



## بررسی اثر افزودن نانو ذرات فریت بیسموت بر خواص الکتریکی پیزوسرامیک‌های بدون سرب تیتانات بیسموت سدیم پتاسیم BNKT

اعظم موسوی، محمد علی بهره‌ور، علی‌رضا آقایی

پژوهشگاه مواد و انرژی

[az\\_moosavi@yahoo.com](mailto:az_moosavi@yahoo.com)

**چکیده:** پیزوسرامیک بدون سرب (BNKTx-BFy,  $(x,y)$ ) $Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}TiO_3-yBiFeO_3$  با مقادیر  $x$  و  $y$  به ترتیب  $0/22$ ,  $0/20$ ,  $0/07$ ,  $0/03$ ,  $0/01$  و  $0/00$  به روش حالت جامد تهیه شد. آزمون پرتو X نشان داد که BF به درون شبکه BNKT تفویز کرده و محلول جامد تشكیل شده است. مرز فازی مورفوتروپیک (MPB) با همزیستی دوفاز رومبوهدراال و تتراغونال دقیقا در مقدار  $(0/03\text{ و }0/00)$  قرار دارد. در این نمونه، بیشینه قطبش پس ماند ( $Pr$ ) و ضربیب گذردهی نسبی دی الکتریک ( $\epsilon_r$ ) به ترتیب برابر  $33\mu C/cm^2$  و  $5435$  بود.  $T_m$  دمای قطبش زدایی،  $T_d$  دمایی که بیشینه مقدار ضربیب دی الکتریک ( $\epsilon_m$ ) در آن دیده می‌شود و ضربیب بار پیزووالکتریک ( $d_{33}$ ) در نمونه بهینه به ترتیب برابر  $120 pC/N$  و  $275^{\circ}\text{C}$  بود.  $10^{\circ}\text{C}$

**کلید واژه:** پیزوسرامیک بدون سرب، تیتانات بیسموت سدیم پتاسیم، فریت بیسموت.

### ۱- مقدمه

از میان مواد پیزوالکتریک، PZT و ترکیبات پروسکایت مربوط به آن به علت خواص دی الکتریک، پیزوالکتریک و ضربیب الکترومکانیکی بالا بیش از سایر مواد مورد توجه و استفاده قرار گرفته‌اند. پیزوالکتریک‌های با کاربردهای گسترده با وجود خواص الکترومکانیکی قابل توجه، حاوی بیش از  $60\%$  وزنی سرب می‌باشند. سرب به عنوان یک عنصر سمی آسیب‌های جدی به سلامتی انسان‌ها وارد می‌کند، همچنین وارد شدن این عنصر سمی به چرخه زیست محیطی به همراه باران موجب آلودگی منابع آبی مورد استفاده موجودات زنده می‌شود.

در سال‌های اخیر به منظور حفاظت بیشتر از محیط زیست و سلامت انسان‌ها، قوانینی در این زمینه وضع کردند که ترکیبات سمی از جمله PZT و مشتقات آن باشیستی با مواد بی خطر جایگزین شوند. بنایارین افزایش چشمگیر تحقیقات برای ساخت، بهینه سازی و توسعه سرامیک‌های پیزوالکتریک بدون سرب آغاز شده است [۱-۳]. در پیزوسرامیک PZT بهترین خواص در ترکیب شیمیایی در ناحیه مرز فازی مورفوتروپیک (MPB) جاییکه فازهای رومبوهدراال و تتراغونال توسط یک ناحیه فازی مستقل از دما از هم جدا می‌شوند، بودست می‌آید. در این ناحیه ضربیب پیزوالکتریک، ضربیب جفت شوندگی الکترومکانیکی، نفوذپذیری دی الکتریک و قطبش پس ماند به بیشینه مقدار خود می‌رسند [۴].

