

**VILNIAUS UNIVERSITETO
FIZIKOS FAKULTETO
TAIMOSIOS ELEKTRODINAMIKOS IR TELEKOMUNIKACIJŲ INSTITUTAS**

Paulius Jankauskas

**SAMARIU LEGIRUOTO $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ DIELEKTRINIAI IR
PJEZOELEKTRINIAI TYRIMAI**

MAGISTRO STUDIJŲ BAIGIAMASIS DARBAS

Elektronikos ir telekomunikacijų technologijų
studijų programa

Studentas

Paulius Jankauskas

Darbo vadovas

doc. Šarūnas Svirskas

Instituto direktorius

prof. Robertas Grigalaitis

Vilnius 2024

Turinys

Įvadas.....	3
I. Literatūros apžvalga	4
I.I. PMN-29PT ir 2.5Sm-PMN-29PT sistemų pjezoelektrinių savybių analizė ir palyginimas....	4
I.II. PMN-29PT ir 2.5Sm-PMN-29PT sistemų dielektrinių savybių analizė	6
I.III. Legiruotų ir nelegiruotų samariu PMN-29PT sistemų pjezoelektrinių, dielektrinių savybių palyginimas su kitų PMN-XPT sistemų savybėmis	8
I.IV. PMN-PT sistemų legiravimas skirtingais samario kiekiais.....	10
I.V. Elektrostrikcijos koeficientas PMN-PT keramikose	11
I.VI. Retųjų žemių ir kt. elementais legiruotų PMN-PT sistemų palyginimas	13
I.VII. Kolumbito gamybos metodas medžiagų gamybai.....	14
II. Darbo metodika ir priemonės	16
II.I. Tirtų bandinių ir jų gamybos aprašymas	16
II.II. Elektrinių ir elektromechaninių savybių matavimų aprašymas.....	17
III. Matavimų rezultatai ir jų aptarimas.....	19
III.I. Sm-PMN-29PT dielektrinės skvarbos realiosios dalies temperatūrinės priklausomybės .	19
III.II. Sm-PMN-29PT bandinių Vogel-Fulcher aproksimacijos	26
III.III. Sm-PMN-29PT bandinių histerezės kilpų priklausomybės.....	28
III.IV. Sm-PMN-29PT elektrostrikcijos, pjezoelektriniai koeficientai	31
Išvados.....	35
Literatūra	36
Summary.....	38

Įvadas

Švino pagrindu pagamintos keramikos elektronikoje yra itin svarbios. Jos pasitelkiamos siekiant išnaudoti nedaug lėšų gaminant itin efektyvius komponentus, su išskirtinėmis dielektrinėmis ir pjezoelektrinėmis savybėmis. Jų taikymas šiuolaikinėje elektronikos industrijoje yra labai platus: gaminant integrinčius grandynus, daugiasluoksnius kondensatorius, elektroninius vožtuvus, ultragarsinius keitiklius, jutiklius ir kt.

Darbe aptariamos medžiagos – tai švino perovskito pagrindu pagamintos relaksorinės feroelektrinės keramikos bandiniai, kurie papildomai modifikuojami retųjų žemių elementu. Pastaruoju būdu siekiama išgauti kuo geresnes savybes – kuo didesnę santykinę dielektrinę skvarbą ir didesnius pjezoelektrinius koeficientus.

Šiame darbe nagrinėjami Kolumbito (**angl.** „Columbite“) būdu paruošti švino magnio niobato ir švino titanato $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xPbTiO_3$ (PMN- x PT, kur x yra mol %) sistemos bandiniai, legiruoti samariu, jų dielektrinės, pjezoelektrinės savybės. Atliekamas pastarųjų bandinių savybių tyrimas atliekant matavimus, palyginimas tarpusavyje.

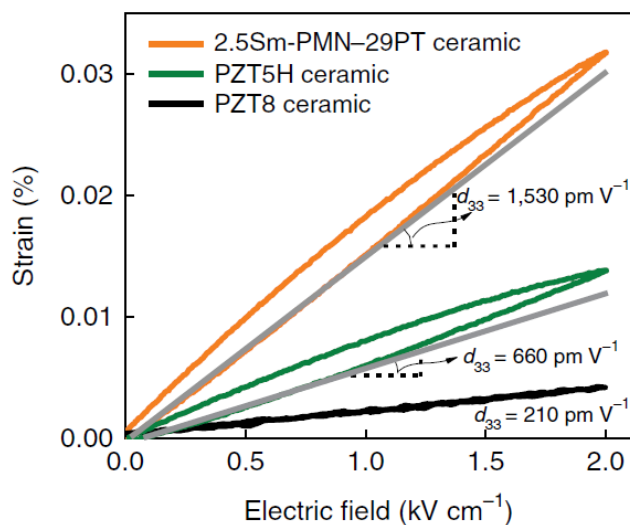
Samariu legiruotos PMN-PT sistemų medžiagos nėra plačiai ištirtos, o dalis šioms medžiagoms atliktų tyrimų prieštarauja įžvelgiamomis tendencijomis ir jų paaiškinimais vieni kitiems. Pagrindinis šio darbo tikslas yra išnagrinėti PMN-29PT sistemai būdingus dielektrinių skvarbų, pjezoelektrinių priklausomybių bruožus, jų galimą kilmę, pokyčius legiruojant skirtingais samario kiekiais.

I. Literatūros apžvalga

Literatūroje randamų tyrimų pagalba atliekamas PMN-PT, Sm-PMN-PT keramikų palyginimas. Apibūdinami iki šiol ištirti būdingi bruožai, nagrinėjamos dielektrinės skvarbos priklausomybių, poliarizacijos – elektrinio lauko (P–E) ir deformacijos (angl. „strain“) – elektrinio lauko (S–E) histerezės kilpų savybės, jų kilmės teorijos.

I.I. PMN-29PT ir 2.5Sm-PMN-29PT sistemų pjezoelektrinių savybių analizė ir palyginimas

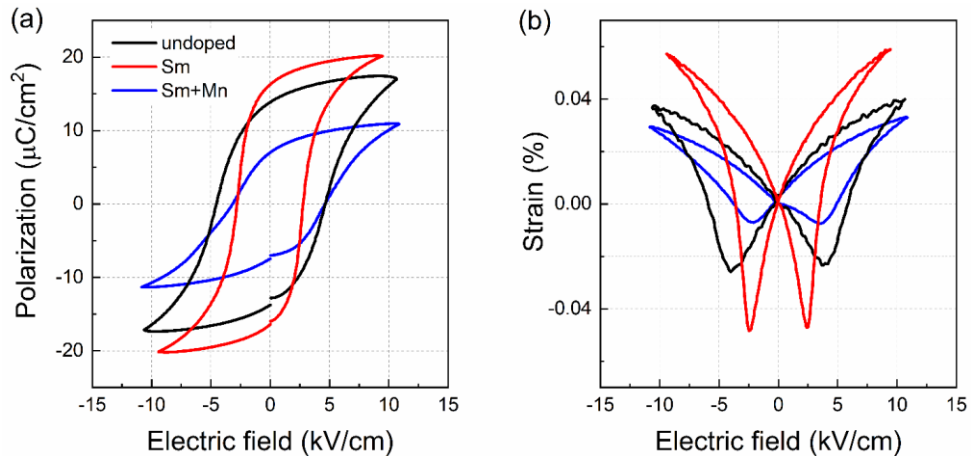
$(1-x)\text{Pb}_{1-y}\text{Sm}_y(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{Pb}_{1-y}\text{Sm}_y\text{TiO}_3-y\text{Sm-PMN-xPT}$ sistema, kur $x = 29$ mol. % ir $y = 0$ mol. % (atitinkamai x ir y išraiška mol. %) (toliau PMN-29PT) pasižymi didesne savaimine poliarizacija, nei feroelektrikuose, kadangi šiose medžiagose yra sumažintas energinis barjeras tarp dviejų feroelektrinių fazių [1 – 3].



1 pav. Deformacijos – Elektrinio lauko histerezės kilpos pamatuotos 1 Hz dažnyje 2.5Sm-PMN-29PT, PZT5H ir PZT8 bandiniams [6].

PMN-29PT sistema yra nekart autorių ištirta [6]. Gautas išilginių pjezoelektrinių koeficientų maksimalios vertės: poliarizuotam bandiniui d_{33} lygus 230 pC/N [4], nepoliarizuotam – 380 pC/N [5]. Siekiant pagerinti pjezoelektrinį atsaką ir atitinkamai energijos kaupimo savybes, atliekamas legiravimas kitomis medžiagomis – šiuo atveju jau minėtu samariu (Sm-PMN-29PT). Legiruojuojant samariu gauta 170 % didesnė – 620 pC/N vertė [5]. Didžiausias straipsniuose minimas pasiektas pjezoelektrinis koeficientas gautas su 2.5 mol. % Sm turinčiose PMN-29PT keramikose ~1500 pC/N

(1 pav.) [6]. Tokia vertė pranoksta morfotropiniams PMN–PT kristalams gaunamus išilginius pjezoelektrinius koeficientus ($d_{33} > \sim 800$ pC/N) [7]. Savaiminės poliarizacijos padidėjimas aiškinamas tuo, kad Sm^{3+} , yra mažas jonas ir perovskito struktūroje gali pilnai užpildyti A – sritį pakeisdamas Pb^{2+} , taip sukurdamas didelius lokalius struktūrinius iškraipymus [8]. Taip pat teigiama, jog PMN-PT legiravimas samariu sukuria didesnę deguonies vakancijų kiekį [4]. Taip gaunamas struktūrinis - polinis heterogeniškumas ir pagerintas pjezoelektrinis atsakas [4].



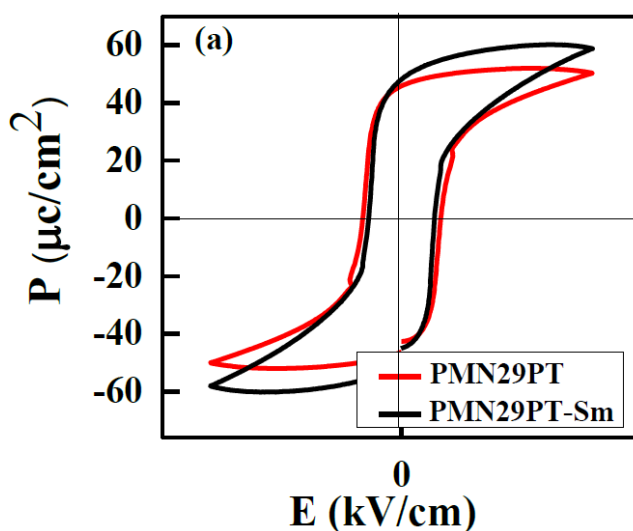
2 pav. Poliarizacijos (a), normuotos deformacijos (b) histerezės kilpų priklausomybė nuo elektrinio lauko nelegiruotam, 2.5 mol. % samariu legiruotam ir legiruotam samariu + manganu PMN-29PT bandiniams [5].

Iš poliarizacijos histerezinių kilpų nuo elektrinio lauko (P-E kilpų) nemodifikuotam PMN-29PT, modifikuotam samariu, modifikuotam samariu + manganu bandiniams (2 pav. (a)) išvelgiamos tam tikros tendencijos. Apibendrinus iš šaltinio gautus duomenis, samariu legiruotam bandiniui E_c koercinis laukas yra mažiausias, liekamoji P_r , savaiminė P_s ir maksimali P_{max} poliarizacijos – didžiausios [5]. Teigiama, kad pagerėjusios pjezoelektrinės savybės modifikuojant samariu gaunamos, nes Sm^{3+} yra mažiausias jonas, kuris gali pilnai užpildyti perovskito A - sritį PMN-PT sistemoje, sukurdamas lokalius struktūrinius iškraipymus [8]. Kiti mažesni retųjų žemių elementų jonai A - srities pilnai neužpildo [5][8]. Taip pat teigiama, kad modifikuojant samariu padidinamas deguonies vakansijų tankis, kuris pagerina pjezoelektrinį atsaką [4].

Iš deformacijos histerezinių kilpų nuo elektrinio lauko (S-E) rezultatų matomos tendencijos atitinka P-E rezultatų – deformacijos vertė modifikuotai Sm sistemai gauta didesnė (2 pav. (b)). Modifikuoto samariu bandinio maksimali normuota deformacijos vertė $\sim 0,058$ %, tuo tarpu PMN-29PT $\sim 0,04$ %, Mn-Sm-PMN-29PT $\sim 0,032$ % [5]. Modifikuojant samariu sukuriama maksimalios sukeltos deformacijos padidėjimas [5]. Elektrostrikcijos koeficientai paklaidų ribose PMN-29PT ir

modifikuotam samariu bandiniui sutampa. Jų vertės gautos apie $0.014 \text{ m}^4\text{C}^{-2}$, o modifikuotam samariu + manganu – koeficientas yra didesnis – apytiksliai $0.0274 \text{ m}^4\text{C}^{-2}$ [5].

Palyginimui iš kito šaltinio P-E kilpų poliarizuotiems bandiniams (**3 pav.**) matoma tokia pati tendencija – modifikuojant PMN-29PT sistemą samariu koercinis laukas mažėja ir visa P-E kilpa yra siauresnė nei nemodifikuoto bandinio [4]. P_s ir P_r vertės gautos didesnės modifikuotam bandiniui [4]. Tuo tarpu gauti pjezoelektriniai koeficientai legiruotam bandiniui $\sim 1160 \text{ pC/N}$ ir $\sim 380 \text{ pC/N}$ nelegiruotam [4]. Bandiniai prieš matavimus valandą poliarizuoti 10 kV/cm lauke [4]. Dėl šios priežasties, pjezoelektrinių koeficientų vertės yra didesnės, lyginant su aptartomis praeito paveikslėlio šaltinyje. Poliarizuojant bandinius siekiama palankiai išdėstyti feroelektrinius domenus taip išgaunant maksimalų pjezoelektrinį atsaką, padidinant liekamąją poliarizaciją.



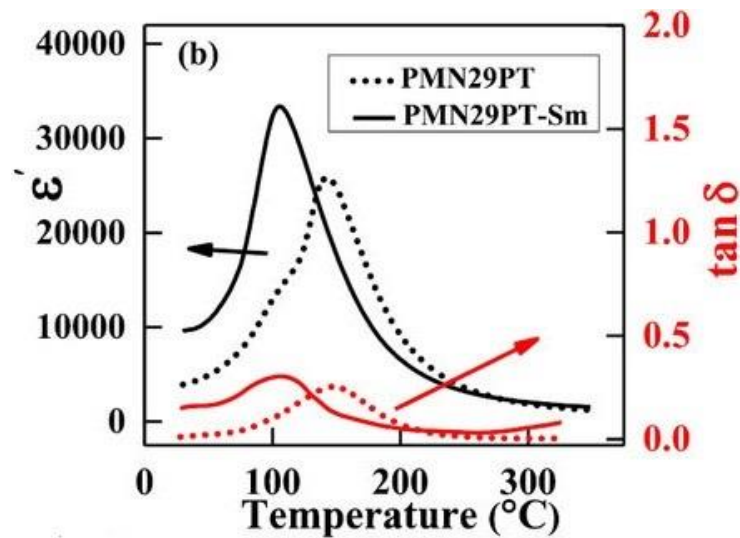
3 pav. Poliarizacijos kilpos priklausomybė nuo elektrinio lauko nelegiruotam, legiruotam samariu 2.5 mol. % PMN-29PT bandiniams 1 Hz dažnyje [4].

I.II. PMN-29PT ir 2.5Sm-PMN-29PT sistemų dielektrinių savybių analizė

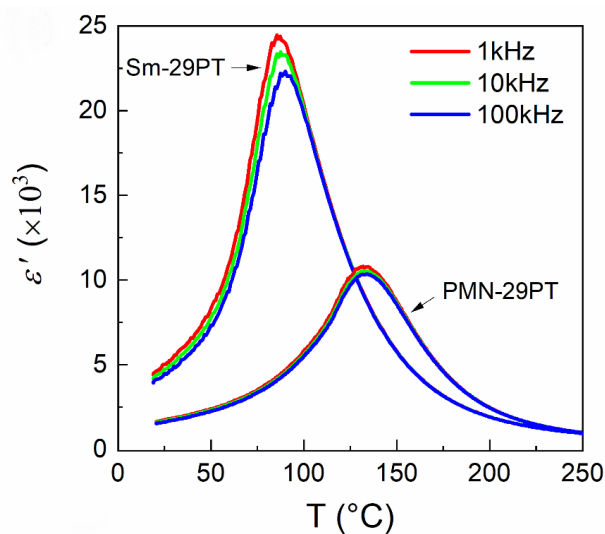
Dielektrinės skvarbos realiosios dalies maksimumas PMN-29PT bandiniui 1 kHz dažnyje pasireiškia ties $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (423.15 K) temperatūra ir pasiekia apytiksliai 25000 (**4 pav.**) [4]. 2.5 mol. % samario modifikuotam bandiniui dielektrinės skvarbos maksimumas pasireiškia žemesnėje temperatūroje, o maksimumo vertė padidėja iki apytiksliai 35000 (**4 pav.**) [4]. Skirtumas tarp maksimumų temperatūros – $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Abu bandiniai pagaminti Kolumbito metodu, kuris plačiau yra aptartas I.VII skyrelyje.

