

Vilniaus universiteto  
Fizikos fakulteto  
Taikomosios elektrodinamikos ir telekomunikacijų institutas

Arnoldas Solovjovas  
**FAZINIAI VIRSMAI (1-x)PZN-xPT MONOKRISTALUOSE**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas  
Elektronikos ir telekomunikacijų technologijų  
studijų programa

Studentas	Arnoldas Solovjovas
Leista gintis	2021-05-24
Darbo vadovas	doc. Šarūnas Svirskas
Instituto direktorius	prof. Jonas Matukas

Vilnius 2021

<b>IVADAS</b> .....	<b>3</b>
<b>1.LITERATŪROS APŽVALGA</b> .....	<b>5</b>
1.1 FEROELEKTRIKAI .....	5
1.2 PEROVSKITINĖ GARDELĖS STRUKTŪRA .....	8
1.3 FENOMENOLOGINĖ FEROELEKTRINIŲ FAZINIŲ VIRSMŲ TEORIJA .....	9
1.3.1 Poslinkio tipo fazinis virsmas .....	10
1.3.2 Tvarkos-netvarkos fazinis virsmas .....	11
1.3.3 Izingo modelis .....	12
1.4 KOMPLEKSINIAI PEROVSKITAI.....	14
1.5 FEROELEKTRINIAI RELAKSORIAI .....	16
1.5.1 PMN- $x$ PT .....	22
1.5.2 PZN- $x$ PT .....	23
<b>2. EKSPERIMENTINIAI METODAI</b> .....	<b>26</b>
2.1 MONOKRISTALO PARUOŠIMAS .....	26
2.2 MATAVIMAS 20 Hz – 1000 kHz DAŽNIŲ RIBOSE .....	26
2.3 MATAVIMAS 1 MHz – 300 MHz DAŽNIŲ RIBOSE.....	26
2.4 NETIESINIŲ DIELEKTRINIŲ JAUTRIO SAVYBIŲ MATAVIMAS .....	27
2.5 PJEZOELEKTRINIŲ MONOKRISTALŲ SAVYBIŲ MATAVIMAS.....	29
<b>3. EKSPERIMENTINIAI REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS</b> .....	<b>31</b>
3.1 DIELEKTRINĖS SPEKTROSKOPIJOS MATAVIMO REZULTATAI .....	31
3.2 NETIESINIŲ DIELEKTRINIŲ JAUTRIŲ MATAVIMO REZULTATAI .....	40
3.3 PJEZOELEKTRINIŲ SAVYBIŲ MATAVIMO REZULTATAI .....	45
<b>IŠVADOS</b> .....	<b>52</b>
<b>LITERATŪRA</b> .....	<b>53</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>57</b>

## Ivadas

Dielektrinių medžiagų tyrimai prasidėjo dar XIX a., buvo siekiama suvokti analogiją tarp srovės tekėjimo per kondensatorių ir kondensatoriuje patalpintų plokštelių įsikrovimo-išsikrovimo procesų. Palaipsniui buvo suvokta, kad tekančią srovę kondensatoriuje nulemia dielektrike egzistuojančios teigiamai ir neigiamai įkrautos dalelės, besipolarizuojančios dėl išorinio elektrinio lauko.

Mokslo visuomenėje prasidėjo suvokimas, kad dalis dielektrinių kristalų gali pasižymėti ir kitomis savybėmis. Pradžioje buvo atrastos piroelektrinės, toliau sekė pjezoelektrinės ir galiausiai feroelektrinės savybės. Šių savybių atradimai lėmė platų dielektrinių kristalų pritaikymą šios dienos visuomenėje. Tradiciškai dielektrinėmis savybėmis pasižyminčios medžiagos plačiausiai taikomos elektronikoje: gaminant kondensatorius, dielektrinius rezonatorius, įtampa valdomus osciliatorius, fazių keitiklius. Dėka pjezoelektrinių savybių, kristalai atrado panaudojimą medicinos srityje: pjezoelektriniuose keitikliuose, pjezoelektriniuose jutikliuose, ultragarso procedūrose (vaizdinimui), akmenų skaldymui ant dantų emalio paviršiaus. Žmogaus organizmo sukeliama mechaniniai virpesiai gali būti fiksuojami su minėtais jutikliais ir taip nustatant skirtingus procesus: širdies plakimą, kraujo tekėjimo kryptį. Ultragarso procedūros plačiausiai randa pritaikymą echoskopijoje: pasinaudojus bangų atspindžio savybe galima gauti vidinių organų vaizdus, nustatyti būsimo vaikelio lytį. Manoma, kad ateityje pjezoelektrinės keramikos bus dar plačiau taikomos gydymo procedūrose: kraujagyslėse susiformuojančių trombų panaikinimui, efektyvesniam į žmogaus organizmą injektuotų vaistų panaudojime.

Priklausomai nuo panaudojimo sričių, gaminami feroelektriniai kristalai turi pasižymėti aukštesnėmis (jautresnėmis) dielektrinėmis, piroelektrinėmis ar pjezoelektrinėmis savybėmis. Dėl paskelbtų tarptautinių standartų, visuomenėje siekiama riboti švino naudojimą ir kuriami bešvinio pagrindo kristalai. Apžvelgus literatūrą ir šiame darbe gautus rezultatus, tenka pripažinti, kad šiuo metu nepavyksta pasiekti tokių pačių gerų rezultatų su bešviniais kristalais, pavyzdžiui, realios dielektrinės skvarbos vertės dalies bešvinių kristalų gali būti iki 20 kartų mažesnės nei švininio.

Šiame darbe bus tiriama  $(1-x)\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PZN- $x$ PT) feroelektrinių relaksorių šeima. Šie relaksoriai pasižymi daugeliu iki šiol neišsiaiškintų procesų. Įterpus atitinkamą kiekį priemaišų feroelektriniuose relaksoriuose gali pasireikšti morfotropinė fazių sandūra. PZN- $x$ PT kartu su  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PMN- $x$ PT) pasižymi geriausiomis aptartomis savybėmis. Šiame darbe pasirinkta tirti PZN- $x$ PT, kuris daugeliu aspektu yra pranašesnis už PMN- $x$ PT: dėl

aukštesnės temperatūros, kurioje pasireiškia anomalijos, dėl didesnių elektromechaninių koeficientų.

**Šio darbo tikslas** ištirti  $(1-x)\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  ( $x = 4.5\%$ ,  $6\%$ ,  $7\%$ ,  $12\%$ ) monokristalo dielektrines ir elektromechanines savybes.

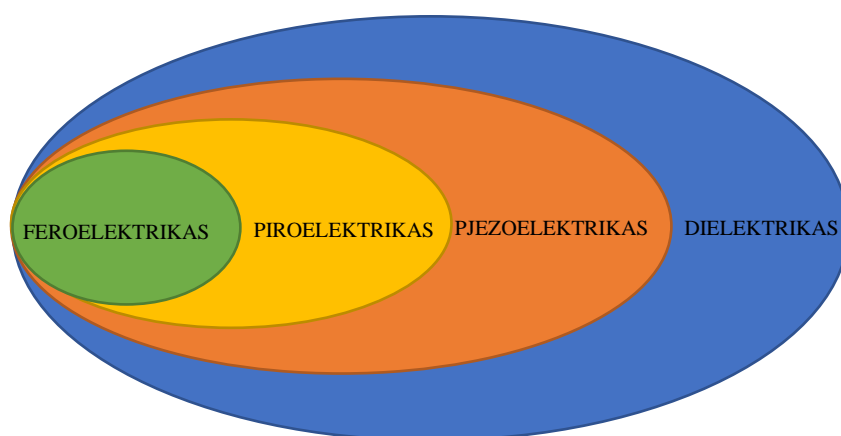
# 1.Literatūros apžvalga

## 1.1 Feroelektrikai

Šiame darbe bus nagrinėjami dielektrinėmis savybėmis pasižymintys kristalai. Dielektrikais vadinamos medžiagos nelaidžios elektros srovei. Tai yra ta pati klasė medžiagų, kuri gali turėti ir kitų papildomų funkcinių savybių: piroelektrinių, pjezoelektrinių ir feroelektrinių:

- **Piroelektrinėmis savybėmis** pasižymi medžiagos, gebančios sugeneruoti elektrinį potencialą, esant temperatūros pokyčiui;
- **Pjezoelektrinės savybės**, kuomet paveikus mechaniškai medžiagą ant jos paviršiaus susiformuoja krūvis, tačiau galimas ir atvirkštinis efektas, tai yra prijungus įtampą pasireiškia mechaninė deformacija;
- **Feroelektrinės savybės**, kuomet kristale prie tam tikrų temperatūros verčių pasireiškia savaiminė poliarizacija, o jos kryptis gali būti valdoma išoriniu elektriniu lauku [1].

1 pav. pavaizduota schema, kuri padeda lengviau suprasti kiekvienos iš anksčiau minėtų savybių sąryšį. Piroelektrikai yra pjezoelektrikų grupė, kuriems būdingas poliarizacijos pokytis nuo temperatūros kitimo, o feroelektrikai yra medžiagos, turinčios tiek piroelektrinių, tiek pjezoelektrinių savybių. Visi feroelektrikai turi piroelektrinių, pjezoelektrinių savybių, bet ne atvirkščiai [2].



1 pav. Dielektrinių, pjezoelektrinių, piroelektrinių ir feroelektrinių savybių sąryšis.

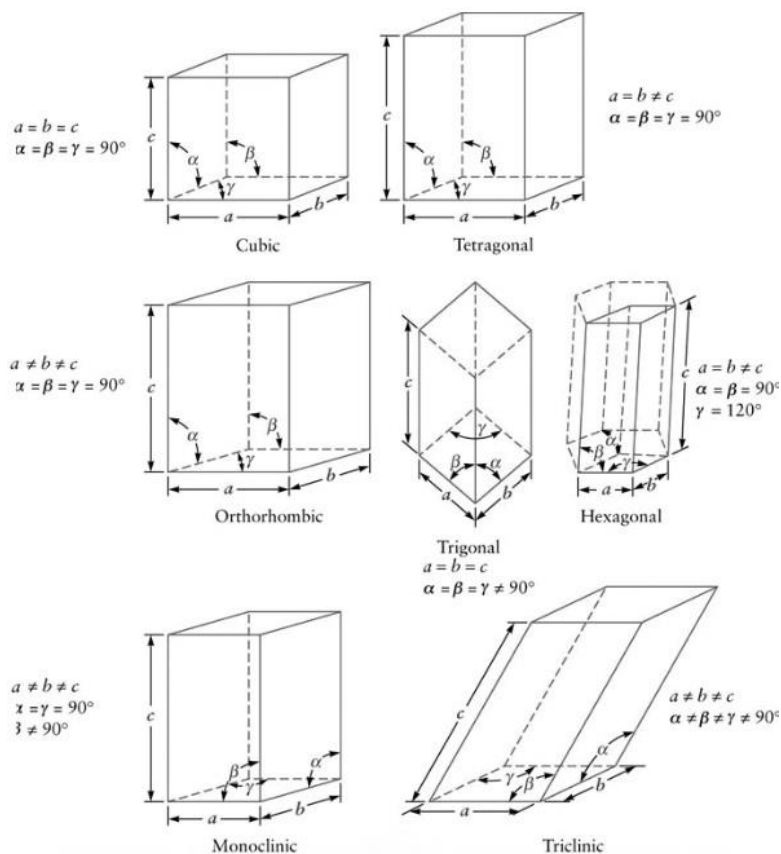
Piroelektrinėmis savybėmis gali pasižymėti medžiagos, priklausančios vienai iš dešimties polinių taškinės simetrijos grupių. Pjezoelektrinis reiškinys galimas tik medžiagose, neturinčiose

inversijos centro (necentrosimetrinėse gardelėse). Feroelektrinės medžiagos yra apibūdinamos, kaip polinės medžiagos, kuriose pasireiškia struktūrinis virsmas, pereinant iš aukštesnės simetrijos fazės į žemesnę, o žemesnėje atsiranda savaiminė poliarizacija dėl gardelės atomų tarpusavio simetrijos praradimo. Taigi, nusakyti, ar medžiaga yra feroelektrinė galima remiantis abiejų fazių simetrijos grupėmis ir galimybe keisti poliarizacijos kryptį išoriniu lauku [1].

Feroelektrinės medžiagos turi ypatybę keisti savaiminės poliarizacijos kryptį prijungus išorinį elektrinį lauką. Gaminant naujas feroelektrines medžiagas, galima įterpti papildomas priemaišas arba pasigaminti kietuosius tirpalus ir tokiu būdu neferoelektrines medžiagas paversti feroelektrinėmis. Pavyzdžiui,  $\text{SrTiO}_3$  (stroncio titanatas), kuris yra nepolinės struktūros ir joje pasireiškia tik neferoelektrinis virsmas. Į  $\text{SrTiO}_3$  įterpus 1 % kalcio, medžiaga pasidarytų feroelektrinė [1].

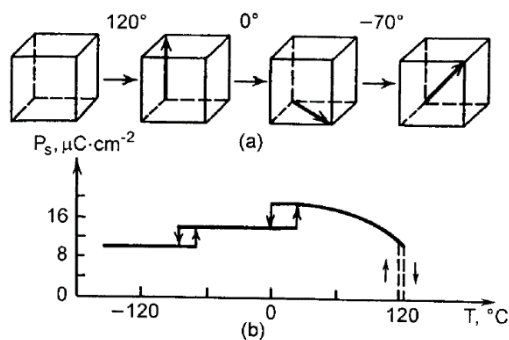
Nagrinėjant ar gaminant naujas feroelektrines medžiagas svarbu suvokti kristalų simetriją ir jos elementus, todėl dabar aptarsime kristalo simetrijos tipus ir jų fazinius virsmus. Kristalų transliacinė simetrija – dėsningas kristalų sudarančių elementų pasikartojimas, remiantis tam tikromis simetrijos operacijomis [1], [3].

Skirtingi kristalai remiantis simetrijos elementų dariniais gali būti suskirstyti į simetrijos grupes. 1830 m. vokiečių kristalografas *Johann Friedrich Christian Hessel* parodė, kad egzistuoja 32 taškinės grupės. Net ir turėdami visiškai skirtingas struktūras ir sandaras, kristalai gali priklausyti vienai simetrijos grupei, o tai yra vadinama kristalų šeimomis. Galiausiai, visas 32 kristalinės simetrijos grupės galima suskirstyti į 7 kristalines sistemas. 2 pav. yra pavaizduotos visos 7 minėtos kristalinės sistemos [3].



2 pav. septynios kristalinės sistemų rūšys [4].

3 pav. pavaizduota klasika tapusio feroelektriko bario titanato ( $\text{BaTiO}_3$ ) gardelės struktūriniai virsmai mažinant temperatūrą. Paraelektrinėje fazėje  $\text{BaTiO}_3$  yra kubinės struktūros. Žeminant temperatūrą, pradeda reikštis gardelės atomų poslinkiai, atsiranda gardelės struktūriniai pokyčiai (3 pav. pavaizduota rodyklė) ir tai nulemia poliarizacijos atsiradimą. Toliau vėsinant bandinį bario titanate įvyksta dar du faziniai virsmai: iš tetragoninės į rombinę tada iš rombinės į trigoninę [5].



3 pav.  $\text{BaTiO}_3$  gardelės struktūriniai virsmai [5].

## 1.2 Perovskitinė gardelės struktūra

Iš visų žinomų feroelektrinių struktūrų, perovskitinės yra plačiausiai analizuojamos ir praktikoje taikomos. Perovskitinės grupės feroelektrinės medžiagos yra išreiškiamos formule  $ABO_3$ . Pavyzdinė perovskitinė švino titanato (toliau –  $PbTiO_3$ ) gardelė pavaizduota 4 pav. Remiantis 4 pav. paaiškinsime  $ABO_3$  formulės esmę. A mazgas nurodo, kad aštuoniuose kubo gardelės kampuose yra išsidėstę švino atomai, B pozicijoje (pačiame gardelės centre) yra išsidėstęs titano atomas, o deguonies atomai yra ant kiekvienos iš kubo sienelių centrų, taip suformuodami aplink titano atomą oktaedrinį narvą. 4 pav. b) dalyje pavaizduotas struktūrinis  $PbTiO_3$  gardelės pokytis Kiuri taške: iš kubinės struktūros gardelė ( $a_c * a_c * a_c$ ) pakinta į tetragoninę ( $a_T * a_T * c_T$ ), kadangi centre esantis titano atomas slenkasi iš idealios oktaedro centrinės padėties [6]. Kiuri temperatūra yra taškas, prie kurio įvyksta fazinis (struktūrinis virsmas) [1].

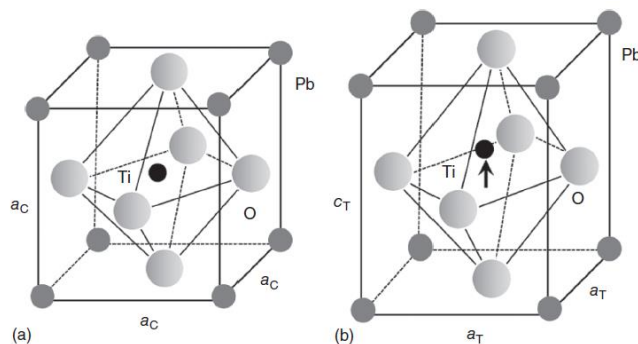
Titano atomo poslinkis arčiau deguonies atomų, sukuria stiprią savaiminę poliarizaciją ( $P_s = 75 \mu C/cm^2$ ). Atsirandančią kristalę poliarizaciją ( $p$ ) mes galėtume išreikšti šia formule:

$$p = Q * d \quad (1).$$

$Q$  – atomo krūvis,  $d$  – atstumas.

Remdamiesi (1) formule ir norėdami pasiekti didesnę kristalo poliarizaciją galima atlikti du dalykus: arba turėti dalelę su didesniu krūviu, arba priversti dalelę judėti didesniu atstumu [7].

Istoriškai pirmoji perovskitinė gardelės struktūra buvo pastebėta dar 1839 m. vokiečių chemiko, mineralogo *Gustav Rose* kalcio titanate ( $CaTiO_3$ ) ir pavadintas rusų karinio pareigūno ir kunigaikščio *Lev Alexeievitch Perovsky* garbei.  $ABO_3$  yra formulė įprastam perovskitui nusakyti, tačiau praktikoje dažnai susiduriama su kompleksiniais perovskitais. Kompleksiniai perovskitai gali turėti tokias išraiškas:  $A(B_1B_2)O_3$ ,  $(A_1A_2)BO_3$ ,  $(A_1A_2)(B_1B_2)O_3$  [8].



**4 pav.  $PbTiO_3$  perovskitinė gardelės struktūra. a) kubinė struktūra, esant paraelektrinei fazei. b) tetragoninė struktūra, perėjus į feroelektrinę fazę [6].**



### 1.3 Fenomenologinė feroelektrinių fazinių virsmų teorija

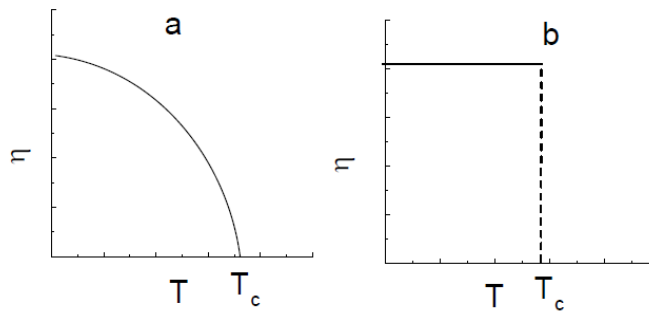
Daugelis žinomų kristalų gali turėti kelias struktūrines fazes, kurios yra stabilios konkrečiame temperatūros intervale, o minėti fazės pokyčiai pasireiškia kristalo gardelės arba entropijos pokyčiu. Pokyčius pagrinde nulemia atsirandančios kristalo gardelės atomų poslinkiai. Nagrinėjant feroelektrikuose vykstančius reiškinius galima remtis mikroskopiniu ir makroskopiniu modeliu, o juos susieti per statistinę fiziką [5].

Feroelektrikuose egzistuoja dvi fazės, kurias skiria  $T_c$  temperatūra. Fazė egzistuojanti aukščiau nei Kiuri temperatūra ( $T_c$ ) – paraelektrinė, o žemiau ( $T_c$ ) – feroelektrinė. Atliekant feroelektrinių kristalų matavimus, esminiai kintantys dydžiai pereinant iš vienos fazės į kitą: dielektrinė skvarba, poliarizacija [9].

Vykstant faziniam virsmui gali pasireikšti struktūriniai kristalo gardelės pokyčiai, tokio tipo faziniai virsmai bus nagrinėjami šiame darbe, o jie vadinami – ferodistorsiniais. Ferodistorsiniai faziniai virsmai nagrinėjami remiantis 1937 m. iškelta *Lev Landau* teorija, kad fazinį virsmą galima išreikšti per tvarkos parametą  $\eta$ , kuris nurodo, kaip gardelės atomai pasislenka iš simetrinės į nesimetrinę fazę [9].

