فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۴، شماره‌ی ۴، زمستان ۱۳۹۴

بررسی رفتار الکروتنگش در پیزوسرامیک بدون سرب $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$

راضیه حیاتی، محمد علی بهره ور*، تورج عبادزاده

پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج

*ma-bahrevar@merc.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۳۹۴/۱۲/۱۰

پذیرش: ۱۳۹۵/۰۳/۱۸

کلید واژه:

پیزوسرامیک؛ BZT-50BCT، زینتر، خواص فروالکتریک، الکتروتنگش

چکیده:

در این پژوهش رفتار الکروتنگش پیزوسرامیک‌های بدون سرب $(Ba_{0.8}Ca_{0.2})(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$ که با استفاده از روش زینتر حالت جامد تهیه شدند، بررسی شد. این سرامیک‌ها در محدوده‌ی دمایی ۱۳۵۰-۱۵۵۰°C به مدت ۴ ساعت زینتر شدند و نقش دمای زینتر بر رفتار الکروتنگش آن‌ها مطالعه شد. فازهای بلوری و ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از روش‌های پراش اشعه‌ی X (XRD) و میکروسکوب الکترونی (SEM) مطالعه شدند و از اندازه گیری منحنی‌های هیسترزیس کرنش-میدان و قطبش-میدان در دماهای مختلف برای محاسبه‌ی ضرایب الکروتنگش استفاده شد. بر اساس نتایج بدست آمده، برای نمونه‌ی زینتر شده در دمای ۱۳۵۰°C با داشتن کرنش موثر بیشتر و قطبش باقی‌مانده‌ی کمتر در دمای اندازه گیری ۱۰۰°C (بالاتر از دمای کوری) بزرگترین ضرایب الکتروتنگش ۰/۰۵۸ m^4/C^2 و M_{33}= ۶/۱×۱۰$^{-۱۶}$ m^2/V^2 حاصل شد که از مقادیرگزارش شده برای ترکیب BZT-50BCT بزرگتر بوده و این ترکیب را قابل رقابت با انواع ترکیب‌های الکتروتنگشی بر پایه‌ی سرب می‌نماید.

۱- مقدمه

ترکیب‌های بر پایه تیتانات زیرکونات سرب ($Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$, PZT) به خاطر خواص پیزوالکتریک و الکترومکانیکی عالی بیشترین کاربرد را در میان مواد پیزوالکتریک در سال‌های اخیر داشته‌اند. به خاطر سمی بودن سرب و نگرانی‌های زیست محیطی، تلاش‌های گسترده‌ای برای یافتن ترکیب‌های بدون سرب با خواص الکتریکی مشابه انجام گرفته است [۱]. علی رغم این‌که تیتانات باریم ($BaTiO_3$, BT) اولین ترکیب پیزوالکتریک بدون سرب است که در سال‌های ۴۳-۱۹۴۰ معرفی شد [۲]، در سال‌های اخیر بیشترین حجم مطالعات به خانواده‌های نایوبات‌های قلیایی سدیم-پتاسیم ($(K,Na)NbO_3$) و تیتانات بیسموت-سدیم ($(Bi,Na)TiO_3$) اختصاص یافته است. با این که این دو گروه از خواص پیزوالکتریک بهتری نسبت به تیتانات باریم برخوردار می‌باشند، همچنان در مقایسه با ترکیب‌های بر پایه PZT خواص پیزوالکتریک ضعیف‌تری از خود نشان می‌دهند [۳].

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.5.4]

محلـول جامـد $(Ba,Zr)TiO_3$-$x(Ba,Ca)TiO_3$ (BZT-xBCT) از خانواده تیتانات باریم، ترکیب نوپایی است که بـا داشتن خواص پیزوالکتریک معادل با PZT بـه یـک رقیـب جدی برای پیزوالکتریک‌های پایه سرب تبدیل شـده اسـت. کـار لیـو و رن[1] در دسـت‌یـابی بـه خـواص دی الکتریـک، پیزوالکتریـک و فروالکتریـک قابـل توجـه بـرای ترکیـب $(Ba_{0.8}Ca_{0.2})(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$، مـوج جدیـدی در توسـعه‌ی پژوهش در این خانواده از ترکیب های بـدون سـرب ایجـاد کرد[۴]. بعضی از محققین معتقدند که ضرایب الکتـروتنگش بزرگ و رفتـار پیزوالکتریـک ذاتـی عامـل افـزایش خـواص پیزوالکتریک در سرامیک‌های BCZT می‌باشد [۵]؛ ایـن در حـالی اسـت کـه گروهـی دیگـر بخـش غیـر ذاتـی اثـر پیزوالکتریک و عواملی چون نرم شدگی الاسـتیک، قطـبش پسماند بزرگ و انرژی ناهمسانگرد کوچک در اطراف ناحیـه مرزی چند فازی را دلیل این رفتار می‌دانند [۶].

الکتروتنگش[2] یک پدیده‌ی الکترومکانیکی بنیـادی در مـواد عایق یا دی الکتریک‌ها می‌باشد و به صورت کرنش القـایی (S) در اثر اعمال میـدان الکتریکـی (E) یـا قطـبش (P)کـه متناسب با مجذور میدان یا قطبش است، تعریف می‌شود:

$$S=Q.P^2=M.E^2$$

که در این رابطه Q و M ضـرایب الکتـروتنگش هـستند. از آن‌جا کـه الکتـروتنگش یـک خاصـیت تانـسوری مرتبـه ۴ می‌باشد، در تمام تقارن‌های بلوری دیده می‌شود[۷].

در مواد فروالکتریک با ساختار پروسکایت، اثر پیزوالکتریـک وابسته به رفتار الکتروتنگش، قطـبش خودبـه خـود و پاسـخ دی‌الکتریک ماده است. بر این اساس بخـش ذاتـی ضـریب پیزوالکتریک d_{33} به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$d_{33}=2P_S\varepsilon_{33}Q_{33}$$