از میان ترکیبات بدون سرب دارای ساختار پروسکایتی تیتانات بیسموت سدیم  $(BNT)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$  (BNT) توجه زیادی را به خود

جلب کرده است. این ترکیب در سال ۱۹۶۰ توسط Smolenskii و همکارانش کشف شد. BNT بدليل خصوصیات فرووالکتریکی بالا در دمای اتاق و همچنین دمای کوری  $320^{\circ}\text{C}$  کاندید مناسبی به عنوان پیزوسرامیک بدون سرب می‌باشد. مواد BNT قطبی شده در دمای قطبش زدایی ( $T_d$ ) در حدود  $185^{\circ}\text{C}$  یک گذار از حالت قطبی با دامنه بلند به حالت قطبی با دامنه کوتاه تجربه می‌کنند این دما از پیک اتلاف دی الکتریک ( $\delta$ ) (tan) نمونه‌های قطبی شده بدست می‌آید [۸]. از طرف دیگر هدایت بالا و همچنین میدان وادارنده<sup>۱</sup> بزرگ در BNT، قطبش<sup>۲</sup> آن را مشکل می‌سازد. برای ساده‌تر کردن فرایند قطبش، ترکیب محلول جامد آن با سایر ترکیبات از جمله  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  و غیره بررسی شده است. از میان ترکیبات نام برد شده محلول جامد  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$  (MPB) مانند PZT بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۵-۶]. اما هنوز هم برای استفاده عملی از این سیستم، نیاز به بهینه کردن آن وجود دارد. یک راه پیشرفت خصوصیات پیزوالکتریکی و فرووالکتریکی مواد بدون سرب استفاده از یک سیستم سه تابی می‌باشد. فریت بیسموت  $\text{BiFeO}_3(\text{BF})$  به عنوان جزء سوم، با ساختار پروسکایت دارای تقارن رومبوهدرال و دمای کوری  $836^{\circ}\text{C}$  می‌باشد [۷-۸]. بنابراین با افزودن این ترکیب به سیستم BNKT اثر افزایش یون‌های بیسموت  $\text{Bi}^{+3}$  و همچنین یون آهن  $\text{Fe}^{+3}$  بر خصوصیات الکتریکی بدست می‌آید. همچنین استفاده از نانو ذرات BF بدليل فعال بودن و کمک به تشکیل محلول جامد در سیستم سه جزئی BNT-BKT-BF بوده است. از طرف دیگر در تهیه BF به کمک روش‌های حالت جامد فازهای ناخالصی بیشتری تشکیل می‌شود که در صورت استفاده از روش‌های شیمیایی مانند سونوشیمی علاوه بر تهیه پودر نانومتری میزان ناخالصی‌های همراه BF کاهش چشمگیری خواهد داشت.

در این پژوهش هدف تهیه ترکیب  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-\text{x}(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$  (1-x) با مقادیر مختلف BKT در ناحیه مرز مورفوتروپیک (MPB) و در ادامه بررسی اثر افزودن BF بر خصوصیات الکتریکی ترکیب می‌باشد.

## ۲- آزمایشات تجربی

پیزوسرامیک بدون سرب  $\text{BNKTx-BFy}, (x,y))$   $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3-y\text{BiFeO}_3$  با مقادیر  $x$  و  $y$  به ترتیب  $0/۲۲$ ،  $0/۲۰$ ،  $0/۱۸$ ،  $0/۰۳$  و  $0/۰۷$  به روش حالت جامد تهیه شد. در ابتدا پودر BNKT و BF به طور جداگانه تهیه شده و سپس به صورت جامد با یکدیگر با مقادیر ذکر شده مخلوط شدند. پودر BNKT با مقادیر مختلف BKT پس از بالمیل شدن در اتانول توسط گلوله‌های زیرکونیایی به مدت ۲ ساعت (آسیاب سیارهای با سرعت  $۱۸۰ \text{ rpm}$ ) و خشکایش در دمای  $۸۵^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت کلسینه شدند. پودر کلسینه شده طبق فرمول با BF مخلوط شده و با پرس تک محوری تحت فشار  $۲۰۰ \text{ MPa}$  به صورت قرصی به قطر  $12 \text{ mm}$  و ضخامت حدود  $1 \text{ mm}$  پرس شدند. قرصهای پرس شده در دمای  $۱۱۵^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲

