

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS, MATEMĀTIKAS UN OPTOMETRIJAS FAKULTĀTE
FIZIKAS NODAĻA

NĀTRIJA BISMUTA TITANĀTA UN UZ TĀ BĀZES VEIDOTU CIETO ŠĶĪDUMU ELEKTROMEĶĀNISKĀS ĪPAŠĪBAS

BAKALaura DARBS

Autors: **Miks Krišjānis Jurjāns**

Studenta apliecības Nr.: mj16023

Darba vadītājs:

Dr. Phys. Ēriks Birks

Darbs izstrādāts LU Cietvielu fizikas institūtā.

RĪGA 2019

ANOTĀCIJA

Apzinoties svina negatīvo ietekmi uz dabu, pēdējo 20 gadu laikā zinātnieki arvien lielāku uzmanību ir pievērsuši svinu nesaturošu segnetoelektrisko materiālu pētīšanai. Viens no šādiem materiāliem ir nātrija bismuta titanāts (NBT), kura elektromehāniskās īpašības potenciāli varētu būt samērojamas ar šobrīd ierīcēs izmantotiem materiāliem un atsevišķos pielietojumos jau pārspēj tos. Darbā tiek pētīts gan tīrs NBT, gan tā savienojumi ar lantanīdiem – erbiju un iterbiju –, kā arī cietie šķīdumi ar nātrija niobātu (NaNbO_3), bārija titanātu (BaTiO_3) un kalcija titanātu (CaTiO_3). Darba mērķis ir noskaidrot, kāda ir piedevu ietekme uz materiāla elektromehāniskajām īpašībām un kā tās mainās temperatūras izmaiņas rezultātā. Mērķa realizēšanai tika mērīta paraugu polarizācijas un deformācijas atkarība no pieliktā elektriskā lauka intensitātes pie dažādām temperatūrām, kā arī ar d_{33} -metru noteikts pjezoelektriskais koeficients d_{33} .

Atslēgvārdi: NBT, cietie šķīdumi, elektromehāniskās īpašības

ABSTRACT

In the last 20 years scientists have paid more attention to the research of lead free ferroelectric materials, considering the bad impact that lead has on the environment. One such promising material is sodium bismuth titanate (NBT) whose electromechanical properties could potentially be comparative to and in some applications are even better than the materials used today. The focus of the research is on both pure NBT and compounds that are doped with lanthanides such as erbium and ytterbium as well as solid solutions with sodium niobate (NaNbO_3), barium titanate (BaTiO_3) and calcium titanate (CaTiO_3). The objective of the thesis is to determine the effects of dopants on electromechanical properties and how these properties change depending on the temperature. To achieve this goal the polarization and deformation from the applied electric field intensity on the samples was measured at different temperatures as well as piezoelectric coefficient d_{33} determined using “ d_{33} -meter”.

Keywords: NBT, solid solutions, electromechanical properties

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

ACP – analogais – ciparu pārveidotājs

BT – bārija titanāts

CT – kalcija titanāts

E – elektriskā lauka intensitāte

KNN – kālija nātrija niobāts

NBT – nātrija bismuta titanāts

nm – nanometrs

NN – nātrija niobāts

P – polarizācija

PZT – svina cirkonāta titanāts

SMD – surface mount device – uz virsmas montētas ierīces

T_d – depolarizācijas temperatūra

u – deformācija

SATURS

ANOTĀCIJA	1
ABSTRACT	2
APZĪMĒJUMU SARAKSTS	3
IEVADS	5
TEORĒTISKĀ DAĻA	6
1.1. Dielektriķu īpašības	6
1.1.1. Elektrostrikcija	6
1.1.2. Pjezoelektriskais efekts.....	6
1.2. Segnetoelektriķi	9
1.2.1. Histerēzes cilpa.....	9
1.2.2. ABO_3 tipa segnetoelektriķi	11
1.2.3. Keramika	12
1.2.4. Nātrija bismuta titanāts.....	13
1.2.5. Pielietojumi.....	14
1.2.6. Atšķirība starp cietām un mīkstām pjezokeramikām	15
EKSPERIMENTA METODIKA	17
2.1. Ar elektrisko lauku ierosinātās deformācijas mērīšana.....	17
2.2. Eksperimenta shēma un darbības princips	18
2.3. Pjezoelektriskā koeficienta noteikšana izmantojot d_{33} – metru	20
REZULTĀTI	21
SECINĀJUMI	27
DARBA AUTORA IEGULDĪJUMS	28
PATEICĪBAS	28
ATSAUCES	29

IEVADS

Pateicoties to plašajam pielietojumam aktuatoros, sensoros, ultrasonogrāfijā, u.c., ir īpaši būtiski izpētīt segnetoelektriķus ar labām elektromehāniskajām īpašībām. Viens no šādiem materiāliem ir svina cirkonāta titanāts, kas tiek izmantots lielākajā daļā iekārtu, kas darbojas uz pjezoelektriskā efekta principa. Lai gan šī materiāla īpašības labi atbilst praktisko pielietojumu prasībām, tā sastāvā ir svins, kas ir kaitīga viela, un saskaņā ar Eiropas Savienības regulu 2011/65/EU tā pielietojums elektroniskās iekārtās ir aizliegts ar izņēmumu, ka zinātnisku vai tehnisku iemeslu dēļ nav citas alternatīvas. Līdz ar to svinu nesaturošu segnetoelektrisko materiālu pētījumi ir aktuāla tēma visā pasaulē. Darbā tiek pētīts gan tīrs nātrija bismuta titanāts $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT), gan arī uz tā bāzes veidoti cietie šķīdumi, kas ir svinu nesaturoši perovskīta tipa segnetoelektriķi, kuru elektromehāniskās īpašības potenciāli spētu konkurēt ar šobrīd izmantoto svina cirkonāta titanātu. Neskatoties uz to, ka NBT tiek visai plaši pētīts, joprojām ir daudz jautājumu par tā struktūru un īpašībām, kā arī rezultātu atkarīgumu, kas ir ļoti svarīgs faktors praktiskos pielietojumos. Ar piedevu palīdzību iespējams modificēt atsevišķas materiāla īpašības, piemēram, panākt ar lauku inducētu fāzu pāreju istabas temperatūras rajonā, kas palielina pieejamo ar lauku inducēto deformāciju, taču šīs piedevas var radīt arī citus nevēlamus efektus. Līdz ar to ir nepieciešams atrast visoptimālāko piedevu veidu un koncentrāciju, lai tās maksimāli efektīvi uzlabotu materiāla darbības spējas. Darba mērķis ir praksē pārbaudīt vertikālu Maikelsona interferometra konfigurāciju un izpētīt uz dažu NBT bāzes veidotu savienojumu elektromehāniskās īpašības atkarībā no temperatūras, veicot gan bipolārus, gan unipolārus elektriskā lauka ciklus pie dažādām maksimālā elektriskā lauka vērtībām. Lai sasniegtu šo mērķi tika sagatavoti paraugi, kuriem ar speciālu programmu tika reģistrēta, deformācijas izraisīta, interferences ainu nobīde un polarizācija atkarībā no elektriskā lauka intensitātes dažādās temperatūrās.

Pirmajā darba daļā veikts pārskats par segnetoelektriskajiem materiāliem un to galvenajām īpašībām, kā arī sīkāk aprakstīts tieši nātrija bismuta titanāts un tā struktūra. Dots priekšstats arī par pjezoelektriskajām keramikām un to pielietojumiem. Otrajā daļā aprakstīta eksperimenta metodika, izmantotā shēma un iekārtas. Trešajā darba daļā salīdzināti un attēloti iegūtie rezultāti.

TEORĒTISKĀ DAĻA

1.1. Dielektriķu īpašības

1.1.1. Elektrostrikcija

Elektrostrikcija ir parādība, kas piemīt visiem dielektriķiem un kuras rezultātā materiāls deformējas ārējā elektriskā lauka ietekmē. Vispārīgais elektrostrikcijas vienādojums ir

$$u_{ij} = Q_{ij} * P_k * P_l \quad (1)$$

Ja paraelektriskajā fāzē kristālrežģim ir simetrijas centrs, un vienīgais ar elektrisko lauku izraisītas deformācijas avots ir elektrostrikcija (1), pārejot segnetoelektriskā fāzē šo pašu sakarību var pierakstīt sekojoši [1]:

$$u_{ij} = Q_{ij}(P_{sk} + P_{ik})(P_{sl} + P_{il}) - Q_{ij}(P_{sk} + P_{sl}) \approx Q_{ij}(P_{ik} * P_{sk} + P_{il} * P_{sl}), \quad (2)$$

kur u_{ij} – deformācija, Q_{ij} – elektrostrikcijas koeficients, P_{sk} – spontānās un P_{ik} – ar elektrisko lauku inducētās polarizācija vektora komponentes. Lineāru deformācijas atkarību no polarizācijas, kas atbilst pjezoelektriskajam efektam, nodrošina tikai tie polarizācijas reizinājuma locekļi izteiksmē (2), kas vienlaicīgi satur spontānās polarizācijas un inducētās polarizācijas komponenti. Šīs sakarības dēļ pjezoelektriskais efekts segnetoelektriķos, kuriem paraelektriskajā fāzē kristālrežģim ir simetrijas centrs, tiek saukts par linearizētu elektrostrikciju.

1.1.2. Pjezoelektriskais efekts

Viena no galvenajām segnetoelektrisko materiālu īpašībām ir pjezoelektriskais efekts. Šī parādība ir novērojama materiāliem, kuru kristāliskajam režģim nav simetrijas centra, un tiek definēta kā polarizācijas inducēšanās vai izmaiņa (ja runa ir par segnetoelektriķiem) materiālā mehāniska sprieguma ietekmē, jo režģī viens attiecībā pret otru tiek nobīdīti pozitīvo un negatīvo lādiņu centri. Tas izpaužas tādējādi, ka, paraugiem deformējoties, starp tā pretējām virsmām (perpendikulāri spontānās polarizācijas virzienam) rodas potenciālu starpība. Šo efektu sauc par tiešo pjezoelektrisko efektu. Eksistē arī apgrieztais pjezoelektriskais efekts, saskaņā ar kuru paraugs deformējas ārējā elektriskā lauka ietekmē, pie tam deformācija ir proporcionāla pieliktajam elektriskajam laukam. Šie efekti ir komplimentāri, kas nozīmē, ka tos var aprakstīt ar vienu pjezomoduli d.

