

Vilniaus universitetas  
Fizikos fakultetas  
Radiofizikos katedra

Ringailė Marija Katiliūtė

MANGANO OKSIDU PRATURTINTŲ PMN-10PT KERAMIKŲ GAMYBA IR  
(DI)ELEKTRINIS CHARAKTERIZAVIMAS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas  
Medžiagotyros ir puslaidininkų fizikos  
studijų programa

Studentas

Ringailė Marija Katiliūtė

Darbo vadovas

doc. Maksim Ivanov

Recenzentas

doc. Edvardas Kazakevičius

Katedros vedėjas

prof. Jūras Banys

Vilnius 2017

# Turinys

<b>Įvadas</b> .....	3
<b>Dielektrinė poliarizacija</b> .....	5
<b>Feroelektrinės medžiagos</b> .....	6
<b>Feroelektriniai relaksoriai</b> .....	8
<b>Domenų sienelių įtaka dielektrinėms savybėms</b> .....	10
<b>Elektrokalorinis efektas</b> .....	11
<b>Mechanocheminė sintezė</b> .....	14
<b>Dielektrinės PMN-10PT savybės ir elektrokalorinis efektas</b> .....	15
<b>Eksperimento aprašymas</b> .....	16
<b>Rezultatai ir aptarimas</b> .....	20
<b>Išvados</b> .....	37
<b>Summary</b> .....	38
<b>Santrauka</b> .....	39
<b>Literatūros sąrašas</b> .....	40

## Ivadas

Kietakūnės šaldymo sistemos yra puiki alternatyva dabar naudojamoms. Šiuo metu tokioms sistemoms dažniausiai naudojami puslaidininkiniai komponentai, įstatyti tarp dviejų keramikinių plokštelių. Tokios sistemos turi gerokai mažesnę poveikį aplinkai, yra žymiai mažesnės, tylesnės ir tikslesnės lyginant su kitomis šaldymo sistemomis, todėl gali būti puikiai taikomos medicininėje bei laboratorinėje įrangoje. Pagrindinis tokių sistemų trūkumas – didelė Džaulio šiluma. Tai galima išspręsti naudojant elektrokaloreines medžiagas; jos pasižymi aukštu šiluminės izoliacijos lygiu ir nežymia Džaulio šiluma, – tokie prietaisai būtų daug efektyvesni. Elektrokaloreinės medžiagos pasižymi elektrokaloreiniu (EC) efektu, tai yra temperatūros ir entropijos pokyčiu medžiagoje, kai ji yra veikiamą išorinio elektrinio lauko.

Taip pat elektrokaloreinės šaldymo sistemos galėtų pakeisti šiuo metu naudojamas magnetokaloreines, kuriose naudojamos medžiagos, pasižyminčios temperatūros pokyčiu kintamame magnetiniame lauke. Tokios sistemos veikia tik labai žemose temperatūrose. Elektrokaloreinės sistemos yra pranašesnės, nes gali veikti kambario temperatūroje ir palyginti plačiame temperatūrų ruože.

Šios medžiagos yra universalios tuo, kad gali būti pritaikytos ne tik aplinkai nekenksmingose šaldymo sistemose, bet ir energijai kaupti, bei surinkti. Čia šiluminiai nuostoliai iš įvairių elektrinių, aplinkos ar kitų įrenginių piroelektrinio efekto [1] dėka paverčiami elektros srove.

Stipriausią elektrokaloreinį efektą turi feroelektrikai ir feroelektriniai relaksoriai, nes šis efektas yra tiesiogiai susijęs su poliarizacijos pokyčiu, priklausančiu nuo temperatūros ir elektrinio lauko [2]. Todėl šiame darbe pasirinkta  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$  (PMN-PT) keramika – viena iš perspektyviausių medžiagų elektrokaloreiniams taikymams. Ji pasižymi aukšta dielektrine skvarba ir didele poliarizacijos priklausomybe nuo temperatūros, be to, keičiant jos kompoziciją galima keisti dielektrinės skvarbos maksimumo padėtį ir dydį, taigi taip galima keisti ir didžiausios elektrokaloreinio efekto vertės temperatūrą. Tai leidžia šias medžiagas taikyti plačiame temperatūrų intervale. Šiame darbe buvo pasirinkta  $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--}0.1\text{PbTiO}_3$  (PMN-10PT) kompozicija, turinti dielektrinės skvarbos maksimumą artimoje kambariui temperatūroje.

Visgi šias keramikas bandoma pagerinti legiruojant įvairiomis akceptorinėmis arba donorišomis priemaišomis. Šiame darbe buvo pasirinktas Mn, kuris, kaip manoma, veikdamas kaip akceptorius gali sumažinti dielektrinius nuostolius.

Taigi šio darbo tikslai buvo pagaminti gryną PMN-10PT, bei  $(1-y)(\text{PMN-10PT})\text{--}y\text{PbMnO}_3$  (PMN-10PT (Mn)), kur y yra lygi 0.5mol% (PMN-10PT:0.5Mn) ir 1mol% (PMN-10PT:1Mn) keramikas,

naudojantis mechanocheminę sintezę. Charakterizuoti jų struktūrinės savybės, atlikti netiesioginius elektrokalininius matavimus, bei pamatuoti šių keramikų dielektrines savybes plačiame dažnių intervale, 110-500 K temperatūrų ruože.

## Dielektrinė poliarizacija

Šiame darbe plačiau nagrinėjamos dielektrinės keramikos. Pačias keramikas galima apibūdinti, kaip neorganinius, nemetališkuosius, kietus kūnus. Dažniausiai tai metalų oksidai, kurie buvo suformuoti ir sukietinti, kaitinant aukštoje temperatūroje. Tradicinės keramikos mėgstamos dėl savo mechaninio, terminio ir cheminio stabilumų. Tačiau iš jų išsiskiria elektrokeramikos, kurių unikalios dielektrinės, optinės ir magnetinės savybės yra svarbios tokių technologijų, kaip elektronikos, komunikacijos, automatizavimo, energijos apdorojimo ir kaupimo plėtrai.

Dielektrikui esant elektriniame lauke, krūvininkai negali taip laisvai tekėti medžiagoje, kaip laidininkuose: čia jie šiek tiek pasislenka iš pastovios būsenos, sukeldami dielektrinę poliarizaciją. Dėl šios poliarizacijos teigiami krūvininkai pasislenka lauko kryptimi, o neigiami – priešinga laukui kryptimi, taip sukurdami vidinį elektrinį lauką, kuris yra priešingas išoriniam ir mažina elektrinį lauką dielektriko viduje.

Dielektrinė poliarizacija išreiškiama pirma formule:

$$P = \varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)E \quad (1)$$

$\varepsilon_0$  – dielektrinė skvarba vakuume,  $\varepsilon_r$  – dielektrinė skvarba medžiagoje,  $E$  – išorinis elektrinis laukas.

Bendras elektrinio lauko sukurtas paviršiaus krūvio tankio pokytis yra aprašomas elektrine indukcija ( $D$ ).

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (2)$$

Iš 1 ir 2 lygčių išplaukia:

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon E \quad (3)$$

Vidinis elektrinis laukas dielektrinėje medžiagoje ( $E_v$ ) nėra lygus išoriniam elektriniam laukui  $E$  dėl elektrinių dipolių formuojamo lauko poveikio.  $E_v$  tam tikrame taške išreiškimas kaip išorinio elektrinio lauko  $E$  ir visų kitų dipolių kuriamo elektrinio lauko superpozicija [3]:

$$E_v = E + \sum E_{dip} \quad (4)$$

$E_{dip}$  – vieno dipolio kuriamas elektrinis laukas. Žinant medžiagos dielektrinę skvarbą, vidinį elektrinį lauką galima aprašyti 5 formule [4].

$$E_v = \frac{\epsilon_r + 2}{3} E \quad (5)$$

Esat kintamai įtampai, dielektrinėje medžiagoje egzistuoja tiek realioji ( $\epsilon'$ ), tiek menamoji ( $\epsilon''$ ) dielektrinės skvarbos dalys; kompleksinė dielektrinė skvarba gali būti užrašyta:

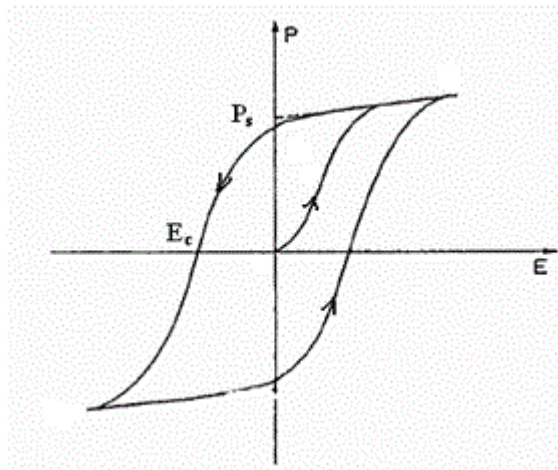
$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (6)$$

Nuostolių tangentas ( $\tan\delta$ ) išreiškiamas per realiosios ir menamosios dielektrinių skvarbų santykį (7 formulė).

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (7)$$

## Feroelektrinės medžiagos

Feroelektrikais vadinami kristalai (dielektrikai, puslaidininkiai, feroelektrikai), kurie tam tikrame temperatūros intervale savaime poliarizuojasi, o jų poliarizacijos ( $P_s$ ) dydis ir kryptis kinta dėl išorinio elektrinio lauko  $E$  [5]. Feroelektrikai – ne vienintelės savaime besipoliarizuojančios medžiagos. Savaime poliarizuojasi ir piroelektrikai, tačiau jų poliarizacijos dydis ir kryptis nekinta dėl išorinio elektrinio lauko. Feroelektrikų poliarizacija, netiesiškai priklauso nuo išorinio elektrinio lauko stiprumo. Šį procesą lydi plati histerezė (1 pav.), apibūdinama soties poliarizacija  $P_s$  ir koerciniu elektriniu lauku  $E_k$ .

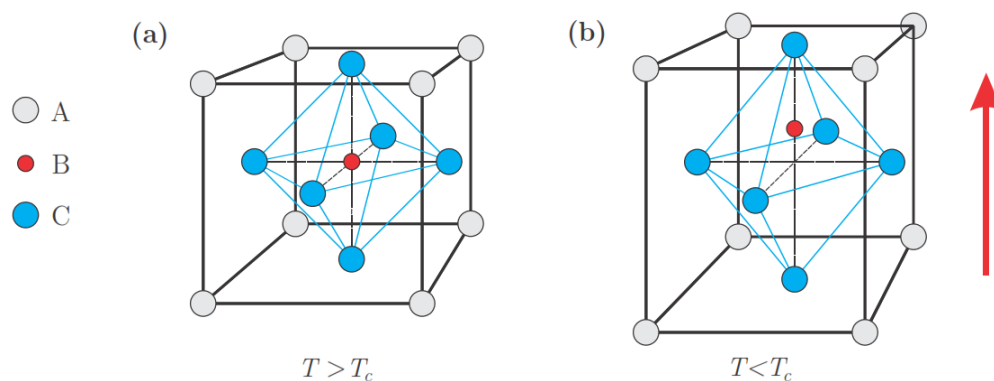


1 pav. Feroelektrikui būdinga plati histerezės kilpa, čia  $P_s$  yra pažymėta soties poliarizacija, o  $E_c$  koercinis elektrinis laukas [5].

Feroelektrikai susideda iš feroelektrinių domenų, vienalytės savaiminės poliarizacijos sričių. Stipriame elektriniame lauke domenai orientuojasi elektrinio lauko kryptimi. Šis domenų persiorientavimas elektriniame lauke lemia feroelektriko dielektrinės skvarbos, elektrinio laidumo ir kitų parametru priklausomybę nuo elektrinio lauko stiprumo ir dažnio.

Feroelektrikų savaiminė poliarizacija atsiranda arba išnyksta kiekvienam feroelektrikui būdingoje fazinio virsmo temperatūroje (Kiuri taške,  $T_c$ ). Feroelektrikai savaime poliarizuojasi dėl tam tikrų elementariųjų narvelių atomų (jonų) poslinkio fazinio virsmo metu iš tų vietų, kurias jie užėmė nepoliarizuotoje (paraelektrinėje) medžiagoje arba susitvarkius atomų grupių elektrinių dipolių orientacijai [5].

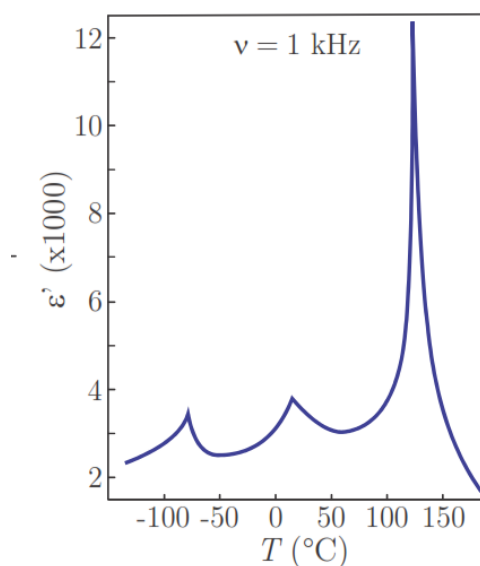
Feroelektrikai charakterizuojami pagal savo kristalinę struktūrą, šiame darbe nagrinėjama medžiaga PMN-10PT (Mn) turi  $ABO_3$  perovskito struktūrą (2 pav.). A ir B yra skirtingo dydžio katijonai, O yra anijonas, kuris jungiasi su abiem katijonais [6].



2 pav. Perovskito struktūra: a) temperatūrai esant virš Kiuri taško, kubinėje fazėje; b) temperatūrai esant žemiau Kiuri taško, tetragoninėje fazėje [3].

Tipinis tokios struktūros pavyzdys yra  $BaTiO_3$ . Temperatūroje, aukštesnėje už Kiuri tašką ( $130^\circ\text{C}$   $BaTiO_3$ ), medžiaga yra kubinėje būsenoje ir paraelektrinėje fazėje, B jonas ( $Ti^{4+}$   $BaTiO_3$  atveju) yra gardelės centre, kaip schematiškai pavaizduota 2a pav. Temperatūrai nukritus žemiau  $T_c$ , kubinė gardelė virsta tetragonine, B jonas pasistūmėja iš centrinės padėties (2b pav.), taip sukeldamas savaiminę poliarizaciją.

Dar viena charakteringa feroelektrikų savybė yra ta, kad juose vykstantis fazinio virsmo maksimumas menkai priklauso nuo esamo dažnio.  $BaTiO_3$  dielektrinės skvarbos realiosios dalies priklausomybė nuo temperatūros 1kHz dažnyje pavaizduota 3 pav.



3 pav. BaTiO<sub>3</sub> dielektrinės skvarbos realiosios dalies priklausomybė nuo temperatūros [7].

Kituose dažniuose dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros atrodo, taip pat, paraelektrinėje fazėje dispersija nėra stebima iki 300 GHz dažnio [8].

Verta atkreipti dėmesį, kad Kiuri tašku yra vadinamas tik virsmas iš paraelektrinės į feroelektrinę fazę BaTiO<sub>3</sub> atveju 130°C temperatūroje. -90°C temperatūroje turime struktūrinį virsmą iš ortorombinės fazės į romboedrinę, apie 0°C temperatūroje – iš tetragoninės į ortorombinę.

