

## مطالعه تأثیر افزودنی‌های $\text{CeO}_2$ و $\text{CuO}$ بر خواص الکتریکی پیزوسرامیک‌های عاری از سرب (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>(Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>)O<sub>3</sub>)

نوع مقاله: علمی پژوهشی

راضیه حیاتی<sup>۱</sup>، مینا توانگر<sup>۲</sup>، محمد فیاضی<sup>۳</sup><sup>۱</sup> مهندسی مواد، الکتروسرامیک، دانشگاه یاسوج<sup>۲</sup> مهندسی مواد، شناسایی و انتخاب مواد، دانشگاه یاسوج<sup>۳</sup> مهندسی مواد، متالوژی استخراجی، دانشگاه یاسوج

\* r.hayati@yu.ac.ir

## چکیده:

در این پژوهش پیزوسرامیک‌های (Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>)O<sub>3</sub> (BCZT) با استفاده از روش متلبول زینتر سرامیک‌ها سنتر شدند. به منظور کاهش دمای زینتر و بهبود خواص الکتریکی از افزودنی‌های CeO<sub>2</sub> و CuO استفاده گردید و برای وارد کردن این اکسیدها به ترکیب BCZT دو حالت بکار گرفته شد. در حالت اول ۰/۱٪ مولی CeO<sub>2</sub> با مواد اولیه سازنده BCZT ترکیب و موازنۀ ترکیب مورد نظر طوری انجام شد که Ce<sup>4+</sup> در مکان A ساختار پروسکایت BCZT قرار بگیرد. [((Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)<sub>0.999</sub>Ce<sub>0.001</sub>)(Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>)<sub>0.999</sub>] و در حالت دوم، با مواد اولیه ترکیب شد و با نظر گرفتن اینکه Cu<sup>+</sup> وارد مکان B ساختار می‌شود، فرمول ((Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>)<sub>0.999</sub>)BCeZT نوشته شد. بعد از انجام فرایند کلسینیاسیون، مقدار ۰/۰۴٪ وزنی از افزودنی‌های CuO و CeO<sub>2</sub> به ترکیب‌های سنتر شده فوق افزوده شد. اولی به ترکیب BCeZT اضافه و ترکیب BCCuZT + 0.04 wt.% CuO به ترکیب BCeZT+ 0.04 wt.% CuO ایجاد شد و دومی با اضافه شدن به ترکیب BCCuZT + 0.04 wt.% CeO<sub>2</sub> را تشکیل داد. این چهار ترکیب در دمای ۱۳۵۰°C زینتر شدند و ریزساختار و ترکیب شیمیایی آن‌ها توسط آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی رویشی و پراش اشعه X بررسی گردید. تعییرات قطبش و کرنش با میدان الکتریکی توسط مدار سایر-تاور اصلاح شده در فرکانس ۱Hz اندازه گیری شد. تعییرات نفوذپذیری با دما نیز با استفاده از دستگاه CR لامتر مجهز به ستاپ ثبت دما اندازه گیری گردید. طبق نتایج بدست آمده، این افزودنی‌ها ضمن کاهش دمای زینتر باعث بهبود رفتار دی الکتریک سرامیک BCZT شدند. ترکیب BCCuZT + 0.04 wt.% Ce بهترین خواص دی الکتریک، فروالکتریک و پیزوالکتریک داشت.  $S_{max} = ۳۵۸۵ \mu\text{V}/\text{V}$ ،  $E_r = ۴۷$  و  $P_r = ۱۵ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (در میدان  $۰/۰۵ \text{kV/mm}$ ) بود که در مقایسه با نمونه BCZT خالص خواص الکتریکی بهبود قابل ملاحظه‌ای داشت.

## اطلاعات مقاله:

دريافت: ۱۷ دی ۱۳۹۷

پذيرش: ۱۲ مرداد ۱۳۹۸

## كليد واژه:

پیزوسرامیک BCZT اکسید مس:

سریا؛ زینتر؛ خواص دی الکتریک



## ۱- مقدمه

از توان بالای این ترکیب برای رقابت با ترکیب‌های پایه‌ی سربی دارد. سیستم BCZT نیز همانند سایر پروسکایت‌های فروالکتریک از یک سری معایب برخوردار است که تاکنون توانسته جایگزین سیستم‌های فروالکتریک پایه‌ی سربی شود. برخلاف سیستم‌های پایه‌ی سربی، ناحیه‌ی مرز فازی PPT<sup>۱</sup> در سیستم BZT-BCT شدیداً وابسته به دما است. سایر مشکلات مربوط به این سیستم دمای کوری پایین (~85°C) و دمای زیتر CeO<sub>2</sub> بالای آن (~1500°C) می‌باشند. کمک زیترهایی چون CuO [۸] و Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [۵-۷] علاوه بر کاهش دمای زیتر تا ۱۳۵۰°C، ضرایب d<sub>33</sub> ترکیب BZT-50BCT را نیز حفظ کرده‌اند.