Matemātiski tiešo pjezoelektrisko efektu var pierakstīt kā

$$\hat{P} = -\hat{d} * \hat{\sigma}, \quad (3)$$

kur P – polarizācija, d – pjezoelektriskais koeficients, σ – mehāniskais spriegums,

savukārt apgrieztais pjezoe efekts

$$\hat{u} = \hat{d} * \hat{E}, \quad (4)$$

kur u – deformācija, d – pjezomodulis, E – elektriskais lauks.

Visi lielumi ir doti tenzoru notācijā.

Izvērstā veidā polarizācijas atkarība no pieliktā mehāniskā sprieguma, ko apraksta tiešais pjezoelektriskais efekts ir sekojoša [2]:

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix}, \quad (5)$$

kur P_i – polarizācijas, d_{ij} – pjezoelektriskā koeficienta, σ_j – mehāniskā sprieguma komponentes.

No nulles atšķirīgo un savstarpēji vienādo komponentu skaits ir atkarīgs no konkrētās kristāla simetrijas [3]. Segnetoelektriķiem ar tetragonālo simetriju kur P_s ir vērsta viena no primitīvās šūnas bāzes vektora virzienā, pjezoelektrisko efektu var aprakstīt ar komponentēm d_{33} , d_{31} , d_{15} . Apgrieztā pjezoelektriskā efekta ietekmē parauga tilpums parasti mainās salīdzinoši maz, jo, palielinoties parauga izmēram lauka virzienā, perpendikulārā virzienā parauga izmērs samazinās (d_{33} ir pozitīvs, d_{31} ir negatīvs).

Praktiskos pielietojumos bez pjezoelektriskiem koeficientiem ir svarīgas arī citas to īpašības. Piemēram, mehānisko enerģiju, kas tiek pārvērsta elektriskajā enerģijā (un otrādi) saista elektromehāniskās saites koeficients k [4]:

$$k_{ij}^2 = \frac{\text{Mehāniskā enerģija, kas tiek pārvērsta elektriskajā enerģijā}}{\text{Pieliktā mehāniskā enerģija}}$$

Atkarībā no ārējās iedarbības (mehāniskās vai elektriskās) virziena un virzieniem, kuros tiek mērīta parauga atbildes reakcija uz šo iedarbību, izšķir dažādas elektromehāniskās saites faktora k_{ij} komponentes.

Pamatā tiek apskatītas divas komponentes:

$$k_{33} = \frac{d_{33}}{\sqrt{\varepsilon_3 s_{33}}} \quad (6)$$

$$k_{31} = \frac{d_{31}}{\sqrt{\varepsilon_3 s_{31}}} \quad (7)$$

kur s_{ij} – elastīgās uzņēmības, ε_i – dielektriskās caurlaidības komponentes. Koeficients k_{33} raksturo izmaiņas polarizācijā kristalogrāfiskās ass virzienā, kurā paraugs ir polarizēts, ja uz to iedarbojas ar mehānisko spriegumu tajā pašā virzienā. Līdz ar to saites koeficients k_{33} ir saistīts ar pjezoelektrisko koeficientu d_{33} . Savukārt k_{31} raksturo polarizācijas izmaiņas virzienā, kurā paraugs ir polarizēts, ja mehāniskais spriegums ir pielikts perpendikulāri parauga polarizācijai. Tātad saites koeficients k_{31} ir saistīts ar pjezoelektrisko koeficientu d_{31} . Praktiski elektromehāniskās saites faktors ir būtiski atkarīgs no parauga ģeometrijas mehānisko svārstību modu pārklāšanās dēļ.

Viena no svarīgākajām pjezoelektriķu īpašībām tieši augstas jaudas darbības režīmā ir mehāniskā labuma faktors Q_m . Praktiski Q_m ir pjezorezonatoru svārstību pastiprināšanas faktors rezonanses slēguma darbības režīmā. Augstu mehānisko labumu materiālā iespējams panākt, dopējot to ar akceptorjoniem, tādējādi radot iekšējo elektrisko lauku, kas samazina domēnu sienu kustību, kas pjezoelektriskajos materiālos izraisa mehāniskos zudumus. [5]

Pjezoelektriskais efekts raksturo sakarību starp materiāla elektriskajiem un mehāniskajiem parametriem. Eksistē divi elektriskie parametri (polarizācija un elektriskais lauks) un divi mehāniskie parametri (mehāniskais spriegums un deformācija). Tādējādi atkarībā no izvēlētā parametru pāra iespējami četri dažādi pjezoelektriskie koeficienti. Piemēram, pjezoelektriskais koeficients g apraksta elektrisko lauku, ko rada pjezoelektriķis mehāniskā sprieguma ietekmē.

$$g = \frac{E}{\sigma}, \quad (8)$$

kur E – elektriskais lauks, σ – mehāniskais spriegums

Segnetoelektriskos materiālus bieži izmanto lielu iedarbību apstākļos, kad to reakciju uz iedarbību nevar uzskatīt par lineāru. Tādos gadījumos pjezoelektriskais koeficients (piemēram, d_{33}), kas atbilst lineārai sakarībai starp elektrisko lauku un deformāciju, nav izmantojams.

Tā vietā ievieš koeficientu d_{33}^* , kas apraksta pjezoelektriskā materiāla maksimālās deformācijas attiecību pret maksimālo lauku:

$$d_{33}^* = \frac{u_{max}}{E_{max}}, \quad (9)$$

kur E_{max} – maksimālais pieliktais elektriskais lauks, u_{max} – deformācija pie E_{max} . Šis koeficients kļūst būtisks pie elektriskā lauka, kas pārsniedz materiāla koercitīvā lauka vērtību, jo izmaiņas materiāla polarizācijā sāk ietekmēt domēnu sienu pārvietošanās. Atšķirībā no plaši izmantotā PZT, savienojumos uz NBT bāzes iespējams panākt, ka tiek samazināta paliekošā polarizācija, kas ļauj iegūt augstākas d_{33}^* koeficienta vērtības [6].

1.2. Segnetoelektriķi

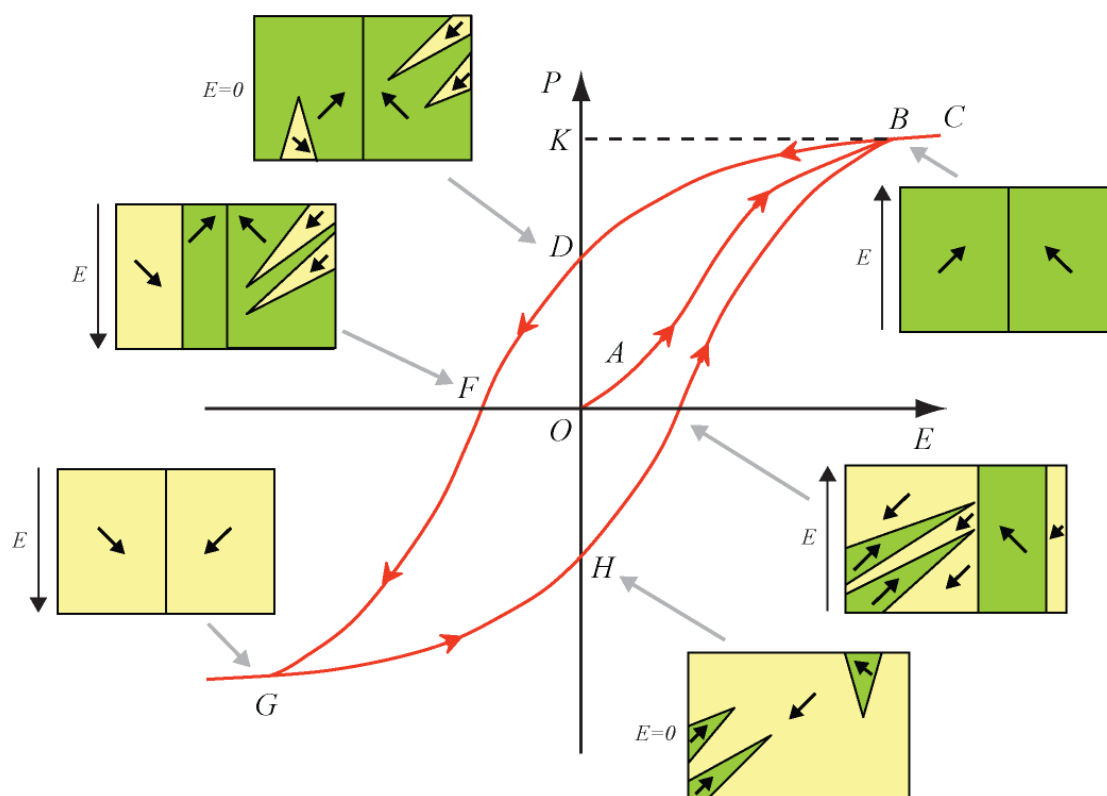
1.2.1. Histerēzes cilpa

Par segnetoelektriķiem sauc tādus materiālus, kuriem piemīt spontānā polarizācija, tātad polarizācija, kas eksistē bez mehāniska sprieguma vai ārēja elektriskā lauka iedarbības. Spontānai polarizācijai atbilst polārā ass, kas ir simetrijas elements, kas piemīt 10 no 32 simetrijas klasēm. Visas šīs klases ir necentrosimetriskas. Segnetoelektriķos atšķirībā no piroelektriķiem spontānās polarizācijas virzienu iespējams mainīt ar ārējā elektriskā lauka iedarbību. Līdz ar to tiem ir raksturīga polarizācijas histerēzes cilpa (attēls 1.1.).