## Feroelektriniai relaksoriai

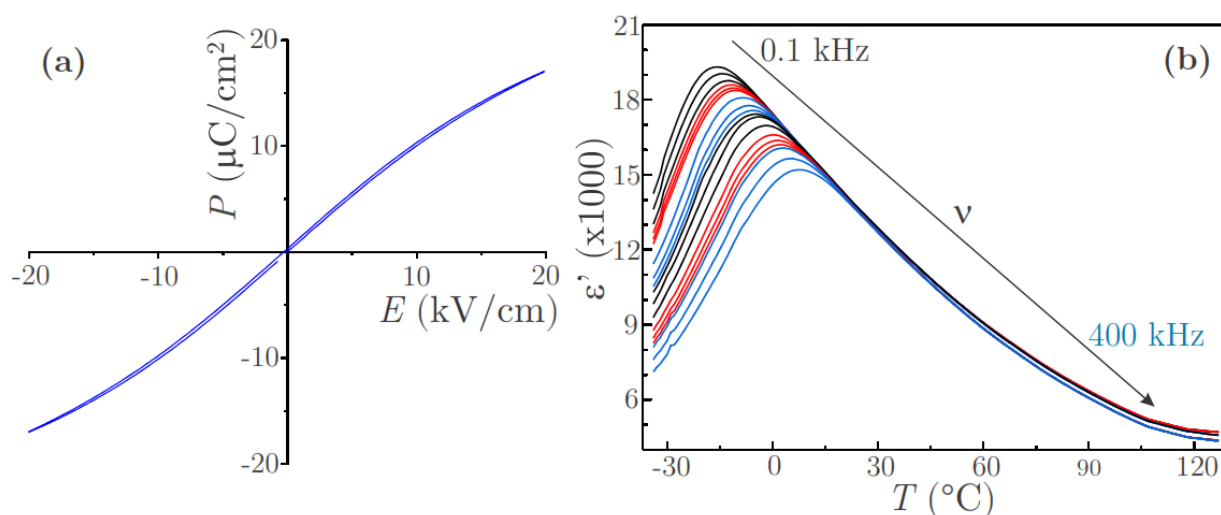
Feroelektriniai relaksoriai (relaksoriai) – tai kristalų, turinčių netvarkingą struktūrą, grupė; daugiausia – oksidų, kurie gali turėti perovskitinę, volframo-bronzos struktūras [9]. Lyginant su įprastais feroelektrikais, relaksoriai pasižymi stipria dielektrinės skvarbos priklausomybe nuo dažnio (4b pav.) ir plonomis histerezės kilpomis (4a pav.). Relaksoriuose nėra struktūrinio virsmo, simetrija išlieka pastovi, dažniausiai kubinė. Prototipinis relaksoriaus pavyzdys – Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub> (PMN) [10].

PMN medžiagoje jonų, esančių B padėtyje, išsidėstymas yra visiškai atsitiktinis ir „netvarkingas“. Ši cheminė netvarka yra esminė struktūrinė relaksorių savybė. PMN medžiagoje „netvarkos“ būseną negali būti pakeista, keičiant medžiagos temperatūrą, tai yra dėl per ilgos B jono relaksacijos trukmės [9].



Labai aukštose temperatūrose PMN medžiaga yra nepolinėje paraelektrinėje fazėje, panašioje į tą, kurioje įprasti feroelektrikai yra temperatūrose, didesnėse už Kiuri tašką ( $T_c$ ). Vėsimu metu, temperatūrose, žemesnėse už Burns ( $T_B$ ), atsiranda polinės nanosritys, taip PMN persiformuoja į ergodinį relaksorių [11]. Šioje medžiagoje  $T_B$  greičiausiai egzistuoja aukštesnėje nei 530°C temperatūroje. Manoma, kad polinių nanoregionų formavimas PMN, temperatūrose, žemesnėse už  $T_B$ , yra susijęs su atsitiktiniais vidiniais laukais, kurie atsiranda iš PMN cheminio nevienalytiškumo [12]. Poliniuose nanoregionuose esantys dielektriniai dipoliai gali būti orientuojami išoriniu elektriniu lauku; išjungus lauką, jie sugrįžta į pradinę padėtį, kur polinių nanoregionų poliarizacija yra atsitiktinė ir spontanišė poliarizacija lygi nuliui [13].

Dėl polinių nanoregionų PMN medžiagoje, ergodinėje fazėje, yra stebimos relaksoriams būdingos savybės. Tai plona histerezės kilpa (4a pav.) ir platus, nuo dažnio priklausantis, dielektrinės skvarbos maksimumas (4b pav.).



4 pav. a) Poliarizacijos priklausomybė nuo elektrinio lauko; b) dielektrinės skvarbos realiosios dalies priklausomybė nuo temperatūros [14].

Priešingai klasikiniams feroelektrikams, kuriuose dielektrinės skvarbos maksimumas susijęs su fazės virsmu iš paraelektrinės į feroelektrinę, relaksoriuose joks struktūrinis virsmas neįvyksta. Šiuo atveju dielektrinės skvarbos maksimumo priežastis yra polinių nanoregionų, kurie atsiranda ergodinėje PMN fazėje, judesys [15].

Relaksoriuose, bei feroelektrikuose dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo dažnio gali būti išreikšta Debajaus formule [5]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + j\omega\tau} \quad (8)$$

$\varepsilon^*$  – kompleksinė dielektrinė skvarba,  $\varepsilon_\infty$  – elektroninė ir aukštesnių dažnių modų indėlių turinti dielektrinė skvarba,  $\Delta\varepsilon$  – relaksatorių stipris,  $\tau$  – relaksacijos trukmė,  $\omega$  – ciklinis dažnis. Kadangi netvarkioms medžiagoms yra būdingas relaksacijos trukmių pasiskirstymas  $f(\tau)$ , šios formulės tiesiogiai naudoti negalime. Viena iš paprastesnių formulių, aprašyti tokias sistemas yra Koulo-Koulo lygtis :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (j\omega\tau_0)^{(1-\alpha)}} \quad (9)$$

$\alpha$  – parametras nusakantis relaksacijos trukmių pasiskirstymo plotį,  $\tau_0$  – vidutinė relaksacijos trukmė. Deja ši formulė tinka tik tais atvejais, kai logaritminėje skalėje relaksacijos trukmių pasiskirstymas yra simetriškas maksimumo atžvilgiu. Kai pasiskirstymas yra nesimetriškas yra įvedamas relaksacijos trukmių pasiskirstymo nesimetriškumą apibūdinantis parametras –  $\gamma$ .

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (j\omega\tau_0)^{(1-\alpha)})^\gamma} \quad (10)$$

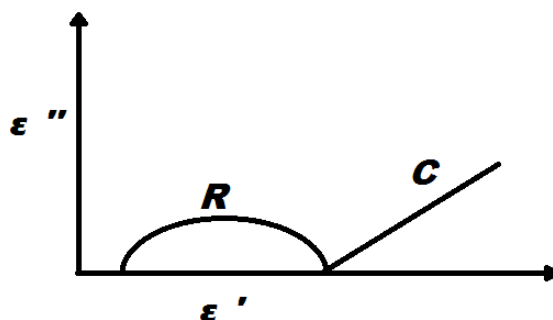
Relaksoriuose, kintant temperatūrai, kinta ir dielektrinio spektro parametrai. Vidutinės relaksacijos trukmės kitimas tam tikrame temperatūrų intervale gali kisti pagal Vogelio ir Fulčerio dėsnį:

$$\tau_0 = \tau_\infty \exp\left(\frac{E}{kT - T_0}\right) \quad (11)$$

$E$  – aktyvacijos energija,  $k$  – Bolcmano konstanta,  $\tau_\infty$  - vidutinė relaksacijos trukmė esant pakankamai aukštai temperatūrai,  $T_0$  – dipolių nusistovėjimo temperatūra.

## **Domenų sienelių įtaka dielektrinėms savybėms**

Domenų sienelės atskiria skirtingų krypčių savaiminės poliarizacijos sritis. Esant skirtingiems išoriniams laukams šios sienelės juda skirtingai. Šį judėjimą galima paaiškinti naudojantis Koulo-Koulo diagrama kompleksinei dielektrinei skvarbai. Aukštesniuose dažniuose ji pavaizduota 5 paveiksle. R sritis žymi aukštų dažnių procesą, šiuo atveju domenų sienelės juda labai mažai, relaksacijos trukmės  $\tau$  yra labai mažos ir domenų sienelės visada sugrįžta į pradinę padėtį. Antroji sritis, šiek tiek mažesniuose dažniuose 5 paveiksle pažymėta C (*creep*), šiuo atveju domenų sienelės pajuda iš savo pradinės padėties, bet išjungus lauką iki pat jos nebegrįžta [16].



5 pav. Menamosios dielektrinės skvarbos dalies priklausomybė nuo realiosios apibūdinanti domenų sienelių judėjimą aukštesniuose dažniuose.

Dielektrinė skvarba yra proporcinga poliarizacijos pokyčiui elektriniame lauke  $\epsilon = \partial P / \partial E$ . Kai nėra išorinio elektrinio lauko suminė poliarizacija yra lygi nuliui. Įjungus išorinį elektrinį lauką energetiškai naudingi domenai didėja, kitų domenų sąskaita to pasekoje suminė poliarizacija nebebūna lygi nuliui ir tiesiogiai priklauso nuo domenų sienelių kiekio, bei poslinkio tame lauke. Todėl domenų sienelių judėjimas yra tiesiogiai susijęs su dielektrine skvarba.

Domenų sienelių judėjimas gali būti keičiamas įdėjus į medžiagą priemaišų. Legiravus akceptorinėmis priemaišomis, pavyzdžiui geležimi, domenų sienelės yra „išsegamos“ ir jų judėjimas tampa daug sudėtingesnis [17]. Kuo sunkiau judėti domenų sienelėms tuo mažesnė medžiagos dielektrinė skvarba.

## Elektrokalorinis efektas

Elektrokalorinis (EC) efektas apibrėžiamas kaip išorinio elektrinio lauko indukuotas entropijos ir temperatūros pokytis dielektrinėje medžiagoje. Kadangi EC yra tiesiogiai susijęs su elektrinio lauko sukeltu poliarizacijos pokyčiu medžiagoje, stipriausias jis yra feroelektrikuose ir feroelektriniuose relaksoriuose. Elektrinis laukas, veikiantis medžiagą, sukelia dalinių dipolių orientavimąsi, dėl to dipolių sistemos entropija mažėja [18].

Prijungus elektrinį lauką, dielektrinės medžiagos temperatūra pakyla, taip išlaikydama pastovią entropiją. Esant atvirkštiniam procesui, kai elektrinis laukas yra sumažinamas iki nulio ir dipoliai grįžta į netvarkos būseną, visos dipolių sistemos entropija padidėja. Tuo metu dielektrikas atvės dėl elektrokalorinio temperatūros pokyčio ( $\Delta T_{EC}$ ).

Termodinaminis elektrokalinio efekto paaiškinimas išplaukia iš laisvosios gibso energijos ( $G$ ) [19].

$$dG = -SdT - x_i dX_i - D_i dE_i \quad (12)$$

Čia  $S$  yra entropijos tankis,  $x$  – deformacija,  $X$  – įtemptis.  $D$ ,  $S$ , ir  $x$  galima išreikšti:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{X,E} \quad (13)$$

$$x_i = -\left(\frac{\partial G}{\partial x_i}\right)_{T,E} \quad (14)$$

$$D_i = -\left(\frac{\partial G}{\partial E_i}\right)_{X,T} \quad (15)$$

Iš Maksvelo lygčių išplaukia sąsaja tarp ( $S$ ,  $T$ ) ir ( $D$ ,  $E$ ) parametrų:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E_i}\right)_{T,X} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial T}\right)_{E,X} \quad (16)$$

Esant pastoviam elektriniam laukui, šiluminė talpa ( $c_E$ ) išreiškiama 13 formule:

$$c_E = \frac{T}{\rho} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) \quad (17)$$

$\rho$  – medžiagos tankis. Iš 13 ir 12 lygčių galima išreikšti  $T$ , per elektrinį lauką  $E$ :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_S = \frac{T}{c_E \rho} \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E = \frac{T}{c_E \rho} p_e \quad (18)$$

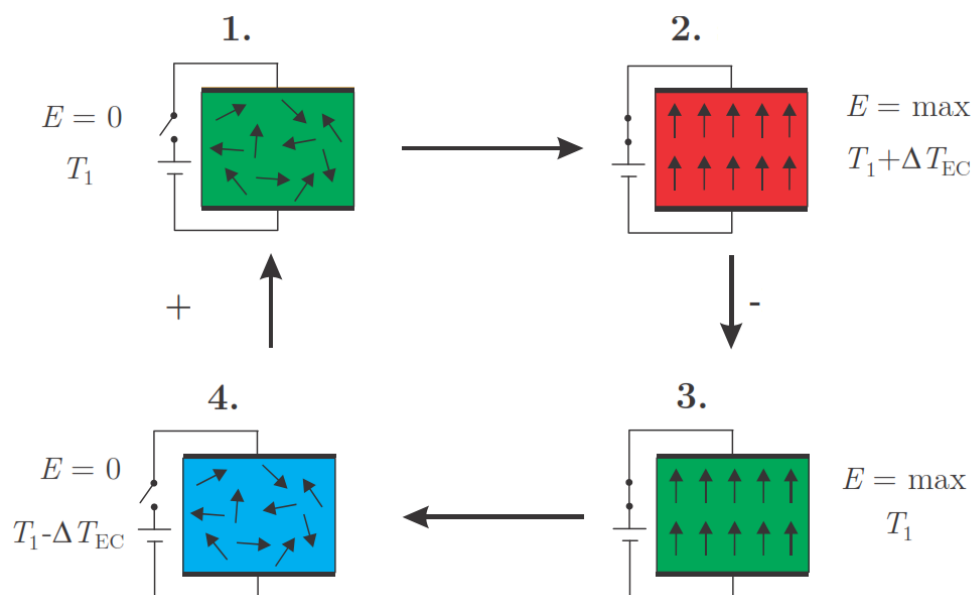
$p_e$  – piroelektrinis koeficientas. 18 formulė gali būti perrašyta taip, kad gautume  $\Delta T_{EC}$  išraišką [18].

$$\Delta T_{EC} = -\frac{T}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \frac{1}{c_E} \left(\frac{dD}{dT}\right)_E dE = -\frac{T}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \frac{1}{c_E} \left(\frac{dP}{dT}\right)_E dE \quad (19)$$

Iš šių lygčių išplaukia, kad piroelektrinis koeficientas yra proporcingas  $\Delta T_{EC}$ ; todėl norint gauti kuo didesnę  $\Delta T_{EC}$ , dielektrinė medžiaga turi turėti didelį  $p_e$  plačiuose elektrinio lauko ir temperatūros ruožuose. Feroelektrikų ir relaksorių atveju didelis piroelektrinis efektas yra ties dielektrinės skvarbos maksimumu  $T_m$  temperatūroje.

### Elektrokalinis ciklas

Bendra elektrokalinio ciklo schema parodyta 6 pav. Pradinėje būsenoje  $E = 0$  ir pradinė medžiagos temperatūra yra  $T_1$ , kuri lygi aplinkos temperatūrai. Elektrokalinis ciklas susideda iš 4 pagrindinių žingsnių [18], [2].



6 pav. Elektrokalinio ciklo schema [18].

- (i) Pirmasis – *adiabatinė poliarizacija*. Įjungiamas išorinis elektrinis laukas, jis inicijuoja dalinę dipolių orientaciją elektrinio lauko kryptimi. Dėl dipolių išsirikavimo adiabatinėse sąlygose dipolių sistemos entropija mažėja, kai bendra elektrokalinės medžiagos entropija išlieka pastovi. Dėl to medžiaga pradeda šilti aukščiau pradinės temperatūros  $T_1$ .
- (ii) Antrasis – *izoelektrinis entalpinis perėjimas*. Šiluma išsisklaido aplinkoje (arba atiduodama radiatoriumi). Pastovus elektrinis laukas neleidžia dipoliams sugerti šilumos, todėl jų sistemos entropija išlieka pastovi, bet visos medžiagos entropija sumažėja.
- (iii) Trečiasis – *adiabatinė depoliarizacija*. Elektrinis laukas yra staigiai išjungiamas, dipolių sistema grįžta į mažiau tvarkingą būseną, dėl ko jos entropija sumažėja. Esant adiabatinėms sąlygoms, medžiaga atvėsta žemiau pradinės temperatūros  $T_1$ ,  $\Delta T_{EC}$  verte.
- (iv) Ketvirtasis – *izoelektrinis entropinis perėjimas*. Elektrinio lauko vertė lygi 0. Kadangi elektrokalinė medžiaga yra vėsesnė nei aplinka, šiluma iš aplinkos (ar šilumos šaltinio) pereina į medžiagą. Medžiagai pasiekus pradinę temperatūrą  $T_1$ , yra įvykdomas visas elektrokalinis ciklas.