در این تحقیق افزودنی‌های سریم و مس به دو صورت آلینده و کمک زیتر به ترکیب BCZT اضافه شدند و تاثیر آن‌ها بر کاهش دمای زیتر و ریزساختار و خواص دی‌الکتریک، فروالکتریک و پیزوالکتریک ترکیب BCZT بررسی گردید.

## 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 (99.9%), کربنات کلسیم (99.5%), اکسید تیتانیوم (99.6%), اکسید زیرکونیوم (99.5%) اکسید مس (99.5%) و اکسید سریم (99.9%). مواد اولیه طبق فرمولاسیون مورد نظر توزین شدند. در حالت اول ۰٪ مولی CeO<sub>2</sub> با مواد اولیه سازنده BCZT ترکیب و موازنۀ ترکیب مورد نظر طوری انجام شد

در سال‌های اخیر، ترکیب‌های بر پایه تیتانات زیرکونات سرب (Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>, PZT) به خاطر خواص پیزوالکتریک و الکترومکانیکی عالی بیشترین کاربرد را در میان مواد پیزوالکتریک 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 تیتانات باریم (BaTiO<sub>3</sub>, BT) اولین ترکیب پیزوالکتریک بدون سرب است که در سال‌های ۱۹۴۰-۴۳ معرفی شد [۲]، در سال‌های اخیر بیشترین حجم مطالعات به خانواده‌های نایوبات‌های قلیایی سدیم-پتاسیم (K<sub>x</sub>Na<sub>y</sub>NbO<sub>3</sub>) و تیتانات بیسموت-سدیم (Bi<sub>x</sub>Na<sub>y</sub>TiO<sub>3</sub>) 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].

محلول جامد (Ba<sub>x</sub>Zr)<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>-x(Ba,Ca)TiO<sub>3</sub>(BZT-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. در سال ۲۰۰۹، لیو و رن با دستیابی به خواص دی‌الکتریک، پیزوالکتریک و فروالکتریک قابل توجه برای ترکیب (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)<sub>1-x</sub>Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>، موج جدیدی در توسعه‌ی پژوهش در این خانواده از ترکیب‌های بدون سرب ایجاد کردند [۴]. ضرایب پیزوالکتریک معادل و حتی بزرگتر از انواع PZT نرم (d<sub>33</sub>\*(0.5kV/mm)≈1100pm/V و d<sub>33</sub>>500pC/N) نشان

<sup>1</sup> Polymorphic Phase Transition



استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM; ) SEM (TESCAN, Vega 3, Czech Republic) سطوح پولیش شده و سونش حرارتی شده نمونه‌های موجود مورد بررسی قرار گرفت. به منظور اندازه‌گیری خواص الکتریکی، Silver paste, Gwent group of companies, Gwent, United Kingdom) الکترودگذاری و برای حصول اطمینان از اتصال اهمیک در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه حرارت دهی شدند. تغییرات کرنش تک قطبی و دوقطبی با میدان الکتریکی توسط مدار سایر-تاور<sup>۱</sup> اصلاح شده و مجهرز به Model D63, Philtec Inc., (Annapolis, USA) با استفاده از سیگنال‌های مثلثی یک قطبی و دوقطبی  $0/5$  و  $3\text{kV/mm}$  در فرکانس ۱ هرتز بررسی گردید. تغییرات نفوذپذیری با دما با استفاده از LCR Meter 6020, GW (Insteak, Taiwan) مجهز به ستاپ اندازه‌گیری دما در محدوده دمایی  $25-150^{\circ}\text{C}$  اندازه‌گیری شد.

### ۳- نتایج و بحث

شکل ۱ الگوی پراش اشعه X نمونه‌های BCZT آلاییده شده با سریم و مس در دمای تف جوشی  $1350^{\circ}\text{C}$  را نشان می‌دهد. تمام پیک‌ها بر اساس الگوی پراش استاندارد تیتانات باریم با ساختارهای تراگونال، رمبودرال و ارتورمیک و گروههای فضایی  $\text{P}4\text{mm}$ ,  $\text{R}3\text{m}$  و  $\text{A}2\text{m}$  مشخصه یابی شدند. تمام نمونه‌ها از فاز پروسکایت BCZT تشکیل شده و هیچ فاز ثانویه‌ای در الگوی پراش مشاهده نشد. در نتیجه می‌توان