Kito tyrimo metu Kolumbito metodu pagamintoms 2.5Sm-PMN-29PT keramikoms išmatuotame dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros grafike ties keliais dažniais (**5 pav.**) matyti, jog legiruotam 2.5 mol. % samariu bandinyje padidėja dielektrinė dispersija, tačiau

temperatūrų pokyčiai legiruotam ir nelegiruotam bandiniams tarp 1 kHz ir 100 kHz maksimumų temperatūrų neviršija 2 – 3 K [5]. Praeitame straipsnyje aiškinama, kad dispersijos padidėjimą sukelia struktūrinis - polinis iškraipymas (**angl.** „structural-polar disorder“) [4]. Kito tyrimo atveju dielektrinės skvarbos realiosios dalies maksimumo vertė legiruotam bandiniui ties 1 kHz dažniu gauta 24460 prie 85 °C (358.15 K) temperatūros, nelegiruotam – 10810 prie 132 °C (405.15 K) temperatūros (**5 pav.**) [5]. Skirtumas tarp maksimumų temperatūros – 47 °C. Apibendrinus, modifikuojant samariu bandinio dielektrinės skvarbos realiųjų dalių maksimumų vertės auga, maksimumų temperatūros – mažėja, o dielektrinė dispersija – sustiprėja.



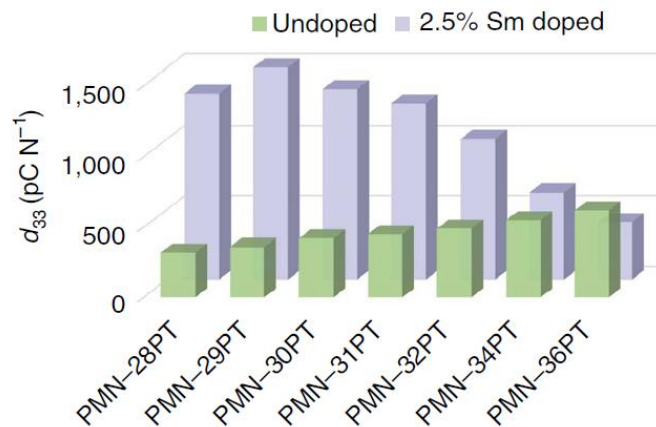
4 pav. Dielektrinės skvarbos realiosios dalies ir nuostolių kampo tangento priklausomybė nuo temperatūros nelegiruotam ir samariu modifikuotam PMN-29PT bandiniui 1 kHz dažnyje [4].



5 pav. Dielektrinės skvarbos realiosios dalies priklausomybė nuo temperatūros nelegiruotam ir samariu legiruotam PMN-29PT bandiniui 1, 10, 100 kHz dažniuose [5].

I.III. Legiruotų ir nelegiruotų samariu PMN-29PT sistemų pjezoelektrinių, dielektrinių savybių palyginimas su kitų PMN-XPT sistemų savybėmis

Siekiant pagrįsti Sm-PMN-29PT sistemos ypatingumą dielektrinių ir pjezoelektrinių savybių atžvilgiu, reikalingas šios sistemos rezultatų palyginimas su kitomis tos pačios šeimos sistemomis.



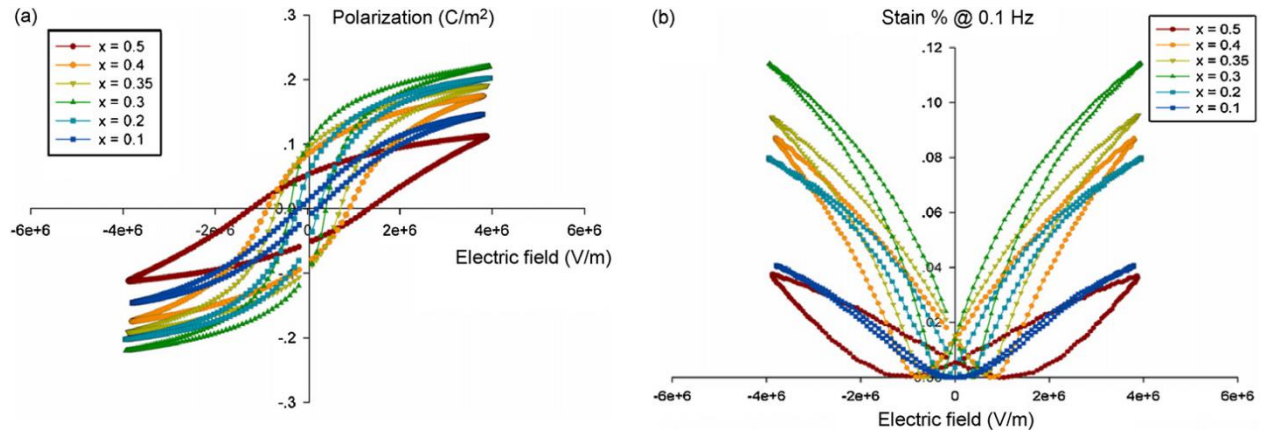
6 pav. Sm 2.5 mol. % legiruotų ir nelegiruotų PMN-XPT sistemų pjezoelektrinis koeficientas d_{33} , išmatuotas Berlincourt d_{33} - matuokliu [6].

Iš **6 pav.** matyti, jog samariu nelegiruotoms sistemoms, d_{33} koeficientas neženkiai didėja didinant švino titanato (PT) procentinę dalį bandiniuose. Modifikuojant PMN-xPT sistemas 2.5 mol. % samario kiekiu, priartėjama prie pseudokubinės – tetragoninės fazės riba x vertėms nuo 35 iki 28 mol. % [6]. Maksimalus pjezoelektrinis atsakas modifikuojant samariu gaunamas, kai $x = 29$ mol. %, t. y. kai medžiaga pereina į tetragoninę dalį ties kelių fazių ribos regionu [6]. PMN-29PT bandiniui, modifikuotam 2.5 mol. % samario, pasiekta d_{33} koeficiento vertė ~ 1500 pC/N - didžiausia iš aptariamame tyrime nagrinėtų polikristalinių keramikų [6].

Bandiniams, turintiems didesnę švino titanato kiekį $x > 28$ mol. %, stabilizuojasi tetragoninė fazė [6]. Dėl šios priežasties, 2.5Sm-PMN-29PT turi didesnę dielektrinę skvarbą kambario temperatūroje, nei 2.5Sm-PMN-31PT, tuo tarpu 2.5Sm-PMN-34PT yra stabilesnis platesniame temperatūrų ruože dielektrinės skvarbos verčių atžvilgiu – pikas tampa platesnis ir ne toks staigus [6].

7 pav. (a) pateiktos P-E histerezės kilpos (1-x)PMN-xPT keramikoms rodo, jog esant dideliame normalaus feroelektriko PT kiekiui, pvz.: 0.5PMN-0.5PT ir 0.6PMN-0.4PT yra plačios – E_c didesnis ir jų soties poliarizacija – nedidelė (žr. **Lentelė 1**) [9]. Šiose kompozicijose pasireiškia normali feroelektrinė būseną, kurią patvirtina tipinė kilpų forma, kuri yra būdinga normalios feroelektrinės fazės keramikoms su tetragonine simetrija [9]. Tame pačiame grafike esanti 0.7PMN-0.3PT keramika pasižymi didžiausiomis poliarizacijos (P_r , P_{sat}) vertėmis su mažu koerciniu E_c lauku, o tai yra

požymis, kad ši sistema yra prie kelių fazių ribos (angl. trump. „MPB“) [9]. Kitų kompozicijų sistemų kilpos yra siauresnės, jų P_r ir E_c vertės mažesnės, o tai sukelia sustiprintos pseudokubinės ir neferoelektrinės fazės dalys [9] [10] [11].



7 pav. (a) Poliarizacijos – elektrinio lauko (P-E) ir (b) deformacijos (angl. „strain“) – elektrinio lauko (S-E) kilpos (1-x)PMN-xPT keramikoms [9].

Panašios tendencijos matomos ir **7 pav. (b)** – histerezė neryški 0.9PMN-0.1PT keramikai [9]. Didinant PT kiekį, S-E kilpose ryškėja „drugelio“ formos histerezė, įprastai gaunama normalioje fotoelektrinėje būsenoje [9]. Elektrinio lauko sukurta deformacija didėja didinant PT kiekį iki 30 mol. %, pasiekia ~0.12 %, o kai PT kiekis yra >30 mol. % (turint omenyje, kad šiame darbe nenagrinėtas $x = 29$ mol. % bandinys), sukurta deformacija pradeda mažėti [9]. Daroma išvada, kad didinant PT kiekį, sistema iš feroelektrinės relaksorinės būsenos pereina į normalią feroelektrinę būseną 0.5PMN-0.5PT sistemoje, o riba tarp kelių būsenų prieinama ties 0.7PMN-0.3PT [12]. Pastarajame darbe medžiagos pagamintos įprastu Kolumbito metodu [13][14].

Lentelė 1 Dielektrinės ir feroelektrinės (1-x)PMN-xPT keramikų savybės [9].

Dielectric and ferroelectric properties of (1 - x)PMN-xPT ceramics						
Composition, x	T_C (°C)	Dielectric properties ^a		Ferroelectric properties ^b		
		ϵ_r	$\tan \delta$	P_{sat} (mC/m ²)	P_r (mC/m ²)	E_c (MV/m)
0.1	38	19,400 (16,500) ^c	0.087 (0.13) ^c	100	13	0.196
0.2	140	3,520	0.043	160	55	0.236
0.3	197	2,320 (3,782) ^c	0.022 (0.034) ^c	179 (460) ^c	100	0.391
0.4	220	2,134 (2,097) ^c	0.021 (0.016) ^c	127.5 (270) ^c	84	0.891
0.5	250	1,010	0.025	75	53	1.279

^a Measured at 25 °C and 1 kHz.

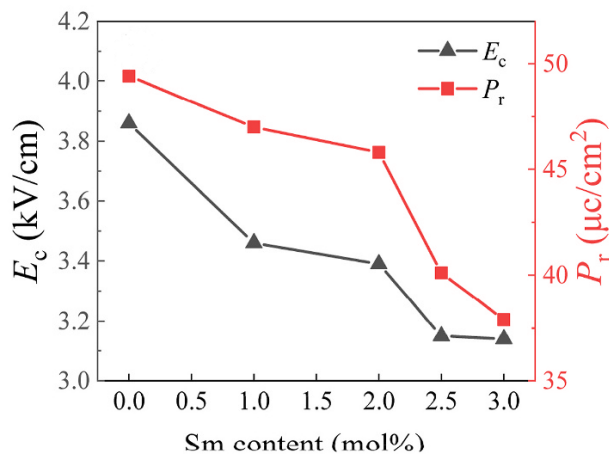
^b Measured at 25 °C and 0.1 Hz.

^c Available properties for ceramics prepared by Columbite method.

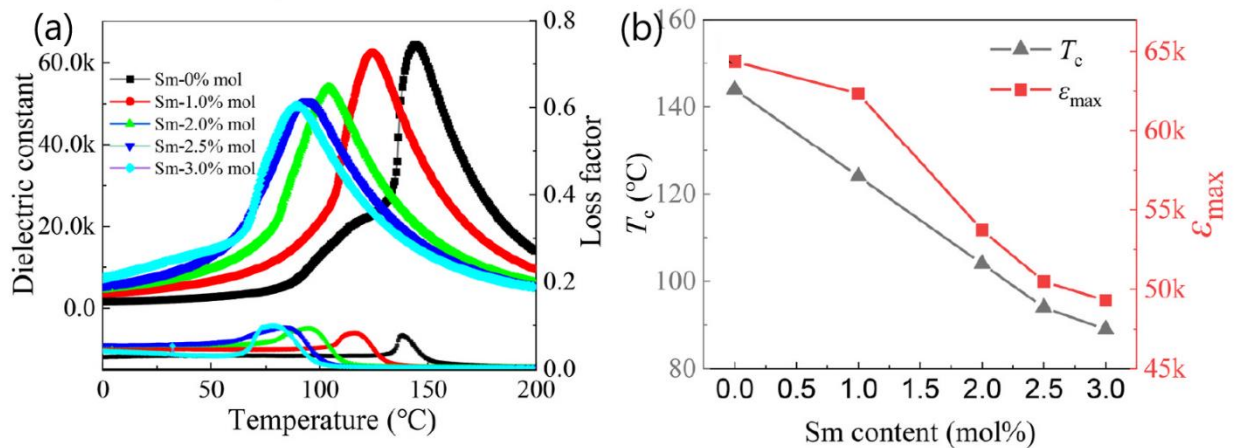
(1-x)PMN-xPT sistemų dielektrinių ir feroelektrinių savybių parametų tendencijos didinant x: Kiuri temperatūra auga, dielektrinė skvarba mažėja, soties poliarizacija P_{sat} ir liekamoji poliarizacija P_r iki $x = 0.3$ auga, vėliau – mažėja [9]. Iš anksčiau aptartų straipsnių [5][6], jau žinoma, kad maksimalios poliarizacijos vertės pasiekiamos ties tarpine $x = 0.29$ verte.

I.IV. PMN-PT sistemų legiravimas skirtingais samario kiekiais

Keičiant samario kiekį mol. % PMN-PT keramikose yra matomos tam tikros tendencijos. Iš **8 pav.** koercinio lauko E_c ir liekamosios poliarizacijos P_r priklausomybės nuo samario kiekio mol. % 70PMN-30PT keramikai, galima matyti, kad didinant samario kiekį medžiagoje tiek E_c , tiek P_r mažėja [15]. Taip yra dėl medžiagos tetragoninės struktūros nykimo taip sumažinant keramikų feroelektriškumą [15]. Sm^{3+} pakeičia Pb^{2+} perovskito A – srityje, tad išlaikant krūvių balansą, sukuriamos deguonies vakansijos, kurios gali sukelti atsitiktinius laukus priešingus esančiai dipolinei struktūrai medžiagos viduje [4][8].



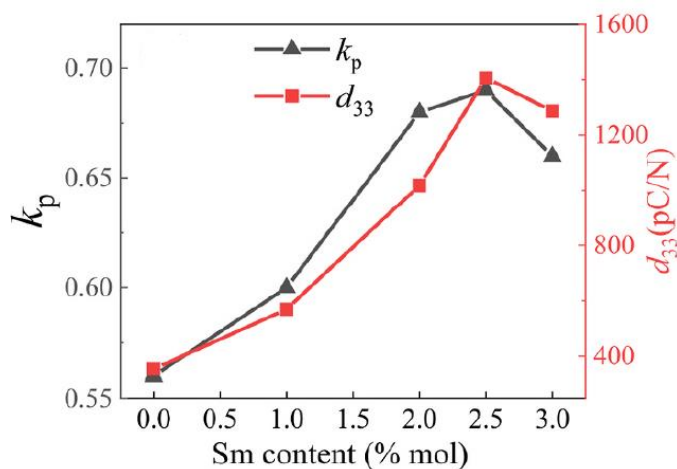
8 pav. Koercinio lauko E_c ir liekamosios poliarizacijos P_r priklausomybės nuo samario molinės koncentracijos 70PMN-30PT keramikoms [15].



9 pav. Dielektrinės skvarbos ir nuostolių priklausomybė nuo temperatūros skirtingos samario molinės koncentracijos bandiniuose 10 kHz dažnyje **(a)**, Kiuri temperatūros T_c ir maksimalios dielektrinės skvarbos vertės ϵ_{max} priklausomybės nuo samario molinės koncentracijos 10 kHz dažnyje **(b)** 70PMN-30PT keramikoms [15].

Samario Sm^{3+} kiekiui kintant nuo 0 iki 3 mol. % tiek dielektrinės skvarbos maksimali vertė, tiek Kiuri temperatūros mažėja tiesiškai (**9 pav. (b)**) [15].

Iš dielektrinės skvarbos priklausomybių (**9 pav. (a)**) matyti, kad visų bandinių dielektrinės skvarbos maksimumo sritys yra plačios [15]. Taip pat straipsnyje parodoma, kad bandiniams būdinga ir dielektrinė dispersija. Šie išvardinti požymiai yra tipiški feroelektriniams relaksoriams. Didinant Sm^{3+} kiekį dielektrinė dispersija plėtėja, kas simbolizuoja feroelektrinių relaksorių savybių sustiprinimą [15]. Kaip jau minėta, Sm^{3+} pakeičia Pb^{2+} A – srityje ir sugeneruoja polines nanosritis (**angl. trump. „PNRs“**) [17].



10 pav. Elektromechaninio ryšio k_p ir pjezoelektrinio d_{33} koeficientų priklausomybės nuo samario molinės koncentracijos 70PMN-30PT keramikoms [15].

