

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE
FIZIKAS NODAĻA

**STRUKTŪRAS PĒTĪJUMI $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$
CIETAJOS ŠĶĪDUMOS**

BAKALaura DARBS

Autors: **Reinis Ignatāns**

Studenta apliecības Nr.: ri10003

Darba vadītāji: LU CFI cietvielu fiziķe Mag. Phys. Aina Plaude,
LU CFI vad. pētnieks Dr. Phys. Ēriks Birks

RĪGA 2013

ANOTĀCIJA

Šajā darbā ir pētīta $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ (NBT-BT) keramisko cieto šķīdumu kristāliskās struktūras izmaiņas atkarībā no sastāva un temperatūras. Galvenā uzmanība ir pievērsta režģa parametru izmaiņām fāžu pārejas rajonā un fāžu koeksistences apgabalam. Kristāliskā struktūra materiāliem ir pētīta ar rentgenstaru difrakcijas metodi. Datu apstrādei izmantota Ritvelda metode.

Atslēgvārdi: NBT-BT, cietie šķīdumi, kristāliskā struktūra, Ritvelda metode, fāžu diagramma.

ABSTRACT

In this work crystalline structure of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ (NBT-BT) ceramic solid solutions is studied as a function of composition and temperature. The study is focused on changes of lattice parameters in the phase transition region and phase coexistence region. Crystalline structure is studied by X-ray diffraction. X-ray diffraction data are processed with Rietveld method.

Keywords: NBT-BT, solid solutions, crystalline structure, Rietveld method, phase diagram.

SATURS

IEVADS	4
1. PĀRSKATS.....	5
1.1. Segnetoelektriskie un relaksora tipa segnetoelektriskie materiāli	5
1.2. Nātrija-bismuta titanāts.....	6
1.3. Bārija titanāts	7
1.4. Nātrija-bismuta titanāta – bārija titanāta cietie šķīdumi	8
1.5. Fāžu pārejas	9
2. EKSPERIMENTĀLĀS METODES	11
2.1. Rentgenstaru difrakcija – pamati	11
2.2. Novērojamās difrakcijas ainas dažādiem materiāliem.....	12
2.3. Eksperimentāli novērojamās difrakcijas ainas.....	13
2.4. Rentgenstaru avots	14
2.5. Rentgestaru difraktometra optiskie elementi	15
2.6. Analizējamā parauga efekti difrakcijas ainā	17
2.7. Ritvelda metode	20
2.8. Modificētā Ritvelda metode – fundamentālo parametru paņēmiens	23
2.9. Kopsavilkums par izmantotajām iekārtām un programmatūru.....	25
2.10. Paraugu izgatavošana.....	25
3. REZULTĀTI	26
3.1. NBT-BT cieto šķīdumu struktūra atkarībā no BT koncentrācijas	26
3.2. NBT-BT cieto šķīdumu struktūra atkarībā no temperatūras.....	29
3.3. Iegūto rezultātu apskats	33
4. SECINĀJUMI	36
PATEICĪBAS	37
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	38
DOKUMENTĀRĀ LAPA	40

IEVADS

Bakalaura darbā „Struktūras pētījumi $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ cietajos šķīdumos” mērķis ir apgūt rentgenstaru difrakcijas mērījumu un modernas datu analīzes metodes, kā arī pielietot tās segnetoelektriska materiāla izpētei. Segnetoelektrisko materiālu dielektriskās, pjezoelektriskās u.c. īpašības ir cieši saistītas ar šo materiālu kristālisko struktūru, tāpēc ir svarīgi tiešie kristāliskās struktūras mērījumi.

Mūsdienās segnetoelektriskos materiālus plaši pielieto dažādiem sensoriem, pjezoelektriskiem ultraskaņas devējiem, kondensatoriem u.c. Šiem mērķiem plaši izmanto svīnu saturošus segnetoelektriskus materiālus, piemēram, svīna cirkonāta titanātu (PZT), svīna-lantāna cirkonāta titanātu (PLZT). Jau sen zināms, ka svīns un svīna savienojumi ir toksiski – tie negatīvi ietekmē centrālo nervu sistēmu gan pieaugušajiem, gan bērniem. Svarīgi ir novērst svīna savienojumu nokļūšanu apkārtējā vidē, tādēļ pasaulē ir aktuāli svīnu nesaturošu segnetoelektrisku materiālu pētījumi.

Ir atrastas vairākas materiālu saimes ar īpašībām, kuras ļautu aizvietot PZT materiālu. Populārākās no tām ir modificēti kālija-nātrijs niobāti $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ (KNN) un modificēti nātrijs-bismuta titanāti $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT) [1]. Šajā bakalaura darbā apskatīts ar bārija titanātu modificēts nātrijs bismuta titanāta cietais šķīdums – $(x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-(x-1)BaTiO}_3$ (NBT-BT).

Bārija titanāts ir labi izpētīts klasisks segnetoelektrisks materiāls, nātrijs-bismuta titanāta gadījumā fāžu pārejas daba nav pilnīgi izprasta. Arī tā kristāliskā struktūra rada diskusijas.

Bakalaura darbā, pirmkārt, ir apskatīta NBT-BT cietā šķīduma kristāliskās struktūras atkarība no bārija titanāta koncentrācijas, otrkārt, pētāmā materiāla kristāliskās struktūras izmaiņa fāžu pārejas apgabalā, izmantojot rentgenstaru difrakcijas metodi.

Faktoloģiskais materiāls bakalaura darbam ir specializētas grāmatas par rentgenstaru difrakciju, kristalogrāfiskās datubāzes, kā arī publikācijas dažādos zinātniskajos žurnālos.

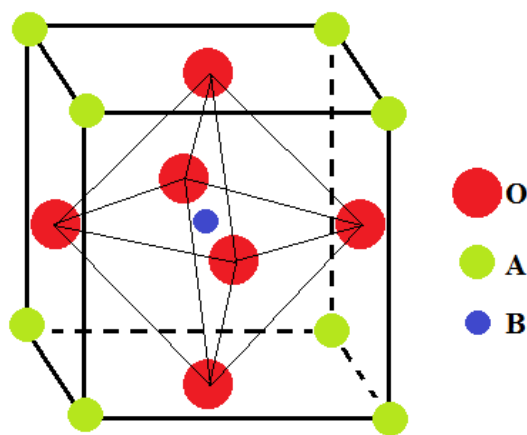
1. PĀRSKATS

1.1. Segnetoelektriskie un relaksora tipa segnetoelektriskie materiāli

Segnetoelektriķi ir materiāli, kuriem piemīt spontānā polarizācija. Spontānā polarizācija var rasties tikai tad, ja struktūras elementiem, kristāliskās struktūras gadījumā, ir dipola moments. Dipola moments elementāršūnā veidojas tad, ja elementāršūnā pozitīvo lādiņu centrs nesakrīt ar negatīvo lādiņu centru. Tātad segnetoelektriskam materiālam segnetoelektriskā stāvoklī elementāršūnas simetriju raksturo polāra simetrijas grupa.

Segnetoelektriskajiem materiāliem ir raksturīga fāžu pāreja starp segnetoelektrisku un nesegnetoelektrisko stāvokli. Pārejas temperatūru uz paraelektrisku stāvokli sauc par Kirī temperatūru (T_c). Parasti segnetoelektriskais stāvoklis pastāv temperatūru apgabalā zem Kirī temperatūras. Kirī temperatūras rajonā segnetoelektriskajiem materiāliem ir ļoti augsta dielektriskā konstante. Bet dielektriskā konstante nav vienīgā, kurai ir „anomāla” vērtība, piemēram, anomālijas novērojamas elastības modulim, elektromehāniskajām īpašībām, īpatnējajai siltumietilpībai [2].

Bakalaura darbā tuvāk apskatīsim perovskita tipa segnetoelektriķus. Visbiežāk sastopamie perovskiti ir ABO_3 tipa, kur A $2+$ metāla jons, B ir $4+$ metāla jons un O ir skābekļa $2-$ jons. Ideāla ABO_3 perovskita tipa kristāliskā režģa elementāršūna kubiskā fāzē attēlota zīmējumā 1.1. – kubiska šūna ar skaldnēs centrētiem O^{2-} joniem, tilpumā centrētu metāla B^{4+} jonu un virsotnēs A^{2+} metāla joniem. Jāmin, ka šāda struktūra segnetoelektriskam materiālam parasti ir augsttemperatūras fāzei, šādai struktūrai nevar būt spontānā polarizācija, jo eksistē



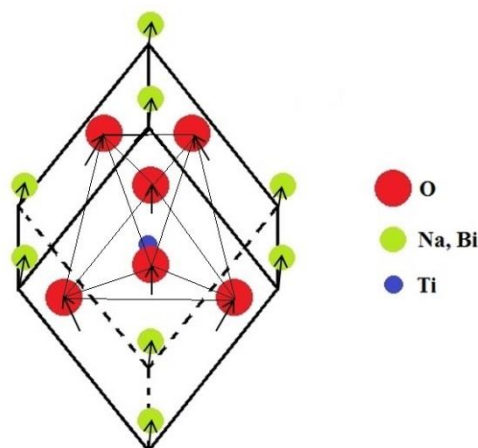
simetrijas centrs. Ja segnetoelektrisku *1.1. att. Ideāla kubiska perovskita elementāršūna* materiālu dzesē no šādas augsttemperatūras fāzes un tiek sasniegta Kirī temperatūra, tad notiek strukturāla fāžu pāreja uz zemākas simetrijas fāzi, piemēram, tetragonālu, romboedrisku u.c. Segnetoelektriskiem materiāliem šādās singonijās nav simetrijas centra – parādās spontānā polarizācija.

Šajā bakalaura darbā apskatītais materiāls – $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ - $BaTiO_3$ - nav klasisks segnetoelektriķis, bet gan relaksora tipa segnetoelektrisks materiāls. Vislabāk zināmais

relaksora tipa segnetoelektriskais materiāls ir $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (saīsinājums PMN). Relaksoru tipa segnetoelektriskajiem materiāliem raksturīgs izplūdis dielektriskās caurlaidības maksimums Kirī temperatūras reģionā, kā arī dielektriskās caurlaidības maksimuma atkarība no pieliktā elektriskā lauka frekvences. Šos efektus skaidro izmantojot gadījuma elektrisko lauku modeli (*random electric field model*) [3]. PMN gadījumā šos laukus rada dažādie ABO_3 struktūras B apakšrežģa joni – Mg^{2+} un Nb^{5+} . Vidēji struktūrā elektriskais lādiņš ir saglabāts neitrāls – B pozīcijā lādiņš vidēji ir +4, A pozīcijā esošais svina jons ir ar lādiņu +2 un trīs skābekļa joni rada lādiņu -6. Tomēr B pozīcijas joni materiāla kristāliskajā režģī ir izvietoti ar gadījuma raksturu – veidojas lokāli gadījuma elektriskie lauki. Bakalaura darbā apskatāmajā sistēmā ($\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3) ABO_3 struktūrā ir trīs dažādu lādiņu joni A pozīcijā – Na^{1+} , Bi^{3+} , Ba^{2+} .

1.2. Nātrija-bismuta titanāts

Nātrija-bismuta titanāts - $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - (saīsinājums NBT) ir savienojums ar perovskīta tipa struktūru. Korekta ķīmiskā formula ir $\text{NaBiTi}_2\text{O}_6$, bet, lai saglabātu vizuālu formulas līdzību ar ABO_3 tipa savienojumiem, formula tiek pierakstīta ar $\frac{1}{2}$ pie nātrija un bismuta. Nātrija-bismuta titanāts pieder pie $A'_1A''_1BO_3$ tipa ķīmiskajiem savienojumiem. Ja metāla jons B apakšrežģī ir Ti^{4+} , tad BO_3 grupas kopējais lādiņš ir -2. Lai saglabātu ķīmisko savienojumu elektriski neitrālu, $A'_1A''_1$ grupai jāveido lādiņš +2, ko Na^{1+} un Bi^{3+} kopā arī nodrošina.



1.2. att. Nātrija-bismuta titanāta romboedriskā elementāršūna pseidokubiskajās asīs

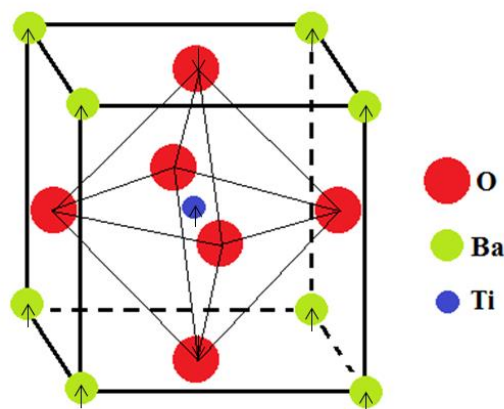
Tiek uzskatīts, ka nātrija-bismuta titanāts istabas temperatūrā ir romboedriskā fāzē (R3c telpiskā grupa). Kristalogrāfijas datubāzes $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ uzdod kā romboedrisku, bet tā elementāršūna attēlota heksagonālās asīs ar parametriem $a=b=5,4887 \text{ \AA}$, $c=13,5048 \text{ \AA}$. Tomēr, lai vieglāk būtu ieraudzīt atbilstību perovskīta struktūrai, NBT struktūru attēlo pseidokubiskās asīs ar režģa parametriem $\alpha=89^\circ 56'$, $a=b=c=3,981 \text{ \AA}$ [4]. Attēlā 2.2. redzama nātrija-bismuta titanāta elementāršūna pseidokubiskās asīs, ar bultiņām norādītas atomu pozīciju nobīdes no kubiskas perovskīta struktūras, ar šaurajām līnijām attēlots stipri kropļotais skābekļa oktaedrs – tas romboedriskajā šūnā ir „izstiepts” un nedaudz pagriezts.

Kā iepriekš minēts, literatūrā parasti norādīts, ka nātrija-bismuta titanāts istabas temperatūrā ir romboedrīks, bet neseni pētījumi norāda, ka nātrija-bismuta titanāts ir ar monoklīnu simetriju (Cc telpiskā grupa). Uz to norāda 110, 200 rentgenstaru difrakcijas maksimumu profili (lai būtu vieglāk orientēties starp dažādām singonijām, tad bieži difrakcijas maksimumu indeksus norāda it kā materiāls būtu ar kubisku singoniju). To profili neatbilst gadījumam, ja nātrija-bismuta titanāts būtu ar romboedrīsku simetriju. Tomēr jāvērs uzmanība, ka, piemēram, tikai sintezētam, bet ne apdedzinātam nātrija-bismuta titanātam, 110 un 200 difrakcijas maksimumi vienlīdz labi var tikt aprakstīti ar Cc vai R3c telpiskajām grupām. Iespējams, ka struktūru ietekmē paraugu izgatavošanas tehnoloģija [5].

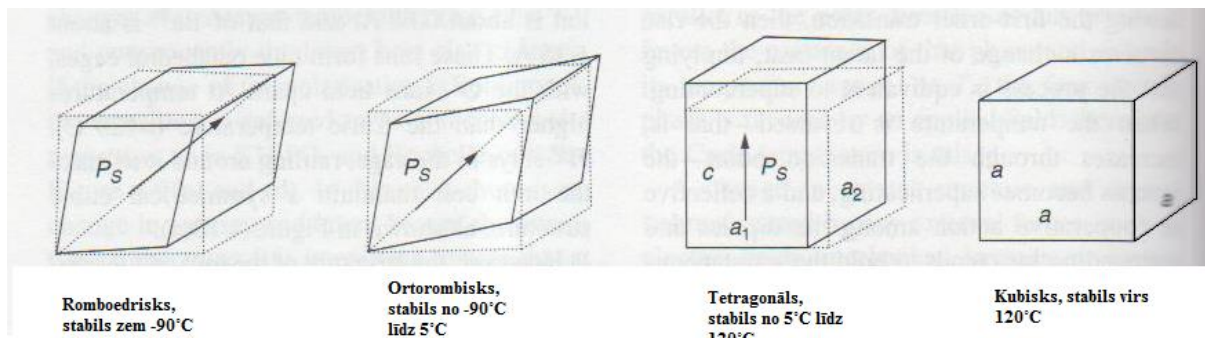
Mainoties temperatūrai, mainās nātrija-bismuta titanāta kristāliskā struktūra un var novērot fāžu pārejas. Pie aptuveni 300 °C notiek pāreja no fāzes ar telpisko grupu R3c vai Cc (atkarībā no literatūras avota) uz tetragonālu fāzi ar telpisko grupu P4bm. Turpinot sildīt, pie aptuveni 510 °C notiek pāreja uz kubisko fāzi, telpiskā grupa $Pm\bar{3}m$ [6].

