

مقاله پژوهشی

DOR: 20.1001.1.24767131.1403.10.1.2.4

درصد همانندی: ۰٪

بررسی ویژگی‌های پیزوالکتریکی تک‌بلور PIN-PMN-PT آلائیده با Mn و به‌کارگیری آن در ساخت مبدل الکتروآکوستیکی

یحیی عزیزی^۱، محسن یزدان‌مهر^{۲*}، محمدرضا کازرانی وحدانی^۳، حسن احمدوند^۴

yahyaazizi@mut-es.ac.ir

^۱ دانشجوی دکتری، مجتمع دانشگاهی علوم کاربردی نوین، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ایران.

m.yazdan@mut-es.ac.ir

^{۲*} نویسنده مسئول، استادیار، مجتمع دانشگاهی علوم کاربردی نوین، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ایران.

kazerani@mut.ac.ir

^۳ دانشیار، مجتمع دانشگاهی هوادریا، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ایران.

ahmadvand.hassan@gmail.com

^۴ مجتمع دانشگاهی علوم کاربردی نوین، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ایران.

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۳/۱۱

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۰۲/۲۸

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۲/۱۷

چکیده

در این پژوهش، تک‌بلور فروالکتریک ریلکسور 0.24PIN-0.46PMN-0.3PT آلائیده با 2%Mn، با استفاده از روش انجماد گرادیان عمودی (VGF) رشد داده شد و ویژگی‌های دی‌الکتریک، پیزوالکتریک و فروالکتریک آن در جهت [۰۰۱] بررسی شد. نتایج نشان داد که این تک‌بلور در دمای اتاق دارای ثابت دی‌الکتریک ($\epsilon_r = 3085$)، ضریب جفت‌شدگی الکترومکانیکی ($k_{33} = 0.9$) و ضریب بار پیزوالکتریک ($d_{33} = 1450$ pC/N) است. مقایسه پاسخ فرستندگی و حساسیت گیرندگی مبدل ساخته‌شده با تک‌بلور نسبت به مبدل‌های ساخته‌شده با سرامیک‌های بس‌بلور PZT-4 و PZT-5 نشان داد پاسخ فرستندگی بیشینه المان‌های تک‌بلور Mn:PIN-PMN-PT حدود 7/5 dB بالاتر از PZT-5 و برابر با PZT-4 است، در حالی که پهنای باند فرستندگی آن‌ها 17 kHz است که بین پهنای باند PZT-4 (5 kHz) و PZT-5 (20 kHz) قرار دارد. همچنین حساسیت گیرندگی المان‌های تک‌بلور Mn:PIN-PMN-PT در بیشینه 5 dB بالاتر از PZT-5 و 10 dB بالاتر از PZT-4 است، هرچند پهنای باند گیرندگی آن‌ها نسبت به PZT-4 (2 kHz) و PZT-5 (4 kHz) کمتر است، که بیانگر پتانسیل بالای آن‌ها برای کاربردهای فرستنده و گیرنده در مبدل‌های آکوستیکی است. ترکیب این ویژگی‌های پیزوالکتریک برجسته، همراه با میدان و پایداری حرارتی بالا، نشان می‌دهد که تک‌بلور PIN-PMN-PT آلائیده با منگنز گزینه‌ای مستعد و مؤثر برای کاربرد در مبدل‌های توان بالا است.

واژه‌های کلیدی: فروالکتریک و اهلشی، تک‌بلور، ضریب جفت‌شدگی الکترومکانیکی، ضریب بار پیزوالکتریک، میدان و ادارنده، مبدل

۱. مقدمه

تک بلورهای فروالکتریک و اهلشی^۱ به دلیل ویژگی‌های پیزوالکتریک و الکترومکانیکی برجسته خود در دهه‌های گذشته توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند [۴-۱]. این مواد به طور گسترده در کاربردهای مختلف، از جمله تصویربرداری پزشکی، مبدل‌های اولتراسونیک، برداشت انرژی، حسگرهای پیزوالکتریک، مبدل‌های سونار و محرک‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۵-۱۰]. در کاربردهای زیرآب، مبدل‌های پیزوالکتریک که تابش صوتی را به سیگنال الکتریکی تبدیل می‌کنند، به عنوان گیرنده شناخته می‌شوند، در حالی که مبدل‌هایی که سیگنال الکتریکی را به تابش صوتی تبدیل می‌کنند، فرستنده نام دارند. گیرنده‌ها به موادی با حساسیت بالا و پهنای باند وسیع نیاز دارند، در حالی که فرستنده‌ها باید توان الکتریکی بالایی را تحمل کنند و دارای حداقل اتلاف انرژی، کیفیت مکانیکی مطلوب و پایداری حرارتی بالایی باشند [۱۱-۱۴]. در این میان، ترکیبات دوتایی مانند تک‌بلورهای (PMN-PT) و (PZN-PT)، ضریب بار پیزوالکتریک^۲ ($d_{33} > 1500 \text{ pC/N}$) و ضریب جفت‌شدگی الکترومکانیکی^۳ ($k_{33} \sim 0.9$) فوق‌العاده بالایی را نشان می‌دهند [۲، ۳، ۵، ۱۵]. با این حال، دمای کوری نسبتاً پایین ($T_C \sim 130 - 170 \text{ }^\circ\text{C}$)^۴، میدان وادارنده کم ($E_C \sim 2 - 3 \text{ kV/cm}$)^۵ و دمای انتقال فاز رمبوه‌درال به تراگونال^۶ پایین ($T_{R-T} \sim 60 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$)، استفاده از آنها را در کاربردهای با توان و دمای بالا محدود می‌کند [۴-۱]. این ویژگی‌ها موجب شده است که این بلورها در قسمت گیرنده سامانه سونار که دارای پهنای باند و حساسیت بیشتر در مقایسه با پیزوسرامیک‌های PZT هستند، مورد استفاده قرار گیرند. برای رفع محدودیت بلورهای با ترکیبات دوتایی، تک‌بلورهای فروالکتریک مبتنی بر واهلشی سه‌تایی مانند PIN-PMN-PT توسعه یافته‌اند. این مواد پایداری حرارتی و الکتریکی بهبود یافته‌ای را نشان می‌دهند، با T_{R-T} ($140 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$) و T_C ($220 - 170 \text{ }^\circ\text{C}$)، بالا، در حالی که خواص پیزوالکتریک قابل مقایسه را حفظ می‌کنند. ویژگی‌های برتر تک‌بلورهای PIN-PMN-PT کاربرد آنها را در دستگاه‌های با توان بالا و مبدل‌های الکترومکانیکی گسترش داده است [۲-۴، ۱۶-۱۸]. با این حال، هر دو تک‌بلورهای PMN-PT و PIN-PMN-PT فاکتور کیفیت مکانیکی و میدان وادارنده پایینی را نشان می‌دهند، که کارایی آنها را در کاربردهای با