Šādas cilpas veidošanās pamatā ir pāreja starp vairākiem stabiliem polarizācijas virzieniem elektriskā lauka iedarbībā. Segnetoelektriķos kopējā polarizācija sastāv no divām komponentēm – inducētās polarizācijas un polarizācijas, ko izraisa domēnu pārorientēšanās. Inducēto polarizāciju rada elektriskā lauka iedarbība uz joniem, izraisot to nobīdi. Tas ir elastīgas polarizācijas mehānisms, kas eksistē visos dielektriskajos materiālos. Segnetoelektriskajos materiālos ir vēl viens elastīgās polarizācijas mehānisms - atgriezeniskas domēnu sienu nobīdes. Savukārt domēnu orientācijas polarizācija rodas pateicoties tam, ka segnetoelektriķos domēnu orientāciju iespējams mainīt ar elektrisko lauku. Lai gan abas polarizācijas komponentes segnetoelektriķos ir nelineāras attiecībā pret elektrisko lauku, nelinearitāte histerēzes cilpā un pati histerēze novērojama domēnu pārorientēšanās dēļ. Domēnu orientācijas polarizāciju nosaka neatgriezeniska domēnu sienu kustība, kā arī jaunu domēnu veidošanās un augšanas process. Šāda polarizācijas virziena maiņa ir enerģētiski izdevīgāka nekā vienlaicīga visu dipola momentu pārorientācija domēnā.

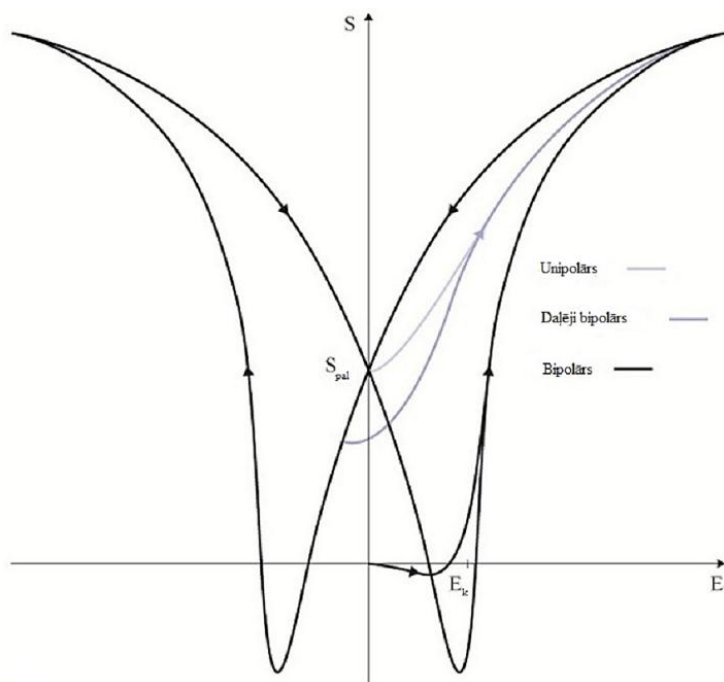
Pie maziem elektriskajiem laukiem polarizācijas atkarība no elektriskā lauka ir kvazi-lineāra (OA). Pieaugot lauka intensitātei, sāk parādīties un augt jaunu domēnu aizmetņi, savukārt domēnu sienu pārorientācija kļūst neatgriezeniska. Šajā lauka apgabalā novērojams

straujš pieaugums polarizācijā, un domēnu orientācijas polarizācija dominē pār inducēto polarizāciju līdz tā sasniedz piesātinājumu, kad praktiski visi domēni ir pārorientējušies elektriskā lauka virzienā (AB). Turpinot palielināt elektriskā lauka intensitāti, domēnu orientācijas polarizācija vairs nedod būtisku ieguldījumu kopējā polarizācijā. Šajā lauka apgabalā izmaiņas, galvenokārt, rodas tikai inducētās polarizācijas dēļ, tādēļ $P(E)$ sakarība atkal kļūst kvazi-lineāra (BC). Samazinot elektriskā lauka intensitāti pēc maksimālā lauka sasniegšanas, polarizācijas samazināšanās saistīta, galvenokārt, ar inducēto polarizāciju un atgriezeniskiem domēnu sienu pārorientēšanās procesiem (CD). Līdz ar to pie $E = 0$ novērojama paliekošā polarizācija. Pieliekot elektrisko lauku pretējā virzienā, polarizācija samazinās līdz tā sasniedz lauka apgabalu, kurā notiek strauja domēnu pārorientācija. Šajā apgabalā polarizācijas samazināšanās notiek strauji, kopējai polarizācijai mainot zīmi uz pretējo (DG). Elektriskā lauka intensitāti, pie kuras $P = 0$, sauc par koercitīvo lauku (F). Tālāk palielinot elektrisko lauku līdz polarizācijas piesātinājumam process ir analogisks kā pie liela pozitīvā lauka. Šādu $P(E)$ sakarību sauc par polarizācijas histerēzes cilpu.



1.1. attēls Polarizācijas histerēzes cilpa

Deformācijas atkarībai no elektriskā lauka intensitātes, segnetoelektriskajā fāzē raksturīga t.s. tauriņveida cilpa. Shematiski, to var attēlo sekojoši (1.2. attēls)



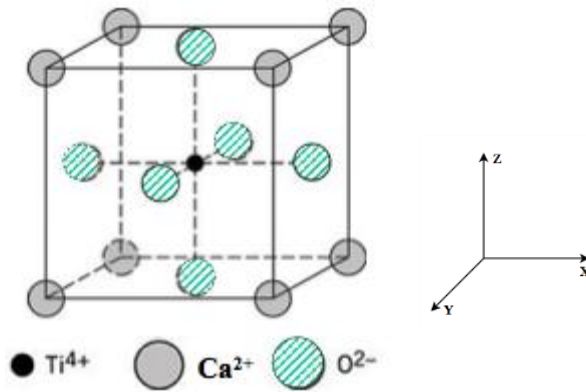
1.2. attēls Deformācija atkarībā no elektriskā lauka segnetoelektriķos

Palielinot elektriskā lauka intensitāti polarizācijas virzienā, materiāls šajā virzienā izplešas un deformācija pieaug lineāri. Savukārt, kad lauks tiek pielikts pretējā virzienā, materiāls saspiežas līdz tiek sasniegta koercitīvā lauka vērtība. Pie šīs elektriskā lauka intensitātes vērtības notiek domēnu pārorientēšanās tā, ka polarizācijas virziens sakrīt ar elektriskā lauka virzienu, deformācija lēcienveidā mainās, un materiāls atkal sāk izplesties. Tālākās pārvērtības notiek atbilstoši situācijai, kad lauka un polarizācijas virziens sakrīt. Reāliem materiāliem $u(E)$ atkarība ir sarežģītāka, taču galvenās sakarības tāpat ir novērojamas.

Materiālam esot paraelektriskajā stāvoklī, nav novērojama polarizācijas histerēzes cilpa, un līdz ar to arī deformācijas atkarība no elektriskā lauka intensitātes ir citāda. $P(E)$ atkarība ir lineāra, savukārt $u(E)$ atkarība atbilst kvadrātfunkcijai, kur pieaugot elektriskā lauka intensitātei, deformācija pieaug kā E^2 [1].

1.2.2. ABO_3 tipa segnetoelektriķi

Par ABO_3 tipa perovskīta struktūras materiāliem tiek saukti tādi savienojumi, kuru primitīvā kubiskā (SC) elementāršūna sastāv no lieliem katjoniem A kuba stūros, tilpumā centrētu, mazāku katjonu B un, skaldnēs centrētiem, skābekļa joniem, kas veido oktaedru.



1.3. attēls Perovskīta kristāla CaTiO_3 primitīvā šūna

Attēlā 1.3. redzamā struktūra ir idealizēta, jo realitātē perovskītam CaTiO_3 nav vienkārša kubiska šūnas struktūra, bet tā $P4bm$ telpisko simetrijas grupu raksturo skābekļa oktaedru pagriezieni un nedaudz atšķirīgi sānu malu izmēri.

Perovskīta struktūrā joni veido pakojumu, kas ir tuvu blīvajam pakojumam, kur visiem režģi veidojošiem tuvākajiem kaimiņiem ir kopīgs saskares punkts. Lai raksturotu pakojuma blīvumu, tiek ieviests tolerances faktors:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}, \quad (10)$$

kur t – tolerances faktors, un R_A , R_B un R_O ir attiecīgo jonu rādiusi. Pie $t = 1$ sakārība apraksta ideāli blīvu perovskītu struktūru. Struktūras, kuru tolerances faktors t ir no $0,95 - 1$, parasti ir kubiskas. Ja $t < 0,95$, tad eksistē skābekļa oktaedru pagriezieni attiecībā pret vienu vai vairākām kristalogrāfiskajām asīm, un materiālam nepiemīt segnetoelektriskas īpašības, savukārt, ja t ir nedaudz lielāks par 1, tam pārsvarā ir segnetoelektriskas īpašības. [4]

1.2.3. Keramika

Pjezoelektriķus, kuriem piemīt kristāliska struktūra, izgatavo un pielieto gan kā monokristālus, gan kā keramiku. Monokristālus mēdz izmantot gadījumos, ja noteicošais faktors ir augstas pjezoelektrisko parametru vērtības. Tomēr monokristālu izgatavošana ir dārga, daudzos gadījumos tos vispār neizdodas izaudzēt. Tāpēc pjezoelektriķu pielietojumos, galvenokārt, tiek izmantota keramika.

Polikristālisku segnetoelektriķu, to skaitā keramiku, kristalītiem un graudiem ir dažādu orientāciju kristalogrāfiskās asis. Dažādas domēnu orientācijas dēļ to īpašībām piemīt sfēriska simetrija. Ja šie polikristāli tiek polarizēti, domēni kristalītā tiek orientēti polārās ass virzienā,

kas ir vistuvāk elektriskā lauka virzienam. Tādā gadījumā to simetrija samazinās un atbilst konusa simetrijai: ∞ mm. Tāpēc polikristālos ir ievērojami samazināts tenzora komponentu skaits, kas apraksta noteiktu materiāla īpašību. Piemēram, ir tikai 3 tenzora komponentes, kas apraksta materiāla pjezoelektriskās īpašības:

- Koeficients d_{33} apraksta garenisko deformāciju spontānās polarizācijas virzienā;
- Koeficients d_{31} apraksta deformāciju, kas vērsta perpendikulāri spontānās polarizācijas virzienam;
- Koeficients d_{15} apraksta bīdes deformāciju, ja elektriskais lauks ir pielikts perpendikulāri spontānās polarizācijas virzienam.

Jāatzīmē, ka d_{33} parasti ir pozitīvs, bet d_{31} negatīvs, tāpēc pieliekot elektrisko lauku P_s virzienā, paraugs izstiepjās P_s virzienā un saraujas perpendikulāri P_s virzienam.