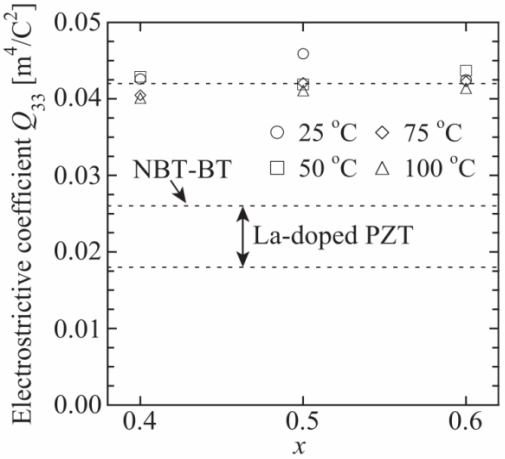
که در این رابطه، d_{33} ضریب بار پیزوالکتریـک، P_S قطـبش خودبـه خـودی، ε_{33} ثابـت دی الکتریـک وQ_{33} ضـریب الکتـروتنگش مـی‌باشـد [۵]. طبـق گفتـه‌ی جـافّ، در الکتروتنگش تغییر طول ایجـاد شـده در اثـر اعمـال میـدان الکتریکـی مـستقل از علامـت میـدان بـوده و در مقابـل در پیزوالکتریسیته، تغییر ابعاد در ناحیه‌ی الاستیک (میدان‌هـای الکتریکی خیلی کوچکتر از میدان پسماندزدای Ec) رابطـه‌ی خطی با میدان دارد و با تغییر جهت میدان جهت تغییر طول نیز عوض می‌شود [۸]. کرنش القایی با میدان در میدان‌های بزرگتـر از میـدان پـسماندزدا و در محـدوده‌ی دمـایی فروالکتریک نیز مستقل از علامت میدان و در نتیجه ماهیتـاً از نوع الکتروتنگشی می‌باشد. در مقایسه با اثر پیزوالکتریک، اثر الکتروتنگش از چند مزیت برخوردار است که عبارتنـد از: ۱-اتلاف هیسترزیس بسیار کوچک، حتی در فرکـانس‌هـای بالا، ۲-نداشتن پیرشدگی با زمان و قطـبش زدایـی کـه بـه علت عدم نیاز به فرایند قطبی کردن می‌باشد، ۳-پاسخ‌هـای بسیار سریع [۹].

ثابت دی الکتریک سرامیک‌های BCZT قابـل مقایـسه بـا انواع PZT نرم می‌باشد، اما مقدار قطبش خودبـه خـودی در این دسته از فروالکتریک‌هـا کمتـر از مقـادیر گـزارش شـده بـرای انـواع PZT مـی‌باشـد ($۲۰\mu C/cm^2$ بـرای BZT-50BCT در مقایسه با $۳۵\mu C/cm^2$ برای ترکیب PZT نوع P5H). طبق مطالعات لی و همکاران بـر روی ترکیـب‌هـای مختلف BZT-xBCT، یکی از دلایل ضرایب پیزوالکتریک

[1] Liu & Ren
[2] Electrostriction

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.5.4]

بزرگ ترکیب BCZT، که قابل مقایسه با انواع PZT نرم می‌باشد، ضریب الکتروتنگش قابل ملاحظه‌ی آن است که از انواع ترکیب‌های PZT بیشتر می‌باشد [۵]. نمودار شکل ۱ ضرایب الکتروتنگش ترکیبات BZT-xBCT را با PZT و محلول جامد بدون سرب تیتانات بیسموت سدیم-تیتانات باریم (BNT-BT) مقایسه می‌کند.



شکل ۱- ضرایب الکتروتنگش Q_{33} ترکیب‌های BZT-xBCT در دماهای مختلف در مقایسه با انواع PZT و BNT-BT. برگرفته از مرجع شماره [۵].

ضریب الکتروتنگش بزرگ ترکیب‌های BZT-xBCT ضرورت بررسی کاربردهای الکتروتنگشی این ماده را بیان می‌کند. طبق بررسی‌های انجام شده، تاکنون مطالعات اندکی بر روی رفتار الکتروتنگش ترکیب‌های BZT-xBCT گزارش شده است. فای و همکاران رفتار الکتروتنگش را در سرامیک‌های $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$–$0.5(Ba_{0.75}Ca_{0.25})TiO_3$ بررسی و بیشترین ضریب Q را برای x=۰/۲۵ گزارش کردند [۱۰]. لی و همکاران نیز اثر الکتروتنگش را در ترکیب BZT-50BCT دوپ شده با مقادیر ۱ و ۲٪ اتمی Fe^{3+} بررسی کردند. طبق نتایج آن‌ها اضافه کردن Fe_2O_3 تاثیری بر افزایش ضریب Q نداشت ولی به علت کاهش دمای کوری تا نزدیکی‌های دمای محیط و ثابت دی الکتریک بزرگ این ترکیب‌ها در نزدیکی دمای کوری، ضرایب الکتروتنگش M_{33} بزرگی برای BZT-50BCT دوپ شده با Fe^{3+} بدست آمد [۵].

در این پژوهش، سرامیک‌های BZT-50BCT در محدوده‌ی دمایی وسیع ۱۳۵۰-۱۵۵۰°C زینتر شدند و تاثیر دمای زینتر بر رفتار فروالکتریک و ضرایب الکتروتنگش این سرامیک‌ها بررسی شد. ضرایب الکتروتنگش Q_{33} و M_{33} این نمونه‌ها در دماهای مختلف محاسبه گردید و سهم کرنش پیزوالکتریک به طور کمّی از الکتروتنگش جدا شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

ترکیب BCZT با استفاده از روش متداول سنتز حالت جامد تهیه شد. مواد اولیه‌ی مورد استفاده که همگی متعلق به شرکت Alfa-Aesar بودند، عبارتند از: کربنات باریم (۹۹/۸٪)، کربنات کلسیم (۹۹/۵٪)، اکسید تیتانیوم (۹۹/۶٪) و اکسید زیرکونیوم (۹۹/۵٪). پس از توزین مواد اولیه مطابق فرمولاسیون $(Ba_{0.85},Ca_{0.15})$ $(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$، که از این پس تحت عنوان BCZT از آن یاد می‌شود، مخلوط سازی و خردایش درون ظروف استوانه ای پلی اتیلنی با استفاده از گلوله‌های زیرکونیایی و در محیط اتانول به مدت ۵ ساعت انجام شد. سپس محتویات ظروف در خشک کن با دمای ۹۰°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند و فرایند کلسینه‌کردن در دمای ۱۳۰۰°C به مدت ۳ ساعت انجام شد. یک مرحله خردایش مجدد بر روی پودرهای حاصل از کلسینه‌کردن انجام شد. پودرهای سنتز شده با اعمال فشار

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.5.4]

اولیه به شکل قرص‌هایی با قطر ۱۰mm و ضخامت حدود ۱/۵mm تهیه شدند. سپس با استفاده از دستگاه اعمال فشار ایزواستاتیک سرد (CIP 100 E, Paul-Otto Weber GmbH, Remshalden, Germany)، فشار نهایی ۳۰۰MPa بر نمونه‌ها اعمال شد. نمونه‌ها در بوته‌های زیرکونیایی درپوشیده با استفاده از مقدار کافی پودر فدا شونده از جنس همان نمونه‌ها در محدوده‌ی دمایی ۱۳۵۰–۱۵۵۰°C به مدت ۴ ساعت زینتر شدند.

