

بررسی رفتار الکتروتونگش در پیزوسرامیک بدون سرب (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃

راضیه حیاتی، محمد علی بهره ور^{*}، تورج عبادزاده

پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج

^{*}ma-bahrevar@merc.ac.ir

چکیده:

در این پژوهش رفتار الکتروتونگش پیزوسرامیک‌های بدون سرب (Ba_{0.8}Ca_{0.2})(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O₃) که با استفاده از روش زینتر حالت جامد تهیه شده، بررسی شد. این سرامیک‌ها در محدوده دمایی ۱۳۵۰-۱۵۵۰°C به مدت ۴ ساعت زینتر شدند و نقش دمای زینتر بر رفتار الکتروتونگش آن‌ها مطالعه شد. فازهای بلوری و ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از روش‌های پراش اشعه X (XRD) و میکروسکوپ الکترونی (SEM) مطالعه شدند و از اندازه گیری منحنی‌های هیستوزیس کرنش-میان و قطیش-میان در دماهای مختلف برای محاسبه‌ی خسایب الکتروتونگش استفاده شد. بر اساس نتایج بدست آمده، برای نمونه‌ی زینتر شده در دمای ۱۳۵۰°C با داشتن کرنش مؤثر بیشتر و قطیش باقی‌مانده‌ی کمتر در دمای اندازه گیری ۱۰۰°C (بالاتر از دمای کوری) بزرگترین خسایب الکتروتونگش $0.058 \text{ m}^4/\text{C}^2$ و $M_{33} = 1 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$ حاصل شد که از مقادیر گزارش شده برای ترکیب BZT-50BCT بزرگتر بوده و این ترکیب را قابل رقابت با انواع ترکیب‌های الکتروتونگشی بر پایه‌ی سرب می‌نماید.

اطلاعات مقاله:

دربافت: ۱۳۹۴/۱۲/۱۰

پذیرش: ۱۳۹۵/۰۳/۱۸

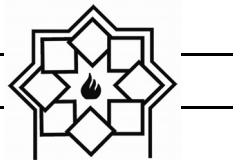
کلید واژه:

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

تیتانات باریم (BaTiO₃, BT) اولین ترکیب پیزوالکتریک بدون سرب است که در سال‌های ۱۹۴۰-۴۳ معرفی شد [۱]. در سال‌های اخیر بیشترین حجم مطالعات به خانواده‌های نایوبات‌های قلیایی سدیم-پتاسیم ((K,Na)NbO₃) و تیتانات بیسموت-سدیم (Bi,Na)TiO₃) 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].

۱- مقدمه

ترکیب‌های بر پایه تیتانات زیرکونات سرب (Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃, 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]. علی‌رغم این که



دی الکتریک ماده است. بر این اساس بخش ذاتی ضریب پیزوالکتریک d_{33} به صورت زیر تعریف می‌شود:

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

که در این رابطه، d_{33} ضریب بار پیزوالکتریک، P_S قطبش خودبه خودی، ϵ_{33} ثابت دی الکتریک و Q_{33} ضریب الکتروتنگش می‌باشد [۵]. طبق گفته‌ی جاف، در الکتروتنگش تغییر طول ایجاد شده در اثر اعمال میدان الکتریکی مستقل از علامت میدان بوده و در مقابل در پیزوالکتریسیته، تغییر ابعاد در ناحیه‌ی الاستیک (میدان‌های الکتریکی خیلی کوچکتر از میدان پسمانندزادی E_c) رابطه‌ی خطی با میدان دارد و با تغییر جهت میدان جهت تغییر طول نیز عوض می‌شود [۸]. کرنش القایی با میدان در میدان‌های بزرگتر از میدان پسمانندزا و در محدوده‌ی دمایی فروالکتریک نیز مستقل از علامت میدان و در نتیجه ماهیتاً از نوع الکتروتنگشی می‌باشد. در مقایسه با اثر پیزوالکتریک، اثر الکتروتنگش از چند مزیت برخوردار است که عبارتند از: ۱- اتلاف هیسترزیس بسیار کوچک، حتی در فرکانس‌های بالا، ۲- نداشتن پیرش‌دگی با زمان و قطبش زدایی که به علت عدم نیاز به فرایند قطبی کردن می‌باشد، ۳- پاسخ‌های بسیار سریع [۹].

ثابت دی الکتریک سرامیک‌های BCZT قابل مقایسه با انواع PZT نرم می‌باشد، اما مقدار قطبش خودبه خودی در این دسته از فروالکتریک‌ها کمتر از مقادیر گزارش شده برای انواع PZT می‌باشد ($20\mu\text{C}/\text{cm}^2$ برای BZT-50BCT $35\mu\text{C}/\text{cm}^2$ در مقایسه با $50\mu\text{C}/\text{cm}^2$ برای ترکیب P5H). طبق مطالعات لی و همکاران بر روی ترکیب‌های مختلف BZT-xBCT، یکی از دلایل ضرایب پیزوالکتریک

Mحلول جامد $(\text{Ba},\text{Zr})\text{TiO}_3-\text{x}(\text{Ba},\text{Ca})\text{TiO}_3$ (xBCT) از خانواده تیتانات باریم، ترکیب نوبایی است که با داشتن خواص پیزوالکتریک معادل با PZT به یک رقیب جدی برای پیزوالکتریک‌های پایه سرب تبدیل شده است. کار لیو و رن^۱ در دستیابی به خواص دی الکتریک، پیزوالکتریک و فروالکتریک قابل توجه برای ترکیب $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{(Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})\text{O}_3$ پژوهش در این خانواده از ترکیب‌های بدون سرب ایجاد کرد [۴]. بعضی از محققین معتقدند که ضرایب الکتروتنگش بزرگ و رفتار پیزوالکتریک ذاتی عامل افزایش خواص پیزوالکتریک در سرامیک‌های BCZT می‌باشد [۵]: این در حالی است که گروهی دیگر بخش غیر ذاتی اثر پیزوالکتریک و عواملی چون نرم شدگی الاستیک، قطبش پسماند بزرگ و انرژی ناهمسانگرد کوچک در اطراف ناحیه مرزی چند فازی را دلیل این رفتار می‌دانند [۶].