1.3. Bārija titanāts

Bārija titanāts ($BaTiO_3$) ir klasisks un labi izpētīts ABO_3 tipa segnetoelektrisks materiāls. Atkarībā no temperatūras tam ir vairākas fāzes – skatīt attēlu 1.4. Istabas temperatūrā $BaTiO_3$ ir tetragonāls ar režģa parametriem $a=3,994 \text{ \AA}$ un $c=4,033 \text{ \AA}$, pēc rentgendifrakcijas un neitronu difrakcijas rezultātiem telpiskā grupa ir $P4mm$. Novirzes jonu pozīcijās tetragonālajā fāzē no pozīcijām kubiskā fāzē ir pavisam nelielas. Ba^{2+} pavirzās par $0,05 \text{ \AA}$ c ass virzienā, arī Ti^{4+} pavirzās par $0,1 \text{ \AA}$ c ass virzienā, bet O^{2-} (zīmējumā nobīdes attēlotas elementāršūnas apakšējā un augšējā skaldnē) par $0,04 \text{ \AA}$ [7]. Jonu pārbīdes rezultātā elementāršūnas pozitīvo lādiņu centrs nesakrīt ar negatīvo lādiņu centru, kas izraisa elementāršūnas spontāno polarizāciju – elementāršūnai veidojas dipola moments.



1.3. att. Tetragonāla bārija titanāta elementāršūna, ar bultiņām norādītas atomu nobīdes no ideālas kubiskas struktūras



1.4. att. Bārija titanāta kristāliskā režģa atkarība no temperatūras, P_s - spontānās polarizācijas vektors. Attēls no grāmatas „Dielectric Phenomena in Solids” [7]

Kā jau attēlā 1.4. redzams, sasniedzot Kirī temperatūru $T_c=120^\circ\text{C}$, bārija titanāts pāriet uz fāzi ar kubisku fāzi, tomēr jāvērs uzmanība, ka Kirī temperatūra ir atkarīga no bārija titanāta izgatavošanas apstākļiem (piemēram, sintēzes temperatūras), ķīmisko vielu tīrības pakāpes, parauga vecuma. Kirī temperatūra pārejai no tetragonāla stāvokļa uz kubisku var mainīties pat 40°C intervālā - $T_c=120\pm 20^\circ\text{C}$ [8].

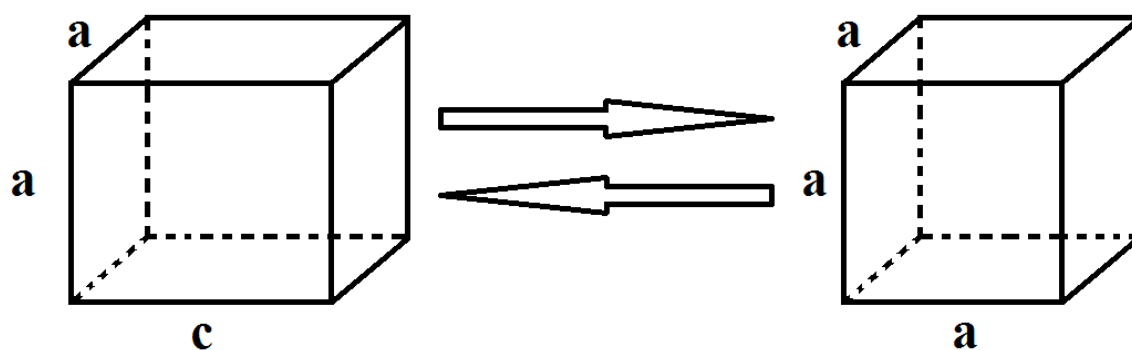
1.4. Nātrija-bismuta titanāta – bārija titanāta cietie šķīdumi

Nātrija bismuta titanāts veido homogēnus cietos šķīdumus ar bārija titanātu, morfotropā fāžu robeža starp romboedrisko un tetragonālo fāzi novērojama sastāviem koncentrāciju reģionā ap 0,94NBT-0,06BT [9].

Pie istabas temperatūras nātrija-bismuta titanāta – bārija titanāta cietajiem šķīdumiem ar bārija titanāta koncentrāciju līdz 5% ir romboedriska struktūra, koncentrāciju reģionā no 5% līdz 7% ir pieminētā morfotropā fāžu robeža, pie šādas bārija titanāta koncentrācijas vienlaicīgi eksistē romboedriskā un tetragonālā fāze, sastāvi ar bārija titanāta koncentrāciju virs 7% ir ar tetragonālu kristālisko struktūru [10]. Arī šajā gadījumā sastāviem romboedriskās fāzes koncentrāciju apgabalā (līdz 7%) struktūra varētu radīt diskusiju – vai tā ir tiešām romboedriska vai monoklīniska kā tīram $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ pēc jaunākajiem pētījumiem [5].

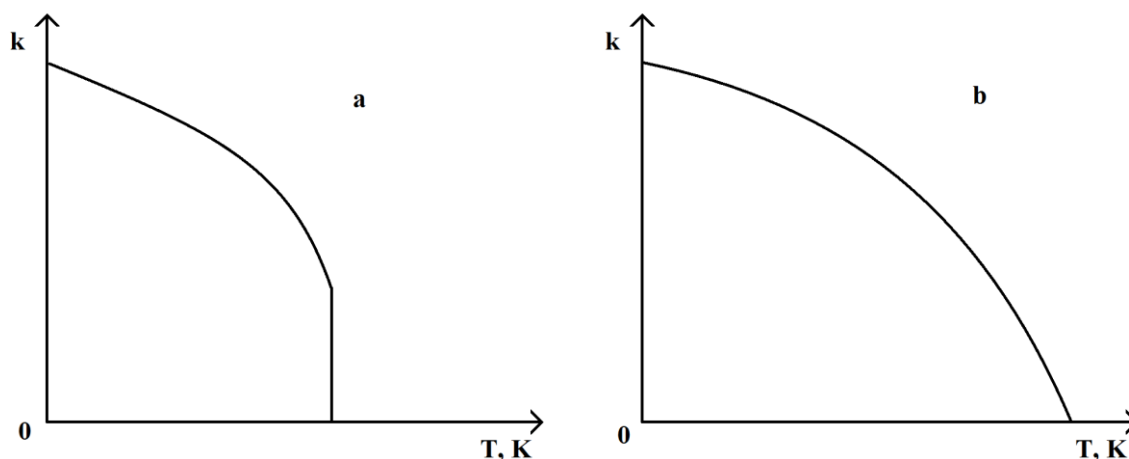
Liela daļa pētījumu attiecībā uz nātrija-bismuta titanāta – bārija titanāta cietajiem šķīdumiem ir par sastāviem morfotropās fāžu robežas reģionā [10,11]. Nav daudz pētījumu sastāviem koncentrāciju reģionā virs morfotropās fāžu robežas, vēl mazāk šādiem sastāviem ir tiešie struktūras pētījumi [12]. Šis bija viens no iemesliem veikt mērījumus un apkopot rezultātus sastāviem reģionā virs morfotropās fāžu robežas.

1.5. Fāžu pārejas



1.5. att. Shematisks attēls fāžu pārejai starp tetragonālo un kubisko fāzi

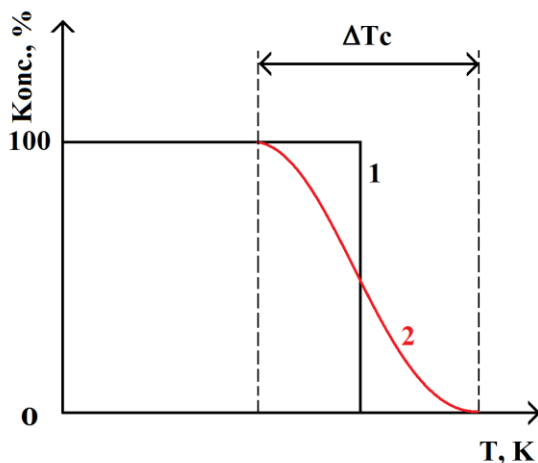
Bakalaura darbā tiks apskatītas arī fāžu pārejas, tāpēc neliels pārskats par tām. Izšķir I un II veida fāžu pārejas. I veida fāžu pāreja notiek izdalot vai absorbējot siltumu. II veida fāžu pārejas notiek bez siltuma absorbcijas vai izdalīšanas. I un II veida fāžu pārejas var izšķirt arī pēc sakārtošanās vai simetrijas izmaiņas rakstura.



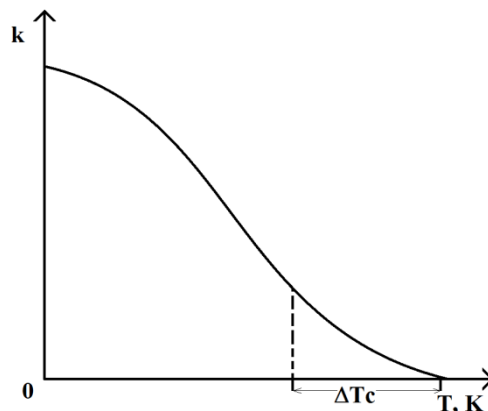
1.6. att. Tetragonalitātes atkarība no temperatūras. a - pirmā veida fāžu pāreja; b - otrā veida fāžu pāreja

Kā piemēru var apskatīt pāreju starp tetragonālo ($a = b, c > a$) uz kubisko ($a = b = c$) kristālisko šūnu – attēls 1.5. Simetrijas maiņas raksturošanai šajā gadījumā var izmantot t.s. tetragonalitāti: $k = \frac{c-a}{a}$. Kubiskai kristāliskai šūnai ir 0, tetragonālai šūnai tas noteikti ir lielāks par 0. Ja tetragonalitāte fāžu pārejas punktā mainās lēcienveidīgi (1.6. attēls a), tad tā ir pirmā veida fāžu pāreja, turpretī, ja mainās nepārtraukti (1.6. attēls b), tad tā ir otrā veida fāžu pāreja [13].

I veida fāžu pārejās teorētiski segnetoelektriskās fāzes koncentrācijai pie fāžu pārejas temperatūras jāmainās starp 0 un 100 (1.7. attēla līkne nr. 1). Reāla fāžu pāreja parasti ir vairāk vai mazāk izplūdusi un notiek kādā temperatūru intervālā (1.7. attēla līkne nr. 2). Tas nozīmē, ka ir jārunā ne par fāžu pārejas temperatūru, bet gan par fāžu pārejas rajonu. Gadījumā, ja šis apgabals ievērojami pieaug, fāžu pārejas apgabalu ir grūti identificēt - attēls 1.8. Šādas fāžu pārejas sauc par difūzajām fāžu pārejām [14].



1.7. att. Segnetoelektriskās fāzes koncentrācijas atkarībā no temperatūras. 1 - teorētiskā līkne; 2 - līkne, kādu novēro eksperimentāli



1.8. att. Shematisks grafiks konfigurācijas parametra atkarībai difūzās fāžu pārejas gadījumā

2. EKSPERIMENTĀLĀS METODES

2.1. Rentgenstaru difrakcija – pamati

Lai noteiktu paraugu kristālisko struktūru, ir izmantota rentgenstaru difrakcijas metode. Vulfa–Brega vienādojums ir rentgenstaru difrakcijas metodes pamatā.

Vulfa-Brega vienādojumu var viegli iegūt no analogijas ar optisko interferenci. 2.1. attēlā ar 1,2 un 3 ir apzīmēti krītoši rentgenstari uz kristāla virsmas ar viļņu garumu λ , tiek pieņemts, ka tie visi ir ar vienu fāzi. 1',2' un 3' ir atstarotie rentgenstari (krišanas leņķis un atstarošanās leņķi ir vienādi - saskaņā ar Snella atstarošanās likumu). Apskatot attēlu 2.1. var viegli ieraudzīt, ka staram 2 ir jānoiet par ABC lielāks ceļš, lai notiktu atstarošanās, nekā staram 1. Līdzīgi staram 3 ir jānoiet par gabalu DEF garāks ceļš nekā staram 1.

Viegli ieraudzīt, ka

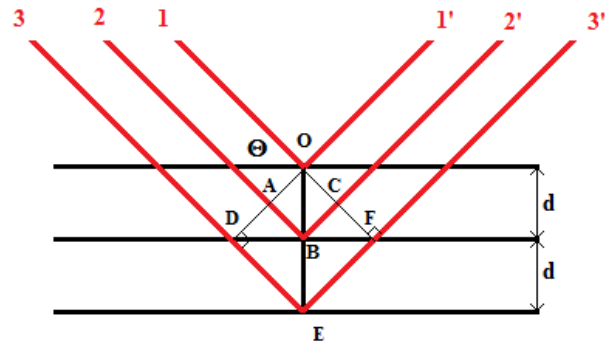
$$DEF=2ABC \quad (1).$$

Ja

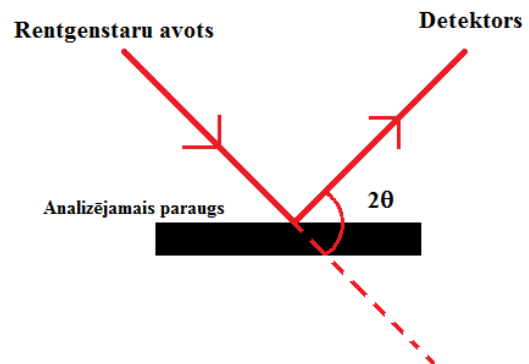
$$ABC=\lambda \quad (2),$$

tad atstarotie stari 1 un 2 ir ar vienu fāzi, tā kā

$$DEF=2ABC \quad (3),$$



2.1. att. Interferences veidošanās rentgenstariem (sarkanās līnijas) atstarojoties no kristalogrāfiskajām plaknēm. d - starplakņu attālums



2.2. att. Brega-Bentano konfigurācija rentgenstaru difrakcijas novērošanai

tad arī stars 3 ir vienā fāzē ar pirmajiem diviem – visi krītošie un atstarotie stari ir ar vienu fāzi, veidojas konstruktīva interference. Lai iegūtu precīzu Vulfa-Brega nosacījumu, jāņem vērā, ka

$$AB = d \sin \theta, \quad (4)$$

$$AB=BC. \quad (5)$$

Seko, ka

$$ABC = \lambda \quad (6)$$

jeb

$$2d \sin \theta = \lambda. \quad (7)$$

Ja ir fiksēts krītošā stara viļņa garums un starpplakņu attālums d , tad ir viennozīmīgi noteikts krišanas (arī atstarošanās) leņķis θ , pie kura ir novērojama interference:

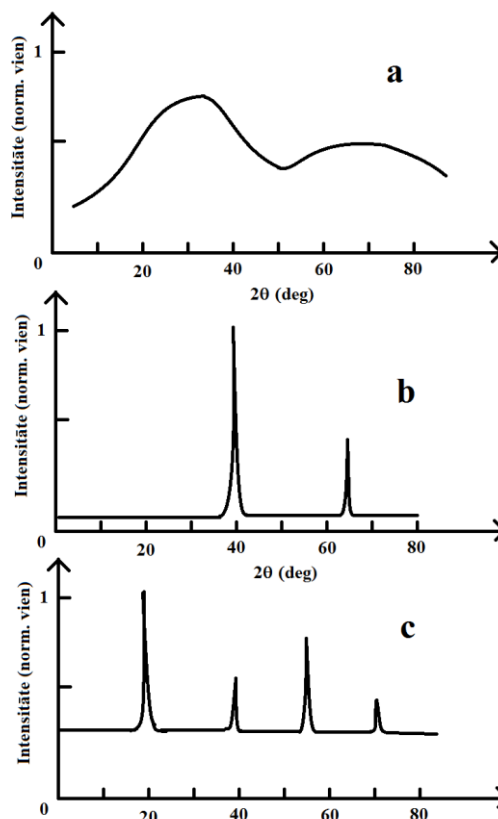
$$\theta = \sin^{-1} \frac{\lambda}{2d}. \quad (8)$$

Pārējos krišanas leņķos notiek destruktīva interference.

Ir dažādas eksperimentālās metodes rentgenstaru difrakcijas ainu iegūšanai, piemēram, Laues metode, Debaja metode. Bakalaura darbā izmantots difraktometrs Brega-Bentano ģeometrijā. Turpmāk tiks apskatīta difrakcijas ainu veidošanās tieši šādā konfigurācijā.