1.2.4. Nātrija bismuta titanāts

Nātrija bismuta titanāts (NBT) tiek uzskatīts par vienu no svinu nesaturošajiem segnetoelektriķiem, kas spētu aizvietot PZT pjezoelektrisko ierīču izgatavošanā. Par vienu no šī materiāla pielietošanas ierobežojošajiem faktoriem tiek uzskatīta tā sauktā depolarizācijas temperatūra (T_d), pie kuras notiek fāzu pāreja uz nepolāru stāvokli, kā rezultātā materiālam vairs nepiemīt segnetoelektriskās īpašības. NBT šī temperatūra ir ap 180°C , kas ir relatīvi zema temperatūra daudziem praktiskiem pielietojumiem. Tuvojoties T_d , materiāls spēj vairāk deformēties, kas ir vēlamais rezultāts, taču pastāv risks pārsniegt T_d . Materiālu dopējot un veidojot cietos šķīdumus, iespējams uzlabot NBT elektromehāniskās īpašības. Viens no piemēriem ir cieto šķīdumu veidošana ar BaTiO_3 (BT). Konkrēti, $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ cietais šķīdums pie 6mol%BT sasniedz morfotropo fāzu robežu. Līdzīgi kā svinu saturošu cieto šķīdumu gadījumā šī robeža veidojas starp divām segnetoelektriskām fāzēm: tetragonālo un romboedrisko, kas atvieglo polarizācijas virziena maiņu elektriskā laukā ietekmē. Jāņem vērā, ka 0.94NBT-0.06BT savienojuma depolarizācijas temperatūra ir vēl zemāka kā tīram NBT. Tas ir iemesls, kāpēc tiek veidoti speciāli savienojumi (konkrētajā darbā NBT-BT-CT un NBT-BT-NN), kuriem T_d ir istabas temperatūras robežās, un līdz ar to iespējams panākt divkārtu deformācijas palielināšanas efektu – gan no pārslēgšanās starp fāzēm ar elektrisko lauku pie morfotropās fāzu robežas, gan no fakta, ka, materiālam atrodoties tuvāk T_d , tas spēj vairāk deformēties. Vēl viens negatīvs faktors attiecībā uz pielietojumiem NBT ir tā relatīvi lielā koercitīvā lauka vērtība, kas praksē apgrūtina polarizēšanu un ir iemesls reducētām pjezoelektriskajām īpašībām.

Sākotnēji tika uzskatīts, ka NBT kristāliskajam režģim nepolarizētā stāvoklī istabas temperatūrā ir romboedriska simetrija. Līdz ar precīzāku materiālu struktūras izpēti metožu pielietošanu tika izteikta hipotēze, ka nepolarizētā stāvoklī NBT kristāliskajam režģim ir monoklīna Cc simetrija, savukārt polarizētā stāvoklī tā mainās uz romboedrisko R3c simetriju. Ja par simetriju polarizētā stāvoklī šaubu nav, tad joprojām ir neskaidrības par NBT patieso simetriju nepolarizētā stāvoklī. Pastāv uzskats, ka abas simetrijas fāzes materiālā varētu eksistēt vienlaicīgi. Pieaugot temperatūrai virs 300°C, notiek izplūdusi fāzu pāreja uz tetragonālo fāzi, bet pie aptuveni 540°C NBT notiek fāzu pāreja no tetragonālās uz kubisko fāzi [7].

1.2.5. Pielietojumi

Pateicoties to praktiski nozīmīgajām īpašībām un dažādām pielietojamības iespējām, pjezokeramikas ne tikai sastāda milzīgu daļu industriālajā tirgū (Aktuatoru tirgus apgrozījums gadā ir aptuveni 20 milj. ASV dolāru), bet arī uzlabo tehnoloģiju pielietošanas iespējas tādās nozarēs kā mikroelektronika (pozicionējot elementus fotolitogrāfijā), medicīniskā diagnostika (ultrasonogrāfija), automašīnu industrija (sensori un aktuatori) u.c.. Pjezokeramiku pielietojums konkrētās iekārtās ir atkarīgs no to darbības principiem, un līdz ar to arī dažādiem pielietojumiem tiek izvērtētas dažādas pjezokeramiku īpašības. Piemēram, aktuatoros svarīgs ir augsts pjezoelekteriskais koeficients d_{33}^* (u_{\max}/E_{\max}), kamēr sensoros būtisks ir koeficients d_{33} . Tikpat nozīmīgs ir iekārtu darbības temperatūras diapazons, kuram ir jābūt mazākam par temperatūras apgabalu, kurā konkrētā pjezokeramika ir segnetoelektriskajā fāzē. Galvenie segnetoelektriķu pielietojumu virzieni un tiem atbilstošās svarīgākās pjezoelektriskās īpašības ir apkopotas tabulā [8]:

Segnetoelektrisko materiālu pielietojumi

1.1.tabula

Temperatūras apgabals	Rezonanse	Pielietojamība		Pielietojumam svarīgākās īpašības(koeficienti)
		Jau tiek izmantots	Izmantošana nākotnē	
Speciālgadījumi T>500°C	Rezonances slēgums		Aviācija, lidaparāti, kodolreaktors vai ģeotermālā stacija	k^2*Q_m
Virsmas montētas ierīces(SMD) T>250°C	Rezonances slēgums	Filtri, oscilatori, žiro sensori		k, Q_m, k^2*Q_m
	Nav rezonances slēguma	Paātrinājuma sensors, trieciena sensors		d^*g

Automobīļi T = 40 līdz 180 °C	Rezonanses slēgums	Attāluma sensori, dzinēju sensori	Enerģijas uzkrāšana	$k^2 * Q_m$
	Nav rezonanses slēguma	Dzinēju sensori, degvielas vadītāji	Enerģijas uzkrāšana	$d^*g, u_{max}/E_{max}$
Patērētāji T = - 20 līdz 80°C	Rezonanses slēgums	Zivju sonāri, plūsmas mērītāji, medicīniskās zondes	Enerģijas uzkrāšana, Ultraskaņas raidītājs, gaisa jonizators, vēja pūtējs,	$k^2 * Q_m$
	Nav rezonanses slēguma	ultrasonogrāfija, kameras lēcas autofokuss, gaismas diožu mikroshēmas, augstsprieguma transformatori, mikrofonu, šķiltavas, skaļruņi	Mikro-masas sensori, enerģijas uzkrāšana, dziļurbumu traktēšana, pumpji	$Q_m, d^*g, d, u_{max}/E_{max}, k^2 * Q_m$

Darbā apskatītajiem materiāliem darbības temperatūras diapazons ir līdz 140-160 °C un tiek salīdzināti koeficienti $u_{max}/E_{max} (d_{33}^*)$ un d^*g .

1.2.6. Atšķirība starp cietām un mīkstām pjezokeramikām

Dopējot ABO₃ pjezoelektrisku materiālu ar nelielu daudzumu donoru joniem, kristāla struktūrā veidojas katjonu vakances, kas uzlabo keramikas pjezoelektriskās īpašības. Šādi veidoti materiāli tiek saukti par mīkstajiem pjezoelektriķiem, un tos raksturo augsta elektromehāniskās saites koeficienta k vērtība, augstas pjezoelektrisko konstanšu vērtības (d_{33} , d_{31} , d_{15}), augsta dielektriskā caurlaidība, lieli dielektriskie zudumi, zems mehāniskās kvalitātes faktors un izteikta īpašību atkarība no pieliktā elektriskā lauka jeb mehāniskā sprieguma, citiem vārdiem, nelinearitāte attiecībā pret ārēju iedarbību. Mīkstās pjezokeramikās iespējams sasniegt lielākas elektrisko lauku izraisītas deformācijas, taču tām ir arī lielāka histerēze un lielāka iespēja depolarizēties. Zemo fāzu pāreju temperatūru dēļ (parasti zem 300°C), šādus materiālus izmanto pielietojumos ar ierobežotu darba temperatūru diapazonu. Lielas dielektriskās caurlaidības un zudumi ierobežo mīksto keramiku pielietojamību ierīcēs, kas darbojas augsta elektriskā lauka frekvenču diapazonā. Līdz ar to mīkstās keramikas pārsvarā tiek izmantotas sensoru ierīcēs.

Dopējot materiālu ar akceptoru joniem, kristāla struktūrā veidojas anjonu vakances. Šādi materiāli tiek saukti par cietajām pjezokeramikām, un to raksturojošās īpašības ir tieši pretējas mīksto pjezokeramiku īpašībām. Šos materiālus ir grūtāk gan polarizēt, gan arī

depolarizēt. Neskatoties uz faktu, ka cietās pjezokeramikas tiek uzskatītas par stabilākām attiecībā uz pjezoelektrisko īpašību noturību, tās mazāk deformējas elektriskajā laukā. Cietās keramikas tiek pielietotas ierīcēs, kurās izmanto augstus spriegumus un kur ir nepieciešama liela mehāniskā izturība.

Svarīgi pieminēt faktu, ka cietās keramikas var tikt izveidotas tā, ka dažas to īpašības ir salīdzināmas ar mīksto keramiku īpašībām un otrādi. Līdz ar to, izvēloties piemērotu keramiku konkrētai ierīcei, rūpīgi jāizvērtē visi attiecīgā pielietojuma faktori [9].