Pagal aptartą elektrokalinį ciklą galima įsivaizduoti pagrindinį EC šaldymo sistemos veikimo principą. Elektrokalinės šaldymo sistemos yra alternatyva dabar egzistuojančioms. Šis šaldymo mechanizmas turi gerokai mažesnę poveikį aplinkai, didesnę energijos konversijos efektyvumą. Be to, EC šaldymo sistemos gali būti kur kas mažesnės ir kompaktiškesnės. Jos pasižymi aukštu šiluminės

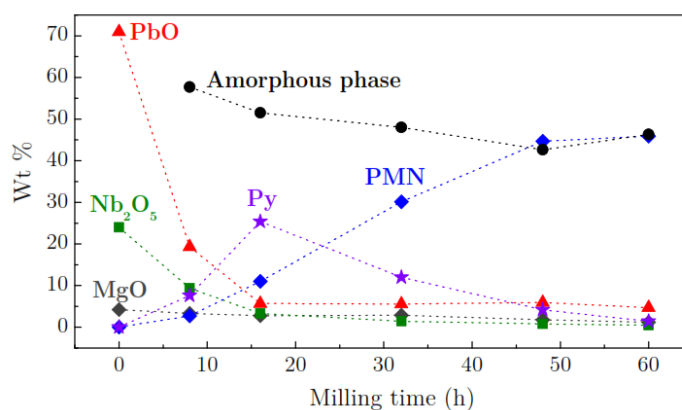
izoliacijos lygiu ir nežymia Džaulio šiluma, dėl to EC prietaisai būtų daug efektyvesni nei šiuo metu naudojami kieto kūno termoelektriniai prietaisai [18].

## Mechanocheminė sintezė

Ilgą laiką PMN ir PMN-PT keramikos buvo gaminamos kieto kūno sintezės metodu sumaišant medžiagų oksidus, tačiau būdavo susiduriama su nepageidajamu pirochloro fazės formavimusi. Ši antrinė fazė nėra naudinga, nes pasižymi maža dielektrine skvarba kambario temperatūroje (~130) [20]. Norint sumažinti arba visai pašalinti pirochloro kiekį, buvo sugalvoti nauji medžiagų sintezės būdai. Vienas iš jų buvo naudojamas sintetinant šiame darbe aprašomas medžiagas, tai – mechanocheminė sintezė.

Mechanocheminė sintezė tai, kai medžiagų milteliai susiduria su didelę kinetinę energiją turinčiais malimo procesui naudojamais kūnais. Mechanocheminę reakciją skatina didelė energija, kuri perduodama iš malimo kūnų į medžiagos daleles [21].

Tyrimuose [22] [23] mechanocheminės sintezės būdu planetinio tipo malūnėlyje 60 valandų buvo sintetintos PMN ir PMN-PT medžiagos. Šiuose tyrimuose pastebėta, kad pradinėje malimo stadijoje, po 8 valandų, medžiagų dalelės sparčiai sumažėja, taip pat atsiranda amorfinė fazė kartu su pirochloro ir mažu kiekiu perovskito fazėmis. Po 16 valandų malimo (7 pav.), buvo pastebėtas pirochloro fazės maksimumas, ilgiau malant, jo kiekis mažėja. Tuo tarpu norimos perovskito fazės kiekis auga. Šiame tyrime prieita prie išvados, kad pradžioje perovskito fazė formuojasi reaguojant metalų oksidams, lygiagrečiai su pirochloro faze. Po ilgesnio malimo laiko, kai mišinyje nebelieka metalų oksidų, perovskito fazė formuojasi iš „pirochloro-perovskito“ transformacijos.

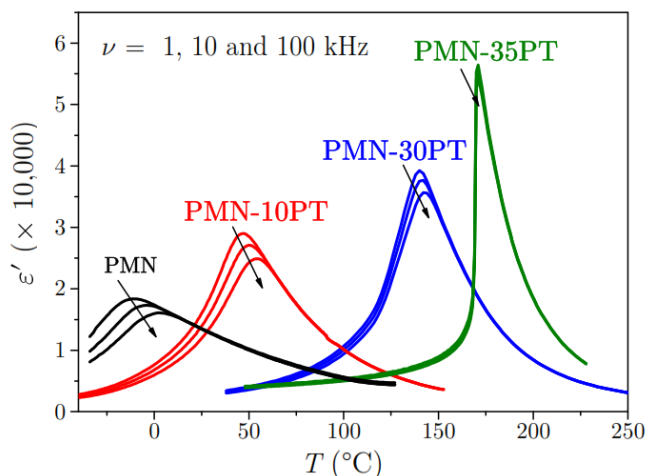


7 pav. Atskirų metalų oksidų, amorfinės, pirochloro ir perovskito fazių kiekio priklausomybė nuo malimo laiko, sintetinant PMN [22].

## Dielektrinės PMN-10PT savybės ir elektrokalinis efektas

PMN yra gerai žinomas relaksorius, turintis kubinę struktūrą, ploną P – E histerezės kilpą kambario temperatūroje ir platų dielektrinės skvarbos maksimumą, kuris stipriai priklauso nuo dažnio. Dielektrinės skvarbos maksimumas yra apie 200 000 -8°C temperatūroje, 1 kHz [15]. Tuo tarpu PbTiO<sub>3</sub> (PT) yra grynas feroelektrikas, turintis perovskito struktūrą, kuri yra tetragoninė kambario temperatūroje. Kalbant apie dielektrines savybes, tai nuo dažnio nepriklausanti, dielektrinės skvarbos maksimumą PT turi 500°C temperatūroje, jo vertė yra apie 10 000. Histerezės kilpa PT atveju yra „kvadratinė“ [24].

PMN ir PT kietasis tirpalas (1-x)PMN-xPT gali būti gaminamas su įvairiomis x koncentracijomis [25]. Kuo didesnė PT koncentracija, tuo didesnis ir aukštesnėje temperatūroje stebimas dielektrinės skvarbos maksimumas, taip pat kuo didesnė PT koncentracija, tuo jis siauresnis ir mažiau nuo dažnio priklausantis (8 pav). Šiame darbe tirtos koncentracijos PMN-10PT dielektrinės skvarbos maksimumas, stebimas ties ~40°C ir ties 1kHz, siekia apie 30 000.



8 pav. Dielektrinės skvarbos realiosios dalies priklausomybė nuo temperatūros įvairioms PMN-PT kompozicijoms [14].

Elektrokalinis efektas yra stipriausias feroelektrikuose ir relaksoriuose, nes tiesiogiai susijęs su poliarizacijos pokyčiu, priklausančiu nuo temperatūros ir elektrinio lauko [2]. PMN-PT – viena iš perspektyviausių medžiagų, dėl savo aukštos dielektrinės skvarbos ir didelio poliarizacijos pokyčio keičiant temperatūrą [18]. Kitas šios medžiagos privalumas – galimybė keisti dielektrinės skvarbos maksimumo temperatūrą, keičiant PMN-PT kompoziciją. Kadangi elektrokalinis efektas yra

didžiausias ties dielektrine anomalija, tai keičiant PT kiekį, didžiausią elektrokalinio efekto vertę galima turėti įvairiose temperatūrose. Konkrečiai PMN-10PT keramikoje  $\Delta T_{EC}$  yra apie 1.19°C, kai elektrinis laukas yra 50kV/cm [26].

## Eksperimento aprašymas

### Keramikų gaminimas

Šiame darbe aprašomos keramikos buvo pagamintos iš metalų oksidų, kurie surašyti 1 lentelėje. Prieš sintetinimą MgO buvo atskirai malamas 3 valandas, Netzsch PE 075 /PR 01, planetiniame malūnėlyje 600 apsisukimų per minutę (rpm) greičiu. Buvo naudojami 3 mm skersmens itriu stabilizuoto cirkonio oksido (YSZ) rutuliukai, visa tai buvo daroma izopropanolyje. Po šlapio malimo, milteliai išdžiovinti 358 K temperatūroje.

*1 lentelė. PMN-10 PT (Mn) sintezei naudotos medžiagos.*

Pavadinimas	Cheminė formulė	Grynumas (%)
Švino (II) oksidas	PbO	99.9
Magnio (II) oksidas	MgO	99.24
Niobio (V) oksidas	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	99.9
Titano (IV) oksidas	TiO <sub>2</sub>	99.8
Mangano(IV) oksidas	MnO <sub>2</sub>	99.01

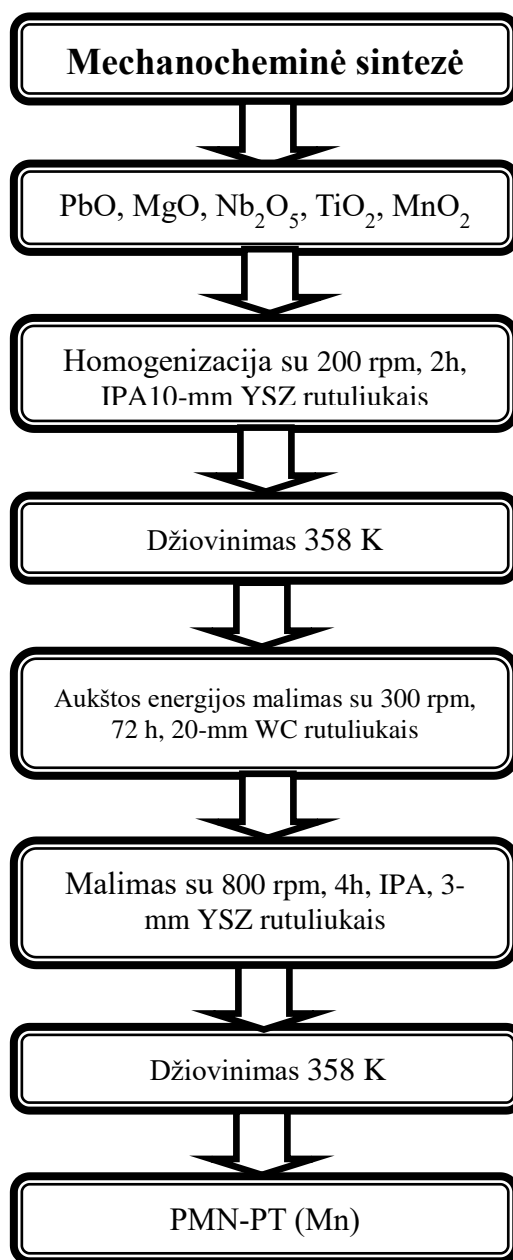
Medžiagos buvo gaminamos mechanocheminės sintezės metodu, bendra jos schema pavaizduota 9 pav. Pirmiausia buvo sumaišyti medžiagų oksidai, po to 2 valandas homogenizuojami Retsch, PM 400 malūnėlyje, 200 rpm greičiu, kartu su 10 mm skersmens YSZ rutuliukais, visa tai buvo atliekama izopropanolyje, po to milteliai ir rutuliukai išdžiovinti 358 K temperatūroje.

Vėliau šie homogenizuoti milteliai buvo mechanochemiškai susintetinti planetiniame malūnėlyje, juos malant 300 rpm greičiu, 72 valandas, kartu su 20 mm skersmens volframo-karbido (WC) rutuliukais. Pačioje pabaigoje milteliai buvo malami 800 rpm greičiu izopropanolyje (su 3 mm YSZ rutuliukais) ir išdžiovinti.



### Keramikų sintezė ir bandinių ruošimas matavimams

Pirmiausia medžiagų milteliai buvo suspaudžiami vienašiu presu esant 50 MPa slėgiui, po to izostatiškai esant 300 MPa slėgiui, ir kepinami dvigubame aliuminio oksido tiglyje iki 1473 K temperatūros, kurioje palaikyti 2 valandas, kaitinimo ir vėsinimo greičiai vienodi, tai – 2 K/min. Ruošiant bandinius dielektriniams ir elektrokalininiams matavimams, gauta keramika buvo supjaustyta į 8 mm skersmens 800 μm ir 200 μm storio bandinius, kurie buvo nupoliruoti ir uždėtas sidabrinis elektrodas, tam buvo naudojama sidabro pasta.



9 pav. Mechanocheminės sintezės schema.

## Keramikų charakterizavimo metodai ir atlikti matavimai

- Dalelių dydžio ir pasiskirstymo analizė atlikta statišku šviesos išsklaidymo metodu, naudojant lazerinį granulometrą (Microtrac S3500). Prieš matavimą milteliai sumaišyti su izopropanoliu ir kelioms minutėms įdėti į ultragarso vonelę (Iskra Sonis 4), tuo buvo norima panaikinti aglomeracijas.
- Rentgeno spindulių difrakcija atlikta medžiagų milteliams ir susintetintoms keramikoms, su X'Pert PRO MPD PANalytical Almeo difraktometru naudojant Cu-K $\alpha_1$  spinduliuotę. Prieš analizę keramikos buvo sutrintos iš agato pagamintoje grūstuvėje. Rezultatai gauti  $2\theta$  regione nuo  $10^\circ$  iki  $70^\circ$ , kiekvieno žingsnio ekspozicijos laikas – 100 s, rezultatai fiksuojami kas  $0.034^\circ$ . Maksimumų pozicijos ir intensyvumai gauti iš eksperimentinių rezultatų, tam naudota JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) duomenų bazė.
- Su optiniu dilatometru (Leitz V. 1A, Leitz Wetzlar) buvo gautos suspaustų miltelių dinaminės sintetinimo kreivės. Bandiniai buvo kaitinami 10 K/min greičiu PMN-10PT keramikai ir 5 K/min greičiu keramikoms su manganu. Jų matmenys buvo išgaunami iš skaitmeninių nuotraukų, nuolat jas matuojant. Santykinis bandinių susitraukimas ( $\Delta l/l$ ) apskaičiuotas pagal formulę:

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right) = \frac{l_i - l_T}{l_i} \quad (20)$$

Čia  $l_i$  bandinio matmenys – kambario temperatūroje, o  $l_T$  bandinio matmenys – matuojamoje temperatūroje.

- Susintetintų keramikų tankis buvo pamatuotas stebint dujų tūrio pakytį kambario temperatūroje, tam naudojamas Mictrometrics, AccuPyc III 1340 pikometras. Santykinis medžiagos tankis apskaičiuotas, naudojant teorinį PMN-PT tankį  $8.13 \text{ g/cm}^3$  (JCPDS).
- Mikrostruktūros analizei naudotas FE-SEM (JEOL JSM-7600). Bandiniai buvo supjaustyti deimantine pjaustykle ir nupoliruoti iki  $0.25 \mu\text{m}$ . Tiriant dalelių dydį ir jų pasiskirstymą, dalis bandinių buvo termiškai apdorojami, juos kaitinant iki 1203 K temperatūros. Siekiant elektrinio laidumo, prieš analizę bandiniai padengti 4 nm storio anglies sluoksniu. Dalelių dydis ir pasiskirstymas gautas analizuojant daugiau nei 300 dalelių per bandinį, naudojantis Image Tool programa. Dalelių dydis yra išreikštas Feret diametru [27].
- Žemų dažnių intervale (20 Hz – 1 MHz) tyrimai buvo atliekami matuojant bandinio talpą ir nuostolių kampo tangentą LCR matuokliu Hewlett Packard 4284A, kuriame bandinys yra jungiamas į tilto petį. Iš šių duomenų buvo apskaičiuota kompleksinė dielektrinė skvarba  $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$ . Matuojama 110K iki 500 K temperatūrų intervale, bandiniui vėstant 1 K/min greičiu.