10 pav. rodo pjezoelektrinio d_{33} koeficiento ir elektromechaninio ryšio koeficiento k_p priklausomybes nuo samario molinės koncentracijos. k_p skaičiuojamas pagal formulę:

$$\frac{1}{k^2} = 0.398 \frac{f_r}{f_a - f_r} + 0.579, \quad (1)$$

kur f_r – rezonansinis dažnis, f_a – anti-rezonansinis dažnis [15].

Tiek k_p , tiek d_{33} didinant samario kiekį nuo 0 iki maksimumo ties 2.5 mol. % didėja ir pasiekia $k_p = 69\%$, $d_{33} = 1406$ pC/N, o kiekiam virš 2.5 mol. % – mažėja [15].

I.V. Elektrostrikcijos koeficientas PMN-PT keramikose

Elektrostrikcijos koeficientas Q – tai dydis, nusakantis jonų poslinkio nuo jų pusiausvyros taškų sukeltos poliarizacijos dydį, kuris sukelia pokytį medžiagos gardelės struktūroje (deformacija, **angl.:** „strain“) [18]. Jis yra aproksimuojamas iš deformacijos - poliarizacijos (S-P) (**angl.:** „Strain-

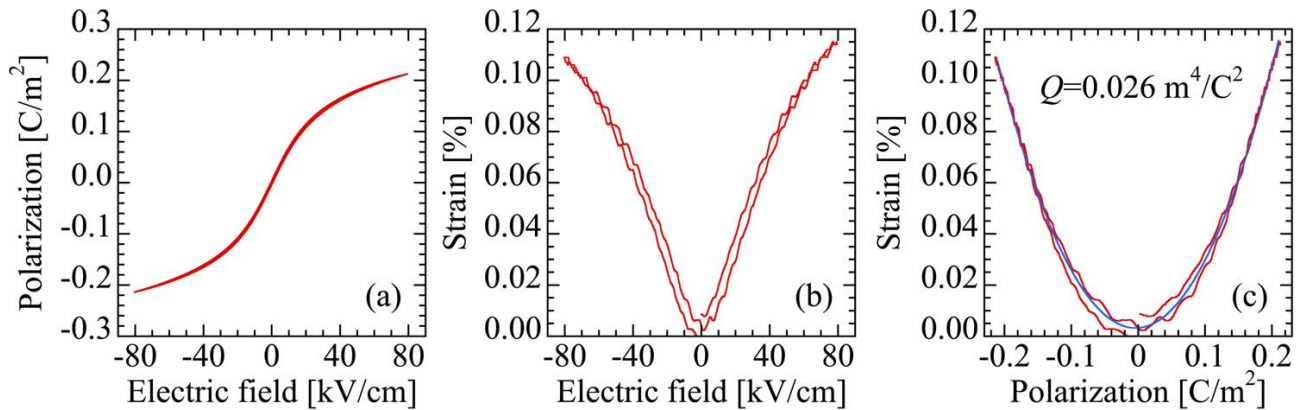
Polarization“) grafiku, kai jie atitinka kvadratinę priklausomybę (**11 pav. (b)**) ir poliarizacija nuo elektrinio lauko kinta netiesiškai [**18**] (**11 pav. (a)**).

Iš S-E (**angl.:** „Strain-Electric field“) priklausomybių, kai jos atitinka kvadratinę elektrinio lauko funkciją, papildomai gali būti skaičiuojamas elektrostrikcijos koeficientas M [**18**] – dydis, nusakantis jonų poslinkio nuo jų pusiausvyros taškų dydį veikiant elektriniam laukui. Jį galima skaičiuoti tada, kai poliarizacija nuo elektrinio lauko kinta tiesiškai [**18**].

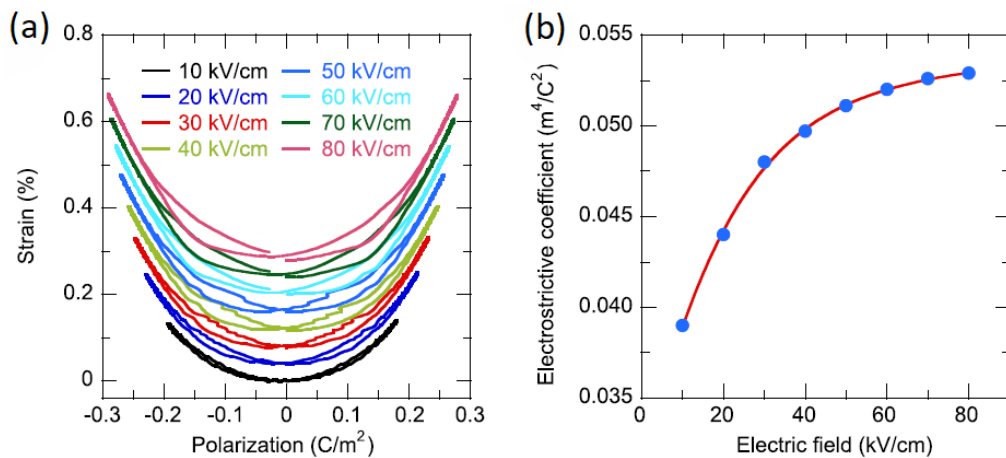
Visiems kitiems skaičiavimams patogiau naudoti išilginį elektrostrikcijos Q_{33} koeficientą išilgai elektrinio lauko krypties, kuris apskaičiuojamas eksperimentiniams S-P duomenims virš dielektrinės skvarbos maksimumo temperatūros (virš Kiuri temperatūros T_c) taikant priklausomybę:

$$S_{33} = Q_{33}P_3^2, \quad (2)$$

kur S_{33} – išilginės deformacijos dydis, P_3 – poliarizacijos dydis [**18**].



11 pav. Poliarizacijos nuo elektrinio lauko (P-E) (**a**), deformacijos nuo elektrinio lauko (S-E) (**b**) ir deformacijos nuo poliarizacijos (S-P) (**c**) priklausomybės PMN kristalui [**18**].



12 pav. Deformacijos nuo poliarizacijos skirtingiems kintamiems elektriniams laukams (S-P) (**a**), elektrostrikcijos koeficiento nuo elektrinio lauko (Q -E) (**b**) priklausomybės PMN-28PT kristalui

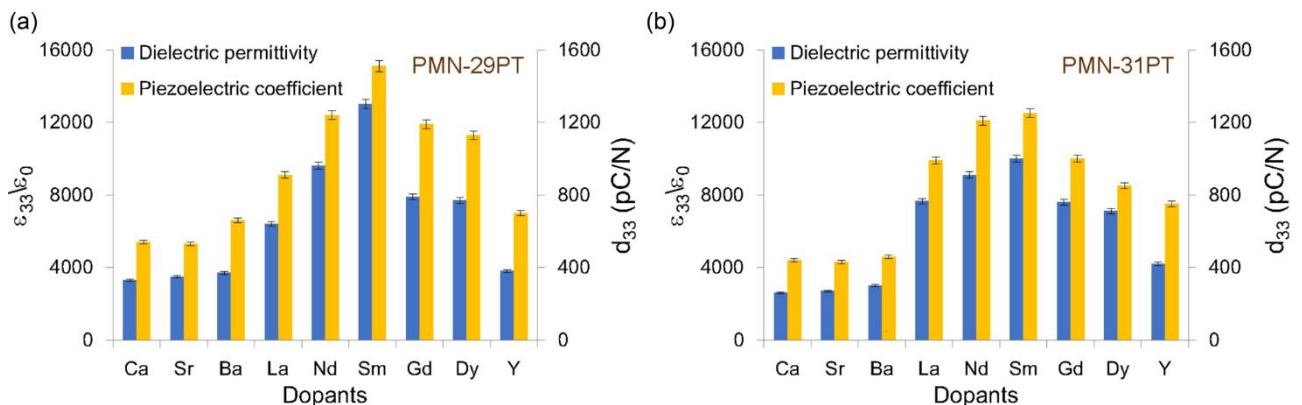
[**19**].

11 pav. (c) pateiktas Q koeficiento skaičiavimo formulės (2) pritaikymas PMN kristalo S-P priklausomybei [18]. Šiuo atveju gauta Q vertė kristalui lygi $0.026 \text{ m}^4/\text{C}^2$ [18].

12 pav. (a) pateikti deformacijos priklausomybių skirtingiems elektriniams laukams ir elektrostrikcijos priklausomybės nuo elektrinio lauko, **12 pav. (b)** grafikai nuolatinės įtampos 2 kV/cm lauke 150 °C temperatūroje poliarizuotam PMN-28PT kristalui, pagamintam Bridžmano (angl.: „Bridgman“) kristalų auginimo metodika [19]. Matyti, kad didinant elektrinį lauką, elektrostrikcijos koeficientas Q_{33} didėja nuo $0.037 \text{ m}^4/\text{C}^2$ prie 10 kV/cm iki $0.053 \text{ m}^4/\text{C}^2$ prie 80 kV/cm [19]. Elektrostrikcijos vertė matuojant tarp 20 kV/cm ir 30 kV/cm apytiksliai kinta nuo $0.044 \text{ m}^4/\text{C}^2$ iki $0.048 \text{ m}^4/\text{C}^2$.

I.VI. Retųjų žemių ir kt. elementais legiruotų PMN-PT sistemų palyginimas

Siekiant parodyti PMN-PT sistemų, legiruotų samariu ypatingumą, reikalingas palyginimas su kitomis PMN-PT sistemomis, legiruotomis kitais retųjų žemių elementais. **13 pav. (a)** pateiktas santykinų dielektrinių skvarbų ir pjezoelektrinių koeficientų palyginimas kambario temperatūroje PMN-29PT sistemoms, modifikuotoms 2.5 mol. % retųjų žemių elementų, o **13 pav. (b)** – PMN-31PT sistemų keramikoms [8]. Palyginimui su retųjų žemių elementais modifikuotomis sistemomis, į grafikus įtrauktos ir modifikuotos kalciu, bariu, stronciu [8].



13 pav. Santykinų dielektrinių skvarbų ir didelio signalo (d_{33ls}) pjezoelektrinių koeficientų palyginimas 2.5 mol. % retųjų žemių elementais modifikuotoms PMN-29PT (a), PMN-31PT (b) sistemų keramikoms kambario temperatūroje [8].

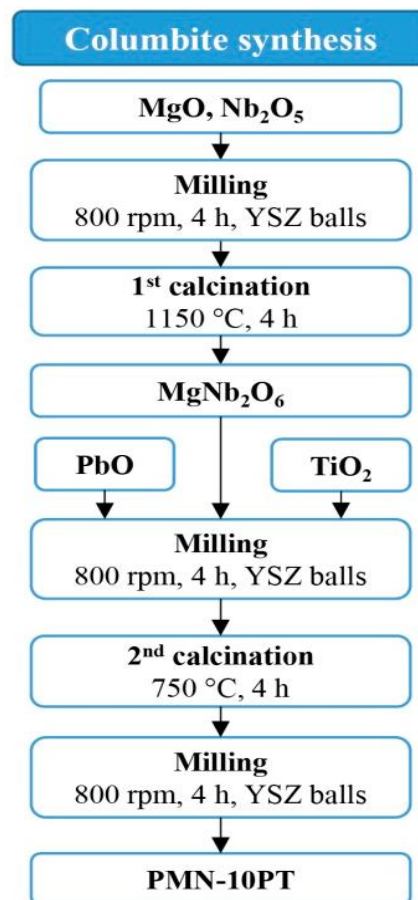
PMN-PT sistemos modifikavimas retųjų žemių elementais įdomus tuo, kad mažėjant jonų spinduliui nuo La^{3+} iki Sm^{3+} didėja tiek santykinės dielektrinės skvarbos, tiek pjezoelektrinių koeficientų vertės - nuo 700 iki 1500 pC/N [8]. Palyginimui PMN-29PT sistemos pjezoelektrinis koeficientas – 360 pC/N [8]. Toliau mažinant jonų spindulį nuo Sm^{3+} iki Y^{3+} - abu dydžiai mažėja

[8]. Legiruoiant PMN-PT sistemas Ca, Sr, Ba elementais – dielektrinės skvarbos nuo nelegiruotų sistemų verčių ženklus prieaugio nėra, o pjezoelektriniai koeficientai – 440 - 660 pC/N [8].

Kiuri temperatūros PMN-31PT bandiniams, kai jie yra legiruojami 2.5 mol. % La^{3+} , Nd^{3+} ir Sm^{3+} , nukrenta iki maždaug 97 – 98 °C [8]. Lyginant su nemodifikuota PMN-31PT sistema, Kiuri temperatūra sumažėja 62 – 63 °C (nemodifikuotos sistemos T_c yra apie 160 °C) [8]. Tuo tarpu, legiruoiant PMN-31PT bandinius 2.5 mol. % dar mažesniais retųjų žemių elementais (Gd^{3+} , Dy^{3+} ir Y^{3+}), gaunamos Kiuri temperatūros atitinkamai 107 °C, 113 °C ir 140 °C [8]. Aiškinama, kad modifikuojant PMN-PT, mažesni už Sm^{3+} jonai perovskito A – srityje pakeičia mažesnę dalį Pb^{2+} , tad ir Kiuri temperatūrų pokytis į mažesniųjų pusę (lyginant su nemodifikuota sistema) išlieka mažesnis [8].

I.VII. Kolumbito gamybos metodas medžiagų gamybai

Kolumbito gamybos metodas keramikoms susideda iš kelių pagrindinių gamybos principų. Jų aptarimui pasitelkiamas PMN-10PT keramikos gamybos pavyzdys. **14 pav.** pateikta Kolumbito sintezės schema [20].

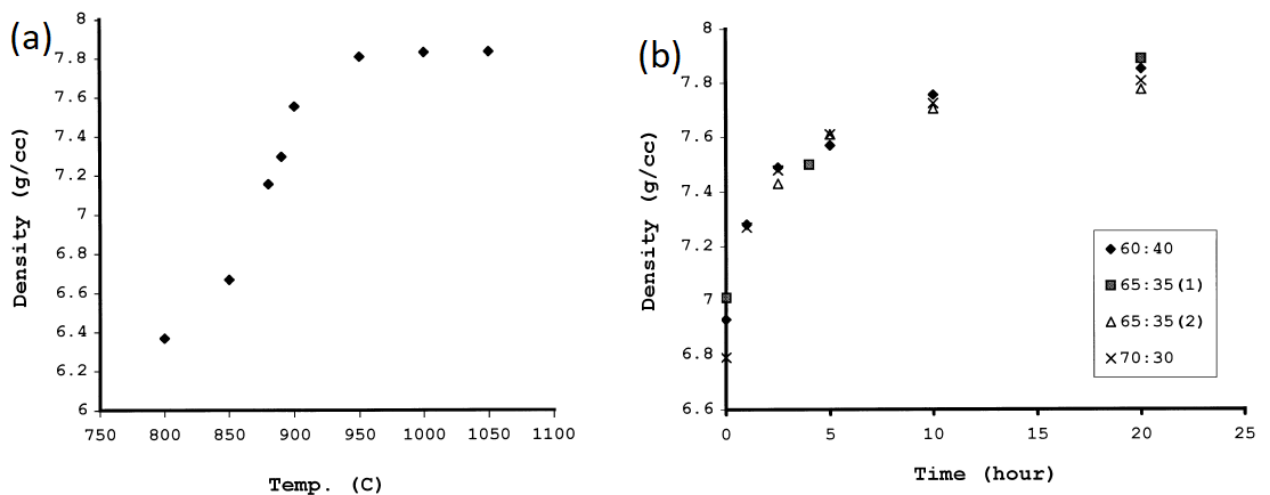


14 pav. PMN-10PT keramikos gaminimo Kolumbito metodu schema [20].

Pagal **14 pav.** schemą, pirmiausiai siekiant gauti kolumbitą $MgNb_2O_6$ padaromas MgO ir Nb_2O_5 miltelių mišinys [20]. Siekiant miltelius homogenizuoti ir sutrinti, atliekamas trinamasis malimas (**angl.:** „attrition milling“) izopropanolyje naudojant 3 mm diametro stabilizuoto YSZ (Y_2O_3) kamuoliukus, po malimo - džiovinimas [20]. Po sumalimo, išdžiovinimo, atliekamas mišinių pirmasis kalcinavimas (sukepinimas) pasirinktinoje temperatūroje, pasirinktiną trukmę – priklausomai nuo to, kokį norima gauti medžiagų tankį.

Kitame etape į sukepinimą $MgNb_2O_6$ kolumbitą įmaišomi PbO ir TiO_2 pagal molinius santykius, reikalingus gauti PMN-10PT ir mišinys yra vėl malamas prieš tai paminėtomis sąlygomis [20].