1.2. tabula

Cietas un mīkstas PZT pjezokeramikas īpašības

	Mīksts PZT-5H	Ciets PZT-8
EM saites koeficients		
k_{31}	0.39	0.30
k_{33}	0.75	0.64
Pjezoelektriskie koeficienti		
d_{31} (pm/V)	-274	-97
d_{33} (pm/V)	593	225
g_{31} (10^{-3} Vm/N)	-9.1	-11
g_{33}	19.7	25.4
Relatīvā caurlaidība	3400	1000
Elastīgā uzņēmība		
s_{11} (10^{-12} m ² /N)	16.4	11.5
Mehāniskais labums Q_M	65	1000
T_c (°C)	193	300

EKSPERIMENTA METODIKA

2.1. Ar elektrisko lauku ierosinātās deformācijas mērīšana

Lai iegūtu datus par paraugu pjezolektriskajām īpašībām, tika izmantota shēma ar Maikelsona interferometru. Mērījumu princips ir sekojošs: paraugs ar spoguļi ir novietots vienā interferometra plecā, savukārt atbalsta spoguļis novietots otrā. Parauga biezuma izmaiņa, ko rada elektriskais lauks, ietekmē fāzu nobīdi starp abiem lāzera stariem (no parauga spoguļa un atbalsta spoguļa), tādējādi, nobīdot interferences ainu, ko veido šie stari uz ekrāna, kas novietots pretī atbalsta spoguļim. Ja tiek izmērīta gaismas intensitāte kādā noteiktā punktā uz interferences ainas, tad intensitāti kā funkciju no fāzu nobīdes φ starp abiem stariem apraksta ar vienādojumu:

$$I = \frac{1}{2}(I_{max} + I_{min}) + \frac{1}{2}(I_{max} - I_{min})\cos\varphi, \quad (11)$$

kur I_{max} un I_{min} ir attiecīgi interferences ainas maksimālā un minimālā intensitāte. Fāzu nobīdi nosaka optiskā ceļa izmaiņa starp abiem stariem:

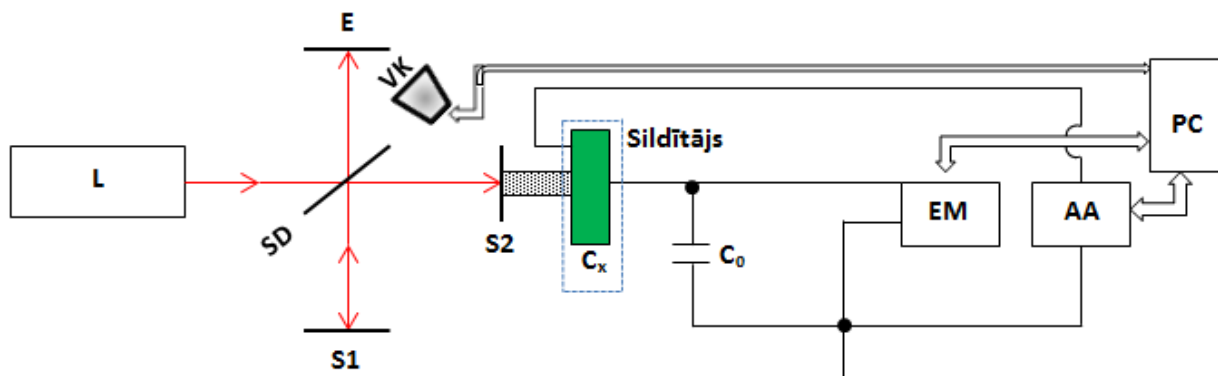
$$\varphi = 2\pi \frac{l}{\lambda}, \quad (12)$$

kur λ – gaismas viļņa garums, l – attālums starp spoguļiem. Spoguļa nobīde, kas ir vienāda ar parauga deformāciju u_a , ir puse no optiskā ceļa:

$$u_a = \lambda \frac{\varphi}{4\pi} \quad (13)$$

Līdz ar to, nosakot intensitātes izmaiņas noteiktā punktā uz interferences ainas, mainoties elektriskajam laukam, ir iespējams iegūt parauga deformāciju kā funkciju no elektriskā lauka intensitātes [10].

2.2. Eksperimenta shēma un darbības princips



2.1. attēls Eksperimentālā shēma. L – lāzers (viļņa garums 632,8 nm), SD – staru dalītājs, S1 – atbalsta spogulis, E – ekrāns, uz kura novēro interferences ainu, VK – video kamera, S2 – spogulis, kas savienots ar paraugu, C_x – paraugs, C_0 – atsauces kondensators, EM – elektrometrs, AA – augstsprieguma avots, PC – dators

Kā redzams attēlā 2.1., eksperimentālās iekārtas pamatā ir Maikelsona interferometrs. Izmantojot staru dalītāju (SD), lāzera stars tiek sadalīts divās daļās – viens no stariem atstarojas pret parauga spoguli (S2), bet otrs pret koriģējošo spoguli (S1). Abi stari tiek atstaroti atpakaļ uz staru dalītāju un savienojas ceļā starp SD un E, kur tie interferē viens ar otru. Iegūtās interferences ainas attēls tiek palielināts ar lēcu un attēlots uz ekrāna (E). Ar atbalsta spoguli (S1) iespējams mainīt staru virzienu tā, lai abi stari veidotu interferences ainu. Spogulis S2 nav tieši novietots uz parauga, bet gan uz skrūves. Šī skrūve ir piespiesta pie parauga ar atsperes palīdzību un vienlaicīgi veic elektroda funkciju kā kontakts ar augstsprieguma avotu. Otrs parauga kontakts jeb elektrods ir metāla plāksnīte, kas atrodas zem parauga. Paraugs tiek izgatavots plakana kondensatora formā.

Interferometrs ir konstruēts vertikāli – tā, ka lāzera stars uz spoguli, kas savienots ar paraugu, krīt no augšas. Šāda veida konstrukcija ļauj paraugu novietot metāla bļodiņā, kas pildīta ar eļļu, tādējādi novēršot potenciālas caursites iespējas augstsprieguma dēļ.

Ar video kameras (VK) palīdzību tiek fiksētas interferences ainas izmaiņas. Kamēr tiek veikts eksperiments, noteiktos laika intervālos video kamera uzņem attēlus ar interferences ainu. Iegūtos attēlus apstrādā speciāla programma, kas aprēķina interferences ainu intensitātes profilus, kā arī to savstarpējo nobīdi. Šī nobīde ir meklētā fāzes izmaiņa starp abiem interferenci veidojošiem stariem, balstoties uz to ar formulu (13) var noteikt parauga pārvietojumu paraugam pieliktā elektriskā lauka izmaiņas rezultātā.

Vienlaicīgi tiek iegūti arī dati par parauga polarizāciju, izmantojot Soijera-Tauera metodi. Spriegums no augstsprieguma avota tiek pielikts plakanparalēlam paraugam ar kapacitāti C_x un ar to virknē savienotam atbalsta kondensatoram ar kapacitāti C_0 . Spriegumu

uz C_0 mēra ar elektrometru (EM). C_0 tiek izvēlēts tāds, lai $C_0 \gg C_x$. Lādiņi uz šiem kondensatoriem ir vienādi (jo tie ir saslēgti virknē):

$$Q_0 = Q_x, \quad (14)$$

kur Q_0 – lādiņš uz atbalsta kondensatora, Q_x – lādiņš uz parauga elektrodiem. Tā kā kondensatora lādiņu var izteikt kā

$$Q = CU, \quad (15)$$

kur C – kondensatora kapacitāte, U – spriegums uz kondensatora, no formulas (14) izriet, ka

$$C_0 U_0 = C_x U_x, \quad (16)$$

kur U_0 ir spriegums uz atbalsta kondensatora un U_x ir spriegums uz parauga. Tā, kā $C_0 \gg C_x$, tad praktiski viss spriegums

$$U = U_0 + U_x \quad (17)$$

ir uz parauga jeb $U \approx U_x$. Spriegums uz atbalsta kondensatora C_0 ir vienāds ar lādiņu uz parauga elektrodiem ($Q_x = C_0 U_0$).

Lai iegūtu $P(E)$, polarizācija P un elektriskā lauka intensitāte E jāreķina no eksperimentāli noteiktajiem U_x un U . Parauga polarizācijas vērtība ir vienāda ar tā lādiņa blīvumu uz laukumu:

$$P = |\bar{P}| = \frac{Q_x}{S_x}, \quad (18)$$

kur S_x ir parauga laukums. Tā kā $Q_x = Q_0$, tad

$$P = \frac{Q_0}{S_x} = \frac{C_0 U_0}{S_x} \quad (19)$$

Līdz ar to spriegums uz C_0 ir proporcionāls polarizācijas izmaiņai un var tikt izmantots, lai aprēķinātu polarizāciju, izmantojot formulu (19).

Elektriskā lauka intensitāti uz parauga nosaka ņemot vērā, ka $U \gg U_0$ jeb $U_x \approx U$:

$$E = \frac{U_x}{d_x} \approx \frac{U}{d_x}, \quad (20)$$

kur d_x – parauga biezums.

Augstsprieguma avots (AA) ļauj pievadīt kvazi-statiskus trijstūrveida unipolārus vai bipolārus impulsus ar variējamu sprieguma izmaiņas ātrumu (no 10 kV/s līdz 10^3 kV/s). Tam ir papildus zemsprieguma izeja. Spriegums šajā izejā ir proporcionāls augstspriegumam, tādējādi to ir iespējams izmantot histerēzes cilpu $P(E)$ un $u(E)$ atkarības attēlošanai [10].

Eksperimentālā shēma ietver sevī arī paraugu sildīšanu. Sildīšanas aprīkojums sastāv no vada tinumiem, kas aptīti ap bļodiņu, un strāvas avota. Laižot caur vada tinumiem dažāda stipruma stabilizētas strāvas, paraugu ir iespējams uzsildīt no istabas temperatūras līdz pat 150°C . Bļodiņā ir ievietota termoprestība un ar multimetra palīdzību tiek noteikta pretestības izmaiņa. Temperatūra tiek nolasīta no tabulas, kas attēlo temperatūru kā funkciju no termopāra pretestības.