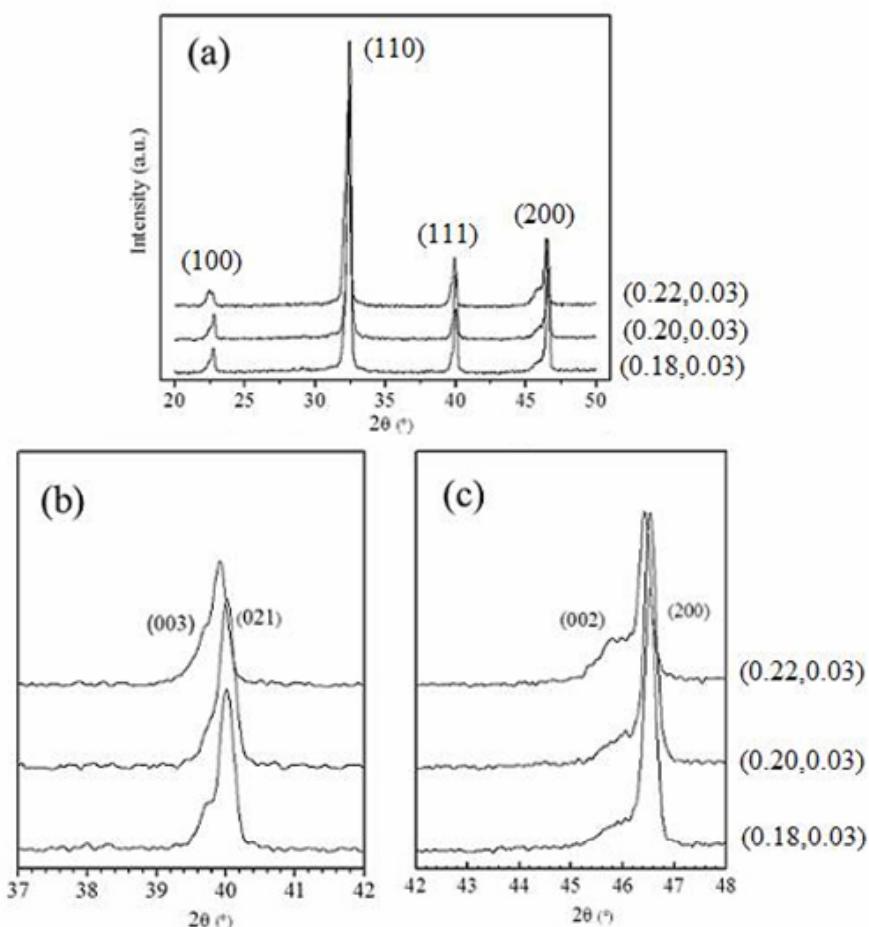
<sup>1</sup> Coercive field

<sup>2</sup> Polarization

ساعت در کوره با اتمسفر هوا پخت شدند. دانسیته نمونه‌ها با اندازه گیری ابعاد و وزن آنها محاسبه شد. فاز کریستالی سرامیک‌ها به کمک پرتو X با تابش  $k_{\alpha}$  مس با طول موج  $\lambda = 1/5418 \text{ Å}^{\circ}$  بررسی شدند. قرص‌های پخت شده پس از پولیش با چسب نقره الکترودگذاری شدند و در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ ساعت پخت شدند. برای اندازه گیری خصوصیات پیزوالکتریکی در روغن سیلیکون در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  تحت میدان  $3\text{kV/mm}$  برای مدت ۱۵ دقیقه قطبی شدند. بستگی ضریب گذردهی نسبی دیالکتریک ( $\epsilon_r$ ) به دما، بین دمای اتاق (RT) و  $450^{\circ}\text{C}$  با کمک دستگاه LCR meter HP4284A با سرعت گرمایش/سرماشی  $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$  در فرکانس‌های بین  $100\text{ Hz}$  و  $1\text{ MHz}$  اندازه گیری شد. همچنین خصوصیات الکتریکی تحت میدان الکتریکی بالا (P-E) در RT بررسی شد. موج‌های سینوسی ولتاژ تحت فرکانس  $100\text{ Hz}$  و دامنه تا  $5\text{kV}$  با دستگاه HP 3325B اعمال شدند. ثابت پیزوالکتریک  $d_{33}$  بر پایه روش Belincourt در فرکانس  $100\text{ Hz}$  اندازه گیری شد.