*L. Landau* žinojo, kad norint apskaičiuoti medžiagos termodinaminės savybės: laisvąją energiją, entropiją, išspinduliuotą šilumą reikia nustatyti sistemos mikroskopines savybes, išspręsti Šriodingerio lygtį. *L. Landau* siekė aprašyti skirtingų sričių fazinius virsmus per tuos pačius matematinius kintamuosius. Landau teorija pagrinde buvo sugalvota II rūšies faziniams virsmams aprašyti, bet gali būti pritaikoma ir I rūšies, įskaitant atsirandančias paklaidas (spinduliuojamą šilumą). Tvarkos parametrais priklausomai nuo aptariamąsios sistemos gali būti pasirinkti įvairūs kintamieji, pavyzdžiui, įmagnetėjimas, poliarizacija [9].

Remdamiesi tvarkos matu  $\eta$ , galima nustatyti fazinio virsmo rūšį. Egzistuoja I ir II rūšies faziniai virsmai. 5 pav. pavaizduotos tvarkos parametų  $\eta$  priklausomybės nuo temperatūros. Jeigu tvarkos parametras kinta tolygiai – II rūšies fazinis virsmas, o jei šuoliškai – I rūšies fazinis virsmas [5], [9].

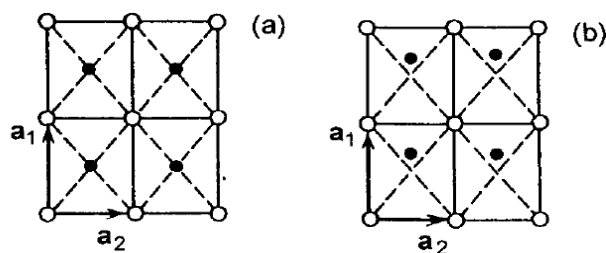


**5 pav. Tvarkos parametro priklausomybė nuo temperatūros: a) II rūšies fazinis virsmas, b) I rūšies fazinis virsmas [9].**

Fazinis virsmas kristale susijęs ne tik su kristalo fazinės būsenos perėjimu iš paraelektrinės į ferolektrinę, bet ir su struktūriniais gardelės pokyčiais. Yra žinomi dviejų tipų faziniai virsmai: poslinkio ir tvarkos – netvarkos.

### 1.3.1 Poslinkio tipo fazinis virsmas

6 pav. pavaizduotas projekcinis kristalo vaizdas. Esant kristalui paraelektrinėje fazėje (temperatūroje aukštesnėje nei Kiuri temperatūra) kristalo gardelė yra centrosimetrinė (6 pav. a)). Priartėjus prie Kiuri taško vienas iš gardelės atomų pasislenka išilgai  $a_1$  ašies [5].



**6 pav. Projekcinis kristalo vaizdas. a) gardelė yra simetrinėje fazėje, b) gardelė yra nesimetrinė fazėje [5].**

Aprašykime 6 pav. a) ir b) variantuose pavaizduotų atomų pradines ir pasikeitusias padėtis. Gardelės atomų padėtys, esant simetrinėje fazėje (6 pav. a)):

- Juodai nuspalvintų atomų:  $(n_1 + \frac{1}{2})a_1, (n_2 + \frac{1}{2})a_2$
- Baltai nuspalvintų atomų:  $n_1a_1, n_2a_2$

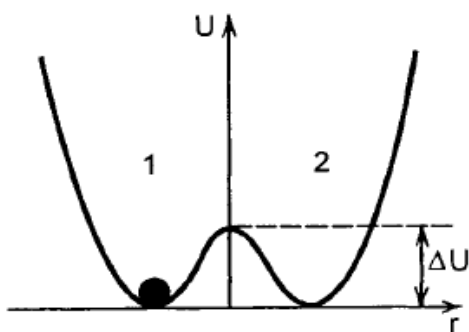
Gardelės atomų padėtis, esant nesimetrinei fazei (6 pav. b)):

- Juodai nuspalvintų atomų:  $(n_1 + \frac{1}{2} + \eta) a_1, (n_2 + \frac{1}{2}) a_2$
- Baltai nuspalvintų atomų (nepasikeitė):  $n_1 a_1, n_2 a_2$

(b) atveju šalia juodai nuspalvintų atomų koordinatės pridėjome kintamąjį  $\eta$ , kuris nurodo poslinkį. *L.Landau* pasiūlė išreikšti kristalo fazinius virsmus per tvarkos parametą. Jeigu  $\eta = 0$ , kristalas yra simetrinėje fazėje, o esant  $\eta \neq 0$  – nesimetrinėje kristalo fazėje [5].

### 1.3.2 Tvarkos-netvarkos fazinis virsmas

7 pav. yra pavaizduotos dvi potencinės duobės, kurias gali užimti juodos spalvos atomas. Aukščiau Kiuri temperatūros, tikimybė gardelės atomui užimti 1 arba 2 potencinės duobės poziciją



7 pav. Potencinės duobės schema, kuriose gali atsidurti juodos spalvos atomas [5].

yra vienodos  $-\frac{1}{2}$ . Artėjant prie Kiuri temperatūros tikimybė juodos spalvos atomams atsidurti 1 ar 2 potencinėje duobėje pasidaro nevienodos [5].

Simetrinėje fazėje, tvarkos parametras yra lygus nuliui:

$$\eta = \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2} = 0 \quad (2).$$

$N_1$  ir  $N_2$  yra juodų atomų skaičius 1 ir 2 potencinės duobės pozicijoje. Nesimetrinėje fazėje, išraiška atrodytų taip:

$$\eta = \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2} \neq 0 \quad (3).$$

Tvarkos-netvarkos tipo faziniame virsme kintamas  $\eta$  nurodo struktūrinius virsmus, kuomet keičiasi gardelės simetrija dėl atomų persiskirstymo [5].

Išsiaiškinome, kad faziniai virsmai gali turėti rūšis: I ir II bei gali turėti tipus: poslinkio ir tvarkos-netvarkos. Šio skyriaus pradžioje nurodėme, kad I ir II rūšies fazinį virsmą galima nustatyti pagal tvarkos parametro  $\eta$  pokytį artėjant prie Kiuri taško.

### 1.3.3 Izingo modelis

Vienas iš teorinių modelių, kuris aprašo domenų (vienos krypties gardelės dipolių sankaupa) susidarymą ir egzistavimą ties Kiuri tašku yra Izingo modelis. Svarbu paminėti, kad šiame skyriuje aprašytas Izingo modelis yra tinkamas nagrinėti tik tvarkos-netvarkos tipo fazinius virsmus [10].

Nagrinėjant Izingo modelį, svarbu suprasti esminius šio modelio įvaizdžius: dalelės, dalelių sukiniiai, kurie tarpusavyje sąveikauja ir dar būna veikiami išorinio magnetinio (elektrinio) lauko.

Pritaikant Izingo modelį feroelektrikuose mes kalbėsime ne apie dalelių sukinius, bet apie pseudo-sukinius, kuomet atomų poslinkis nukreiptas aukštyn arba žemyn. Pradžioje apsirašome kanoninę statistinės sumos funkciją:

$$Z = \sum_i e^{-\beta H} \quad (4).$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (5).$$

kur  $k_B$  yra Bolcmano konstanta,  $T$  – temperatūra.

Hamiltoniano operatorius ( $H$ ) nurodo visos mikrosistemos dalelių kinetinės ir potencinės energijos sumą.

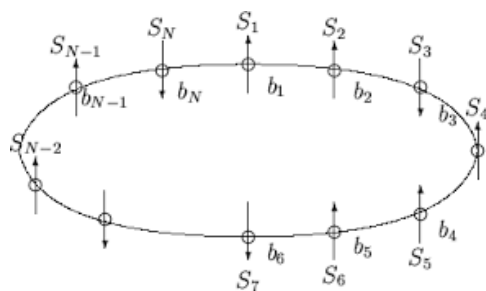
Bendru atveju Izingo modelyje Hamiltonianą galima aprašyti tokia funkcija:

$$H_{Izing} = - \sum_{\langle i,j \rangle}^N J s_i s_j \quad (6).$$

Pritaikius kraštines sąlygas, Hamiltoniano išraiška atrodytų taip:

$$H_{Izing} = -J \sum_{i=1}^N s_i s_{i+1} - h \sum_{i=1}^N s_i \quad (7).$$

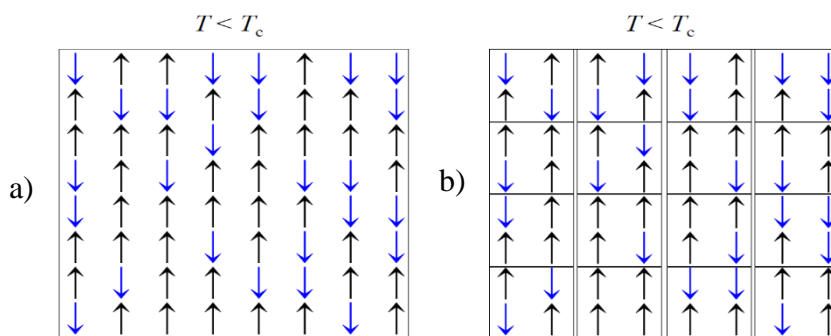
(7) formulėje aprašytas Hamiltonianas yra naudojamas 1D Izingo modelyje, kuris neaprašo aplinkoje pasireiškiančius fazinius virsmus. Hamiltoniano kraštinė sąlyga aprašo tarpusavyje sąveikaujančias daleles, kuomet dalelės yra išsidėsčiusios gardelės kraštuose ir suformuoja tarpusavyje apskritimą, (8 pav.). 1D Izingo modelyje dalelių poslinkiai gali turėti tik dvi kryptis: aukštyn arba žemyn. Pačioje 1D Izingo modelio Hamiltoniano išraiškoje yra dvi suminės dedamosios: pirmoji nurodo sąveiką tarp dviejų greta esančių atomų poslinkių, antra nurodo dalelių poslinkio sąveiką su išoriniu elektriniu lauku [10].



8 pav. 1D Izingo modelio schema [10].

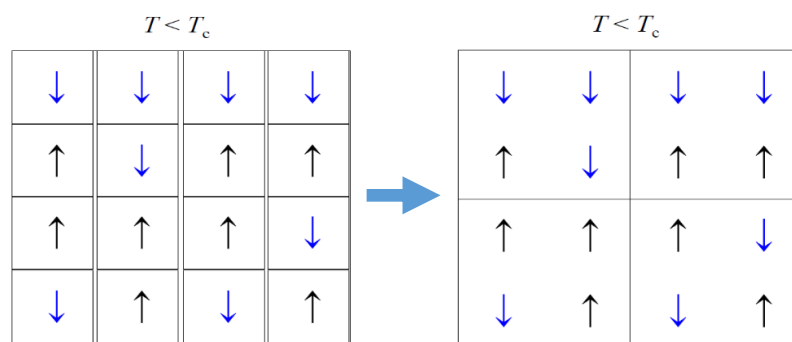
1D Izingo modelis nėra visiškai tikslus nagrinėti atsirandančias poliarizacijas feroelektrikuose, kadangi minėtame modelyje daroma prielaida, kad atomai gali turėti tik dviejų tipų poslinkius: aukštyn arba žemyn, tačiau realybėje taip nėra. Todėl yra naudojamas 2D Izingo modelis [10].

Įsivaizduokime, kad mūsų atomai yra atvaizduoti ne apskritimu, o stačiakampės formos sistemoje (9 pav. a). Šalia esantys atomų poslinkiai, kurie yra vienakrypčiai (aukštyn arba žemyn) turi poliarizaciją lygią +1, o šalia esantys priešingų krypčių poslinkiai turi poliarizaciją -1. Padalinus mūsų feroelektriką į šešiolika 2x2 formos kvadratų (9 pav. b), sistemos bendra poliarizacija išlieka nulis, tačiau nagrinėjant kiekvieną iš šių kvadratų atskirai, poliarizacijos vertės skirsis [10].



9 pav. Feroelektrikų struktūrą, kuomet  $T < T_c$  [10].

Artėjant prie Kiuri taško, vis didesnė dalis atomų pradeda koreliuoti ir sudaryti vienpolius domenų 10 pav. Priartėjant prie fazinio virsmo temperatūros, iki galo nėra aišku, kas įvyksta su kristalo domenine struktūra, kadangi pasireiškia tvarkos–netvarkos fazinis virsmas ir procesas sistemoje sulėtėja. Nors žemiau  $T_c$  suminė poliarizacija įgyja konkrečią vertę, yra prielaidų, kad vis dar egzistuoja domeninės sritys, kurių poliarizacija nesutampa su visos sistemos [10].



10 pav. Feroelektrikų domeninė struktūra, artėjant prie Kiuri temperatūros [10].

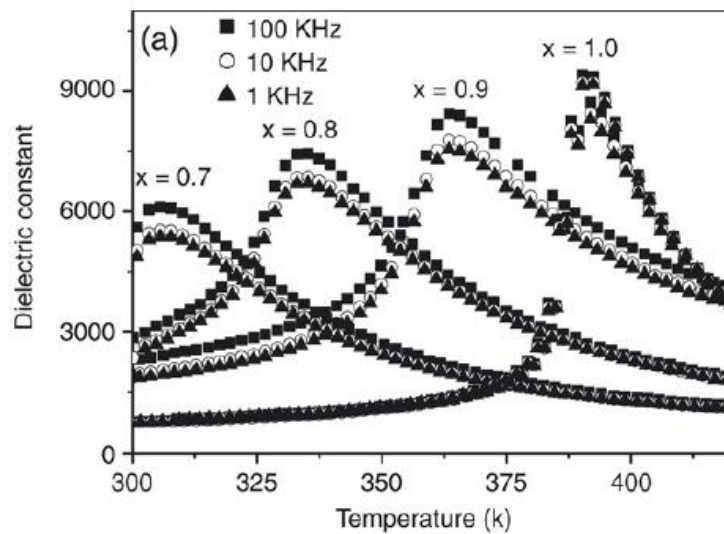
## 1.4 Kompleksiniai perovskitai

BaTiO<sub>3</sub> yra vienas iš plačiausiai naudojamų perovskitinės struktūros feroelektrikų. Kondensatoriuose BaTiO<sub>3</sub> be įterptinių priemaišų (net ir labai mažo kiekio) retai sutinkamas. Plačiai naudojami chemiškai modifikuoti feroelektrikai, kuomet įterpiamas atitinkamas procentas priemaišinių medžiagų, pavyzdžiui, siekiant pagerinti pjezoelektrines savybes (medžiagos jautrumą) [11].

Bario titanatas (BaTiO<sub>3</sub>) gali sėkmingai sudaryti kietuosius tirpalus su ne feroelektrikais: SrTiO<sub>3</sub> (stroncio titanatu) ir CaTiO<sub>3</sub> (kalcio titanatu). BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> ir CaTiO<sub>3</sub> turi skirtingas kristalines struktūras. Aukštesiose temperatūrose, visos trys medžiagos turi kubinę gardelės struktūrą. Kambario temperatūroje bario titanatas yra tetragoninės struktūros, stroncio titanatas – kubinės, o kalcio titanatas – ortorombinės. Bario titanate fazinis virsmas įvyksta ties 120 °C. Didinant stroncio kiekį bario titanate, tolygiai mažėja Kiuri temperatūros vertė. Gardelės tūris pradeda mažėti, todėl ir mažėja Kiuri temperatūros vertė. Ca<sup>2+</sup> turi mažesnį spindulį nei baris ar stroncis. Į bario titanatą įmaišius kalcio jonų (Ba, Ca)TiO<sub>3</sub> kietajame tirpale pasireiškia didesnė savaiminė poliarizacija, kadangi kalcio jonai geriau sąveikauja su titano jonais bei sumažina Kiuri temperatūrą, nes gardelės tūris taip pat mažėja. Savaiminės poliarizacijos padidėjimui įtakos taip pat turi ir padidėjęs atomų gardelės matmenų  $c/a$  santykis dėl gardelėje atsirandančio įtempimo ir iškraipymo [11].

V. Westphal et al. keitė bario ir stroncio koncentraciją kietajame tirpale: (Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>)<sub>0.77</sub>Ca<sub>0.23</sub>TiO<sub>3</sub>, kuomet  $x = 1.0, 0.9, 0.8, 0.7$ . 11 pav. yra pavaizduotos eksperimentiškai gautos

dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės. Matoma, kad didinant stroncio koncentraciją kietajame tirpale Kiuri temperatūra pradeda slinkti žemesnių temperatūrų link. Pastebimi ir kiti ypatumai didinant stroncio koncentraciją: dielektrinės skvarbos vertė pradeda mažėti, maksimumo vertė pasidaro platesnė ir dielektrinės skvarbos vertės pradeda priklausyti nuo dažnio. Minėtos savybės nėra būdingos įprastiems feroelektrikams, o jiems giminingiems feroelektriniam relaksoriams. Kaip matome, į bario titanatą įterpus atitinkamą procentą kitų priemaišų galima ne tik pakoreguoti feroelektrines savybes, bet ir panaikinti fazinį virsmą [11].

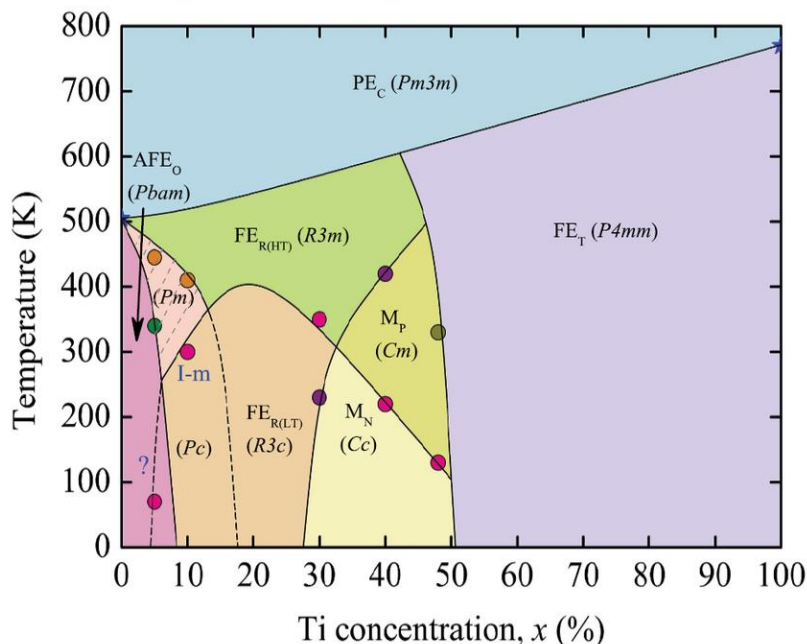


**11 pav.  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$  dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros [11].**

Aptarinėjant perovskitinės gardelės struktūrą, kaip pavyzdį galima paimti švino titanatą ( $\text{PbTiO}_3$ ). Šiuo atveju kalbama apie kompleksinį perovskitą ir, kaip žinia, į  $\text{PbTiO}_3$  galima įterpti cirkonio jonus [12]. Kuomet pjezoelektrinės savybės buvo atrastos  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (toliau – PZT) keramikoje, jos buvo pradėtos plačiai naudoti ultragarsiniuose jutikliuose, pjezoelektriniuose keitikliuose, vaizdinimui medicinoje. Atrastos inovacijos ir galimybės lėmė dar geresnių pjezoelektrinių medžiagų kūrimą [12].

Žinoma, kad įprastai švino titanatas paraelektrinėje fazėje yra kubinės struktūros, o fazinio virsmo metu pereina į tetragoninę struktūrą. 12 pav. atvaizduota PZT fazinė diagrama. Didinat cirkonio kiekį iki 90%, perėjus Kiuri temperatūrą kristalas tampa antiferoelektrikas (gretimų gardelių dipoliniai momentai yra nukreipti priešinga kryptimi). Įdomiausia fazinės diagramos sritis yra  $x = 30-50\%$ , kuomet egzistuoja morfotropinė fazių sandūra (angl. *Morphotropic phase boundary* (toliau – MPB)). MPB yra kraštutinė riba, skirianti dvi gardelės fazinio virsmo struktūrinės formas, kurios nulemia būtent šiose srityse pasireiškiančią aukštą dielektrinės skvarbos

ir pjezoelektrinio koeficiento vertes. Didinant cirkonio koncentraciją kristale ir atliekant dielektrinės spektroskopijos matavimus, maksimalios dielektrinės skvarbos vertės pasislenka į žemesnes temperatūras. Skvarbos maksimumai išplatėja, kas leidžia suprasti, kad mūsų aptariamas feroelektrikas įgyja savybių artimų feroelektriniams relaksoriams [12].



12 pav. PZT fazinė diagrama [13].