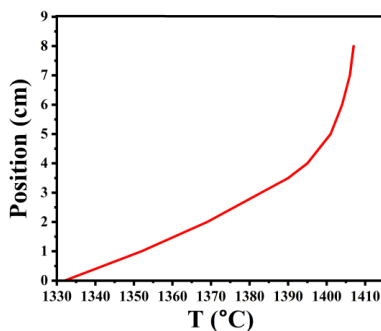
توان بالا که در آن حداقل اتلاف انرژی و تولید گرما بسیار مهم است، محدود می‌کند [۴-۱]. برای غلبه بر این چالش‌ها، آرایش عناصر پذیرنده به عنوان یک راهکار موثر برای افزایش فاکتور کیفیت مکانیکی، میدان وادارنده و پایداری حرارتی تک‌بلورهای فروالکتریک واهلشی، معرفی شده است. به طور خاص، آرایش عنصر منگنز به طور قابل توجهی مقدار Q_m (~ 810) را افزایش می‌دهد، اتلاف دی-الکتریک^۸ را کاهش می‌دهد و مقدار میدان وادارنده را بهبود می‌بخشد. جایگزینی کاتیون‌های مثبت Mn^{2+} در مکان B شبکه پروسکایت^۹، موجب ایجاد فضای خالی اکسیژن و نقص دوقطبی شده و ساختارهای دامنه را محدود می‌کند و حرکت دیواره دامنه را کاهش می‌دهد. همچنین نقص‌های دوقطبی بوجود آمده منجر به تولید یک میدان بیاس داخلی^{۱۰} شده و باعث می‌شود که این بلورها مانند مواد پیزوالکتریک سخت رفتار کنند و فاکتور کیفیت مکانیکی، میدان وادارنده و پایداری حرارتی آنها افزایش پیدا یابد. در ضمن، فضای خالی اکسیژن به همراه کاهش حرکت دیواره دامنه باعث کاهش اتلاف انرژی آن می‌شود [۱۱-۱۳، ۱۹]. این ویژگی‌های بهبود یافته، تک‌بلور PIN-PMN-PT آلائیده با منگنز را به یک نامزد امیدوارکننده برای کاربردهای توان بالا مانند سونار تبدیل می‌کند [۱-۴، ۲۰]. با وجود این مزایا، آرایش منگنز در تک‌بلور PIN-PMN-PT به دلیل اثرات جداسازی قوی منگنز، چالش‌هایی را از نظر رشد بلور ایجاد می‌کند که منجر به ترکیب ناهمگن و افزایش هزینه‌های تولید می‌شود [۳، ۲۰]. روش سنتی برای رشد بلورهای واهلشی-PT روش بریجمن^{۱۱} بوده است که در آن بوتله پلاتین نسبت به کوره در حال رشد به سمت پایین حرکت می‌کند و یک گرادیان دما و یک جبهه متحرک جامد/مذاب به نفع تشکیل بلور PMN-PT و جهت‌گیری بلورینگ مورد نظر ایجاد می‌کند [۲۱، ۲۲]. این روش مزایا و چالش‌های خود را دارد. مزایا: شامل انعطاف‌پذیری فرآیند است که در آن ویژگی‌های اضافی را می‌توان به کوره موجود اضافه کرد، مانند بارگذاری پیوسته در حال رشد. چالش‌ها: شامل مشکل کنترل دما و حرکت بوتله به طور همزمان است. چندین روش، مانند روش انجماد گرادیان عمودی (VGF)^{۱۲} و بارگذاری پیوسته در حین رشد (CFG)^{۱۳}، برای افزایش یکنواختی و عملکرد بلور مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۳، ۲۰].

در این تحقیق، برای رشد تک‌بلور PIN-PMN-PT آلائیده با منگنز از روش انجماد گرادیان عمودی (VGF) که در آن هیچ حرکت نسبی بین بوته و کوره وجود ندارد، استفاده شده است. همچنین، اثرات آرایش منگنز بر روی خواص دی‌الکتریک، پیزوالکتریک و فروالکتریک این تک‌بلور به‌طور قاعده‌مند بررسی شده است.

۲. مواد و روش‌ها

در این تحقیق، با استفاده از روش واکنش حالت جامد دو مرحله‌ای^{۱۴}، پودر 0.24PIN-0.46PMN-0.3PT آلائیده شده با دو درصد مول منگنز با فرمول شیمیایی $0.06\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.24\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-0.4\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ ، به‌طور موفقیت‌آمیز سنتز شده است [۱۰، ۲۳-۲۵]. برای این منظور ابتدا پیش‌ماده‌های MnO_2 ، TiO_2 ، Nb_2O_5 ، MgO ، PbO خلوص بیشتر از ۹۹/۹ درصد تهیه شد. در مرحله‌ی اول، پودرهای MgNb_2O_6 (MgO و Nb_2O_5 با ۱۰٪ مقدار اضافه InNbO_4 ، In_2O_3 و Nb_2O_5 با ۳٪ مقدار اضافه MnNb_2O_6 و In_2O_3) برای از بین بردن فاز پایروکلر در دمای ۱۲۰۰ و ۱۱۰۰ و ۱۰۰۰ °C به مدت ۶ h تکلیس^{۱۵} شدند [۲۶].