2.2. Novērojamās difrakcijas ainas dažādiem materiāliem

Apskatīsim kādas veidojas difrakcijas ainas analizējot dažāda veida materiālus. 2.3.a attēlā redzama difrakcijas aina amorfai vielai (piemēram, stiklam). Amorfas vielas neveido izteiktus maksimumus difrakcijas ainā, tā vietā



2.3. att. Shematiskas difrakcijas ainas dažādiem materiāliem. a - amorfs materiāls; b - monokristāls; c - polikristālais materiāls vai pulverveida kristāliska viela

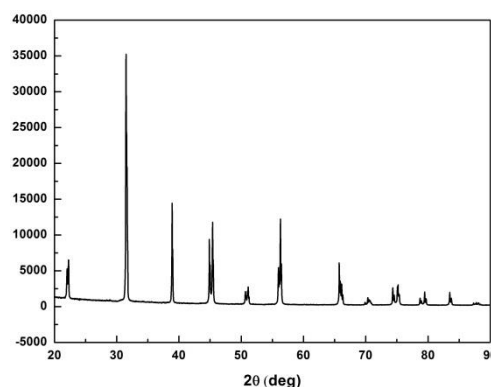
ir novērojami daži ļoti „izplūduši” maksimumi, kam par iemeslu ir tālās kārtības trūkums – amorfās vielās neveidojas periodiska struktūra, neveidojas kristalogrāfiskās plaknes.

2.3.b attēlā ir difrakcijas aina monokristālam. Ja monokristāls ir ievietots Brega-Bentano ģeometrijas difraktometrā veiksmīgi (kādas kristalogrāfiskās plaknes normāle ir vērsta tā, lai izpildītos Vulfa-Brega nosacījums), tad pie noteiktiem leņķiem var novērot nedaudzus ļoti intensīvus difrakcijas maksimumus. Piemēram, ja ir „pareizs” vērsums (001) plaknei, tad attiecīgi varēs novērot arī difrakcijas maksimumu no plāknēm (002) (seko no tā, ka starpplakņu attālumi $d_{002} = \frac{d_{001}}{2}$, kā arī to normāles ir vērstas vienā virzienā). Difrakcijas ainām, kuras iegūtas no monokristāliem, ir raksturīgs zems relatīvais fona līmenis attiecībā pret intensitāti difrakcijas maksimumā.

Ja tiek analizēts polikristālisks vai kristālisks materiāls, kas ir saberzts pulverī, tad novērojamā aina ir līdzīga 2.3. attēlam c. Fona līmenis ir relatīvi augstāks salīdzinot ar difrakcijas ainu no monokristāla, difrakcijas maksimumi ir „platāki” nekā difrakcijas ainas gadījumā ar monokristālu (šis efekts tiks iztirzāts nākamajās apakšnodaļās). Ainā būs novērojami visi iespējamie difrakcijas maksimumi (ne tikai no vienas plakņu saimes), kas ir novērojami mērītajā 2θ intervālā.

2.3. Eksperimentāli novērojamās difrakcijas ainas

Vulfa-Brega vienādojums ļauj noteikt tikai rentgenstaru krišanas leņķi, pie kura izpildās interferences maksimuma nosacījums. Saskaņā ar Vulfa-Brega vienādojumu (vienādojums nr. 7) difrakcijas maksimumi ir delta funkcijas. Eksperimentāli novērojamajās difrakcijas ainās (att. 2.4.) difrakcijas maksimumi ir ar galīgu intensitāti, galīgu platumu u.t.t. Tāpēc nākamajās apakšnodaļās apskatīsim apsvērumus, kas ietekmē difrakciju.

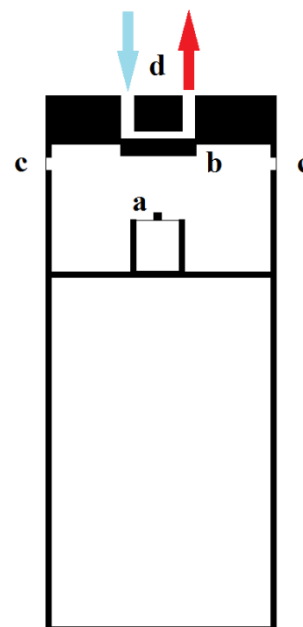


2.4. att. Laboratorijā iegūta pulverveida BaTiO₃ difrakcijas aina

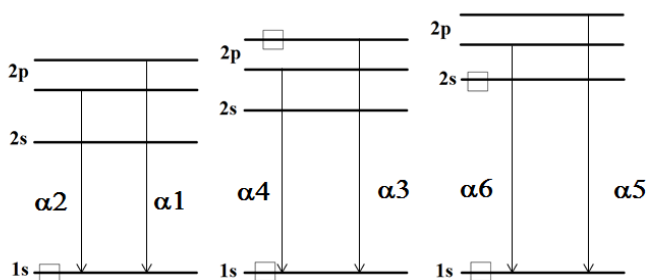
2.4. Rentgenstaru avots

Galvenais faktors, kas ietekmē difrakcijas maksimumu kvalitāti (difrakcijas maksimuma pusplatums, profila simetrija u.c.) ir rentgenstaru, kas krīt uz paraugu monohromatiskums.

Lielākajā daļā laboratoriju kā rentgenstaru avots tiek izmantotas rentgenstaru lampas (attēls 2.5.) ar vara anodu. Arī šajā bakalaura darbā izmantotajai iekārtai ir rentgenstaru lampa ar vara anodu, tāpēc ir svarīgi aplūkot šo tematu.



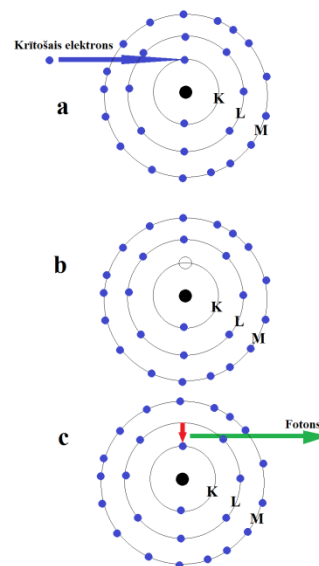
2.5. att. Shematisks rentgenstaru lampas zīmējums. a - katods (parasti no volframa); b - anods (piemēram, Cu); c - no berilija izgatavoti rentgenstaru lodziņi; d - anoda dzesēšanas sistēma - zils aukstais ūdens, sarkans sasilušais ūdens



2.7. att. Cu K satelītliniju veidošanās. Ar kvadrātu apzīmēts enerģijas līmenis, no kura ir izrauts elektrons

Rentgenstaru difrakcijas mērījumos izmanto tā sauktās raksturīgās līnijas – pie noteikta sprieguma paātrinātie elektroni rentgenstaru lampā var izsist no anoda materiāla atomu iekšējajām čaulām elektronu, un, notiekot elektronu pārejai, tiek izstarots fotons rentgenstaru diapazonā (shematisks attēls procesam – 2.6. att.).

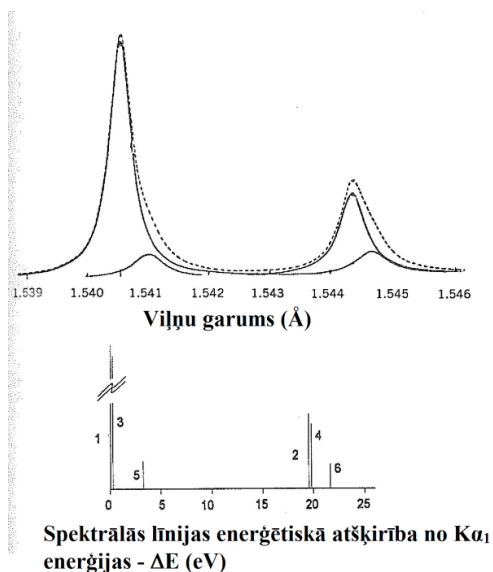
Ja kā anoda materiāls tiek izmantots varš, tad iespējams ierosināt vairākas pārejas. Tiek ierosinātas divas $K\alpha$ līnijas – $K\alpha_1$ un $K\alpha_2$ – attiecīgi elektronu pārejās no $2p^{1/2} \rightarrow 1s$ un $2p^{3/2} \rightarrow 1s$, kā arī trīs $K\beta$ līnijas - $K\beta_1$, $K\beta_3$ un $K\beta_5$ - attiecīgi pārejās no $3p^{1/2} \rightarrow 1s$, $3p^{3/2} \rightarrow 1s$ un $3d \rightarrow 1s$. $K\beta_5$ līnija rodas it kā aizliegtajā pārejā, bet realitātē tā tomēr ir novērojama, to skaidro ar ārējo čaulu hibridizāciju – s tipa elektroniem var piemist p tipa elektrona īpašības. Cu K satelītlinijas rodas gadījumā, ja notiek Cu atoma divkārtēja jonizācija – tiek



2.6. att. Shematisks attēlojums rentgenstaru iegūšanai. a - uz neitrālu atomu krīt ar elektrisko lauku paātrināts elektrons; b - tiek izsists elektrons no K čaulas; c - notiek elektrona pāreja no L čaulas uz K čaulu, tiek izstarots fotons

izsisti no čaulām divi elektroni. Satelītlinijas ir daudzas reizes vājākas, bet to efekti ir redzami.

Praktiski difraktometrijā lietotais rentgenstaru spektrs vēl tiek nedaudz sagatavots. Piemēram, parasti vienmēr tiek nofiltrētas K_{β} līnijas, tas ir izdarāms izmantojot Ni filtrus (Cu anoda gadījumā), kas samazina K_{β} līniju intensitāti līdz dažiem procentiem no t.s. K_{α} dubleta intensitātes. To var panākt arī izmantojot grafīta monohromatoru. Dažkārt tiek nofiltrēta K_{α_2} līnija ar ar tai tuvajām satelītlinijām. To ir iespējams izdarīt, ja tiek lietotas Si vai Ge monohromatoru sistēmas.

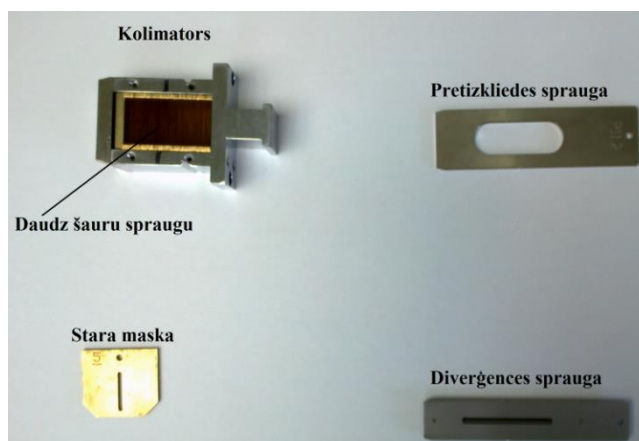


2.8. att. Rentgenstarojuma spektrs, ja K_{β} līnijas ir nofiltrētas [13]

Ieguvums ir spektrāli tīrs starojums (ar labu tuvinājumu), bet monohromatoru lietošana stipri samazina krītošā stara intensitāti – nepieciešams ilgāks laiks, lai uzņemtu kvalitatīvu difrakcijas ainu. Bez tam, monohromatoru sistēmas ir dārgas. Tāpēc lielākajā daļā laboratoriju tiek nofiltrētas tikai K_{β} līnijas un difrakcijas mērījumu veikšanai izmanto K_{α_1} un K_{α_2} dubletu. Jāievēro, ka K_{α_1} un K_{α_2} dublets nav starojums tikai ar 2 viļņu garumiem, bet tam ir klāt arī satelītlinijas (2.8. attēls). Ieteiktais viļņa garums K_{α_1} līnijai (neņemot vērā tuvās satelītlinijas) ir 1,54060 Å [15].

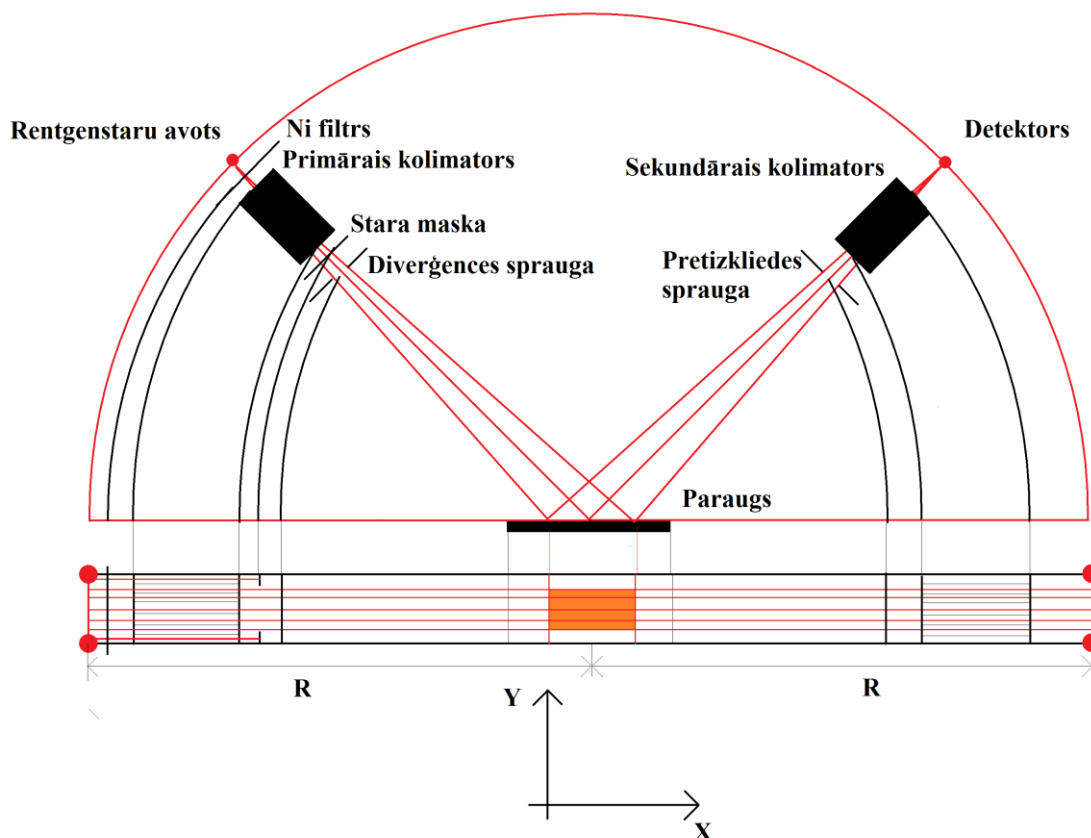
2.5. Rentgestaru difraktometra optiskie elementi

Īsi apskatīsim optiskos elementus, kurus izmanto rentgenstaru difraktometros, lai sagatavotu krītošo staru un manipulētu atstaroto. Elementu izvietojums optiskajiem elementiem ir liela nozīme difraktometra izšķirtspējā, kā arī precīzu difrakcijas maksimumu attiecību iegūšanai (ļoti svarīgi, ja vielas tiek modificētas).



Elementi, kurus izmanto, redzami attēlā 2.9. att. Rentgenstaru difraktometra optiskie elementi

2.9. Īss apraksts katra elementa nozīmei stara ceļā apkopots tabulā 2.1. Attēlā 2.10. attēlots šo elementu izvietojums.