### ۳- نتایج و بحث

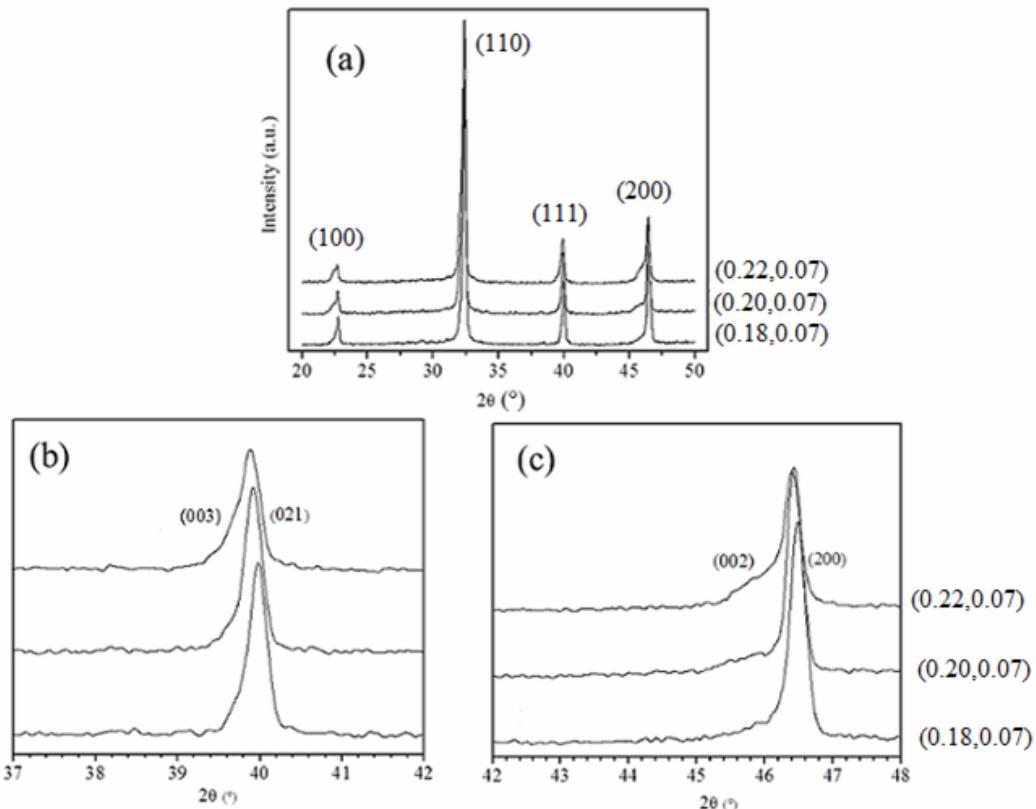
شکل ۱ نشان دهنده الگوی پراش پرتو X نمونه‌های با درصدهای مختلف پتاسیم به همراه  $0/0.3$  مول BF می‌باشد.



شکل ۱- الگوی پراش پرتو X نمونه‌های  $0/0.3$  BNKTx-BF، در زوایای (a)  $50-20^{\circ}$  درجه (b)  $37-42^{\circ}$  درجه (c)  $42-48^{\circ}$  درجه، اندیس‌های میلر شبکه شبه مکعبی مشخص شده است.