در مرحله‌ی دوم، طبق مقادیر استوکیومتری پیش‌ماده‌های TiO_2 و PbO ، MnNb_2O_6 ، InNbO_4 ، MgNb_2O_6 به مدت ۲ h توسط آسیاب سیاره‌ای با محفظه (کاپ) و گلوله‌هایی از جنس زیرکونیوم اکسید پایدار شده با ایتریا (YSZ) از شرکت TENCAN و در محیط اتانول با هم ترکیب می‌شوند. به منظور جبران تبخیر اکسید سرب در دمای بالا در هنگام پخت، مقدار ۵ درصد مولی از PbO قبل از مخلوط شدن اضافه می‌شود. پودر نهایی در دمای ۸۵۰ °C به مدت ۲ h تکلیس شده تا یک فاز پروسکایت خالص بدست آید. پودر تهیه شده به صورت تک محوری سرد در فشار ۲۰۰ مگاپاسکال فشرده شدند تا گلوله‌هایی با قطر ۲۰ mm تشکیل شود. در پایان، نمونه‌ها در دمای ۱۲۰۰ °C به مدت ۲ h تف‌جوشی^{۱۶} شدند. برای جلوگیری از اتلاف PbO در طی فرآیند تف‌جوشی، قرص تولید شده در پودری با همان ترکیب مدفون شده است. این امر حفظ اتمسفر غنی از سرب را در داخل بوته آلومینا تضمین می‌کند [۲۷].

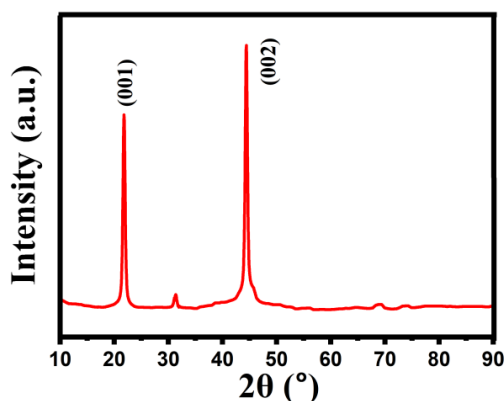


شکل ۱. نمودار دمایی از کوره VGF در موقعیت‌های مختلف (دمای تنظیمی کوره ۱۴۲۰ °C).

صنعتی مالک اشتر اصفهان در فرکانس ۲۵ هرتز در دمای محیط استخراج شد. قطبیده کردن تک‌بلور در دمای محیط در روغن سیلیکون به مدت ۱۵ دقیقه تحت میدان الکتریکی جریان مستقیم (DC)، ۱۰ kV/cm انجام شد. ضریب بار پیزوالکتریک دمای اتاق (d_{33}) با استفاده از دستگاه d_{33} -meter مدل Polyk-4000 موجود در دانشگاه صنعتی مالک اشتر اندازه‌گیری شد.

۴. نتایج و بحث

الگوی پراش پرتو ایکس XRD تک‌بلور 0.24PIN-0.46PMN-0.3PT آلاییده شده با منگنز در شکل ۴ در محدوده زاویه‌ای $2\theta = 10-90^\circ$ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۴ ملاحظه می‌شود، قله‌هایی در زوایای $21/8$ و $44/5$ درجه با شماره صفحات (۰۰۱) و (۰۰۲) وجود دارد که با کد مرجع ۱۴۷۹-۱۵۰-۹۶ مطابقت دارد و دارای ساختار بلوری تتراگونال از گروه فضایی P4mm است. الگوی XRD نمونه تک‌بلور 0.24PIN-0.46PMN-0.3PT آلاییده با منگنز در شکل ۴ نشان می‌دهد که تک‌بلور رشد داده شده دارای فاز پروسکایت است و هیچ فاز ثانویه‌ای در بلور وجود ندارد.



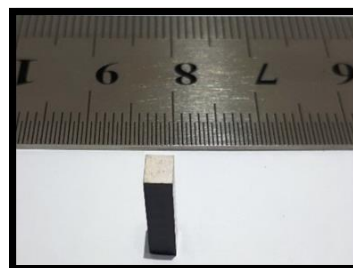
شکل ۴. الگوی XRD تک‌بلور 0.24PIN-0.46PMN-0.3PT آلاییده با منگنز.

وابستگی دمایی ثابت دی‌الکتریک (ϵ_r) برای تک‌بلور 0.24PIN-0.46PMN-0.3PT آلاییده با منگنز در فرکانس ۱ تا ۱۰۰ kHz در محدوده دمایی $25-250^\circ\text{C}$ در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌کنید نمونه‌ی تک‌بلور در محدوده دمای کوری دارای قله‌ی پهن

در پایان، تک‌بلور رشد داده‌شده از بوته پلاتین خارج شد. شکل ۲ تک‌بلور حاصل از این فرآیند را نشان می‌دهد. بعد از خارج کردن بلور از بوته، بلور رشد داده شده را با استفاده از آنالیز لایه^{۱۷} و گونیامتر ۳ درجه آزادی، در جهت (۰۰۱) دوران داده و برش بلور در این راستا انجام شده است. تصویر بلور برش داده شده در جهت (۰۰۱) در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۲. تک‌بلور 0.24PIN-0.46PMN-0.3PT رشد داده شده آلاییده با منگنز.

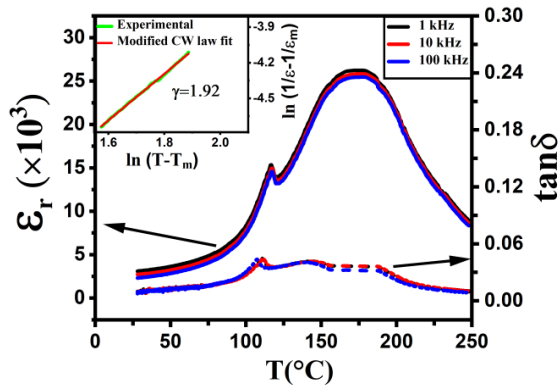


شکل ۳. بلور برش داده شده در جهت (۰۰۱).