2.10. att. Shematisks Brega-Bentano ģeometrijas difraktometrs ar iezīmētiem optiskajiem elementiem, augšējais attēls – sānskats; apakšējais attēls – virsskats

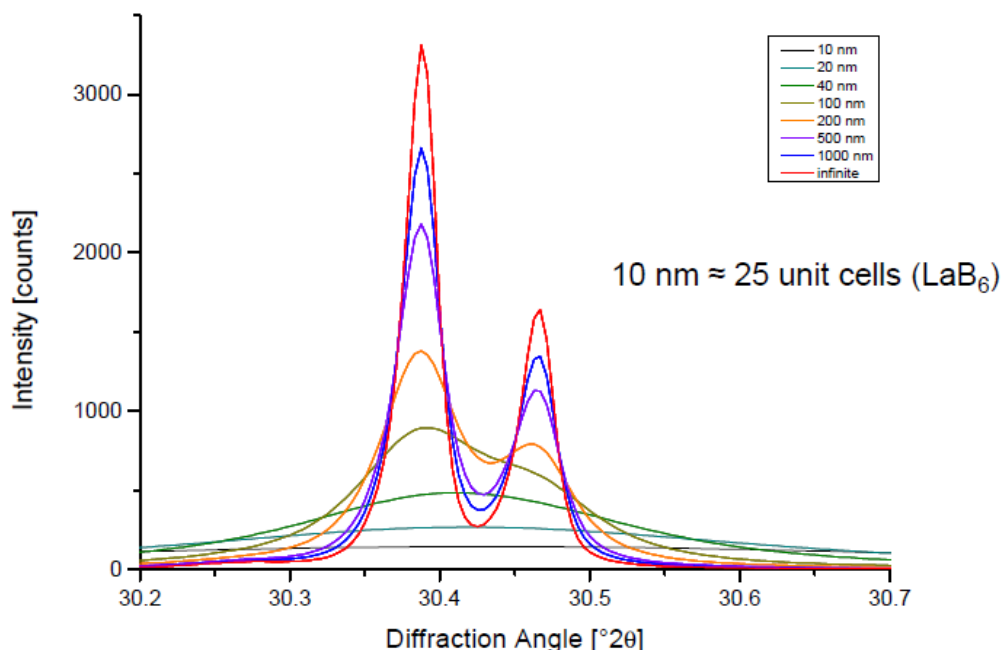
2.1. tab. Elementu nozīme rentgenstara ceļā

Elements	Efekts	Par lielu	Par mazu
Diverģences sprauga	Kontrolē stara garumu uz parauga X ass virzienā	Stars nokļūst uz parauga turētāja, var parādīties lieki maksimumi.	Mazas intensitātes.
Stara maska	Kontrolē stara platumu uz parauga Y ass virzienā	Stars nokļūst uz parauga turētāja, var parādīties lieki maksimumi.	Mazas intensitātes.
Kolimatori	Samazina dif. maksimumu asimetriju pie maziem leņķiem.	Augsts fona līmenis ainā.	Mazas intensitātes.
Ni filtrs	Stipri samazina $K\beta$ līniju intensitāti	-----	-----
Pretizkliedes sprauga	Samazina fona līmeni detektorā.	Augsts fona līmenis.	Mazas intensitātes.

Ir iespējami arī citi elementi (atkarībā no iekārtas konfigurācijas), piemēram, šaura sprauga pie detektora, ja tiek lietots scintilāciju skaitītājs vai FEP veida detektors.

2.6. Analizējamā parauga efekti difrakcijas ainā

Ir novērojami vairāki efekti, kurus rada parauga īpašības un tā sagatavošana pirms difrakcijas ainas uzņemšanas. Apskatīsim tuvāk četrus no tiem: kristalītu izmērs, iekšējie

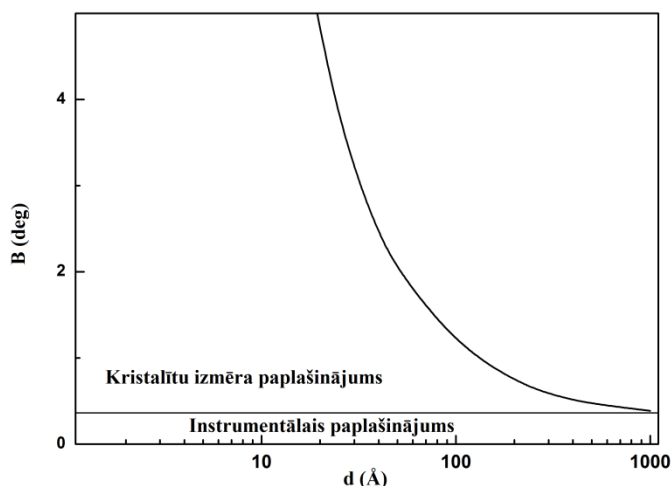


2.11. att. Difrakcijas maksimuma pusplatuma atkarība no LaB_6 kristalītu izmēra, Attēls no Dr. phil.-nat. Nicola Döbelin lekcijām Rīgā (2013. gada 11. - 14. februāris) - *Lecture Series on X-ray Diffractometry and Rietveld Method Applications*

spriegumi,

Kristalītu izmērs ietekmē difrakcijas ainas maksimuma pusplatumu - jo mazāki ir kristalīti, jo pusplatums kļūst lielāks (2.11. attēls). Pēc Brega-Vulfa likuma difrakcijas maksimumam jāparādās pie leņķa θ (formula 8) tikai tad, ja ABC garums (2.1. attēls) ir tieši λ . Ja turpretī starojuma avotu novieto tā, lai ABC garums ir atšķirīgs no λ ,

piemēram, $0,5\lambda$, tad DEF ir tieši λ , un notiek destruktīva interferēnce. Ja krišanas leņķi izvēlas tādu, lai $ABC=1,1\lambda$, tad atstarošanās no sestās kristalogrāfiskās plaknes kristāla



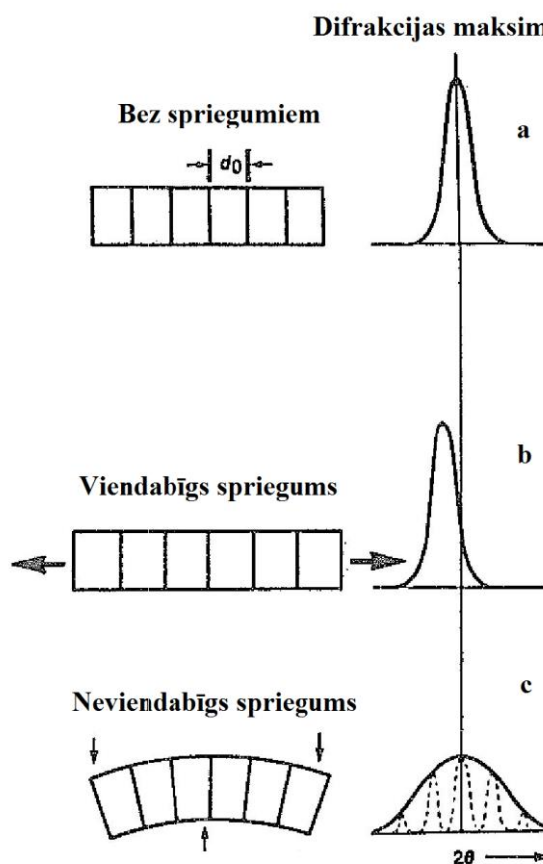
2.12. att. Difrakcijas maksimuma pusplatuma atkarība no kristalītu vidējā izmēra

iekšpusē būs ar ceļa garuma atšķirību $5,5 \lambda$ un atkal notiek destruktīva interference. Ideālā bezgalīgā kristālā vienmēr varēs atrast tādu plakni, no kuras atstarotais vilnis interferēs destruktīvi ar primāro vilni, ja neizpildās interference maksimuma nosacījums. Realitātē kristāli nav bezgalīgi (piemēram, smalki saberztā pulverī). Ja kristāli ir pietiekami mazi, tad interference notiek ne tikai precīzi leņķī, ko aprēķina pēc Brega-Vulfa formulas, bet gan nelielā diapozonā ap šo leņķi. Kristālītu vidējo izmēru var aprēķināt pēc Šērera formulas:

$$d = \frac{K\lambda}{(B-b) \cos \theta}, \quad (9)$$

kur d ir vidējais kristālītu izmērs; K – t.s. formas faktors (parasti $K \sim 0,9$); λ – izmantotais viļņu garums difrakcijā; B – novērojamais difrakcijas līnijas platums; b – instrumentālais platums līnijai (aparāta funkcija); θ – Brega leņķis. Attēlā 2.12. redzama difrakcijas maksimuma pusplatuma atkarība no vidējā kristālītu izmēra iedomātam polikristāliskam materiālam. Eksperimentāli precīzi nosakāms izmērs kristālītiem ir līdz ~ 100 nm, tuvināti nosakāms līdz ~ 500 nm, kristālītiem, kuru izmērs ir virs 500 nm, izmērs nav praktiski nosakāms no difrakcijas ainās [16].

Nākamais efekts, kas ir atkarīgs no parauga, ir difrakcijas maksimuma paplašināšanās vai pozīcijas maiņa mehānisko spriegumu ietekmē. Zīmējumā 2.13. redzami shematiski piemēri šai ietekmei. Ja spriegums ir vienmērīgs un stiepjošs (2.13.b attēls), tad palielinās režģa parametrs un difrakcijas maksimums nobīdās uz mazāku leņķu pusi. Ja uz kristālu iedarbojas nevienmērīgi spriegumi, tad elementāršūnu kopa „izliecas” (2.13.c attēls). Viegli ieraudzīt, ka augšējai daļai režģa parametrs būs lielāks nekā apakšējai daļai, kā rezultātā parādās difrakcijas leņķu sadalījums, kuriem izpildās Vulfa-Brega likums. Difrakcijas maksimuma pusplatuma atkarība no vidējā relatīvā pagarinājuma šūnai ir šāda:

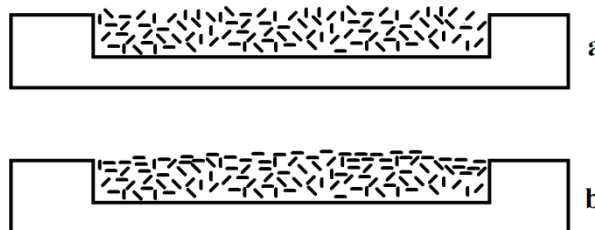


2.13.att. Difrakcijas maksimuma izmaiņas atkarībā no iekšējiem spriegumiem; a – bez spriegumiem; b – vienmērīga sprieguma gadījumā; c – nevienmērīgu spriegumu gadījumā

$$\beta_\varepsilon = 4\varepsilon \tan \theta. \quad (10)$$

Difrakcijas maksimumu paplašinājumus, ko rada iekšējie spriegumi un kristalītu izmēri, var nošķirt – kristalītu radītais paplašinājums ir proporcionāls $1/\cos \theta$, bet spriegumu radītais paplašinājums ir proporcionāls $\tan \theta$ [16].

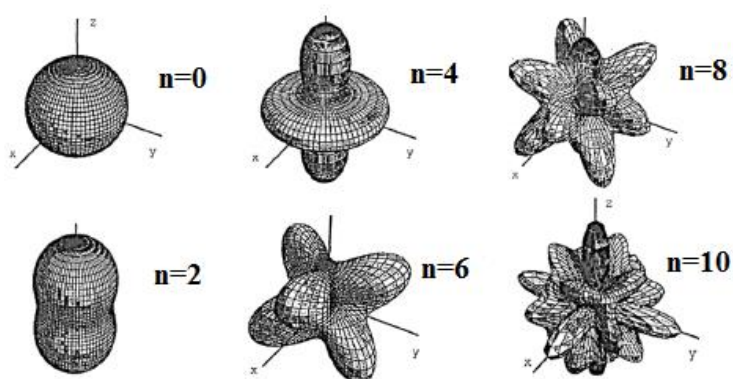
Efekts, no kura ir ļoti grūti izvairīties rentgendifrakcijā, ir teksturētība – kristalīti paraugā nav orientēti ar gadījuma raksturu, bet gan kāds kristalogrāfiskais virziens ir pārstāvēts vairāk – zīmējums 2.14c. Teksturētība rodas presējot nepareizi pulverveida kristāliskās vielas parauga turētājā vai cieta materiāla īpašas



2.14. att. a - paraugs ar kristalītiem, kas orientēti ar gadījuma raksturu; b - paraugs ar teksturētību - kristalīti nav pārstāvēti ar gadījuma raksturu

apstrādes rezultātā (piemēram, diferenciāla kodināšana). Ja analizējamajam paraugam ir tekstūra, tad daži no maksimumiem būs izteikti intensīvāki, bet citiem intensitātes būs stipri mazākas. Tekstūru var aprakstīt dažādos veidos, viens no populārākajiem ir izmantojot sfēriskās harmonikas. Ja iztēlojamies, ka elementāršūna tiek rotēta ap visiem iespējamajiem virzieniem (ar gadījuma raksturu), tad objekts, ko apraksta šāda veida kustība ir sfēra, savukārt, ja parādās kāds īpašs virziens, ap kuru rotācija ir vairāk iespējama, tad figūra, ko apraksta rotējoša elementāršūna, nav sfēra. Analoģiski ir ar kristalītu orientāciju telpā: kristalīti var būt ar gadījuma raksturu sadalījumu telpā un var būt ar sadalījumu, kuram ir kāds īpašs virziens telpā.

Augstākas harmonikas apraksta sarežģītākus teksturētības gadījumus, praktiski, pielietojot šos modeļus aprēķinos, lielākajā daļā gadījumu pietiek ar otrās vai ceturtās pakāpes sfēriskajām harmonikām. Ideja šādam teksturētības aprakstam ir viegli



2.15. att. Dažādu kārtu sfērisko harmoniku attēli; $n=0$ apraksta gadījuma rakstura kristalītu sadalījumu, augstākas kārtas harmonikas apraksta teksturētību [17]

saprotama, bet matemātiskie principi ir sarežģīti, tāpēc tajos neiedziļināsimies [16,17].

Viens no būtiskākajiem kļūdu avotiem difrakcijas mērījumos ir neprecīza parauga ievietošana difraktometra centrā. Piemēram, analizējot pulverveida kristāliskas vielas, tās ir grūti iepresēt parauga turētājā tā, lai pulvera virsma pilnīgi precīzi sakristu ar parauga turētāja virsmu – paraugs atrastos difraktometra mērījumu plaknē. Tāpēc paraugi bieži vien ir izvirzīti nedaudz no difraktometra mērījumu plaknes. Tā rezultātā novērojama difrakcijas maksimumu asimetrija uz mazāko 2θ leņķu pusi difrakcijas ainā un absolūtās difrakcijas maksimuma pozīcijas nobīdās uz mazāko 2θ leņķu pusi. Formula, kas apraksta šo efektu (mērvienības – leņķiskie grādi):

$$\Delta 2\theta = \frac{-114,59s \cos \theta}{R}. \quad (11)$$

R – difraktometra rādiuss (skatīt attēlu 2.10.); s – parauga izvirzījums no difraktometra centra; θ – Brega leņķis. Katra $\sim 15\mu\text{m}$ nobīde no difraktometra centra pozīcijas parauga normāles virzienā nobīda difrakcijas ainā maksimumus par $\sim 0.01^\circ$ [18].

2.7. Ritvelda metode

Ritvelda metode tika izveidota 60. gados (autors - Hugo Ritvelds), lai atrastu kristālu struktūras parametrus, izmantojot datus, kuri iegūti ar neitronu difrakcijas palīdzību. Laika gaitā Ritvelda metodi modificēja, lai to varētu lietot arī rentgenstaru difraktometrijā (gan parastajā, gan ar sinhrotrona starojumam). Mūsdienās Ritvelda metode ir pielāgota pat elektronu difrakcijas mērījumiem.

Ritvelda metode savā būtībā ir mazāko kvadrātu metode, kur tiek samazināta starpība starp aprēķināto difrakcijas ainu un eksperimentāli iegūto. Lielums, kuram tiek meklēts minimums ir:

$$R = \sum_k w_k |I_{k(E)} - I_{k(A)}|^2. \quad (12)$$

$I_{k(E)}$ – eksperimentāli novērotā intensitāte solī k difrakcijas ainā (difrakcijas aina tiek uzņemta pa soļiem – tiek noteikta intensitāte pie leņķa 2θ , difraktometrs pagriežas, piemēram, par $0,001^\circ$, un tiek noteikta intensitāte pie $2\theta + 0,001^\circ$); $I_{k(A)}$ – aprēķinātā intensitāte solī k ; w_k – statistiskais svars,

$$w_k = \frac{1}{I_{k(E)}}. \quad (13)$$

Nedaudz tuvāk jāapskata, kādā veidā tiek aprēķināta intensitāte solī k iedomātai difrakcijas ainai, kas uzņemta materiālam α ,

$$I_{k(A)} = S_{\alpha} \sum_{(hkl)} K_{(hkl)\alpha} G(\Delta\theta_{k,(hkl)\alpha}) P_{(hkl)} + I_{k,b(A)}. \quad (14)$$

S_{α} – normējošais reizinātājs, tiek lietots, lai samērotu aprēķinātās intensitātes ar eksperimentāli novērotajām. Ja iedomātai difrakcijas ainai no materiāla α būtu tikai viens difrakcijas maksimums, tad

$$I_{(hkl)\alpha} = S_{\alpha} K_{(hkl)\alpha}. \quad (15)$$

$K_{(hkl)\alpha}$ – aprēķinātā intensitāte difrakcijas maksimumam (hkl) (šis loceklis ietver funkciju, kas raksturo materiāla struktūru, šie parametri arī tiek piemeklēti Ritvelda analīzes gaitā); $G(\Delta\theta_{k,(hkl)\alpha})$ – difrakcijas maksimuma profila funkcija; $P_{(hkl)}$ – modelē tekstūras ietekmi uz (hkl) maksimu; $I_{k,b(A)}$ – fons difrakcijas ainas solī k .

