocaloric effect in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ solid solutions,” *In: EMF-12*, Bordeaux, France, June 26 – July 1, 2011, Abstracts, P3-2.
15. Š. Svirskas, M. Ivanov, Š. Bagdzevičius, J. Banys, M. Duce, M. Antonova, E. Birks, A. Sternberg, „Broadband dielectric spectroscopy of $0.4\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-(0.6-x)}\text{SrTiO}_3\text{-xPbTiO}_3$ solid solutions,” *In: EMF-12*, Bordeaux, France, June 26 – July 1, 2011, Abstracts, P3-12.
16. M. Duce, E. Birks, M. Antonova, M. Kundzinsh, A. Sternberg, „Relation of dielectric permittivity and electric field dependence of polarization in some relaxors with perovskite structure,” *In: International conference “Functional materials and nanotechnologies”*, Riga, Latvia, April 5-6, 2011, Abstracts, p. 220.
17. M. Duce, R. Taukulis, E. Birks, I. Aulika, A. Fuith, M. Antonova, A. Sternberg, „Thermal expansion, Burns temperature and electromechanical properties in

- Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-SrTiO₃-PbTiO₃ solid solutions,” *In: International conference “Functional materials and nanotechnologies”*, Riga, Latvia, April 5-6, 2011, Abstracts, p. 219.
18. Š. Svirskas, M. Ivanov, Š. Bagdzevičius, J. Banys, M. Duce, M. Antonova, E. Birks, A. Sternberg, V. Zauls, „Dielectric properties of of 0.4Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-(0.6-x)SrTiO₃-xPbTiO₃ solid solutions,” *In: International conference “Functional materials and nanotechnologies”*, Riga, Latvia, April 5-6, 2011, Abstracts, p. 210.
 19. M. Duce, A. Fuith, Ē. Birks, M. Antonova, „Bērnsa temperatūra – noteikšana un interpretācija,” *No: LU Cietvielu Fizikas institūta 27. Zinātniskās konference*, Rīga, 14.-16. februāris, 2011, Konferences tēzes, 32. lpp.
 20. M. Duce, E. Birks, M. Antonova, K. Kalninsh, M. Kundzinsh, „Structure and physical properties of Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-CdTiO₃ solid solutions,” *In: I Lithuanian-Ukrainian-Polish Meeting on Ferroelectrics Physics*, Vilnius, Lithuania, September 13-16, 2010, Abstracts, p. 69. (*Saņemta godalga „outstanding contribution”*)
 21. M. Duce, E. Birks, M. Antonova, M. Kundzinsh, „Phase transitions in modified Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-SrTiO₃ solid solutions,” *In: The 12-th International Conference „Advanced Materials and Technologies”*, Palanga, Lithuania, August 27-31, 2010, Abstracts, p. 80.
 22. M. Duce, E. Birks, M. Antonova, A. Sternberg, „Phase transitions in modified Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-SrTiO₃ solid solutions,” *In: The 10th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity*, Yokohama, Japan, June 20-24, Abstracts, 2010, p. 47.
 23. M. Duce, R. Taukulis, E. Birks, I. Aulika, A. Fuith, M. Antonova, A. Sternberg, „Thermal expansion and electromechanical properties in Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-SrTiO₃-PbTiO₃ solid solutions. *In: Electroceramics XII*, Trondheim, Norway, June 13-16, 2010, Abstracts, p. 156.
 24. M. Duce, E. Birks, M. Antonova, M. Kundzinsh, „Description of relaxor state in Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-SrTiO₃-PbTiO₃ system of solid solutions,” *In: International Baltic Sea Region conference “Functional materials and nanotechnologies”*, Riga, Latvia, March 16-19, 2010, Abstracts, p. 53.
 25. M. Duce, M. Antonova, M. Kundziņš, Ē. Birks, „Relaksoru stāvokļa apraksts NBT-ST-PT cieto šķīdumu sistēmā,” *No: LU CFI 26. zinātniskās konference*, Rīga, 17.-19. februāris, 2010, Konferences tēzes, 40. lpp.
 26. M. Duce, E. Birks, M. Antonova, and A. Sternberg, „Phase transitions in Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-SrTiO₃-PbTiO₃ solid solutions,” *In: 12th International Meeting on*

Ferroelectricity & 18th IEEE International Symposium on the Application of Ferroelectrics, Xi'an, China, August 23-27, 2009, Abstracts, EP-001.

27. M. Duce, M. Antonova, E. Birks, A. Sternberg, „Phase transitions in modified $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ solid solutions,” *In: 15th Semiconducting and Insulating Materials Conference*, Vilnius, Lithuania, June 15-19, 2009, Abstracts, p. 118.
28. M. Duce, M. Antonova, E. Birks, M. Kundzinsh, A. Sternberg, „Phase transitions in modified $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ solid solutions,” *In: International Baltic Sea Region conference “Functional materials and nanotechnologies”*, Riga, Latvia, March 31 – April 3, 2009, Abstracts, p. 51.
29. Ē. Birks, M. Duce, M. Kundziņš, M. Antonova, A. Mišņovs, „ $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ cieto šķīdumu dielektriskās īpašības,” *No: LU Cietvielu Fizikas institūta 25. Zinātniskās konference*. Rīga, 11.-13. februāris, 2009, Konferencs tēzes, 58. lpp.

PATEICĪBA

Darba autore izsaka pateicību:

- saviem darba vadītājiem Ē. Birkam un A. Šternbergam par vērtīgām diskusijām, idejām, atbalstu un līdzdalību promocijas darba tapšanā visā doktorantūras studiju garumā;
- M. Antonovai un M. Līviņam (LU CFI Segnetoelektriķu nodaļas Sintēzes un tehnoloģijas laboratorija) par promocijas darbā pētīto paraugu izgatavošanu;
- kolēģiem no LU Cietvielu fizikas institūta, Vīnes Universitātes, Oulu Universitātes un Viļņas Universitātes – A. Plaudei, R. Ignatānam, A. Mišņovam, M. Kundziņam, K. Kundziņam, A. Fuitam, J. Hagbergam, J. Perāntie, J. Banim, Š. Svirkam, M. Ivanovam – par veiksmīgu sadarbību un dalību promocijas darba ietvaros veiktajos pētījumos;
- tuviniekiem un draugiem par pacietību un atbalstu.

Pateicība par finansiālo atbalstu šī darba tapšanā un rezultātu prezentēšanā:

- Eiropas Sociālā fonda projektam “Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē”;
- L'ORÉAL Latvijas stipendijai "Sievietēm zinātnē" ar UNESCO Latvijas Nacionālās komisijas un Latvijas Zinātņu akadēmijas atbalstu.