Sumalus miltelius į homogenišką mišinį, atliekamas antrasis sukepinimas pasirinktinomis sąlygomis reikalingam tankiui. Iš **15 pav. (b)** pavyzdžio tankio priklausomybės nuo sukepinimo trukmės prie 950 °C matyti, kad 60PMN-40PT ir 70PMN-30PT kompozicijų sukepinimo charakteristikos identiškos paklaidų ribose ir pasiekia maksimalią apytiksliai 7.8 g/cm³ vertę, o tai yra maždaug 96 % teorinės keramikos tankio vertės [21]. SEM nuotraukos nagrinėjamo tyrimo metu parodė, kad grūdai auga sparčiausiai per pirmąsias penkias sukepinimo valandas [21]. Tuo tarpu **15 pav. (a)** 65PMN-35PT tankio prie skirtingų sukepinimo temperatūrų grafikas dviejų valandų trukmei parodo, kad 850 – 950 °C temperatūrų ruože matomas didžiausias medžiagų sutankėjimas kepinant keramikas su 0.5 mol% PbO pertekliumi [21].



15 pav. (a) 65PMN-35PT keramikų tankio priklausomybė nuo sukepinimo temperatūros kepinant su 0.5 mol. % PbO pertekliumi 2 valandas, **(b)** 60PMN-40PT, 65PMN-35PT, 70PMN-30PT keramikų tankių priklausomybė nuo sukepinimo laiko kepinant 950 °C temperatūroje [21].

Po antrojo sukepinimo atliekamas papildomas trinamasis malimas izopropanolyje, vėliau džiovinimas [20]. Rezultate gaunama norima medžiaga, šiuo atveju PMN-10PT (**14 pav.**) [20]. Toliau medžiagos gali būti presuojamos į pasirinkto dydžio tabletes, sluoksnius ir kt.

II. Darbo metodika ir priemonės

II.I. Tirtų bandinių ir jų gamybos aprašymas

Tiriami bandiniai pagaminti panaudojant I.VII skyrelyje aptartą Kolumbito (**angl.** „Columbite“) metodą, naudojant skirtingus samario kiekius legiravimui. Nagrinėjami švino magnio niobato, švino titanato, $(1-x)\text{Pb}_{1-y}\text{Sm}_y(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{Pb}_{1-y}\text{Sm}_y\text{TiO}_3$, ($y\text{Sm-PMN-xPT}$ sistemos, kur x ir y atitinkamai x ir y išraiška mol. %) bandiniai, jų dielektrinės, pjezoelektrinės savybės. Bandinių paruošimo metu panaudotos 5 skirtingos legiruojančio samario koncentracijos ($y = 0, 0.01, 0.02, 0.025, 0.03$), Ti koncentracija fiksuota ($x=0.29$) – $y\text{Sm-PMN-29PT}$. Taip pat dielektrinės skvarbos priklausomybių palyginimui vienas bandinys pagamintas su 3 mol. % Sm-PMN-33PT sistema. Kiekvienas bandinys pagamintas naudojant 0.5 mol. % PbO perteklių.

Kolumbitas MgNb_2O_6 buvo susintetintas iš $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 100%) ir Nb_2O_5 (Sigma Aldrich, 99.9%) mišinio, kuriame panaudotas 4 mol. % MgO perteklius. Apie 150 g mišinio buvo homogenizuoti naudojant trinamąjį malimą (**angl.** „attrition milling“) (Netzsch, Vokietija) 3 valandas palaikant 500 apsisukimų per minutę sukamąjį dažnį. Trinamajam malimui pasitelktas polietileninis 500 ml tūrio maišelis, kuriame patalpinta 1300 g 3 mm skersmens rutulių, pagamintų iš itrio oksidu stabilizuoto cirkonio (YSZ) (Tosoh, Japonija), izopropilo alkoholis panaudotas kaip dispersinė terpė. Po malimo homogenizuotas mišinys džiovintas per naktį 105 °C temperatūroje ir vėliau sukepintas 4 valandas 1150 °C temperatūroje. Naudota kaitinimo ir vėsinimo sparta 5 °C/min. Po sukepinimo, milteliai buvo darkart malami trinamojo malimo metodu anksčiau paminėtomis sąlygomis.

Kolumbito milteliai kartu su likusiomis medžiagomis - PbO (Alfa Aesar, 99.9%), TiO_2 (Alfa Aesar, 99.8%) ir Sm_2O_3 (Alfa Aesar, 99.9%), buvo homogenizuoti kaip paašškinta šio skyriaus pradžioje, tik šiuo atveju naudojant planetinį malimą (**angl.:** „planetary milling“) (Retsch PM400, Vokietija) 3 valandas palaikant 200 apsisukimų per minutę sukamąjį dažnį. Planetinis malimas buvo atliktas izopropanolyje naudojant apie 150 g miltelių, 650 g 3 mm YSZ rutulių ir 500 ml talpos YSZ indelį. Po džiovinimo milteliai buvo sukepinami uždaroje aliuminio krosnyse du kartus po 2 valandas 850 °C temperatūroje. Panaudota kaitinimo ir vėsinimo sparta palaikyta 5 °C/min. Po kiekvieno sukepinimo proceso, buvo atliktas pakartotinis malimas. Po pirmojo sukepinimo, milteliai malti trinamuoju būdu naudojant aprašytas sąlygas. Milteliai po antrojo sukepinimo buvo apdirbti planetiniu malimu naudojant anksčiau aprašytas sąlygas. Po šių procesų milteliai buvo džiovinami per naktį 105 °C temperatūroje.

Sukepinti ir išdžiovinti milteliai buvo spausti į cilindro formos bandinius naudojant 300 MPa izostatinę slėgį (Autoclave Engineers, JAV). Gautos cilindro formos tabletės, kurių skersmuo 8 mm ir storis apie 7 mm. Papildomai atliktas 16 valandų trukmės sintetinimas skirtingomis temperatūromis priklausomai nuo Sm koncentracijos – 1200 °C ($y = 0, 0.01, 0.02$), 1220 °C ($y = 0.025$), 1240 °C ($y = 0.03$). Kaitinimo ir vėsinimo sparta - 5 °C/min. Sintetinimas atliktas taip pat uždaroje aliumininėje krosnyje, patalpinant dvi tabletes ~5 gramuose miltelių, kurie susideda iš PbZrO₃ su 2 mol. % PbO pertekliumi.

Bandiniai vieliniu pjūklau atpjaunami tokio dydžio, kad tilptų į bandinių celes. Vėliau sidabro pasta užtepami elektrodai ir palaiptinami keliant temperatūrą iki 500 °C ir toliau žeminant, užkepami. Optiniu mikroskopu išmatuojami elektrodų plotai, slankmačiu išmatuoti bandinių storai, kurie lygūs 0.42 - 0.61 mm.

II.II. Elektrinių ir elektromechaninių savybių matavimų aprašymas

Kompleksinės dielektrinės skvarbos matavimai atliekami panaudojant HP4824A LCR matuoklį, kuriuo išmatuojami duomenys dažniuose nuo 20 Hz iki 1 MHz. Šių matavimų metu bandinys įdedamas tarp dviejų metalinių kontaktų, atliekami bandinio talpos, nuostolių kampo tangento ($\tan \delta$) matavimai. Iš pastarųjų matavimų, panaudojant plokščiąjį kondensatoriaus modelį, gaunami kompleksinės dielektrinės skvarbos duomenys.

Kompleksinės dielektrinės skvarbos matavimams nuo 1 MHz iki 300 MHz dažnio, bandiniai talpinami bendraašės linijos gale. Taip matuojamas kompleksinis atspindžio koeficientas panaudojant Agilent 8714ET vektorinį grandinių analizatorių. Tikslėsių rezultatų gavimui naudojamas daugiamodžio kondensatoriaus (**angl.** „multimode capacitor“) modelis. Jis įskaičiuoja aukštesnių eilių modas sklindančias bandiniu [22].

Temperatūrinės priklausomybės matuotos naudojant Keithley Integra 2700 multimetą su T - tipo termopora arba 100 omų platinine varža bandinį užkaitinus iki 500 K temperatūros ir vėliau vėsinant iki kambario.

Vogel-Fulcher analizės parametrai (T_{VF} , E_a) gauti aproksimuojant dielektrinės skvarbos realiosios dalies maksimumų dažnių priklausomybes nuo dielektrinės skvarbos maksimumo temperatūros Vogel-Fulcher lygtimi:

$$f = f_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{k \cdot (T_m - T_{VF})}}, \quad (3)$$

kur T_m – dielektrinės skvarbos maksimumo temperatūra naudojamame dažnyje, T_{VF} – Vogel-Fulcher užšalimo temperatūra, f_0 – relaksacijos dažnis begalinėje temperatūroje, k – Bolcmano konstanta.

Feroelektriniams relaksoriams dielektrinės skvarbos realios dalies ε' temperatūrinės priklausomybės analizuojamos aproksimuojant modifikuota Kiuri-Weiso (**angl.:** „Curie-Weiss“) lygtimi:

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T - T_{\varepsilon_m})^\gamma}{C_1}, \quad (4)$$

kur C_1 ir γ yra konstantos ir $1 < \gamma < 2$, ε_m – maksimali dielektrinė skvarba, T_m – maksimalios dielektrinės skvarbos temperatūra.

Poliarizacijos – elektrinio lauko (P–E) ir deformacijos (angl. „strain“) – elektrinio lauko (S–E) histerezės kilpos pamatuotos naudojant aixACCT TF 2000 analizatorių, sujungtą su TREK 609E aukštos įtampos signalų generatoriumi. Iš pastarųjų rezultatų sudaromos ir deformacijos – poliarizacijos (S-P) kilpos. Prieš atliekant aukštos įtampos matavimus, bandinys yra patalpinamas į transformatorinį tepalą matavimo celėje tarp dviejų kontaktų. Histerezės kilpų matavimams pasitelktas pjūklo formos signalas, kurio dažnis - 10 Hz, maksimalus elektrinis laukas - apie 27 kV/cm. Matavimai atlikti nuo kambario temperatūros kas 10 K, temperatūrų intervale tarp – 60 °C ir 180 °C.

Elektrostrikcijos koeficientas išilgai elektrinio lauko krypties analizuojamas taikant literatūros apžvalgoje aptartą Q_{33} formulę deformacijos – poliarizacijos (S-P) (**angl.:** „strain-polarization“) histerezės kilpoms (2). S-P duomenims teigiamo elektrinio lauko kryptimi 20 K virš dielektrinės skvarbos maksimumo temperatūros pritaikoma priklausomybė:

$$S_{33} = Q_{33}P_3^2, \quad (2)$$

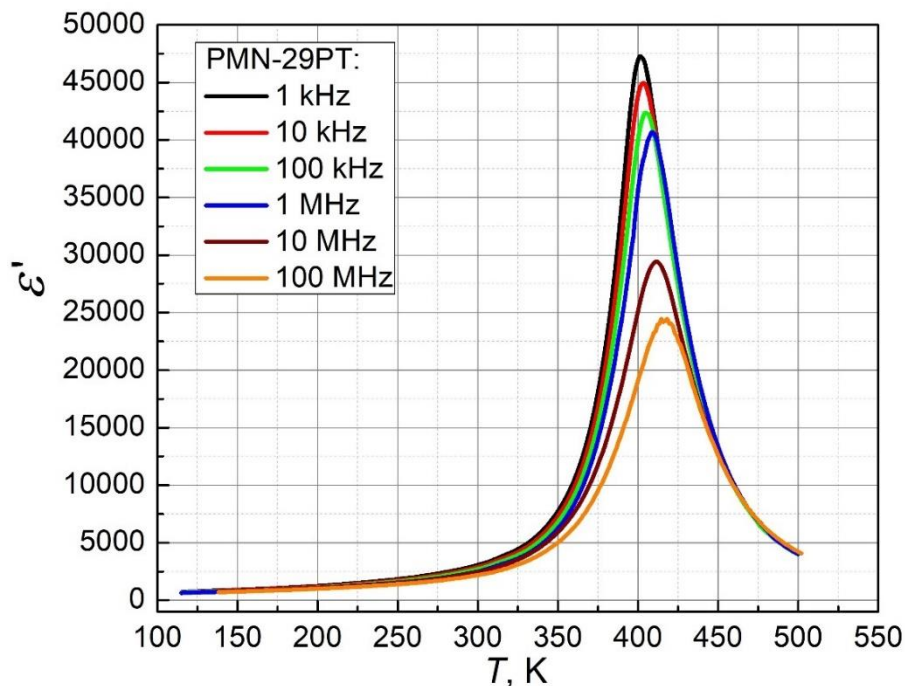
kur S_{33} – išilginės deformacijos dydis, P_3 – poliarizacijos dydis [18].

Pjezoelektriniai mažo signalo koeficientai d_{33ss} gauti aproksimuojant deformacijos - elektrinio lauko (S-E) kilpas tiesiškai iki ± 0.6 kV/cm elektrinio lauko, tuo tarpu pjezoelektriniai didelio signalo koeficientai d_{33ls} , liekamoji poliarizacija (P_r) paskaičiuoti pačios matavimo įrangos (aixACCT TF 2000).

Visi gauti duomenys apdorojami programa „Origin“. Sudaromi grafikai, kuriems atliekama analizė, skirtingų bandinių rezultatų palyginimas.

III. Matavimų rezultatai ir jų aptarimas

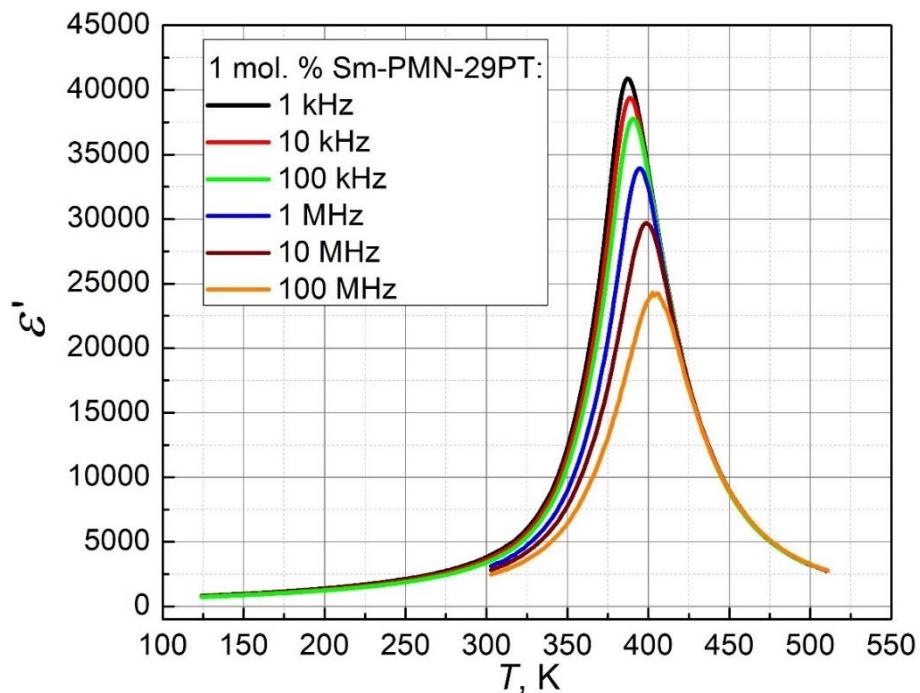
III.I. Sm-PMN-29PT dielektrinės skvarbos realiosios dalies temperatūrinės priklausomybės



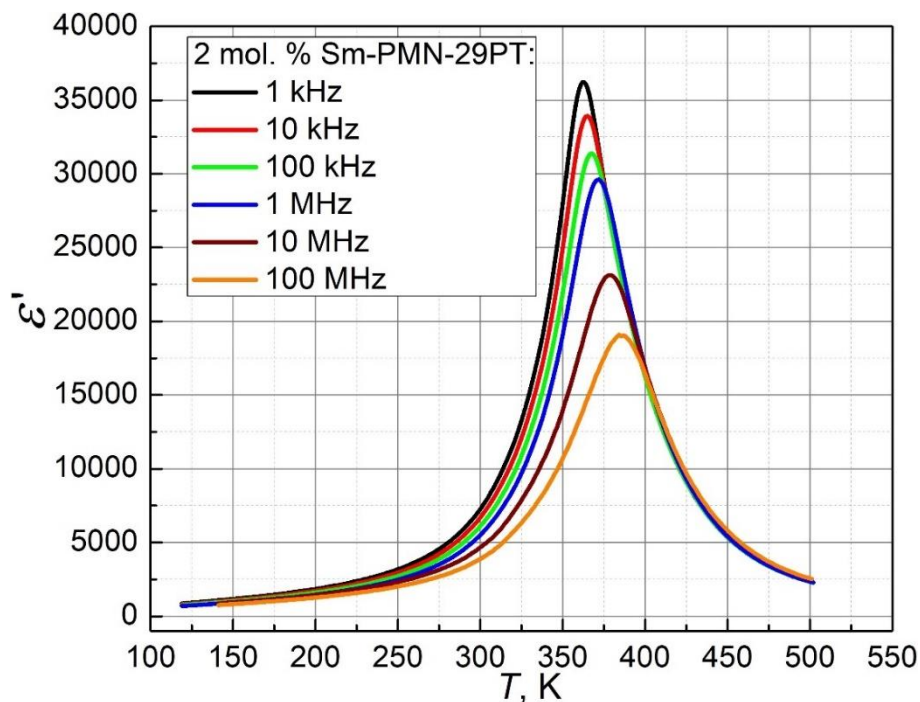
16 pav. Nemodifikuotos PMN-29PT keramikos bandinio dielektrinės skvarbos realiosios dalies priklausomybės nuo temperatūros dažniuose nuo 1 kHz iki 100 MHz, kai bandinys yra vėsinaamas.