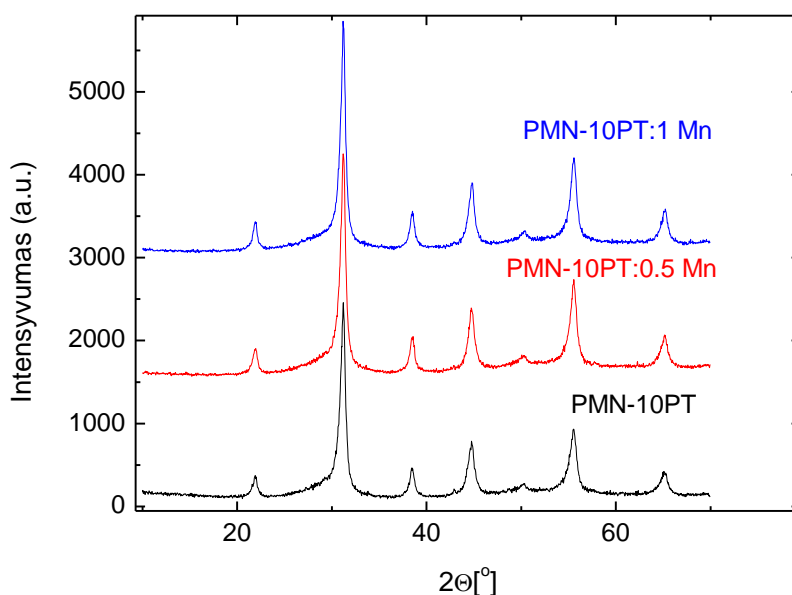
- Aukštesnių dažnių intervale (300 kHz – 3 GHz) matavimai buvo atliekami vektoriniu grandinių analizatoriumi Agilent 8714ET. Šiuo atveju bandinys yra jungiamas kaip koaksialinės linijos apkrova. Analizatorius matuoja atspindžio koeficientą nuo apkrovos, iš kurio ir apskaičiuojama kompleksinė dielektrinė skvarba. Matuojama 130K iki 500 K temperatūrų intervale, bandiniui vėstant 1 K/min greičiu.
- Superaukštų dažnių diapazone (10 – 30 GHz) buvo naudojami bangolaidiniai traktai. Čia yra naudojamas dielektriko strypelis, įstatomas bangolaidžio viduryje statmenai ilgajai sienelei. Šiuo metodu yra matuojami atspindžio ir pralaidumo koeficientų moduliai skaliariniu grandinių analizatoriumi R2400. Matuojama 130 K iki 500 K temperatūrų intervale, bandiniui vėstant 1 K/min greičiu.
- Netiesioginiams elektrokalinams matavimams buvo išmatuotos  $P - E$  histerezės kilpos naudojant Aixacct TF analizatorių 2000, matuojant nuo kambario iki 393 K stabilizuojant temperatūrą 5 K intervalais. Suteiktas elektrinis signalas turėjo sinusoidinę formą, jo dažnis 1Hz .  $\Delta T_{EC}$  buvo apskaičiuotas naudojantis 19 formule.

## Rezultatai ir aptarimas

Šiame skyriuje aptariamos PMN-10PT (Mn) keramikų struktūrinės, elektrinės bei dielektrinės savybės.

Visos tirtos keramikos buvo pagamintos mechanocheminės sintezės būdu, aptartu ankstesniuose skyriuose. Medžiagų miltelių, rentgeno spindulių difrakcija (XRD) po 72 valandų malimo pavaizduota 10 pav. Pagal ją matome, kad visų trijų medžiagų kreivėse maksimumų vietos sutampa ir atitinka perovskitinę fazę, jokios antrinės fazės nesimato.

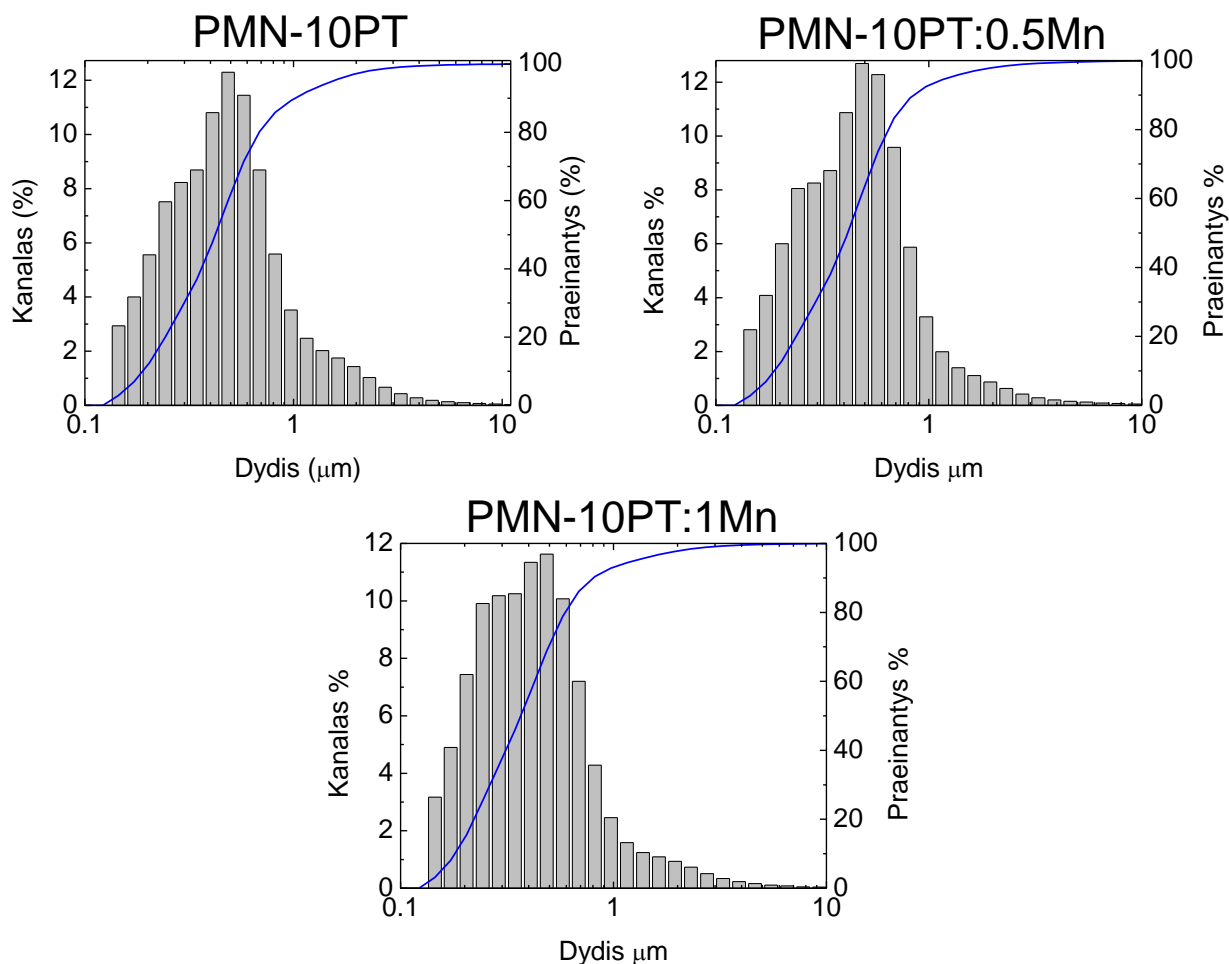
Platus difrakcijos maksimumai ir aukštas triukšmų fonas XRD grafike reiškia mažą kristalitų dydį ir amorfinės fazės buvimą tirtuose milteliuose. Šie rezultatai atitinka ankstesniuose mechanochemine sinteze gamintos PMN-10PT medžiagos matavimuose gautus rezultatus [28], [22]. Pagal [29], mechanocheminės sintezės būdu pagamintuose PMN-PT milteliuose kristalito dydis yra apie 15nm, o pagal [23], amorfinė fazė juose sudaro apie 40%, o kristalinė – apie 60%.



10 pav. PMN-10PT (Mn) miltelių rentgeno spinduliuotės difrakcijos kreivės, po 72 valandų aukštos energijos malimo.

11 pav. pavaizduotas grynos ir manganu praturtintų PMN-10PT medžiagų grūdelių dydžio pasiskirstymas po galutinio malimo. Iš jo matyti, kad dalelės panašaus dydžio, tai yra jų pasiskirstymas panašus į log normalų. Taip pat matyti, jog vyrauja tik vieno dydžio dalelės, tai išplaukia iš to, jog matomas tik vienas maksimumas. Iš su granulometru atliktų matavimų yra gautos

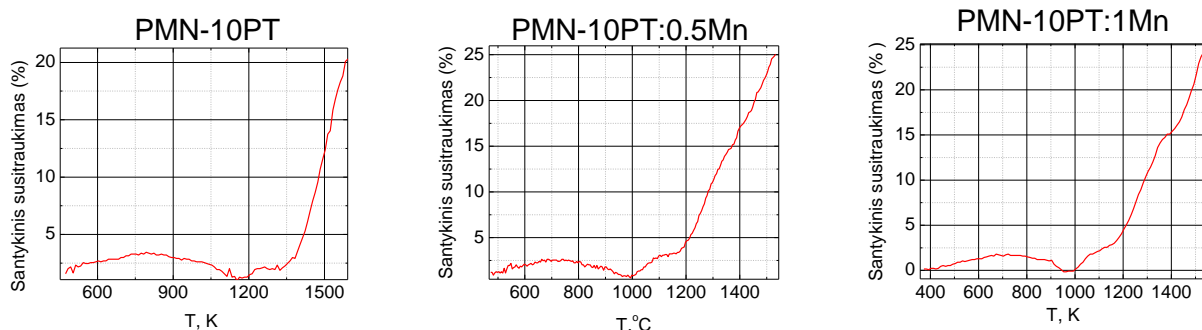
vidutinės ( $d_{50}$ ) grūdelių dydžių medianos, kurių vertės siekia  $0.42 \mu\text{m}$  PMN-10PT,  $0.416 \mu\text{m}$  PMN-10PT:0.5Mn ir  $0.36 \mu\text{m}$  PMN-10PT:1Mn.



11 pav. 1 PMN-10PT (Mn) dalelių dydžių pasiskirstymai po galutinio malimo, „kanalas“ atitinka pasiskirstymą, o „praeinantys“ komuliacinę jo funkciją.

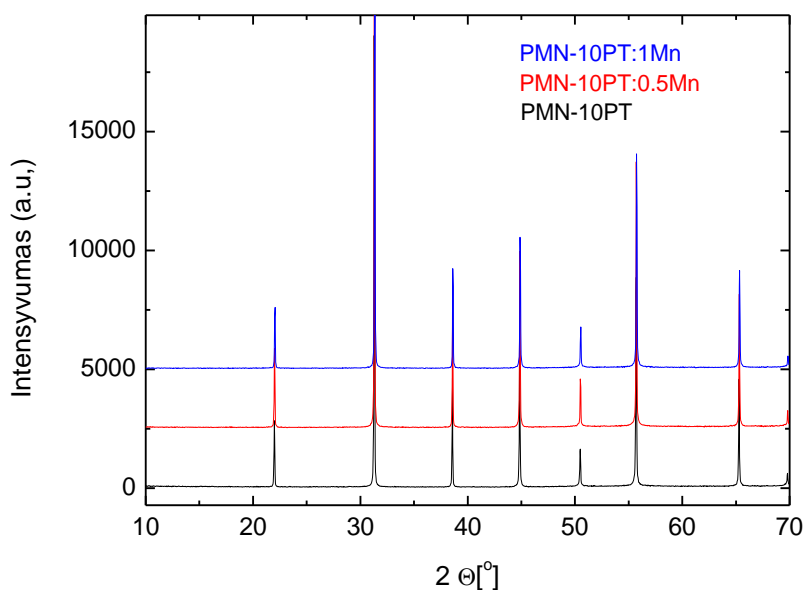
Iš medžiagų miltelių 50 MPa vienašiu presu buvo suslėgti 6 mm skersmens ir 6 mm aukščio bandiniai, kurie pamatuoti optiniu dilatometru, medžiagas kaitinant iki kol jos pradės lydytis. Iš šių matavimų gautos santykinio medžiagos susitraukimo priklausomybės nuo temperatūros (dinaminės sintetinimo kreivės) pavaizduotos 12 pav. Tiek grynoje, tiek praturtintose manganu medžiagose matomos panašios tendencijos. Maždaug nuo 470 K iki 770 K tiek grynos PMN-10PT, tiek ir manganu praturtintų medžiagų bandinėliai susitraukia. Grynoje PMN-10PT temperatūrų ruože nuo 770 K iki maždaug 1170 K stebimas šioks bandinio plėtimasis, medžiagose su manganu tai stebima 770 – 970 K temperatūrų ruože. Toliau didėjant temperatūrai visose medžiagose matomas pastovus ir staigus bandinių susitraukimas iki maždaug 1593 K grynai medžiagai ir 1573 K

medžiagoms su manganu, po to bandiniai jau pradeda lydysis. Šie rezultatai neblogai sutampa su anksčiau gautais, kuriuose PMN-10PT lydymosi temperatūra yra 1591 K [30]. Matome, jog pridėjus mangano, lydymosi temperatūra sumažėja apie 20 K.

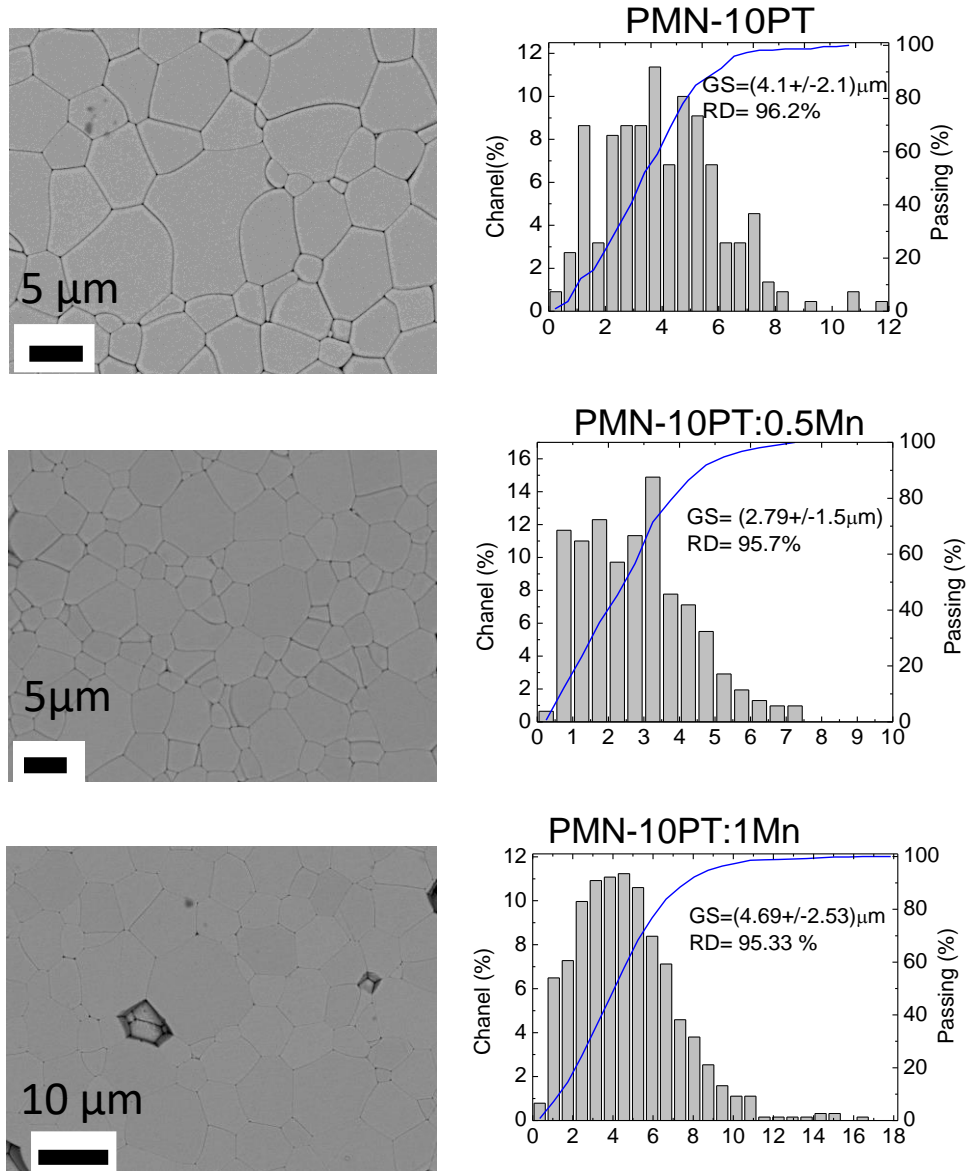


12 pav. 2 PMN-10PT (Mn) santykinio susitraukimo priklausomybės nuo temperatūros.