که  $\text{Ce}^{4+}$  در مکان A ای ساختار پروسکایت BCZT قرار بگیرد ( $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})_{0.999}\text{Ce}_{0.001}$ ) ( $\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ ):  $\text{BCCeZT}$ ) و در حالت دوم،  $0/\%$  مولی  $\text{CuO}$  با مواد اولیه ترکیب شد و با در نظر گرفتن اینکه  $\text{Cu}^{+2}$  وارد مکان B ای ساختار می‌شود، فرمول  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})_{0.999}\text{Cu}_{0.001}\text{O}_3$ :  $\text{BCCuZT}$  کلسیناسیون در دمای  $1250^{\circ}\text{C}$ ، مقدار  $0.4\%$  وزنی از افزودنی‌های  $\text{CeO}_2$  و  $\text{CuO}$  به ترکیب‌های سنتز شده افزوده شد. اولی به ترکیب  $\text{BCCeZT}$  اضافه و ترکیب  $\text{BCCeZT} + 0.04 \text{ wt.\% CuO}$  ایجاد شد و دومی با اضافه  $\text{BCCuZT} + 0.4 \text{ wt\%}$  ترکیب  $\text{BCCuZT}$  را تشکیل داد. مخلوط سازی و خردایش توسط آسیاب سیارهای درون ظروف استوانه‌ای پلی اتیلنی با استفاده از گلوله‌های زیرکونیایی و در محیط اтанول به مدت ۵ ساعت انجام شد. سپس محتويات ظروف در خشک کن با دمای  $90^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند و پودرهای سنتز شده با اعمال فشار اولیه به صورت قرص‌هایی با قطر  $10\text{mm}$  و ضخامت حدود  $1/5\text{mm}$  شکل دهی شدند و با استفاده از دستگاه اعمال فشار ایزواستاتیک سرد (KClP303, Iran) فشار نهایی  $300\text{ MPa}$  بر نمونه‌ها اعمال شد. نمونه‌ها در بوته‌های زیرکونیایی درپوشیده در دمای  $1350^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴ ساعت تف جوشی شدند.

شناسایی ساختار بلوری فازهای موجود با استفاده از تکنیک پراش اشعه X (Bruker Inc., D8 Advance, ) با تابش  $\text{Cu k}\alpha$ ، گام‌های  $0/2^{\circ}$  و زمان X-pert high نگهداری ۱ ثانیه انجام و به کمک نرم افزار score فازهای موجود و ساختار بلوری آن‌ها ارزیابی شد. با