Dielektrinės skvarbos PMN-29PT realiosios dalies temperatūrinės priklausomybės grafikas (**16 pav.**) parodo, jog jam pasireiškia feroelektriniams relaksoriams būdingos savybės. Priklausomybė yra panaši į literatūros apžvalgoje pateikto bandinio (**5 pav.**). Kiekvienas dažnių pokytis aukštyn per dekadą, lemia maksimumo temperatūros $T_{\epsilon'_{max}}$ pokytį į aukštesniųjų temperatūrų pusę. Dielektrinės skvarbos pikas plėtėja, o tuo tarpu maksimalios ϵ'_{max} dielektrinės skvarbos vertės mažėja. Pastarieji pokyčiai yra dielektrinės dispersijos požymiai.

Lyginant su teorijoje aptartu pavyzdžiu (**4 pav.**), dielektrinės skvarbos realiosios dalies vertės PMN-29PT nelegiruotai keramikai gautos tos pačios eilės (**16 pav.**) – 47313 prie 402 K temperatūros 1 kHz dažnyje. Lyginant su kitu pavyzdžiu (**5 pav.**), mūsų tyrime gautos vertės yra eile didesnės. $T_{\epsilon'_{max}}$ yra panaši su straipsniuose aptartomis (405.15 K [5], 423.15 K [4]).



17 pav. 1 mol. % Sm-PMN-29PT keramikos bandinio dielektrinės skvarbos realiosios dalies priklausomybės nuo temperatūros dažniuose nuo 1 kHz iki 100 MHz, kai bandinys yra vėsinamas.

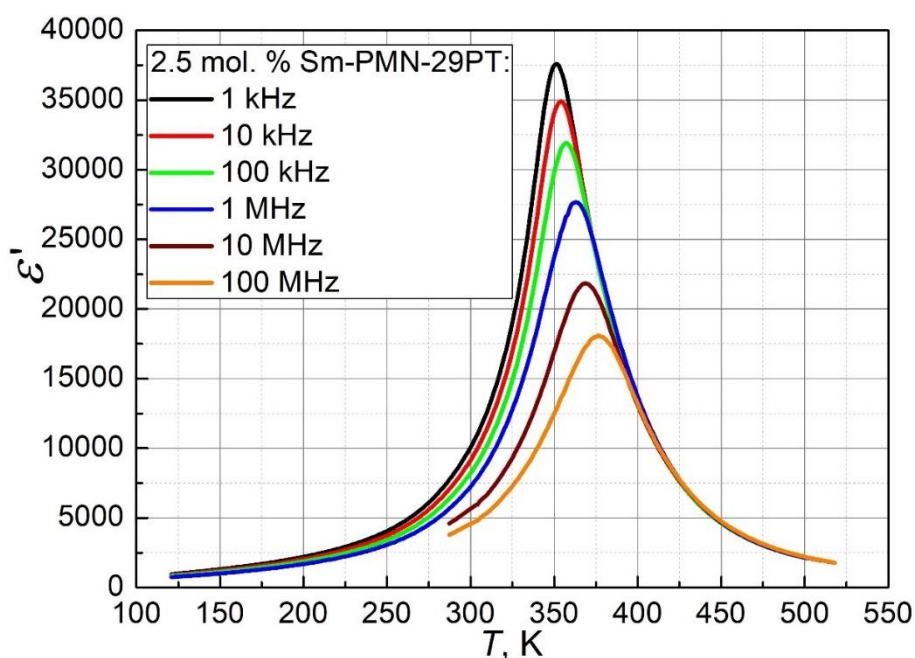


18 pav. 2 mol. % Sm-PMN-29PT keramikos bandinio dielektrinės skvarbos realiosios dalies priklausomybės nuo temperatūros dažniuose nuo 1 kHz iki 100 MHz, kai bandinys yra vėsinamas.

Toliau pateiktas dielektrinės skvarbos realiosios dalies temperatūrinės priklausomybės grafikas 1 mol. % samario modifikuotam PMN-29PT bandiniui (**17 pav.**). Matyti, jog jam pasireiškia tokios pačios savybės kaip ir nmodifikuotam bandiniui. Dielektrinės skvarbos maksimumo vertė gauta

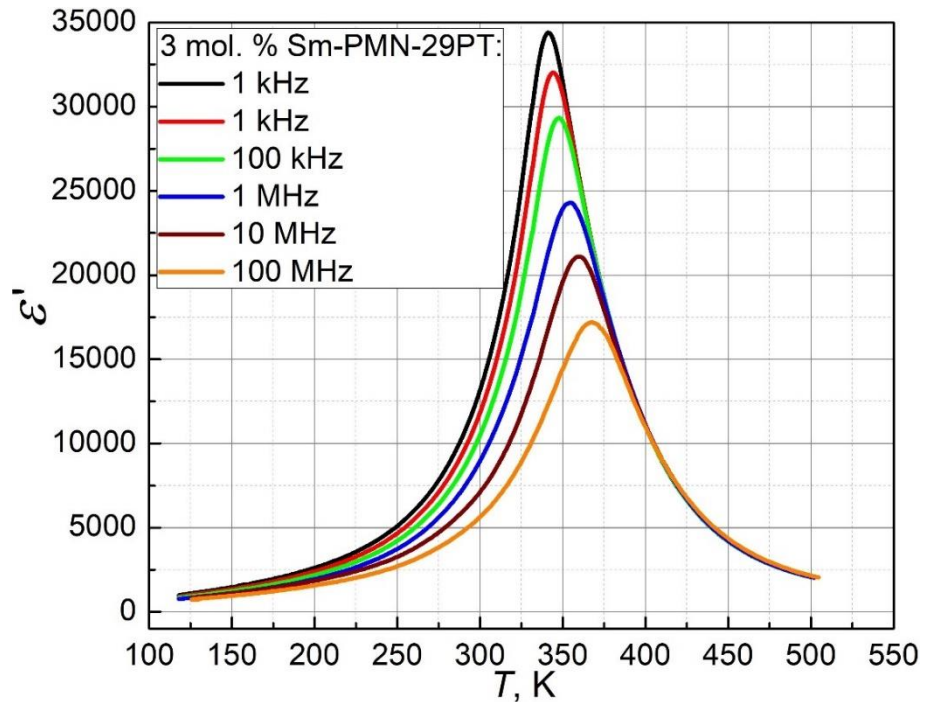
mažesnė nei nemodifikuotam bandiniui, taip pat žemyn pasislenka ir maksimumo temperatūra – 40891 prie 387 K temperatūros 1 kHz dažnyje. Lyginant su nemodifikuota sistema, $T_{\epsilon'_{max}}$ skirtumas 15 K.

Dielektrinės skvarbos realiosios dalies temperatūrinės priklausomybės grafikas 2 mol. % samario modifikuotam PMN-29PT bandiniui (**18 pav.**) parodo tas pačias tendencijas, kaip ir modifikuotam 1 mol. % samario. Dielektrinės skvarbos maksimumas, jo temperatūra gauti dar mažesnės vertės nei modifikuotam 1 mol. % Sm bandiniui. Gauta dielektrinė skvarba 36232 prie 363 K temperatūros 1 kHz dažnyje. Lyginant su nemodifikuota sistema (**16 pav.**), $T_{\epsilon'_{max}}$ pasislenka žemyn per 39 K.

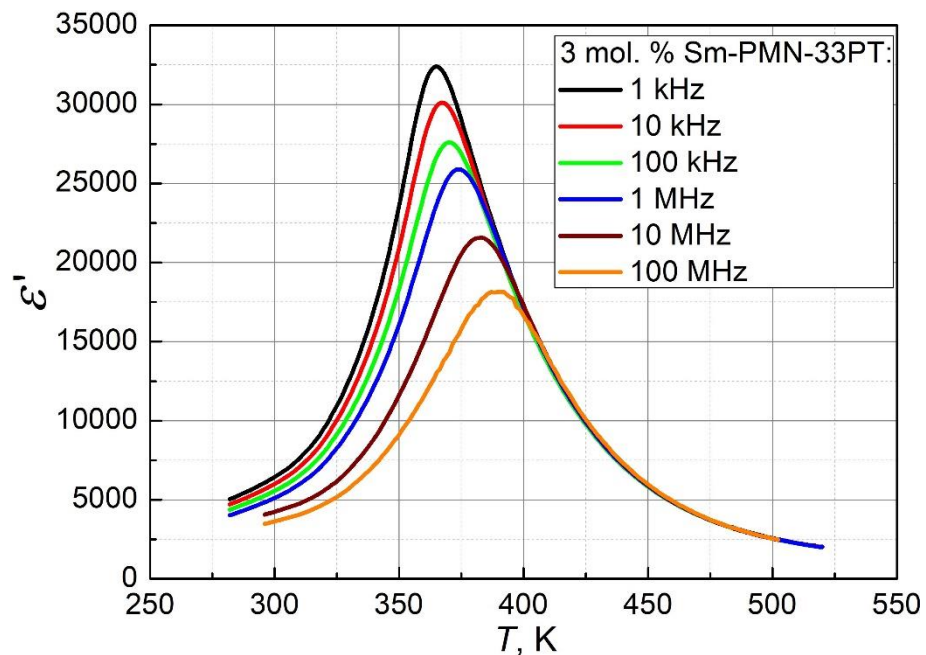


19 pav. 2.5 mol. % Sm-PMN-29PT keramikos bandinio dielektrinės skvarbos realiosios dalies priklausomybės nuo temperatūros dažniuose nuo 1 kHz iki 100 MHz, kai bandinys yra vėsinamas.

Skirtingai nei teorijoje aptartam pavyzdžiui 2.5 mol. % Sm-PMN-30PT kompozicijai (**9 pav. (b)**), 2.5 mol. % Sm-PMN-29PT bandinio dielektrinės skvarbos realiosios dalies maksimumas gautas didesnis lyginant su 2 mol. % Sm bandiniu (**19 pav.**). 1 kHz dažnyje jis yra lygus 37578 ties 351 K temperatūra. Didinant samario molinę koncentraciją toliau iki 3 mol. % gaunama vertė 34391, t.y apie 8.5 % mažesnė lyginant su 2.5 mol. % Sm ties 341 K. $T_{\epsilon'_{max}}$ 2.5 mol. %, 3 mol. % Sm-PMN-29PT bandiniams sumažėja ir lyginant su nemodifikuota keramika atitinkamai lygūs 51 K ir 61 K.



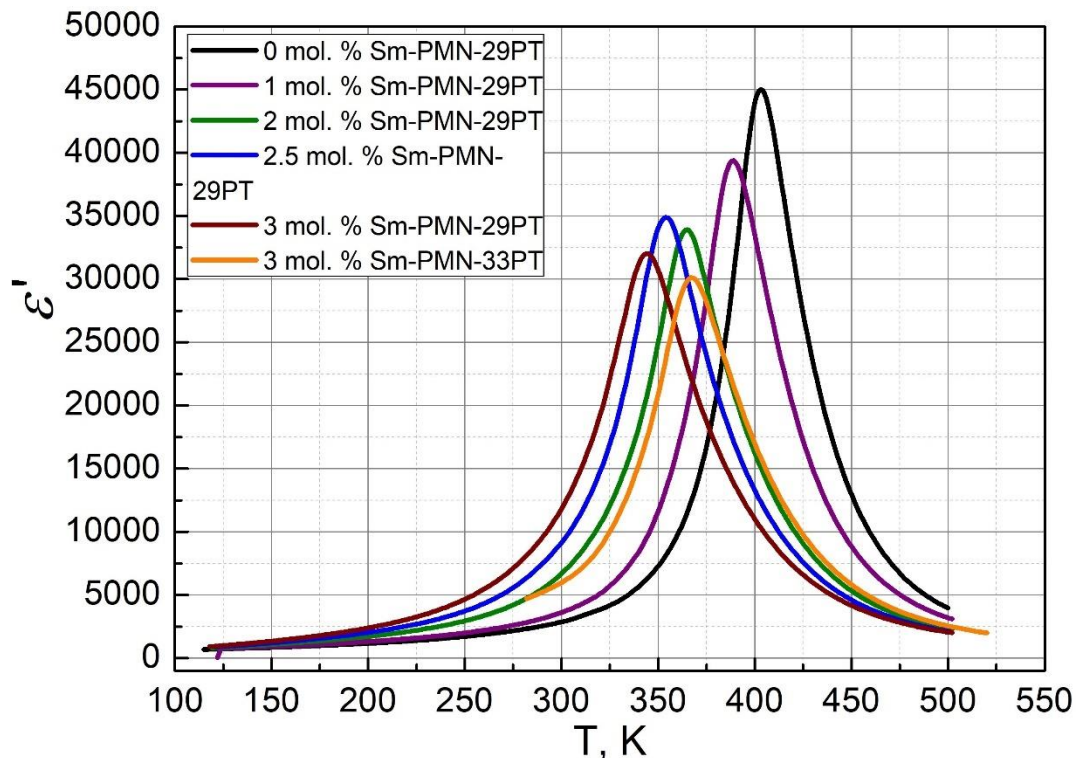
20 pav. 3 mol. % Sm-PMN-29PT keramikos bandinio dielektrinės skvarbos realiosios dalies priklausomybės nuo temperatūros dažniuose nuo 1 kHz iki 100 MHz, kai bandinys yra vėsinamas.



21 pav. 3 mol. % Sm-PMN-29PT keramikos bandinio dielektrinės skvarbos realiosios dalies priklausomybės nuo temperatūros dažniuose nuo 1 kHz iki 100 MHz, kai bandinys yra vėsinamas.

Palyginimui, pateikiamas dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės grafikas 3 mol. % Sm-PMN-33PT keramikai (**21 pav.**). Gautos vertės – 1 kHz maksimali dielektrinė skvarba 32397 prie 365 K temperatūros. Lyginant temperatūros poslinkį su 3 mol% Sm-PMN-29PT, maksimumo temperatūra pasislenka per 24 K į aukštesnių temperatūrų pusę. Kaip ir aptarta teorijoje, didinant

švino titanato molinę dalį PMN-*X*PT sistemoje, dielektrinė skvarba mažėja, maksimumo temperatūra padidėja.



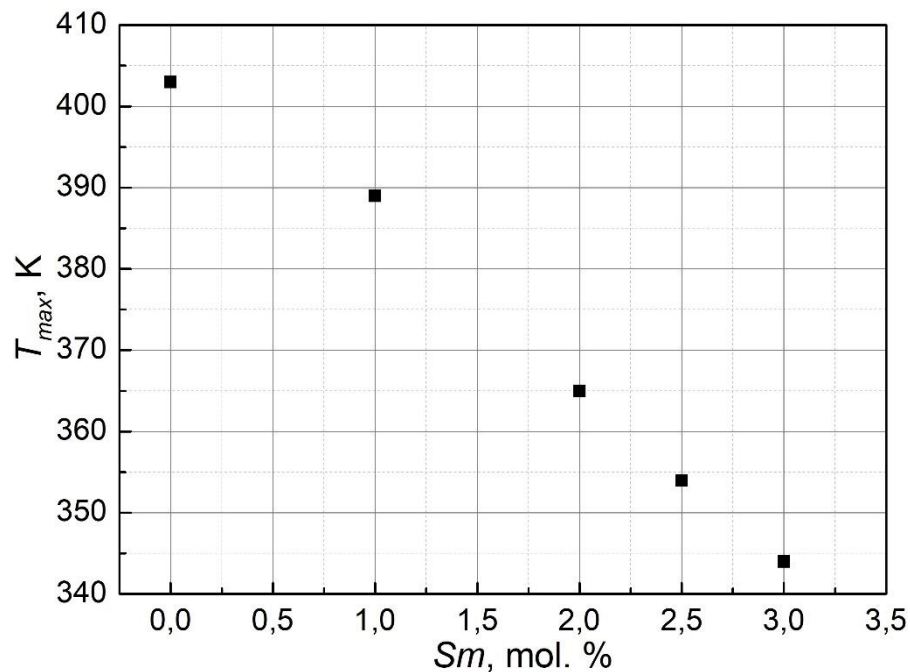
22 pav. 0 - 3 mol. % Sm-PMN-29PT ir 3 mol. % Sm-PMN-33PT keramikų bandinių dielektrinės skvarbos realiųjų dalių priklausomybės nuo temperatūros 10 kHz dažnyje, kai bandinys yra vėsinamas.