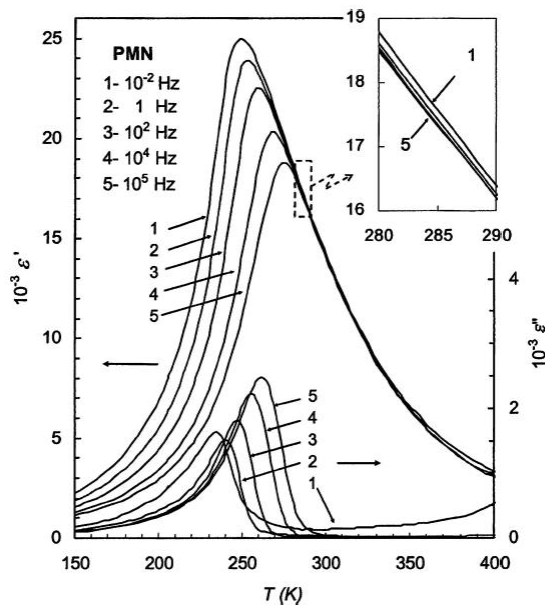
### 1.5 Feroelektriniai relaksoriai

Šalia klasikinių feroelektrikų egzistuoja ir jiems gimininga medžiagų šeima, vadinama feroelektriniais relaksoriais (toliau – relaksoriai). Šiame darbe bus tiriamas relaksorių grupei priklausantis kristalas su skirtingomis priemaišų koncentracijomis, todėl reikia aptarti relaksoriams būdingas savybes ir ypatumus.

Relaksoriai buvo atrasti prieš daugiau nei 60 metų. Nepaisant to, susidomėjimas šiomis medžiagomis nemažėja. Iki šiol nėra tiksliai suvokiamas struktūros ir unikalių savybių sąryšis [14]. Lyginant relaksorius su klasikiniiais feroelektrikais būtų galima išskirti šiuos esminius skirtumus:

- Relaksoriuose dielektrinės skvarbos realios ir menamos dalių vertės priklauso nuo dažnių, o dielektrinės skvarbos maksimumas matuojant skirtingu elektrinio lauko dažniu gali pasireikšti skirtingoje temperatūroje (13 pav.);
- Relaksorių dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros maksimumas yra platesnis nei įprastų feroelektrikų [14],[15],[16];





**13 pav. Kanoninio relaksoriaus  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  realios ir menamos dalies dielektrinės svarbos priklausomybės nuo temperatūros [16].**

Įprastuose feroelektrikuose dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros yra aprašoma Kiuri – Veiso dėsnium:

$$\varepsilon = \frac{C}{(T - T_c)} \quad (8).$$

Relaksoriuose, dažninei dispersijai apibūdinti naudojama kiek kitokia funkcija, vadinama Havriliak-Negami:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})^\gamma} \quad (9).$$

kur  $\varepsilon_\infty$  skvarba esant begaliniam dažniui,  $\varepsilon_s$  yra dielektrinė skvarba prie mažų dažnių. Bendrai,  $\gamma$  ir  $\alpha$  yra empirinės konstantos,  $i$  yra menamas vienetas,  $\omega$  yra ciklinis dažnis, o  $\tau$  yra relaksacijos trukmė [17].

Feroelektriniuose relaksoriuose aukštesiose temperatūrose egzistuoja nepolinė paraelektrinė fazė. Ši fazė yra labai panaši į įprastų feroelektrikų paraelektrinę fazę. Toliau vėsinant kristalą iki *Burns'o temperatūros*, ties kuria susiformuoja polinės nano sritys, turinčios skirtingas kryptis ir lengvai (dinamiškai) vartomus dipolinius momentus. Žemiau *Burns'o temperatūros* pereinama į ergodinę būseną. Skirtingai nei Kiuri taškas, *Burns'o taške* nevyksta jokie su kristalo struktūra susiję pokyčiai. Atvėsinus bandinį keliais šimtais laipsnių žemiau nei *Burns'o temperatūra* kristalo polinės nano sritys užšąla ir pereinama į neergodinę būseną. Ši būseną ir nulemia platų dielektrinės skvarbos maksimumą (žr. 14 pav.) ir pasireiškiančią relaksaciją. Pereinant relaksoriui į feroelektrinę

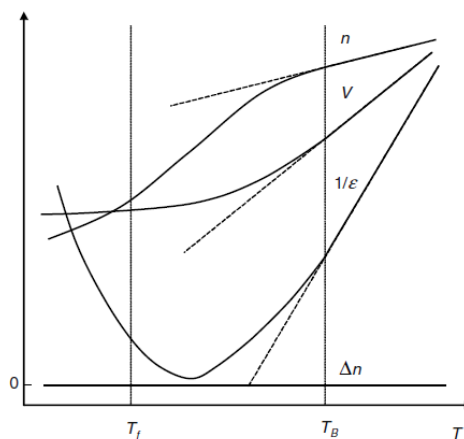
fazę jame dauguma polinių nano sričių bus orientuotos išorinio elektrinio lauko kryptimi [15], [16],[18]. Panašumų tarp polinių nano sričių ir vandens molekulių savybių šąlant išvelgiama [19] straipsnyje. Straipsnio autoriai nurodė, kad panašiai kaip ir relaksoriuose taip ir vandenyje aukštose temperatūrose pradeda formotis maži dinamiški regionai. Įdomu tai, kad koreliacija tarp skirtingų išorinių polinių sričių nėra tokia didelė, kaip koreliacija viduje pačių polinių nano sričių. Perėjus konkretų temperatūros tašką taipogi pastebimas ryškus polinių nano sričių dinamikos sumažėjimas.

Relaksorių savybės buvo pastebėtos ir ilgą laiką tirtos keliose perovskitinėse struktūrose:  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (toliau – PMN) ir  $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (švino cirkonio niobatas, toliau – PZN). Dėl savo išskirtinių savybių minėti relaksoriai gali būti naudojami elektronikoje, medicinoje: ultragarsiniuose keitikliuose, echoskopijoje.

PMN kaip ir dauguma kitų relaksorių turi kubinę perovskitinę struktūrą. A gardelės taškuose yra išsidėstę švino jonai, B taškuose tarpusavyje besikeičiantys magnio ir niobio jonai. PMN dielektrinės skvarbos vertė priklauso nuo dažnio ir buvo nustatyta, kad dažnio intervalas yra tarp 10 mHz ir 100 GHz. mHz dažnio ruože dielektrinės skvarbos maksimumas yra ties 240 K, o GHz ruože jau gali siekti net 380 K. Kuo didesnis yra elektrinio lauko dažnis, tuo labiau nukrypstama nuo Kiuri-Veiso dėsnio. Polinės nano sritys PMN pradeda formotis Burns'o temperatūroje ties 600 K. Tarp 600 K ir 400 K polinės nano sritys tarpusavyje nekoreliuoja, tačiau pasiekus 400 K padidėja tarpusavio sąveika, taip suformuojant ergodinę būseną. Feroelektrinis fazinis virsmas gali įvykti, jeigu PMN paveiksime statiniu elektriniu lauku, didesniu nei 1.7 kV/cm. Jeigu išorinis elektrinis laukas veiks gardelę [1,1,1], [1,1,0] ir [1,0,0] kryptimis, tuomet didžiausias poliarizacijos vektorius bus nukreiptas [1,1,1] kryptimi, kas reiškia, jog įvykstant faziniam virsmui PMN pereina į trigoninę struktūrą [18], [20].

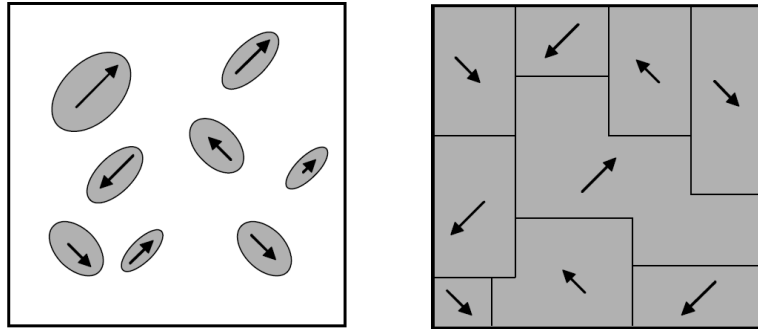
Struktūriškai PMN ir PZN yra labai panašūs, tik vietoje magnio atomų B gardelės taške yra cinko atomai. Pagal atliktus matavimus polinės nano sritys PZN formuojasi ties 720 K (apie 120 K aukščiau nei PMN). Esant 1 kHz dažniui dielektrinės skvarbos maksimumas gali pasireikšti ties 420 K, o vertė siekia ~56000 [21]. Relaksoriaus A gardelės pozicijoje turime išsidėsčiusius 8 švino atomus, B gardelės mazguose turėsime besikeičiančius cinko ir niobio atomus. Šis relaksorius pasižymi didelės poliarizacijos ir dielektrinės skvarbos verte. Šias savybės nulemia poslinkis dviejų atomų: švino ir niobio. Šių atomų pasislinkimai iš pradinių pozicijų sukuria tarpusavyje lygiagrečius dipolius, kuriuos paveikus išoriniu elektriniu lauku, atsiranda makroskopiniai dipoliniai momentai. Švino atomai gardelėje atlieka svarbią rolę: švino atomų elektronai hibridizuojasi kartu su deguonies atomų elektronais, sudarydami tvirtą ryšį ir nulemdami pjezoelektrines PZN savybes [7], [22], [23].

Viena su feroelektriniais relaksoriais susijusi tema, kuri iki šios dienos kelia nemažai diskusijų – polinių nano sričių egzistavimas. Vienas iš eksperimentų, kuris leido įrodyti polinių nano sričių egzistavimą – optinio lūžio rodiklio temperatūrinis matavimas. 14 pav. yra pavaizduotas grafikas su keturių fizikinių dydžių temperatūrinėmis priklausomybėmis: lūžio rodiklio ( $n$ ), gardelės tūrio ( $V$ ), atvirkštinės dielektrinės skvarbos ( $1/\epsilon$ ) ir dvigubo lūžio rodiklio ( $\Delta n$ ). Aukštose temperatūrose pastebima tiesinė lūžio rodiklio priklausomybė, kai  $T > T_B$ . Mažinant temperatūrą, yra pastebimas lūžio rodiklio nuokrypis nuo tiesinės priklausomybės, kurią galimai nulemia polinių nano sričių atsiradimas. Galutiniai patvirtinimai dėl polinių nano sričių egzistavimo buvo gauti atliekant difuzinę neutronų ir rentgeno spindulių difrakciją. Žinoma, kad polinių nano sričių matmenys priklausomai nuo temperatūros gali kisti. PMN tyrimai parodė, kad aukštose temperatūrose vidutiniškai polinės nano sritys siekia  $\sim 7$  nm, o 300 K temperatūroje siekia  $\sim 18$  nm [16].



**14 pav. Lūžio rodiklio ( $n$ ), gardelės tūrio ( $V$ ), atvirkštinės dielektrinės skvarbos ( $1/\epsilon$ ) ir dvigubo lūžio rodiklio ( $\Delta n$ ) priklausomybės nuo temperatūros [16].**

A. A. Bokov et al. savo straipsnyje pateikia neginčijamų įrodymų dėl polinių nano sričių egzistavimo, tačiau patys pripažįsta, kad šių sričių atsiradimo priežastys nėra iki galo aiškios. Autoriai savo straipsnyje pateikia du modelius, kurie paaiškina polinių nano sričių susidarymą. 15 pav. pateikti du polinių nano sričių susidarymo modeliai. Pirmasis modelis nusako, kad polinės nano sritys susidaro, kaip rezultatas fazinio virsmo. O tai reiškia, kad kristale susidaro nano-eilės dydžio poliarizacinės salelės, kurios yra įterptos į kubinę nepolinę matricą, o vidutinė simetrija lieka nepakitusi (15 pav. a)). Antras modelis nurodo, kad fazinis virsmas įvyksta visame kristale ir pačiame kristale yra mažą simetriškumą turintys nano-domenai, kuriuos tarpusavyje skiria domeninės sienelės (15 pav. b dalis). Svarbu pažymėti, kad tiek vienas, tiek kitas modelis nėra įmanomi eksperimentiškai patikrinti [16].



**15 pav. Schematinis polinių nano sričių susidarymas relaksoriuose. a) pavienės polinės nano sritys b) kubinės simetrijos zonos [16].**

Pirmas aprašytas modelis (15 pav. a)) remiasi 2000 m. paskelbtu straipsniu [24]. Žeminant temperatūrą, fazinis virsmas į feroelektrinę fazę pirmiausia pasireiškia tose kristalo vietose, kur Kiuri taško vertė yra aukštesnė, tuomet kitos kristalo dalys lieka vis dar paraelektrinėje fazėje. Kitaip sakant, autoriai mano, kad polinės nano sritys yra erdvės su aukštesnėmis Kiuri taško vertėmis. Šios sritys pradeda formuotis dėl atomų poslinkio gardelėje, o procesai galimai pakeičia ir šalia esančių gardelių struktūras. Vėsinant kristalą, skaičius polinių nano sričių auga, kol pasiekia konkrečią temperatūros vertę ir tampa metastabilūs. Antrasis modelis (15 pav. b)) remiasi atsitiktinių laukų (angl. *random field*) teorija ir buvo aprašytas 1992 m. straipsnyje [25]. Straipsnyje nurodyta, kad tai galioja sistemoms su pastoviu tvarkos parametru. Žemiau Kiuri temperatūros, kristalinė sistema yra suskaldoma į mažesnius domenų (polines nano sritys) vietoj besiformuojančių įprastų domenų [24], [25].

Šios teorijos nepaaiškina, kas įvyksta su polinėmis nano sritimis ties temperatūra, kuomet kristalas pereina į neergodinę būseną, kadangi teorija neanalizuoja polinių nano sričių tarpusavio sąveikos, kuri yra labai pastebima minėtam temperatūros intervale [24].

Šiai dienai nėra aiškaus atsakymo, kuo skiriasi polinės nano sritys nuo įprastuose feroelektrikuose egzistuojančių domenų. Žinomi keli skirtumai: polinės nano sritys yra kur kas mažesnės už domenines sritys ir ergodinėje relaksoriaus fazėje polinės nano sritys yra labai dinaminės (lengvai keičiančios savo kryptis). Esant neergodinei relaksoriaus fazei ir paveikus kristalą išoriniu elektriniu lauku įvyks perėjimas į feroelektrinę fazę. Užkėlus temperatūrą netoli *Burns* 'o taško, polinės nano sritys pradės nykti [16].

*Victor Polinger* et al. nurodo, kad kiti autoriai pagrįdė aiškina polinių nano sričių susidarymą per gardelę sudarančių atomų poslinkius ir tai lemiančius pačios gardelės struktūrinius pokyčius. Visgi, tie autoriai negalėjo paaiškinti polinių nano sričių atsiradimo priežasties, jų dydžio priklausomybės nuo temperatūros [26].

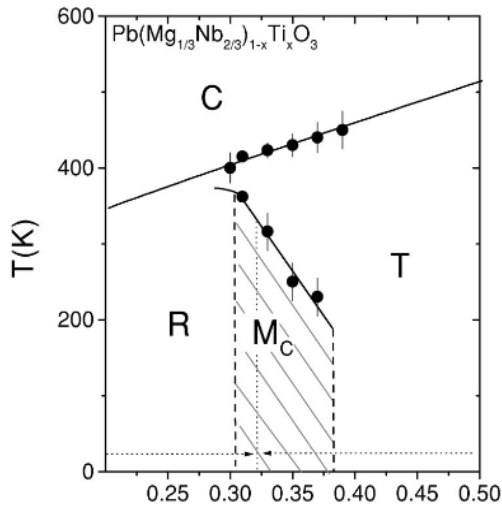
Susidarančias polines nano sritis galima būtų aiškinti per Pseudo Jahn –Teller efektą (toliau – PJTE) arba per elektronų virpesių tarpusavio sąveiką. PJTE kristale aprašo tik lokaliai susidarančias polines nano sritis, o ne tolimąsias jų tarpusavio sąveikas. Polinėms nano sritimis susidaryti yra gaunama energija iš gardelės dipolių persitvarkymo (mažinant temperatūrą) ir iš kitų anksčiau pradedančių formuotis polinių sričių. Susidarančias polines nano sritis aiškinama, kaip paprastą gardelės dipolių persitvarkymą. Pagrindinė sričių augimo priežastis yra nurodoma per Gibso laisvosios energijos perdavimą. Augant polinėms nano sritims, jų Gibso laisvoji energija mažėja ir pasiekia minimumą, tuomet sritis pradeda tenkinti termodinaminės pusiausvyros sąlygą ir ji negali būti sunaikinta esamų šiluminių fliuktuacijų, nebent aplinkos temperatūra bus didinama arba įjungiamas išorinis elektrinis laukas [26].

Panagrinėjus pastarųjų metų mokslinius straipsnius yra aptinkama labai skirtingų versijų ir samprotavimų dėl polinių nano sričių egzistavimo relaksoriuose. [27] straipsnio autoriai bando suvokti ir susieti sąryšį tarp elektromechaninių ir dielektrinių relaksorių savybių. Autoriai pritaria, kad švino pagrindo perovskituose dielektrinės skvarbos ir elektromechaninių savybių atsiradimo priežastis yra lokaliios gardelės simetrijos pažeidimas. Neatmetama ir cheminės netvarkos priežastis, kuomet skirtingi katijonai okupuoja tuos pačius kristalografinius gardelės mazgus. Autoriai savo argumentus darbe grindžia remdamiesi difuzine neutronų ir rentgeno sklaida, tačiau nesugeba susieti lokaliųjų gardelės pokyčių ir bendrų medžiagos savybių pakitimo. [28] straipsnyje pritariama, kad niobio ir švino atomų poslinkis iš centro-simetrinės padėties sukelia polinių sričių atsiradimą, kuriuos nulemia stiprūs kovalentiniai ryšiai dėl hibridizacijos su deguonies atomų elektronais. Autoriai atliko teorinius skaičiavimus siekiant aproksimuoti gautus matavimus pagal 3D rentgeno spindulių difrakcijos matavimus, pasinaudojus atvirkštiniais Monte Carlo skaičiavimo algoritmais. Buvo nustatyta, kad atitinkami gardelės jonai gali pasislinkti aplink sferą, tačiau skirtingomis kryptimis net ir gretimose gardelėse. Tuomet tarp tokių gardelių susidaro sritis (mažų kampų domenų sienelė), kurioje poliarizacijos kryptis sutampa, kadangi poliarizacija medžiagoje kinta pagal gradientą ir tolygiai pereina. Taip pat buvo nustatyta, kad švino atomai gretimose gardelėse gali pasislinkti priešingomis kryptimis. Šie poslinkiai primena antiferoelektrinę tvarką. Dėl šios priežasties medžiagoje galima įžvelgti konkuruojančias feroelektrinę ir antiferoelektrinę tolimąją tvarką. Dažnai tokios konkuruojančios sąveikos nulemia relaksoriams būdingų savybių atsiradimą. Kelioms gardelėms pradendant sąveikauti ir mažėjant temperatūrai jų poslinkis persiduoda į tolimąją tvarką. Svarbu pabrėžti, kad tokie [28] straipsnyje nurodomi argumentai paneigia šiame skyriuje anksčiau minėtą ir 2006 m. išspausdintą A. Bokov ir Z.-G. Ye straipsnio mintį, kad polinės nano sritys egzistuoja tik netvarkioje matricoje, kas yra pavaizduota 15 pav. (a) dalyje.

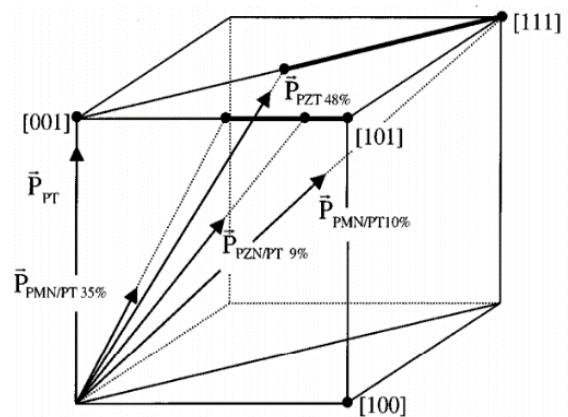
### 1.5.1 PMN-xPT

$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN) kartu su feroelektriku  $\text{PbTiO}_3$  (PT) sudaro kietąjį tirpalą PMN-xPT. PMN-xPT mokslo visuomenę ir pramonę sudomino savo aukštais dielektriniais ( $\epsilon = 25000$ ) ir pjezoelektriniais atsakais ( $d_{33} = 1.500\text{--}2.500 \text{ pC/N}^{-1}$ ) [29]. Dėl gebėjimo mechaninius virpesius paversti elektrine energija, PMN-xPT gali būti pritaikomas kuriant mikro-pjezoelektrinius generatorius, tačiau platesnį PMN-xPT panaudojimą apriboja žema Kiuri temperatūra [30].