۳. تجهیزات مشخصه‌یابی

تا باید تشکیل فاز بلورین با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)^{۱۸} بر روی پراش‌سنج Bruker D8-Advance با تابش $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) آنالیز شد. برای انجام اندازه‌گیری‌های دی‌الکتریک، دو سطح تک‌بلور پولیش داده شده و با استفاده از خمیر نقره، الکتروودگذاری شد. نمونه الکتروودگذاری شده به مدت ۱ ساعت در دمای 400°C حرارت داده شد. ظرفیت خازن برحسب دما و امپدانس برحسب فرکانس با استفاده از دستگاه LCR meter مدل IM3570 HIOKI به ترتیب به منظور تعیین ضریب جفت‌شدگی الکترومکانیکی (k_{33}) و ثابت دی‌الکتریک (ϵ/ϵ_0) اندازه‌گیری شد. وابستگی دمایی ثابت دی‌الکتریک از اندازه‌گیری‌های ظرفیت خازنی در محدوده فرکانسی ۱ تا ۱۰۰ کیلوهرتز و محدوده دمایی $25-250^\circ\text{C}$ اندازه‌گیری شد. حلقه پسماند میدان الکتریکی-قطبش (P-E)^{۲۰} با استفاده از چیدمان موجود در دانشگاه

در شکل ۵ مشاهده می‌کنیم، شیب نمودار مقدار γ را نشان می‌دهد که برای تک‌بلور 0.24PIN-0.46PMN-0.3PT آلاینده با منگنز، $1/92$ است که نشان دهنده یک مشخصه از فروالکتریک‌های واهلشی می‌باشد.



شکل ۵. وابستگی دمایی ثابت دی‌الکتریک (ϵ_r) (خطوط پیوسته) و $\tan\delta$ (خطوط خط چین) در محدوده فرکانس ۱ تا ۱۰۰ kHz برای تک‌بلور 0.24PIN-0.46PMN-0.3PT آلاینده با منگنز. نمودار جانمایی شده، نمودار برازش داده‌ها بر اساس رابطه‌ی کوری-وایس اصلاح شده در فرکانس ۱ kHz است.

شکل ۶ حلقه‌ی پسماند الکتریکی برای تک‌بلور 0.24PIN-0.46PMN-0.3PT آلاینده با منگنز در دمای اتاق و فرکانس ۲۵ Hz را نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار حلقه پسماند الکتریکی تک‌بلور 0.24PIN-0.46PMN-0.3PT آلاینده با منگنز مشاهده می‌کنیم مقدار میدان وادارنده برای این تک‌بلور، $5/74$ kV/cm است. همچنین، مقدار قطبش اشباع^{۳۳} (P_s) و قطبش باقیمانده^{۲۴} (P_r) برای این نمونه به ترتیب برابر $30/5$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ و $26/1$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ است. مقادیر میدان وادارنده، قطبش باقیمانده و قطبش اشباع برای تک‌بلور 0.24PIN-0.46PMN-0.3PT آلاینده با منگنز به‌طور خلاصه در جدول ۱ نشان شده است. عدم تقارن در محور قطبش خودبه‌خودی مشهود است و از این رو مقدار میدان بایاس داخلی با استفاده از معادله ۳ محاسبه شد:

$$E_i = \frac{E_{c+} + E_{c-}}{2} \quad (2)$$

که در آن E_{c+} و E_{c-} مقادیر میدان در نقاط تقاطع حلقه‌های پسماند P-E با محورهای مثبت و منفی میدان هستند [۱۰، ۲۴، ۳۲]. مقدار میدان بایاس داخلی برای تک‌بلور 0.24PIN-0.46PMN-0.3PT آلاینده با منگنز، $0/31$ kV/cm

است در حالی که، فروالکتریک‌های معمولی در مجاورت دمای کوری دارای قله‌های تیز هستند. مقدار ثابت دی‌الکتریک برای نمونه تک‌بلور برای فرکانس ۱ kHz در دمای اتاق 3085 اندازه‌گیری شد. دمای انتقال فاز رمبهدرال به تتراگونال (T_{R-T}) و تتراگونال به مکعبی (T_c) برای فرکانس ۱ kHz به ترتیب 116 و 173 °C است و با افزایش بیشتر دما، به دلیل انتقال فاز ساختاری تتراگونال به مکعبی، مقادیر ثابت دی‌الکتریک کاهش یافت. یکی از ویژگی‌های فروالکتریک واهلشی این است که دمای انتقال فاز فروالکتریک به پارالکتریک، با افزایش فرکانس به دمای بالاتری تغییر می‌کند [۵، ۲۴]. با افزایش فرکانس، مقدار بیشینه ثابت دی‌الکتریک کاهش می‌یابد و دمای کوری مربوطه به تدریج به دماهای بالاتر تغییر می‌کند [۱۰، ۲۴]. شکل ۵ اتلاف دی‌الکتریک برای تک‌بلور 0.24PIN-0.46PMN-0.3PT آلاینده با منگنز به عنوان تابعی از فرکانس و دما نشان می‌دهد. مقدار اتلاف دی‌الکتریک تک‌بلور PIN-PMN-PT آلاینده با منگنز برای فرکانس ۱ kHz در دمای اتاق $0/009$ است. در شبکه پروسکایت تک‌بلور 0.24PIN-0.46PMN-0.3PT آلاینده با منگنز قله مشاهده شده در $\tan\delta$ ناشی از جابجایی بارهای فضایی و فعال شدن حرارتی دوقطبی‌های ذاتی است [۲۸].

در دماهای بالاتر از دمای کوری، درجه انتشار برای هر ماده‌ای را می‌توان با استفاده از قانون کوری-وایس^{۲۱} اصلاح شده محاسبه کرد [۲۳، ۲۴، ۲۹-۳۱]:

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \quad (1)$$

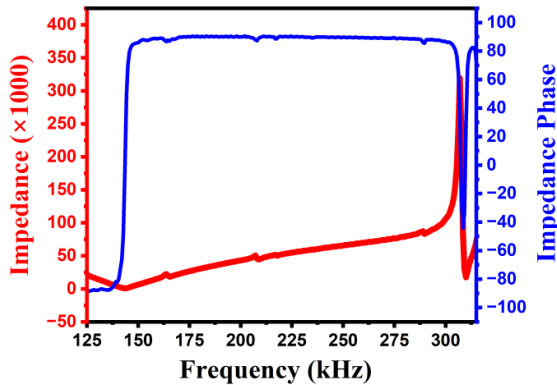
که در آن C ثابت کوری-وایس است، ϵ_m گذردهی دی-الکتریک در T_m ، و γ درجه انتشار^{۲۲} ($1 < \gamma < 2$) مربوط به فروالکتریک معمولی و فروالکتریک واهلشی ایده‌آل است. برای $\gamma = 1$ ، سیستم مانند یک سیستم فروالکتریک معمولی رفتار می‌کند، در حالی که برای $\gamma = 2$ ، یک سیستم واهلشی را نشان می‌دهد [۲۳، ۲۴، ۲۹-۳۱]. به منظور نشان دادن رفتار واهلشی نمونه تک‌بلور، نمودار $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ بر حسب $\ln(T - T_m)$ در فرکانس ۱ kHz رسم شده است. همان‌طور که