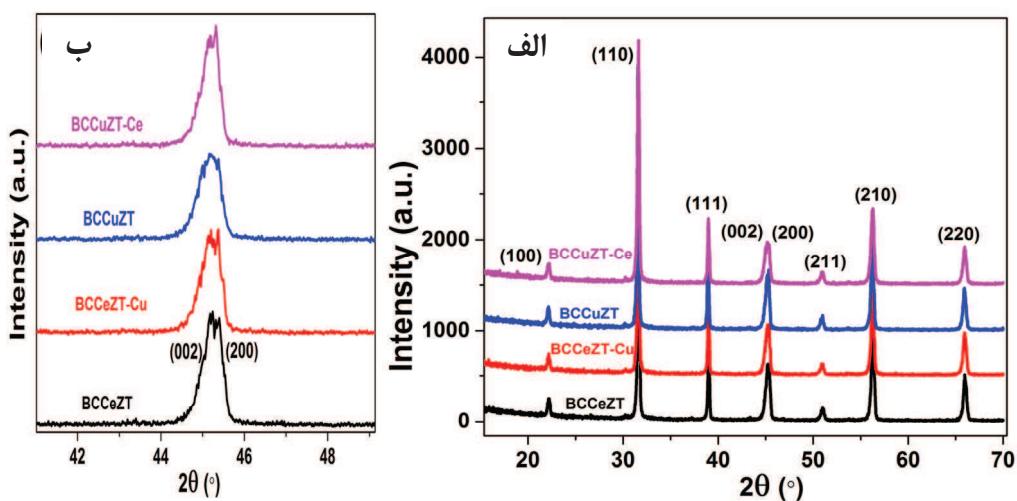
<sup>1</sup> Sawyer Tower



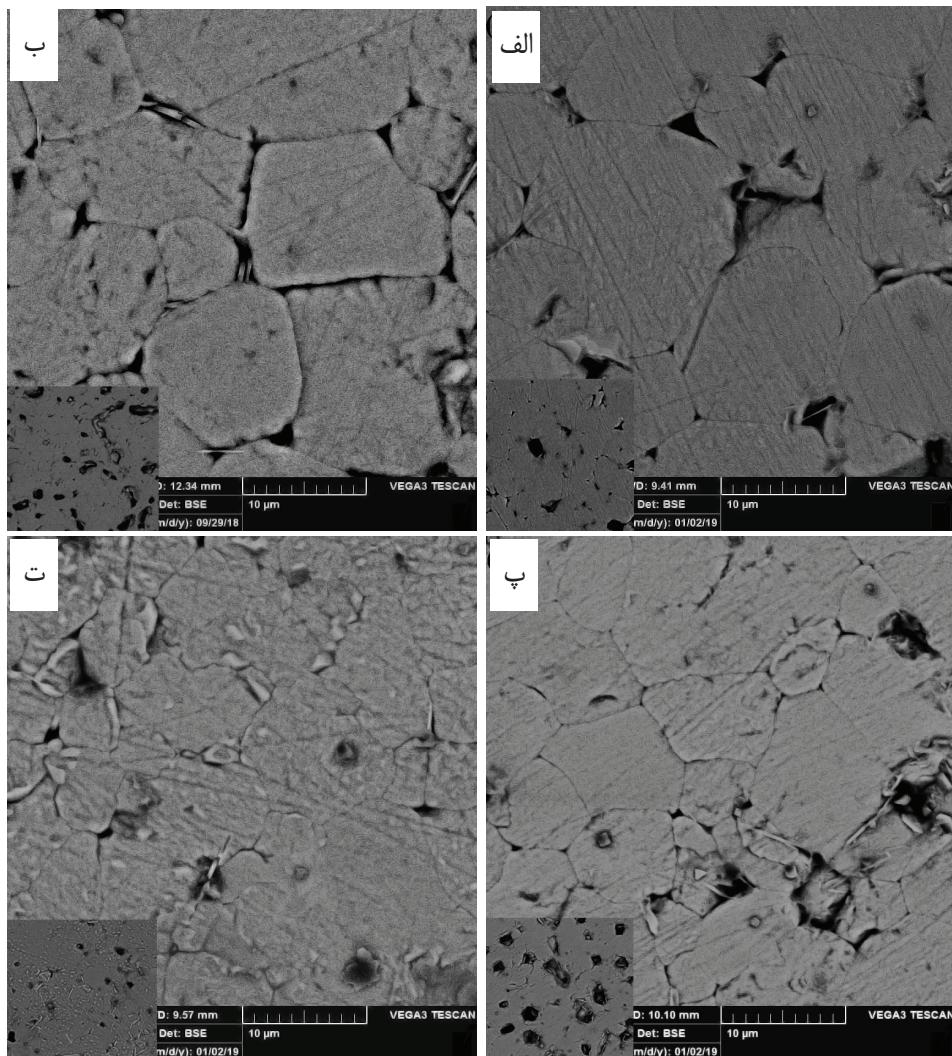
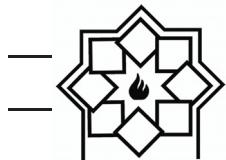
کویی و همکاران [۹]، تاثیر افزودن مقداری کمتر از ۱٪ وزنی سریم بر خواص الکتریکی BCZT بررسی شد. طبق نتایج XRD در این ترکیب‌ها در همه مقداری دو فاز تراگونال و رمبوهدراال همزمان در ساختار وجود دارند که با نتایج بدست آمده در این تحقیق هم خوانی دارد.

شکل ۲ تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های BCZT آلاییده شده با سریم و مس را با هم مقایسه می‌کند. تصاویر با بزرگنمایی کمتر در داخل اشکال برای مقایسه میزان تخلخل‌ها نشان داده شده‌اند. این تصاویر از سطوح پولیش و سونش حرارتی شده‌ی این نمونه‌ها تهیه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه‌های BCCeZT و BCCeZT-Cu در مقایسه با نمونه‌های بر پایه مس ریزساختار دانه درشت‌تری دارند. طبق شکل ۲-*b*، اضافه کردن مس به نمونه BCCeZT باعث افزایش تخلخل‌های ساختار شده است، اما شکل ۲-*d* نشان می‌دهد که با اضافه شدن سریم به نمونه BCCuZT تخلخل‌های ریزساختار کمتر شده است و یک سرامیک متراکم ایجاد شده است.

استنباط کرد که حلایت Ce و Cu در ترکیب BCZT بیش از مقدار استفاده شده در این مطالعه می‌باشد. در شکل ۱-*b* به منظور بررسی دقیق‌تر پیک‌های مشخصه‌ی ساختار، الگوی پراش در بازه  $44\text{--}47^\circ$  بسط داده شده است و شکافت این پیک‌ها موید فروالکتریک بودن ترکیب‌ها و هم پوشانی چند پیک در این منطقه می‌باشد که نشان می‌دهند ترکیب BCZT در دمای اتاق از ترکیب حداقل دو ساختار مختلف که معمولاً رمبوهدراال-تراگونال یا اورتورمیک-تراگونال است، تشکیل شده است. به جز نمونه BCCuZT در سه نمونه دیگر به وجود شکافت پیک  $45^\circ$  قابل رویت می‌باشد. در مورد ترکیب BCCu<sub>0.1</sub>ZT طبق اظهارات کویی و همکاران اضافه کردن مقدار ۰.۰۶-۰.۰۸٪ وزنی مس به ساختار BCZT باعث تغییر ساختار به رمبوهدراال می‌شود و در اطراف زاویه  $2\theta=45^\circ$  تنها می‌توان صفحات (۲۰۰) را شناسایی کرد [۷]. اما در نمونه BCCe<sub>0.1</sub>ZT+0.04Cu تنها ۰.۰۴٪ وزنی مس وارد شده است و حضور همزمان دو فاز فروالکتریک در دمای اتاق با شکافت پیک زاویه  $45^\circ$  تایید می‌گردد. در بررسی دیگر توسط