الکتروتنگش^۲ یک پدیده‌ی الکترومکانیکی بنیادی در مواد عایق یا دی الکتریک‌ها می‌باشد و به صورت کرنش القایی (S) در اثر اعمال میدان الکتریکی (E) یا قطبش (P) که متناسب با مجدور میدان یا قطبش است، تعریف می‌شود:

$$S = Q \cdot P^2 = M \cdot E^2$$

که در این رابطه Q و M ضرایب الکتروتنگش هستند. از آن جا که الکتروتنگش یک خاصیت تانسوری مرتبه ۴ می‌باشد، در تمام تقارن‌های بلوری دیده می‌شود [۷].

در مواد فروالکتریک با ساختار پروسکایت، اثر پیزوالکتریک وابسته به رفتار الکتروتنگش، قطبش خودبه خود و پاسخ

¹ Liu & Ren

² Electrostriction



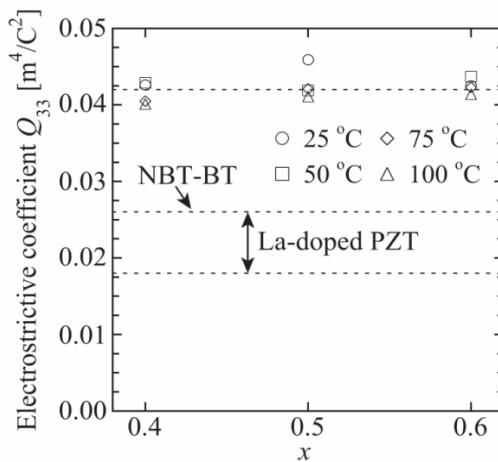
بر افزایش ضریب Q نداشت ولی به علت کاهش دمای کوری تا نزدیکی‌های دمای محیط و ثابت دی الکتریک بزرگ این ترکیب‌ها در نزدیکی دمای کوری، ضرایب الکتروتونگش M_{33} بزرگی برای BZT-50BCT دوپ شده با Fe^{3+} بدست آمد [۵].

در این پژوهش، سرامیک‌های BZT-50BCT در محدوده‌ی دمایی وسیع $1350\text{--}1550^\circ\text{C}$ زینتر شدند و تاثیر دمای زینتر بر رفتار فروالکتریک و ضرایب الکتروتونگش این سرامیک‌ها بررسی شد. ضرایب الکتروتونگش Q_{33} و M_{33} این نمونه‌ها در دماهای مختلف محاسبه گردید و سهم کرنش پیزوالکتریک به طور کمی از الکتروتونگش جدا شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

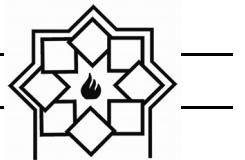
ترکیب BCZT با استفاده از روش متداول سنتز حالت جامد تهیه شد. مواد اولیه‌ی مورد استفاده که همگی متعلق به شرکت Alfa-Aesar بودند، عبارتند از: کربنات باریم (٪۹۹/۸)، کربنات کلسیم (٪۹۹/۵)، اکسید تیتانیوم (٪۹۹/۶) و اکسید زیرکونیوم (٪۹۹/۵). پس از توزین مواد اولیه مطابق فرمولاسیون $(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ($\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_3$)، که از این پس تحت عنوان BCZT از آن یاد می‌شود، مخلوط سازی و خردایش درون ظروف استوانه‌ای پلی اتیلنی با استفاده از گلوله‌های زیرکونیایی و در محیط اتانول به مدت ۵ ساعت انجام شد. سپس محتويات ظروف در خشک کن با دمای ۹۰°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند و فرایند کلسینه کردن در دمای ۱۳۰۰°C به مدت ۳ ساعت انجام شد. یک مرحله خردایش مجدد بر روی پودرهای حاصل از کلسینه کردن انجام شد. پودرهای سنتز شده با اعمال فشار

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



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

ضریب الکتروتونگش بزرگ ترکیب‌های BZT-xBCT ضرورت بررسی کاربردهای الکتروتونگشی این ماده را بیان می‌کند. طبق بررسی‌های انجام شده، تاکنون مطالعات اندکی بر روی رفتار الکتروتونگش ترکیب‌های BZT-xBCT گزارش شده است. فای و همکاران رفتار الکتروتونگش را در سرامیک‌های $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{TiO}_3$ بررسی و بیشترین ضریب Q را برای $x=0/25$ گزارش کردند [۱۰]. لی و همکاران نیز اثر الکتروتونگش را در ترکیب Fe^{3+} BZT-50BCT دوپ شده با مقادیر ۱ و ۲٪ اتمی Fe^{3+} بررسی کردند. طبق نتایج آن‌ها اضافه کردن Fe_2O_3 تأثیری