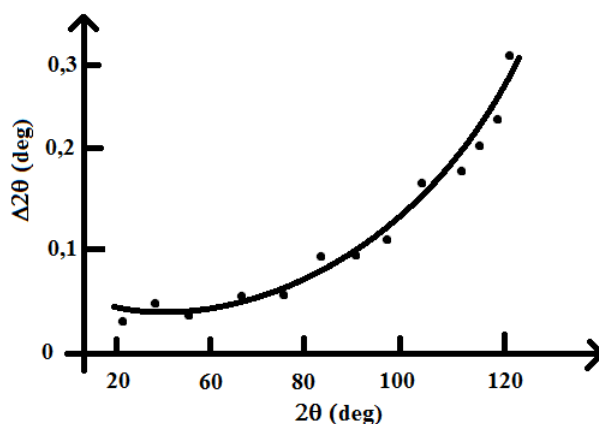
Ritvelda metodi pielieto arī gadījumos, kad analizējamais paraugs ir ar vairāk nekā vienu fāzi. Principā notiek sumēšana pa fāzēm ar skaitu n . Tad aprēķinātā intensitāte solī k ir:

$$I_{k(A)} = I_{k,b(A)} + \sum_n S_n \sum_j K_{jn} G_{kjn}. \quad (16)$$

Ja Ritvelda analīze tiek veikta daudzfāžu maisījumam, tad ar normējošajiem reizinātājiem ir iespējams aprēķināt relatīvos fāžu daudzumus paraugā.

Fons aprēķinātajā difrakcijas ainā parasti tiek modelēts kā polinoma funkcija ar nepieciešamo locekļu skaitu, lai tas tiktu aprakstīts apmierinoši [19].

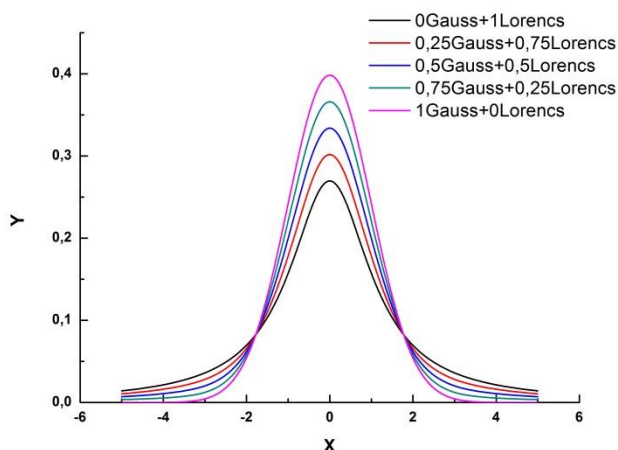
Nedaudz dziļāk apskatīsim $G(\Delta\theta_{k,(hkl)\alpha})$ – difrakcijas maksimuma profila funkciju. Kā jau iepriekšējās nodaļās noskaidrojām, tad difrakcijas maksimuma profils ir ļoti atkarīgs gan no pašas iekārtas, gan no parauga specifikas. Difrakcijas līnijas maksimuma profila funkciju shematiski var sadalīt divās komponentēs:



2.16. att. Shematiska aparāta funkcija, punkti - nomērītie difrakcijas maksimumu pusplatumi, līkne – pusplatumu atkarība pēc Ritvelda analīzes veikšanas

$$G = A + P. \quad (17)$$

G – kopējais līnijas profils; A – iekārtas profila daļa (spektrālais sadalījums starojumā, staru paralelītāte u.t.t); P – parauga profila daļa (paplašināšanās kristalītu izmēru dēļ, iekšējo spriegumu ietekme u.t.t). Lai precīzi noteiktu P daļu no kopējā maksimuma profila (līdz ar to, piemēram, precīzi noteiktu kristalītu izmērus), ir labi jāzina A daļa. Šim nolūkam izmanto t.s. standartus - materiālu ar labi zināmu un pietiekami lielu kristalītu izmēru, lai difrakcijas ainā neparādītos to radītais maksimumu paplašinājums, bez iekšējiem spriegumiem u.t.t.



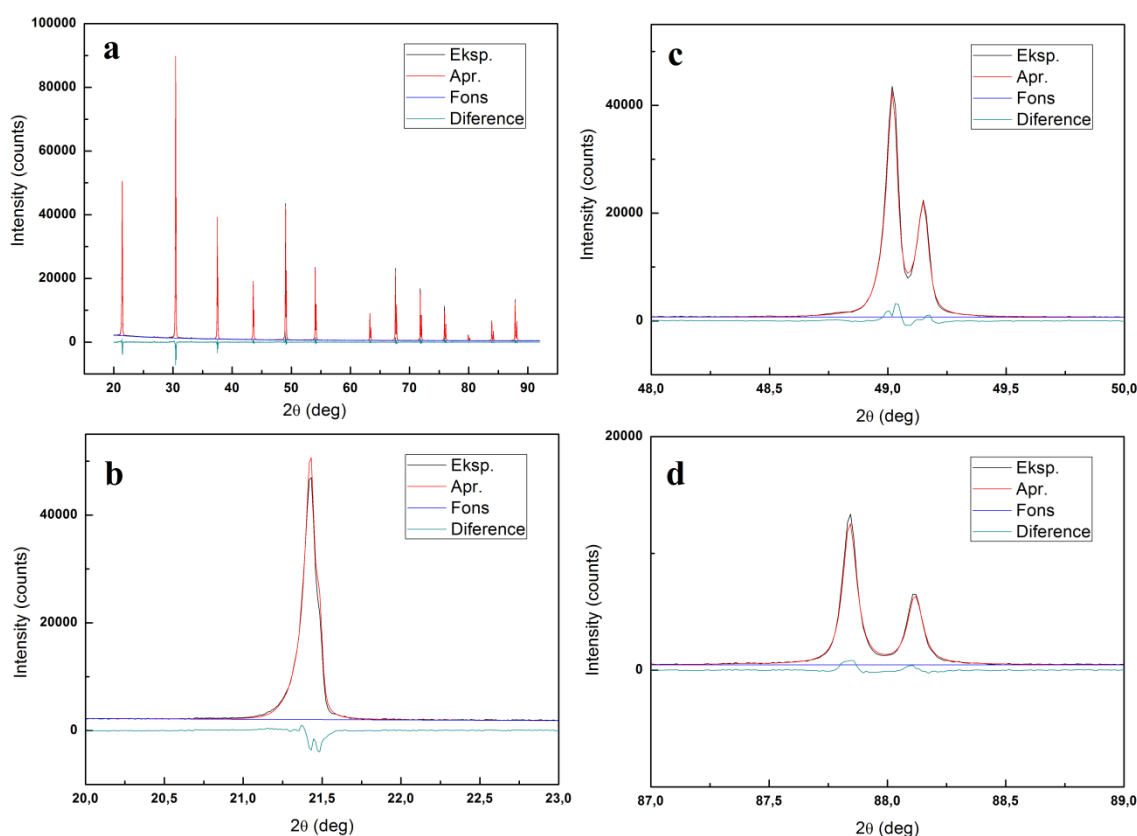
2.17. att. Pseido-Foigta profili ar dažādiem svāra koeficientiem

Viens no šādiem materiāliem ir LaB₆. Šādam materiālam tiek veikta Ritvelda analīze un iegūtā difrakcijas maksimumu pusplatumu atkarība no leņķa 2θ tiek aproksimēta ar kādu līkni (shematiski parādīts 2.16. attēlā). Parasti kā profila funkcija difrakcijas maksimumu aprakstam tiek izmantots pseido-Foigta profils (*pseudo Voigt*) – Gausa un Lorenca profilu svērtā summa:

$$PseudoVoigt = (1 - \eta)Gauss(\Gamma) + (\eta)Lorentz(\Gamma). \quad (18)$$

Kur Γ – profila pusplatums. Attēlā 2.17. attēloti vairāki pseido-Foigta profili ar dažādiem svāra koeficientiem. Šādā veidā var ļoti labi aprakstīt aparāta funkciju neitronu difrakcijas un rentgenstaru difrakcijas gadījumā, ja tā tiek veikta ar sinhrotrona starojumu, jo to viļņu garumi ir ļoti precīzi noteikti, kā arī to starojums ir spektrāli ļoti tīrs. Bet nodaļā 2.4. noskaidrojām, ka laboratorijas difraktometra rentgenstarojums nav spektrāli tīrs, līdz ar to kaut vai šī iemesla dēļ nevar sagaidīt, ka pseido-Foigta profils ļoti precīzi aprakstīs difrakcijas maksimumus laboratorijas difraktometra gadījumā. Pseido-Foigta profils ir simetrisks, bet difrakcijas maksimumi, izmantojot laboratorijas difraktometru, nav sagaidāmi simetriski (ja no rentgenlampas starotu tīrs K α 1 un K α 2 starojums, tad to varētu samērā viegli ņemt vērā, bet satelītlīnijas rada asimetriju arī šīm līnijām). Piedevām laboratorijas difraktometra līnijas profilu stipri ietekmē izmantotie rentgenstaru optikas elementi.

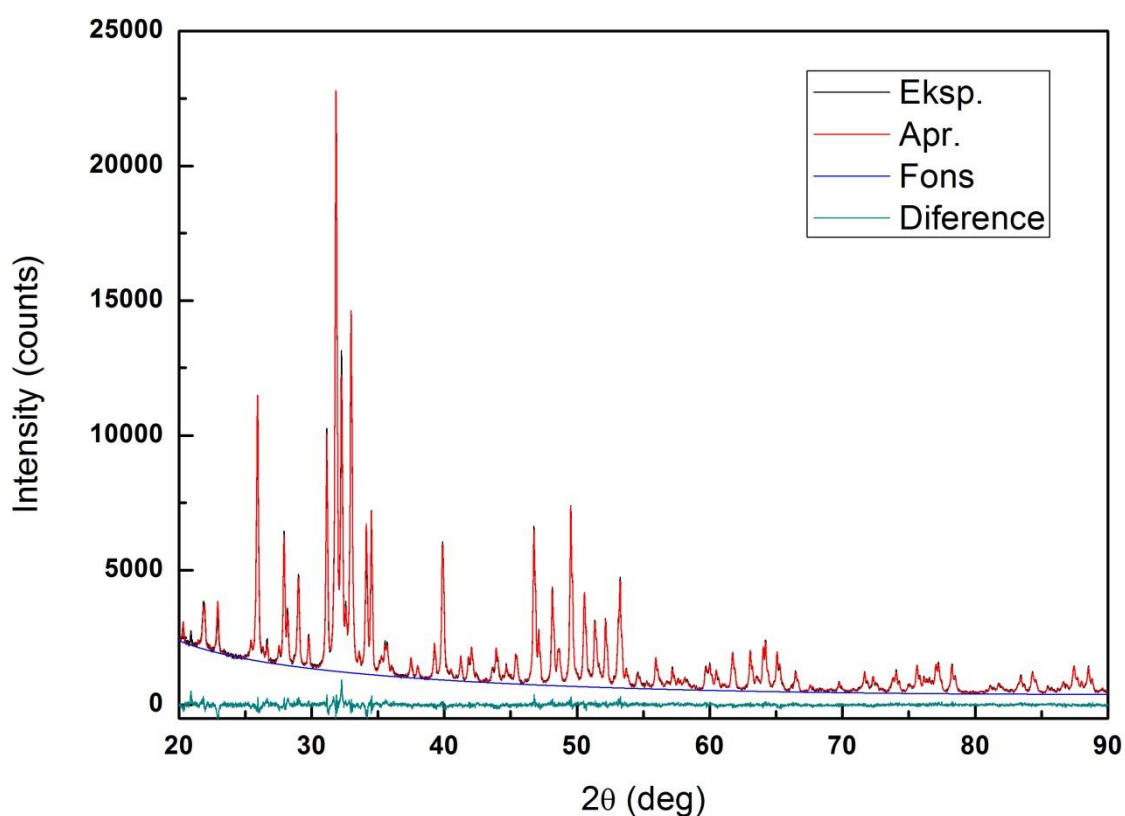
2.8. Modificētā Ritvelda metode – fundamentālo parametru paņēmiens



2.18. att. Ritvelda metodes ar fundamentālo parametru paņēmienu pielietojanas rezultāti LaB₆; a - pilna difrakcijas aina; b - difrakcijas maksimums pie maziem leņķiem, redzams, ka aproksimācija ir ļoti laba, ir ievērota arī asimetrija; c - maksimums pie vidējiem leņķiem - var izšķirt $K\alpha_1$ un $K\alpha_2$ dubletu; d - arī difrakcijas maksimumi pie lieliem leņķiem aprakstās ļoti labi. Melnā līnija – eksperimentāli novērotais, sarkanā – aprēķinātā difrakcijas aina, zilā – fons, gaiši zilā līnija zem difrakcijas ainas – diference starp eksperimentāli novēroto un aprēķināto

Lai Ritvelda metodi varētu labāk izmantot laboratorijas difraktometriem, tā tiek nedaudz modificēta. Aparāta funkcijas noteikšana tiek veikta nevis ar speciālu standartu, bet tiek aprēķināta no fundamentāliem parametriem, piemēram, difraktometra rādiusa, izmantotajiem rentgenstaru optiskajiem elementiem un to attālumiem difraktometra konfigurācijā, tiek izmantots reālais spektrālais sadalījums rentgenstarojumā, rentgenlampas anoda izmērs, parametri, kas raksturo detektora veidu ietilpst parametros u.c. Protams, lai šāda metode būtu efektīva, difraktometram ir jābūt ļoti iejustam un ir jāzina samērā daudz tā parametri, bet atalgojums ir laba aprēķinātā difrakcijas aina ar Ritvelda metodi. Šādam paņēmienam ir arī citas labas īpašības, piemēram, ir iespējams aprēķināt aparāta funkciju un tā profilu pie 2θ leņķiem, kuri mazāki par 20° - tur, kur parasti izmantotajiem standartiem nav difrakcijas maksimumu [20].

Attēlā 2.18. redzami rezultāti šādas metodes pielietojumam jau pieminētajam LaB_6 , difrakcijas ainas uzņemtas ar difraktometru, kas izmantots bakalaura darbā. Attēlā 2.18. jāpievērš uzmanība tam, kā tiek aprakstīti difrakcijas maksimumi pie mazajiem leņķiem – ir redzama liela difrakcijas maksimuma asimetrija. Šī vieta parasti ir klupšanas akmens „klasiskajai” Ritvelda metodei, ja tā tiek pielietota laboratorijas difraktometra datiem. Parasti šādos gadījumos tiek veidoti īpaši parametri, lai modelētu šādu asimetriju. Bet, izmantojot fundamentālo parametru paņēmieni, difrakcijas maksimumu asimetrija ir ietverta automātiski. Attēlā 2.19. ir redzams nedaudz sarežģītāks gadījums, par iepriekš apskatīto. Šajā gadījumā modificētā Ritvelda metode tiek pielietota divu fāžu maisījumam – hidroksilapatītam un βTCP (līdzīga viela hidroksilapatītam).



2.19. att. Modificētās Ritvelda metodes pielietošana divu fāžu maisījumam

Lai pielietotu Ritvelda metodi ir jāizveido tuvināts kristāliskās struktūras modelis.

- Telpiskās grupas fāzēm, kuras atrodas analizējamajā paraugā. Ir jāzina:
- Ietilpstošie elementi kristāliskajā režģī.

- Atomu koordinātas vai vismaz koordinātu vērtības ar labu tuvinājumu (labas difrakcijas ainas gadījumā atomu koordinātas režģī var tikt variētas Ritvelda analīzes gaitā).
- Režģa parametra vērtības (var būt arī ar ne tik labu tuvinājumu, jo režģa parametra vērtības ar Ritvelda metodi var atrast ļoti viegli).

2.9. Kopsavilkums par izmantotajām iekārtām un programmatūru

- Difrakcijas ainu iegūšanai izmantots *PANalytical X'Pert PRO* difraktometrs, precizitāte, izšķirtspēja 0,001°.
- Struktūras dati iegūti no atvērtās kristalogrāfijas datubāzes [21].
- Temperatūru mērījumiem izmantota temperatūras kamera *Anton Paar TTK 450* (temperatūras kamerā iemontēta Pt100 termopretestība temperatūras noteikšanai) ar temperatūras kontroles ierīci *Anton Paar TCU 100*, temperatūras kontroles precizitāte 0,1 °C.
- Izmantotā programmatūra Ritvelda analīzes veikšanai – *BGMN* (<http://www.bgm.de/>) un *Profex* (grafiskais interfeiss *BGMN* kodolam) [20].