شکل ۱- (الف) الگوی پراش اشعه X نمونه‌های BCZT حاوی سریم و مس که در دمای  $1350^\circ\text{C}$  تف جوشی شدند،  
۲θ=۴۴-۴۷°  
(ب) پیک گسترده شده زوایای  $2\theta=44-47^\circ$



شکل ۲- تصاویر SEM سطوح سونش حرارتی شده نمونه های

(الف) BCCuZT+Ce، (ب) BCCeZT، (پ) BCCeZT+Cu و (ت) BCCuZT زینتر شده در دمای  $1350^{\circ}\text{C}$ .

نمونه های بر پایه سریم (BCCeZT+Cu و BCCeZT) دماهای کوری بالاتری دارند. این رفتار بخاطر جانشینی مس عنوان یک آلامیند پذیرنده<sup>۱</sup> در مکان های B ساختار و ریزساختار دانه ریزتر نمونه های بر پایه مس می باشد [۱۰ و ۱۱]. در مقابل افزودن سریم در مکان های A ساختار BCZT با ایجاد یک پیزوالکتریک نرم<sup>۲</sup> باعث افزایش نسبی

شکل ۳ تغییرات خواص دی الکتریک  $\epsilon$  و  $\tan\delta$  با دما برای نمونه های BCZT اصلاح شده با سریم و مس در بازه دمای محیط تا  $150^{\circ}\text{C}$  و در فرکانس ۱kHz مقدار ثابت می دهد. همان طور که دیده می شود ماکریم مقدار تمام دی الکتریک به جز ترکیب BCCuZT+Ce برای تمام نمونه های تقریباً یکسان است. از طرفی مقدار دمای کوری با افزودن مس به ترکیب اولیه BCZT کاهش یافته است و