PMN be jokių priemaišų yra kubinės struktūros ir turi gan žemą virsmo temperatūrą apie  $\sim 283 \text{ K}$ , o švino titanatas yra normalus feroelektrikas su tetragonine gardelės simetrija ir jo virsmas pasireiškia ties  $\sim 763 \text{ K}$ . Pridedant švino titanato koncentracijos tai paskatina perovskito struktūros jonus B pozicijoje pajudėti iš centro-simetrinės padėties ir tai prisideda prie aukštų relaksoriaus savybių [31]. 16 pav. matoma pavaizduota PMN-xPT fazinė diagrama. Priklausomai nuo švino titanato koncentracijos, struktūrinis virsmas relaksoriuje žemose temperatūrose gali pasireikšti iš kubinės į romboedrinę ar tetragoninę gardelės struktūrą. Turint nedidelę švino titanato koncentraciją PMN-xPT dielektrinės ir elektromechaninės savybės ties  $293 \text{ K}$  bus būdingos tipiniam relaksoriui [32]. 17 pav. yra pavaizduota, kaip keičiasi atomų gardelėje savaiminės poliarizacijos kryptis priklausomai nuo įterptos PT koncentracijos. Jei PT siekia  $10 \%$ , tai savaiminė poliarizacija bus nukreipta  $[111]$  kryptim, jei  $35 \%$ , tuomet poliarizacija bus nukreipta  $[001]$  kryptimi. Jeigu švino titanato koncentracija yra didesnė nei  $40 \%$ , tuomet kietojo tirpalo savybės tampa panašios į feroelektriko. Kietajame tirpale įvyksta perėjimas iš lokalių tvarkos (nano-domenų) iki tolimosios (mikro-domenų), kas jau būdinga klasikiniai feroelektrikai. 16 pav. fazinėje diagramoje pavaizduota užbrūkšniuota sritis yra vadinama morfotropine fazių sandūra. Ji skiria dvi gardelės fazinio virsmo struktūrines formas (PMN-xPT atveju romboedrinę ir tetragoninę). Yra labai sunku eksperimentiškai nusakyti, kurią gardelės formą kristalas įgyja po fazinio virsmo. Morfotropinę fazių sandūrą galima aiškinti ir kaip dvi vienu metu egzistuojančios feroelektrinės fazes, turinčias skirtingas savaiminės poliarizacijos kryptis [21].



16 pav. Fazinė diagrama kietojo tirpalo PMN-xPT [33].



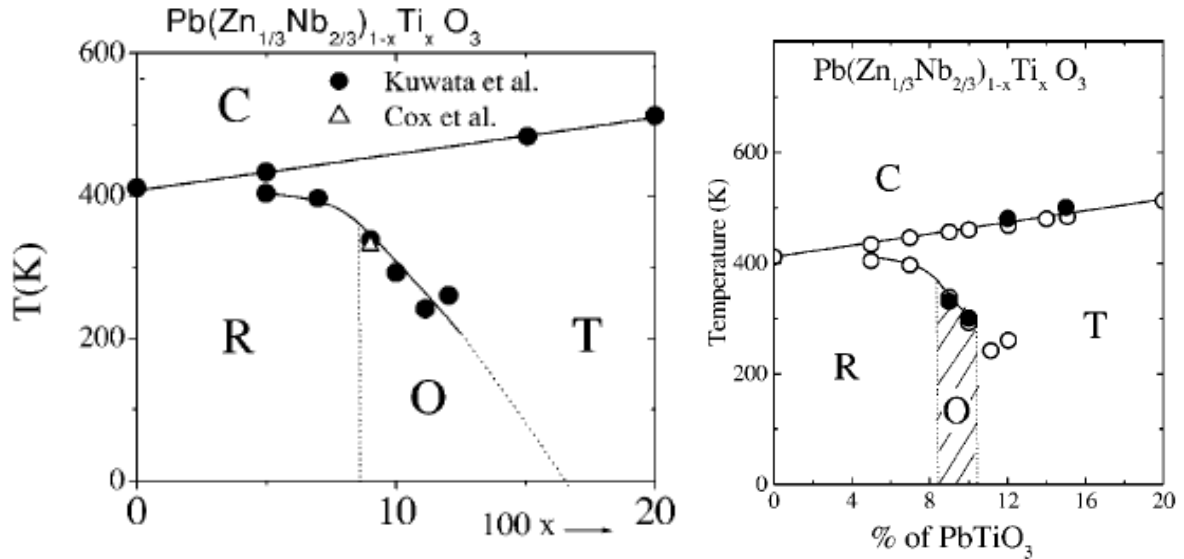
17 pav. Savaiminės poliarizacijos kryptis PMN-xPT ir PZN-xPT [34].

### 1.5.2 PZN-xPT

PZN kartu su feroelektriku PT sudaro kietąjį tirpalą  $(1-x)$ PZN-xPT. Nuo 1997 m. monokristalai pradėti gaminti pasinaudojus *top-seeded solution growth* metodu. Pradžioje išlydoma medžiaga aukštoje temperatūroje. Tuomet plona adatėlė yra įmerkama į išlydytos medžiagos skystį. Pradėjus lėtai traukti adatėlę aplink ją pradeda kristalizuotis medžiaga dėl temperatūrų skirtumo ir susiformuoja kristalai. Pradėjus lyginti skirtingos gamybos kristalų makroskopines savybes pastebėta, kad esant toms pačioms koncentracijoms pjezoelektrinės savybės skiriasi iki 23%. To priežastis – atsirandanti nepageidaujama pirochlorinė fazė monokristalo sintezės metu [35]. 18 pav. a) pavaizduota PZN-xPT fazinė diagrama, kurioje Y ašyje atidėta temperatūra, X ašyje švino titanato koncentracija. Remiantis senais eksperimentiniais duomenimis, PZN-xPT paraelektrinėje fazėje būna kubinės gardelės formos. Priklausomai nuo koncentracijos gal pereiti į romboedrinę, tetragoninę arba ortorombinę. Atlikus aukštos skyros sinchrotroninį rentgeno spindulių difraktometrinių tyrimų PZN-xPT fazinė diagrama buvo patikslinta. Pagal 18 pav. b) dalį matoma, kad atsiranda užbrūkšniuota sritis, o pati ortorombinė fazė gali egzistuoti tik siaurame intervale  $8 < x < 11$ . 18 pav. a) atveju matoma užbrūkšniuota sritis – morfotropinė fazių sandūra. PZN-xPT atveju ji skiria dvi feroelektrines struktūras [36], [37].

Kaip žinome, MPB gali egzistuoti tik siauroje riboje. Žvelgiant iš termodinaminių lygčių pusės MPB susidaro esant staigiam struktūriniam gardelės pokyčiui. Bendrai MPB gali pasireikšti dviejų tipų sistemose: homogeninėse, kuriose nepasireiškia cheminė netvarka (angl. *Chemical*

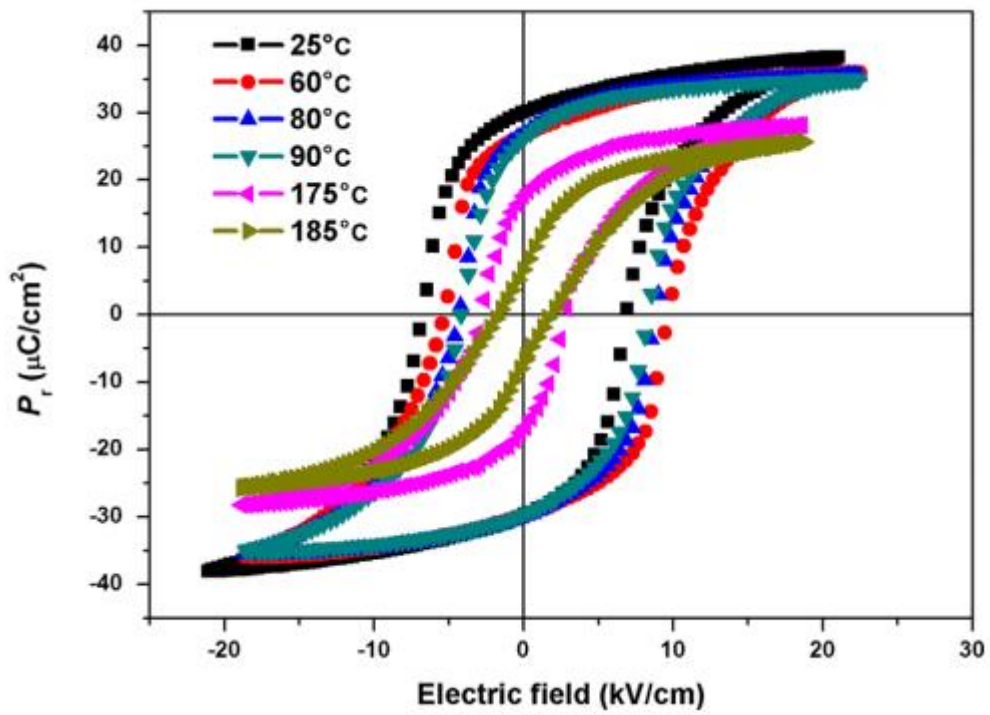
order), pavyzdžiui, PZT, ir relaksoriuose (PMN-PT), kuriuose egzistuoja cheminė netvarka ir nemažoje dalyje kristalo susitelkusi monoklininė gardelės struktūra [38].



18 pav. a) PZN-xPT fazinė diagrama. b) Atnaujinta PZN-xPT fazinė diagrama [36].

Žemiau 19 pav. yra pavaizduota kietojo tirpalo 0.91PZN-0.09PT poliarizacijos priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko stiprio, esant skirtingoms temperatūroms. Kaip matome prie kambario temperatūros (25 °C) pakankamu lauku užpoliarizavus medžiagą pasireiškia histerezės kilpa. Kambario temperatūroje iš histerezės kilpos pobūdžio matome, kad monokristalas yra feroelektrinėje būsenoje. Ties 185 °C perėjus Kiuri temperatūrą histerezės kilpa įgauna paraelektrikui būdingą formą [35]. Analizuojant kitą straipsnį [39], kuriame taip pat nagrinėjamos 0.91PZN-0.09PT monokristalo savybės tenka pastebėti, kad gaunami skirtingi poliarizacijos priklausomybės nuo elektrinio lauko stiprumo rezultatai. Abiejuose straipsniuose iki 170 °C yra gaunami panašūs rezultatai. [39] straipsnio poliarizacijos priklausomybės nuo elektrinio lauko grafike ties 187 °C pastebima atsirandanti „dviguba kilpa“ (angl. *double loop*). Remiantis, 18 pav. b) dalimi matome, kad 0.91PZN-0.09PT patenka į užbrūkšniuotą MPB zoną. Tai ir yra pagrindinė priežastis dėl ko [39] straipsnio autoriai pastebėjo atsirandančią „dvigubą kilpą“ histerezės grafikuose.





19 pav. 0.91PZN-0.09PT koncentracijos poliarizacijos priklausomybė nuo elektrinio lauko esant skirtingoms temperatūroms [35].

## 2. Eksperimentiniai metodai

### 2.1 Monokristalo paruošimas

Šiam darbui ištirti buvo gauti PZN- $x$ PT bandiniai su keturiomis skirtingomis švino titanato koncentracijomis ( $x = 4.5, 6, 7$  ir  $12$ ). Pradžioje reikėjo sumažinti bandinių matmenis, kad būtų galima patalpinti į matavimo įrangą, vidutiniškai bandiniai buvo  $\sim 0.5 \text{ mm}^2$  ploto, o storis siekė  $\sim 0.6$  mm. Bandiniai taip pat išplaunami ultragarsinėje vonelėje su etanoliu ir acetonu. Sumažinus mūsų bandinius ir nupoliravus juos, kad nebūtų paviršiaus netolygumų, bandinių dvi kraštinės yra padengiamos sidabro pasta, kad būtų sudarytas kontaktas su elektrodais matavimo įrangoje. Padengus sidabro pasta, bandiniai yra kaitinami iki  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ištraukus bandinius, multimetru yra patikrinama, ar su sidabro pasta nebuvo užteptos šoninės kraštinės.

### 2.2 Matavimas 20 Hz – 1000 kHz dažnių ribose

Matavimai 20 Hz – 1000 kHz dažnių diapazone yra atliekami su LCR matuokliu HP 4284A. Analizatoriumi matuojama bandinio talpa ir nuostolių kampo tangentas (nurodant programoje matuojamo kristalo plotą ir storį), kurie vėliau su kompiuterine programa perskaičiuojami į realiąją ir menamąją kompleksinės dielektrinės skvarbos dalis.

Viso matavimo stendo veikimo pagrindas yra paremtas dviejų lygiagrečiai sujungtų kondensatorių sistema: vieno kondensatoriaus talpa atitinka matuojamo bandinio talpą, o kitas neužpildytos sistemos dalies talpą. Pasinaudojus plokščiojo kondensatoriaus formule galime išsireikšti realią ir menamą dielektrinės skvarbos dalį.

### 2.3 Matavimas 1 MHz – 300 MHz dažnių ribose

Pasinaudojus vektoriniu grandinių analizatoriumi Agilent 8714ET, matuojame kompleksinį atspindžio koeficientą ( $\Gamma$ ) nuo bendrašės linijos galo. Matavimai atliekami 1–100 MHz dažnių intervale. Šiame stende prieš matuojant taip pat yra atliekamas kalibravimas, kiek ilgesnis nei su impedanso analizatoriumi: kalibravimas su suderinta  $50 \text{ } \Omega$  apkrova, atviros ( $R = \infty$ ) ir atskirai užtrumpintos ( $R = 0$ ) linijų kalibravimas. Žemiau pateikiama atspindžio koeficiento formulė, remiantis linijos varžomis:

$$\Gamma = \frac{Z_L - Z_0}{Z_L + Z_0} \quad (10).$$

Kur  $Z_L$  yra apkrovos varža, o  $Z_0$  yra linijos būdingoji varža (įprastai praktikoje  $Z_0$  yra  $50 \Omega$ ). Atspindžio koeficientas gali būti išreikštas kartais arba logaritminiais vienetais (decibelais). Kadangi apkrovos varža šiuo atveju yra talpinio pobūdžio, matuojamą talpą ( $C$ ) bus galima išsireikšti iš šios formulės:

$$Z_L = \frac{1}{2\pi f C} \quad (11).$$

## 2.4 Netiesinių dielektrinių jautrio savybių matavimas

Pasinaudojus netiesiniais dielektrinių jautrių matavimais galima aiškiai ištirti fazinių virsmų rūšis įvairiose dielektrinėse medžiagose. Reiktų prisiminti puikiai žinomą medžiagos poliarizacijos  $P$  ir elektrinio lauko  $E$  sąryšį [40]:

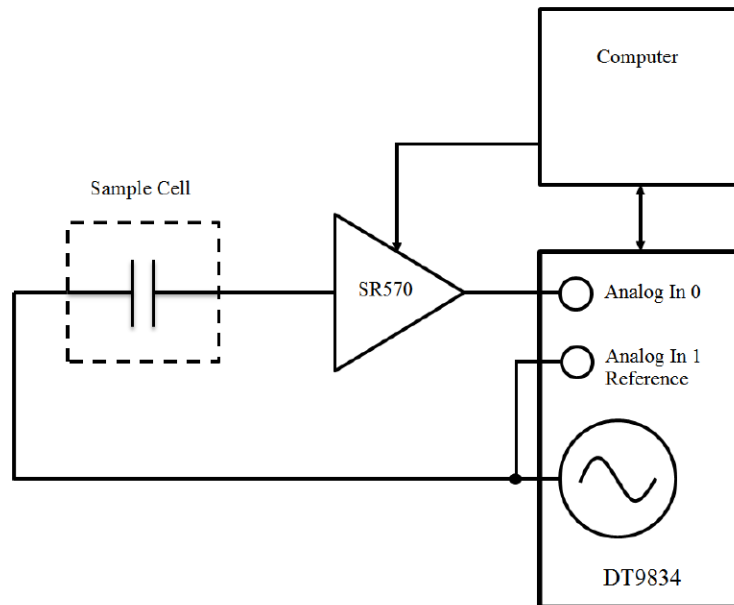
$$P = \varepsilon_0 \chi_1 E \quad (12).$$

Kur  $\varepsilon_0$  elektrinė konstanta, o  $\chi_1$  tiesinė medžiagos dielektrinė skvarba. Ši paprasta (12) priklausomybė galioja tik silpnuose laukuose, o esant stipresniam elektriniam laukui, turime įskaityti ir aukštesnės eilės narius [40]:

$$P = \varepsilon_0(\chi_1 E + \chi_2 E^2 + \chi_3 E^3 + \dots) \quad (13).$$

$\chi_i$  yra  $i$ -tosios eilės dielektriniai jautriai, kurie parodo netiesinį indėlį į suminę poliarizaciją. Iš trečios eilės netiesinio dielektrinio jautrio temperatūrinės priklausomybės galime nustatyti fazinio virsmo rūšį [40],[41]. Pirmos rūšies fazinio virsmo atveju  $\chi_3$  artimoje fazinio virsmo aplinkoje turi išlikti teigiamas. Jeigu turime antros rūšies fazinį virsmą aukštesnėse temperatūrose  $\chi_3$  yra neigiamas, o perėjus fazinio virsmo tašką, keičia ženklą į teigiamą vertę [40].

Pasaulyje yra sukurti keli netiesinių dielektrinių jautrių matavimo metodai. Mūsų atveju, stendo blokinė schema yra pavaizduota žemiau 20 pav.



**20 pav. Netiesinių dielektrinio jautrio savybių matavimo blokinė schema [40].**

Stendas, remiantis 20 pav., susideda iš skaitmeninio duomenų surinkimo modulio (DT9834), žematriuškmio srovės priešstiprintuvio su valdomu jautriu (Standford research systems SR570), bandinio kriostatu (Sample Cell) ir kompiuterio. DT9834 yra naudojamas įtampos signalui generuoti ir išmatuoti gaunamą atsaką. Priešstiprintuvis SR570 pro jį tekančią srovę paverčia įtampa, kurią gali išmatuoti duomenų surinkimo modulis per „Analog In 0“ kanalą. Su kompiuterio programine įranga yra apdorojami gaunami duomenys. Programa leidžia išmatuoti bandinius, kurių talpos patenka į 10 pF ir 10 nF režius. O maksimalus dažnis yra iki 10 kHz. Signalu-triukšmo santykis gali siekti iki 100 dB [40].

Tiriamas bandinys yra veikiamas aukštos kokybės harmoniniu elektrinio lauko  $E(t)$  signalu [40]:

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (14).$$

kur  $\omega$  yra kampinis dažnis.

Tuomet mūsų matuojamo bandinio poliarizaciją galima užrašyti šia lygtimi:

$$P(t) = \varepsilon_0 \sum_{i=1}^n \chi_i E^i(t) = \varepsilon_0 \sum_{i=1}^n \chi_i E_0^i \sin^i(\omega t) \quad (15).$$

Tuomet galime išsireikšti slinkties srovę ( $I$ ) iš poliarizacijos pokyčių:

$$I = S \frac{\delta P(t)}{\delta t} \quad (16).$$

kur  $P$  yra elektrinė slinktis, o  $S$  yra bandinio plotas.

Atsižvelgus į aukščiau parašytas formules, galima pastebėti, kad slinkties srovė turi nemažai harmoninių narių ir kiekvienam iš jų pasireiškia tiesinė priklausomybė nuo konkrečios eilės dielektrinio jautrio  $\chi_l$ , todėl gauname trijų eilių jautrių lygtis:

$$\chi_1 = \frac{1}{\varepsilon_0 S \omega} \left( \frac{d}{U_0} \right) (I_1 + I_3 + I_5) - I \quad (17).$$

$$\chi_2 = \frac{1}{\varepsilon_0 S \omega} \left( \frac{d}{U_0} \right)^2 (I_2 + 2I_4) \quad (18).$$

$$\chi_3 = \frac{1}{\varepsilon_0 S \omega} \left( \frac{d}{U_0} \right)^3 \left( -\frac{4}{3} I_3 - 4I_5 \right) \quad (19).$$

$E_0 = U_0/d$ , kur  $U_0$  yra signalo amplitudė, o  $d$  yra bandinio storis.

## 2.5 Pjezoelektrinių monokristalų savybių matavimas

PZN-xPT monokristalų pjezoelektrinių savybių matavimas atliekamas su kompleksine matavimo sistema AixACCT TF2000. Tiriama bandiniai patalpunami į uždara celę ir leidžiami trikampio formos 2.5 kV amplitudės signalai. Patalpintas bandinys yra paveikiamas išorine įtampa ir matuojama pro bandinį pratekanti srovė. Gauname poliarizacijos priklausomybę nuo elektrinio lauko, kadangi poliarizacijos pokytis yra tiesiogiai proporcingas krūvio pokyčiui padalinus iš bandinio storio. Gaunama histerezės kilpa leidžiama nustatyti prie kiekvienos temperatūros monokristalo liekamosios poliarizacijos vertę bei bandinio koercinį lauką [9]. Liekamoji poliarizacija parodo kiek medžiaga išlieka poliarizuota išjungus išorinį elektrinį lauką. Koercinis

laukas parodo, kokio stiprumo turi būti išorinis elektrinis laukas, kad panaikintume makroskopinę medžiagos poliarizaciją. Tiriamą bandinį galima matuoti kartu su transformatorine alyva. Tokiu būdu mes užtikriname, kad elektrinis laukas būtų koncentruotas bandinio viduje ir apsaugome jį nuo pramušimo per šonus. Visgi, su alyva galima atlikti matavimus iki 150 °C, kadangi viršijus šią temperatūrą alyva pradeda degti.