استفاده از از سیگنال های مثلثی یک قطبی و دو قطبی 3kV/mm و در فرکانس 1 هرتز انجام گرفت و تغییرات دمایی منحنی های S-E و P-E با استفاده از دستگاه تجاری (aix-ACCT, Germany) ارزیابی خواص پیزوالکتریک (aix-ACCT, Germany) می شد. نمودارهای تغییرات نفوذپذیری با دما با استفاده از دستگاه امپدانس آنالایزر (Precision LCR Meter 4192A, Hewlett-Packard, California, LE 4/11/R6, USA) مجهز به یک کوره باکسی دقیق (Nabertherm GmbH, Lilienthal, Germany) در محدوده دمایی و فرکانسی به ترتیب $25-200^\circ\text{C}$ و $10-10^\text{Hz}$ انجام شد.

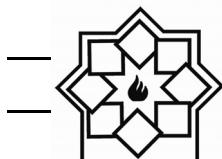
۳- نتایج و بحث

شكل ۲-a الگوی پراش اشعه x مربوط به نمونه BCZT زیتر شده در محدوده دمایی زیتر -1550°C را نشان می دهد. تمام پیک ها بر اساس الگوی پراش استاندارد تیتانات باریم با ساختارهای تتراگونال، رمبوهدرال A 2m و R 3m و p 4mm مشخصه یابی شده اند. همان طور که مشاهده می شود، این نمونه ها همگی از پروسکایت خالص تشکیل شده و هیچ فاز ثانویه ای در آن مشاهده نمی شود. در شکل داخلی به منظور بررسی دقیق تر پیک های مشخصه ای ساختار، الگوی پراش در محدوده $44-47^\circ$ بسط داده شده است و شکافت این پیک ها موید این مطلب است که ترکیب BCZT در دمای اتاق از ساختارهای غیرمکعبی که طبق گزارشات قبلی ترکیب فازهای رمبوهدرال-تتراغونال [۱۱] یا فاز میانی اورتومبیک [۱۲] می باشند، تشکیل شده است.

اولیه به شکل قرص هایی با قطر 10mm و ضخامت حدود $1/5\text{mm}$ تهیه شدند. سپس با استفاده از دستگاه اعمال فشار CIP 100 E, Paul-Otto Weber (GmbH, Remshalden, Germany) 300 MPa بر نمونه ها اعمال شد. نمونه ها در بوته های زیرکونیایی درپوشیده با استفاده از مقدار کافی پودر فدا شونده از جنس همان نمونه ها در محدوده دمایی $1350-1550^\circ\text{C}$ به مدت 4 ساعت زیتر شدند.

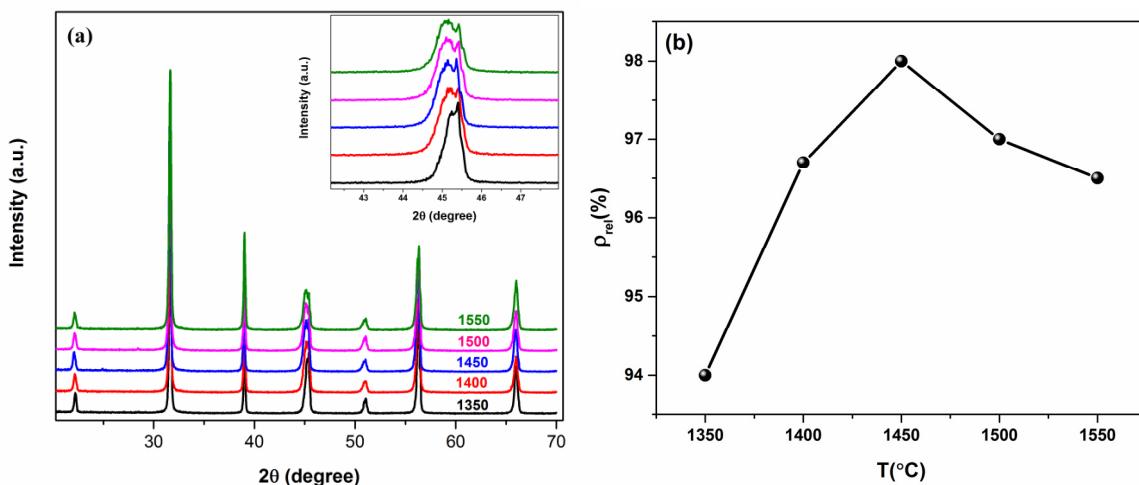
نمونه هایی با ضخامت نهایی 1mm تهیه و چگالی آن ها با استفاده از روش ارشمیدس اندازه گیری شد. شناسایی ساختار بلوری فازهای موجود با استفاده از تکنیک پراش اشعه X (D8 Advance, Bruker Inc., Germany) با تابش $\text{Cu k}\alpha$ ، گام های $0/2^\circ$ و زمان نگهداری 1 ثانیه انجام و به کمک نرم افزار X-pert high score موجود و ساختار بلوری آن ها ارزیابی شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM XL 30 FEG, Philips Corporation) سطوح پولیش شده نمونه های موجود مورد بررسی قرار گرفت و میانگین اندازه دانه ها بر مبنای میانگین طول برخورد از حداقل 200 دانه با استفاده از نرم افزار Lince محاسبه گردید. به منظور اندازه گیری خواص الکتریکی، سطوح نمونه ها با استفاده از خمیر نقره الکترودگذاری و برای حصول اطمینان از اتصال اهمیک در دمای 400°C به مدت 1 ساعت حرارت دهی شدند. تغییرات قطبش و کرنش با میدان الکتریکی توسط مدار سایر-تاور^۳ اصلاح شده و مجهز به یک سنسور جا بجا یابی نوری (Model D63, Philtec Inc., Annapolis, USA) با