نمونه‌هایی با ضخامت نهایی ۱mm تهیه و چگالی آن‌ها با استفاده از روش ارشمیدس اندازه گیری شد. شناسایی ساختار بلوری فازهای موجود با استفاده از تکنیک پراش اشعه‌ی X (D8 Advance, Bruker Inc., Germany) با تابش Cu kα، گام‌های ۰/۲° و زمان نگهداری ۱ ثانیه انجام و به کمک نرم افزار X-pert high score فازهای موجود و ساختار بلوری آن‌ها ارزیابی شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM (XL 30 FEG, Philips Cor-poration) سطوح پولیش شده نمونه‌های موجود مورد بررسی قرار گرفت و میانگین اندازه‌ی دانه‌ها بر مبنای میانگین طول برخورد از حداقل ۲۰۰ دانه با استفاده از نرم افزار Lince محاسبه گردید. به منظور اندازه‌گیری خواص الکتریکی، سطوح نمونه‌ها با استفاده از خمیر نقره الکترودگذاری و برای حصول اطمینان از اتصال اهمیک در دمای ۴۰۰°C به مدت ۱ ساعت حرارت‌دهی شدند. تغییرات قطبش و کرنش با میدان الکتریکی توسط مدار سایر–تاور[3] اصلاح شده و مجهز به یک سنسور جابجایی نوری (Model D63, Philtec Inc., Annapolis, USA) با استفاده از از سیگنال‌های مثلثی یک قطبی و دو قطبی ۳kV/mm و در فرکانس ۱ هرتز انجام گرفت و تغییرات دمایی منحنی‌های S-E و P-E با استفاده از دستگاه تجاری ارزیابی خواص پیزوالکتریک (aix-ACCT, Germany) اندازه گیری شد. نمودارهای تغییرات نفوذپذیری با دما با استفاده از دستگاه امپدانس آنالایزر (Precision LCR Meter 4192A, Hewlett-Packard, California, USA) مجهز به یک کوره باکسی دقیق (LE 4/11/R6, Nabertherm GmbH, Lilienthal, Germany) در محدوده دمایی و فرکانسی به ترتیب ۲۵–۲۰۰°C و ۰/۱–۱۰^{۶}Hz انجام شد.

۳- نتایج و بحث

شکل a–۲ الگوی پراش اشعه‌ی x مربوط به نمونه‌ی BCZT زینتر شده در محدوده‌ی دماهای زینتر ۱۵۵۰°C–۱۳۵۰ را نشان می‌دهد. تمام پیک‌ها بر اساس الگوی پراش استاندارد تیتانات باریم با ساختارهای تتراگونال، رمبوهدرال و ارتورمبیک با گروه‌های فضایی p۴mm، R۳m و A۲m مشخصه‌یابی شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، این نمونه‌ها همگی از پروسکایت خالص تشکیل شده و هیچ فاز ثانویه‌ای در آن مشاهده نمی‌شود. در شکل داخلی به منظور بررسی دقیق‌تر پیک‌های مشخصه‌ی ساختار، الگوی پراش در محدوده ۴۷°–۴۴ بسط داده شده است و شکافت این پیک‌ها موید این مطلب است که ترکیب BCZT در دمای اتاق از ساختارهای غیرمکعبی که طبق گزارشات قبلی ترکیب فازهای رمبوهدرال–تتراگونال [۱۱] یا فاز میانی اورتورمبیک [۱۲] می‌باشند، تشکیل شده است.

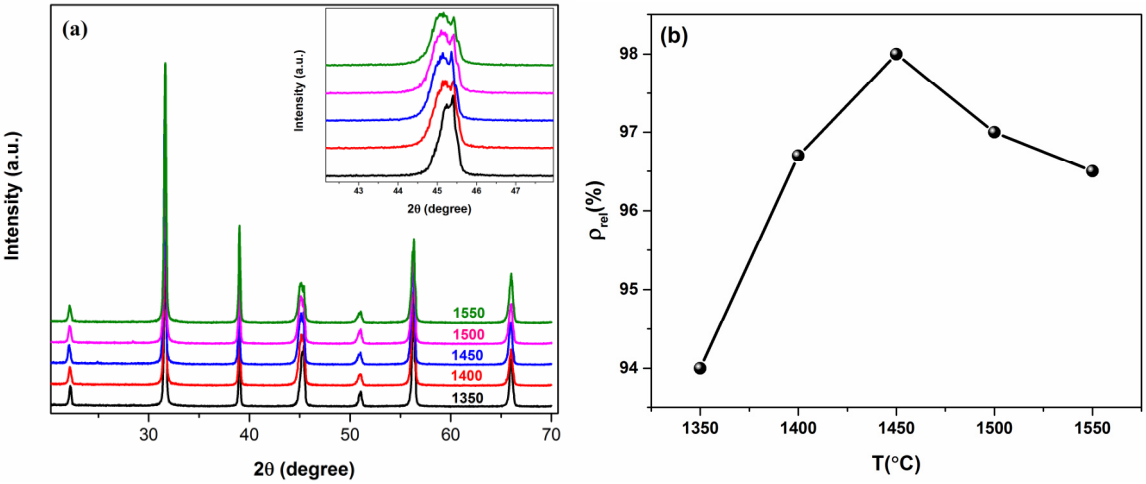
[3] Sawyer Tower

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

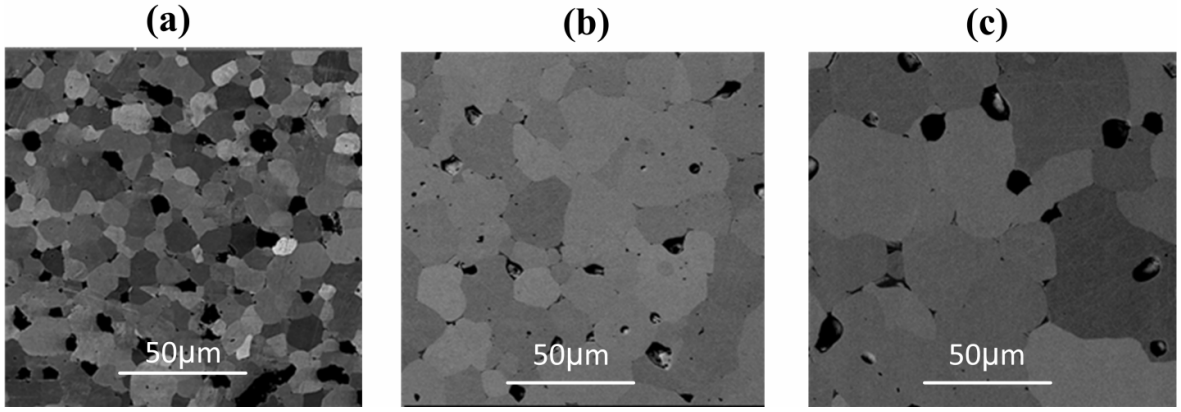
[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.5.4]

نمودار شکل b-۲ روند تغییرات چگالی نسبی سرامیک‌های BCZT در محدوده دمای زینتر ۱۳۵۰-۱۵۵۰ °C را نشان می‌دهد. همان طور که در این شکل دیده می‌شود، در پایین ترین دمای زینتر یعنی ۱۳۵۰°C، چگالی نسبی حدود ۹۳٪ چگالی تئوری می‌باشد که با افزایش دمای زینتر تا ۱۴۵۰°C چگالی مجدداً کاهش یافت. دلیل این رفتار پیشی گرفتن فرایند رشد دانه از تراکم در دماهای بالای زینتر می‌باشد.

تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های BCZT خالص در محدوده‌ی دمای زینتر ۱۳۵۰-۱۵۵۰°C در شکل ۳ مشاهده می‌شود.



شکل ۲- (a) الگوهای پراش اشعه‌ی X سرامیک‌های BCZT در دماهای زینتر مختلف، (b) نمودار تغییرات چگالی با دمای زینتر برای سرامیک‌های BCZT



شکل ۳- تصاویر SEM نمونه‌های BCZT در دماهای زینتر (a) ۱۳۵۰، (b) ۱۴۵۰ و (c)۱۵۵۰°C. تصاویر با استفاده از الکترون‌های برگشتی و تصویربرداری با استفاده کانتراست جهت گیری (orientation-contrast imaging) ثبت شده‌اند. طیف رنگ‌های خاکستری نشان دهنده جهت گیری‌های متفاوت دانه‌ها می‌باشد.

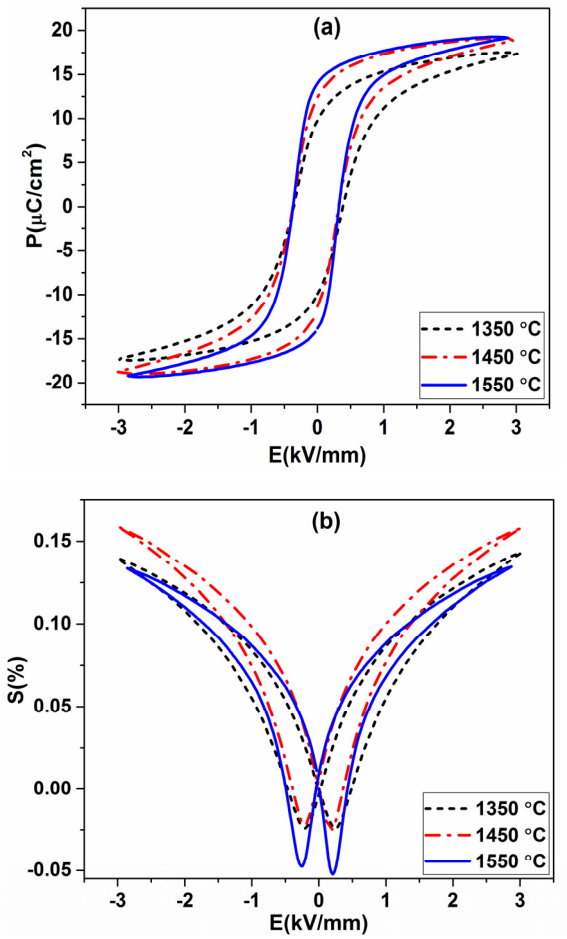
این تصاویر از سطوح پولیش شده‌ی نمونه‌ها و با استفاده از شناساگر الکترون‌های برگشتی ثبت شدند و از آن‌جا که

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.5.4]

فرایند سونش حرارتی[4] بر روی نمونه‌ها انجام نشده، اطلاعات دقیقی از اندازه‌ی دانه‌های متوسط نمونه‌ها ارائه می‌دهند. همان طور که در این شکل‌ها دیده می‌شود، نمونه‌ی زینتر شده در دمای ۱۳۵۰°C متخلخل است و با افزایش دمای زینتر تا ۱۴۵۰°C به علت کم شدن مقدار تخلخل‌های نمونه، چگالی به بیشینه مقدار خود رسید و سپس با بزرگ شدن بیشتر دانه‌ها و به همراه آن بزرگ شدن تخلخل‌ها، چگالی مجدداً کاهش یافت.

نمودارهای تغییرات قطبش و کرنش با میدان الکتریکی در حالت دوقطبی[5] در شکل ۴ نشان داده شده است. با افزایش دمای زینتر قطبش پسماند (P_r) به مقدار جزئی افزایش یافت و در دمای ۱۵۵۰°Cبه بیشینه مقدار خود رسید. اما نمودارهای پروانه ای کرنش در دمای ۱۴۵۰°C به بیشینه مقدار کرنش رسید و با افزایش بیشتر دمای زینتر مقدار کرنش بیشینه کاهش یافت؛ به طوری که کمترین مقدار کرنش بیشینه در دمای ۱۵۵۰ °Cبه دست آمد. از طرفی مقدار کرنش پسماند (S_r) که در انتهای نمودارهای پروانه‌ای دیده می‌شود، با افزایش دمای زینتر به صورت سیستماتیک افزایش یافت. با توجه به اینکه مقادیر P_r و S_r به ترتیب نشان دهنده‌ی شدت رفتار فروالکتریک و پیزوالکتریک در ماده می‌باشند، با افزایش دمای زینتر و زیاد شدن مقادیر قطبش و کرنش پسماند خاصیت فروالکتریک و پیزوالکتریک افزایش می‌یابد.