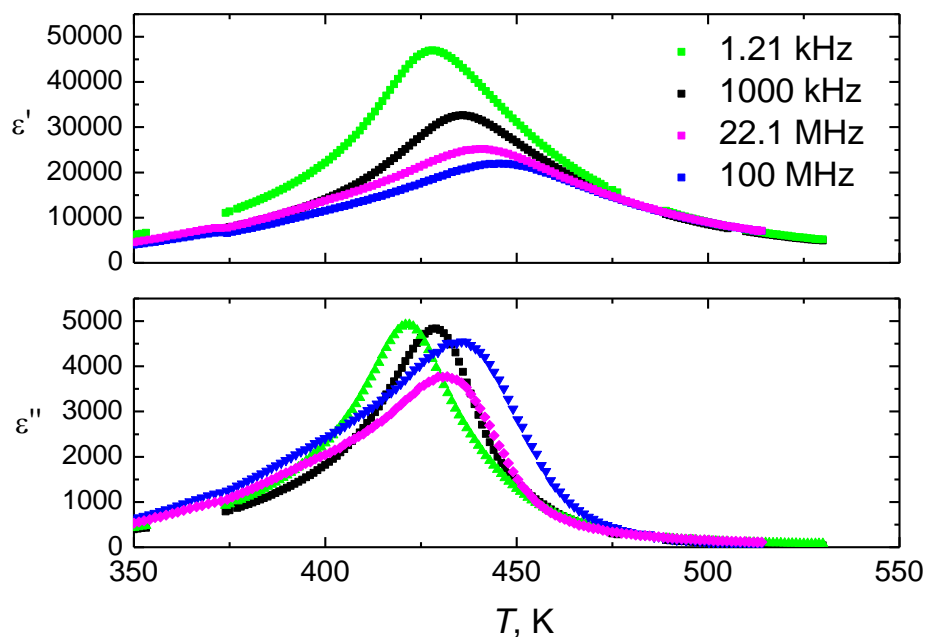
Siekiant išmatuoti PZN-*x*PT monokristalo elektromechaninį poslinkį yra panaudojamas lazerinis interferometras raudonos spalvos (700 nm). O elektromechaninis poslinkis yra nustatomas pagal lazerinio spindulio fazinį pokytį, kuris krenta į bandinio paviršių. Elektromechaninio poslinkio koeficientas parodo, kaip veikiant išoriniu lauku mes deformuojame bandinio matmenis, keičiant monokristalo sistemos poliarizacijos kryptį.

### **3. Eksperimentiniai rezultatai ir jų aptarimas**

#### **3.1 Dielektrinės spektroskopijos matavimo rezultatai**

Šiame skyriuje pateiksime gautus PZN- $x$ PT dielektrinės spektroskopijos matavimų rezultatus. Rezultatai yra pateikti tokia tvarka: PZN-4.5PT, PZN-6PT, PZN-7PT, PZN-12PT. Ties kiekviena koncentracija yra pateiktos dielektrinės skvarbos realios ir menamos dalių temperatūrinės priklausomybės, kuriose bus matomos pasireiškiančios anomalijos. Taip pat yra pavaizduotos ir dielektrinės skvarbos realios ir menamos dalių dažninės priklausomybės, kurios gautos sujungiant dviejų matavimų metodų rezultatus.

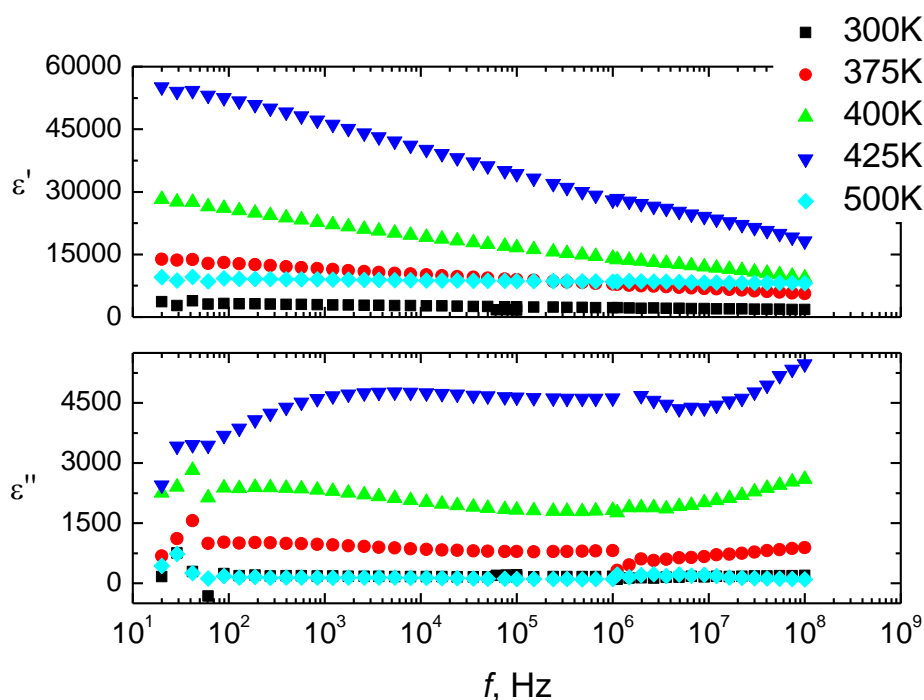
Matavimai buvo atlikti pradžioje užkaitinus bandinį nuo kambario temperatūros iki  $\sim 520$  K. 21 pav. yra pavaizduotas PZN-4.5PT monokristalo vėsimas nuo 520 K iki  $\sim 120$  K. Iš 21 pav. grafiko matome dielektrinę anomaliją ties 425 K, kuri turi platų dielektrinės skvarbos maksimumą bei dielektrinę dispersiją. Žemesniuose dažniuose realios dielektrinės skvarbos pikas siekia  $\sim 47000$ , o didinant dažnius pikas slenkasi į aukštesnę temperatūrą per  $\sim 20$  K ir ties 300 MHz dielektrinės skvarbos vertė tesiekia  $\sim 20000$ , kadangi monokristale ties žemesnėmis temperatūromis susidaro didesnių matmenų domeninės sritys, todėl jos nespėja vartytis tokiu pačiu greičiu, kaip ir išorinis elektrinis laukas. Pačios dielektrinės vertės mažėjimas parodo, kad tik mažesnės monokristale susidariusios domeninės sritys spėja keisti savo poliarizacijos kryptį ir prisidėti prie suminės dielektrinės skvarbos vertės. Dielektrinės skvarbos maksimumą nulemia kristalo domeninių sričių „užšalimas“ ir perėjimas į neergodinę būseną.



**21 pav. PZN-4.5PT dielektrinės skvarbos realios ir menamos dalių temperatūrinės priklausomybės.**

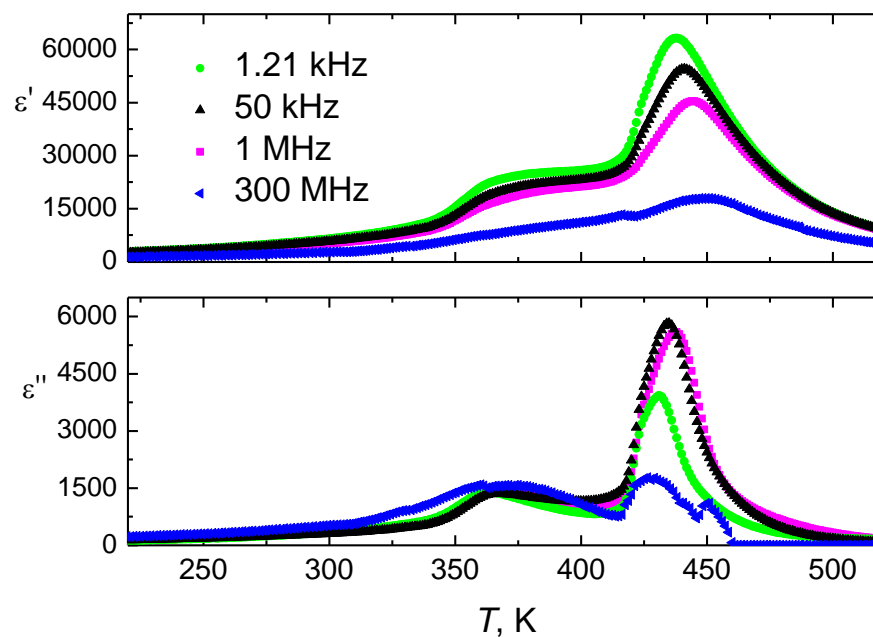
22 pav. yra pavaizduota PZN-4.5PT koncentracijos realios ( $\epsilon'$ ) ir menamos ( $\epsilon''$ ) dielektrinių skvarbų dalių dažninės priklausomybės. Remiantis ( $\epsilon'$ ) priklausomybe nuo dažnio, reali dielektrinės skvarbos dalis mažėja, pasireiškia relaksacija. Relaksoriaus domeninės sritys nespėja persiorientuoti su besikeičiančiu išoriniu lauku, todėl dalis elektrinio lauko energijos yra sugeriama. Svarbu paminėti, kad visos PZN- $x$ PT menamos dielektrinių skvarbų dažninės priklausomybės nėra tipinės kanoniams relaksoriams, pavyzdžiui PMN- $x$ PT. Indėlių į dielektrinę skvarbą suteikia ne vien dinaminės poliarizacijos fluktuacijos (PNR), o skirtingų dydžių domenai ir jų sienelės [28]. Iš menamosios dielektrinės skvarbos dažninių priklausomybių stebimi du relaksacijos procesai. Vienas jų – labai platus, primenantis klasikinius feroelektrinius domenų, kitas, esantis mikrobangų dažnių intervale, labiau primena kanoniniuose relaksoriuose stebimą PNR relaksaciją. 500 K temperatūroje nestebimas platus procesas, kas gali būti susiję su tuo, jog domenai pilnai išnykę, o šioje temperatūroje medžiaga yra beveik paraelektrinėje fazėje. Pasak [42] straipsnio, dielektrinius nuostolius nulemia trys dalykai: laidumo nuostoliai, dipolių (šiuo atveju domeninių sričių) nuostoliai ir vibraciniai nuostoliai.





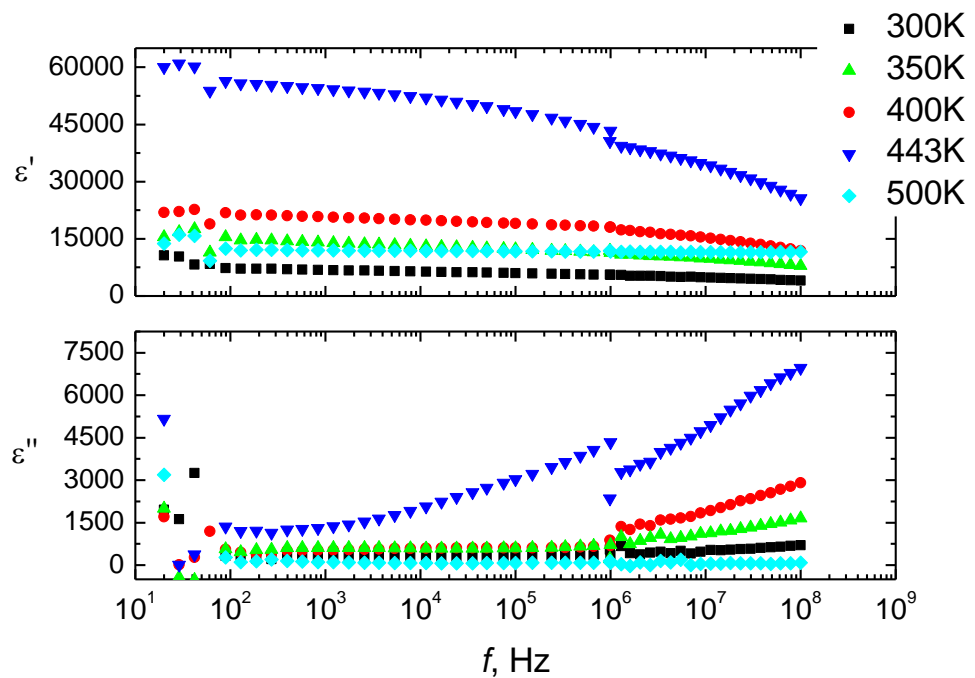
**22 pav. PZN-4.5PT dielektrinės skvarbos realios ir menamos dalių dažninės priklausomybės.**

23 pav. pavaizduota PZN-6PT koncentracijos realios ir menamos dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybė. Iš pirmojo grafiko matoma, kad maksimali dielektrinės skvarbos vertė siekia ~64000, o MHz ruože nukrenta iki 15000. Dielektrinės skvarbos pikas pasislenka per 19 K aukštesnių temperatūrų link. Poslinkio priežastis yra ta pati: ties aukštesnėmis temperatūromis, domeninės sritys yra labai dinamiškos, todėl lengviau gali orientuotis išorinio lauko kryptimi. Remiantis 18 pav. b dalies PZN- $x$ PT fazine diagrama, virsmo metu yra pereinama iš kubinės į tetragoninę gardelės struktūrą, ties maždaug 440 K. Vėsinant bandinį temperatūros intervale tarp 425 K ir 350 K pastebima susidariusi „plokštuma“ (žiū. 23 pav.). To priežastis bandinyje pasireiškiantis dar vienas struktūrinis virsmas (iš tetragoninės į ortorombinę).



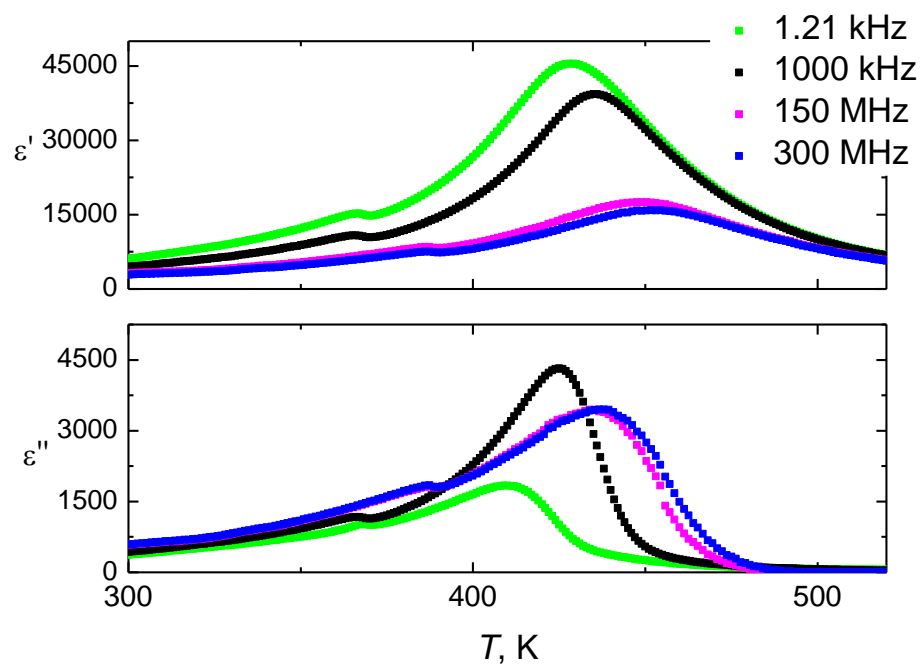
**23 pav. PZN-6PT dielektrinės skvarbos realios ir menamos dalių temperatūrinės priklausomybės.**

24 pav. yra pavaizduota PZN-6PT monokristalo realios ir menamos dalių dažninės priklausomybės. Didinant dažnį realioji dalis mažėja, bet kiek įdomiau yra su menama dielektrinės skvarbos dalimi. Ties aukštesniais dažniais yra pastebimas ryškesnis nuostolių padidėjimas nei PZN-4.5PT. Priežastis yra ta pati, domeninės sritys nespėja perpolarizuotis medžiagoje ties aukštais MHz ruožo dažniais ir patiriami perpolarizavimo nuostoliai.



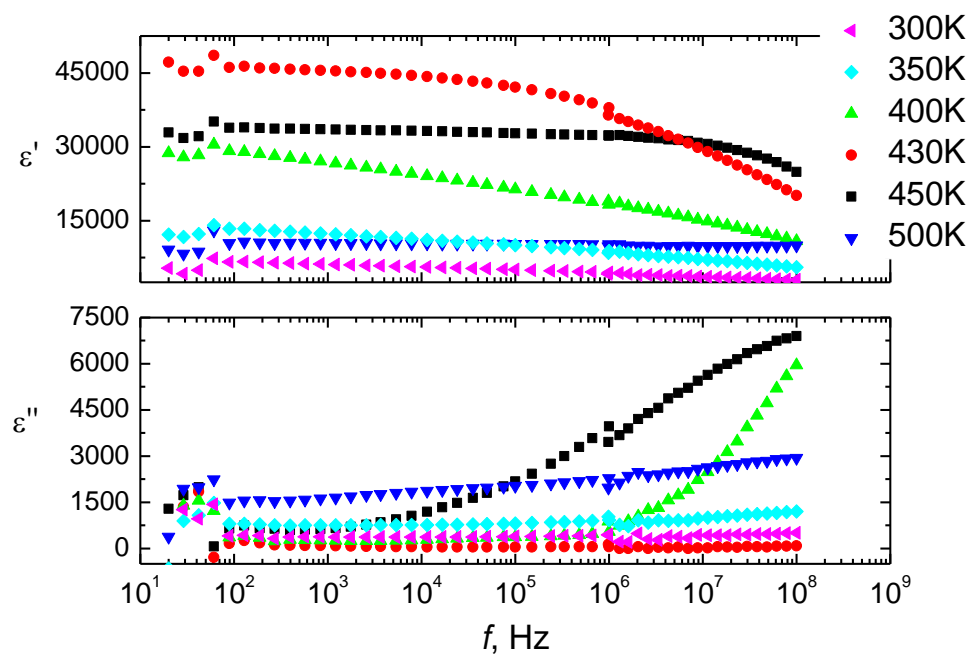
**24 pav. PZN-6PT dielektrinės skvarbos realios ir menamos dalių dažninės priklausomybės.**

25 pav. pavaizduota PZN-7PT koncentracijos dielektrinės skvarbos realiosios ir menamosios dalių temperatūrinės priklausomybės. Anomalija šiame monokristale pasireiškia ties 430 K (pereinant iš kubinės į tetragoninę struktūrą) ir ties žemiausiais dažniais dielektrinė skvarba siekia ~45000, o didinant dažnį iki 300 MHz sumažėja iki ~15000 ir pasislenka per 23 K į aukštesnes temperatūras. Aiški yra dielektrinės skvarbos dispersija. Ties ~375 K yra pastebima panaši kaip ir PZN-6PT monokristale pasireiškianti „plokštuma“, ji daug siauresnė nei PZN-6PT ir pasireiškia tik žemuose dažniuose. Remiantis 18 pav. b dalies grafiku ir šioje koncentracijoje įvyksta antrasis struktūrinis virsmas (iš tetragoninės į ortorombinę).



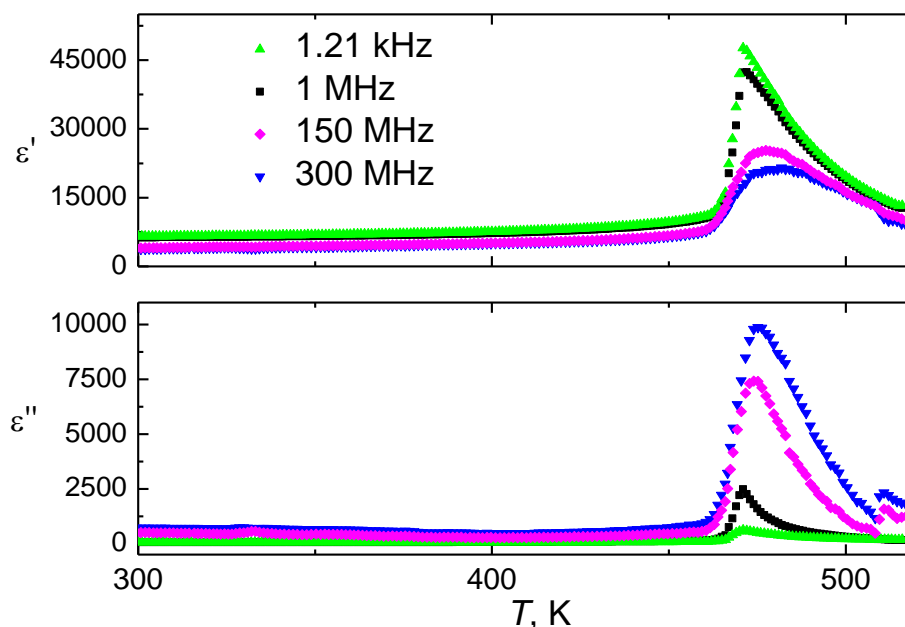
**25 pav. PZN-7PT dielektrinės skvarbos realios ir menamos dalių temperatūrinės priklausomybės.**

26 pav. pavaizduota PZN-7PT koncentracijos dielektrinės skvarbos realios ir menamos dalių dažninės priklausomybės. Situacija iš esmės yra labai panaši kaip ir prieš tai aptartose koncentracijose, didinant dažnį reali dielektrinės skvarbos dalis mažėja, o nuostoliai auga.