Visos keramikos buvo sintetamos vienodomis sąlygomis, tai yra kaitinamos iki 1473 K temperatūros, kurioje palaikomos 2 valandas ir tada atvėsinaamos iki kambario temperatūros; kaitinimo ir vėsimo greičiai vienodi, tai – 2 K/min. Nuo susintetintų keramikų deimantiniu pjūkliuku buvo atpjauti kraštai ir sutrinti su grūstuvėliu iki miltelių, gauti milteliai išmatuoti XRD difraktometru,  $2\theta$  esant nuo  $10^\circ$  iki  $70^\circ$ , kambario temperatūroje. Rentgeno spindulių difrakcijos kreivės pavaizduotos 13 pav., iš jų matyti, kad visos medžiagos turi tik vieną perovskito fazę, jokios antrinės pirochloro fazės nematyti, taip pat po sintetavimo nebesimato jokio fono, tai reiškia, jog amorfinės fazės beveik nebėra.



13 pav. Susintetintų PMN-10PT (Mn) keramikų rentgeno spinduliuotės difrakcijos kreivės.



14 pav. PMN-10PT(Mn) keramikų mikrostruktūrų nuotraukos, gautos FE-SEM, ir dalelių dydžių pasiskirstymai tose pačiose keramikose.

Norint pamatyti keramikų mikrostruktūras, medžiagų bandiniai buvo poliruojami ir 20 minučių pakaitinti 1203 K temperatūroje. Keramikų nuotraukos, darytos FE-SEM, pavaizduotos 14 pav. Iš šių nuotraukų matyti, kad visos keramikos tankios ir turi homogeninę mikrostruktūrą. Taip pat matome, jog jokia antrinė fazė nėra stebima; tai visiškai patvirtina rentgeno spindulių difrakcijos matavimuose gautus rezultatus.

Iš šių nuotraukų gauti grūdelių dydžių pasiskirstymai taip pat pavaizduoti 14 pav. Grynoje PMN-10PT keramikoje galima pamatyti, kad vyrauja dviejų dydžių dalelės – mažesnės ir šiek tiek didesnės, tai greičiausiai yra dėl to, kad pjovimo metu buvo atpjauta vienu grūdelių tik viršutinė ar apatinė dalys, o kitos perpjautos perpus. Vis dėlto jų dydžiai nėra labai skirtingi ir, galima sakyti, kad pasiskirstymas yra vienaarūšis. Toks pats dėsningumas stebimas ir 0.5mol% Mn turinčioje keramikoje. 1 mol% Mn turinčioje keramikoje iš karto matomas tik vienaarūšis dalelių dydžio pasiskirstymas.

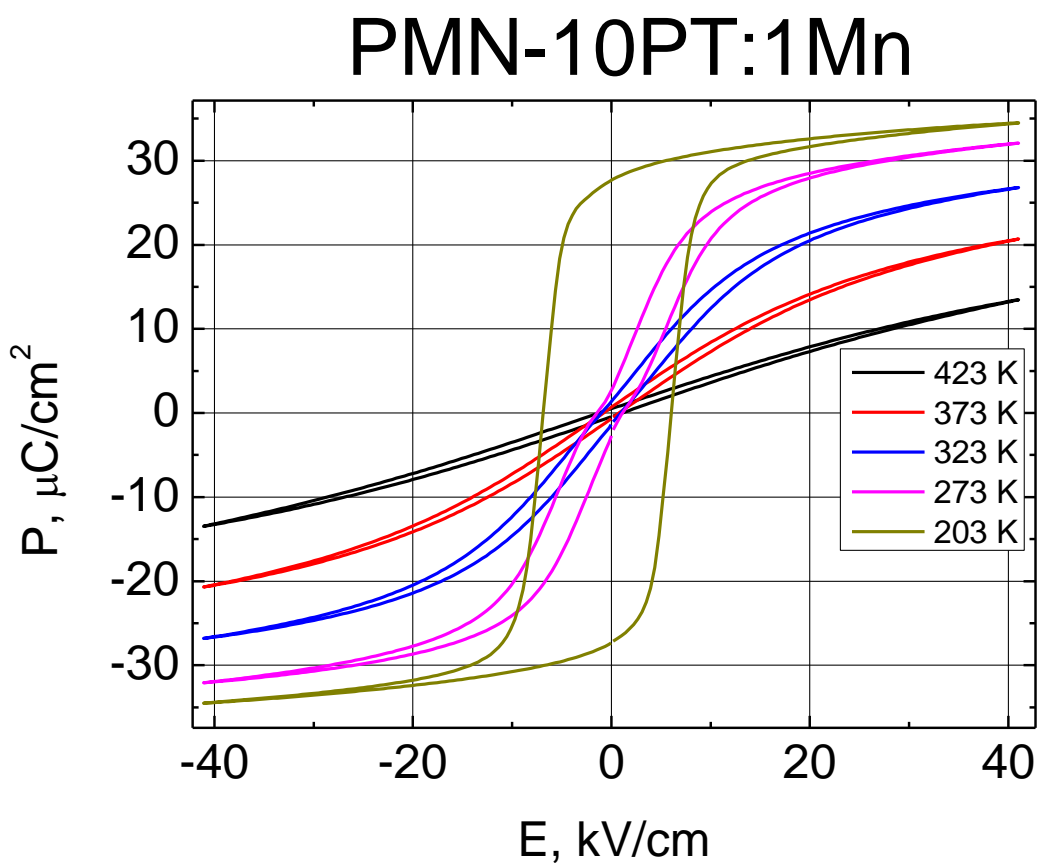
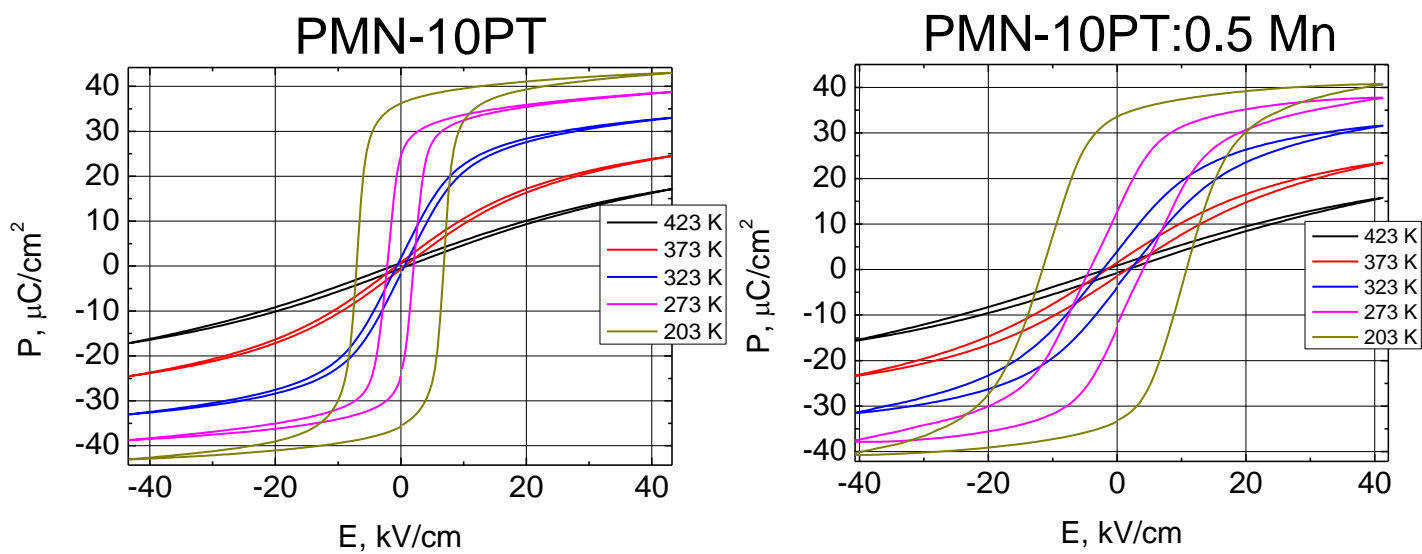
Naudojantis Image Tool, iš 14 pav. pavaizduotų FE-SEM nuotraukų buvo suskaičiuoti dalelių dydžiai, jie išreikšti per Feret diametrą [27]. Grynos ir vienu moliniu procentu magniu praturtintų keramikų grūdelių dydžiai yra panašūs, jų vertės: 4.1  $\mu\text{m}$  PMN-10PT ir 4.69  $\mu\text{m}$  PMN-10PT:1Mn. Keramikai su puse molinio procento mangano gautas dalelių dydis lygus 2.79  $\mu\text{m}$ .

Stebint dujų tūrio pokytį kambario temperatūroje mikrometriniu pikometru, buvo pamatuoti keramikų tankiai. Visos gautos tankių vertės yra didesnės nei 7.7  $\text{g}/\text{cm}^3$ ; lyginant su teoriniu PMN-10PT tankiu 8.13  $\text{g}/\text{cm}^3$ , buvo apskaičiuoti santykiniai medžiagų tankiai (RD). Jų vertės yra 96.2% grynos PMN-10PT, 95.7% su 0.5 mol% Mn ir 95.3% su 1 mol% Mn. Iš šių rezultatų matyti, kad gautos keramikos yra pakankamai tankios.

1 Hz dažnyje buvo pamatuotos  $P - E$  histerizės kilpos, temperatūrose nuo 203K iki 423K. Elektrinio lauko vertė buvo 40 kV/cm visoms keramikoms; jos pavaizduotos 15 pav. Temperatūrose nuo 423 K iki 313K matome relaksoriams būdingą siaurą  $P - E$  histerezės kilpą, žemesnėse temperatūrose hisperizės kilpa išplatėja į būdingą feroelektrikams.

Keramikose su manganu 273 K laipsnių temperatūroje matoma dviguba, panaši į antiferoelektrikų histerezės kilpa, ryškiau tai matyti medžiagoje su daugiau mangano, tai pastebėta ir anksčiau atliktuose matavimuose [31]. Taip yra dėl to, kad priemašų turinčiuose feroelektrikuose domenų sienelėms yra sunkiau judėti, nes defektai sukuria stiprų lokalų elektrinį lauką, kuris palyginamas su koerciniu lauku. Rezultate tampa sunku perjungti poliarizaciją, taigi domenų sienelės tampa „įsegtos“. [32]. Soties poliarizacija  $P_s$  grynoje PMN-10PT keramikoje yra 17  $\mu\text{C}/\text{cm}^3$  ties 423K ir 43  $\mu\text{C}/\text{cm}^3$  ties 203 K. Praturtintoje 0.5 mol% Mn PMN-10PT 15  $\mu\text{C}/\text{cm}^3$  ties 423K ir 40  $\mu\text{C}/\text{cm}^3$  ties 203 K ir PMN-10PT:1Mn keramikoje  $P_s$  yra 13  $\mu\text{C}/\text{cm}^3$  ties 423 K ir 35  $\mu\text{C}/\text{cm}^3$  ties 203 K. Iš šių rezultatų matome, kad įdėjus į medžiagą Mn, soties poliarizacija mažėja, o didinant mangano kiekį, šis soties poliarizacijos mažėjimas yra ryškesnis. Tai reiškia, jog elektriniai nuostoliai medžiagose su manganu mažėja. Šie rezultatai sutampa su anksčiau atliktais tyrimais [31].

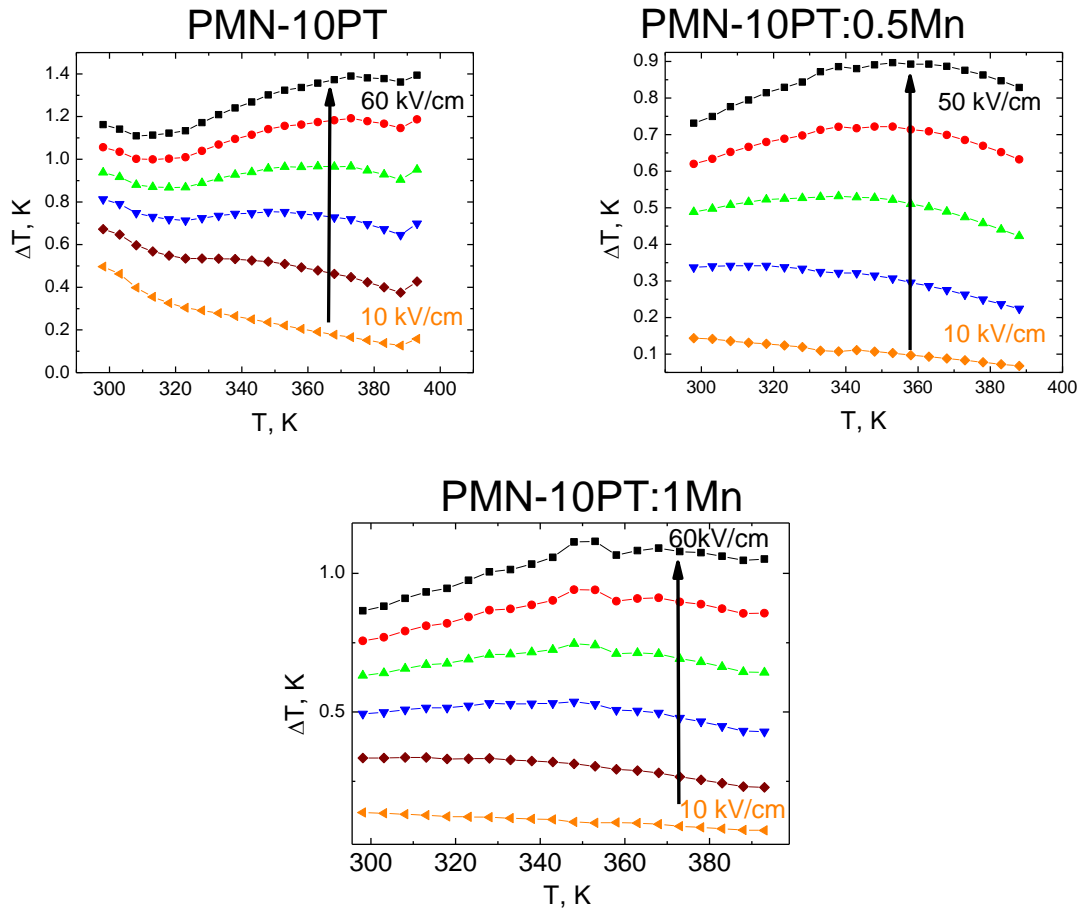




15 pav. PMN-10PT (Mn) keramikų  $P - E$  histerezės kilpos 40 kV/cm elektriniame lauke, 203K – 423K temperatūrose.