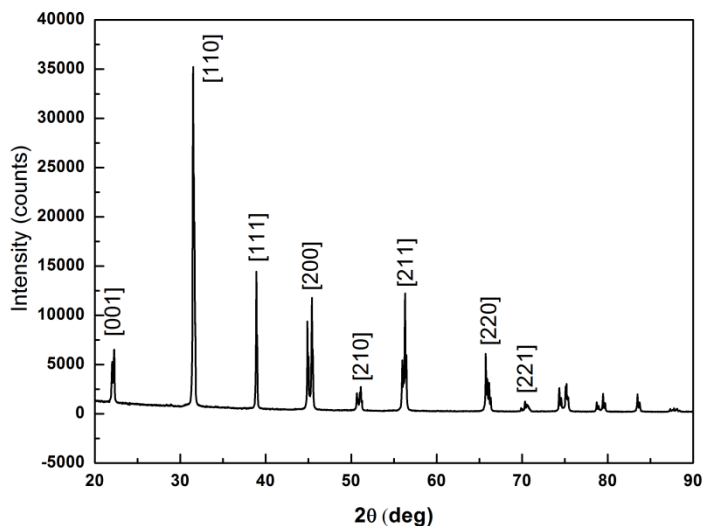
2.10. Paraugu izgatavošana

$(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ((1-x)NBT-xBT jeb saīsināti xBT) keramika ar BT koncentrācijām no $x=0,1$ līdz $x=1,0$ izgatavota no ķīmiski tīriem oksīdiem un karbonātiem. Divu pakāpju sintēze veikta pie 850 °C un 1000 °C temperatūrām, apdedzināšana – pie temperatūrām no 1210 °C līdz 1410 °C (atkarībā no sastāva). Pētāmie paraugi izgatavoti LU Cietvielu fizikas institūta Segnetoelektriķu nodaļas Sintēzes un tehnoloģiju laboratorijā.

3. REZULTĀTI

3.1. NBT-BT cieto šķīdumu struktūra atkarībā no BT koncentrācijas

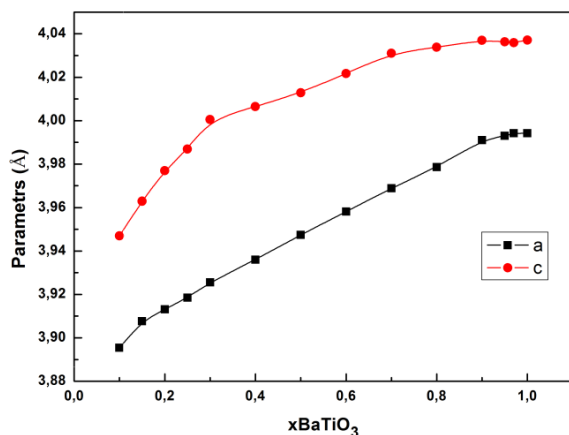
Visi pētītie sastāvi istabas temperatūrā ir tetragonāli, par ko liecina šķelšanās [200] maksimumā un maksimums [111], kas nav sašķēlies. Lai turpmāk būtu vieglāk orientēties starp difrakcijas maksimumiem, tad attēlā 3.1. ir parādīta difrakcijas aina tīram BaTiO_3 , kuram difrakcijas maksimumi ir indeksēti atbilstoši kubiskai perovskita šūnai.



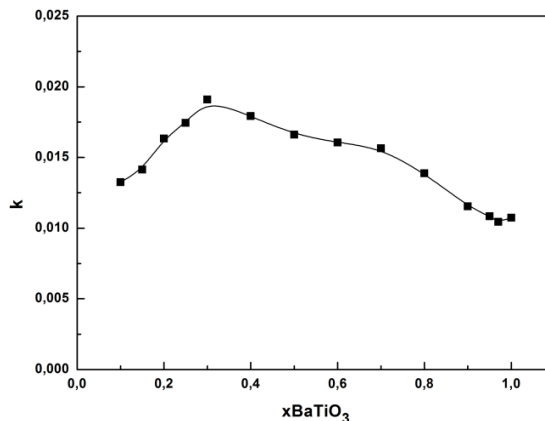
3.1. att. Difrakcijas aina tīram BaTiO_3 , difrakcijas maksimumi indeksēti atbilstoši kubiskai perovskita šūnai

Kā NBT-BT struktūras modelis, apstrādājot iegūtās difrakcijas ainas ar Ritvelda metodi, izmantota BaTiO_3 tetragonālā šūna, aizvietojojot A pozīcijas Ba jonus ar Na un Bi joniem pareizās koncentrācijās. Atomu koordinātes netika variētas, jo difrakcijas ainas nav pietiekami kvalitatīvas šādam nolūkam.

Attēlā 3.2. redzama režģa parametru atkarība no BaTiO_3 koncentrācijas pie 20°C , parametri aprēķināti ar Ritvelda metodi. Attēlā 3.3. redzama tetragonalitātes atkarība no BaTiO_3 koncentrācijas, kurai ir skaidri izteikts maksimums pie koncentrācijas 0,3. Režģa parametru un tetragonalitātes vērtības ar statistiskajām kļūdām apkopotas tabulā 3.1.



3.2. att. Režģa parametru atkarība no BaTiO_3 koncentrācijas pie 20°C

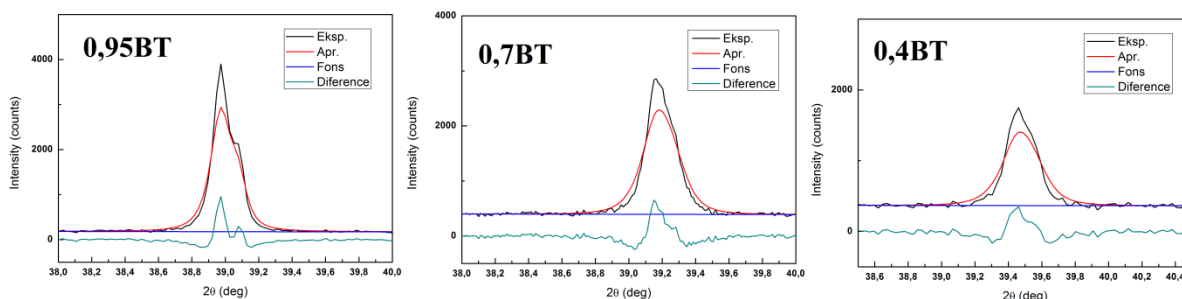


3.3. att. Tetragonalitātes atkarība no BaTiO_3 koncentrācijas pie 20°C

3.1. tab. Režģa parametru un tetragonalitātes vērtības NBT-BT cieto šķīdumu sistēmā pie 20 °C

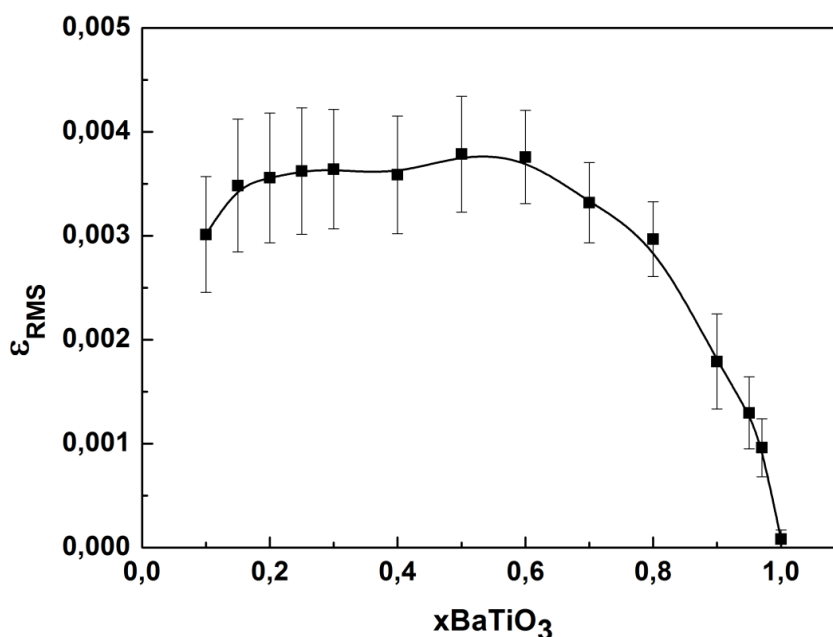
xBT	a, Å	Δa , Å	c, Å	Δc , Å	k	Δk
1	3,9942	0,0005	4,0371	0,00052	0,01074	0,000013
0,97	3,9942	0,00091	4,03593	0,00092	0,010447	0,000029
0,95	3,99302	0,00099	4,0363	0,001	0,010844	0,000032
0,9	3,991	0,0012	4,037	0,0012	0,011546	0,000041
0,8	3,97858	0,00095	4,03382	0,00096	0,013885	0,000032
0,7	3,9689	0,001	4,031	0,001	0,015654	0,000035
0,6	3,9582	0,0012	4,0217	0,0012	0,016061	0,000042
0,5	3,9474	0,0019	4,0129	0,002	0,016615	0,000067
0,4	3,936	0,0025	4,0065	0,0025	0,017935	0,000078
0,3	3,9255	0,0025	4,0005	0,0025	0,019107	0,00008
0,25	3,9185	0,0028	3,9869	0,0028	0,017448	0,000086
0,2	3,9131	0,003	3,977	0,003	0,016333	0,000091
0,15	3,9076	0,0031	3,9629	0,0031	0,014138	0,000092
0,1	3,8954	0,0027	3,947	0,0027	0,013247	0,000077

Ja aplūkojam, piemēram, [111] difrakcijas maksimumu koncentrācijas atkarību (3.4. attēls), tad var viegli ieraudzīt, ka pie lielām BT koncentrācijām tas ir ass, bet, samazinoties BT koncentrācijai, difrakcijas maksimuma pusplatums palielinās.



3.4. att. [111] maksimumi sastāviem ar trīs dažādām BT koncentrācijām pie 20 °C; 0,95BT gadījumā vēl var izšķirt $K\alpha_1$ un $K\alpha_2$ maksimumus

Kā jau 2.4. nodaļā noskaidrojām, iemesls palielinātam difrakcijas maksimumu pusplatumam, var būt kristalītu izmēra samazināšanās vai iekšējo spriegumu palielināšanās (iespējams arī, ka iedarbojas abi efekti). Pēc Ritvelda analīzes rezultātiem nevarēja viennozīmīgi noteikt kristalītu izmēru – visiem sastāviem aprēķinātais kristalītu izmērs bija virs 400 nm, kas ir izmēru diapazonā, kur kristalītu izmēra precīza noteikšana ir sarežģīta vai nav nosakāma (kristalīti ir pietiekami lieli, lai neietekmētu difrakcijas maksimuma platumu). Bet parametri, kuri raksturo spriegumu ietekmi, bija nosakāmi relatīvi labi. Attēlā 3.5. redzama vidējās kvadrātiskā vērtība relatīvajam pagarinājumam atkarībā no BaTiO₃ koncentrācijas, vērtības apkopotas 3.2 tabulā.



3.5. att. Vidējais kvadrātiskais relatīvais pagarinājums atkarībā no BaTiO₃ koncentrācijas

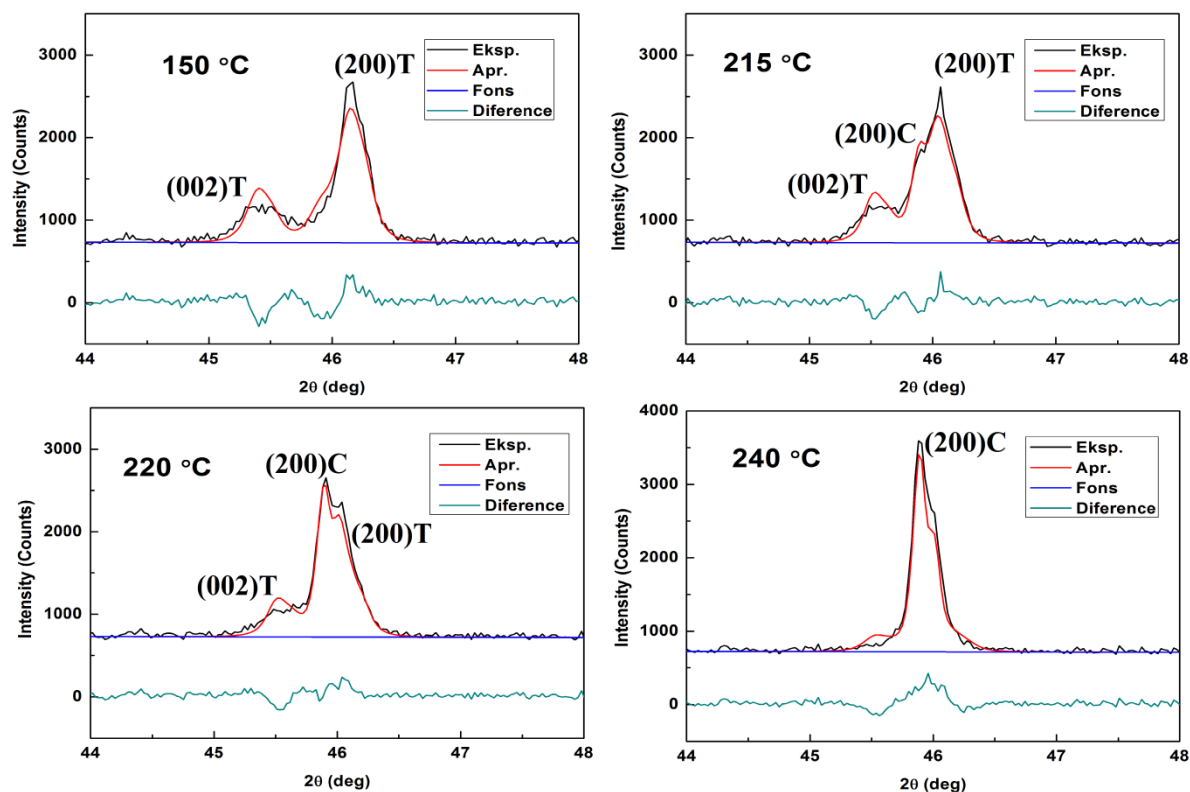
3.2. tab. Vidējā kvadrātiskā relatīvā pagarinājuma atkarība no BT koncentrācijas

xBT	ε _{RMS}	Δε _{RMS}
1	8,3·10 ⁻⁰⁵	8,6·10 ⁻⁰⁵
0,97	0,00096	0,00027
0,95	0,00129	0,00034
0,9	0,00179	0,00045
0,8	0,00296	0,00036
0,7	0,00332	0,00038
0,6	0,00375	0,00044
0,5	0,00378	0,00055
0,4	0,00358	0,00056
0,3	0,00364	0,00057
0,25	0,00362	0,00060
0,2	0,00355	0,00062
0,15	0,00348	0,00064
0,1	0,00301	0,00055