Pateiktas bendras visų koncentracijų dielektrinių skvarbų realiųjų dalių palyginimas ties 10 kHz dažniu (**22 pav.**). Didinant samario kiekį dielektrinės skvarbos pikas platėja ir tampa ne toks staigus, Kiuri temperatūros mažėja. 3 mol% Sm-PMN-33PT bandinys kaip ir tikėtasi turėjo mažesnę ϵ'_{max} vertę nei taip pat modifikuotas PMN-29PT ir didesnę maksimumo temperatūrą. Tokios pačios tendencijos matomos ir iš Kiuri-Veiso aproksimacijų ties 10 kHz dažniu (**23 pav.**).

Iš aproksimacijų modifikuotu Kiuri-Veiso dėsnio γ Sm-PMN-29PT sistemai (**4**) 10 kHz dažnyje visiems bandiniams (**23 pav.**) matyti, kad dielektrinės skvarbos maksimumo temperatūros didinant samario kiekį mažėja apytikriai tiesiškai, kaip pateikta PMN-30PT sistemai literatūros apžvalgoje (**9 pav. (b)**). Dielektrinės skvarbos maksimumo temperatūros poslinkiai kas 1 mol. % svyruoja nuo 13 K iki 24 K (žr. **Lentelė 2**). Iš Kiuri-Veiso aproksimacijų gauti γ koeficientai visiems bandiniams artėja į 2. Kiuri konstantos C_1 augant samario kiekiui mol. % auga apytikriai paraboliskai ir pasiekia vertes nuo 4.14×10^7 iki 5.39×10^7 (**24 pav., Lentelė 2**).

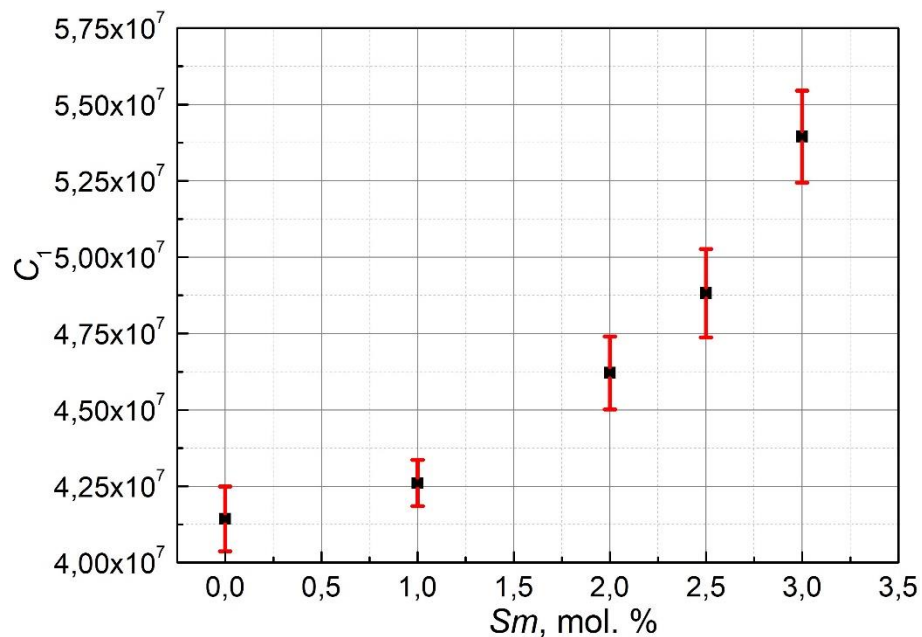
Lentelė 2 Kiuri-Veiso aproksimacijų pagal (4) formulę 0 – 3 mol. % Sm-PMN-29PT bandiniams gauti parametrai 10 kHz dažnyje.

	0 mol% Sm-PMN- 29PT	1 mol% Sm-PMN- 29PT	2 mol% Sm-PMN- 29PT	2.5 mol% Sm-PMN- 29PT	3 mol% Sm-PMN- 29PT
$T_{\varepsilon'_{max}}$	403 K	389 K	365 K	354 K	344 K
$1/\varepsilon$	2.3872×10^5	2.7232×10^5	3.2731×10^5	3.0401×10^5	3.267×10^5
C_1	4.1431×10^7	4.2604×10^7	4.6211×10^7	4.8821×10^7	5.3944×10^7
γ	$\gamma \rightarrow 2$	$\gamma \rightarrow 2$	$\gamma \rightarrow 2$	$\gamma \rightarrow 2$	$\gamma \rightarrow 2$

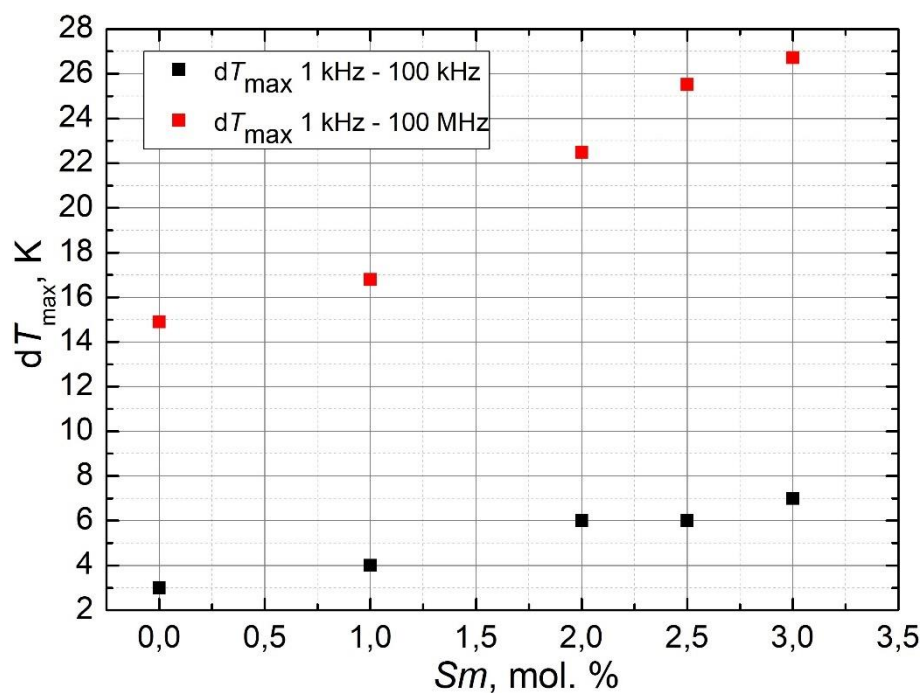


23 pav. Sm-PMN-29PT keramikų bandinių dielektrinės skvarbos maksimumo temperatūros priklausomybė nuo samario kiekio 10 kHz dažnyje.

Iš dielektrinės skvarbos maksimumo temperatūros poslinkio nuo samario kiekio mol. % (dT_{max} (Sm)) grafiko (25 pav.) matoma tendencija, kad poslinkis yra nedidelis ir palyginamas su teorijoje aptartu. Gautas poslinkis PMN-29PT sistemai tarp 1 – 100 kHz yra apytikriai 1 – 2 K didinant samario kiekį kas 1 mol. %, maksimali vertė yra 3 mol. % Sm-PMN-29PT bandiniui ir lygi 7 K. Teorijoje aptartos poslinkio vertės nuo 2 K iki 3 K kas 1 mol. %.

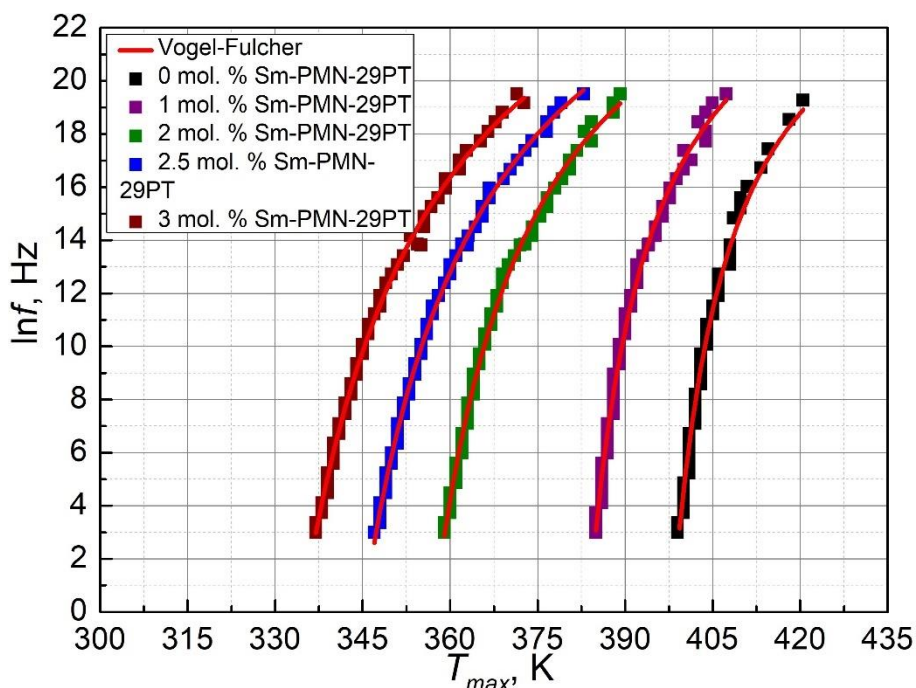


24 pav. Sm-PMN-29PT keramikų bandinių Kiuri konstantos C_1 priklausomybė nuo samario kiekio 10 kHz dažnyje.



25 pav. Sm-PMN-29PT keramikų bandinių dielektrinės skvarbos realiosios dalies maksimumo temperatūros poslinkio priklausomybės nuo samario kiekio tarp 1 kHz – 100 kHz (juodi kvadratėliai) ir tarp 1 kHz - 100 MHz (raudoni kvadratėliai).

III.II. Sm-PMN-29PT bandinių Vogel-Fulcher aproksimacijos

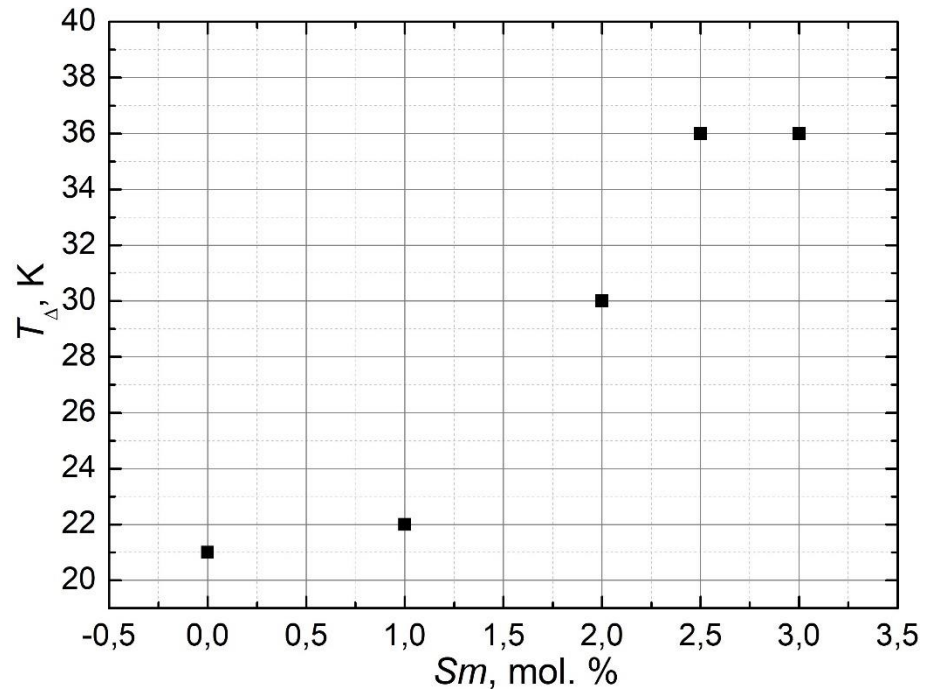


26 pav. Sm-PMN-29PT bandinių dielektrinės skvarbos realiosios dalies maksimumų dažnių priklausomybės nuo dielektrinės skvarbos maksimumo temperatūros, raudonos linijos – aproksimacijos Vogel-Fulcher dėsnium.

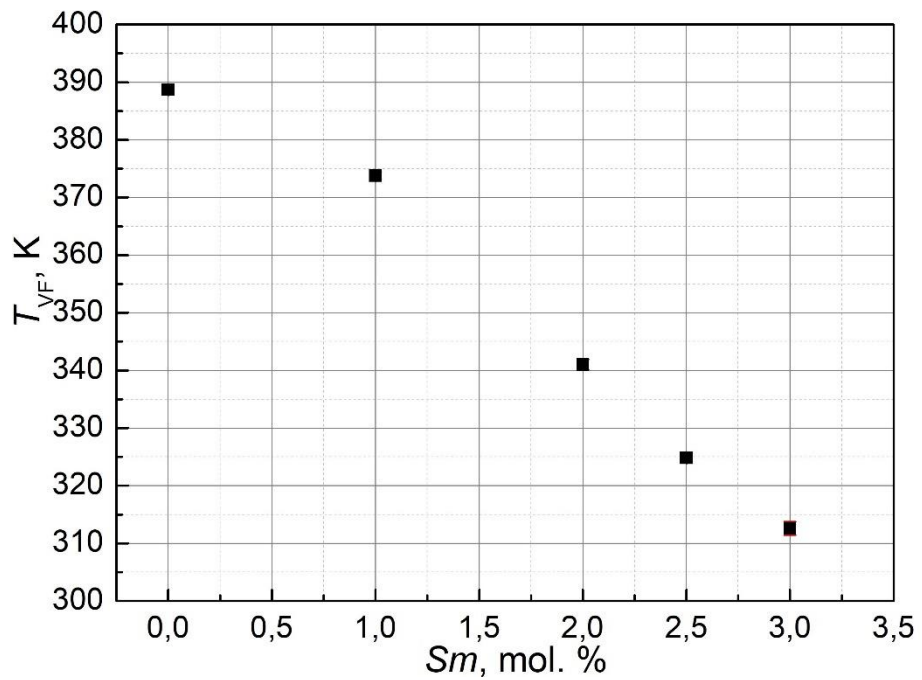
Iš dielektrinės skvarbos matavimų duomenų ties kiekvienu dažniu išrinktos temperatūros, kuriose dielektrinės skvarbos realioji dalis pasiekia maksimumą ir atliktos aproksimacijos Vogel-Fulcher dėsnium (3) (26 pav.). Pagrindžiamas teiginys, kad didinant samario kiekį medžiagoje, sustiprinamos feroelektrinių relaksorių savybės – dielektrinių skvarbų maksimumų temperatūrų intervalai per vienodus matuotų dažnių ruožus tampa vis didesni (27 pav.).

Vogel-Fulcher temperatūra T_{VF} mažėja didinant samario kiekį medžiagoje (28 pav.). Nuo 1 mol. % iki 3 mol. % Sm-PMN-29PT sistemoje T_{VF} kinta tiesiškai.

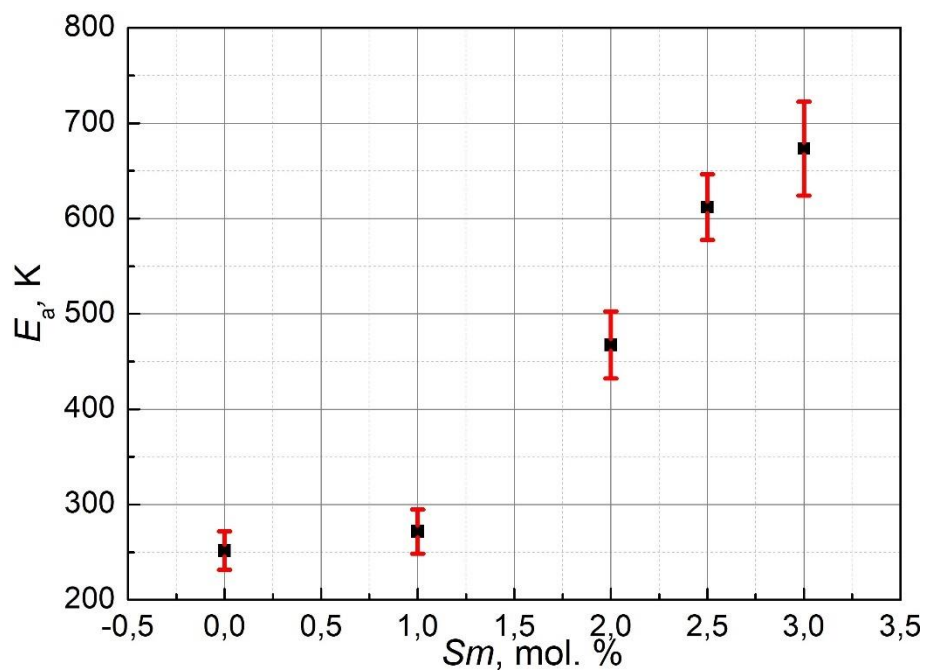
Atvirkštines tendencijas nei T_{VF} , galima apibendrinti aktyvacijos energijai E_a – ji didinant samario kiekį didėja (29 pav.). Priklausomybė PMN-29PT sistemai nuo modifikavimo 1 mol. % samario paklaidų ribose kinta tiesiškai.