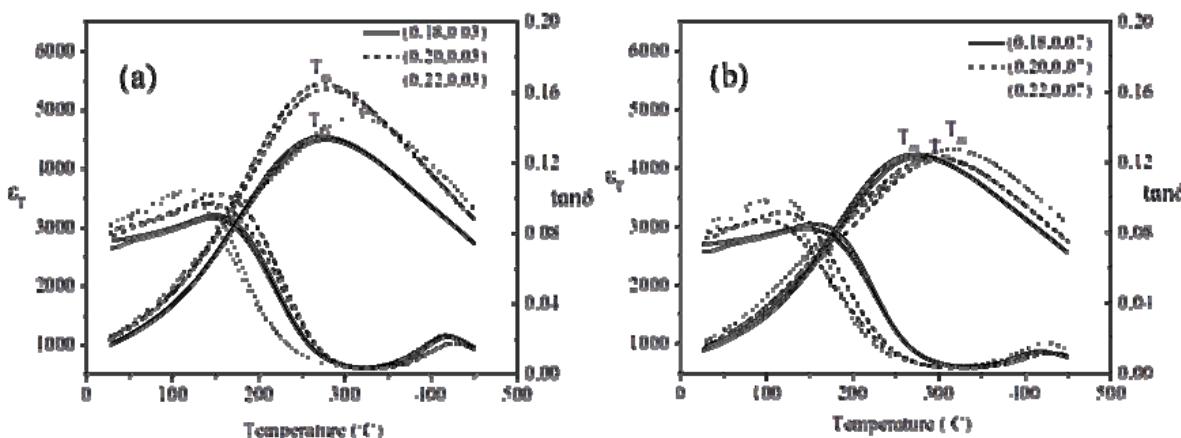
با توجه به این شکل ساختار حاصل از تمامی ترکیبات، تک فاز پروسکایت بدون فاز ناخالصی می‌باشد (۱a)، به عبارت دیگر یون‌های پتاسیم<sup>+</sup> K<sup>+</sup> بیسموت<sup>+3</sup> Bi<sup>+3</sup> و آهن Fe<sup>+3</sup> به درون شبکه BNT نفوذ کرده و محلول جامد حاصل شده است. فاز رومبوهدرال با هم پوشانی دو پیک (۰۰۳) و (۰۰۲) در محدوده نزدیک ۳۹ درجه نشان داده می‌شود، در حالیکه فاز تتراترونال با همپوشی دو پیک (۰۰۲) و (۰۰۰) در نزدیک ۴۶ درجه مشخص می‌شود. با توجه به نمودارهای ۱b و ۱c هم پوشانی دو پیک (۰۰۳) و (۰۰۲) و همچنین دو پیک (۰۰۰) بیانگر همیزیستی فازهای رومبوهدرال و تتراترونال، یعنی مرز فازی مورفوتروپیک (MPB) در نمونه‌های دارای ۰/۰۳ مول BF می‌باشد. تغییر مکان پیک به سمت زوایای کمتر با افزایش مقدار پتاسیم به دلیل بزرگتر بودن شعاع پتاسیم در مقایسه با یون‌های سدیم می‌باشد که سبب بر هم ریختگی سلول واحد می‌شود.

شکل ۲ نشان دهنده الگوی پراش پرتو X نمونه‌های با درصدی مختلف پتاسیم به همراه ۰/۰۷ مول BF است. با توجه به این شکل می‌توان گفت که حضور همزمان پیک‌های رومبوهدرال و تتراترونال در این نمودار مشاهده نمی‌شود، به عبارت دیگر این نمونه‌ها تقارن شبه مکعبی نشان می‌دهند. افزایش مقدار BF از ۰/۰۳ مول به ۰/۰۷ مول با ساختار رومبوهدرال، مقدار فاز تتراترونال را کاهش داده و احتمالاً منجر به ایجاد فاز شبه مکعبی می‌شود. با اندازه‌گیری چگالی نمونه دیده شد که همگنی دارای چگالی نسبی بیشتر از ۹۵٪ بودند. این امر نشان دهنده فشردگی و زینتر مناسب نمونه‌ها در دمای ۱۱۵۰ °C به مدت ۲ ساعت می‌باشد.