3.2. NBT-BT cieto šķīdumu struktūra atkarībā no temperatūras

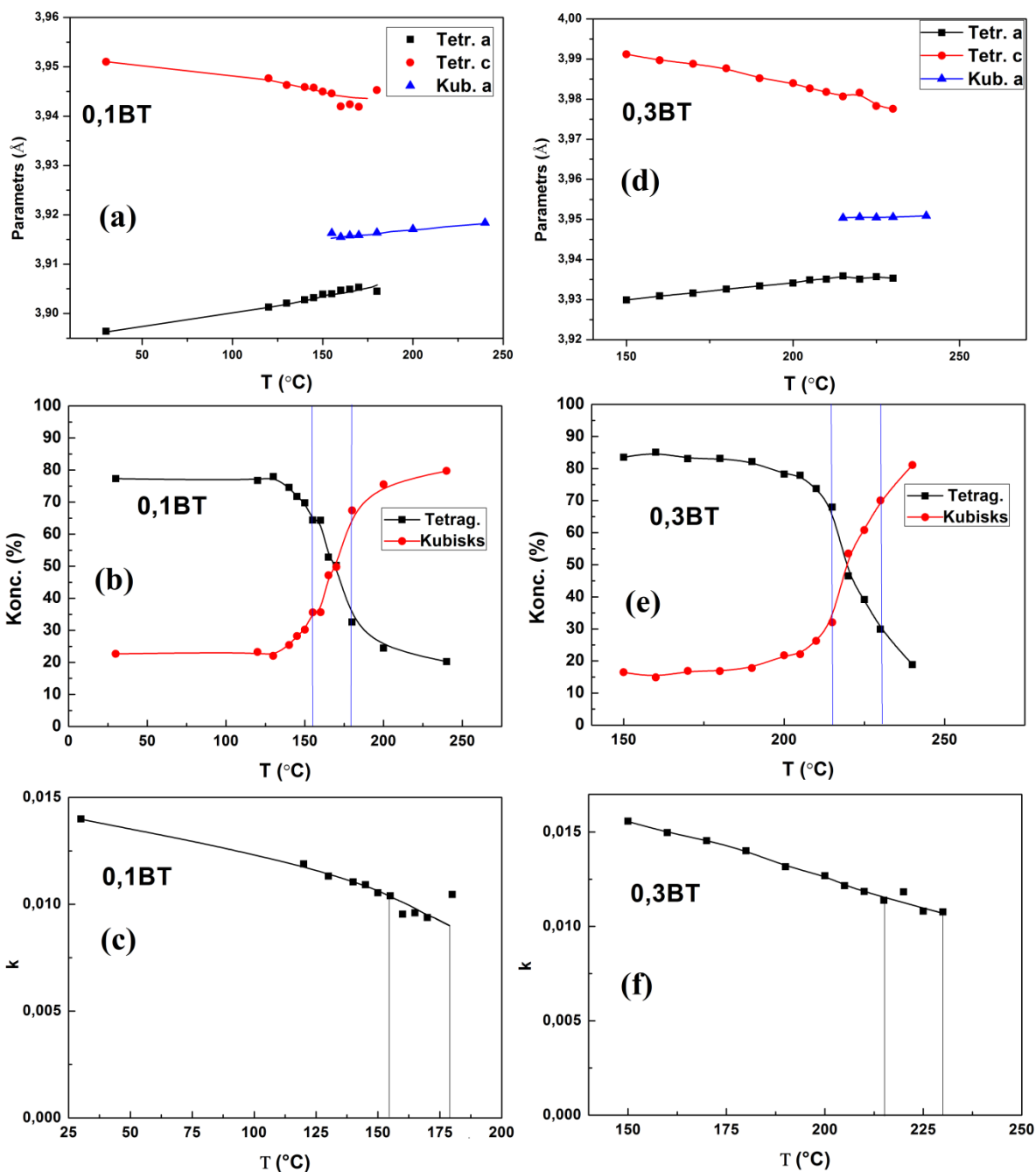
Rezultāti struktūras atkarībai no temperatūras tiks attēloti trīs BaTiO₃ koncentrāciju intervālos, kuru iekšienē fāžu pāreja notiek līdzīgi un iegūtās parametru atkarības ir līdzīgas.

Visiem aplūkotajiem sastāviem fāžu pārejas rajonā tika novērota tetragonālās un kubiskās fāzes koeksistence. Par to liecina [200] maksimuma šķelšanās - skatīt attēlu 3.6.



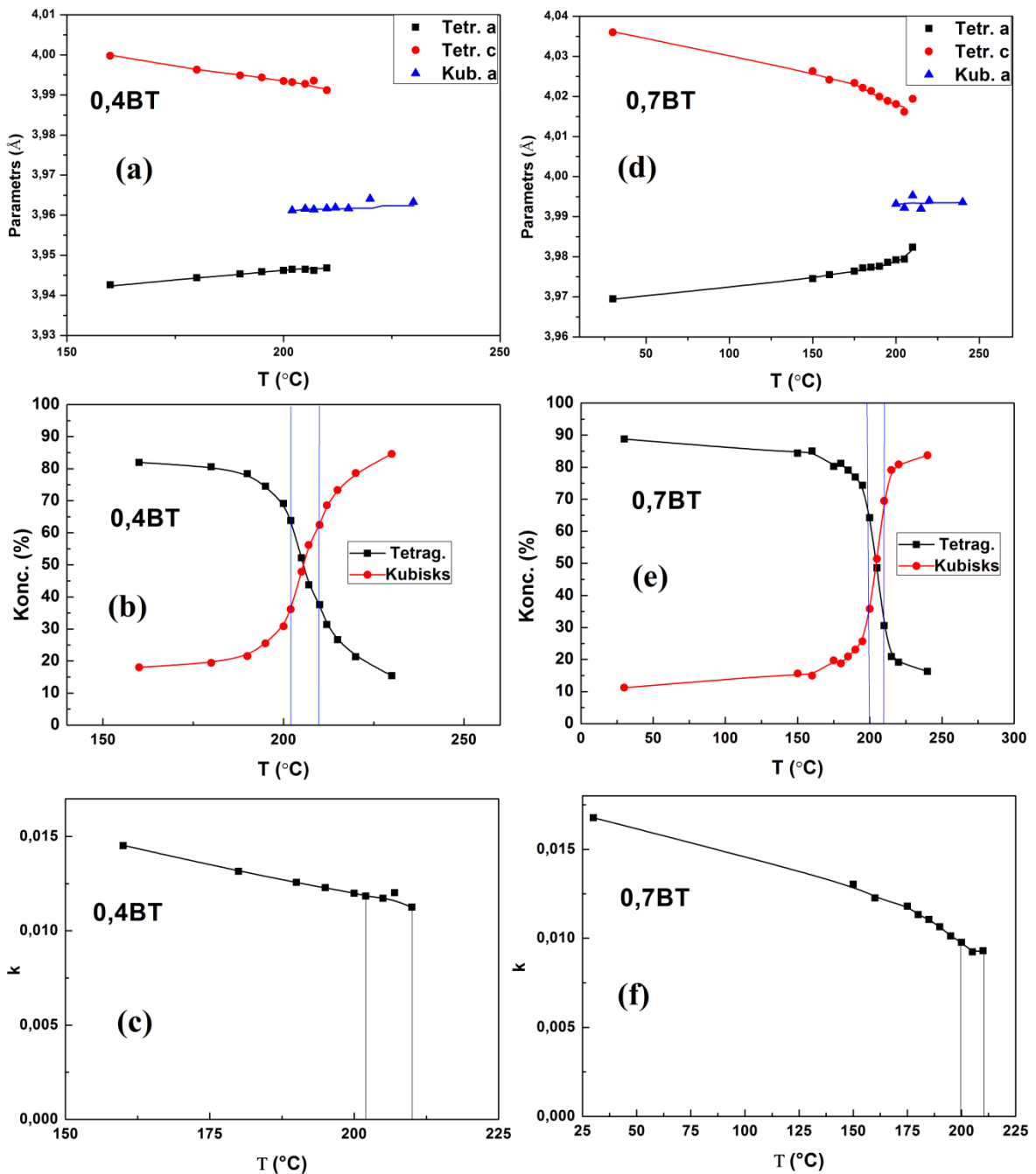
3.6. att. [200] maksimuma šķelšanās 0,7BaTiO₃-0,3Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃ sastāvam pie dažādām temperatūrām; difrakcijas maksimumi indeksēti pēc atbilstoši reāli novērojamām fāzēm; T - tetragonālā fāze; C - kubiskā fāze; pie 215 °C un 220 °C novērojama fāžu koeksistence

Bārija titanāta koncentrāciju reģionā intervālā no 0,1 līdz 0,3 fāžu pārejas temperatūra pieaug, fāžu koeksistences apgabals novērtēts vizuāli pēc [200] maksimuma šķelšanās – skatīt 3.7. att. Sastāvam ar 0,1BT koncentrāciju fāžu koeksistences apgabals ir 25 °C.



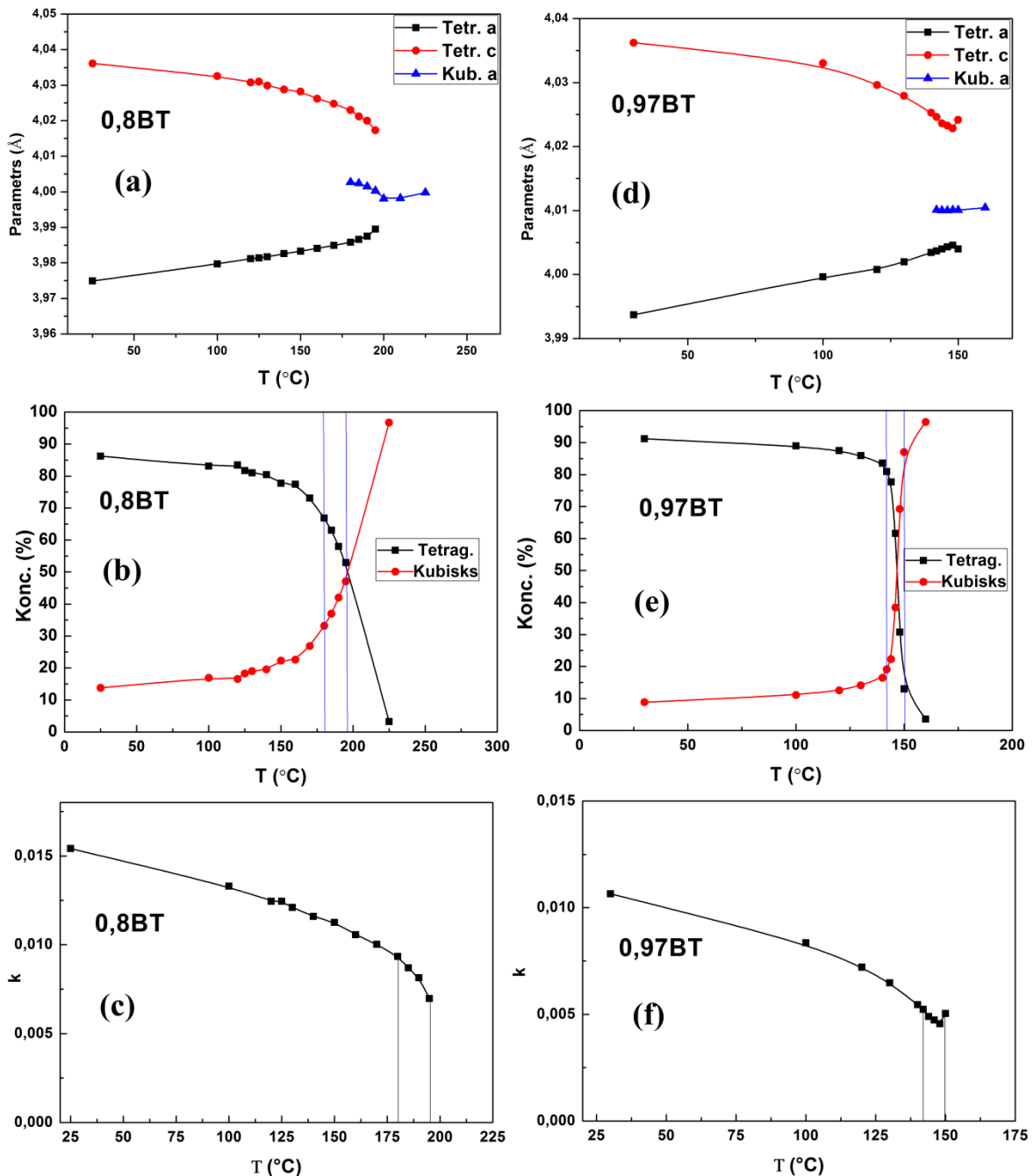
3.7. att. Režģa parametru, fāžu koncentrāciju un tetragonitātes atkarība no temperatūras $0,9\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-}0,1\text{BaTiO}_3$ un $0,7\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-}0,3\text{BaTiO}_3$ sastāviem; (b) un (e) attēlos ar vertikālajām zilajām līnijām apzīmēts temperatūru apgabals, kurā ir redzamas vizuālas fāžu koeksistences pazīmes [200] maksimumā, tas pats ir izdarīts (c) un (f) attēlos (vertikālās melnās līnijas)

BaTiO_3 koncentrāciju intervālā no 0,4 līdz 0,7 fāžu pārejas temperatūra praktiski nav atkarīga no BT koncentrācijas un fluktuē. Fāžu koeksistences reģions, ko var novērot vizuāli pēc [200] maksimuma šķelšanās ir 10 °C plats – skatīt 3.8. attēlu.



3.8. att. Režģa parametru, fāžu koncentrāciju un tetragonālītātes atkarība no temperatūras $0,6\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-}0,4\text{BaTiO}_3$ un $0,3\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-}0,7\text{BaTiO}_3$ sastāviem; (b) un (e) attēlos ar vertikālajām zilajām līnijām apzīmēts temperatūru apgabals, kurā ir redzamas vizuālas fāžu koeksistences pazīmes [200] maksimumā, tas pats ir izdarīts (c) un (f) attēlos (vertikālās melnās līnijas)

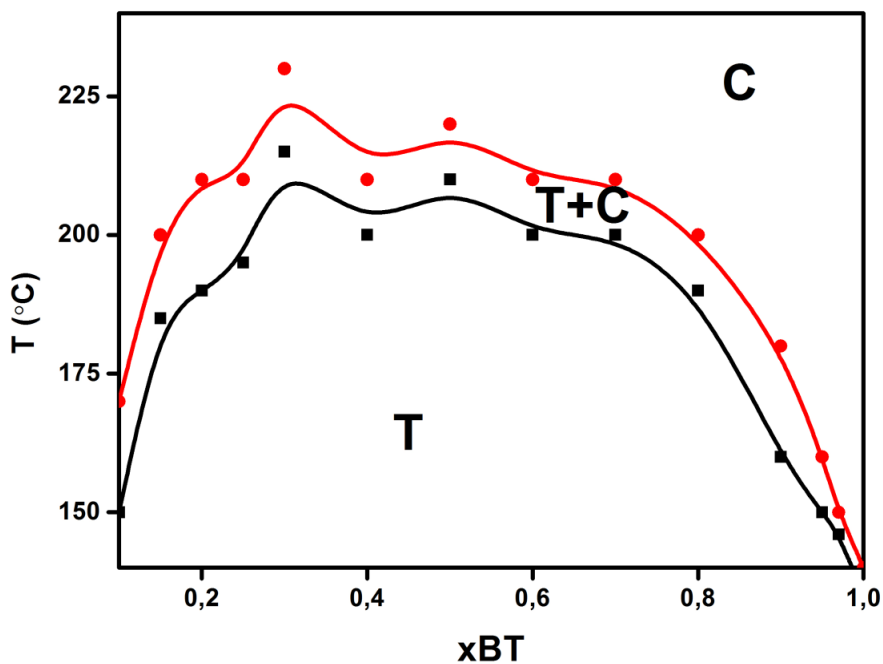
Bārija titanāta koncentrāciju intervālā no 0,8 līdz 1 fāžu pārejas temperatūra samazinās, fāžu koeksistences reģions pēc [200] maksimuma šķelšanās pazīmēm samazinās palielinoties BaTiO₃ koncentrācijai. 0,8BT sastāvam Ritvelda analīze nav bijusi ļoti veiksmīga, par to liecina kubiskās fāzes režģa parametra samazināšanās fāžu koeksistences apgabalā, temperatūrai paaugstinoties (3.9. a. attēls), kā arī vizuāli novērtētā koeksistences apgabala nesakrītība ar aprēķināto.



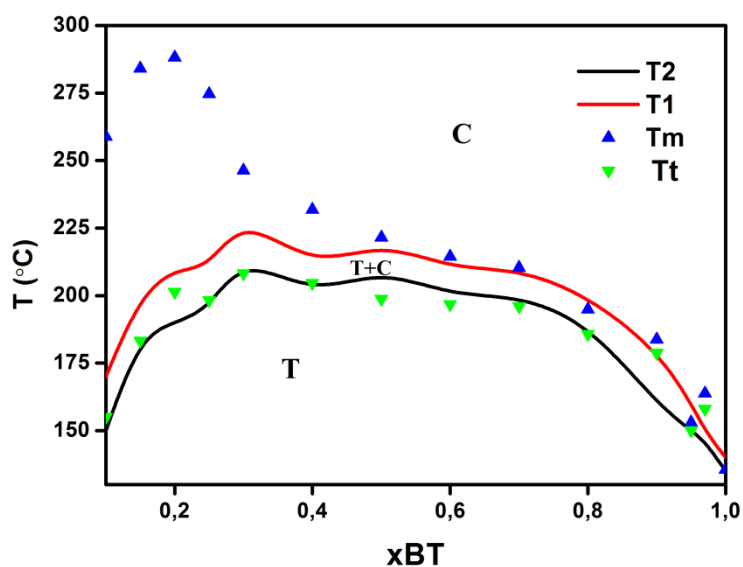
3.9. att. Režģa parametru, fāzu koncentrāciju un tetragonitātes atkarība no temperatūras $0,2\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-}0,8\text{BaTiO}_3$ un $0,03\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-}0,97\text{BaTiO}_3$ sastāviem; (b) un (e) attēlos ar vertikālajām zilajām līnijām apzīmēts temperatūru apgabals, kurā ir redzamas vizuālas fāžu koeksistences pazīmes [200] maksimumā, tas pats ir izdarīts (c) un (f) attēlos (vertikālās melnās līnijas); Attēlā (b) daži aprēķinātie punkti ir izņemti ārā, jo tie bija acīmredzami nepareizi.