27 pav. Sm-PMN-29PT bandinių dielektrinės skvarbos realiosios dalies maksimumų temperatūrų diapazonų priklausomybė nuo samario kiekio.



28 pav. Sm-PMN-29PT bandinių Vogel-Fulcher temperatūros T_{VF} priklausomybė nuo samario kiekio.

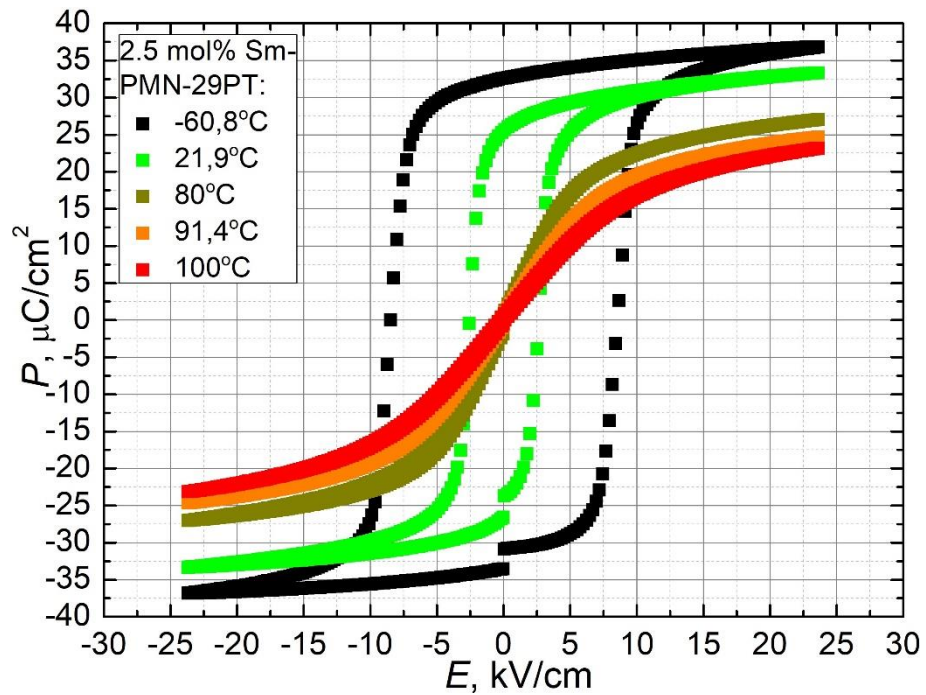


29 pav. Sm-PMN-29PT bandinių aktyvacijos energijos E_a priklausomybė nuo samario kiekio.

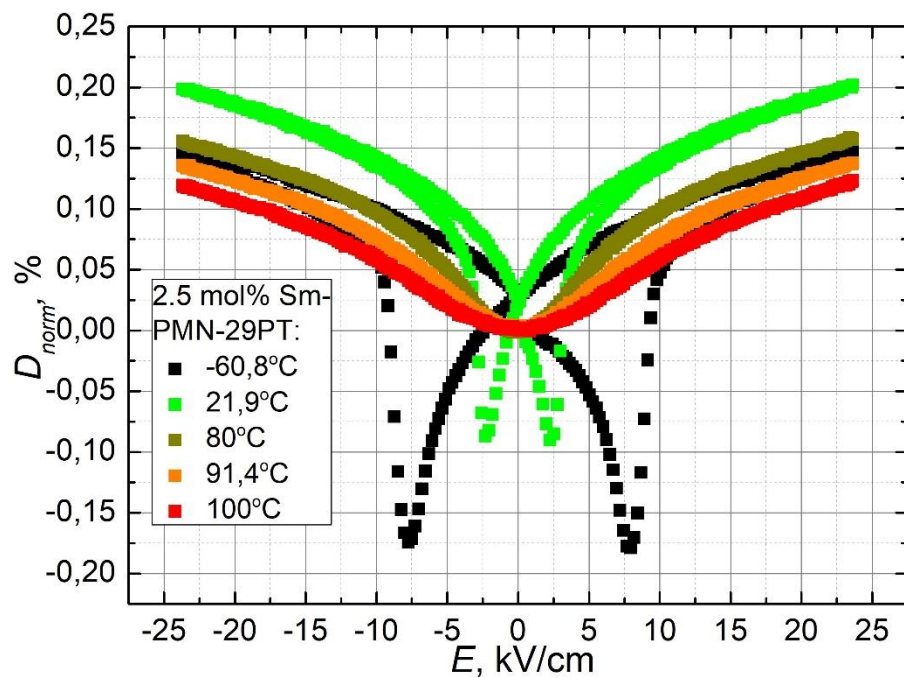
III.III. Sm-PMN-29PT bandinių histerezės kilpų priklausomybės

Žemiau esančiame grafike pateiktas P-E histerezės kilpų keliose temperatūrose pavyzdys 2.5 mol. % Sm-PMN-29PT bandiniui (**30 pav.**). Iš jo matoma tendencija, kad histerezės kilpos nuo žemiausiose temperatūrose pasiekia didesnę maksimalią ir liekamąją poliarizaciją, taip pat yra platesnės, atitinkamai ir koercinis laukas didesnis. Augant temperatūrai tiek koercinis laukas, tiek maksimali poliarizacija mažėja, P-E histerezės kilpos tampa siauresnės.

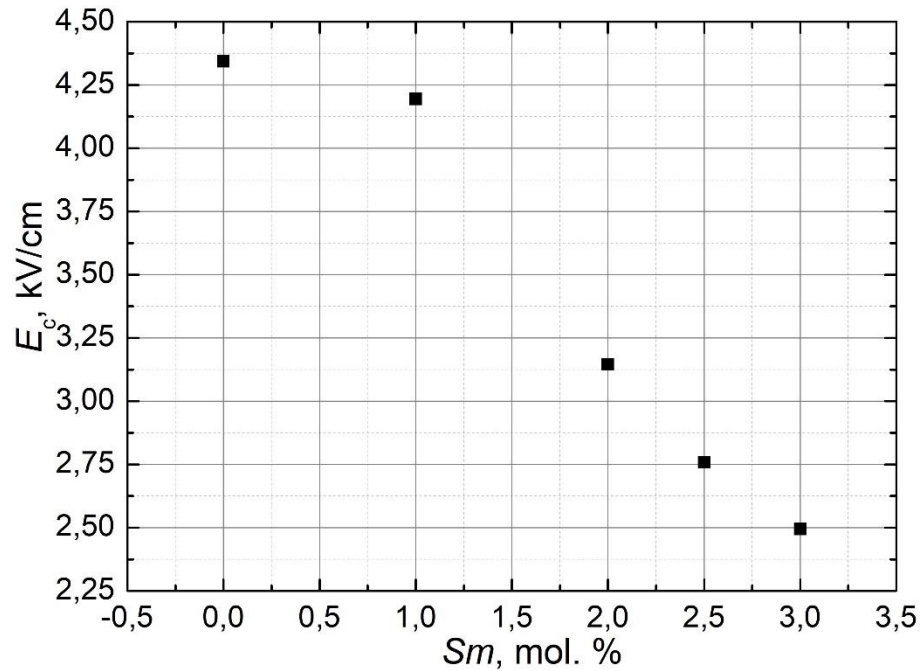
31 pav. grafike pateiktas S-E histerezės kilpų keliose temperatūrose pavyzdys 2.5 mol. % Sm-PMN-29PT bandiniui. Iš jo matyti, kad keramika aukščiausią deformaciją nuo elektrinio lauko pasiekia ties kambario temperatūra. Nuo kambario temperatūros, tiek ją žeminant, tiek didinant deformacijos maksimalios vertės mažėja. Vadinama S-E kilpos „drugelio“ forma tampa vis ryškesnė temperatūrą mažinant nuo aukščiausios iki žemiausių.



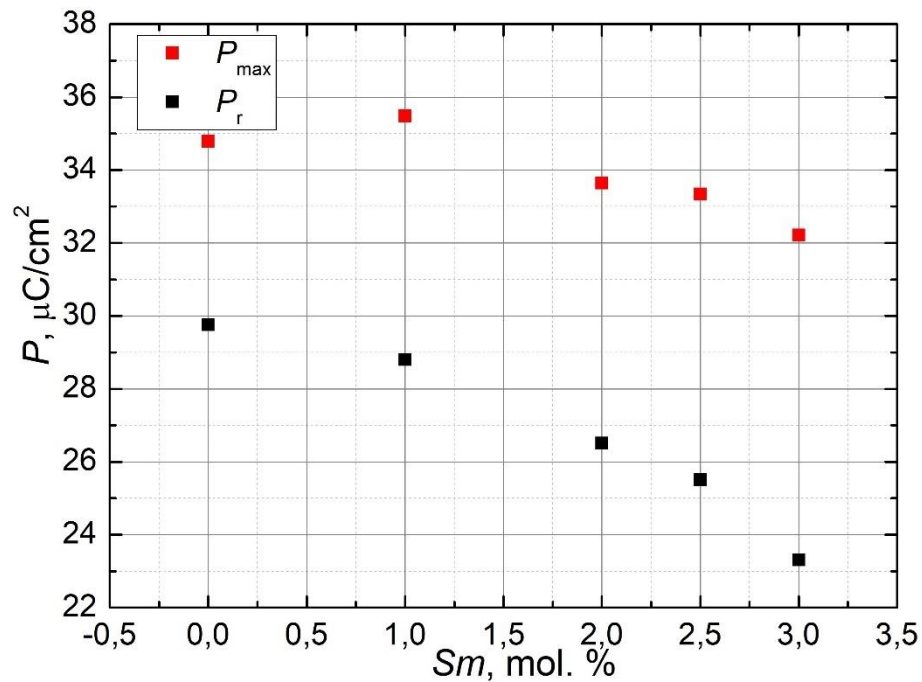
30 pav. 2.5 mol. % Sm-PMN-29PT bandinio poliarizacijos-elektrinio lauko (P-E) histerezės kilpos ties keliomis temperatūromis 10 Hz pjūklo formos signalui.



31 pav. 2.5 mol. % Sm-PMN-29PT bandinio deformacijos-elektrinio lauko (S-E) histerezės kilpos ties keliomis temperatūromis 10 Hz pjūklo formos signalui.



32 pav. Sm-PMN-29PT bandinių koercinio elektrinio lauko priklausomybė nuo samario kiekio ties kambario temperatūra.



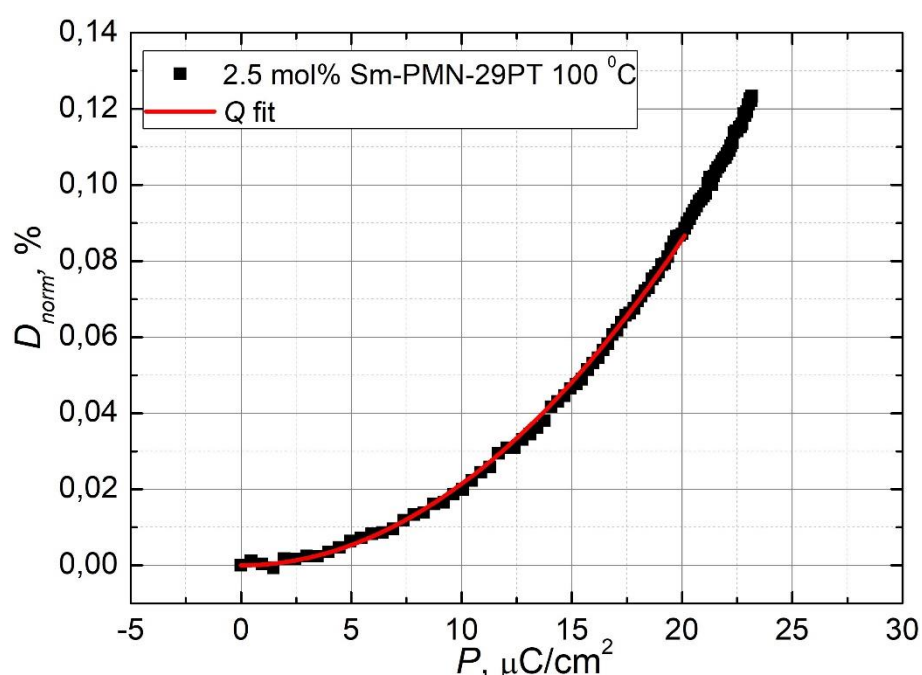
33 pav. Sm-PMN-29PT bandinių liekamosios (juodi kvadratai) ir maksimalios (raudoni kvadratai) poliarizacijos verčių priklausomybės nuo samario kiekio ties kambario temperatūra.

Toliau nagrinėjami visų bandinių P-E kilpų pagrindiniai parametrai kambario temperatūroje. **32 pav.** pateiktos 0 - 3 mol. % Sm-PMN-29PT bandinių koercinio elektrinio lauko priklausomybės nuo samario kiekio mol. % ties kambario temperatūra. Lyginant su teorijoje aptartu grafiku PMN-30PT

sistemai (**8 pav.**), matoma tokia pati tendencija, kad legiruojujant PMN-29PT sistemą vis didesniu samario kiekiu, koercinis laukas linkęs apytikriai tiesiškai mažėti. Taip yra dėl medžiagos tetragoninės struktūros stabilizavimosi taip sumažinant keramikų feroelektriškumą [15]

Tiek liekamoji poliarizacija P_r , tiek maksimali poliarizacija P_{max} didėjant samario kiekiui modifikuotoje PMN-29PT sistemoje yra linkusi mažėti (**33 pav.**). Liekamosios poliarizacijos verčių mažėjimas taip pat aiškinamas tetragoninės struktūros stabilizavimosi sistemoje didinant samario kiekį [15].

III.IV. Sm-PMN-29PT elektrostrikcijos, pjezoelektriniai koeficientai

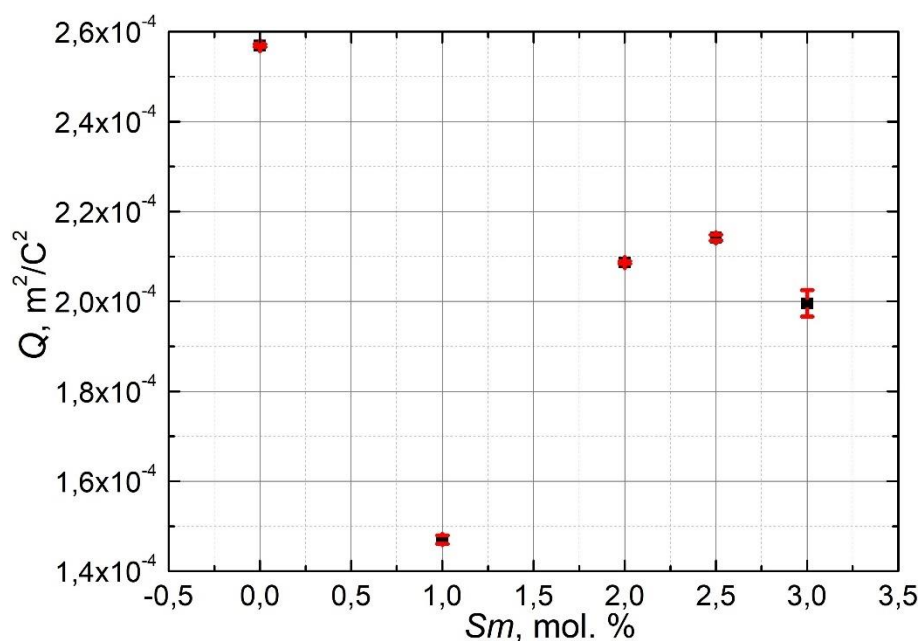


34 pav. 2.5 mol% Sm-PMN-29PT deformacijos – poliarizacijos priklausomybės grafikas teigiamo elektrinio lauko kryptimi (nuo mažiausios deformacijos vertės iki maksimalios) ties 100 °C temperatūra, raudona linija - aproksimacija elektrostrikcijos koeficiento formule (2).

Iš sudarytų deformacijos – poliarizacijos grafikų visiems bandiniams teigiamo elektrinio lauko kryptimi nuo 0 kV/cm iki maksimalios lauko vertės, padarytos aproksimacijos pagal (2) formulę. Pateiktas grafiko pavyzdys 2.5 mol. Sm-PMN-29 PT sistemai (**34 pav.**). Gautas elektrostrikcijos koeficientų vertės (**Lentelė 3**). Iš **35 pav.** matoma tendencija, kad didinant samario kiekį PMN-29PT sistemoje nuo 1 mol% iki 2.5 mol% - elektrostrikcijos koeficientas teigiamo lauko kryptimi auga. Tuo tarpu didžiausia vertė gauta nemodifikuotam bandiniui. Ties 3 mol. % samario elektrostrikcijos koeficiento vertė gauta mažesnė nei 2.5 mol. % Sm. Bendru požiūriu, kitimas yra menkas – didžiausias skirtumas tarp verčių tėra apie $1.1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{C}^2$.