شکل ۲- الگوی پراش پرتو X نمونه‌های ۰/۰۷ مول BNKTx-BF در زوایای ۰-۲۰ درجه (a) ۴۲-۳۷ درجه (b) ۴۸-۴۲ درجه، اندیس‌های میلر شبکه شبه مکعبی مشخص شده است.

در شکل ۳a و ۳b ضریب گزarde‌ی نسبی ( $\epsilon_r$ ) و اتلاف دی‌الکتریک ( $\tan \delta$ ) نمونه‌ها بر حسب دما در فرکانس ۱ MHz دیده می‌شود. به طور کلی ضریب گزarde‌ی در این فرکانس، بیشینه پهنی در دامنه دمایی نشان می‌دهد. حضور یون‌های مختلف در مکان‌های A و B ساختار  $ABO_3$  پروسکایت، موجب نامنظم شدن ساختار کریستالی و نشان دادن رفتار گزarde‌ی از نوع پخشی<sup>۱</sup> می‌شود. تعیین دمای  $T_m$  که در آن بیشینه مقدار ضریب دی‌الکتریک دیده می‌شود به علت حضور رفتار واهلشگری در دماهای بالا در بسامدهای غیر از ۱ MHz ۱ به طور دقیق قابل بررسی نمی‌باشد. بنابراین بسامد MHz ۱ به منظور تعیین دقیق دمای  $T_m$  انتخاب شد. در این حالت مهمترین اثر افزودن فریت بیسموت، افزایش دمای  $T_m$  می‌باشد. بطوریکه در شکل ۳b دماهای بیشتری را در مقایسه با شکل ۳a شاهد هستیم. این رفتار به علت دمای کوری BF که (در حدود  $825^\circ C$ ) قابل توجیح می‌باشد. لازم به ذکر است که اتلاف در دمای اتاق به علت هدایت الکتریکی نمونه‌ها نمی‌باشد، زیرا نمونه‌ها در مرحله قطبی شدن میدان ۳ kV/mm را در دمای  $150^\circ C$  تحمل کرده‌اند. مقادیر  $\epsilon_r$  و  $\tan \delta$  در نمونه‌هایی با  $0/0.3$  مول فریت بیسموت از نمونه‌هایی با  $0/0.7$  مول BF بالاتر است و بیشینه مقدار ضریب گزarde‌ی و اتلاف به ترتیب  $5435$  و  $1/0$  برای ترکیب  $0/20$  دیده می‌شود. همچنین دمای  $T_m$  در این نمونه برابر  $275^\circ C$  است. این منحنی‌ها نشان دهنده ماهیت گذار پخشی<sup>۲</sup> با پیک‌های دی‌الکتریک پهن که از مشخصات مواد واهلشگر<sup>۳</sup> است می‌باشند. بیشینه مقدار  $T_d$  در منحنی‌های ضریب گزarde‌ی نسبی  $\epsilon_r$  نمونه‌های قطبی شده در نمونه ( $0/0.3$  و  $0/0.7$  مول فریت بیسموت) برابر  $200^\circ C$  بود.<sup>۴</sup>



شکل ۳- تغییرات ضریب گزarde‌ی نسبی دی‌الکتریک  $\epsilon_r$  بر حسب دما در فرکانس ۱ MHz (a) نمونه‌های با  $0/0.3$  مول فریت بیسموت (b) نمونه‌های با  $0/0.7$  مول فریت بیسموت.

برای اندازه‌گیری خصوصیات فروالکتریکی مواد مانند قطبش پس ماند ( $P_r$ )، قطبش اشباع ( $P_s$ ) و میدان وادراند (E<sub>C</sub>) می‌توان از اندازه‌گیری حلقه پسماند<sup>۳</sup> بر حسب میدان (P-E) استفاده کرد. شکل این حلقه بسیار به مواد دوپ شده وابسته است