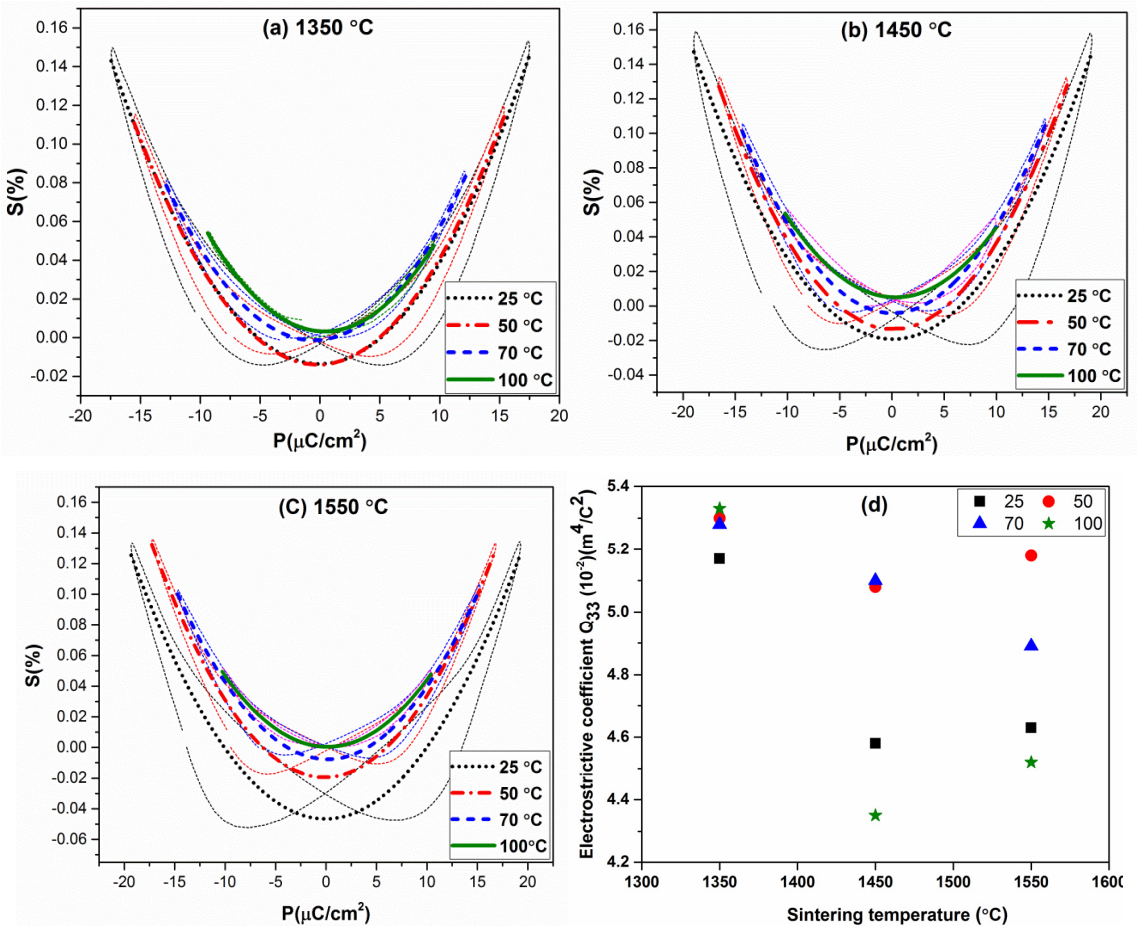


شکل ۴- نمودارهای تغییرات خواص فروالکتریک (a) قطبش-میدان، (b)کرنش-میدان در حالت دوقطبی و در فرکانس ۱Hz.

روش‌های مختلفی برای محاسبه‌ی ضرایب الکتروتنگش در مقالات ذکر شده است [۷]. با رسم منحنی‌های S-P یا S-P^2 و قرار دادن داده‌های تجربی می‌توان ضریب الکتروتنگش Q را محاسبه کرد. شکل ۵ نمودارهای تغییرات کرنش بر حسب قطبش (S-P) درمحدوده‌ی دمای محیط تا بعد از دمای کوری مربوط به نمونه‌های BCZT در سه دمای مختلف زینتر را با هم مقایسه می‌کند.

[4] Thermal etching
[5] Bipolar

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.5.4]



شکل ۵- نمودارهای S-P اندازه گیری شده در دماهای مختلف برای نمونه‌های BZT-50BCZ در دماهای زینتر (a) ۱۳۵۰°C، (b) ۱۴۵۰°C، (c) ۱۵۵۰°C و (d) نمودار تغییرات ضرایب الکتروتنگش Q_{33} نمونه‌های BCZT با دمای زینتر.

با توجه به اینکه بخشی از کرنش القایی در ماده‌ی پیزوالکتریک به ماهیت پیزوالکتریک بودن ماده مربوط می‌باشد، لازم است سهم کرنش القایی در اثر حرکت دیواره‌های سامان‌ها و همچنین گذارهای فازی القایی با میدان الکتریکی از الکتروتنگش جدا شوند. برای این منظور نمودارهای S-P در دماهای بیشتر از دمای کوری و در میدان‌های الکتریکی بزرگ، نزدیک میدان اشباع که حرکت دیواره‌های سامان‌ها و کلیدزنی آن‌ها به حداقل رسیده است، اندازه گیری می‌شوند[۵]. همان طور که در نمودار شکل d-۵ مشاهده می‌شود، در پایین ترین دمای زینتر یعنی ۱۳۵۰°C، بیشترین ضرایب الکتروتنگش بدست آمده است. نکته‌ی قابل توجه وابستگی دمایی کمتر ضرایب الکتروتنگش در نمونه‌ی زینتر شده در این دما در مقایسه با دو دمای دیگر می‌باشد که یک مزیت برای این نمونه محسوب می‌شود. طبق گفته‌ی لی و همکاران [۷]، از آن‌جا که ضریب Q_{33} به گذارهای فازی فروالکتریک-فروالکتریک و فروالکتریک-پارا الکتریک وابسته نبوده، تغییرات دمایی این ضریب کمینه است. در مقابل، ضرایب دی الکتریک و

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.5.4]

پیزوالکتریک ماده شدیداً به دما و ترکیب شیمیایی وابسته می‌باشند.

پارک و همکاران [۱۳] در بررسی اثر الکتروتنگش در ترکیب $0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.1PbTiO_3$ با جدا کردن کرنش القایی از اثر پیزوالکتریک، سهم اکتروتنگش را در امتداد ناحیه‌ی فازی فروالکتریک–پاراالکتریک بررسی کردند. این محققین از اندازه گیری نسبت $S_{uni}/(P_{uni})^2$ (نسبت کرنش تک قطبی به مجذور قطبش تک قطبی) برای محاسبه‌ی ضریب الکتروتنگش موثر Q_{eff} استفاده کردند. شکل۷ نمودارهای تغییرات کرنش و قطبش تک قطبی با دما مربوط به نمونه‌های BCZT زینتر شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دما مقادیر قطبش تک قطبی افزایش یافته و در نزدیکی دمای کوری به بیشینه مقدار می‌رسند و مجدداً در دماهای بیشتر با کاهش همراه می‌باشند. در مورد کرنش تک قطبی نیز روند نزولی در کل محدوده‌ی دمایی مشاهده می‌شود. به علت وابستگی دمایی خواص فروالکتریک ترکیب BCZT و همچنین نزدیک شدن به دمای گذار فازی فروالکتریک–پارا الکتریک، مقادیر کرنش و قطبش تک قطبی کاهش می‌یابد. از آنجا که در دماهای بالای دمای کوری ماده در فاز پارا الکتریک قرار دارد، اثر پیزوالکتریک به کمترین مقدار خود می رسد و تمام کرنش اعمالی در ماده را می‌توان به خاصیت الکتروتنگش نسبت داد.