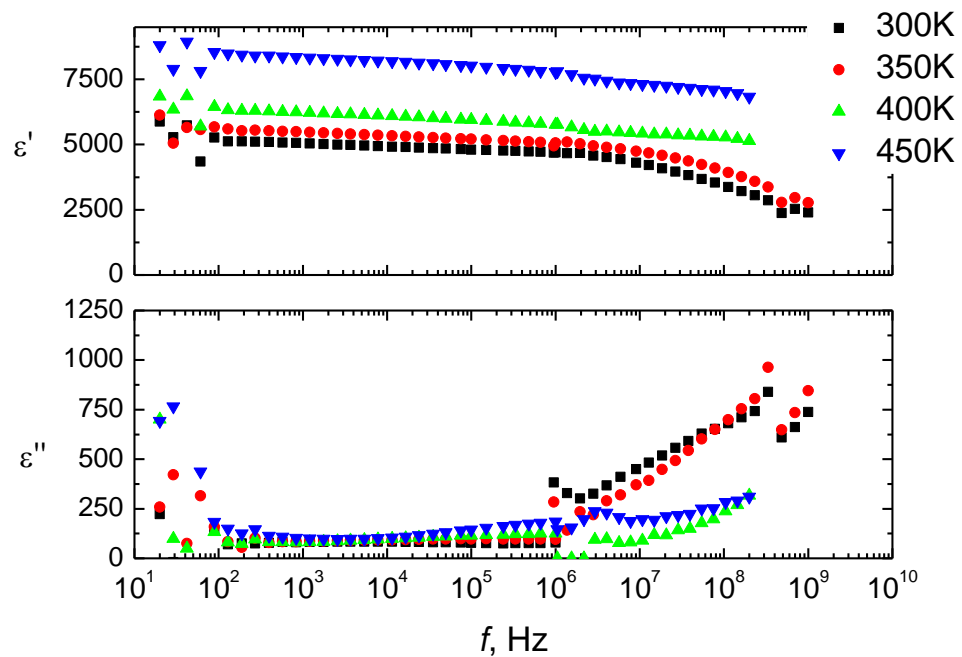
**26 pav. PZN-7PT dielektrinės skvarbos realios ir menamos dalių dažninės priklausomybės.**

Paskutinėje koncentracijoje PZN-12PT mes turime didžiausią kiekį švino titanato. 27 pav. matoma, kad PZN-12PT anomalija pasireiškia aukščiausiose temperatūrose lyginant su prieš tai aptartomis koncentracijomis (daugiau nei ~40 K). PZN-12PT anomalija pasireiškia ties 470 K ir žemuose dažniuose reali dielektrinės skvarbos dalis siekia ~45000, didinant dažnį dėl tų pačių priežasčių maksimumas pasislenka į aukštesnes temperatūras ir siekia per ~21000. Atliekant šio monokristalo matavimus ir 27 pav. grafikų analizę, galima teigti, kad ties 470 K pasireiškia fazinis virsmas ir dėl „šuoliško“ dielektrinės skvarbos pokyčio galima teigti, kad šis fazinis virsmas yra I-os rūšies. B. Dkhil et al. nagrinėjo kitą giminingą relaksorių (PMN-xPT) ir nurodė, kad didinant PT koncentraciją kristale, anomalijos maksimumas pasidaro „aštresnis“, o esant mažai PT koncentracijai ( $x \leq 0.13$ ) kietasis tirpalas elgiasi panašiai kaip ir grynas PMN [32].



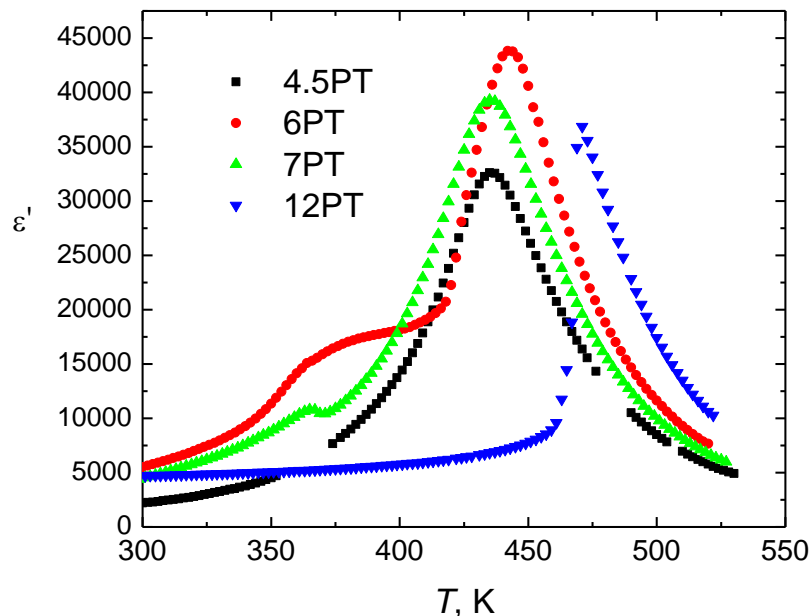
**27 pav. PZN-12PT dielektrinės skvarbos realios ir menamos dalių temperatūrinės priklausomybės.**

28 pav. grafike yra pavaizduoti PZN-12PT realios ir menamos dielektrinių skvarbų dažninės priklausomybės. Didinant dažnį mes ir toliau stebime realios dalies mažėjimą ir nuostolių augimą medžiagoje, kadangi poliarizacijos persiorientavimo procese suspėja dalyvauti tik mažesnės vienkryptės domeninės sritys.



**28 pav. PZN-12PT dielektrinės skvarbos realios ir menamos dalių dažninės priklausomybės.**

29 pav. pavaizduotos visų keturių koncentracijų realios dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės esant 1 MHz. Ryškiausias temperatūrų poslinkis yra PZN-12PT, matomas aštrėjimas lyginant su kitomis koncentracijomis. Taip pat pastebima didesnė PZN-6PT ir PZN-7PT dielektrinės skvarbos vertė, dėl pasireiškiančios morfotropinės fazių sandūros šiose koncentracijose. Panašius rezultatus gauna autoriai [43] straipsnyje su kitu kanoniniu relaksoriumi PMN-*x*PT. Didinant švino titanato koncentraciją anomalija slenkasi į aukštesnes temperatūrų vertes ir ties konkrečia *x*PT (mūsų atveju PZN-12PT, straipsnyje PMN-36PT) koncentracijos riba pasireiškia I rūšies fazinis virsmas. PMN-36PT pagal 16 pav. fazinę diagramą patenka į MPB sritį ir tai paaiškina pasireiškiančias didesnes dielektrinės skvarbos vertes [43] straipsnyje.



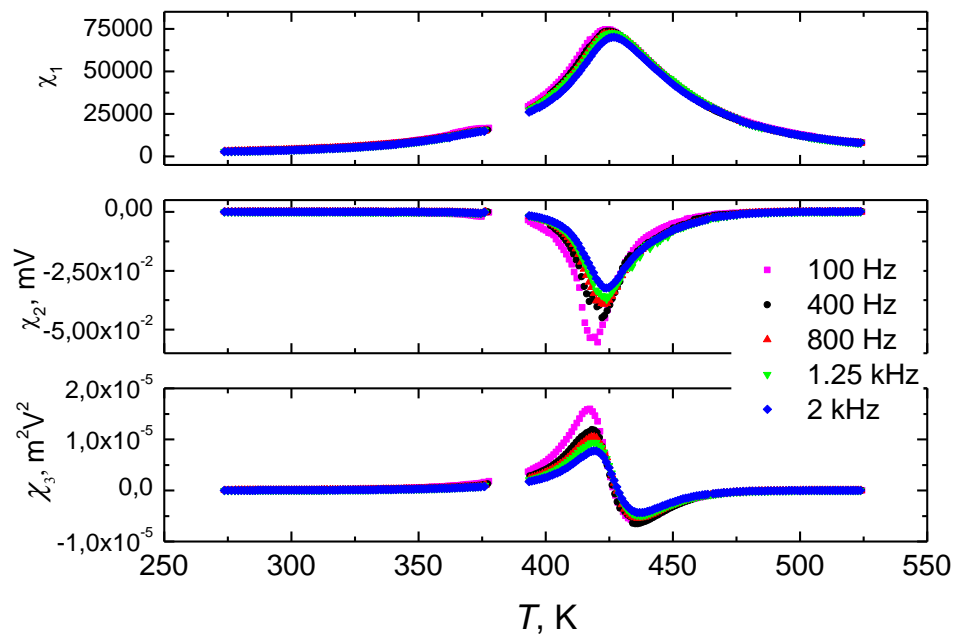
**29 pav. Realios dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės PZN-4.5PT, PZN-6PT, PZN-7PT ir PZN-12PT esant 1 MHz.**

Lyginant straipsnių skaičių, tenkantį PMN- $x$ PT ir PZN- $x$ PT medžiagoms, tai lengvai galima pastebėti skirtumą. PMN- $x$ PT yra plačiau tiriamas, nors ir turi prastesnes dielektrines, elektromechanines savybes nei PZN- $x$ PT monokristalas [44]. Matuojant PZN- $x$ PT monokristalą ir mažinant temperatūrą matavimo stende, tai yra einant iš paraelektrinės į feroelektrinę fazę, dėl pasireiškiančios poliarizacinės atminties kristale kartais gaunamos nevienodos realios ir menamos dielektrinės skvarbos vertės. Prie nestabilių dielektrinės spektroskopijos matavimo rezultatų prisideda taip pat ir elektrodo-bandinio sandūros kokybė.

### 3.2 Netiesinių dielektrinių jautrių matavimo rezultatai

Šiame skyriuje pateiksime gautus PZN-xPT netiesinių dielektrinių jautrių matavimų rezultatus. Ties kiekviena koncentracija yra pateikti trys sujungti grafikai. Atitinkamai juose yra atvaizduotos pirmos, antros ir trečios eilės jautrio temperatūrinės priklausomybės.

Žemiau 30 pav. yra pavaizduotos PZN-4.5PT koncentracijos netiesinių dielektrinių jautrių ( $\chi_1, \chi_2, \chi_3$ ) temperatūrinės priklausomybės.



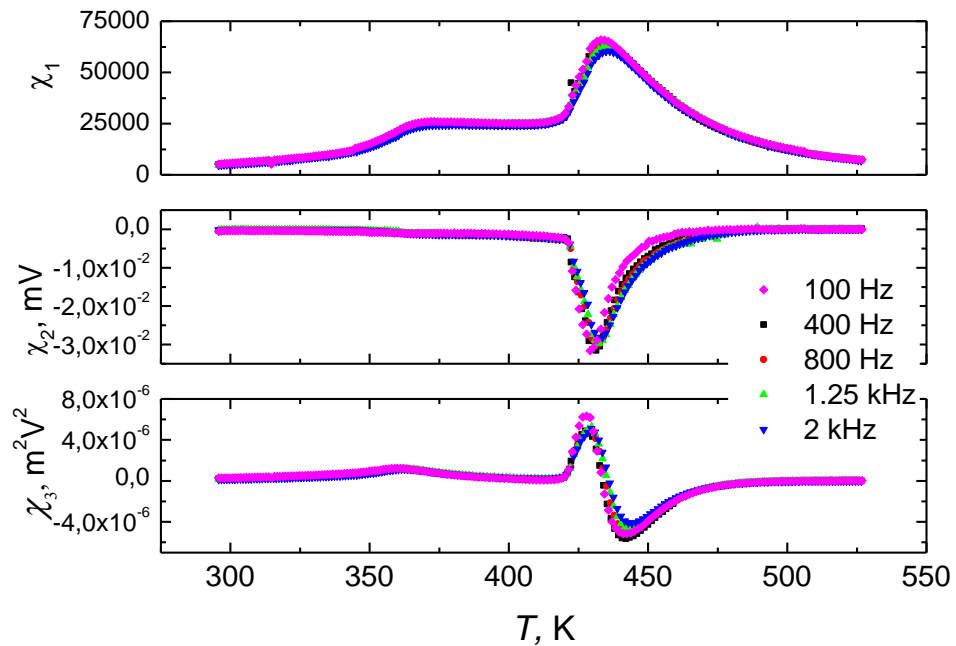
**30 pav. PZN-4.5PT netiesiniai pirmos, antros ir trečios eilės dielektrinių jautrių temperatūrinės priklausomybės.**

Matome, iš 30 pav. netiesinių pirmos ( $\chi_1$ ) eilės dielektrinių jautrio matavimų, kad pasireiškia feroelektriniams relaksoriams būdingas platus jautrio maksimumas. Pastebimas toks pat jautrio vertės mažėjimas didinant dažnį, o anomalijos temperatūra sutampa su tiesiniais dielektrinės skvarbos matavimo rezultatais. Pirmos ( $\chi_1$ ) eilės jautrio vertė yra atitinkamo tiesiniams PZN-4.5PT dielektrinės skvarbos rezultatams, tačiau matome pasireiškiantį didelį verčių skirtumą. To priežastis elektrodo-bandinio sandūros kokybė. Ilgainiui buvo pastebėta, kad po kiekvieno eksperimento reikia iš naujo bandinius užkaitinti iki 500 °C ir palikti porai dienų atvėsti iki kitų matavimų. Tokiu būdu mums pavykdavo gauti atsikartojančius rezultatus. Įtakos tokiam atsirandančiam skirtumui gali turėti ir pati eksperimento eiga, kadangi netiesiniuose jautrio matavimuose naudojamo signalo amplitudė yra didesnė nei tiesiniuose skvarbos matavimuose. Netiesinis antros ( $\chi_2$ ) eilės jautris yra



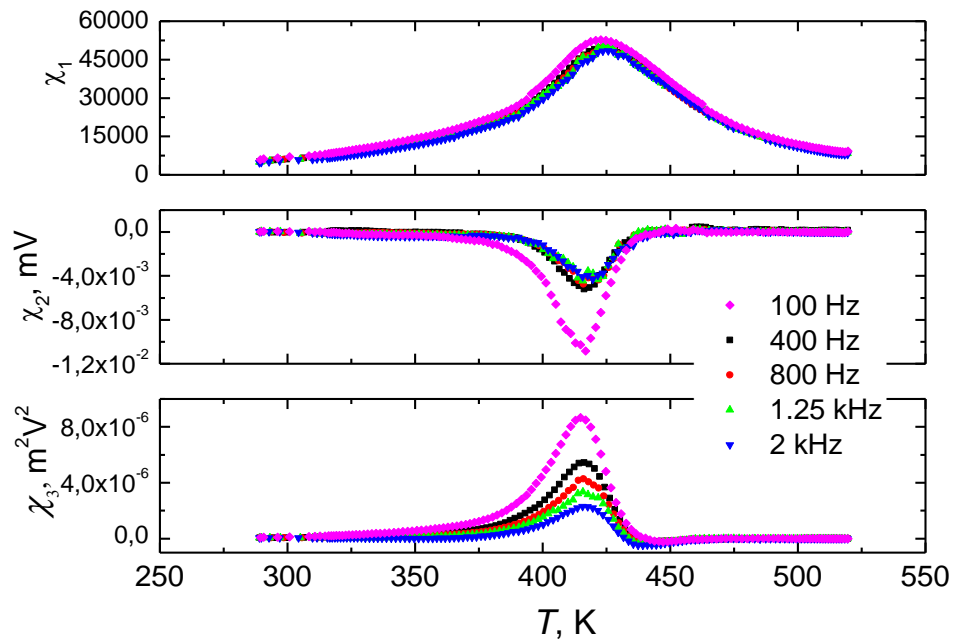
tiesiogiai proporcingas nuo poliarizacijos, todėl jis keistų savo poliškumą, priklausomai nuo prijungto išorinio elektrinio lauko krypties. Netiesinis antros eilės jautris leidžia nustatyti atsirandančią makroskopinę poliarizaciją bandinyje, bet nėra tinkamas nustatyti fazinio virsmo rūšį. Trečios eilės netiesiniai jautriai priklauso nuo poliarizacijos kvadrato, todėl poliarizacijos kryptis neturi įtakos. Išnykus suminei poliarizacijai pirmos ir trečios eilės netiesiniai jautriai nebūna lygūs nuliui [41]. [41] šaltinyje buvo nagrinėjamas kitas kanoninis feroelektrinis relaksorius – PMN- $x$ PT. Ištyrus mūsų atvejį pastebima, kad prieš anomaliją ( $\chi_3$ ) pakeičia ženklą (pasidaro neigiama) 470-430 K intervale ir tuomet vėl pasidaro teigiama. Tai turėtų atitikti antros rūšies fazinį virsmą, pavyzdžiui, kaip triglicino sulfato (TGS) kristaluose [41], tačiau mokslinėje literatūroje nerandama įrodymų, kad PZN- $x$ PT koncentracijoje egzistuotų II-os rūšies fazinis virsmas. [45] straipsnio autoriai nagrinėjo ir aprašė PZN- $x$ PT netiesines dielektrinių jautrių savybes. Autoriai taip pat pastebėjo ir patvirtino, kad prie jų PZN-8PT koncentracijos ( $\chi_3$ ) pakeičia ženklą prieš pat anomaliją. Autoriai nepateikė atsakymo, kodėl tai galėtų pasireikšti, o paliko atvirą klausimą diskusijoms. [46] straipsnio autoriai pastebėjo panašius rezultatus nagrinėdami kitą sistemą – BaTi $_{1-x}$ Zr $_x$ O $_3$ . Straipsnyje nurodoma, kad tokie rezultatai galimi esant antros rūšies faziniam virsmui arba sistemai pereinant į dipolinio stiklo būseną. Dipoliniam stiklui būdingos dvi ( $\chi_3$ ) ypatybės: esant aukštai temperatūrai ir mažam dažniui atsiranda neigiamas ( $\chi_3$ ) pikas, o prie žemų temperatūrų ir visų dažnių ( $\chi_3$ ) pikas yra teigiamas [45]. Visgi, dipolinio stiklo versija mums taip pat netinka.

31 pav. yra pavaizduoti PZN-6PT koncentracijos netiesiniai pirmos, antros ir trečios eilės dielektrinių jautrių temperatūriniai grafikai. Matome, kad po anomalijos intervale ties 425 K ir 350 K pastebima susidariusi „plokštuma“. To priežastis pasireiškianti morfotropinė fazių sandūra ir dar vienas struktūrinis virsmas sistemoje. Kaip ir su PZN-4.5PT koncentracija prieš anomaliją yra pastebima, kad netiesinis trečios ( $\chi_3$ ) eilės dielektrinis jautris pakeičia ženklą į neigiamą ir paskiau vėl grįžta į teigiamą pusę temperatūros intervale 415-460 K. Toks apibūdinimas tikėtų II-os rūšies faziniam virsmui nusakyti, visgi ir su PZN-6PT koncentracija nėra jokių įrodymų dėl egzistuojančios II-os rūšies fazinio virsmo. Ties 360 K temperatūra, kuomet pasireiškia antrasis struktūrinis virsmas PZN-6PT koncentracijoje, galima išvelgti labai mažą teigiamą anomaliją ( $1.15 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ V}^2$ ) lyg būtų I-os rūšies fazinis virsmas.



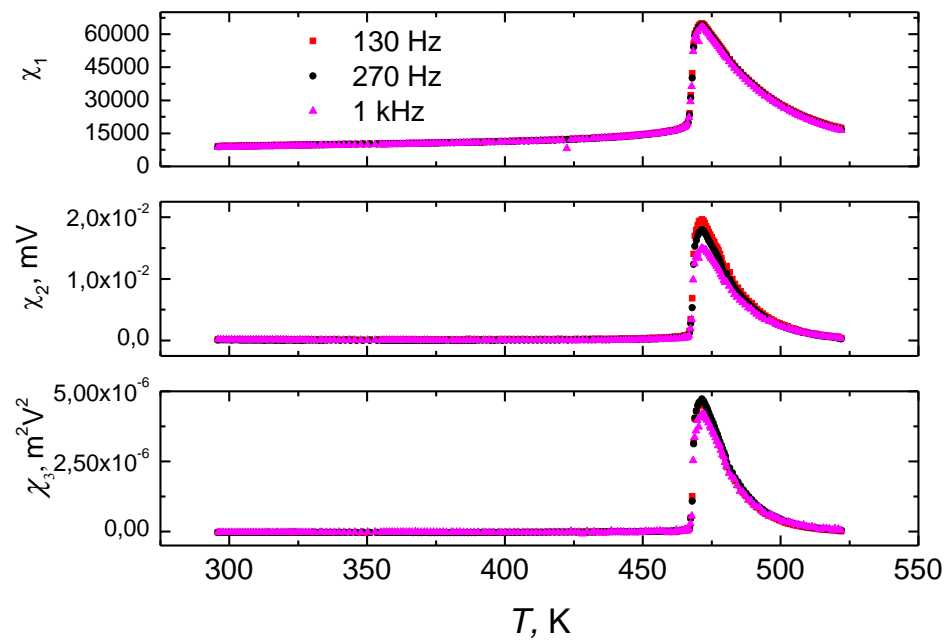
**31 pav. PZN-6PT netiesiniai pirmos, antros ir trečios eilės dielektrinių jautrių temperatūrinės priklausomybės.**

32 pav. yra pavaizduota PZN-7PT koncentracijos netiesiniai pirmos, antros ir trečios eilės dielektrinių jautrių temperatūriniai rezultatai. Panašiai kaip ir kitose koncentracijose matome, kad ( $\chi_1$ ) grafike atvaizduota feroelektriniam relaksoriams būdinga plati jautrio anomalija. Įdomu, kad skirtingai nei su PZN-6PT nesimato antrosios anomalijos. Iš ( $\chi_3$ ) jautrio grafiko matome, kad kreivė turi labai minimalų neigiamų piką ( $-5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2\text{V}^2$ ), panašiai kaip ir prieš tai aptartos PZN-4.5PT ir PZN-6PT koncentracijos [31]. Šiose koncentracijose pasireiškia netiesinis atsakas gali būti susijęs su kelių fazių koegzistavimu.