Elektrokalorinis efektas, kaip funkcija nuo temperatūros ir elektrinio lauko, buvo pamatuotas netiesioginiu būdu. Tam buvo pamatuotos  $P - E$  histerizės kilpos 298 K – 393 K temperatūrų ruože, 60 kV/cm elektriniame lauke grynai ir 1mol% Mn praturtintai PMN-10PT keramikoms ir 50 kV/cm PMN-10PT:0.5Mn, 1 Hz dažnyje. Iš šių eksperimentinių rezultatų buvo suskaičiuotos  $\Delta T_{EC}$  vertės pagal 19 formulę, naudojantis ankstesniuose tyrimuose gautomis  $c_E$  vertėmis [33].

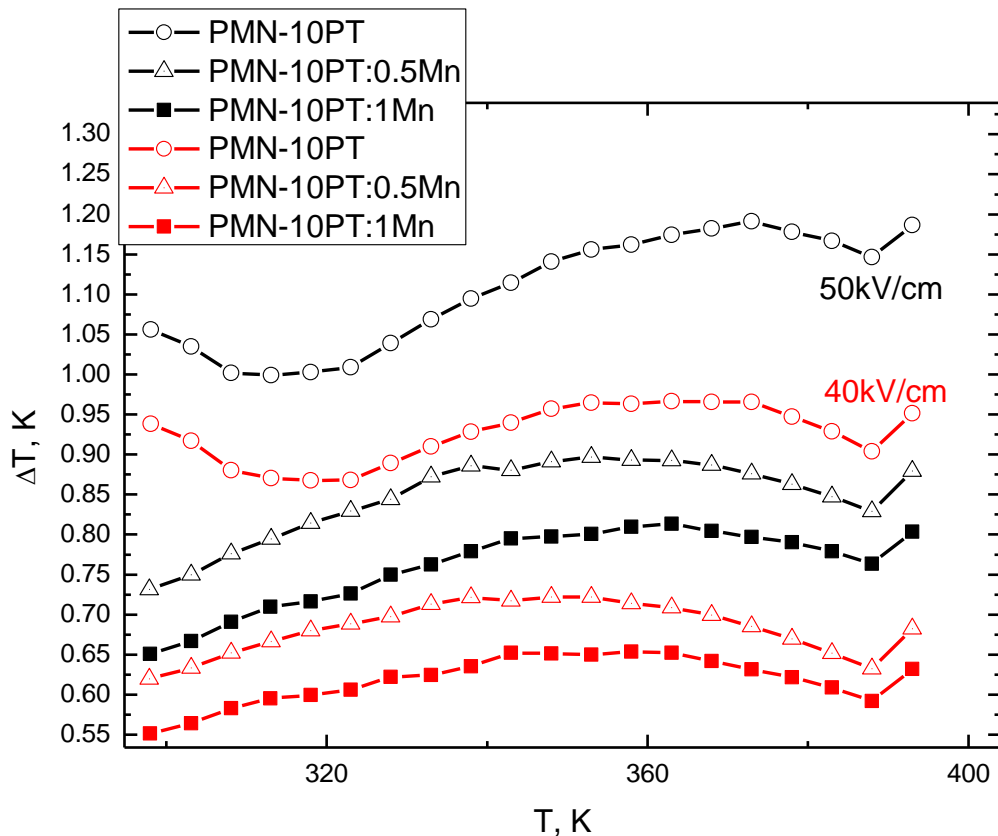
$\Delta T_{EC}$  kaip funkcija nuo temperatūros, pasirinktame elektriniame lauke, pavaizduotas 16 pav. Matyti, jog  $\Delta T_{EC}$  vertės didėja augant elektriniam laukui, tai sutampa su teorinėmis vertėmis, kurias galima gauti naudojantis 19 formule. Esant 10 kV/cm elektriniam laukui,  $\Delta T_{EC}$  maksimumas nėra stebimas nė vienoje keramikoje; tam, kad jį matytume, reikalingos žemesnės temperatūros [26], todėl šiame elektriniame lauke didžiausias  $\Delta T_{EC}$  yra tik 0.5 K, o medžiagose su manganu tesiekia vos 0.15 K. Iš grynios PMN-10PT keramikos  $\Delta T_{EC}$  priklausomybės nuo temperatūros (16 pav.), matome, kad didžiausias  $\Delta T_{EC}$  vertės stebimos 60 kV/cm elektriniame lauke, elektrokalorinio temperatūros pokyčio maksimumas yra ties 370K temperatūra. Mažėjant elektriniam laukui, maksimumo temperatūra slenkasi į žemesnes, kol 10kV/cm apskritai nebesimato, kaip ir aptarta anksčiau. Ši tendencija matoma ir manganu praturtintose medžiagose. PMN-10PT:0.5Mn keramikos  $\Delta T_{EC}$  maksimumas yra ties šiek tiek didesne nei 357 K temperatūra ir siekia 0.9, elektrinis laukas šiuo atveju – 50 kV/cm. Su 1 mol% Mn  $\Delta T_{EC}$  maksimumą pasiekia temperatūroje, šiek tiek žemesnėje nei 350K ir yra apie 1, 60kV/cm elektriniame lauke.



16 pav. PMN-10PT(Mn) keramikų elektokalorinio temperatūros pokyčio priklausomybės nuo temperatūros skirtinguose elektriniuose laukuose.

Elektokalorinio efekto palyginimui tarp grynos ir manganu praturtintų PMN-10PT keramikų,  $\Delta T_{EC}$  vertės, esant 50 kV/cm ir 40 kV/cm elektriniams laukams, sudėtos į vieną grafiką (17 pav.). Šie laukai pasirinkti, nes juose elektokalorinis efektas yra didžiausias. Matome, kad didžiausia  $\Delta T_{EC}$  vertė yra grynoje medžiagoje, ji siekia apie 1.1 K (elektrinis laukas 50 kV/cm) įdėjus mangano, ji iškart nukrenta iki 0.9 K ir 0.8 K, pusės ir vieno molinio procento atvejais. Šis elektokalorinio temperatūros pokyčio sumažėjimas įdėjus mangano, gali būti paaiškintas tuo, kad įdėjus į medžiagą priemaišų, jos pradinė entropija padidėja lyginant su gryna medžiaga. To pasekoje entropijos pokytis esant išoriniam elektriniam laukui taip pat sumažėja, kas ir salygoja  $\Delta T_{EC}$  sumažėjimą. Kuo didesnė yra priemaišų koncentracija tuo mažesnį  $\Delta T_{EC}$  ir gauname.

Legiravus manganu pavyko sumažinti elektrinius nuostolius, todėl galima tikėtis didesnio elektokalorinio efektyvumo. Deja norint gauti didesnes  $\Delta T_{EC}$  vertes yra reikalingas didesnis laukas. Tačiau pridėjus mangano sumažėja pramušimo laukas. Todėl ateityje galima išbandyti kitus mechanizmus bandant padidinti pramušimo lauką, bet išlaikant Mn pagerintas elektrines savybes.

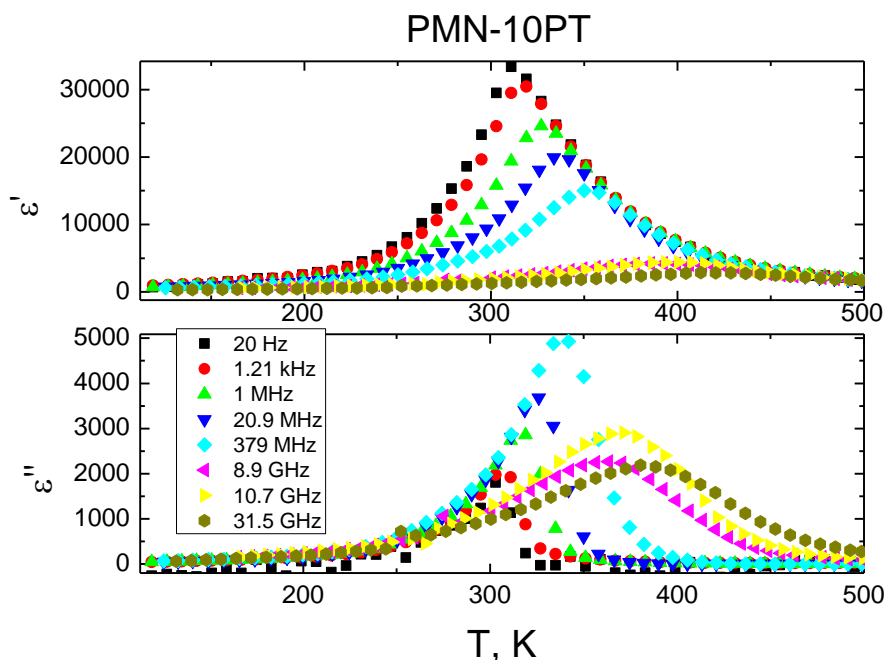


17 pav. PMN-10PT(Mn) keramikų elektrokalorinio temperatūros pokyčio priklausomybės nuo temperatūros elektriniuose 40 kV/cm ir 50 kV/cm laukuose.

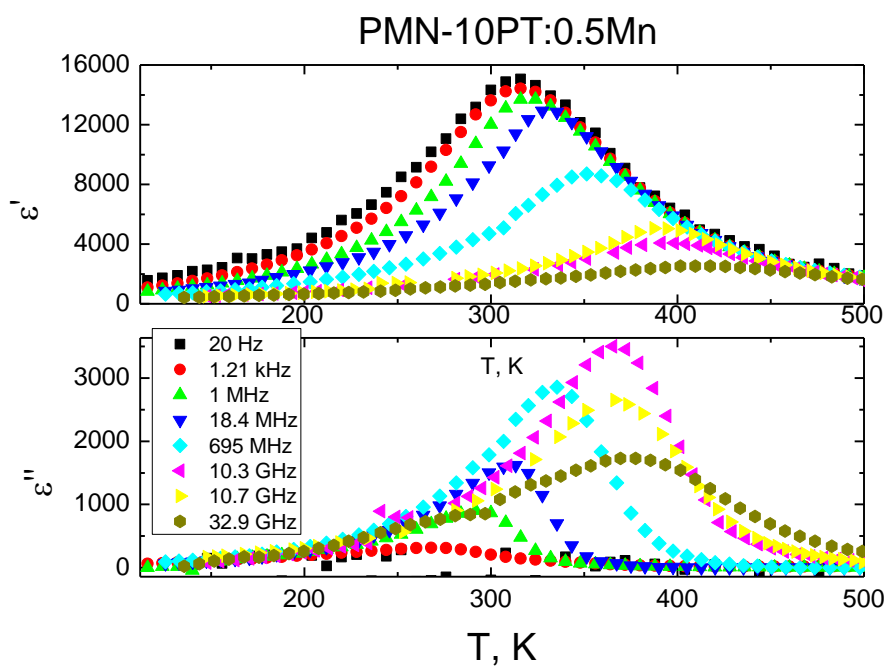
Dielektrinės skvarbos matavimai buvo atlikti maždaug 110 K – 500 K temperatūrose, nuo 20 Hz iki 30 GHz dažnių diapazone. Temperatūrinės kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybės pavaizduotos 18, 19 ir 20 paveikslėliuose. Visose keramikose matomas platus nuo dažnio priklausantis dielektrinės skvarbos maksimumas. Didėjant dažniui jo vertės mažėja, ir pats maksimumas slenka į aukštesnes temperatūras, taip pat didėjant dažniui maksimumas ženkliai plėtėja.

Grynoje PMN-10PT keramikoje dielektrinės skvarbos realios dalies maksimumas esant 20 Hz dažniui yra ties 310 K ir siekia 33000. Aukštuose dažniuose jis pasislenka į apie 413 K temperatūrą, ir jo vertė nukrinta iki 2870 (18 pav.). Praturtinus keramiką manganu, dielektrinės skvarbos maksimumo vertės ženkliai sumažėja, kadangi manganas, dėl krūvio kompensacijos sukuria deguonies vakansijas, dėl to susikuria defektuotos dipolių poros, kurios „išsega“ domenų sienelės [31], [34]. Taip pat legiravus PMN-PT manganu, dielektrinio maksimumo temperatūra padidėja, tai sutampa su kitų autorių atliktais tyrimais [31], [34]. Pusę molinio procento mangano turinti keramika, maksimumą pasiekia ties 315 K temperatūra, esant 20 Hz dažniui (19 pav.), maksimumo vertė siekia 15000, tai bene perpus mažiau lyginant su gryna medžiaga. Aukštuose dažniuose skirtumas tarp

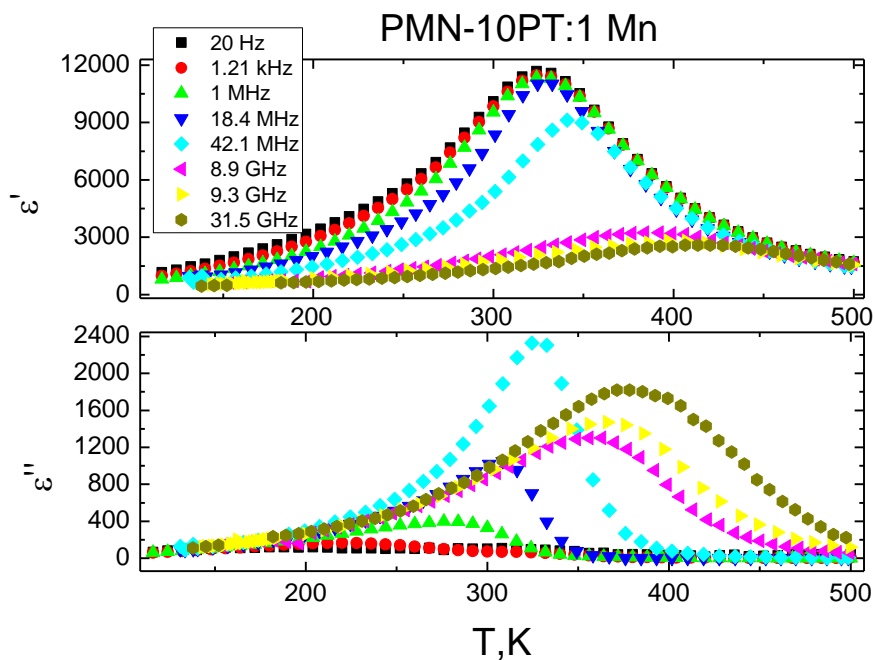
medžiagų nėra toks didelis, dielektrinio maksimumo vertė siekia 2600 ties 415 K, PMN-10PT:0.5Mn keramikai. Keramikoje su vienu moliniu procentu mangano, žemuose dažniuose maksimali  $\epsilon'$  vertė yra 11500 ties 330 K, aukštuose – 2500 ties 417 K (20 pav.). Lyginant menamąsias dielektrinės skvarbos dalis matyti, kad legiravus manganu  $\epsilon''$  vertės mažėja. Kuo daugiau mangano įdedame, tuo dielektrinės skvarbos menamoji dalis mažesnė. Taigi įdėjus į PMN-10PT mangano laidumas sumažėja, tai labai naudinga elektrokalininiuose taikymuose. Dielektrinės skvarbos menamosios dalies maksimumas taip pat slenkasi į aukštesnes temperatūras didėjant dažniui, kaip ir realiojoje dalyje. Visose medžiagose, žemose temperatūrose, visų dažnių  $\epsilon''$  kreivės nesusilygina, kaip ir realiojoje būdinga relaksoriams, o yra stebima dispersija, geriausiai ji matoma aukštuose dažniuose.



18 pav. PMN-10PT keramikos kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybė, nuo temperatūros.



19 pav. PMN-10PT:0.5Mn keramikos kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybė, nuo temperatūros.