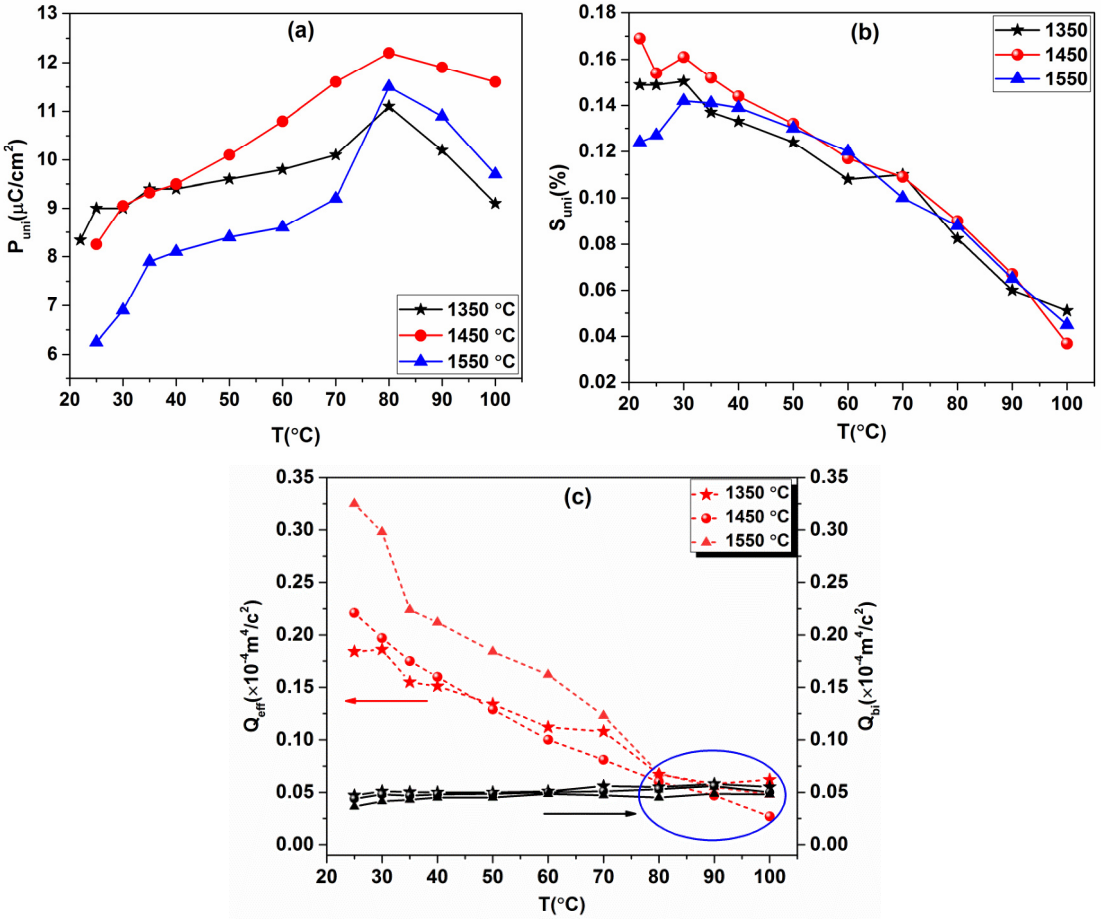
مطابق نمودارهای شکل ۶ نمونه‌ی BCZT زینتر شده در ۱۳۵۰°C در دماهای نزدیک دمای کوری از قطبش تک قطبی کمتر از دو نمونه‌ی دیگر برخوردار می‌باشد. همچنین مقدار کرنش تک قطبی در این نمونه تقریباً با دو نمونه‌ی دیگر برابر می‌باشد. با توجه به این که مقدار ضریب الکتروتنگش با مجذور قطبش رابطه‌ی معکوس و با کرنش رابطه‌ی مستقیم دارد، قطبش کمتر منجر به ضرایب الکتروتنگش بزرگتر در این نمونه شده است. در دمای اندازه گیری ۱۰۰°C که بزرگترین ضریب الکتروتنگش بدست آمده است، علاوه بر مقدار قطبش کوچکتر مقدار کرنش پسماند نیز از نمونه‌های زینتر شده در دماهای ۱۴۵۰ و ۱۵۵۰°C بزرگتر می‌باشد و همین امر باعث بزرگتر شدن مقدار ضریب الکتروتنگش در این نمونه شده است.

به منظور درک بهتر اثر الکتروتنگش و جدا کردن سهم پیزوالکتریک از آن، مطابق روش پیشنهادی پارک و همکاران، برای نمونه‌ی BCZT زینتر شده در دمای ۱۳۵۰°C بخش‌های مختلف پیزوالکتریک و الکتروتنگش خواص پیزوالکتریک و فروالکتریک مطابق شکل ۷ از هم جدا شدند. همان طور که در شکل a–۶ مشاهده می‌شود، با افزایش دما و نزدیک شدن به دمای کوری، قطبش پسماند P_r که حکایت از خاصیت فروالکتریک ماده دارد، کم می‌شود. این کاهش تا حدود ۷۰°C تدریجی می‌باشد ولی پس از آن با نزدیک شدن بیشتر به دمای کوری، با کاهش شدید همراه می‌باشد. از طرفی، قطبش تک قطبی P_{uni} که بیانگر قطبش القایی در اثر میدان الکتریکی می‌باشد، با افزایش دما تا نزدیکی دمای کوری افزایش می‌یابد و پس از آن مجدداً با کاهش همراه می‌باشد. این واقعیت که با کاهش دما از حدود ۸۰°C، قطبش تک قطبی کاهش می‌یابد و قطبش باقی‌مانده زیاد می‌شود، بیانگر افزایش شدت خاصیت فروالکتریک در دماهای کمتر از دمای کوری

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.5.4]

می‌باشد. همچنین مشاهده می‌شود که در دمای محیط اختلاف بین مقادیر P_{uni} و P_{bi} به علت وجود P_r بزرگ، زیاد می‌باشد، اما با نزدیک شدن به دمای کوری اختلاف این دو مقدار کم شده و از حدود ۸۰°C مقادیر P_{uni} و P_{bi} تقریباً برابر هستند.



شکل ۶- نمودارهای تغییرات

(a) قطبش تک قطبی و (b) کرنش تک قطبی، و (C) تغییرات ضرایب الکتروتنگش با دمای اندازه گیری در فرکانس ۱Hz

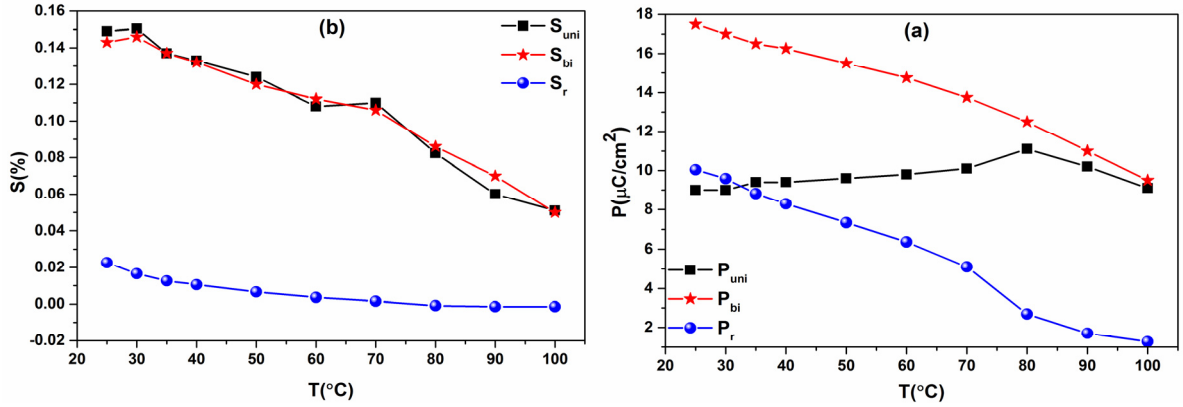
همان طور که در شکل ۷-b مشاهده می‌شود، روند تقریباً مشابهی برای تغییرات کرنش تک قطبی (S_{uni})، کرنش دو قطبی (S_{bi}) و کرنش باقی مانده (S_r) وجود دارد. پارامتر S_r بیانگر میزان خاصیت پیزوالکتریک در ماده می‌باشد و از آن‌جا که نمونه‌ی زینتر شده در دمای ۱۳۵۰°C از کمترین مقدار کرنش پسماند برخوردار است، در کل محدوده مقادیر S_{uni} و S_{bi} تقریباً برابر هستند. همچنین وجود کرنش پسماند کم در این نمونه موید سهم بیشتر کرنش ناشی از الکتروتنگش نسبت به کرنش پیزوالکتریک می‌باشد.