**32 pav. PZN-7PT netiesiniai pirmos, antros ir trečios eilės dielektrinių jautrių temperatūrinės priklausomybės.**

33 pav. yra pavaizduota paskutinės koncentracijos PZN-12PT netiesiniai pirmos, antros ir trečios eilės dielektrinių jautrių temperatūriniai rezultatai. Padidinus švino titanato kiekį iš tiesinių dielektrinių rezultatų (žr. 27 pav.) buvo galima pastebėti staigų dielektrinės skvarbos šuolį ties 470 K. Tapo aišku, kad padidinus feroelektriko kiekį monokristale, PZN-12PT pradeda elgtis labiau kaip feroelektrikas negu relaksorius. Buvo likęs tik vienas klausimas, ar remiantis 27 pav. mes galime manyti, kad turime aiškų I rūšies fazinį virsmą ar tiesiog jam artimą. Remiantis 33 pav. netiesiniais jautrio matavimo rezultatais, galima drąsiai teigti, kad PZN-12PT pasireiškia I rūšies fazinis virsmas. Iš teorijos žinoma, kad medžiagose, kur pasireiškia I rūšies fazinis virsmas ( $\chi_3$ ) jautrio grafiko kreivė visada išliks teigiama [41].

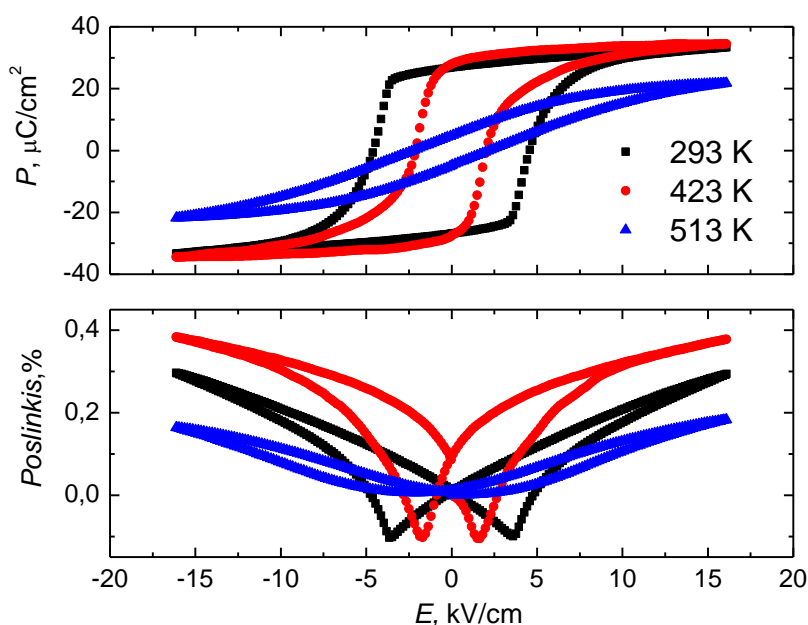


**33 pav. PZN-12PT netiesiniai pirmos, antros ir trečios eilės dielektrinių jautrių temperatūrinės priklausomybės.**

### 3.3 Pjezoelektrinių savybių matavimo rezultatai

Šiame skyriuje pateikti visų PZN-*x*PT koncentracijų pjezoelektrinių savybių rezultatai. Ties kiekviena PZN-*x*PT koncentracija yra pateikti du sujungti grafikai: poliarizacijos ir elektromechaninio poslinkio priklausomybės nuo išorinio elektrinio lauko stiprio. Kiekviename grafike yra atidėtos trijų skirtingų temperatūrų kreivės: kambario (293 K), temperatūros, kurioje pagal dielektrinės spektroskopijos matavimus matomas maksimumas, ir aukštoje temperatūroje (473 – 513 K), kurioje dar minimaliai išvelgiama histerezės kilpa.

34 pav. yra pavaizduota PZN-4.5PT monokristalo poliarizacijos ir elektromechaninio poslinkio priklausomybės nuo elektrinio lauko stiprio.

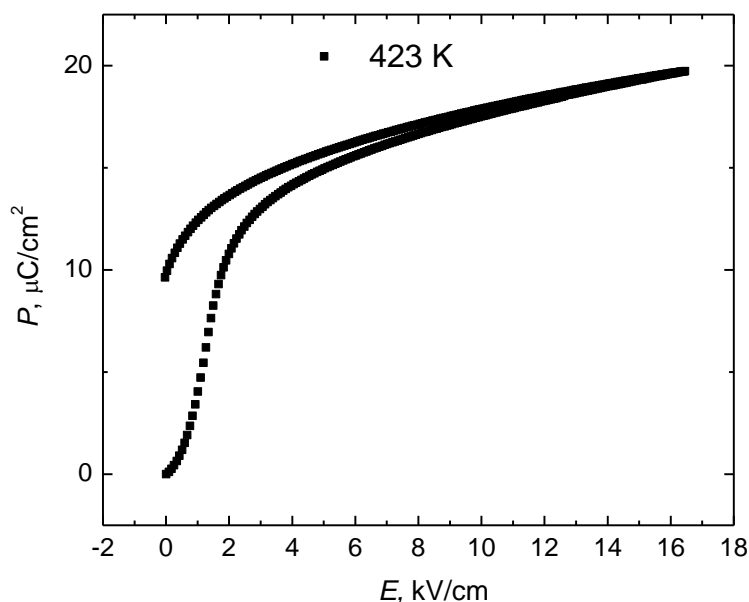


**34 pav. PZN-4.5PT poliarizacijos ir elektromechaninio poslinkio priklausomybės nuo išorinio elektrinio lauko stiprio.**

Pagal 34 pav. grafikus matome, kad ties kambario temperatūra (293 K) yra aiškiai matoma feroelektrikams būdinga poliarizacijos histerezė. Ties kambario temperatūra liekamoji poliarizacijos vertė yra  $26.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , koercinio lauko –  $4.6 \text{ kV}/\text{cm}$ . Keliant temperatūrą liekamosios poliarizacijos ir koercinio lauko vertės mažėja, tai yra histerezės kilpa pradeda trauktis. Ties 513 K temperatūra matome, kad mūsų monokristalas pradeda elgtis kaip paraelektrikas, kadangi liekamosios poliarizacijos vertė praktiškai išnyksta. Kalbant apie elektromechaninį poslinkį, ties kambario temperatūra matome įprastam feroelektrikui būdingą elektromechaninio poslinkio priklausomybės

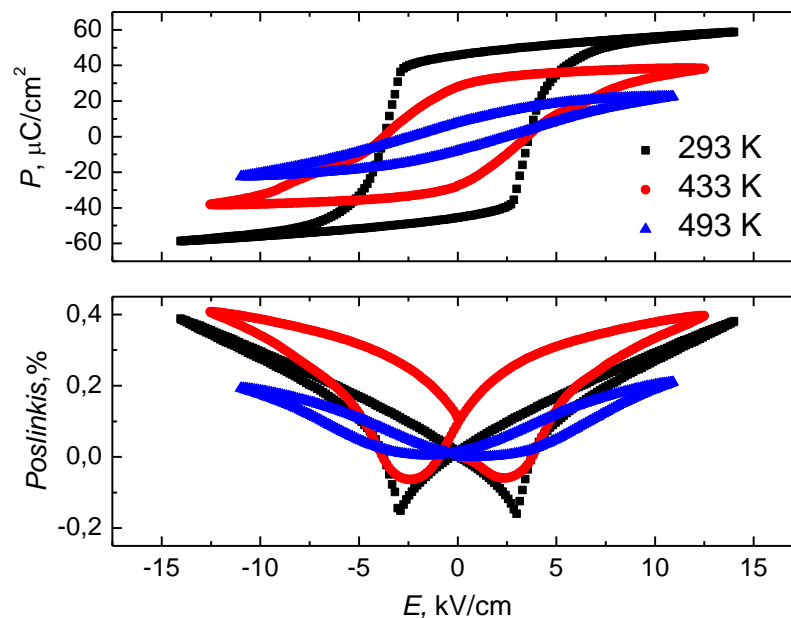
nuo elektrinio lauko formą, tai yra prijungus priešingos krypties elektrinį lauką monokristalas susitraukia, nes domenų orientacijos kryptis nesutampa su lauko kryptim. Ties anomalijos temperatūra mes matome, kad poslinkio vertė yra didžiausia ir siekia 0.4 %. Esant 513 K mes matome įprastiems paraelektrikams būdingą vaizdą, tai yra poslinkio priklausomybė stebima dėl elektrostrikcijos reiškinių.

Visgi, reikia pastebėti, kad, remiantis 34 pav. poliarizacijų histerezinių grafikais, nėra išvelgiama feroelektriniams relaksoriams būdingų savybių. Atliekant dielektrinės spektroskopijos matavimus aiškiai išvelgiame būdingą relaksoriams savybę – platų dielektrinės skvarbos maksimumą. Nepastebėta įprastai egzistuojanti tarpinė sritis, kurioje mes galime indukuoti feroelektrinę fazę. Matuojant viename temperatūrų intervale ir išjungus išorinį elektrinį lauką, indukuota feroelektrinė fazė lieka stabili. Tačiau dar pašildžius bandinį indukuota feroelektrinė fazė neišlieka ir grįžtama į relaksoriaus būseną. 35 pav. pavaizduota poliarizacijos priklausomybė nuo elektrinio lauko, leidžiant vienpolį pjūklo formos signalą. Prieš matavimą bandinys buvo pašildytas iki 500 °C, siekiant panaikinti išliekamą poliarizacinę atmintį. Matoma iš 35 pav. grafiko, kad su išoriniu elektriniu lauku indukuojame feroelektrinę fazę, kuri išlieka stabili 403-443 K intervale, o virš šio temperatūros intervalo išjungus išorinį lauką grįžtama į relaksoriaus būseną.



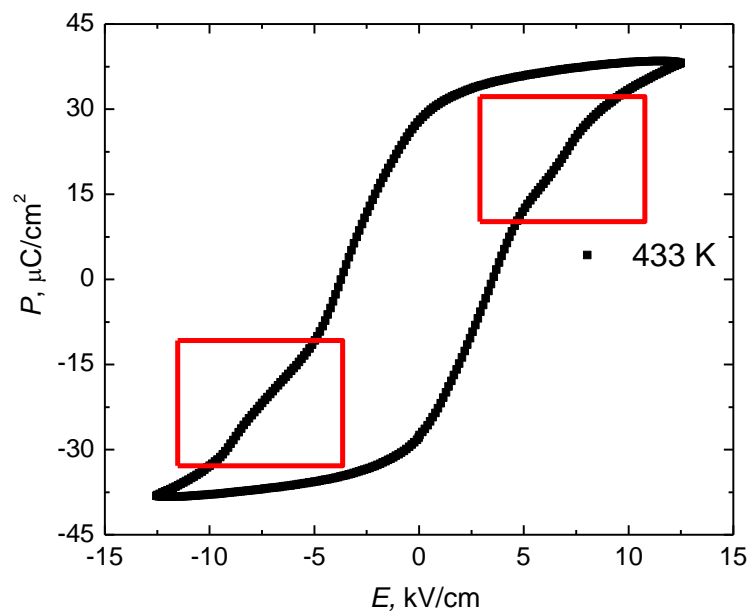
**35 pav. PZN-4.5PT poliarizacijos priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko, jungiant vienpolį pjūklo formos signalą.**

36 pav. yra pavaizduota PZN-6PT koncentracijos poliarizacijos ir elektromechaninio poslinkio priklausomybės nuo elektrinio lauko.



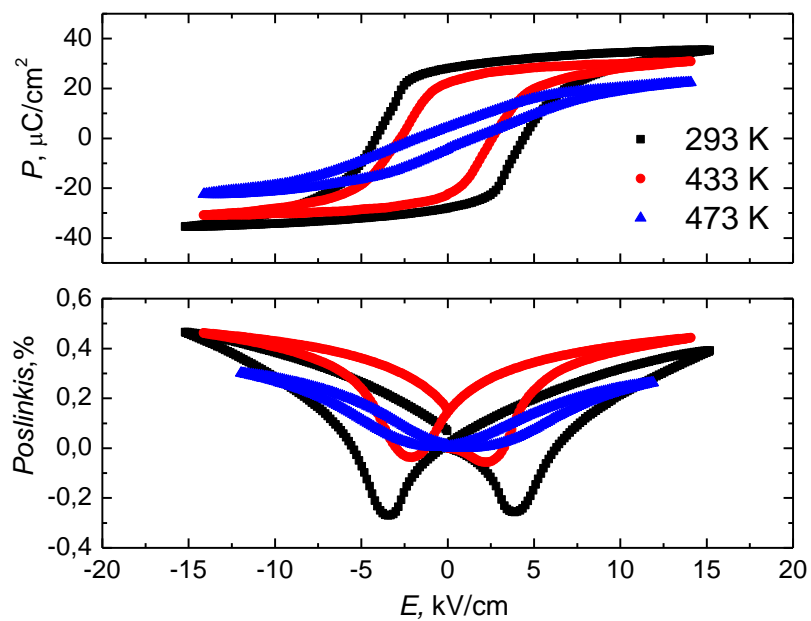
**36 pav. PZN-6PT poliarizacijos ir elektromechaninio poslinkio priklausomybės nuo išorinio elektrinio lauko stiprio.**

Kambario temperatūroje mes matome feroelektrikams būdingas elektromechaninio poslinkio kreivių formas ir histerizės kilpas. Palyginti koercinio lauko ir liekamosios poliarizacijos vertės nėra tikslinga šiuo atveju, kadangi matoma, kad išorinio elektrinio lauko stipris didinant temperatūrą buvo mažinamas. Tai atliekama siekiant apsaugoti bandinį nuo galimo pramušimo. Remiantis 36 pav. poliarizacijos grafiku nėra pastebima relaksoriams būdingų savybių, todėl buvo pakartotas matavimas prieš tai pašildžius monokristalą iki  $500^{\circ}\text{C}$ . 37 pav. yra pavaizduota pakartoto matavimo poliarizacijos histerizė ties anomalijos temperatūra. Raudonais kvadratais pažymėtos atsirandančios „dvigubos kilpos“. Panašios, tik daug ryškesnės yra pastebėtos ir aprašytos [39] straipsnyje. Tik autoriai tyrė PZN-9PT, tai yra monokristalą su didesniu švino titanato kiekiu. Kaip nurodo straipsnio autoriai, PZN-9PT kaip ir PZN-6PT patenka į ribą, kuomet monokristale egzistuoja morfotropinė fazių sandūra. Poliarizacijos priklausomybėse nuo elektrinio lauko stebimos „dvigubos kilpos“, kaip rezultatas dviejų tipų skirtingų domenų persiorientavimas.



**37 pav. PZN-6PT poliarizacijos priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko stiprio ties 433 K temperatūra.**

38 pav. pavaizduota PZN-7PT monokristalo poliarizacijos ir elektromechaninio poslinkio priklausomybės nuo išorinio elektrinio lauko stiprumo.

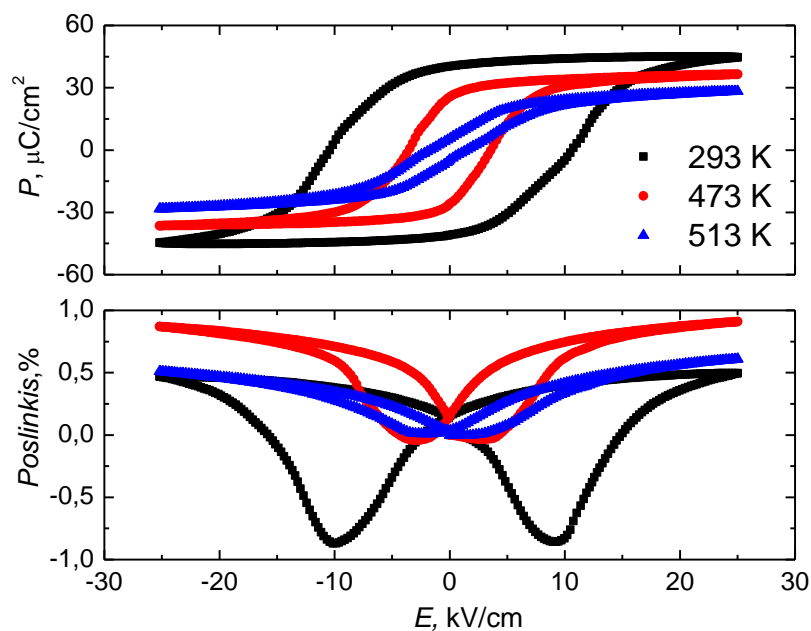


**38 pav. PZN-7PT poliarizacijos ir elektromechaninio poslinkio priklausomybės nuo išorinio elektrinio lauko stiprio.**



Panašiai kaip ir su prieš tai aptartomis koncentracijomis prie kambario temperatūros stebima feroelektrikams būdingą histerezės kilpa ir elektromechaninio poslinkio priklausomybės nuo elektrinio lauko formos. Ties virsmo temperatūra elektromechaninis poslinkis įgyja didžiausią vertę – 0.46 %. Keliant temperatūrą iki 433 K PZN-7PT pereina į paraelektrinę fazę ir tai puikiai matosi tiek iš histerezės kilpos, tiek iš elektromechaninio poslinkio priklausomybės nuo elektrinio lauko grafiko.

Žemiau 39 pav. pavaizduotos paskutinės matuotos koncentracijos – PZN-12 PT, poliarizacijos ir elektromechaninio poslinkio priklausomybės nuo elektrinio lauko stiprio.

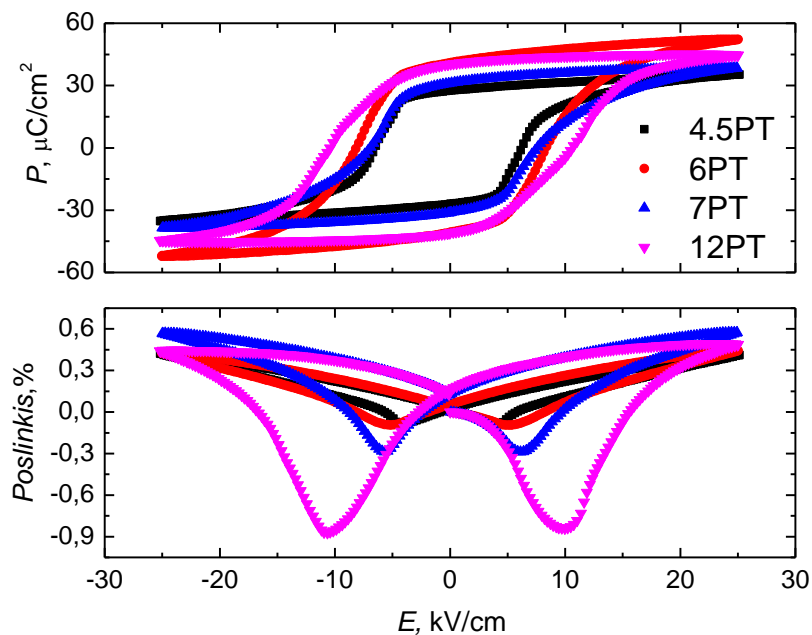


**39 pav. PZN-12PT poliarizacijos ir elektromechaninio poslinkio priklausomybės nuo išorinio elektrinio lauko stiprio.**

Pagal 39 pav. histerezės grafikus prie kambario temperatūros liekamoji poliarizacija siekia  $40.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , o koercinis laukas –  $10.4 \text{ kV}/\text{cm}$ . Padidinus temperatūrą iki 473 K ir įvykus I rūšies faziniam virsmui, monokristalas pereina į paraelektrinę fazę. Visgi, kur kas įdomesnė situacija yra su 39 pav. elektromechaninio poslinkio grafiku. Kaip matoma, ties kambario temperatūra yra ryškus elektromechaninio poslinkio nuokrypis į neigiamą pusę iki  $-0.87 \%$ . PZN-12PT iki pirmos rūšies fazinio virsmo turi tetragoninės gardelės struktūrą. Užpoliarizavus monokristalą išoriniu elektriniu lauku gardelės poliarizacijos kryptis nukrypsta ilgesnės kraštinės kryptimi, kadangi tetragoninėje struktūroje dvi trumpesnės kraštinės yra vienodo ilgio ir nelygios trečiai ilgiausiai ( $a=b \neq c$ ). [48]

straipsnyje pateiktas PZN-12PT koncentracijos tetragonalumo faktorius, tai  $c$  ir  $a$  kraštinių ilgių santykis, kuris nulemia monokristalo tiek visuminį poliarizacijos dydį, tiek ir elektromechaninį poslinkį. PZN-12PT koncentracijos atveju tetragonalumo faktorius ( $c/a$ ) yra 1.02, todėl gauname didelį elektromechaninio poslinkio šuolį išorinio lauko perjungimo metu, kadangi gardelės atomas gali pasislinkti didesnę atstumą dėl labai ištemptos gardelės. [49] straipsnio autoriai palygino skirtingomis kryptimis užpoliarizuotų PZN-8PT bandinių elektromechaninio poslinkio vertes.  $\langle 001 \rangle$  kryptimi užpoliarizuotas bandinys į neigiamą pusę pasislenka per  $-0.025\%$ , o  $\langle 111 \rangle$  kryptimi užpoliarizuotas bandinys į neigiamą pusę deformuojasi per  $-0.06\%$ , būtent dėl tetragonalumo faktoriaus.