³ Sawyer Tower

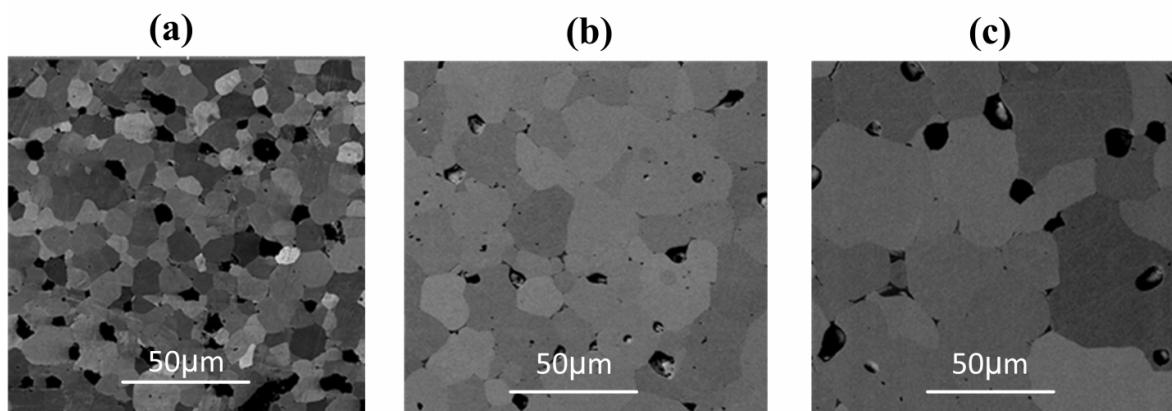


چگالی مجدداً کاهش یافت. دلیل این رفتار پیشی گرفتن فرایند رشد دانه از تراکم در دماهای بالای زینتر می‌باشد. تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های BCZT خالص در محدوده دمای زینتر 1350°C - 1550°C در شکل ۳ مشاهده می‌شود.

نمودار شکل ۲-ب روند تغییرات چگالی نسبی سرامیک‌های BCZT در محدوده دمای زینتر 1350°C - 1550°C را نشان می‌دهد. همان طور که در این شکل دیده می‌شود، در پایین ترین دمای زینتر بعنی 1350°C ، چگالی نسبی حدود ۹۳٪ چگالی تئوری می‌باشد که با افزایش دمای زینتر تا 1450°C



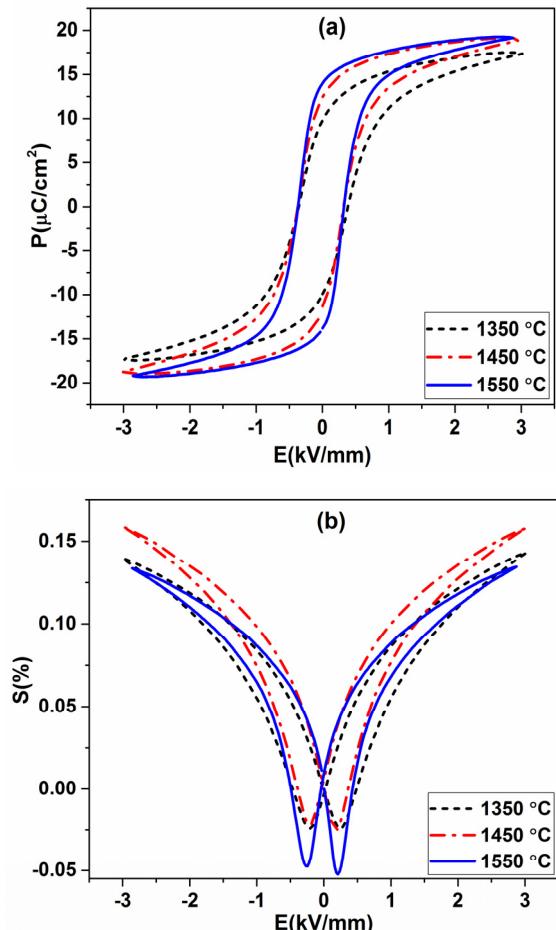
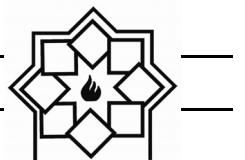
شکل ۲- (a) الگوهای پراش اشعه X سرامیک‌های BCZT در دماهای زینتر مختلف، (b) نمودار تغییرات چگالی با دمای زینتر برای سرامیک‌های BCZT



شکل ۳- تصاویر SEM نمونه‌های BCZT در دماهای زینتر (a)، 1350°C ، (b)، 1450°C و (c)، 1550°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.