تک بلور 0.24PIN-0.46PMN-0.3PT آلائیده با منگنز در دمای اتاق در شکل ۷ نشان داده شده است. ضریب جفت-شدگی الکترومکانیکی طولی (k_{33}) برای این نمونه تک بلور در دمای اتاق ۰/۹۰ است. این مقدار نشان دهنده کارایی دستگاه در تبدیل کل انرژی ورودی به انرژی مکانیکی است که در جدول ۱ نشان داده شده است. ضریب جفت شدگی الکترومکانیکی بالاتر نشان می دهد که ماده در تبدیل انرژی الکتریکی به انرژی مکانیکی موثرتر است. ابعاد تک بلور برش داده شده جهت آنالیز امپدانس بر حسب فرکانس برای مد طولی $3 \times 3 \times 8 \text{ mm}^3$ است که در شکل ۳ نشان داده شده است. کامپلینس (S_{33}^E) و مدول یانگ (E) برای بلور PIN-PMN-PT آلائیده با منگنز با استفاده از روابط زیر بدست می آید [۱۱، ۱۲]:

$$S_{33}^E = \frac{d_{33}^2}{k_{33}^2 \epsilon_r \epsilon_0} \quad (5)$$

$$E = \frac{1}{\delta_{33}^E} \quad (6)$$

مقدار کامپلینس (S_{33}^E) و مدول یانگ (E) برای این نمونه تک بلور به ترتیب $95/0.3 \text{ pm}^2/\text{N}$ و $10/52 \text{ GPa}$ بدست آمده است.

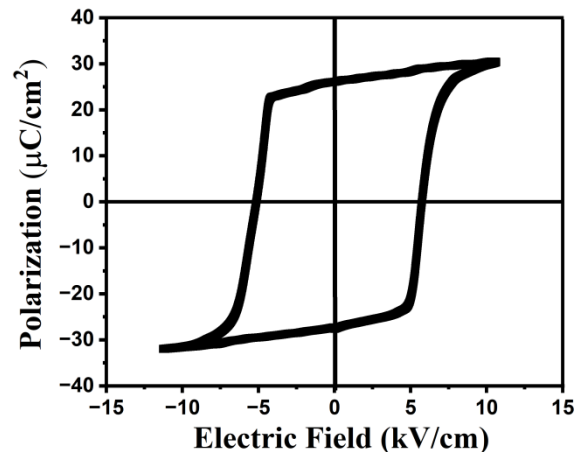


شکل ۷. طیف امپدانس و فاز مد ۳۳ تک بلور 0.24PIN-0.46PMN-0.3PT آلائیده با منگنز.

است. حضور کاتیون Mn^{2+} در این تک بلور منجر به ایجاد نقص دوقطبی در فضای خالی اکسیژن-پذیرنده شده و میدان بایاس داخلی را افزایش می دهد و باعث می شود که این تک بلور مانند مواد پیزوالکتریک سخت رفتار کند که منجر به افزایش استحکام و کاهش اتلاف انرژی می شود. ضریب ولتاژ پیزوالکتریک با استفاده از رابطه ۴ محاسبه می شود [۱۱].

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (3)$$

که در آن d_{33} ضریب بار پیزوالکتریک، ϵ_r ثابت دی-الکتریک نسبی و ϵ_0 ثابت دی الکترونیک خلا است. مقدار ضریب بار (d_{33}) و ضریب ولتاژ^{۲۵} (g_{33}) پیزوالکتریک برای تک بلور 0.24PIN-0.46PMN-0.3PT آلائیده با منگنز به ترتیب 1450 pC/N و $0/053 \text{ V.m/N}$ است که در جدول ۱ نشان شده است. افزایش ضریب بار پیزوالکتریک به افزایش قطبش پذیری در نزدیکی مرز مورفوتروپیک^{۲۶} (MPB) نسبت داده می شود [۸، ۶].



شکل ۶. نمودار حلقه پسماند الکتریکی (P-E) بلور 0.24PIN-0.3PT آلائیده با منگنز در دمای اتاق در فرکانس ۵۰ Hz.

با استفاده از طیف امپدانس^{۲۷} نمونه در رزونانس مربوطه، ضریب جفت شدگی الکترومکانیکی طولی (k_{33}) با استفاده از معادله ۴ محاسبه می شود [۳۴، ۳۳]:

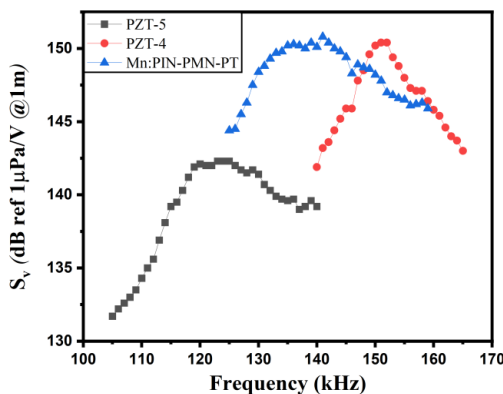
$$k_{33}^2 = \frac{\pi f_r}{2 f_a} \tan\left(\frac{\pi f_a - f_r}{2 f_a}\right) \quad (4)$$

که در آن f_r فرکانس تشدید^{۲۸} و f_a به فرکانس ضد تشدید^{۲۹} اشاره دارد. طیف امپدانس و فاز^{۳۰} بر حسب فرکانس برای



شکل ۸. مبدل ساخته شده با استفاده از المان‌های Mn:PIN-PMN-PT.