2.3. Pjezoelektriskā koeficienta noteikšana izmantojot d_{33} – metru

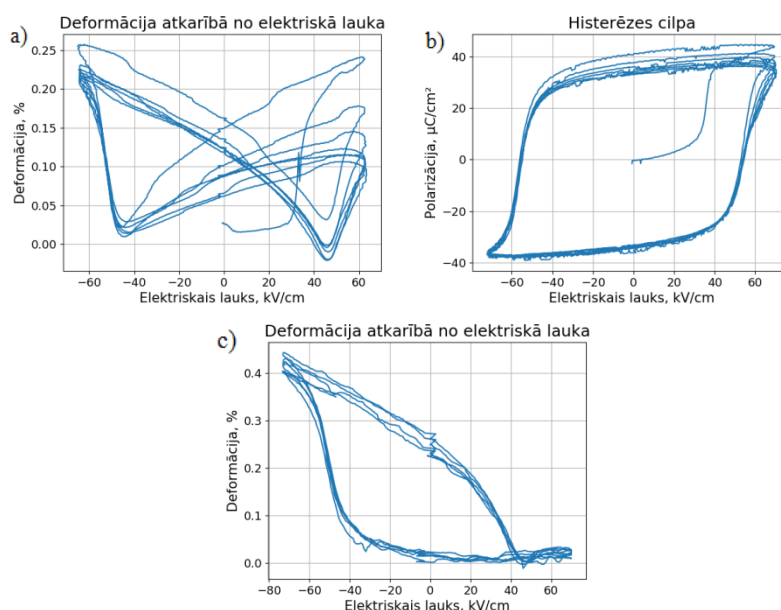
Ērta un plaši izmantota iekārta, ar kuru tiek noteikts parauga pjezoelektriskais koeficients, ir t.s. „ d_{33} - metrs”. Šīs iekārtas darbības pamatā ir tiešā pjezoelektriskā efekta pielietošana, kur uz polarizētu paraugu tiek veikta periodiska mehāniska iedarbība un tiek nolasīta radītā elektriskā lauka vērtība. Šādi ir ātri iespējams noteikt koeficienta d_{33} vērtību, kā arī virzienu, kurā paraugs ir polarizēts (atkarībā no zīmes pirms koeficienta vērtības, kas tiek nolasīta uz iekārtas).

REZULTĀTI

Izmantojot eksperimentālo shēmu, tika iegūti rezultāti par tīra NBT un citu, uz NBT bāzes veidotu, cieto šķīdumu elektromehāniskajām īpašībām. Paraugiem tika pielikts trijstūra formas spriegums ar izvērses ātrumu 3,3 kV/s līdz 70 kV/cm plānākajiem paraugiem ($d = 0,3$ mm) un līdz 54 kV/cm biezākiem paraugiem ($d = 0,5$ mm). Elektriskā lauka intensitāti uz paraugu ierobežoja gan iekārtas maksimālais spriegums, gan arī paraugu caursite. Tika mērīta deformācija vairākiem cikliem gan bipolāriem, gan unipolāriem.

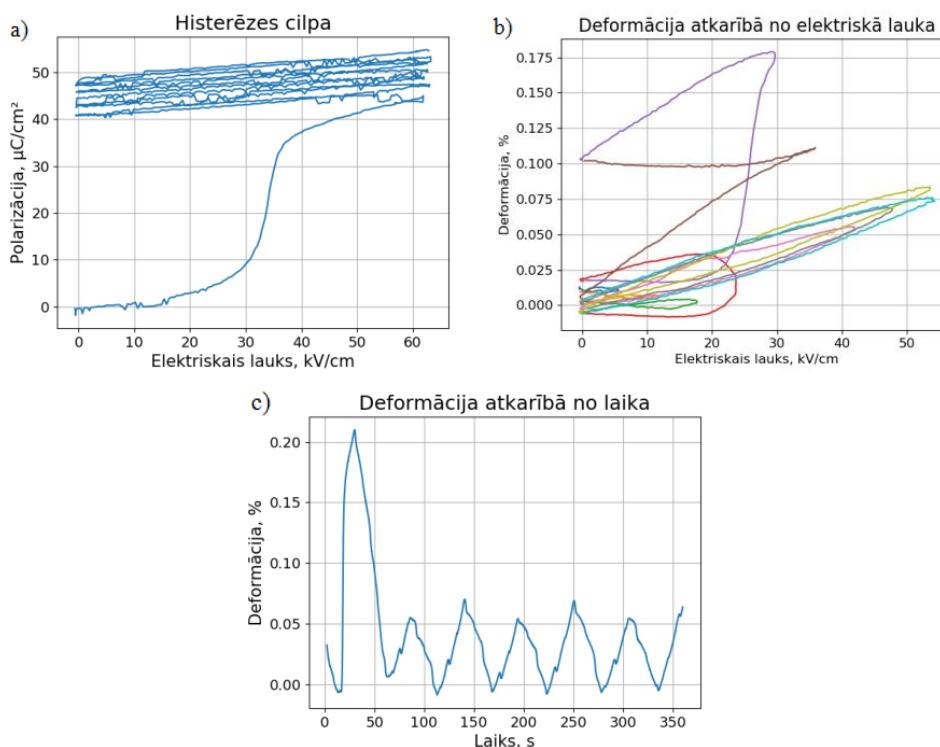
Pirmkārt, tika analizētas polarizācijas histerēzes cilpas. No tām bija iespējams noteikt, vai paraugam piemīt segnetoelektriskās īpašības vai arī tas ir nepolārā stāvoklī. Ja paraugs ir segnetoelektrisks, no cilpas iespējams noteikt arī tā koercitīvā lauka vērtību un paliekošo polarizāciju. No $u(E)$ un $P(E)$ iespējams noteikt materiālu deformāciju arī atkarībā no polarizācijas. No $u(E)$ varēja noteikt pjezoelektrisko koeficientu d_{33} . Paraugu īpašības tika mērītas pie dažādām temperatūrām.

Tīram NBT istabas temperatūrā novērojama salīdzinoši augsta koercitīvā lauka un paliekošās polarizācijas vērtība. Apskatot bipolāras $u(E)$ sakarības, redzama segnetoelektriķiem tipiskā tauriņveida cilpa, taču pie „+” polaritātes elektriskā lauka deformācija ar katru ciklu samazinās, un sakarība kļūst izteikti asimetriska pret $E = 0$ (neskatoties uz to, ka $P(E)$ simetrija saglabājas). Iepriekš polarizētos paraugos bipolāros ciklos novērojama ļoti liela deformācija vienā elektriskā lauka polaritātes virzienā. Šādu rezultātu nevar iegūt ne ar unipolāru ciklu, ne arī pēc tam, kad paraugi tiek termiski depolarizēti.



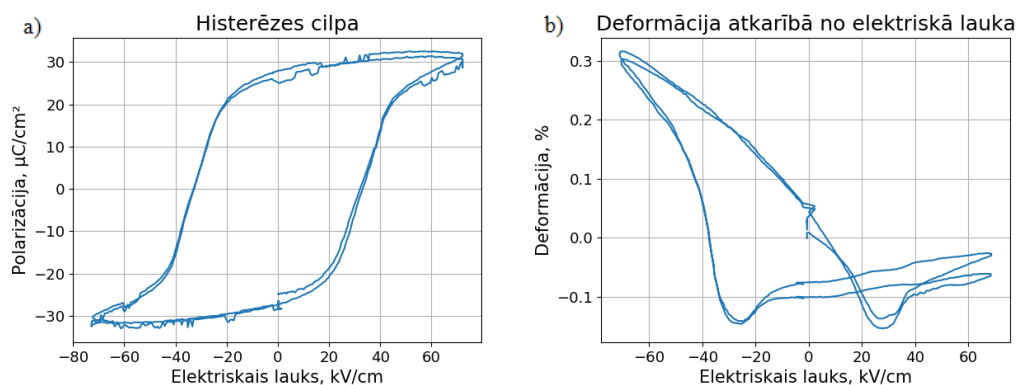
3.1. attēls a) $u(E)$ sakarība NBT bipolārā ciklā; b) $P(E)$ sakarība NBT bipolārā ciklā; c) $u(E)$ sakarība NBT bipolārā ciklā (polarizēts paraugs)

Unipolāru elektriskā lauka ciklu gadījumā nenovēro deformācijas samazināšanos pēc vairākiem cikliem. Katrā ciklā palielinot elektrisko lauku, pie koercitīvā lauka vērtības notiek lēciens deformācijā, kas atbilst polarizācijas virziena maiņai. Līdzīgs lēciens arī novērojams pirmajā ciklā depolarizētiem paraugiem pie unipolāra elektriskā lauka, ja tas pārsniedz kritiskā lauka vērtību, un atbilst ar elektrisko lauku ierosinātai fāžu pārejai.



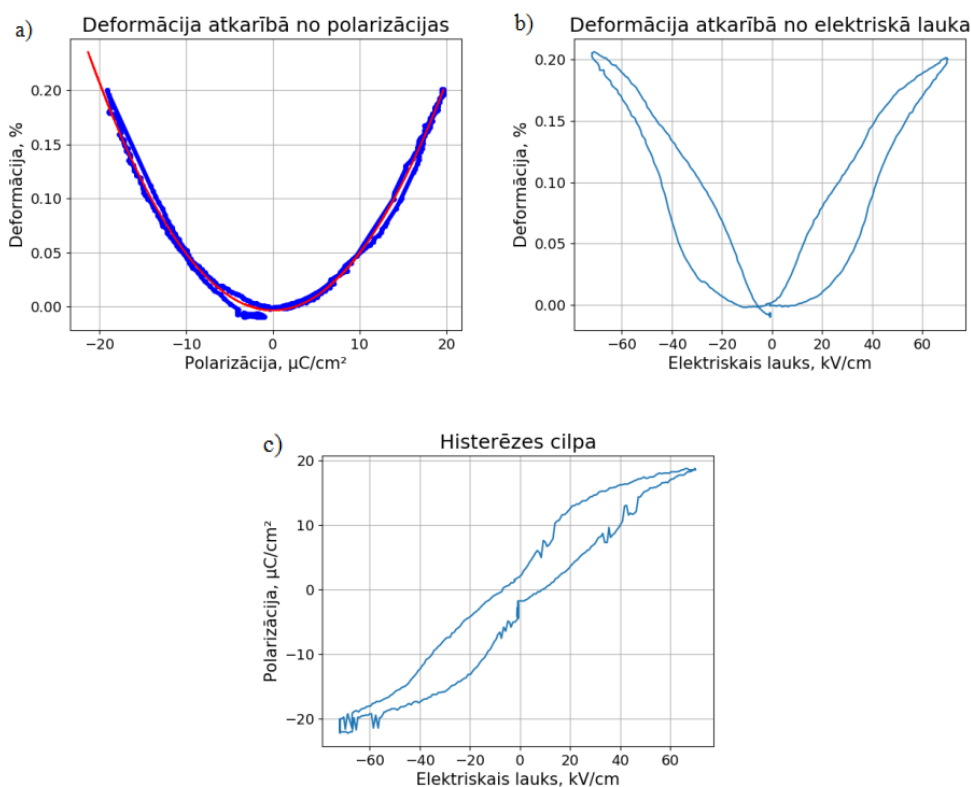
3.2. attēls a) $P(E)$ sakarība NBT unipolārā ciklā; b) $u(E)$ sakarība NBT unipolārā ciklā, palielinot elektrisko lauku; c) $u(t)$ sakarība NBT unipolārā ciklā

Savienojumos ar lantanīdiem, koercitīvā lauka vērtības ir nedaudz zemākas, kas skaidrojams ar to, ka lantanīdi samazina depolarizācijas temperatūru (pie kuras materiālam zūd segnetoelektriskās īpašības). Šajos paraugos ir vēl izteiktāka $u(E)$ asimetrija kā tīram NBT un deformācijas absolūtās vērtības ir salīdzinoši augstas.