<sup>1</sup> Acceptor

<sup>2</sup> Soft Piezoelectric

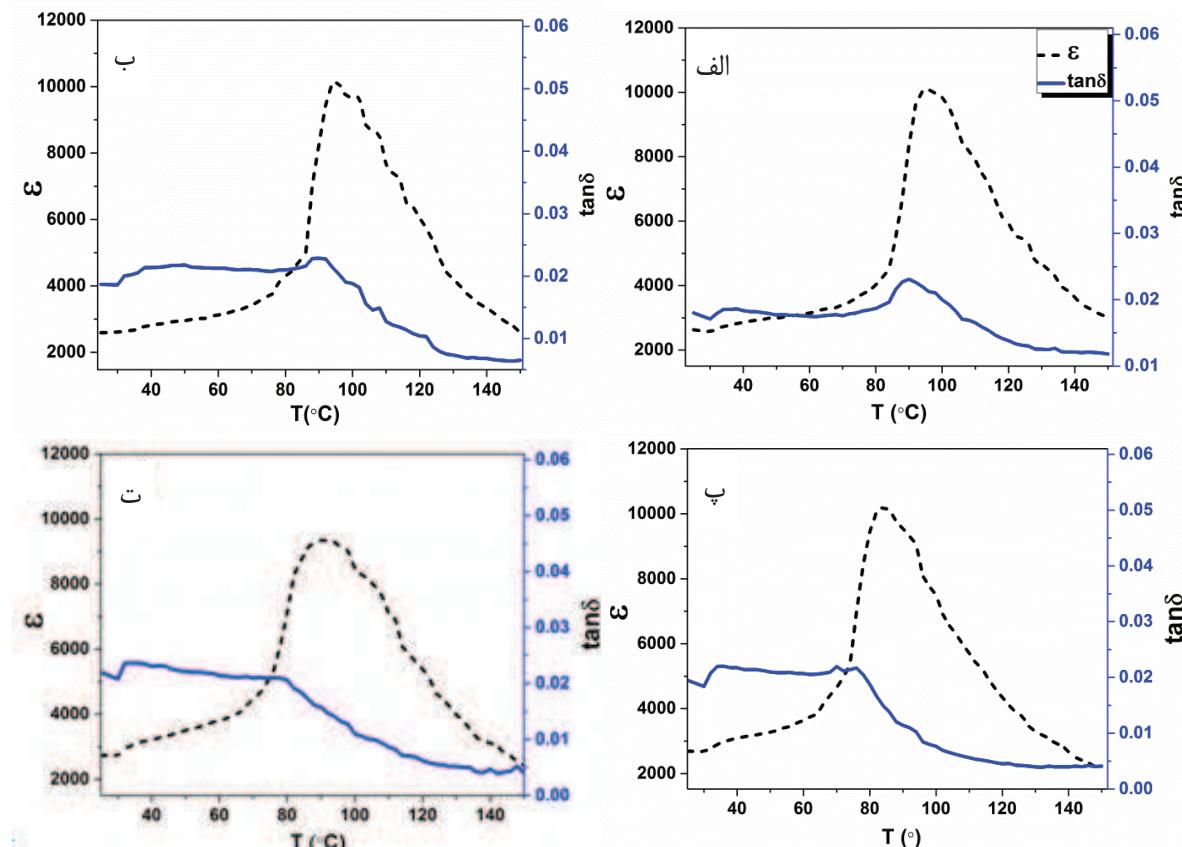


پیزوالکتریک نرم می‌شود.  
شکل ۴ (الف تا ت) منحنی‌های کرنش–میدان تک قطبی و دو قطبی و منحنی‌های هیسترزیس قطبش–میدان در حالت دوقطبی برای نمونه‌های BCZT آلاییده شده با سریم و مس را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود افزودن مس به نمونه BCCeZT باعث کاهش ماکزیمم مقدار کرنش تک قطبی و دو قطبی شد، اما در مقابل اضافه کردن سریم به ترکیب BCCuZT باعث بهبدود قابل توجه رفتار ماده گردید و کرنش ماکزیمم برای این ترکیب با افزایش قابل ملاحظه‌ای همراه بود.

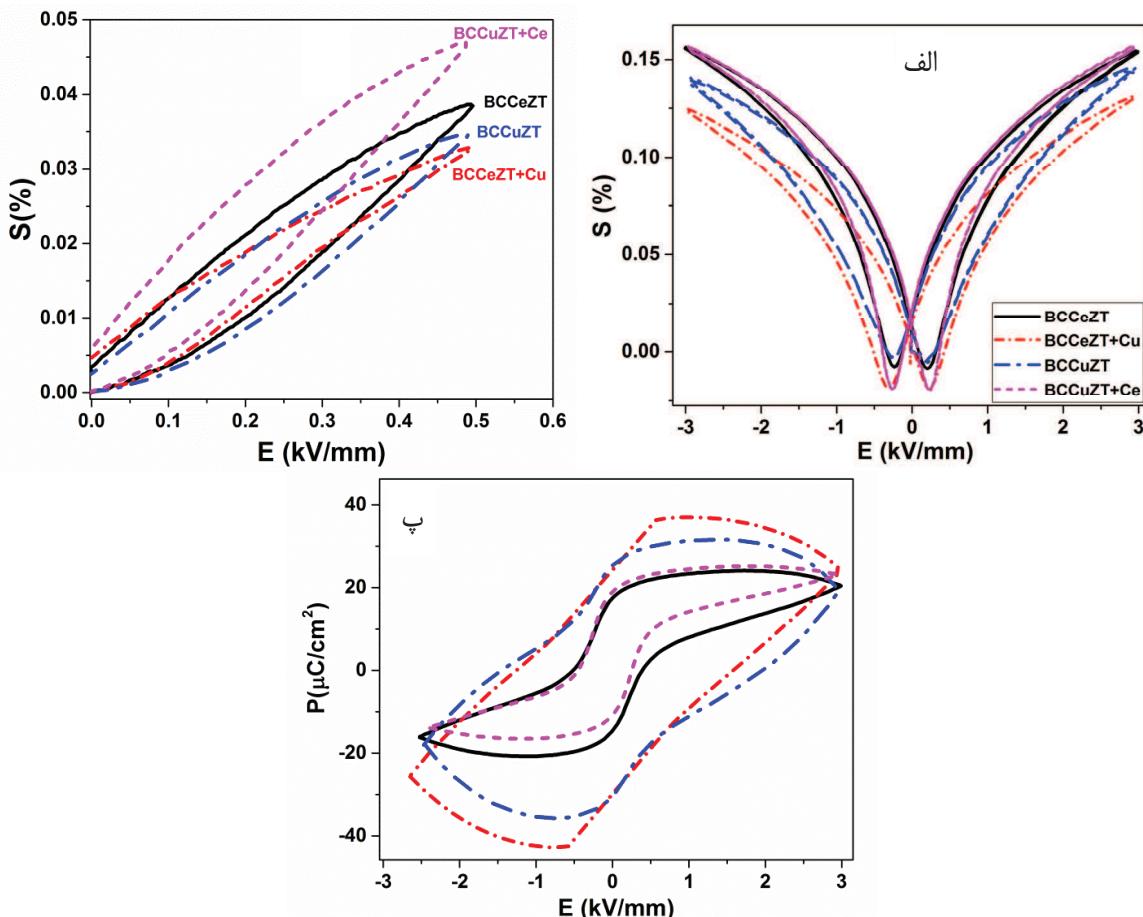
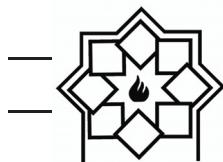
اندازه دانه و بیشتر شدن دمای کوری شده است. معادلات تعادل بار بصورت زیر می‌باشند:



در نمونه آلاییده شده با مس، پس از جانشینی  $\text{Cu}^{2+}$  در مکان‌های B ای ساختار BCZT، جاهای خالی اکسیژنی برای جبران بار ایجاد می‌شود که باعث القای رفتار پیزوالکتریک سخت می‌شود و در نمونه‌های آلاییده شده با  $\text{Ce}^{4+}$  با جانشینی سریم در محل‌های A ای ساختار، جاهای خالی باریم یا کلسیم ایجاد می‌شود که باعث ایجاد خاصیت



شکل ۳- تغییرات نفوذپذیری الکتریک و فاکتور اتلاف با دما در فرکانس اندازه گیری ۱ kHz برای ترکیب‌های (الف) BCCuZT+Ce، (ب) BCCeZT، (پ) BCCeZT+Cu و (ت) BCCuZT در دمای زینتر  $135^{\circ}\text{C}$ .



شکل ۴- نمودارهای هیسترزیس کرنش-میدان در حالت تک قطبی (الف) و دوقطبی (ب) و قطبش-میدان دو قطبی (پ) در فرکانس اندازه‌گیری  $1\text{ Hz}$  برای نمونه‌های BCZT اصلاح شده با سریم و مس در دمای زینتر  $135^\circ\text{C}$ .

که قبلاً با جانشینی سریم در مکان‌های A بساختار به یک پیزوالکتریک نرم تبدیل شده بود، باعث افت خواص پیزوالکتریک شده است. منحنی‌های هیسترزیس قطبش شکل ۴-*c* در نمونه‌های BCCuZT و BCCeZT+Cu به BCCuZT+Ce در نمونه‌های شکل ۴-*c* نشان می‌دهند که این امر حکایت از هدایت الکتریکی ناشی از وجود تخلخل‌ها و جاهای خالی اکسیژنی در این سرامیک‌ها دارد که باعث عبور جریان از نمونه و مانع از رسیدن قطبش به حالت اشباع شده است. همین امر باعث کم شدن مقدار کرنش تک قطبی در این نمونه‌ها در مقایسه با دو نمونه دیگر گردیده است.

همان‌طور که در قسمت قبل گفته شد، حضور آلاینده‌های پذیرنده مثل مس، با ایجاد جاهای خالی اکسیژنی باعث سخت شدن رفتار ماده می‌شود و انتظار می‌رود مقادیر BCCuZT کرنش با کاهش همراه باشد، که در مورد نمونه BCCuZT این رفتار مشاهده شد. اما اضافه کردن یک افزودنی دهنده مثل سریا شرایط را بهبود داده و با حذف جاهای خالی اکسیژنی از ترکیب BCCuZT یک پیزوالکتریک نرم ایجاد کرده است و افزایش کرنش ماکریم در نمونه BCCuZT+Ce به خوبی مovid این رفتار می‌باشد. در مقابل BCCuZT+Ce افزودن یک آلاینده پذیرنده (مس) به ترکیب BCCeZT

جدول ۱- خلاصه خواص الکتریکی نمونه‌های BCZT آلاییده شده با سریم و مس در دمای زینتر  $1350^{\circ}\text{C}$ .

نام ترکیب	$\varepsilon_r @ \text{R.T}$	$\tan\delta @ \text{R.T}$	$T_c(\text{°C})$	$S_{\max} @ 0.5 \text{ kV}$	$d_{33}^* @ 0.5 \text{ kV}$	مرجع
BCZT	۲۶۶۲	۰/۰۲۸	۹۱	۰/۰۳۷	۷۷۰	[۱۲]
BCCeZT	۲۷۲۲	۰/۰۱۹	۹۶	۰/۰۴۱	۷۹۳	این کار
BCCeZT+Cu	۲۸۷۵	۰/۰۴	۹۲	۰/۰۳۳	۶۶۶	این کار
BCCuZT	۲۷۱۲	۰/۰۲۶	۸۴	۰/۰۳۵	۷۱۶	این کار
BCCuZT+Ce	۳۵۸۵	۰/۰۲۷	۸۸	۰/۰۴۷	۹۶۷	این کار