شناساگر الکترون‌های برگشتی ثبت شدند و از آن‌جا که

این تصاویر از سطوح پولیش شده نمونه‌ها و با استفاده از



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

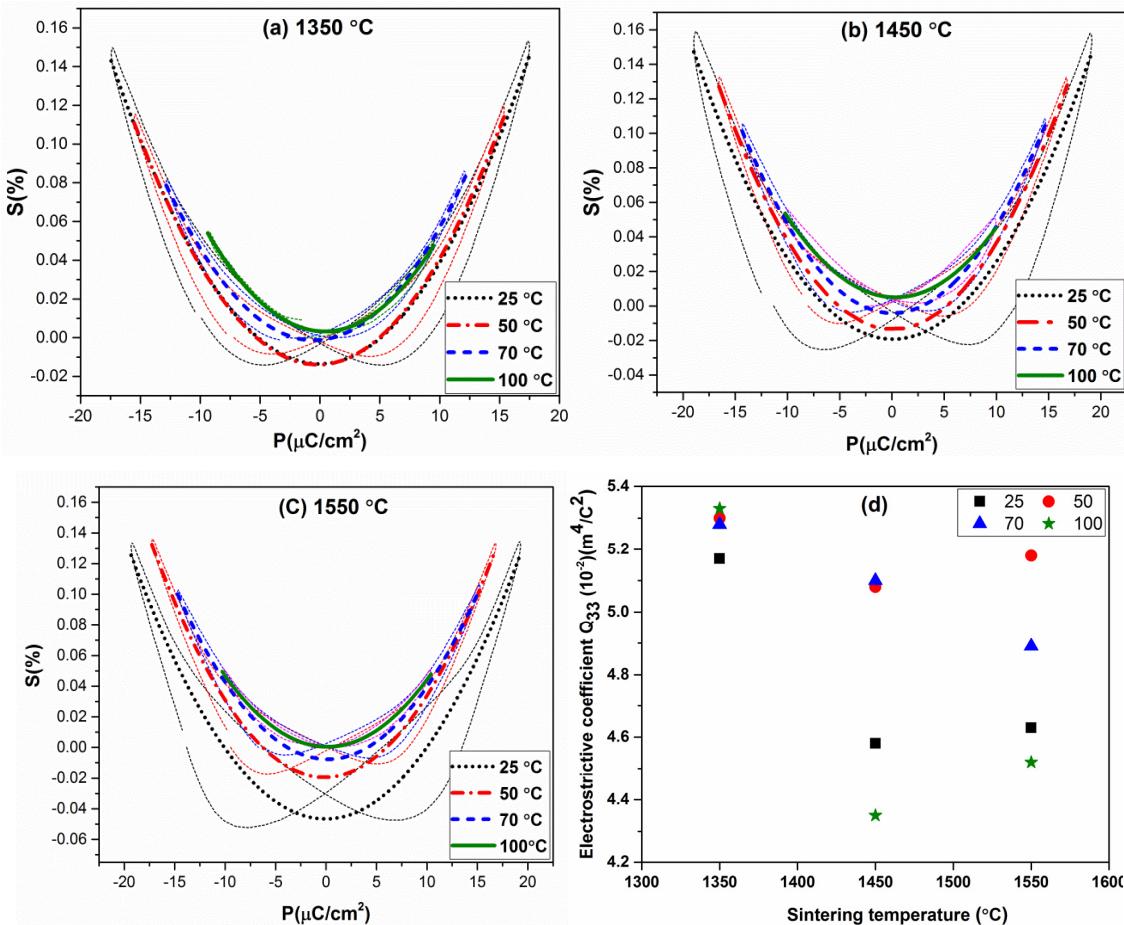
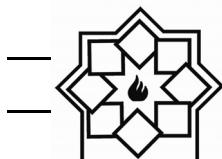
روش‌های مختلفی برای محاسبهٔ ضرایب الکترونگش در مقالات ذکر شده است [۷]. با رسم منحنی‌های S - P ² و قرار دادن داده‌های تجربی می‌توان ضریب الکترونگش Q را محاسبه کرد. شکل ۵ نمودارهای تغییرات کرنش بر حسب قطبش (S-P) در محدودهٔ دمای محیط تا بعد از دمای کوری مربوط به نمونه‌های BCZT در سه دمای مختلف زینتر را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

فرایند سونش حرارتی^۴ 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 مجددًا کاهش یافت.

نمودارهای تغییرات قطبش و کرنش با میدان الکتریکی در حالت دوقطبی^۵ در شکل ۴ نشان داده شده است. با افزایش دمای زینتر قطبش پسماند (P_r) به مقدار جزئی افزایش یافت و در دمای ۱۵۵۰°C به 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°C به 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 دهندهٔ 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.

⁴ Thermal etching

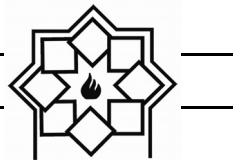
⁵ Bipolar



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(d) و (d) نمودار تغییرات ضرایب الکتروتونگش Q_{33} نمونه‌های BCZT با دماهای زینتر.