3.3. attēls a) $P(E)$ sakarība un b) $u(E)$ sakarība NBT, kas modificēts ar 0,8% Er

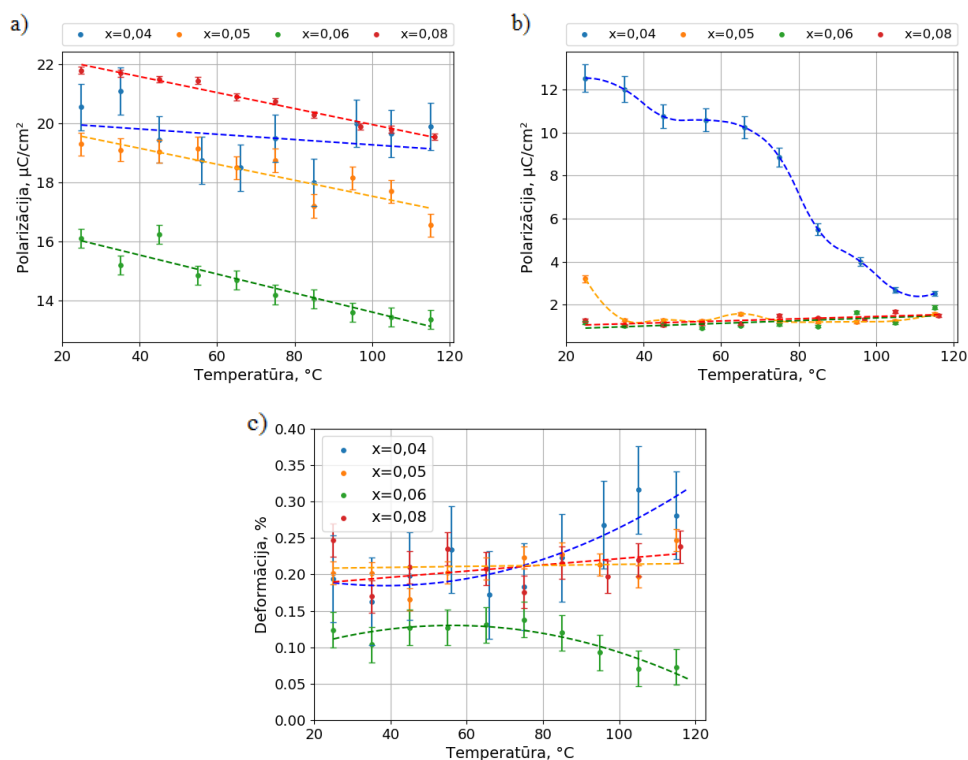
Cietajos šķīdumus $(1-x)(0,8\text{NBT}-0,2\text{BT})-x\text{NaNbO}_3$, sastāvs ar $x = 0,04$ istabas temperatūrā atrodas segnetoelektriskajā fāzē, taču pie aptuveni 100°C notiek fāzu pāreja uz nepolāro fāzi. Pārējām mērītajām koncentrācijām ($x = 0,05; 0,06; 0,08$), paraugi istabas temperatūrā jau atrodas nepolārājā fāzē. Šajā fāzē paraugiem iespējams novērot $u(P)$ sakarību, kas atbilst kvadrātfunkcijai jeb $u = P^2$, savukārt $u(E)$ vairs nav izteikta tauriņveida forma. $P(E)$ sakarībā (paraugiem ar koncentrāciju $x = 0,04; 0,05$) novērojama dubultā histerēzes cilpa, kur ar elektrisko lauku tiek atgriezeniski inducēta segnetoelektriskā fāze, par ko liecina cilpas forma ar lēcienveida polarizācijas pieaugumu, pieaugot elektriskajam laukam, un attiecīgi ar lēcienveida samazinājumu, laukam samazinoties. Lai gan šiem paraugiem ar temperatūras pieaugumu arī parādās $u(E)$ asimetrija, tie ir ievērojami simetriskāki kā citi darbā apskatītie savienojumi.



3.4. attēls a) $u(P)$ sakarība, b) $u(E)$ sakarība, c) $P(E)$ sakarība $(1-x)(0,8\text{NBT}-0,2\text{BT})-x\text{NaNbO}_3$ ar koncentrāciju $x = 0,05$ istabas temperatūrā

Maksimālā polarizācija pieaugot temperatūrai samazinās. Ar elektrisko lauku inducētā polarizācija, kas atbilst maksimālās un paliekošās polarizācijas starpībai, norāda uz parauga spēju deformēties, turklāt, jo lielāka ir šīs polarizācijas vērtība, jo lielākai jābūt deformācijai. Šāda korelācija saskatāma paraugam ar koncentrācijām $x = 0,04$ un $x = 0,06$. Paraugam, kur $x=0,04$, deformācija pieaug, pieaugot temperatūrai, kas ir skaidrojams ar tuvošanos

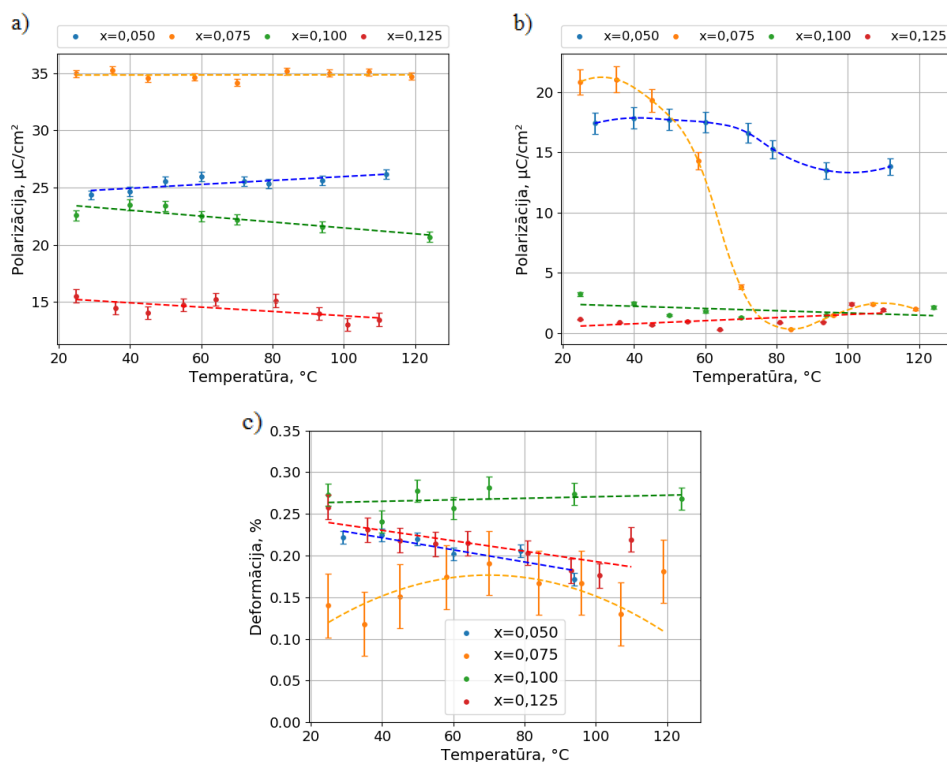
depolarizācijas temperatūrai T_d . Deformācija atkarībā no temperatūras un koncentrācijas mainās no 0,05-0,32 %.



3.5. attēls a) Maksimālā polarizācija, b) paliekošā polarizācija, c) deformācija atkarībā no temperatūras pie dažādām $(1-x)(0,8\text{NBT}-0,2\text{BT})-x\text{NaNbO}_3$ koncentrācijām x pie elektriskā lauka intensitātes 70 kV/cm

Savienojumi $(1-x)(0,8\text{NBT}-0,2\text{BT})-x\text{CaTiO}_3$, kur $x = 0,05$ un $x = 0,075$ istabas temperatūrā atrodas segnetoelektriskajā fāzē, bet pie $x = 0,1$ un $x = 0,125$ tie jau ir nepolārajā fāzē. Paraugam ar koncentrāciju $x = 0,05$ segnetoelektriskā fāze vēl saglabājas arī, to sildot, līdz 125°C , savukārt ar koncentrāciju $x = 0,075$ pie aptuveni 80°C paraugam notiek fāzu pāreja uz nepolāro fāzi. Šajos paraugos arī ir novērojama $u(E)$ asimetrija, taču tā nav tik izteikta kā tīram vai ar lantanīdiem dopētam NBT. Pieaugot temperatūrai, maksimālā polarizācija visiem paraugiem praktiski nemainās un atrodas robežās no $13-35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ atkarībā no koncentrācijas. Jāatzīmē, ka arī korelācija starp to, cik liela ir inducētā polarizācija un deformācija konkrētajam paraugam, nav konstatēta. Vienīgi paraugam ar CT koncentrāciju $x = 0,075$ iespējams novērot sakarību, ka inducētā polarizācija pieaug (jo maksimālā polarizācija nemainās, bet paliekošā – samazinās), un līdz ar to arī pieaug deformācija līdz brīdim, kad tiek sasniegta depolarizācijas temperatūra. Deformācijas vērtības ir robežās no 0,12-0,28 % atkarībā no koncentrācijas un temperatūras. Jāpiemin, ka šie bija paši pirmie mērījumi ar pavisam jaunu eksperimentālo shēmu, tāpēc vēl nebija iegūta pieredze par

visoptimālākajiem mērīšanas režīmiem, kā arī vēl nebija atrasts veids, kā atbrīvoties no trokšņiem mērījumos, kas izskaidro izkliedi nolasītās deformācijas vērtībās.