شکل ۹ پاسخ فرستندگی مبدل‌های تهیه شده را به صورت تابعی از فرکانس نمایش می‌دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود به دلیل اختلاف ثابت فرکانسی المان‌های PZT-4، PZT-5 و Mn:PIN-PMN-PT و اندازه‌ی مشابه آن‌ها، بیشینه‌ی پاسخ فرستندگی المان‌ها در فرکانس‌های متفاوتی قرار گرفته است. مشاهده می‌شود پاسخ فرستندگی المان‌های Mn:PIN-PMN-PT در بیشینه حدود 7.5dB بالاتر نسبت به نمونه‌های PZT-5 و تقریباً برابر نمونه‌های PZT-4 می‌باشد. از سوی دیگر اما پهنای باند فرستندگی، یعنی باند فرکانسی که پاسخ فرستندگی به 3dB- کمتر از بیشینه کاهش می‌یابد، برای نمونه‌های Mn:PIN-PMN-PT برابر 17 kHz می‌باشد در صورتی که این مقدار برای مبدل PZT-4 در حدود 5 kHz و برای مبدل PZT-5 برابر با 20 kHz می‌باشد. بنابراین المان‌های Mn:PIN-PMN-PT در مبدل پاسخ فرستندگی برابر با PZT-4 و پهنای باند فرستندگی در حدود PZT-5 ارایه می‌دهند.



شکل ۹. پاسخ فرستندگی مبدل‌های ساخته شده با استفاده از المان‌های Mn:PIN-PMN-PT، PZT-4 و PZT-5 به صورت تابعی از فرکانس.

جدول ۱. پارامترهای دی‌الکتریک، پیزوالکتریک و فروالکتریک اندازه‌گیری شده، مربوط به تک‌بلور 0.24PIN-0.46PMN-0.3PT آلیپده با منگنز.

نمونه	Mn:PIN-PMN-PT
T_c ($^{\circ}\text{C}$)	۱۷۳
T_{R-T} ($^{\circ}\text{C}$)	۱۱۶
ϵ_r	۳۰۸۵
d_{33} (pC/N)	۱۴۵۰
k_{33}	۰/۹۰
g_{33} (V.m/N)	۰/۰۵۳
E_c (kV/cm)	۵/۷۴
E_i (kV/cm)	۰/۳۱
P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	۲۶/۱
P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	۳۰/۵
$\tan\delta$	۰/۰۰۹
γ	۱/۹۲
s_{33}^E (pm^2/N)	۹۵/۰۳
E (GPa)	۱۰/۵۲

به منظور بررسی و مقایسه‌ی خواص الکتروآکوستیکی نمونه‌های تهیه شده، یک مبدل آکوستیکی از این نمونه‌ها تهیه شد. این مبدل با استفاده از پنج المان که در یک آرایش خطی به صورت متساوی‌الفاصله کنار یکدیگر چیده شده‌اند، ساخته شد. فاصله‌ی مرکز تا مرکز المان‌های همسایه در این آرایش خطی برابر نصف طول موج تنظیم شد و با استفاده از اتصال الکتریکی مناسب با یکدیگر موازی شدند. در نهایت این المان‌ها در یک محفظه‌ی مناسب جهت غوطه‌ور شدن در آب قرار داده شدند (شکل ۸). به منظور مقایسه‌ی کارکرد الکتروآکوستیکی این مبدل، دو مبدل با ساختار مشابه با استفاده از المان‌های مکعب مستطیلی مشابه از جنس PZT-4 و PZT-5 تهیه شد. لازم به ذکر است به منظور فراهم آوردن امکان مقایسه المان‌های هر سه مبدل در ابعاد یکسان تهیه شدند. هر سه مبدل در حوضچه‌ی آکوستیکی و تحت شرایط یکسان مورد آزمون قرار گرفتند. در این آزمون‌ها، پاسخ فرستندگی مبدل‌ها (در حالت فرستندگی، پروژکتور) و حساسیت گیرندگی (در حالت گیرندگی، هیدروفون) اندازه‌گیری شد. نتایج در شکل‌های ۹ و ۱۰ نمایش داده شده‌اند.

انرژی دی الکتریکی پایین و در عین حال حفظ خواص پیزوالکتریک و الکترومکانیکی بالا، این تک بلور را به گزینه‌ای مناسب و بالقوه برای کاربرد در مبدل‌های توان بالا تبدیل می‌کند. مقایسه‌ی پاسخ فرستندگی و حساسیت گیرندگی مبدل‌های تهیه شده از المان‌های Mn:PIN-PMN-PT نشانگر آن است که این المان‌ها پاسخ فرستندگی و حساسیت گیرندگی بالاتری نسبت به نمونه‌های PZT-4 و PZT-5 بروز می‌دهند و در نتیجه در مقایسه با دو نمونه ذکر شده که فقط در یکی از دو کاربرد استفاده می‌شوند، همزمان هم به عنوان فرستنده و هم به عنوان گیرنده قابلیت به کارگیری در مبدل‌های آکوستیکی را دارند. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که آلایش منگنز تأثیر قابل توجهی بر بهبود عملکرد تک بلورهای واهلشی پیزوالکتریک دارد و می‌تواند راهکاری مؤثر برای توسعه‌ی مواد پیزوالکتریک با کارایی بالاتر ارائه دهد.

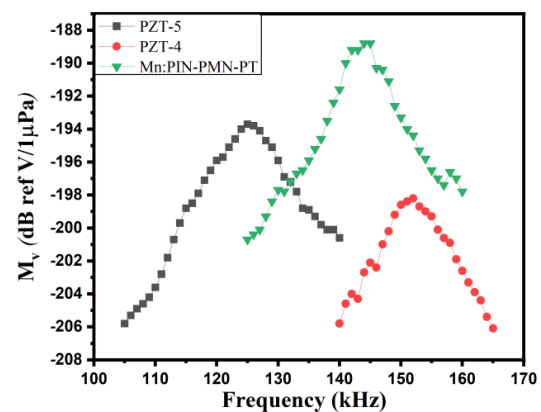
سپاسگزاری

این مقاله، مستخرج از پایان‌نامه دکتری مصوب دانشگاه صنعتی مالک اشتر می‌باشد. نویسندگان بر خود لازم می‌دانند مراتب تشکر صمیمانه خود را از تأمین کنندگان بودجه و همچنین محققان مرکز رشد بلور مجتمع دانشگاهی علوم کاربردی که در انجام این پژوهش همکاری کرده‌اند، اعلام نمایند.