شده با سریم و مس با استفاده از روش متداول سرامیک‌ها سنتز شدند. اثر افزودن سریم و مس به تنها و همزمان بر ریزساختار، خواص دی الکتریک، فروالکتریک و پیزوالکتریک این سرامیک‌ها مطالعه شد. بررسی ساختار فازها با استفاده از آنالیز پراش اشعه X، وجود فاز پروسکایت خالص بدون هیچ گونه فاز ثانویه را تایید کرد. نتایج SEM نشان داد که نمونه‌های آلاییده شده با سریا در مقایسه با نمونه‌های بر پایه مس ساختار دانه درشت تر و متراکم‌تری داشتند و افزودن سریم به ترکیب BCCuZT ضمن اصلاح ریزساختار باعث افزایش ثابت دی الکتریک در دمای اتاق، بهبود کرنش ماکزیمم در حالت تک قطبی و افزایش ضریب پیزوالکتریک سیگنال بزرگ  $d_{33}^*$  گردید. بالاترین ضرایب دی الکتریک، فروالکتریک و پیزوالکتریک  $(S_{\max} = ۰/۰۴۷, \varepsilon_r = ۳۵۸۵)$  در میدان  $P_r = ۱۵\text{C/cm}^2$ ،  $V = ۵\text{kV/mm}$  برابر با  $d_{33}^* = ۹۶۷\text{pm/V}$  در دمای زینتر  $1350^{\circ}\text{C}$  حاصل شد که نسبت به BCZT خالص در همین دما بهبود قابل ملاحظه‌ای داشته است.

جدول ۱ خلاصه خواص الکتریکی نمونه‌های BCZT اصلاح شده با سریم و مس را نشان می‌دهد. طبق این جدول بیشترین مقدار ثابت دی الکتریک در دمای اتاق به نمونه BCCuZT+Ce تعلق داشت که به خوبی با اطلاعات مربوط به رفتار فروالکتریک این نمونه موافق می‌باشد و این نمونه دارای بیشترین مقدار کرنش تک قطبی و بالاترین ضریب پیزوالکتریک معکوس  $d_{33}^*$  بود. دمای کوری این ترکیب اگرچه از دمای کوری BCZT خالص کمی کمتر می‌باشد، اما در مقایسه با ترکیب BCCuZT مقدار بالاتری داشته است. این امر نشان می‌دهد که اضافه کردن مقدار بسیار کمی سریا ( $0/04\%$ ) به ترکیب BCCuZT باعث بهبود رفتار دی الکتریک، فروالکتریک و پیزوالکتریک این ترکیب شده است. از طرفی افزودن مس به ترکیب BCCeZT ضمن کاهش دمای کوری باعث کاهش خواص فروالکتریک و پیزوالکتریک این ترکیب شده است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش پیزوسرامیک‌های بدون سرب BCZT آلاییده



Materials Science: Materials in Electronics, 2013. 24(2): p. 654-657.

- [9] Cui, Y., et al., Lead-free  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3-\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ -xwt% CuO ceramics with high piezoelectric coefficient by low-temperature sintering. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2012. 23(7): p. 1342-1345.
- [10] C. A. Randall, N. Kim, J.-P. Kucera, W. Cao, and T. R. Shrout, "Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics," Journal of the American Ceramic Society, vol. 81, pp. 677-688, 1998.
- [11] Jigong Hao, Wangfeng Bai, Wei Li, and J. Zhai, "Correlation between the microstructure and electrical properties in high-performance  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$  lead-free piezoelectric ceramics," Journal of the American Ceramic Society, vol. 95, pp. 1998-2006, 2012.
- [12] Hayati, R., et al., Effects of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  additive on sintering process and dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$  lead-free piezoceramics. Journal of the European Ceramic Society, 2016. 36(14): p. 3391-3400.

## 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] Chandrakala, E., et al., Strain-Induced Structural Phase Transition and its Effect on Piezoelectric Properties of (BZT-BCT)-(CeO<sub>2</sub>) Ceramics. Journal of the American Ceramic Society, 2016. 99(11): p. 3659-3669.
- [6] Chandrakala, E., J.P. Praveen, and D. Das, Effect of poling process on piezoelectric properties of BCZT - 0.08 wt.% CeO<sub>2</sub> lead-free ceramics. AIP Conference Proceedings, 2016. 1728(1): p. 020502.
- [7] Cui, Y., et al., Lead-free  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3-\text{CeO}_2$  ceramics with high piezoelectric coefficient obtained by low-temperature sintering. Ceramics International, 2012. 38(6): p. 4761-4764.
- [8] Cui, Y., et al., Lead-free  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$  ceramics with large piezoelectric coefficient obtained by low-temperature sintering. Journal of