Žemiau 40 pav. yra pavaizduotos visų keturių PZN- $x$ PT koncentracijų poliarizacijos ir elektromechaninio poslinkio priklausomybės nuo išorinio elektrinio lauko kambario temperatūroje 293 K.

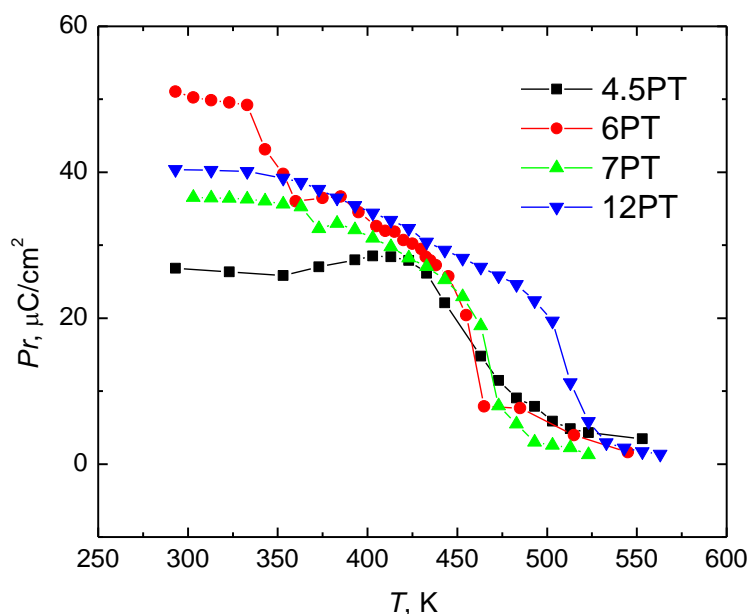


**40 pav. Visų keturių (PZN-4.5PT, PZN-6PT, PZN-7PT ir PZN-12 PT) koncentracijų poliarizacijos ir elektromechaninio poslinkio priklausomybės nuo išorinio elektrinio lauko stiprio kambario temperatūroje 293 K.**

Pagal 40 pav. lyginamuosius grafikus matome, kad didžiausią liekamąją poliarizaciją kambario temperatūroje turi PZN-6PT monokristalas. Tai patvirtina daugumoje straipsniu minima teiginį, kad relaksoriai su morfotropine fazių sandūra pasižymi didžiausia dielektrine skvarba ir jautriausiomis pjezoelektrinėmis savybėmis. To priežastis, kad prijungus išorinį elektrinį lauką

poliarizacijos vektorius gali lengvai keisti savo kryptį vienoje plokštumoje. Turime tolygų poliarizacijos sukimąsi. Taip pat matoma, kad PZN-12PT monokristalas pasižymi didele liekamosios poliarizacijos verte dėl didelio tetragonalumo faktoriaus ( $c/a$ ).

41 pav. pavaizduotos keturių PZN- $x$ PT koncentracijų liekamosios poliarizacijos temperatūrinės priklausomybės. Matavimai buvo atlikti nuo kambario 293 K iki 553 K temperatūros. Matome, kad visų keturių koncentracijų liekamosios poliarizacijos aukštesnėje temperatūroje yra mažesnės, kadangi yra pereinama iš ferolektrinės į paraelektrinę fazę. Pastebima, kad su PZN-4.5PT koncentracija liekamoji poliarizacija nemažėjo ir netgi turėjo nedidelį piką ties 413 K. To priežastimi galima įvardinti mūsų siekį apsaugoti bandinius nuo galimo pramušimo išoriniu elektriniu lauku, todėl atliekami matavimai su mažesniu lauko stipriu ir nepasiekama maksimali šio bandinio liekamosios poliarizacijos vertė.



**41 pav. Visų keturių (PZN-4.5PT, PZN-6PT, PZN-7PT ir PZN-12 PT) koncentracijų liekamosios poliarizacijos temperatūrinės priklausomybės**

## Išvados

1. Temperatūrinių dielektrinės skvarbos priklausomybių tyrimų rezultatai parodė, kad tirti monokristalai turi relaksoriams būdingas dielektrines anomalijas: dielektrinės skvarbos maksimumas yra išplitęs ir jo padėtis temperatūrų ašyje priklauso nuo dažnio. Visgi, padidinta švino titanato koncentracija nulemia, kad PZN-12PT monokristale pasireiškia I-os rūšies fazinis virsmas, kas jau primena klasikinius feroelektrikus. Netiesiniai dielektrinės spektroskopijos rezultatai parodė kanoniniams relaksoriams nebūdingus, bet mokslinėje literatūroje jau fiksuotus, neigiamus pikus.
2. Įprastai kanoninių relaksorių savybes nulemia egzistuojančios polinės nano sritys. Visgi, PZN- $x$ PT atveju, mes čia turime egzistuojančias skirtingų dydžių domenines sritis su domeninėmis sienelėmis, kurios daro įtaką dielektriniam, poliarizacijos ir elektromechaninio poslinkio rezultatams. Dažninės dielektrinės skvarbos priklausomybės turi ženklių skirtumų nuo kanoninių relaksorių.
3. Nepaisant relaksoriams būdingų dielektrinių savybių, tirtos PZN- $x$ PT koncentracijos kambario temperatūroje turi klasikiniams feroelektrikams būdingą poliarizacijos histerezės kilpą ir elektromechaninio poslinkio priklausomybę nuo išorinio elektrinio lauko. Tuo PZN- $x$ PT skiriasi nuo kito kanoninio relaksoriaus PMN- $x$ PT.
4. PZN-6PT ir PZN-7PT kristalai pasižymi aukščiausiomis dielektrinėmis ir jautriausiomis pjezoelektrinėmis savybėmis dėl tolygaus poliarizacijos vektoriaus sukimosi vienoje plokštumoje. Dvi fiksuotos anomalijos yra rezultatas, pasireiškiančių dviejų gardelės struktūrinių virsmų.

## Literatūra

- [1] N. Setter, „What is a ferroelectric—a materials designer perspective“, *Ferroelectrics*, t. 500, nr. 1, p. 164–182, rugpj. 2016, doi: 10.1080/00150193.2016.1232104.
- [2] H. Khanbareh, „Expanding the Functionality of Piezo-Particulate Composites“, *Particulate Composites*, p. 173.
- [3] J. Grigas, „Segnetoelektriniai reiškiniai ir faziniai virsmai“, mokymo priemonė, 1987 m. Vilnius
- [4] <http://www.tutorsglobe.com/homework-help/physics/crystal-classification-75512.aspx> (tikrinta 2020-04-06)
- [5] „Strukov B.A., Levanyuk A.P. — Ferroelectric Phenomena in Crystals“.
- [6] L. B. Kong, H. Huang, ir S. Li, „Fundamentals of Ferroelectric Materials“, p. 32
- [7] A. Al-Zein *ir kt.*, „Role of Zn and Nb in the Giant Piezoelectric Response of  $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ “, p. 8.
- [8] W. Yang ir F. Fang, „2.14 Fracture and Fatigue of Ferroelectrics“, p. 42.
- [9] J. Banys, R. Grigalaitis, „Fazinių Virsmų Fizika“, Vilnius, 2006-2008 m. , p.114
- [10] M. Šimėnas, „Microscopic Theory of Phase Transitions“, Laboratory of Microwave Spectroscopy seminar, 07-21-2015
- [11] X. Cheng ir M. Shen, „Enhanced spontaneous polarization in Sr and Ca co-doped  $\text{BaTiO}_3$  ceramics“, *Solid State Communications*, t. 141, nr. 11, p. 587–590, kovo 2007, doi: 10.1016/j.ssc.2007.01.009.
- [12] F. Cordero, F. Trequattrini, F. Craciun, ir C. Galassi, „Octahedral tilting, monoclinic phase and the phase diagram of PZT“, *J. Phys.: Condens. Matter*, t. 23, nr. 41, p. 415901, spal. 2011, doi: 10.1088/0953-8984/23/41/41590
- [13] M. J. Li *ir kt.*, „Interband electronic transitions and phase diagram of  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ( $0.05 \leq x \leq 0.70$ ) ceramics: ellipsometric experiment and first-principles theory“, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, t. 49, nr. 27, p. 275305, liep. 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/27/275305.
- [14] Z.-G. Ye ir A. A. Bokov, „Dielectric and Structural Properties of Relaxor Ferroelectrics“, *Ferroelectrics*, t. 302, nr. 1, p. 227–231, saus. 2004, doi: 10.1080/00150190490455043.
- [15] C. W. Ahn *ir kt.*, „A brief review on relaxor ferroelectrics and selected issues in lead-free relaxors“, *Journal of the Korean Physical Society*, t. 68, nr. 12, p. 1481–1494, birž. 2016, doi: 10.3938/jkps.68.1481.
- [16] A. A. Bokov ir Z.-G. Ye, „Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure“, *J Mater Sci*, t. 41, nr. 1, p. 31–52, saus. 2006, doi: 10.1007/s10853-005-5915-7.

- [17] <https://www.damtp.cam.ac.uk/user/tong/statphys/five.pdf> (tikrinta 2020-06-10)
- [18] L.-L. Zhang ir Y.-N. Huang, „Theory of relaxor-ferroelectricity“, *Sci Rep*, t. 10, nr. 1, p. 5060, gruodž. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-61911-5.
- [19] H. Takenaka, I. Grinberg, S. Liu, ir A. M. Rappe, „Slush-like polar structures in single-crystal relaxors“, *Nature*, t. 546, nr. 7658, p. 391–395, birž. 2017, doi: 10.1038/nature22068.
- [20] P. K. Davies ir M. A. Akbas, „Chemical order in PMN-related relaxors: structure, stability, modification, and impact on properties“, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, t. 61, nr. 2, p. 159–166, vas. 2000, doi: 10.1016/S0022-3697(99)00275-9
- [21] M. L. Mulvihill, L. E. Cross, W. Cao, ir K. Uchino, „Domain-Related Phase Transitionlike Behavior in Lead Zinc Niobate Relaxor Ferroelectric Single Crystals“, *Journal of the American Ceramic Society*, t. 80, nr. 6, p. 1462–1468, saus. 2005, doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb03004.x.
- [22] R. A. Cowley, S. N. Gvasaliya, S. G. Lushnikov, B. Roessli, ir G. M. Rotaru, „Relaxing with relaxors: a review of relaxor ferroelectrics“, *Advances in Physics*, t. 60, nr. 2, p. 229–327, bal. 2011, doi: 10.1080/00018732.2011.555385.
- [23] A. Kumar *ir kt.*, „Atomic-resolution electron microscopy of nanoscale local structure in lead-based relaxor ferroelectrics“, *Nat. Mater.*, t. 20, nr. 1, p. 62–67, saus. 2021, doi: 10.1038/s41563-020-0794-5.
- [24] H. Ohwa, M. Iwata, H. Orihara, N. Yasuda, ir Y. Ishibashi, „Observation of the Distribution of the Transition Temperature in  $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ “, *J. Phys. Soc. Jpn.*, t. 69, nr. 5, p. 1533–1537, geg. 2000, doi: 10.1143/JPSJ.69.1533.
- [25] V. Westphal, W. Kleemann, ir M. D. Glinchuk, „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.*, t. 68, nr. 6, p. 847–850, vas. 1992, doi: 10.1103/PhysRevLett.68.847.
- [26] V. Polinger ir I. B. Bersuker, „Origin of polar nanoregions and relaxor properties of ferroelectrics“, *Phys. Rev. B*, t. 98, nr. 21, p. 214102, gruodž. 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.98.214102
- [27] M. J. Krogstad *ir kt.*, „The relation of local order to material properties in relaxor ferroelectrics“, *Nature Mater*, t. 17, nr. 8, p. 718–724, rugpj. 2018, doi: 10.1038/s41563-018-0112-7
- [28] M. Eremenko *ir kt.*, „Local atomic order and hierarchical polar nanoregions in a classical relaxor ferroelectric“, *Nat Commun*, t. 10, nr. 1, p. 2728, gruodž. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-10665-4
- [29] F. Li *ir kt.*, „The origin of ultrahigh piezoelectricity in relaxor-ferroelectric solid solution crystals“, *Nat Commun*, t. 7, nr. 1, p. 13807, gruodž. 2016, doi: 10.1038/ncomms13807.

- [30] H. Lifi *ir kt.*, „Sensors and energy harvesters based on  $(1-x)$ PMN- $x$ PT piezoelectric ceramics“, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, t. 88, nr. 1, p. 10901, spal. 2019, doi: 10.1051/epjap/2019190085
- [31] P. Augustine, M. Rath, ir M. S. Ramachandra Rao, „Enhanced functional response of high temperature stabilized  $(1-x)$ PMN- $x$ PT ceramics“, *Ceramics International*, t. 43, nr. 12, p. 9408–9415, rugpj. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.04.111.
- [32] B. Dkhil, J. M. Kiat, G. Calvarin, G. Baldinozzi, S. B. Vakhrushev, ir E. Suard, „Local and long range polar order in the relaxor-ferroelectric compounds  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  and  $\text{PbMg}_{0.3}\text{Nb}_{0.6}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ “, *Phys. Rev. B*, t. 65, nr. 2, p. 024104, gruodž. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.65.024104.
- [33] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. Gao, ir Z.-G. Ye, „Phase diagram of the ferroelectric relaxor  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ “, *Phys. Rev. B*, t. 66, nr. 5, p. 054104, rugpj. 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.66.054104.
- [34] J.-M. Kiat, Y. Uesu, B. Dkhil, M. Matsuda, C. Malibert, ir G. Calvarin, „Monoclinic structure of unpoled morphotropic high piezoelectric PMN-PT and PZN-PT compounds“, *Phys. Rev. B*, t. 65, nr. 6, p. 064106, saus. 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.65.064106
- [35] T. Li *ir kt.*, „Growth and properties of  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  ( $x=0.07-0.11$ ) ferroelectric single crystals by a top-seeded solution growth method“, *Ceramics International*, t. 41, nr. 10, p. 14427–14434, gruodž. 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.07.078.
- [36] D. La-Orauttapong *ir kt.*, „Phase diagram of the relaxor ferroelectric  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ “, *Phys. Rev. B*, t. 65, nr. 14, p. 144101, kovo 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.65.144101.
- [37] T. Li *ir kt.*, „Ferroelastic domain structure and phase transition in single-crystalline  $[\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3]_{1-x}[\text{PbTiO}_3]_x$  observed via in situ x-ray microbeam“, *Journal of the European Ceramic Society*, t. 38, nr. 4, p. 1488–1497, bal. 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.021.
- [38] M. Alguero, M. Kosec, „Size effects on the macroscopic properties of the relaxor ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$  solid solution“, in *Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials*, 2008
- [39] M. Iwata, Y. Kaiden, Y. Takikawa, ir Y. Ishibashi, „Double hysteresis loops in  $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.09\text{PbTiO}_3$  near the ferroelectric critical endpoint“, *Ferroelectrics*, t. 533, nr. 1, p. 139–144, rugs. 2018, doi: 10.1080/00150193.2018.1470827.
- [40] Džiugas Jablonskas. „Nonlinear Dielectric Susceptibility Studies in  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - based Relaxor Ferroelectrics“. Doctoral dissertation, Vilnius, 2018
- [41] M. Lallart, *Ferroelectrics - characterization and modeling*. InTech, 2011.

- [42] T. Badapanda, S. K. Rout, S. Panigrahi, ir T. P. Sinha, „Relaxor behaviour of  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$  ceramics“, *Bull Mater Sci*, t. 31, nr. 6, p. 897–901, lapkr. 2008, doi: 10.1007/s12034-008-0143-9. [31] „El-Mallah - 2012 - AC Electrical Conductivity and Dielectric Properti.pdf“.
- [43] F. Li, S. Zhang, D. Damjanovic, L.-Q. Chen, ir T. R. ShROUT, „Local Structural Heterogeneity and Electromechanical Responses of Ferroelectrics: Learning from Relaxor Ferroelectrics“, *Adv. Funct. Mater.*, t. 28, nr. 37, p. 1801504, rugs. 2018, doi: 10.1002/adfm.201801504.
- [44] R. N. Perumal ir V. Athikesavan, „Investigations on electrical and energy storage behaviour of PZN-PT, PMN-PT, PZN–PMN-PT piezoelectric solid solutions“, *J Mater Sci: Mater Electron*, t. 30, nr. 1, p. 902–913, saus. 2019, doi: 10.1007/s10854-018-0361-x.
- [45] M. Iwata, T. Ido, R. Nagahashi, ir Y. Ishibashi, „Nonlinear dielectric susceptibility in relaxor ferroelectrics  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ “, *Ferroelectrics*, t. 498, nr. 1, p. 52–61, rugpj. 2016, doi: 10.1080/00150193.2016.1170420.
- [46] W. Kleemann, S. Miga, J. Dec, ir J. Zhai, „Crossover from ferroelectric to relaxor and cluster glass in  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.25$ – $0.35$ ) studied by non-linear permittivity“, *Appl. Phys. Lett.*, t. 102, nr. 23, p. 232907, birž. 2013, doi: 10.1063/1.4811089.
- [47] T. Liu ir C. S. Lynch, „Orientation Dependence of Nonlinearity and Hysteresis in PZN-4.5%PT Single Crystals II: Bipolar Electromechanical Response“, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, t. 17, nr. 11, p. 953–957, lapkr. 2006, doi: 10.1177/1045389X06061929.
- [48] S. Touhtouh ir kt., „Stability of tetragonal  $\langle 001 \rangle$  oriented PZN-12PT single crystals“, *Optical Materials*, t. 34, nr. 10, p. 1625–1629, rugpj. 2012, doi: 10.1016/j.optmat.2012.04.002.
- [49] S.-E. Park ir T. R. ShROUT, „Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals“, *Journal of Applied Physics*, t. 82, nr. 4, p. 1804–1811, rugpj. 1997, doi: 10.1063/1.365983.



## PHASE TRANSITIONS IN (1-x)PZN-xPT SINGLE CRYSTALS

### Master's degree thesis

## Summary

Research on dielectric materials began in the 19<sup>th</sup> century, with the aim of understanding the analogy between the flow of current through a capacitor and the charge-discharge processes of the plates placed in the capacitor. The scientific community has begun to realize that some dielectric crystals may have other properties. Pyroelectric properties were initially discovered, followed by piezoelectric and finally ferroelectric properties. The discovery of these properties has led to the widespread application of dielectric crystals in today's society. Depending on the application, the ferroelectric crystals must have higher (more sensitive) dielectric, pyroelectric or piezoelectric properties. For earlier mentioned features there is a related group of ferroelectrics called relaxor ferroelectrics (relaxors) that have been receiving special attention for the past decades.

$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZN) together with  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN) are so-called canonical relaxors and play a crucial role in the field of piezoelectrics and are highly suitable for ultrasonic transducers, electromechanical actuators. **The main goal of our work** is to investigate dielectric and electromechanical properties of  $(1-x)\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  ( $x = 4.5\%$ ,  $6\%$ ,  $7\%$ ,  $12\%$ ) single crystals along morphotropic phase boundary (MPB).

In this work, three types of experimental measurements were performed to determine the dielectric and electromechanical properties of PZN-xPT. The dielectric spectroscopy experiments were carried in two different experimental setups. The first one was done using impedance analyzer HP Agilent 4284A in the frequency range of 20 Hz to 1000 Hz. The second setup was done by measuring complex reflection coefficient using network analyzer Agilent 8714ET/ES in 1–300 MHz frequency range. Nonlinear dielectric sensitivity measurements were used to investigate the types of phase transitions in our relaxors. The electromechanical properties of PZN-xPT single crystals were measured with the AixaCCT TF2000 complex measurement system.

## **Conclusions:**

1. The results of thermal dielectric constant dependence studies showed that the single crystals PZN-xPT possesses typical features of ferroelectric relaxors: the maximum of dielectric permittivity is widespread and its position on the temperature axis depends on the frequency. Increased concentration of lead titanate results in a I type phase transition in the PZN-12PT single crystal. Nonlinear results of dielectric spectroscopy showed unusual negative peaks for relaxors.
2. Typically, the properties of canonical relaxors are determined by the existing polar nano regions. However, in the case of PZN-xPT, we have existing domains of different sizes with domain walls that affect the dielectric, polarization, and electromechanical displacement results.
3. Investigated PZN-xPT single crystals at room temperature have the polarization hysteresis loop characteristic of classical ferroelectrics.
4. PZN-6PT and PZN-7PT crystals have the highest dielectric and the most sensitive piezoelectric properties due to the uniform rotation of the polarization vector in one plane.