شکل ۵-d مشاهده می‌شود، در پایین ترین دماهای زینتر یعنی ۱۳۵۰ °C، بیشترین ضرایب الکتروتونگش بدست آمده است. نکته‌ی قابل توجه وابستگی دمایی کمتر ضرایب الکتروتونگش 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 آن جا 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

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 الکتروتونگش 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



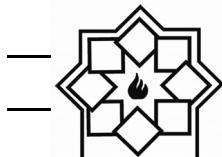
مقدار کرنش تک قطبی در این نمونه تقریباً با دو نمونه دیگر برابر می‌باشد. با توجه به این که مقدار ضریب الکتروتنگش با مجدد قطبش رابطه‌ی معکوس و با کرنش رابطه‌ی مستقیم دارد، قطبش کمتر منجر به ضرایب الکتروتنگش بزرگتر در این نمونه شده است. در دمای اندازه گیری 100°C که بزرگترین ضریب الکتروتنگش بدست آمده است، علاوه بر مقدار قطبش کوچکتر مقدار کرنش پسمند نیز از نمونه‌های زیتر شده در دماهای 1450 و 1550°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 زیتر شده در دمای 1350°C بخش‌های مختلف پیزوالکتریک و الکتروتنگش خواص پیزوالکتریک و فروالکتریک مطابق شکل ۷ از هم جدا شدند. همان طور که در شکل ۶-a مشاهده می‌شود، با افزایش دما و نزدیک شدن به دمای کوری، قطبش پسمند P_{uni} که حکایت از خاصیت فروالکتریک ماده دارد، کم می‌شود. این کاهش تا حدود 70°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 80°C ، قطبش تک قطبی کاهش می‌یابد و قطبش باقی‌مانده زیاد می‌شود، بیانگر افزایش شدت خاصیت فروالکتریک در دماهای کمتر از دمای کوری

پیزوالکتریک ماده شدیداً به دما و ترکیب شیمیایی وابسته می‌باشد.

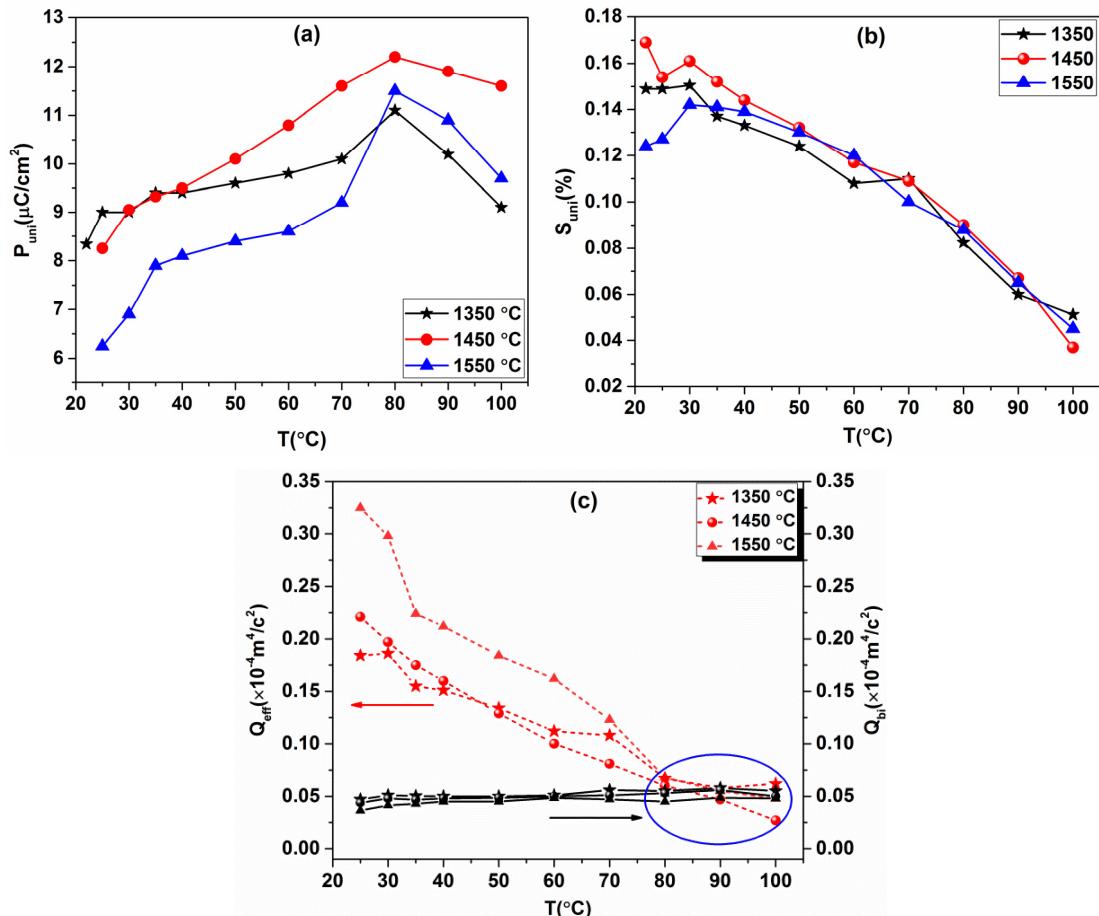
پارک و همکاران [۱۳] در بررسی اثر الکتروتنگش در ترکیب $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$ کرنش القایی از اثر پیزوالکتریک، سهم اکتروتنگش را در امتداد ناحیه‌ی فازی فروالکتریک-پارالکتریک بررسی کردند. این محققین از اندازه گیری نسبت $S_{\text{uni}}/(P_{\text{uni}})^2$ (نسبت کرنش تک قطبی به مجدد قطبش تک قطبی) برای محاسبه‌ی ضریب الکتروتنگش موثر Q_{eff} استفاده کردند. شکل ۷ نمودارهای تغییرات کرنش و قطبش تک قطبی با دما مربوط به نمونه‌های BCZT زیتر 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-پارالکتریک، مقادیر کرنش و قطبش تک قطبی کاهش می‌یابد. از آنجا که در دماهای بالای دمای کوری ماده در فاز پارالکتریک قرار دارد، اثر پیزوالکتریک به کمترین مقدار خود می‌رسد و تمام کرنش اعمالی در ماده را می‌توان به خاصیت الکتروتنگش نسبت داد.