Balstoties uz iegūtajiem rentgendifrakcijas datiem - ir izveidota fāžu NBT-BT diagramma sildīšanas režīmā (attēls 3.10.). Fāžu diagrammā melnie punkti atbilst temperatūrai, pie kuras jau ir redzamas kubiskās fāzes pazīmes, sarkanie punkti atbilst temperatūrai, pie kuras ir vēl redzamas pēdējās tetragonālās fāzes pazīmes [200] difrakcijas maksimumā.

Ir veikta iegūtās fāžu diagrammas salīdzināšana ar fāžu pāreju temperatūrām, kas iegūtas no dielektriskajiem mērījumiem (3.11. attēls). Lai attēls būtu vieglāk uztverams, temperatūru punkti, kas iegūti rentgendifrakcijas mērījumos ir izņemti no attēla, atstājot tikai sarkano uz melno līkni. T_m ir dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūra, pie T_t notiek strauja $\epsilon(T)$ izmaiņa, kas atbilst fāžu pārejai no segnetoelektriskā uz nesegnetoelektrisko (lielākajā koncentrāciju intervālā) stāvokli.



3.10. att. Fāžu diagramma $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ sastāviem (koncentrācijām no $x=0,1$ līdz $x=1$). T – tetragonālās fāzes apgabals; T+C – tetragonālās un kubiskās fāzes koeksistences apgabals; C – kubiskās fāzes apgabals. Sastāvam $x=0,3$ ir augstākā fāžu pārejas temperatūra



3.11. att. Fāžu diagramma T-tetragonālais reģions; T+C fāžu koeksistences reģions; C-kubiskās fāzes reģions; T_t – fāžu pārejas temperatūra pēc dielektriskajiem mērījumiem; T_m – dielektriskās caurlaidības maksimuma temperatūra

3.3. Iegūto rezultātu apskats

Iegūtie režģa parametri atkarībai no BaTiO_3 koncentrācijas ir statistiski iegūto kļūdu robežās - vidēji $\pm 0,04\%$. ϵ_{RMS} kļūdas, kas attēlotas 3.5. attēlā, kā kļūdu nogrieznīši, ir ticamas. To var secināt pēc 3.4. attēla – profili nav precīzi aprakstīti. Viens no iemesliem, kāpēc profili sliktāk aprakstās pie mazām BT koncentrācijām, ir tāds, ka izmantots BaTiO_3 elementāršūnas modelis, kas ir tuvinājums (par to liecina, neatbilstības aprēķinātajās intensitātēs ar novērotajām, difrakcijas maksimuma paplašināšanās, kas precīzi neaprakstās ar kristalītu izmēra un iekšējo spriegumu modeli), tāpēc kļūdu nogrieznīši ϵ_{RMS} vērtībām ir lieli, kā arī kļūda pieaug, samazinoties BT koncentrācijai.

Novērtēt kļūdas struktūras atkarībai no temperatūras ir sarežģītāk, jo statistiski iegūtās kļūdas neatbilst aprēķināto režģa parametru izkliedei fāžu pārejas rajonā. Tam ir arī iemesls, Ritvelda metode ir pielietota ļoti sarežģītā gadījumā – fāžu pāreja. Strukturāli tetragonālā fāze no kubiskās fāzes atšķiras pavisam nedaudz, visi difrakcijas ainā novērojami maksimumi abām fāzēm pārklājas. Piedevām, materiālu struktūra nav noteikta pilnīgi precīzi - atomu koordinātes netika variētas, jo rentgendifrakcija nav pietiekami jutīga pret skābekļa atomiem, kā arī Ti atoma pozīcijas variēšana nedeva lielu uzlabojumu aprēķinātajai difrakcijas ainai. Tāpēc tika izmantots BaTiO_3 tuvinājums, aizvietojot A pozīcijas jonus pareizās koncentrācijās. Līdz ar to kļūdas režģa parametriem pirms un pēc fāžu pārejas reģiona ir līdzīgas kļūdām, kas iegūtas struktūras atkarībai no BaTiO_3 koncentrācijas - $\pm 0,04\%$. Fāžu pārejas reģionā noteikt kļūdu ir vēl sarežģītāk, jo šajā reģionā ir viegli iegūt ļoti nepareizus rezultātus - viltus minimums mazāko kvadrātu metodes aprēķina gaitā. Ja neņem vērā rupjas kļūdas, tad fāžu pārejas reģionā režģa parametru izkliede ir $\pm 0,1\%$.

Grafikos, kuros attēlota fāžu koncentrāciju atkarība no temperatūras, redzams, ka kubiskās un tetragonālās fāzes koncentrācija aprēķināta arī tādās temperatūrās, kurās nav pazīmes difrakcijas ainā to esamībai. No vienas puses, bija sagaidāms, ka Ritvelda metode sniedz precīzākas (un plašākas) fāžu koeksistences apgabala robežas salīdzinot ar vizuālu [200] maksimuma šķelšanās novērtēšanu. No otras puses, uzsākot rēķināt kubiskās fāzes koncentrāciju fāžu pārejas tuvumā, tetragonālās fāzes režģa parametros parādās mākslīgs lēcienis, kas nav novērojams difrakcijas ainā. Lai no tā izvairītos, Ritvelda metodes uzdevums ir izveidots tā, lai visā temperatūru intervālā tiktu aprēķinātas abu fāžu koncentrācijas. Tas ļauj izvairīties no fiktīviem režģa parametru lēcieniem, bet savukārt noved pie tā, ka aprēķinātā kubiskās fāzes koncentrācija pie istabas temperatūras, kur nav sagaidāma tās esamība, ir samērā augsta – no 10% līdz 30%. Apskatot attēlu 3.4., kur aprēķinātajai

difrakcijas ainai ir izmantota tikai tetragonālā fāze, redzams, ka maksimumu profils neatbilst aprēķinātajam profilam. Ieviešot kubisko kubisko fāzi, maksimumu izdodas aprakstīt ievērojami labāk. Tomēr šāds rezultāts varētu liecināt nevis par kubiskās fāzes klātbūtni pie $T \ll T_t$, bet gan par deformētu tetragonālo fāzi, kur lokālās deformācijas ir saistītas ar dažādu izmēru jonu izvietojanos perovskita ABO_3 struktūras A apakšrežģī. Kubiskās fāzes aprēķinātie režģa parametri pie zemām temperatūrām grafikos nav attēloti, jo nav pamats uzskatīt, ka tur ir iespējama šāda fāze. Kubiskās fāzes režģa parametri attēloti sākot no temperatūras, kurā ir redzamas kubiskās fāzes vizuālas pazīmes [200] maksimumā.

Salīdzinot no rentgendifrakcijas datiem iegūto fāžu diagrammu ar dielektriskajiem mērījumiem, var konstatēt, ka T_t atrodas fāžu koeksistences rajonā, un plašā intervālā tuvu koeksistences apgabala apakšējai robežai. Šo korelāciju apstiprina arī atsevišķi rentgendifrakcijas mērījumi, paraugus dzesējot. T_t termiskā histerēze atbilst fāžu koeksistences rajona termiskajai histerēzei. Savukārt dielektriskās caurlaidības maksimums atrodas temperatūru rajonā, kurā pētītie sastāvi saskaņā ar rentgenogrāfiskajiem datiem ir kubiskajā fāzē. Tas īpaši skaidri konstatējams sastāviem ar mazāku BT koncentrāciju, kuriem $T_m - T_t$ ir lielāka. Tas aktualizē jautājumu par šī maksimuma interpretāciju gan NBT-BT cietajiem šķīdumiem, gan tīram NBT.

4. SECINĀJUMI

Iegūtas režģa parametru vērtības un to temperatūras atkarības plašā koncentrāciju intervālā virs morfotropās fāžu robežas. Vislielākā tetragonalitāti ir sastāvam $0,7\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$, kas korelē ar polarizācijas atkarību no koncentrācijas. Palielinoties $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ koncentrācijai, palielinās iekšējie spriegumi materiālā. Difrakcijas maksimumu paplašināšanās iemesls varētu būt dažāda izmēra jonu (Ba^{2+} , Na^{1+} un Bi^{3+}) atrašanās A-apakšrežģī, kas lokāli izkropļo šūnu un parādās režģa parametru sadalījums ap kādu vidējo vērtību. Makroskopiski tas izpaužas kā difrakcijas maksimumu paplašināšanās, kas varētu tikt aprakstīta ar spriegumiem.

Visā BT koncentrāciju intervālā ir novērota I veida fāžu pāreja starp segnetoelektrisko un relaksoru stāvokli vai paraelektriskam tuvu stāvokli pie lielām BT koncentrācijām, par to liecina tetragonalitātes temperatūras atkarība (tetragonalitātes strauja izzušana tieši fāžu pārejā), kā arī fāžu koeksistence fāžu pārejas rajonā. Fāžu pāreja sastāviem ar ļoti lielu BaTiO_3 koncentrāciju (0,95 – 1) ir „asa” – šaurs fāžu koeksistences temperatūru reģions, savukārt sastāviem ar mazākām BaTiO_3 koncentrācijām fāžu pāreja ir ar difūzāku raksturu. To var izraisīt gan pieminētie iekšējie spriegumi, gan nesegnetoelektriskās fāzes relaksoru daba. Fāžu koeksistences reģiona platumam nav redzama korelācija ar BaTiO_3 plašā koncentrāciju reģionā, izņemot sastāvus ļoti lielu BaTiO_3 koncentrāciju.

Ritvelda metodi ir iespējams pielietot fāžu pāreju aprakstam NBT-BT cietajos šķīdumos. Aprēķinātās difrakcijas ainas labāk apraksta eksperimentālos datus, ja Ritvelda metodi pielieto sastāviem, kas ir pēc struktūras tuvi labi zināmām vielām vai vielu maisījumiem – iegūtie rezultāti bija labāki sastāviem ar lielu BaTiO_3 koncentrāciju. Pielietotais modelis Ritvelda analīzes veikšanai ir apmierinošs.

Iegūtā fāžu diagramma atbilst dielektrisko mērījumu rezultātiem. Spontānās fāžu pārejas temperatūra, kas noteikta no lēciena dielektriskās caurlaidības temperatūras atkarībā, lielākajā koncentrāciju intervālā atrodas tuvu fāžu koeksistences apgabala apakšējai robežai, savukārt dielektriskās caurlaidības maksimums ir temperatūru rajonā, kurā attiecīgajam sastāvam saskaņā ar rentgendifrakcijas pētījumiem ir kubiska simetrija.

PATEICĪBAS

Vēlos pateikt paldies Ainai Plaudei par lielisko kompāniju, diskusijām kristalogrāfijas jautājumos un palīdzību, rakstot bakalaura darbu. Ērikam Birkam par augstvērtīgiem literatūras avotiem un palīdzību bakalaura darba veidošanā. Marijai Dunciei par ievadu brīnumainajā segnetoelektriķu pasaulē. Un Kārlim Kundziņam par informāciju, kas saistīta gan ar dažādām specifiskām lekcijām, kuras apmeklēju, gan iespēju strādāt CFI.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. **Damjanovic, D., Klein, N., Li, J., Porokhonsky, V.** What can be expected from lead-free piezoelectric materials? *Funct. Mater. Lett.*, 2010, N 1, vol. 3, p. 5 – 13.
2. **Kao, K. C.** *Dielectric Phenomena in Solids*. Elsevier Academic Press : San Diego, 2004. p. 221-222.
3. **Cowley, R. A., Gvasaliya, S. N., Lushnikov, S. G., Roessli, B., Rotaru, G. M.** Relaxing with relaxors: a review of relaxor ferroelectrics. *Adv. Phys.*, 2011, N 2, vol. 60, p. 230-231.
4. **Томашпольский, Ю. Я., Веневцев, Ю. Н.** Исследования атомного строения сегнетоэлектриков типа Титаната бария. *Титанат бария*. наука : Москва, 1973, с. 48.
5. **Aksel, E., Forrester, J. S., Jones, J. L., Thomas, P. A., Page, K.** Monoclinic crystal structure of polycrystalline $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, N 15, vol. 98, p. 152901 1-3.
6. **Aksel, E., Forrester, J. S., Kowalski, B., Jones, J. L., Thomas, P. A.** Phase transition sequence in sodium bismuth titanate observed using high-resolution x-ray diffraction. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, N 22, vol. 99, p. 222901 1-3.
7. **Kao, K. C.** *Dielectric Phenomena in Solids*. Elsevier Academic Press : San Diego, 2004., p. 216-217.
8. **Поплавко, Ю. М., Переверзева, Л. П.** Дисперсия диэлектрической проницаемости в титанате бария в сегнетоэлектрической области. *Титанат бария*. Наука : Москва, 1973, с. 69.
9. **Dunce, M., Birks, E., Antonova, M., Plaude, A., Ignatans, R., Sternbergs, A.** Structure and dielectric properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ solid solutions. *Ferroelectrics*.
10. **Sung, Y. S., Kim, J. M., Cho, J. H., Song, T. K., Kim, M. H., Park, T. G.** Roles of lattice distortion in $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, N 20, vol. 96, p. 202901 1-3.
11. **Daniels, J. E., Jo, W., Rödel, J., Rytz D., Donner, W.** Structural origins of relaxor behavior in a $0.96(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}0.04\text{BaTiO}_3$ single crystal under electric field. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, N 15, vol. 98, p. 252904 1-4.
12. **Datta K., Roleder K., Thomas P.A.** Enhanced tetragonality in lead-free piezoelectric $(1-x)\text{xBaTiO}_3\text{-xNa}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ solid solutions where $x=0.05\text{-}0.40$. *J.Appl.Phys.*, 2009, N 12, vol. 106, p. 123512 1-5.

13. **Rolovs, B.** *Fāžu pārejas*, Liesma : Rīga, 1970. l. 11-12.
14. **Rolovs, B.** *Fāžu pārejas*, Liesma : Rīga, 1970. l. 31-14.
15. **Jenkins, R., Snyder, R. L.** *Introduction to X-ray Powder Diffractometry.* Wiley : New York, 1996. p. 7-14.
16. **Jenkins, R., Snyder, R. L.** *Introduction to X-ray Powder Diffractometry.* Wiley : New York, 1996. p. 85-94.
17. **Järvinen, M.** Texture Models in Powder Diffraction Analysis. *Materials Science Forum*, 1998, vol. 278 – 281, p. 184-199.
18. **Jenkins, R., Snyder, R. L.** *Introduction to X-ray Powder Diffractometry.* Wiley : New York, 1996. p. 194-195.
19. **Jenkins, R., Snyder, R. L.** *Introduction to X-ray Powder Diffractometry.* Wiley : New York, 1996. p. 378-384.
20. **Bergmann, J., Kleeberg, R.** Improving the Accuracy of Size/Micro strain Estimation by First Principles Monte Carlo Raytraced Fundamental Parameter Profiles. Npublicēts, [Pieejams Internetā]: < <http://www.bgm.de/download/srm660a.pdf>>.
21. **Grazulis, S., Chateigner, D., Downs, R. T., Yokochi, A. F. T., Quirós, M., Lutterotti, L., Manakova, E., Butkus, J., Moeck, P., Le Bail, A.** Crystallography Open Database - an open-access collection of crystal structures. *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, N 4, vol. 42, p. 726-729.

DOKUMENTĀRĀ LAPA

Bakalaura darbs „.....” izstrādāts LU Cietvielu fizikas institūtā.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: _____

paraksts

paraksta atšifrējums

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Darba vadītājs/a: _____ (personīgais paraksta), datums

Darba vadītājs/a: _____ (personīgais paraksta), datums

Recenzents: _____

Darbs iesniegts Fizikas un matemātikas fakultātē _____. _____. 2013. gada _____

Dekāna pilnvarotā persona: vecākā metodiķe Dzintra Holsta _____

paraksts

Darbs aizstāvēts Fizikas bakalaura gala pārbaudījumu komisijas sēdē

_____. _____. 2013. protokols Nr. _____

Komisijas sekretārs: _____

Vārds, uzvārds

paraksts