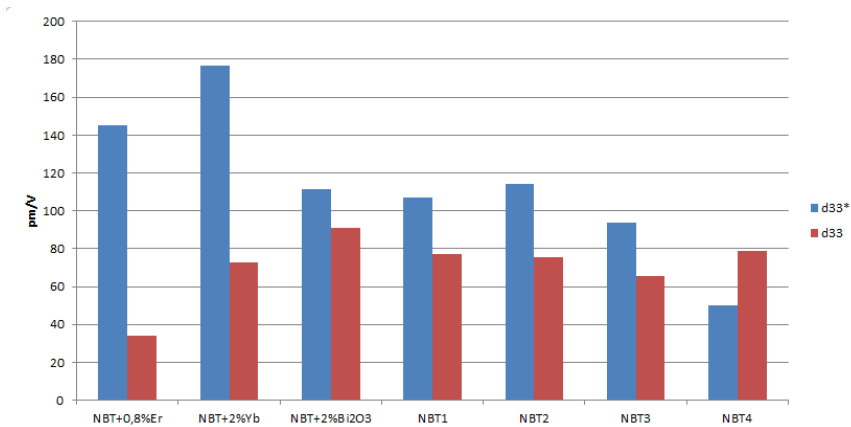


3.6. attēls a) Maksimālā polarizācija, b) paliekošā polarizācija, c) deformācija atkarībā no temperatūras pie dažādām $(1-x)(0,8\text{NBT}-0,2\text{BT})-x\text{CaTiO}_3$ koncentrācijām x pie elektriskā lauka intensitātes 70 kV/cm

Modificējot NBT-BT ar CT un NN, tiek panākts efekts, ka T_d samazinās līdz istabas temperatūrai vai vēl zemākām temperatūrām. No šī viedokļa, darbā pētītos savienojumus varētu salīdzināt ar $(1-x-y)\text{NBT}-x\text{BT}-y\text{KNN}$ sastāviem $x = 0,06$ rajonā, kas ir visai plaši pētīts šāda tipa cietais šķīdums. Maksimālā polarizācija šādiem savienojumiem ir robežās no 30-35 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, bet deformācija sasniedz 0,46 % atkarībā no temperatūras un koncentrācijām [11]. Tādējādi darbā pētītajos cietajos šķīdumos nav izdevies sasniegt pētījumā [11] konstatētās deformācijas vērtības, kaut arī inducētā polarizācija sastāviem NBT-CT cieto šķīdumu rindā ir līdzīga.

Kļūdas tika aprēķinātas no regresijas analīzes (izmantojot datorprogrammu „Origin”), tādējādi nosakot, cik liela ir datu punktu izkliede. Galvenie kļūdu iemesli polarizācijas un elektriskā lauka intensitātes noteikšanā ir eksperimentālo datu analogā – ciparu pārveidotāja (ACP) izšķiršanas spēja, tādēļ tika konstatēta rezultātu izkliede. Papildus kļūdu radīja parauga izmēru noteikšana, taču tā ir daudz mazāka par ACP kļūdu un to var neņemt vērā.

Attēlā 3.7. tiek salīdzināta lantanīdu piedevu ietekme uz NBT koeficientiem d_{33} un d_{33}^* . Ar tiešo pjelektisko efektu tiek noteikts d_{33} . Iegūtās koeficienta vērtības tīram NBT samērojamas ar pētījumā [12] iegūtajiem datiem. Otrs koeficients (d_{33}^*) ir būtiskāks pielietojumos, kur nepieciešami lieli ar lauku kontrolējami pārvietojumi. Šis koeficients tiek noteikts pie lielas elektriskā lauka intensitātes, tāpēc tā vērtība nesakrīt ar d_{33} (kā tas būtu gadījumā, ja koeficients tiktu noteikts pie mazām elektriskā lauka intensitātēm). Lantanīdu piejaukums ievērojami palielina d_{33}^* vērtību, kas nozīmē, ka šiem paraugiem ir samazinājusies depolarizācijas temperatūra, savukārt tīram NBT d_{33}^* ir tikai nedaudz lielāks. Savstarpēji arī salīdzināti paraugi ar dažādiem biežumiem – attiecīgi NBT1 un NBT2 biežums ir 0,5 mm, bet NBT3 un NBT4 biežums – 0,3 mm.



3.7. attēls Koeficientu d_{33} un d_{33}^* vērtības tīram un modificētam NBT

SECINĀJUMI

- Bipolāros elektriskā lauka ciklos NBT un uz tā bāzes pētītajiem cietajiem šķīdumiem novērojama strauja $u(E)$ asimetrijas veidošanās, neskatoties uz to, ka $P(E)$ atkarībā šādas asimetrijas nav. Iepriekš polarizētiem paraugiem asimetrijas rezultātā novērojama milzīga deformācija vienā no elektriskā lauka polaritātes virzieniem, lai gan $P(E)$ simetrija joprojām saglabājas. Unipolāros ciklos tīram NBT nav novērojamas $u(E)$ izmaiņas, pieaugot elektriskā lauka ciklu skaitam, taču deformācijas vērtības ir zemākas nekā bipolāros ciklos.
- NBT-BT-NN paraugiem novērojama dubultā histerēzes cilpa. Šāda sakarība raksturīga ar elektrisko lauku inducētai fāzu pārejai no nepolāras uz segnetoelektrisko fāzi. Par to liecina lēcienveida pieaugums $P(E)$ atkarībā kritiskā elektriskā lauka tuvumā. $u(P)$ sakarība ir praktiski bez histerēzes, un tā atbilst kvadrātfunkcijai.
- Vislielākā deformācija pētītajos $(1-x)(0,8\text{NBT}-0,2\text{BT})-x(\text{NN},\text{CT})$ cietajos šķīdumos – $(0,32 \pm 0,06) \%$ pie $E = 70 \text{ kV/cm}$ konstatēta sastāvam $0,96(0,2\text{NBT}-0,8\text{BT})-0,04\text{NN}$ depolarizācijas temperatūras rajonā.
- Tīra NBT d_{33} vērtības atbilst agrāk publicētiem datiem, savukārt d_{33}^* vērtības ir lielākas, jo tās tika noteiktas pie lielas elektriskā lauka intensitātes. Pievienojot lantanīdus, ievērojami pieaug koeficients d_{33}^* , kas, acīmredzot, liecina par to, ka Er un Yb piedevas samazina savienojuma depolarizācijas temperatūru.

DARBA AUTORA IEGULDĪJUMS

Darba autors veica paraugu sagatavošanu atbilstoši nepieciešamajiem mērījumiem. Tika pilnveidota eksperimentālā shēma, izveidojot iekārtu parauga sildīšanai un samontējot spoguļus un lāzeri, atbilstoši Maikelsona interferometra darbības principam. Datorprogrammā „Python” tika izveidota speciāla programma, kas no iegūtajiem eksperimentālajiem datiem aprēķina nepieciešamos lielumus, kā arī izveido atbilstošus grafikus.

Autors ar darba rezultātiem ir piedalījies 35. gadskārtējā Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta zinātniskajā konferencē, kā arī ir līdzautors ziņojumam "Dielectric spectroscopy and piezoelectric properties of lead-free $(1-x)(0.8\text{NBT}-0.2\text{BT})-x\text{NN}$ solid solutions", kurš jūlijā tiks prezentēts apvienotā ISAF/EMF/ICE/IWPM/PFM konferencē Šveicē (14.07.2019.-19.07.2019.).

PATEICĪBAS

Vēlos pateikt lielu paldies Ērikam Birkam par palīdzību ikkatrā jautājumā, kā arī par pacietību brīžos, kad nesaprotu teoriju, kas skaidrota jau n-to reizi. Liels paldies Mārim Kundziņam, kurš vienmēr lieliski tiek galā ar tehniskajiem un organizatoriskajiem jautājumiem. Paldies arī ķīmiķu komandai un citiem segnetoelektriķu nodaļas pārstāvjiem par veiksmīgu un foršu sadarbību!

ATSAUCES

- [1] G. A. Smolensky, V. A. Bokov, and V. A. Isupov, *Ferroelectrics and antiferroelectrics*. Leningrad: Nauka, 1971.
- [2] J. F. Nye, *Physical properties of crystals*. Oxford: Clarendon Press, 1985.
- [3] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford: Clarendon Press, 1977.
- [4] B. Jaffe, C. W., and J. H., *Piezoelectric ceramics*, vol. 3. 1971.
- [5] H. N. Shekhani and K. Uchino, "Evaluation of the mechanical quality factor under high power conditions in piezoelectric ceramics from electrical power," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 2, pp. 541–544, 2015.
- [6] S. T. Zhang *et al.*, "Lead-free piezoceramics with giant strain in the system Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-BaTiO₃ - K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃. I. Structure and room temperature properties," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 3, pp. 0–8, 2008.
- [7] K. Reichmann, A. Feteira, and M. Li, "Bismuth Sodium Titanate based materials for piezoelectric actuators," *Materials (Basel)*, vol. 8, no. 12, pp. 8467–8495, 2015.
- [8] J. Rödel, K. G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura, and D. Damjanovic, "Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 6, pp. 1659–1681, 2015.
- [9] L. APC International, *Piezoelectric Ceramics: Principles and Applications*. APC International, 2011.
- [10] R. Taukulis, "Segnetoelektrisku relaksoru elektromehāniskās īpašības," Latvijas Universitāte, 2010.
- [11] S.-T. Zhang *et al.*, "Lead-free piezoceramics with giant strain in the system Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-BaTiO₃-K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃. II. Temperature dependent properties," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 3, p. 034108, 2008.
- [12] M. Davies, E. Aksel, and J. L. Jones, "Enhanced high-temperature piezoelectric coefficients and thermal stability of Fe- and Mn-substituted Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 5, pp. 1314–1316, 2011.

Bakalaura darbs „**Nātrija bismuta titanāta un uz tā bāzes veidotu cieto šķīdumu elektromehāniskās īpašības**” izstrādāts Latvijas Universitātes **Fizikas, matemātikas un optometrijas fakultātē**.

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

Autors: _____/Miks Krišjānis Jurjāns/

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs: Dr. phys. Ēriks Birks _____ 24.05.2019.

Recenzents: Mag.phys. Raimonds Meija

Darbs iesniegts Fizikas nodaļā _____.2019.

Dekāna pilnvarotā persona: _____

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē

_____.2019. prot. Nr. _____, vērtējums _____

Komisijas sekretāre: _____