مراجع

- [1]. Huo X, Zhang S, Liu G, Zhang R, Luo J, Sahul R, Cao W and Shrouf T R. Complete set of elastic, dielectric, and piezoelectric constants of [011]_C poled rhombohedral Pb (In_{1/2}Nb_{1/2})O₃ - Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃: Mn single crystals. Journal of Applied Physics. 2013. 113(7).
- [2]. Xie Q, Hu Y, Xue S, Ma J, Zhao X, Tang Y, Wang F, Chew K H, Lin D and Luo H. Phase transition, domain structure and electrical properties of Mn-doped 0.3Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.4Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.3PbTiO₃ crystals. Materials Chemistry and Physics. 2019. (238): 121890.
- [3]. Liu Y, Xu Z, Li Z, Zhuang Y, Tian Y, Hu D, Song K and Guo H. Effect of segregation on

مقایسه‌ی حساسیت گیرندگی مبدل‌ها در شکل ۱۳ بیانگر آن است که حساسیت المان‌های Mn:PIN-PMN-PT حدود ۵ dB نسبت به PZT-5 و ۱۰ dB نسبت به PZT-4 در بیشینه بالاتر است. این مساله بیانگر پتانسیل بالای این المان‌ها برای استفاده به عنوان المان‌های هیدروفون می‌باشد. در عین حال پهنای باند گیرندگی مبدل‌های Mn:PIN-PMN-PT نسبت به نمونه‌های PZT-4 در حدود ۲ kHz و نسبت به PZT-5 در حدود ۴ kHz کمتر می‌باشد.



شکل ۱۰. حساسیت گیرندگی مبدل‌های ساخته شده با استفاده از المان‌های Mn:PIN-PMN-PT، PZT-4 و PZT-5 به صورت تابعی از فرکانس.

۵. نتیجه گیری

در این پژوهش، تک بلور فروالکتریک واهلشی PIN-PMN-PT آلاییده با منگنز با روش انجماد گرادیان عمودی (VGF) رشد داده شد و ویژگی‌های دی الکتریکی، پیزوالکتریک و فروالکتریک آن در جهت [۰۰۱] مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در دمای اتاق، مقدار ثابت دی الکتریک، ضریب جفت شدگی الکترومکانیکی و ضریب بار پیزوالکتریک این تک بلور به ترتیب برابر ۳۰۸۵، ۰/۹ و ۱۴۵۰ pC/N است. همچنین، مقدار میدان وادارنده، قطبش اشباع و قطبش باقیمانده به ترتیب برابر با ۵/۷۶ kV/cm، ۳۰/۵ μC/cm² و ۲۶ μC/cm² اندازه گیری شد. جایگزینی کاتیون‌های منگنز در مکان B شبکه پروسکایت، همراه با ایجاد فضای خالی اکسیژن، موجب ایجاد میدان بایاس داخلی (E_i) شده و در نتیجه، این تک بلورها رفتاری مشابه مواد پیزوالکتریک سخت از خود نشان می‌دهند. ترکیب ویژگی‌هایی مانند میدان وادارنده و دمای کوری بالا، اتلاف

- [۱۵]. امانت بنت الهدی، خلیل آزاد مهدی. آنالیز مشخصات ارتعاشی پیزوکامپوزیت بر پایه PMN-PT هیدروفیزیک. ۱۴۰۱؛ ۱۵۲-۱۴۵.
- [16]. Zhang S, Luo J, Hackenberger W and Shrout T.R. Characterization of $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ferroelectric crystal with enhanced phase transition temperatures. *Journal of applied physics*. 2008; 104(6).
- [17]. Hosono Y, Yamashita Y, Hirayama K and Ichinose N. Dielectric and piezoelectric properties of $\text{Pb}[(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.24}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.42}\text{Ti}_{0.34}]\text{O}_3$ single crystals. *Japanese journal of applied physics*. 2005; 44(9S):7037.
- [18]. Davis M. Picturing the elephant: Giant piezoelectric activity and the monoclinic phases of relaxor-ferroelectric single crystals. *Journal of Electroceramics*. 2007; (19):25-47.
- [19]. Liu F, Chen J, Zhu R, Zhao J, Xue S, Du Q, Wang F and Luo H. Temperature Dependence of Electrical Properties and Phase Transition Characteristics of [001]-Oriented Rhombohedral Mn-0.15PIN-0.55PMN-0.30PT Single Crystal. *physica status solidi (a)*. 2019; 216(23):1900457.
- [20]. Jiang Z.a.Y. Application study of Mn-doped PIN-PMN-PT relaxor ferroelectric crystal grown by vertical gradient freeze method. *Ferroelectrics*. 2020; 557(1):9-17.
- [21]. Jiang Z, PMN-PT crystal of less defects and more uniformity. *International Symposium on the Applications of Ferroelectric (ISAF), International Symposium on Integrated Functionalities (ISIF), and Piezoelectric Force Microscopy Workshop (PFM)*. 2015:56-9.
- [22]. Jiang Z. Over-poling study of PMN-PT and PIN-PMN-PT crystal grown by Vertical Gradient Freeze method. *International Symposium on the Applications of Ferroelectrics, European Conference on Application of Polar Dielectrics, and Piezoelectric Force Microscopy Workshop (ISAF/ECAPD/PFM)*. 2016:1-4.
- [23]. Kim J, Moro T, Yamanaka S, Murayama I, Katou T, Nakayama T, Takeda M, Yamada N, Nishihata Y, Fukuda T and Tanaka H. Temperature stability of PIN-PMN-PT ternary ceramics during pyroelectric power generation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018; (768):22-7.
- [24]. Hussain A, Sinha N, Bhandari S, Yadav H and Kumar B. Synthesis of $0.64\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.36PbTiO_3 ceramic near morphotropic phase boundary for high performance piezoelectric, ferroelectric and pyroelectric applications. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2016; 4(3):337-43.
- Mn-doped relaxor-PT single crystal. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. (742): 958-65.
- [4]. Guo R, Li S, An D, Han T, Chen J and Cao W. Comprehensive analysis of Mn: PIN-PMN-PT single crystals for Class IV flextensional transducer. *Ceramics International*. 2018. 44(3):2864-68.
- [5]. Sun E. Relaxor-based ferroelectric single crystals: Growth, domain engineering, characterization and applications. *Progress in materials science*. 2014. (65):124-210.
- [6]. Li F, Zhang S, Xu Z, Wei X and Shrout T.R. Temperature independent shear piezoelectric response in relaxor- PbTiO_3 based crystals. *Applied physics letters*. 2010. 97(25).
- [7]. Bai W, Guo F, Qiu R, Zhou H, Chen Y, Long W and Xi Z. The effects of Eu^{3+} doping on the piezoelectric property and temperature stability of the 0.15PSN-0.52PMN-0.33PT ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023; (960):171088.
- [8]. Li C, Xu B, Lin D, Zhang S, Bellaiche L, Shrout T.R and Li F. Atomic-scale origin of ultrahigh piezoelectricity in samarium-doped PMN-PT ceramics. *Physical Review B*: 2020; 101(14):140102.
- [9]. Yang Y, Sun E, Xu Z, Zheng H, Yang B, Zhang R and Cao W. Sm and Mn co-doped PMN-PT piezoelectric ceramics: defect engineering strategy to achieve large d_{33} and high Q_m . *Journal of Materials Science & Technology*: 2023; (137):143-151.
- [10]. Qi X, Sun E, Wang J, Zhang R, Yang B and Cao W. Electromechanical properties of Mn-doped $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 piezoelectric ceramics. *Ceramics International*. 2016;42(14):15332-15337.
- [11]. Karun R.J, Design and Testing of a Single-Crystal, Low-Frequency, Dualresonant Shear-Mode Transducer for Sonar Applications. *The Pennsylvania State University*. 2018.
- [12]. Sahul R. Effect of manganese doping on PIN-PMN-PT single crystals for high power applications. *The Pennsylvania State University*. 2014.
- [13]. Sherlock N.P. Relaxor-PT single crystals for broad bandwidth, high power sonar projectors. *The Pennsylvania State University*. 2010.
- [۱۴]. احتشامی محمدزارع، شاهمیرزایی حسین. طراحی هیدروفون حساسیت بالا با بهره‌گیری از لایه نازک پیزوالکتریک روی ترانزیستور ماسفت. هیدروفیزیک. ۱۳۹۹؛ ۱۱۷-۱۰۹.