شکل ۸-a به صورت کمّی سهم پیزوالکتریسیته در کرنش و قطبش ایجاد شده در ماده را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. در دمای ۸۰°C که حدود ۱۰ درجه کمتر از دمای

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

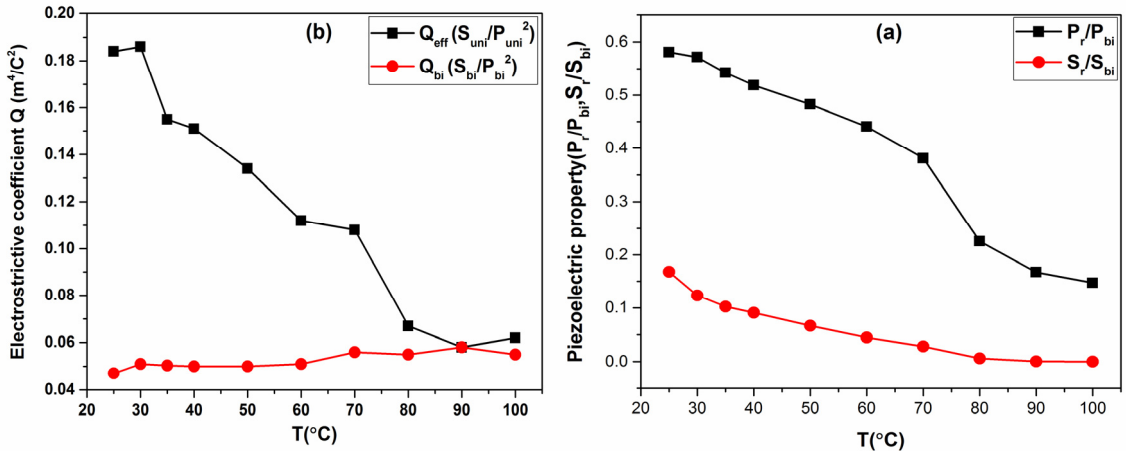
[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.5.4]

کوری ترکیب می‌باشد، سهم پیزوالکتریک به حداقل می‌رسد و در این دما کرنش و قطبش القایی در ماده فقط ناشی از اثر میدان الکتریکی و خاصیت الکتروتنگش می‌باشد. با افزایش دما در دمای ۱۰۰°C که کمی بیشتر از دمای کوری ماده می‌باشد، نسبت P_r/P_{bi} به حدود ۰/۱۵ و S_r/S_{bi} با شیب کمتر به تقریباً ۰/۰۱ می‌رسد.



شکل ۷- نمودار تغییرات

(a) قطبش تک قطبی، دو قطبی و پسماند و (b)کرنش تک قطبی، دو قطبی و پسماند با دمای اندازه‌گیری



شکل ۸- (a) نمودار تغییرات سهم پیزوالکتریک در کرنش القایی در ماده در دماهای مختلف اندازه گیری خواص فروالکتریک، (b) نمودار تغییرات ضرایب الکتروتنگش موثر و دوقطبی برای نمونه‌ی BCZT زینتر شده در ۱۳۵۰°C.

شکل ۸-b مقادیر ضرایب الکتروتنگش دوقطبی ($Q_{bi}=S_{bi}/P_{bi}^2$) و ضرایب الکتروتنگش موثر ($Q_{eff}=S_{uni}/P_{uni}^2$) نمونه‌ی BCZT زینتر شده در دمای ۱۳۵۰°Cرا با هم مقایسه می‌کند. از آن جا که هر دو پارامتر S_{uni} و P_{uni} کاملاً به میدان الکتریکی وابسته هستند و ماهیت پیزوالکتریک ماده در آن‌ها نقشی ندارد، می‌توان ضرایب الکتروتنگش Q_{eff} را حتی در دماهای خیلی کمتر از دمای کوری که ماده در حالت فروالکتریک قرار دارد، به عنوان ضرایب الکتروتنگش ماده در نظر گرفت. همان طور که در این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش دما مقدار Q_{eff} با شیب زیادی رو به

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.5.4]

کاهش است ولی مقدار ضریب Q_{bi} در طول محدوده‌ی دمایی تقریباً ثابت بوده و حتی پس از دمای کوری افزایش جزئی از خود نشان می‌دهد. بعلاوه اختلاف ضرایب Q_{eff} و Q_{bi} در دماهای کمتر از دمای کوری زیاد می‌باشد و ضرایب الکتروتنگش محاسبه شده از S_{bi}/P_{bi}^2 به ویژه در دماهای کمتر از دمای کوری، کمتر از مقادیر واقعی هستند. از طرفی، بعد از دمای ۸۰°C به علت کمرنگ شدن اثر پیزوالکتریک، مقادیر ضرایب الکتروتنگش Q_{eff} و Q_{bi} تقریباً برابر می‌باشند. بنابراین همان طور که قبلاً نیز گفته شد، برای محاسبه‌ی دقیق ضرایب الکتروتنگش و حذف کامل اثر کرنش ناشی از خاصیت پیزوالکتریک، بهتر است اندازه گیری‌ها در دماهای نزدیک دمای کوری انجام شود. قطبش القایی با میدان الکتریکی نشان دهنده‌ی میزان جابه‌جایی اتمهای مکان B از حالت تعادلی‌شان می‌باشد و کرنش القایی میزان اعوجاج شبکه‌ی بلوری تحت میدان الکتریکی اعمالی را نشان می‌دهد. با کاهش دما از دمای کوری، به علت کوچکتر شدن فضای در اختیار اتم B، طول ممان دوقطبی کاهش یافته، به ازای مقدار ثابت بار الکتریکی مقدار بردار قطبش P_{uni} کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، برای حفظ قطبش به ازای واحد میدان الکتریکی، کرنش ناشی از میدان (S_{uni}) بزرگتر می‌شود [۱۳].