مطابق نمودارهای شکل ۶ نمونه‌ی BCZT زیتر شده در 1350°C در دماهای نزدیک دمای کوری از قطبش تک قطبی کمتر از دو نمونه‌ی دیگر برخوردار می‌باشد. همچنین



مقدار کم شده و از حدود 80°C مقادیر P_{uni} و P_{bi} تقریباً برابر هستند.

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



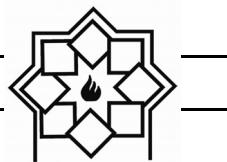
شکل ۶- نمودارهای تغییرات

(a) قطبش تک قطبی و (b) کرنش تک قطبی، و (c) تغییرات ضرایب الکتروتونگش با دمای اندازه گیری در فرکانس 1 Hz

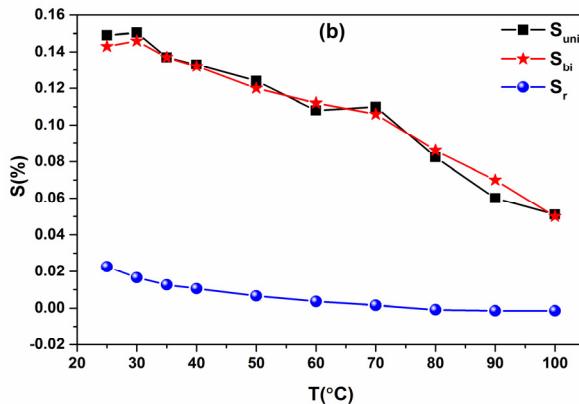
S_{bi} و S_{uni} تقریباً برابر هستند. همچنین وجود کرنش پسماند کم در این نمونه موید سهم بیشتر کرنش ناشی از الکتروتونگش نسبت به کرنش پیزوالکتریک می‌باشد.

شکل ۸-a به صورت کمی سهم پیزوالکتریسیته در کرنش و قطبش ایجاد شده در ماده را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. در دمای 80°C که حدود 10° درجه کمتر از دمای

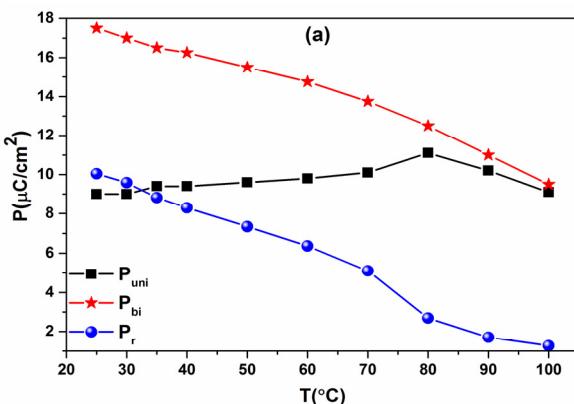
همان طور که در شکل b-7 مشاهده می‌شود، روند تقریباً مشابهی برای تغییرات کرنش تک قطبی (S_{uni})، کرنش دو قطبی (S_{bi}) و کرنش باقی مانده (S_r) وجود دارد. پارامتر S_r بیانگر میزان خاصیت پیزوالکتریک در ماده می‌باشد و از آن جا که نمونه‌ی زیتر شده در دمای 1350°C از کمترین مقدار کرنش پسماند برخوردار است، در کل محدوده مقادیر



افزایش دما در دمای 100°C که کمی بیشتر از دمای کوری ماده می‌باشد، نسبت P_r/P_{bi} به حدود $1/15$ و S_r/S_{bi} با شیب کمتر به تقریباً $1/100$ می‌رسد.

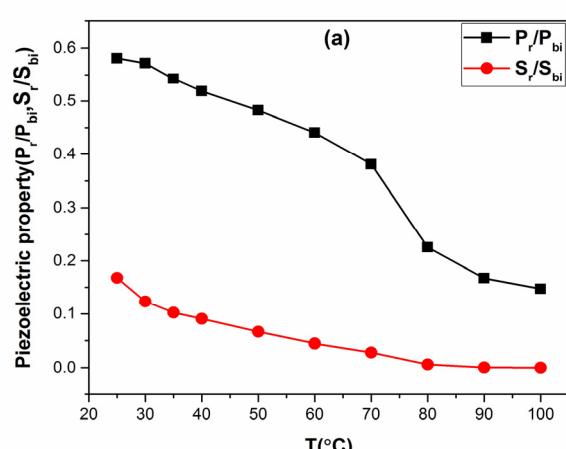
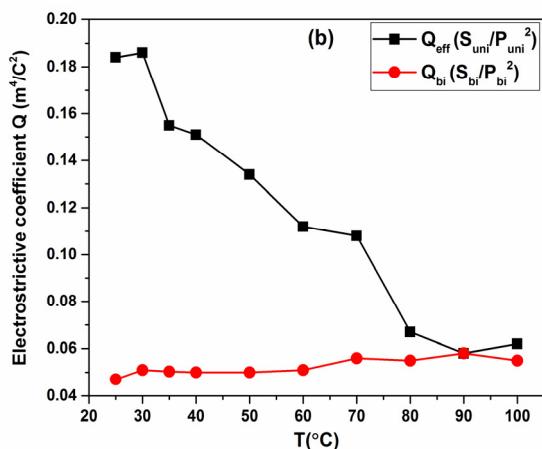