Sm-doped $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ -based piezoceramics. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019; 11(46):43359-67.

- [34]. Dhar R, Tjossem R and Lynn K.G. High-pressure vertical Bridgman growth of lead magnesium niobate–lead titanate single crystal. *Journal of crystal growth*. 2010;312(7):971-77.

پی نوشتها

1. Relaxor
2. Piezoelectric charge coefficient (d_{33})
3. Electromechanical coupling coefficient (k_{33})
4. Curie temperature (T_C)
5. Coercive field (E_C)
6. Rhombohedral–Tetragonal phase transition temperature (T_{R-T})
7. Mechanical quality factor (Q_m)
8. Dielectric loss ($\tan\delta$)
9. Perovskite
10. Internal bias field (E_i)
11. Bridgman technique
12. Vertical gradient freeze
13. Continuous feeding growth
14. Two-step solid state reaction method
15. Calcination
16. Sintering
17. Laue
18. X-ray Diffraction (XRD)
19. Dielectric constant (ϵ/ϵ_0)
20. Polarization-Electric field hysteresis loops (P-E)
21. Curie-Weiss
22. Degree of diffuseness
23. Spontaneous polarization (P_S)
24. Remnant polarization (P_r)
25. Piezoelectric voltage coefficient (g_{33})
26. Morphotropic Phase Boundary (MPB)
27. Impedance spectrum
28. Resonant frequency
29. Anti-resonant frequency
30. Phase spectrum

- [25]. Chen Y.H, Uchino K and Viehland D. Substituent Effects in $0.65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.35\text{PbTiO}_3$ Piezoelectric Ceramics. *Journal of Electroceramics*. 2001;(6):13-9.
- [26]. Fujii I, Nakashima S and Wada T. Fabrication of $0.24\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-}0.42\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.34\text{PbTiO}_3$ transparent ceramics by conventional sintering technique. *Journal of the American Ceramic Society*. 2019;102(3): 1240-48.
- [27]. Lin D, Li Z, Li F, Xu Z and Yao X. Characterization and piezoelectric thermal stability of PIN–PMN–PT ternary ceramics near the morphotropic phase boundary. *Journal of alloys and compounds*. 2010;489(1):115-18.
- [28]. Watson B.H, Brova M.J, Fanton M.A, Meyer Jr R.J and Messing G.L. Mn-and Mn/Cu-doped PIN-PMN-PT piezoelectric ceramics for high-power transducers. *Journal of the American Ceramic Society*. 2020; 103(11):6319-29.
- [29]. Xi Z, Bu Q, Fang P, Long W and Li X. Effect of frequency and temperature on dielectric relaxation of [111]-oriented 68PMN-32PT single crystals. *Journal of alloys and compounds*. 2015; (618):14-8.
- [30]. Qin Y, Yan P, Han F, Zhang Y, Lv Z and Zhou C. The piezoelectric properties of transparent $75\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}25\text{PbTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022; 891 :161959.
- [31]. Kumar K, Sinha N, Bhandari S and Kumar B. Enhanced dielectric and piezoelectric properties of Ta-doped $0.50(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.50(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ lead-free ferroelectric ceramics. *Ceramics International*. 2015; 41(8): 10237-42.
- [32]. Bhandari S, Sinha N, Ray G and Kumar B. Processing and properties of ferroelectric $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.65}\text{K}_{0.35})0.5\text{TiO}_3$ ceramics under the effect of different sintering temperature. *Scripta Materialia*. 2014; (89):61-4.
- [33]. Guo Q, Li F, Xia F, Gao X, Wang P, Hao H, Sun H, Liu H and Zhang S. High-performance