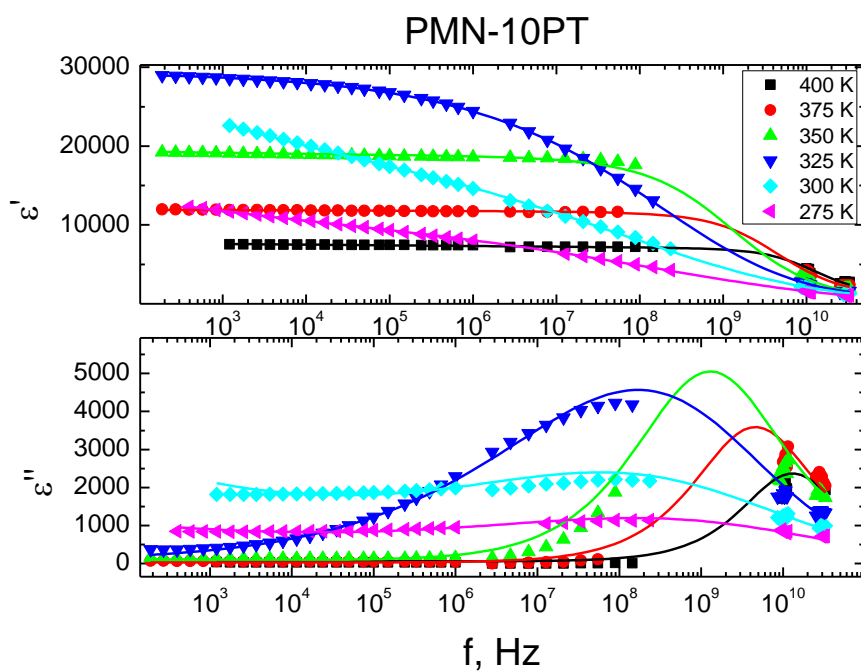
20 pav. PMN-10PT:1Mn keramikos kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybė, nuo temperatūros.

Kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo dažnio pavaizduotos 21, 22 ir 23 paveikslėliuose, čia taškai atitinka eksperimentinius rezultatus, o linijos teorinį Koulo-Koulo modelį, aprašytą 9 formule. Kadangi tiriamų keramikų dielektrinės skvarbos labai didelės, o  $\epsilon_{\infty}$  PMN-PT keramikai yra apie 280 [35], šis parametras, paprastumo dėlei, buvo prilygintas nuliui.

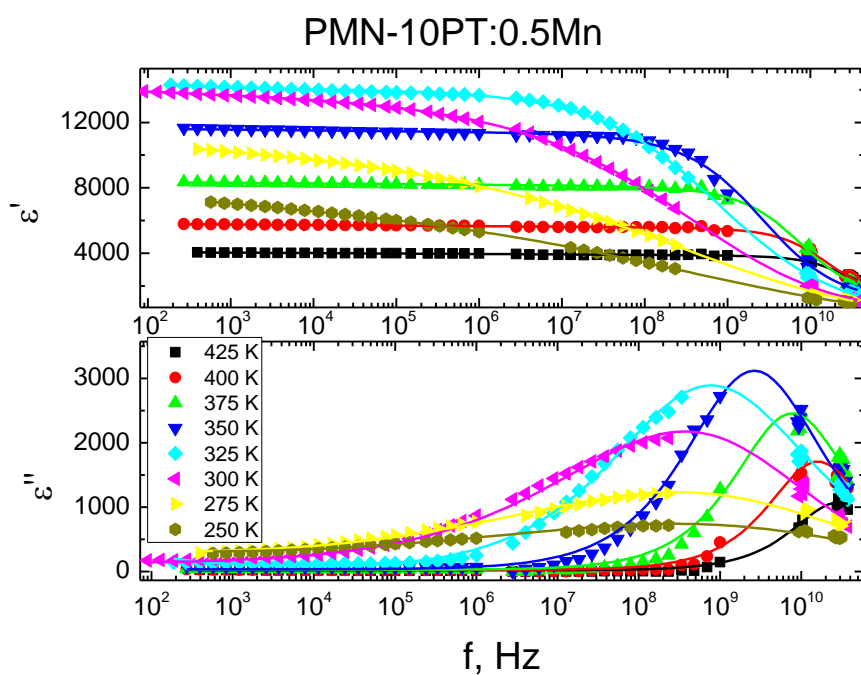
Legiravimo manganu įtaka puikiai matosi iš dielektrinių nuostolių. Lyginant visų medžiagų menamasias dielektrinės skvarbos dalis ties 300 K matome, jog grynos keramikos atveju, ties žemais dažniais, nuostoliai yra pakankamai didelių verčių, apie 2000. Legiruotų manganu keramikų atveju 300K temperatūroje, žemuose dažniuose, nuostoliai artėja į nulį, o 1 mol% Mn turinčios keramikos atveju žemuose dažniuose visose temperatūrose nuostoliai artimi nuliui. Tai galima paaiškinti tuo, kad manganas apsunkina domenų sienelių judėjimą, todėl judesys gali vykti tik trumpais atstumais, tai vyksta labai greitai, todėl dispersija matyti tik aukštuose dažniuose.

Dažninių priklausomybių menamosiose dalyse matomas nuo dažnio priklausantis maksimumas, kuris temperatūrai mažėjant išplatėja ir slenkasi į žemesnius dažnius. Taip yra dėl to, kad relaksacijos trukmė priklauso nuo temperatūros [36].

Kad būtų gautos tikslesnės aproksimacijos, eksperimentiniams rezultatams aprašyti naudoti du procesai. Vienas – aukštų dažnių, kuris matomas visuose temperatūrų ir dažnių diapazonuose ir antrasis – žemų dažnių procesas. Kadangi antrasis procesas matomas ne visas, iš jo gauti rezultatai nėra tikslūs, tačiau be šio proceso negalėtume aprašyti rezultatų ir gauti teisingų verčių aukštų dažnių procesui.

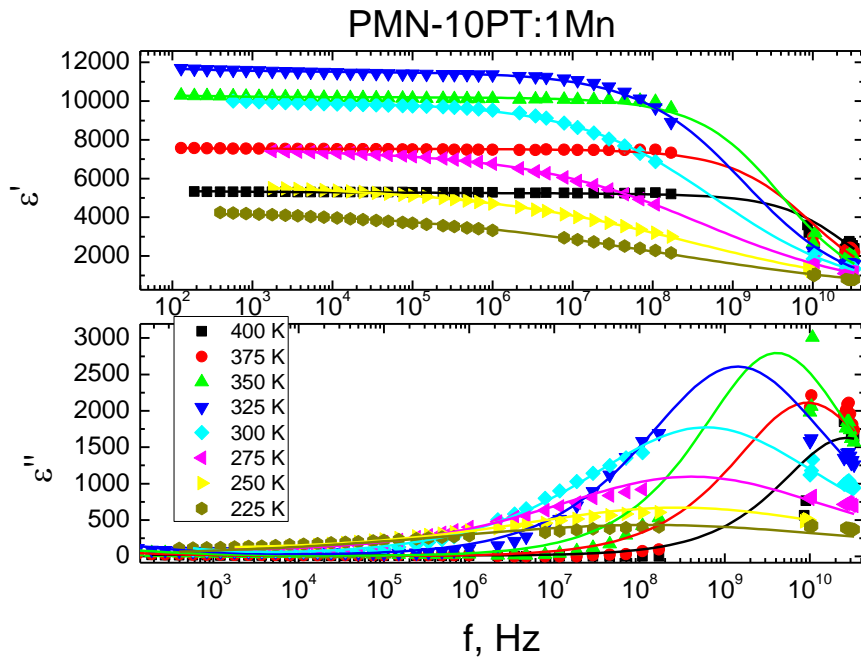


21 pav. PMN-10PT keramikos kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybė, nuo dažnio.



22 pav. PMN-10PT:0.5Mn keramikos kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybė, nuo dažnio.

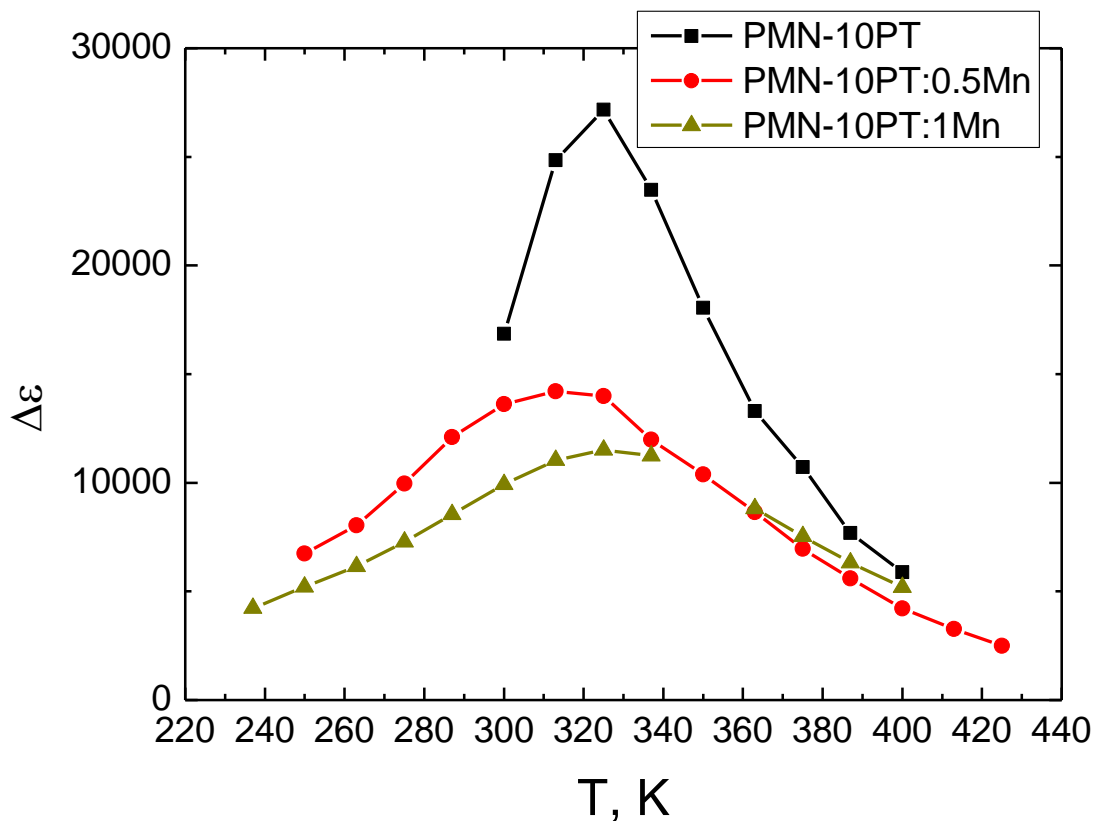




23 pav. PMN-10PT:1Mn keramikos kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybė, nuo dažnio.

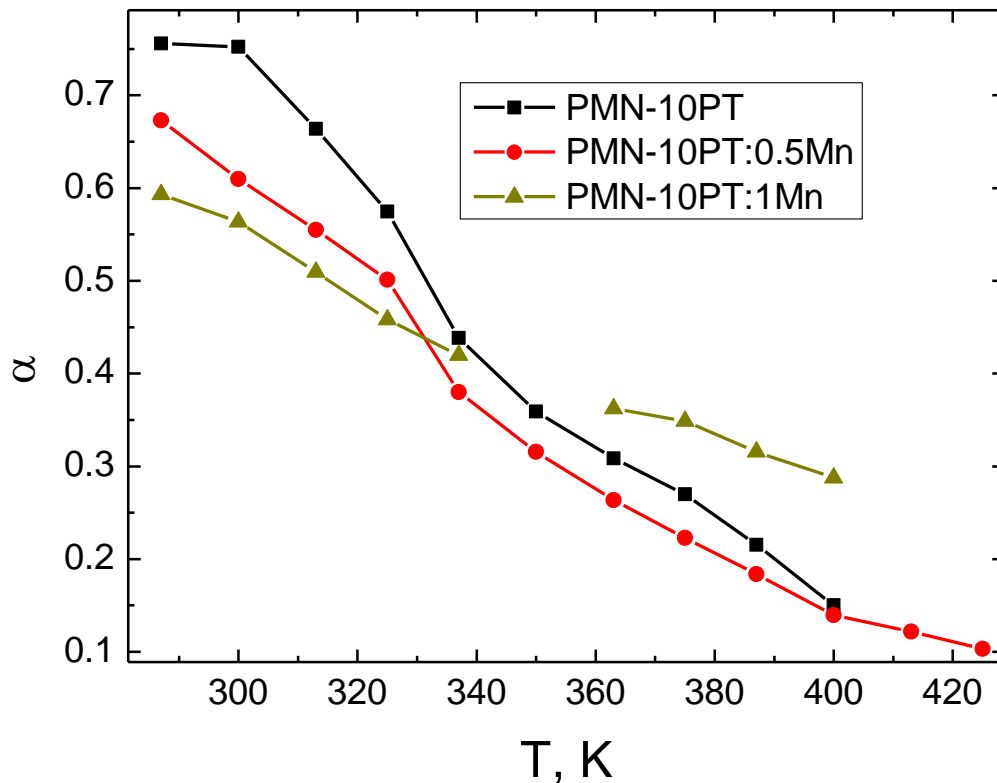
Dažninėse dielektrinės skvarbos priklausomybėse parodytos ne visos temperatūros, kuriose buvo atlikta aproksimacija. Ji buvo atlikta tame temperatūrų ruože, kur matomas maksimumas dielektrinės skvarbos menamojoje dalyje. Šie rezultatai panaudoti vaizduojant kitus Koulo-Koulo lygties parametrus, kurie aprašyti žemiau.

Relaksatorių stiprio  $\Delta\epsilon$  priklausomybė nuo temperatūros pavaizduota 24 pav. Visose keramikose ties virsmo temperatūra matomas  $\Delta\epsilon$  maksimumas. Grynos PMN-10PT atveju ties maksimumu jis yra žymiai didesnis nei keramikų su manganu, bet toliau nuo virsmo  $\Delta\epsilon$  vertės temperatūrose supanašėja visoms medžiagoms. Tai taip pat galima susieti su akceptoriniu mangano elgesiu, domėnų sienelės dėl priemaišų yra „išsegamos“, dėl to jų judėjimas labai pasunkėja; panašūs rezultatai gauti ir kitų autorių darbuose [17].



24 pav. PMN-10PT (Mn) keramikų,  $\Delta\epsilon$  priklausomybės nuo temperatūros.

Relaksacijos trukmių pasiskirstymą apibūdinančio parametro  $\alpha$  temperatūrinė priklausomybė pavaizduota 25 pav. Temperatūrose, žemesnėse už virsmo, didžiausias  $\alpha$  yra grynoje PMT-10PT, taip pat grynoje keramikoje matome, kad žemesnėse temperatūrose jis yra didesnis nei 0.7; tai reiškia, kad jose relaksacijos trukmių pasiskirstymas labai platus, ir mes jau nebegalime nustatyti teisingos relaksacijos trukmės. Virsmo ir aukštesnėse temperatūrose  $\alpha$  parametras keramikai su 1 mol% mangano tampa didesnis nei kitų keramikų. Tuo tarpu grynos ir pusę molinio procento mangano turinčių keramikų atveju dėsningumas išlieka toks pats visame temperatūrų ruože.