کوری ترکیب می‌باشد، سهم پیزوالکتریک به حداقل می‌رسد و در این دما کرنش و قطبش القایی در ماده فقط ناشی از اثر میدان الکتریکی و خاصیت الکتروتونگش می‌باشد. با



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 اندازه‌گیری خواص فروالکتریک، (b) نمودار تغییرات ضرایب الکتروتونگش موثر و دوقطبی برای نمونه‌ی BCZT زینتر شده در 135°C

در آن‌ها نقشی ندارد، می‌توان ضرایب الکتروتونگش Q_{eff} را حتی در دماهای خیلی کمتر از دمای کوری که ماده در حالت فروالکتریک قرار دارد، به عنوان ضرایب الکتروتونگش ماده در نظر گرفت. همان طور که در این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش دما مقدار Q_{eff} با شیب زیادی رو به

شکل ۸-۸ مقدادر ضرایب الکتروتونگش دوقطبی ($Q_{bi}=S_{bi}/P_{bi}^2$) و ضرایب الکتروتونگش موثر ($Q_{eff}=S_{uni}/P_{uni}^2$) نمونه‌ی BCZT زینتر شده در دمای 135°C را 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

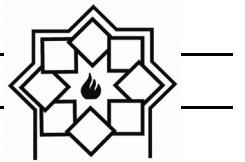


کرنش ناشی از میدان (S_{uni}) بزرگتر می‌شود [۱۳]. جدول ۱ ضرایب الکتروتونگش Q_{33} و M_{33} برای نمونه‌های زیتر شده در دماهای 1350°C , 1450°C و 1550°C که در دمای 90°C (نزدیکی دمای کوری) اندازه گیری شده‌اند را نشان می‌دهد. با افزایش دمای زیتر مقدار ضرایب الکتروتونگش Q_{33} کاهش می‌یابد، اما با افزایش ثابت دی الکتریک ماده در دماهای نزدیک دمای کوری، ضرایب الکتروتونگش M_{33} به شدت افزایش می‌یابد، به طوری که در دمای 90°C مقدار قابل ملاحظه $7/5 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ برای نمونه‌ی زیتر شده در دمای 1450°C به دست آمد. طبق مطالعات انجام شده، در فروالکتریک‌های ریلکسسور ضریب Q با افزایش نظم کاتیون‌های مکان B افزایش می‌یابد [۱۴]، اما از آن جا که اطلاعات زیادی درباره میزان نظم کاتیون‌های مکان B در ترکیب‌های BCZT در مقایسه با سایر فروالکتریک‌های پروسکایت وجود ندارد، دلیل افزایش خواص الکتروتونگش را نمی‌توان لزوماً به افزایش نظم کاتیون‌های مکان B ساختار پروسکایت در این ترکیب‌ها نسبت داد. بنابر این مطالعات بیشتری برای بررسی منشأ الکتروتونگش در این مواد مورد نیاز می‌باشد.

کاهش است ولی مقدار ضریب Q_{bi} در طول محدوده 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 الکتروتونگش 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 80°C به علت کمنگ شدن اثر پیزوالکتریک، مقادیر ضرایب الکتروتونگش Q_{eff} و Q_{bi} تقریباً برابر می‌باشند. بنابراین همان طور که قبلان نیز گفته شد، برای محاسبه دقیق ضرایب الکتروتونگش 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 دهنده 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،

جدول ۱- خلاصه ضرایب الکتروتونگش سرامیک‌های BCZT در دمای 90°C .

دماهای زیتر ($^\circ\text{C}$)	دماهای کوری ($^\circ\text{C}$)	ϵ_{33}/ϵ_0	$Q_{33}(\text{m}^4/\text{C}^2)$	$M_{33}(\times 10^{-16}) \text{ m}^2/\text{V}^2$
۱۳۵۰	۹۴	۱۱۶۲۷	۰/۰۵۸	۶/۱
۱۴۵۰	۹۴	۱۳۰۵۹	۰/۰۵۶	۷/۵
۱۵۵۰	۹۶	۱۳۶۷۲	۰/۰۴۹	۷/۲



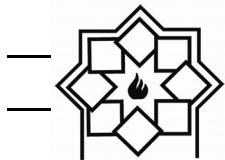
- [2] L. E. Cross and R. E. Newnham, "History of Ferroelectrics," in *Ceramics and civilization: High-technology ceramics-Past, present and future* vol. III, W. D. Kingery, Ed., ed. USA: The American Ceramic Society Inc., 1986.
- [3] J. Rödel, K. G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura, and D. Damjanovic, "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 $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{-x}(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ 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 $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{-x}(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ 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 $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3\text{-}0.5(\text{Ba}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{TiO}_3$ 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

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش پیزوسرامیک‌های بدون سرب $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})(\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})\text{O}_3$ سنتز شدند. اثر دمای زینتر بر چگالی، ریزساختار و خواص فروالکتریک این سرامیک‌ها مطالعه شد. بررسی ساختار فازها با استفاده از آنالیز پراش اشعه 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، 135°C ، به خاطر سهم بیشتر الکتروتنگش در کرنش القایی در ماده، بالاترین ضرایب الکتروتنگش بدست آمد و علی‌رغم 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 90°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.



large piezoelectric response in (1-x) Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-x(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ 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})O₃ 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})O₃-0.1PbTiO₃ 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.