جدول ۱ ضرایب الکتروتنگش Q_{33} و M_{33} برای نمونه‌های زینتر شده در دماهای ۱۳۵۰، ۱۴۵۰ و ۱۵۵۰°C که در دمای ۹۰ °C (نزدیکی دمای کوری) اندازه گیری شده‌اند را نشان می‌دهد. با افزایش دمای زینتر مقدار ضریب الکتروتنگش Q_{33} کاهش می‌یابد، اما با افزایش ثابت دی الکتریک ماده در دماهای نزدیک دمای کوری، ضرایب الکتروتنگش M_{33} به شدت افزایش می‌یابد، به طوری که در دمای ۹۰°C مقدار قابل ملاحظه‌ی $۷/۵\times۱۰^{-۱۶} m^2/V^2$ برای نمونه‌ی زینتر شده در دمای ۱۴۵۰°Cبه دست آمد. طبق مطالعات انجام شده، در فروالکتریک‌های ریلکسور ضریب Q با افزایش نظم کاتیون‌های مکان B افزایش می‌یابد [۱۴]، اما از آن‌جا که اطلاعات زیادی درباره‌ی میزان نظم کاتیون‌های مکان B در ترکیب‌های BCZT در مقایسه با سایر فروالکتریک‌های پروسکایت وجود ندارد، دلیل افزایش خواص الکتروتنگش را نمی‌توان لزوماً به افزایش نظم کاتیون‌های مکان B ساختار پروسکایت در این ترکیب‌ها نسبت داد. بنابر این مطالعات بیشتری برای بررسی منشأ الکتروتنگش در این مواد مورد نیاز می‌باشد.

جدول ۱- خلاصه‌ی ضرایب الکتروتنگش سرامیک‌های BCZT در دمای ۹۰°C.

دمای زینتر (°C)	دمای کوری (°C)	$\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$	$Q_{33}(m^4/C^2)$	$M_{33}(\times10^{-16})\ m^2/V^2$
۱۳۵۰	۹۴	۱۱۶۲۷	۰/۰۵۸	۶/۱
۱۴۵۰	۹۴	۱۳۰۵۹	۰/۰۵۶	۷/۵
۱۵۵۰	۹۶	۱۳۶۷۲	۰/۰۴۹	۷/۲

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.5.4]

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش پیزوسرامیک‌های بدون سرب $(Ba_{0.8}Ca_{0.2})(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$ با استفاده از روش سرامیکی سنتز شدند. اثر دمای زینتر بر چگالی، ریزساختار و خواص فروالکتریک این سرامیک‌ها مطالعه شد. بررسی ساختار فازها با استفاده از آنالیز پراش اشعه‌ی X، وجود فازهای پروسکایت خالص بدون هیچ گونه فاز ثانویه را تایید کرد. رفتار الکتروتنگش به عنوان یکی از ویژگی‌های قابل توجه ترکیبات BZT-xBCT در نمونه‌های زینتر شده در دماهای مختلف به دقت بررسی و ضرایب الکتروتنگش در دماهای مختلف اندازه گیری شدند و در نهایت سهم کرنش پیزوالکتریک از کرنش القایی از الکتروتنگش جدا شد. در پایین‌ترین دمای زینتر، ۱۳۵۰°C، به خاطر سهم بیشتر الکتروتنگش در کرنش القایی در ماده، بالاترین ضرایب الکتروتنگش بدست آمد و علی رغم نمونه‌های دیگر، در این نمونه ضرایب الکتروتنگش Q_{33} وابستگی دمایی کوچکی داشت. از طرفی بزرگترین ضریب الکتروتنگش M_{33} که به شدت به ثابت دی الکتریک ماده وابسته می‌باشد، در دمای ۹۰°C حاصل شد. بر اساس نتایج بدست آمده، ترکیب BZT-50BCT با ضرایب الکتروتنگش بزرگتر از انواع ترکیبات سرب دار، می‌تواند انتخاب مناسبی برای جایگزینی سرامیک‌های الکتروتنگشی پایه‌ی سرب باشد.

مراجع

[1] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E. M. Anton, T. Granzow, and D. Damjanovic, "Perspective on the development of lead-free piezoceramics," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 92, pp. 1153-1177, 2009.

[2] L. E. Cross and R. E. Newnham, "History of Ferroelectrics," in *Ceramics and civilization: High-technology ceramics-Past, present and future* vol. III, W. D. Kingery, Ed., ed. USA: The American Ceramic Society Inc., 1986.

[3] J. Rödel, K. G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura, and D. Damjanovic, "Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application," *Journal of the European Ceramic Society,* vol. 35, pp. 1659-1681, 2015.

[4] W. Liu and X. Ren, "Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics," *Physical Review Letters,* vol. 103, p. 257602, 2009.

[5] F. Li, L. Jin, and R. Guo, "High electrostrictive coefficient Q_{33} in lead-free $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-$x(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ piezoelectric ceramics," *Applied Physics Letters,* vol. 105, p. 232903, 2014.

[6] M. Acosta, N. Novak, G. A. Rossetti, and J. Rödel, "Mechanisms of electromechanical response in (1-x) $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-$x(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ ceramics," *Applied Physics Letters,* vol. 107, p. 142906, 2015.

[7] F. Li, L. Jin, Z. Xu, and S. Zhang, "Electrostrictive effect in ferroelectrics: An alternative approach to improve piezoelectricity," *Applied Physics Reviews,* vol. 1, p. 011103, 2014.

[8] W. R. C. Bernard Jaffe, Hans Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. London & New York: Academic Press, 1971.

[9] C. Ang and Z. Yu, "High, Purely Electrostrictive Strain in Lead-Free Dielectrics," *Advanced Materials,* vol. 18, pp. 103-106, 2006.

[10] F. Xiao, W. Ma, Q. Sun, Z. Huan, J. Li, and C. Tang, "The electrostrictive effect and dielectric properties of lead-free $0.5Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$–$0.5(Ba_{0.75}Ca_{0.25})TiO_3$ ceramics," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics,* pp. 1-6, 2013/03/21 2013.

[11] J. Gao, X. Hu, L. Zhang, F. Li, L. Zhang, Y. Wang, *et al.*, "Major contributor to the

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.5.4]

large piezoelectric response in (1-x) $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-x$(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ ceramics: Domain wall motion," *Applied Physics Letters,* vol. 104, p. 252909, 2014.

[12] Y. Tian, X. Chao, L. Wei, P. Liang, and Z. Yang, "Phase transition behavior and electrical properties of lead-free $(Ba_{1-x}Ca_x)(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ piezoelectric ceramics," *Journal of Applied Physics,* vol. 113, pp. 184107-7, 2013.

[13] J.-H. Park, B.-K. Kim, and S. J. Park, "Electrostrictive Coefficients of $0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.1PbTiO_3$ Relaxor Ferroelectric Ceramics in the Ferroelectricity-Dominated Temperature Range," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 79, pp. 430-434, 1996.

[14] K. Uchino, S. Nomura, L. E. Cross, R. E. Newnham, and S. J. Jang, "Electrostrictive effect in perovskites and its transducer applications" *J. Mater. Sci.,* vol. 16, p. 569, 1981.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.5.4]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.5.4] [Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]