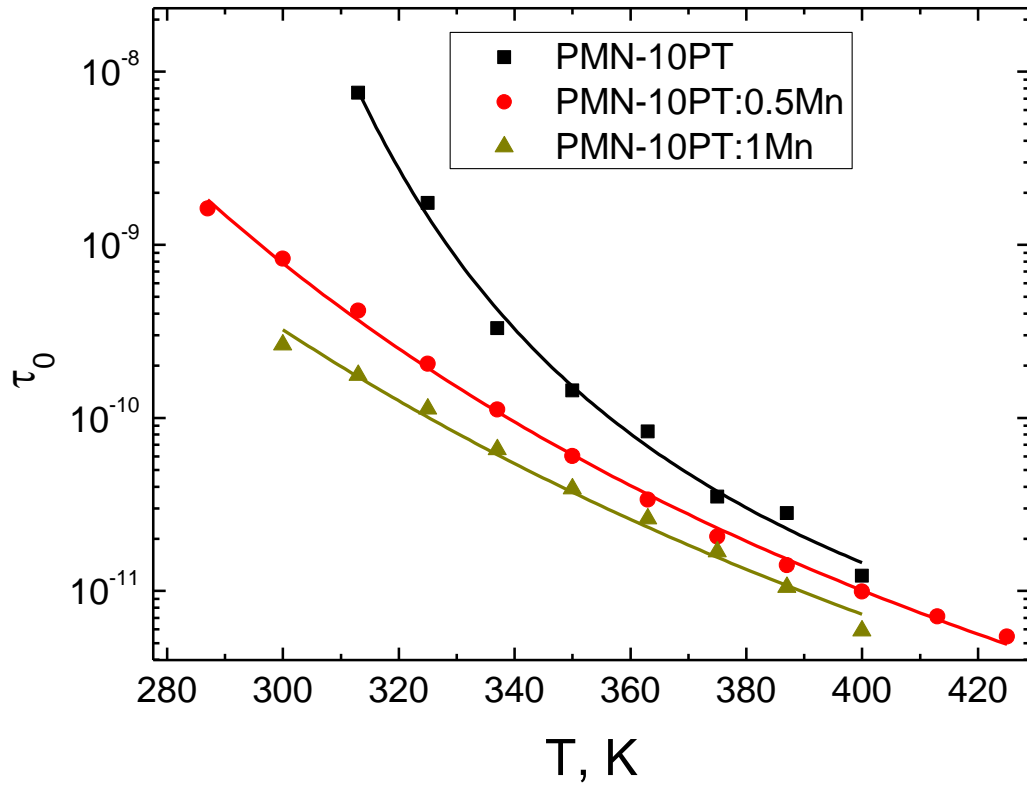


25 pav. PMN-10PT (Mn) keramiku,  $\alpha$  priklausomybės nuo temperatūros.

26 pav. pavaizduota relaksacijos trukmių priklausomybė nuo temperatūros. Taškai atitinka gautus rezultatus aproksimuojant dažnines dielektrinės skvarbos priklausomybes Koulo-Koulo dėsnio, o tiesės aproksimacija Vogelio ir Fulčerio dėsnio (11 formulė). Visose medžiagose didėjant temperatūrai relaksacijos trukmės mažėja. Grynai PMN-10PT keramikai gauta, kad  $\tau_{\infty} = 1^{-13}$  s, aktyvacijos energija  $E = (0.07 \pm 0.02)$  eV, o dipolių „užšalimo“ temperatūra  $T_0 = (244 \pm 14)$  K. PMN-10PT:0.5Mn atveju  $\tau_{\infty} = 2.7 \cdot 10^{-16}$  s, aktyvacijos energija  $E = (0.31 \pm 0.7)$  eV, o dipolių „užšalimo“ temperatūra  $T_0 = (57 \pm 18)$  K. Keramikos su 1mol% Mn atveju dipolių užšalimo temperatūra  $T_0$  prilyginta nuliui, šiuo atveju Vogelio ir Fulčerio dėsnis tampa jau Arėnijaus dėsnio:  $\tau_0 = \tau_{\infty} \exp\left(\frac{E}{kT}\right)$ . Gauta  $\tau_{\infty} = 8 \cdot 10^{-17}$  s, aktyvacijos energija  $E = (0.39 \pm 0.08)$  eV.

Iš gautų rezultatų matome, kad vidutinė relaksacijos trukmė esant pakankamai aukštai temperatūrai trumpėja įdėjus mangano ir didinant jo kiekį, nes legiravus manganu domenų sienelės gali judėti tik labai nedidelius atstumus, ir tai vyksta labai greitai.

Dipolių „užšalimo“ temperatūra didžiausia yra grynoje PMN-10PT keramikoje, o keramikoje su daugiausia mangano nukrenta iki 0. Taip yra dėl to, kad priemaišos apsunkina domenų ar/ir polinių sričių tarpusavio sąveiką [37].



23 pav. PMN-10PT (Mn) keramikų,  $\tau_0$  priklausomybės nuo temperatūros.

## Išvados

- Mechanocheminė sintezė yra tinkamas būdas gaminti PMN-10PT (Mn) keramikas. Gautose medžiagose stebima tik viena perovskito fazė, gautas aukštas santykinis tankis (visų keramikų didesnis už 95 %). Keramikų mikrostruktūra homogeninė, gauti grūdelių dydžiai 4.1 μm (PMN-10PT), 2.79 μm (PMN-10PT:0.5Mn) ir 4.69 μm (PMN-10PT:1Mn).
- Legiravus medžiagą manganu padidėja pradinė medžiagos entropija, todėl elektrokalinio temperatūros pokyčio maksimali vertė sumažėja. Ties 50 kV/cm elektriniu lauku  $\Delta T_{EC}$  lygus 1.1 K (PMN-10PT), 0.9 K (PMN-10PT:0.5Mn) ir 0.8 K (PMN-10PT:1Mn).
- Manganas formuoja defektų kompleksus, kurie trukdo judėti domenų sienelėms. To pasekoje yra keičiamos medžiagos elektrinės savybės:
  - Sumažėja dielektrinė skvarba ir nuostolių tangentas.
  - Padidėja iš relaksacijos trukmių gauta aktyvacijos energija, nuo 0.06 eV (PMN-10PT) iki 0.39 eV (PMN-10PT:1Mn).
  - Sumažėja dipolių „užšalimo“ temperatūra nuo 244 K (PMN-10PT) iki 0 K (PMN-10PT:1Mn), nes apsunkinama sąveika tarp domenų ir/ ar polinių sričių.
- Legiravus manganu sumažėja elektriniai nuostoliai, tačiau nėra pasiekiamas didesnis pramušimo elektrinis laukas. Todėl ateityje būtų galima bandyti sukurti sistemas, kuriose išliktų Mn pagerintos elektrinės savybės, bei būtų galima naudoti didesnę elektrinį lauką, kad gautume didesnes  $\Delta T_{EC}$  vertes.

## Summary

The aim of this work is to synthesize pure and manganese doped  $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$  (PMN-10PT) ceramics, also to investigate their microstructure, electrocaloric and dielectric properties.

The electrocaloric (EC) effect, a reversible and adiabatic temperature change induced in a polar material by an external electric field, could be utilized in refrigeration as a substitute for conventionally employed vapour-compression cooling systems. PMN-10PT ceramic is one of the candidate EC materials due to its excellent dielectric properties, such as high dielectric permittivity, large change of polarization with temperature. It has been shown that Mn-doping of lead-based perovskites significantly reduces their dielectric losses.

The PMN-10PT ceramic samples with addition of  $\text{MnO}_2$  (0.5 and 1.0 mol%) were prepared by the mechanochemical synthesis and sintering at 1473 K for 2 h. The samples were single-phase perovskites with a relative density above 95 % and grain sizes in the 3-5 micron range. The addition of Mn significantly decreases the dielectric permittivity and losses. Also EC temperature coefficient decrease when manganese is added. Furthermore, doped samples exhibit pinched polarization-electric field loops, indicating that Mn acts as an acceptor dopant.

Obtained dielectric spectra were fitted using Col-Cole equation and relaxation times were found. Ceramics exhibit charge relaxation processes observed in different temperature and frequency ranges. All of them are well described by Vogel-Fulcher law. The value of activation energy for relaxation processes lies in the interval 0.07 eV – 0.39eV, activation energy grows as manganese is added. All the changes in electric properties is due to manganese induced pinning of domain walls, which limits domain walls movement.

## Santrauka

Šio darbo tikslas buvo pagaminti ir charakterizuoti gryną ir skirtingais kiekiais (0.5 ir 1 mol%) mangano oksido legiruotas  $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$  (PMN-10PT) keramikas bei pamatuoti jų elektrokalinines ir dielektrines savybes.

Elektrokalinis efektas – tai temperatūros ir entropijos pokytis medžiagoje, kai ji paveikiama išorinio elektrinio lauko. Tai gali būti naudojama gaminant aplinkai nekenksmingas šaldymo sistemas. PMN-PT keramika – viena iš perspektyviausių medžiagų elektrokaliniais taikymams. Ji pasižymi aukšta dielektrine skvarba ir didele poliarizacijos priklausomybe nuo temperatūros. Tokias medžiagas legiravus manganu dielektriniai nuostoliai smarkiai sumažinami.

PMN-10PT keramikos su (0.5 ir 1 mol%) mangano buvo gaminamos mechanocheminės sintezės būdu, bandiniai buvo sintetinami 1473 K temperatūroje, joje palaikant 2 valandas. Gautos tankios perovskito struktūrą turinčios keramikos, santykinis visų tankis didesnis nei 95 %, grūdelių dydžiai – 3-5 mikrometrai. Gavome, jog legiruotų medžiagų atveju elektrokalinis temperatūros pokytis sumažėja. Dielektriniai matavimai parodė, kad manganas sumažina dielektrinės skvarbos ir dielektrinių nuostolių vertes.

Iš dažninių  $\epsilon$  priklausomybių aproksimuojant Koulo-Koulo dėsnio gautos dipolių relaksacijos trukmės. Jų priklausomybės nuo temperatūros atitinka Vogelio ir Fulčerio dėsnį. Gautos aktyvacijos energijos yra 0.07 eV-0.39 eV intervale, aktyvacijos energija didėja įdėjus mangano. Visi šie elektrinių savybių pokyčiai a susiję su mangano sukeltu domenų sienelių „susegimu“, kuris apriboja jų judesį.

## Literatūros sąrašas

- [1] J. C. Joshi and A. L. Dawar, "Pyroelectric materials, their properties and applications," *Phys. Status Solidi A*, vol. 70, no. 2, pp. 353–369, Apr. 1982.
- [2] J. F. Scott, "Electrocaloric Materials," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 41, no. 1, pp. 229–240, 2011.
- [3] D. Damjanovic, "Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 61, no. 9, p. 1267, 1998.
- [4] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, 1 edition. New York: Brooks Cole, 1976.
- [5] J. Banys and R. Grigalaitis, *Fazinių virsmų fizika*. Vilnius, 2006.
- [6] M. Johnsson and P. Lemmens, "Crystallography and Chemistry of Perovskites," *ArXivcond-Mat0506606*, Jun. 2005.
- [7] "Grain-size effects on dielectric properties in barium titanate ceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 1, pp. 371–373, Jan. 1976.
- [8] D. Nuzhnyy et al., "High-frequency dielectric spectroscopy of BaTiO<sub>3</sub> core — silica shell nanocomposites: problem of interdiffusion," *J. Adv. Dielectr.*, vol. 01, no. 03, pp. 309–317, Jul. 2011.
- [9] T. R. Shrout and J. Fielding J., "Relaxor ferroelectric materials," in *Ultrasonics Symposium, 1990. Proceedings., IEEE 1990*, 1990, pp. 711–720 vol.2.
- [10] R. A. Cowley, S. N. Gvasaliya, S. G. Lushnikov, B. Roessli, and G. M. Rotaru, "Relaxing with relaxors: a review of relaxor ferroelectrics," *Adv. Phys.*, vol. 60, no. 2, pp. 229–327, Apr. 2011.
- [11] A. A. BOKOV and Z.-G. YE, "Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure," *JOURNAL Mater.*, no. 41, pp. 31–52, 2006.
- [12] P. K. Davies and M. A. Akbas, "Chemical order in PMN-related relaxors: structure, stability, modification, and impact on properties," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 61, no. 2, pp. 159–166, Feb. 2000.
- [13] R. Pirc and R. Blinc, "Spherical random-bond/random-field model of relaxor ferroelectrics," *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 19, pp. 13470–13478, Nov. 1999.
- [14] Archive of the Electronic Ceramics department - K5, Jožef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia.
- [15] L. E. Cross, "Relaxor Ferroelectrics," in *Piezoelectricity*, Springer Berlin Heidelberg, 2008, pp. 131–155.
- [16] W. Kleemann, "Universal Domain Wall Dynamics in Disordered Ferroic Materials," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 37, pp. 415–48, 2007.
- [17] V. Porokhonsky and D. Damjanovic, "Domain wall contributions in Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> ceramics at morphotropic phase boundary: A study of dielectric dispersion," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 24, p. 242902, Jun. 2010.
- [18] M. Valant, "Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 57, no. 6, pp. 980–1009, Jul. 2012.
- [19] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. OUP Oxford, 1977.
- [20] S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schulze, and L. E. Cross, "Dielectric Properties of Lead-Magnesium Niobate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 67, no. 5, pp. 311–314, May 1984.
- [21] M. Sopicka-Lizer, *High-Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders*. Elsevier, 2010.
- [22] D. Kuscer, J. Holc, M. Kosec, and A. Meden, "Mechano-Synthesis of Lead–Magnesium–Niobate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 10, pp. 3081–3088, Oct. 2006.
- [23] D. Kuscer, J. Holc, and M. Kosec, "Formation of 0.65 Pb(Mg<sup>1/3</sup>Nb<sup>2/3</sup>)O<sub>3</sub>–0.35 PbTiO<sub>3</sub> Using a High-Energy Milling Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 1, pp. 29–35, Jan. 2007.



- [24] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. L. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*. Academic Press, 1971.
- [25] H. Ouchi, K. Nagano, and S. Hayakawa, "Piezoelectric Properties of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ — $\text{PbTiO}_3$ — $\text{PbZrO}_3$  Solid Solution Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 48, no. 12, pp. 630–635, Dec. 1965.
- [26] "Electrocaloric properties in relaxor ferroelectric  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ — $x\text{PbTiO}_3$  system," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 17, p. 174105, Nov. 2013.
- [27] "Feret's Statistical Diameter as a Measure of Particle Size: Abstract: Nature." [Online]. Available: <http://www.nature.com/nature/journal/v162/n4113/abs/162329b0.html>. [Accessed: 24-Apr-2017].
- [28] J. Wang, D. M. Wan, J. M. Xue, and W. B. Ng, "Mechanochemical Synthesis of  $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ — $0.1\text{PbTiO}_3$  from Mixed Oxides," *Adv. Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 210–213, Mar. 1999.
- [29] J. Wang, J. M. Xue, D. M. Wan, and B. K. Gan, "Mechanically Activating Nucleation and Growth of Complex Perovskites," *J. Solid State Chem.*, vol. 154, no. 2, pp. 321–328, Nov. 2000.
- [30] K. T. Zawilski et al., "Segregation during the vertical Bridgman growth of lead magnesium niobate–lead titanate single crystals," *J. Cryst. Growth*, vol. 258, no. 3–4, pp. 353–367, Nov. 2003.
- [31] C. Molin et al., "Effect of dopants on the electrocaloric effect of  $0.92\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ — $0.08\text{PbTiO}_3$  ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 7, pp. 2065–2071, Jul. 2015.
- [32] L. Jin, F. Li, and S. Zhang, "Decoding the Fingerprint of Ferroelectric Loops: Comprehension of the Material Properties and Structures," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 1, pp. 1–27, Jan. 2014.
- [33] Marko Vrabelj, "Investigations of the electrocaloric effect in the polycrystalline  $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ — $0.1\text{PbTiO}_3$  relaxor ferroelectric," Ljubljana, Slovenia, 2016.
- [34] J.-H. Park, J. Park, J.-G. Park, B.-K. Kim, and Y. Kim, "Piezoelectric properties in PMN–PT relaxor ferroelectrics with  $\text{MnO}_2$  addition," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, no. 10–11, pp. 1383–1386, 2001.
- [35] Z.-Y. Cheng, R. S. Katiyar, X. Yao, and A. S. Bhalla, "Temperature dependence of the dielectric constant of relaxor ferroelectrics," *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 14, pp. 8166–8177, Apr. 1998.
- [36] J. Grigas, *Segnetoelektriniai reiškinių ir fazinių virsmų: mokymo priemonė* / J. Grigas; Lietuvos TSR aukštojo ir specialiojo vidurinio mokslo ministerija, Vilniaus universitetas. Vilnius, 1987.
- [37] J. Rault, "Origin of the Vogel–Fulcher–Tammann law in glass-forming materials: the  $\alpha$ – $\beta$  bifurcation," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 271, no. 3, pp. 177–217, Jul. 2000.