Lentelė 3 Aproximacijų pagal (2) formulę Sm-PMN-29PT bandiniams gauti elektrostrikcijos koeficientai ties temperatūra, kuri yra apie 20 °C virš dielektrinės skvarbos maksimumo temperatūros.

	0 mol% Sm-PMN- 29PT	1 mol% Sm-PMN- 29PT	2 mol% Sm-PMN- 29PT	2.5 mol% Sm-PMN- 29PT	3 mol% Sm-PMN- 29PT
$Q, \text{m}^2/\text{C}^2$	2.5692×10^{-4}	1.4702×10^{-4}	2.0864×10^{-4}	2.1415×10^{-4}	1.9954×10^{-4}
$Q_{\text{err}}, \text{m}^2/\text{C}^2$	3.1228×10^{-7}	9.1735×10^{-7}	2.9366×10^{-7}	6.5644×10^{-7}	2.9618×10^{-6}
$T, ^\circ\text{C}$	150	130	110	100	90

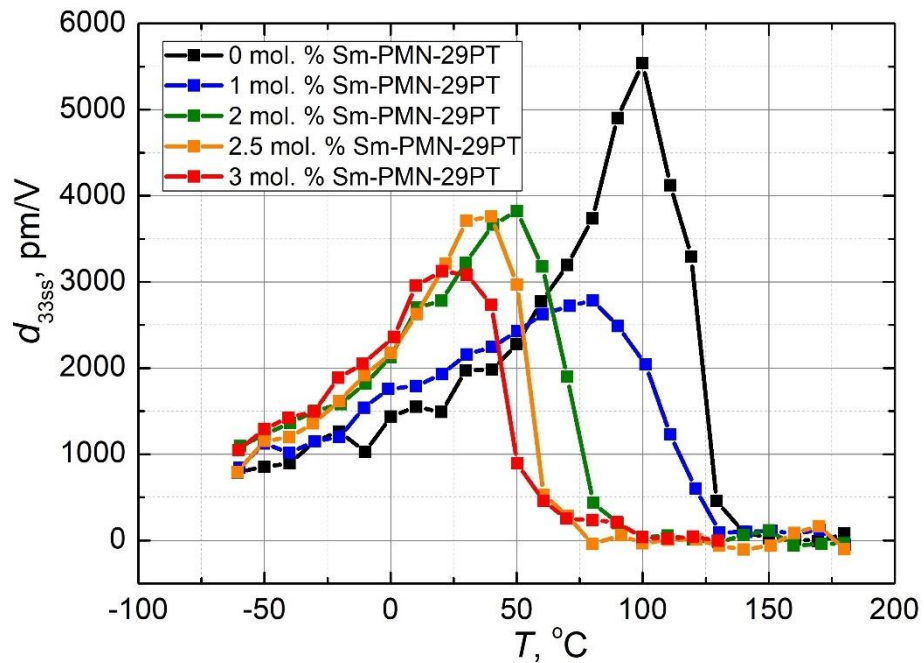


35 pav. Sm-PMN-29PT sistemos elektrostrikcijos koeficientų priklausomybė nuo samario kiekio.

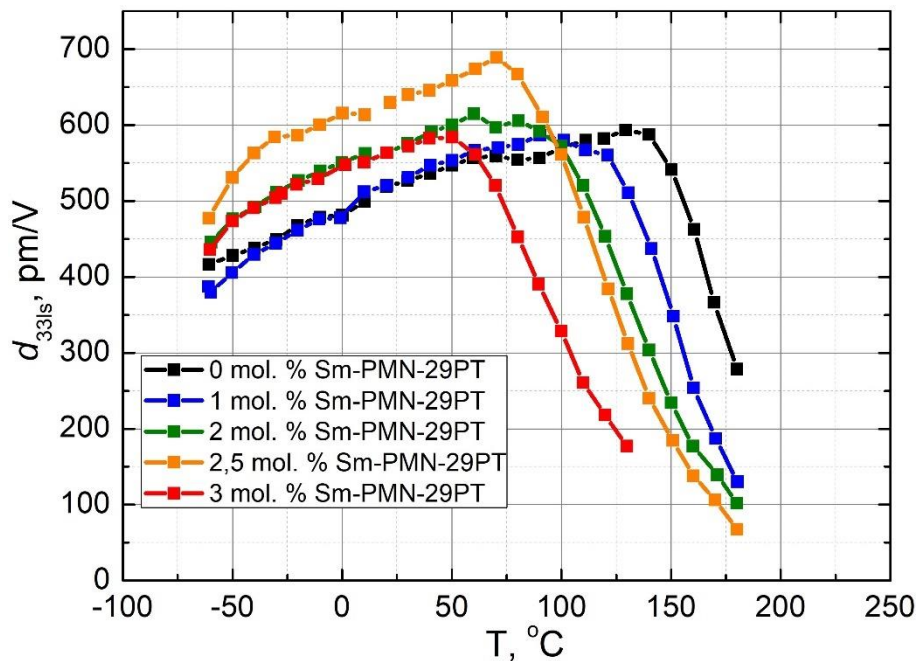
Aproximuojant S-E kilpas tiesė iki ± 0.6 kV/cm elektrinio lauko, gauti mažo signalo pjezoelektriniai koeficientai (36 pav.). Iš jo matyti, kad maksimalus mažo signalo pjezoelektrinis koeficientas pasireiškia nemodifikuotam PMN-29PT bandiniui ties 100 °C temperatūra. Ties kambario temperatūra vertės bandiniams nuo 0 iki apytiksliai 2 - 2.5 mol. % Sm didėja, ties 3 mol. % Sm – sumažėja. Tokia tendencija apytiksliai sutampa su pasireiškiančia literatūros apžvalgoje aptartai samariu modifikuotai PMN-30PT sistemai (10 pav.)

Analizatoriumi aixACCT TF 2000 išmatuotos didelio signalo pjezoelektrinių koeficientų d_{331s} temperatūrinės priklausomybės (37 pav.) ySm-PMN-29PT rodo, kad maksimalią vertę ties 70 °C temperatūros pasiekia 2.5 mol. % Sm bandinys. Jo vertės gautos didžiausios temperatūrų intervale nuo -60 iki 90 °C. Šiuo atveju ties kambario temperatūra aiškiai matoma, kad nuo 0 mol. % Sm iki

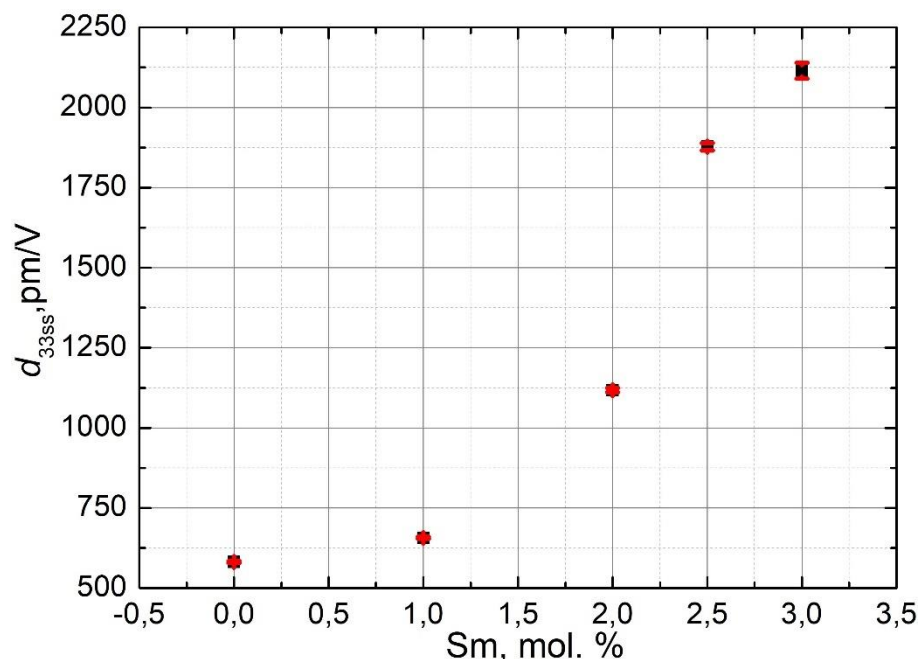
2.5 mol. % Sm – vertės auga, o vėliau sumažėja, kaip kad ir gautos tendencijos jau minėtai PMN-30PT sistemai (10 pav.)



36 pav. 0 - 3 mol. % Sm-PMN-29PT mažo signalo pjezoelektrinio koeficiento (d_{33ss}) priklausomybė nuo temperatūros kas 10 °C.



37 pav. 0 - 3 mol. % Sm-PMN-29PT didelio signalo pjezoelektrinio koeficiento (d_{33ls}) priklausomybė nuo temperatūros kas 10 °C.



38 pav. Sm-PMN-29PT sistemos pjezoelektrinio d_{33ss} koeficiento priklausomybė nuo molinės modifikuojančiojo samario koncentracijos kambario temperatūroje teigiamame lauke poliarizuotiems bandiniams.

Papildomai sudarytas **38 pav.**, kuriame pateikiami teigiamame 18 kV/cm elektriniame lauke poliarizuotiems bandiniams gauti mažo signalo pjezoelektriniai koeficientai. Matavimams naudotas 30 Hz pjūklo formos signalas su teigiama 2 kV/cm amplitude. Šie matavimai atlikti visiems bandiniams - nemodifikuotam ir modifikuotiems su 1, 2, 2.5 ir 3 mol. % samario. Kambario temperatūroje mažam signalui gauta didžiausia vertė 3 mol. % Sm-PMN-29PT bandiniui ir ji apytikriai lygi 2115 pm/V. Tai parodo, kad tinkamai poliarizavus bandinių polines nanosritis, itin dideles vertes galima išgauti ir iš didesnėmis nei 2.5 % samario molinėmis koncentracijomis modifikuotų PMN-xPT sistemų.

Išvados

Atlikus y Sm-PMN-29PT sistemos, kur $y = 0, 1, 2, 2.5, 3$ mol. % dielektrinius ir pjezoelektrinius tyrimus nustatyta:

1. Bandiniai pasižymi relaksoriams būdingomis savybėmis. Jų dielektrinė skvarba aukštose temperatūrose gali būti aprašyta modifikuotu Kiuri-Veiso dėsnio. Jiems galioja ir Vogel-Fulcher dėsnis.
2. Didėjant samario koncentracijai, dielektrinė anomalija (ir T_{VF}) slenkasi žemesnių temperatūrų link. Šis veiksnys leidžia numanyti, jog pjezoelektrinių koeficientų didėjimas yra susijęs su šios anomalijos artėjimu prie kambario temperatūros.
3. Pjezoelektrinio koeficiento didėjimas nuo samario molinės koncentracijos leidžia tvirtai manyti, jog samario jonai pilnai pakeičia švino jonus perovskito A – srityje.
4. Visų bandinių elektrostrikcijos koeficientai menkai priklauso nuo samario koncentracijos.
5. Poliarizavus 3 mol. % Sm-PMN-29PT sistemos kompoziciją, gauta didesnė mažo signalo pjezoelektrinio koeficiento vertė, viršijanti literatūros analizėje pateiktą 2.5 mol. % Sm kompozicijai.

Literatūra

- [1] Damjanovic D, 2005, *J. Am., Ceram. Soc.*, 88, 2663.
- [2] Fu H, Cohen RE. 2000 *Nature*. 403, 281.
- [3] Vanderbilt D, Cohen MH 2001 *Phys. Rev. B*. 63, 094108.
- [4] Kumar N, Mishra A, De A, Shankar U, Ranjan R., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2020;53(16):165302.
- [5] Li, Yang & Borbely, Marcell & Bell, Andrew, *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 104. 10.1111/jace.17619.
- [6] F. Li, D. Lin, Z. Chen, Z. Cheng, J. Wang, C. Li, Z. Xu, Q. Huang, X. Liao, L. Q. Chen, T. R. ShROUT, S. Zhang, *Nat. Mater.* **2018**, 17, 349.
- [7] S. E. Park, T. R. ShROUT, *J. Appl. Phys.* **1997**, 82, 1804.
- [8] Li, C., Xu, B., Lin, D., Zhang, S., Bellaiche, L., ShROUT, T. R., & Li, F, *Physical Review B*, 101(14), 2020, doi:10.1103/physrevb.101.140102.
- [9] R. Wongmaneeung, A. Rittidech, O. Khamman, R. Yimnirun, S. Ananta, *Ceramics International*, Volume 35, Issue 1, 2009, Pages 125-129, ISSN 0272-8842, doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.10.037.
- [10] R. Yimnirun, S. Ananta, P. Laoratanakul, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, 25, 3225–3233.
- [11] R. Yimnirun, Dielectric properties of PMN–PT prepared by mixed oxide method, *Int. J. Modern Phys. B*, in press.
- [12] L.E. Cross, *Mater. Chem. Phys.*, 1996, 43, 108–115.
- [13] S.W. Choi, J.M. Jang, A.S. Bhalla, *Ferroelectrics*, 1996, 189, 27–38.
- [14] J. Kelly, M. Leonard, C. Tantigate, A. Safari, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, 80, 957–964.
- [15] Fang, Ze & Tian, Xue & Zheng, Fengji & Jiang, Xiaodong & Ye, Wanneng & Qin, Yalin & Wang, Xiaoxiong & Zhang, Yongcheng. 2021, *Ceramics International*, 48, 10.1016/j.ceramint.2021.11.298.
- [16] Li, F., Cabral, M. J., Xu, B., Cheng, Z., Dickey, E. C., LeBeau, J. M., Wang, J., Luo, J., Taylor, S., Hackenberger, W., Bellaiche, L., Xu, Z., Chen, L. Q., ShROUT, T. R., & Zhang, S., *Science (New York, N.Y.)*, 2019, 364 (6437), 264–268.
- [17] S.M. Gupta, D. Viehland, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 477–485.
- [18] Li, Fei & Xu, Zhuo & Zhang, Shujun, *Applied Physics Reviews*, 2014, 1. 011103. 10.1063/1.4861260.

[19] Li, F., Jin, L., Xu, Z., Wang, D., & Zhang, S., *Applied Physics Letters*, 2013, 102 (15), 152910, doi:10.1063/1.4802792.

[20] Uršič H.; Vrabelj M.; Otoničar M.; Fulanovič L.; Rožič B.; Kutnjak Z.; Bobnar V.; Malič, B.; *Crystals*, 2021, 11, 372.

[21] Hisao Yamada, *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, Volume 19, Issues 6–7, Pages 1053-1056, ISSN 0955-2219.

[22] Svirskas Šarūnas; Jablonskas Džiugas; Rudys Saulius; Lapinskas Saulius; Grigalaitis Robertas; Banys Jūras. Broad-band measurements of dielectric permittivity in coaxial line using partially filled circular waveguide. *Review of scientific instruments*. Melville, NY: AIP Publishing. ISSN 0034-6748. vol. 91, iss. 3 (2020), p. [1-9].

Paulius Jankauskas

DIELECTRIC AND PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF SAMARIUM DOPED $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ -
 PbTiO_3

Summary

In this work, samples of lead magnesium niobate, lead titanate system $(1-x)\text{Pb}_{1-y}\text{Sm}_y(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{Pb}_{1-y}\text{Sm}_y\text{TiO}_3$ ($y\text{Sm-PMN-}x\text{PT}$ system, where x and y are expressed in mole % respectively) were investigated. Five different concentrations of modifying samarium ($y = 0, 0.01, 0.02, 0.025, 0.03$) were used in the preparation of the samples, the Ti concentration was fixed ($x = 0.29$) - $y\text{Sm-PMN-}29\text{PT}$. The samples were investigated in terms of their dielectric, piezoelectric properties.

Dielectric permittivity measurements were carried out in the frequency range of 20 Hz to 300 MHz from approximately 100 K to 500 K. Hysteresis loop measurements were made using a sawtooth signal at 10 Hz and a maximum electric field of approximately 27 kV/cm. The measurements were done from room temperature at 10 K intervals, over a temperature range between - 60 °C and 180 °C.

The investigated samples have been found to exhibit the characteristics of relaxors. It has been found that their dielectric permittivity at high temperatures can be described by a modified Curie-Weiss law. The Vogel-Fulcher law can also be applied to them.

The dielectric permittivity dependencies have shown that the dielectric anomaly shifts towards lower temperatures as the samarium concentration increases. It is assumed that the increase in the piezoelectric coefficients is related to the proximity of this anomaly to room temperature.

The piezoelectric investigations have revealed that the electrostriction coefficients of all samples show little dependence on the samarium concentration.

The observed increase of the piezoelectric coefficient with increasing samarium concentration strongly suggests that samarium ions completely replace lead ions in the A - region of the perovskite.