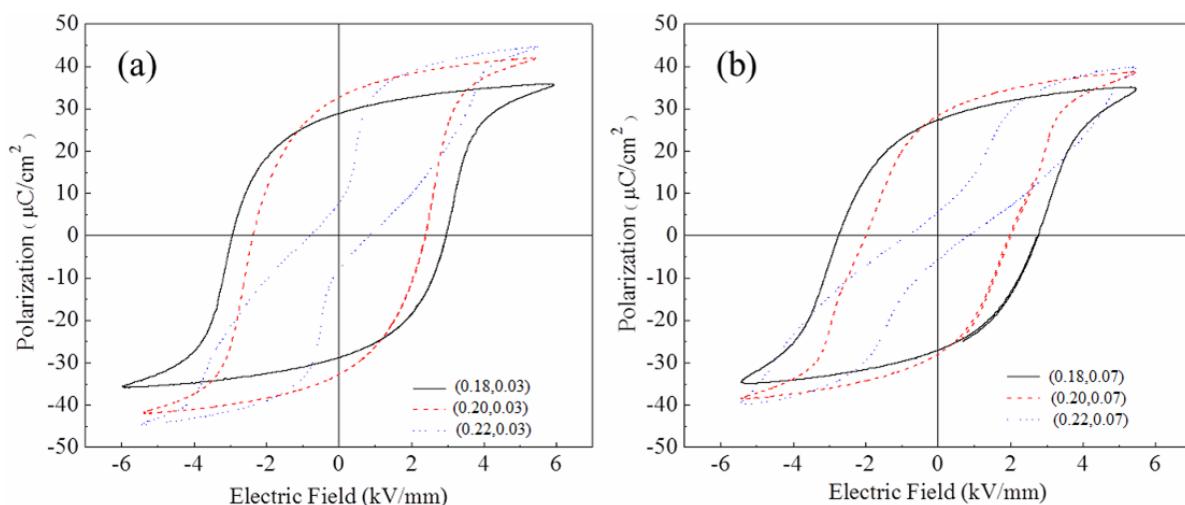
<sup>1</sup> Diffuse type

<sup>2</sup> Diffuse phase transition

<sup>3</sup> Relaxor

<sup>4</sup> Hysteresis loop

بطوریکه اضافه کردن عناصر گیرنده<sup>۱</sup> مانند  $\text{Fe}^{+3}$  موجب تغییر شکل حلقه پسماند نرمال به صورت جمع شده می‌شود. مکانیزم‌های گوناگونی برای توضیح پدیده جمع شدگی حلقه پسماند ارائه شده است، احتمالاً این اثر جمع شدگی مربوط به پدیده قفل شدگی<sup>۲</sup> در اثر حضور دو قطبی‌های ناشی از عیوب در اثر افزودن یون‌های گیرنده و جاهای خالی اکسیژن می‌باشد [۱۰]. حلقه پسماند نمونه‌های مختلف در دمای اتاق در شکل ۴a نشان می‌دهد که بیشترین مقدار قطبش پس ماند مربوط به نمونه BNKT.۰/۲۲ می‌باشد. در نمونه BNKT.۰/۲۰ شکل حلقه از حالت نرمال خارج شده، به عبارت دیگر تغییر شکل نمودار از حالت فروالکتریک به آنتی فروالکتریک یا حالت غیر قطبی اتفاق افتاده است، در نتیجه مقدار قطبش پس ماند کاهش چشمگیری نشان می‌دهد. همین روند تغییرات در نمودار ۴b نیز دیده می‌شود اما مقدار بیشتر BF، میزان قطبش پس ماند در تمامی نمونه‌ها را نسبت به شکل ۴a کاهش داده است. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که حلقه‌های پسماند به علت حضور BF، نشان دهنده تاخیر در ایجاد نظم بلند دامنه در ماده فروالکتریک BNKT می‌باشند. نمودار روند تغییرات قطبش تا رسیدن به حالت اشباع بر حسب میدان در شکل ۵ می‌داند. روند تغییرات قطبش برای نمونه BNKT.۰/۲۲=x=۰ می‌باشد. با توجه به حلقه پسماند جمع شده در شکل ۴ می‌توان نتیجه‌گیری کرد که روند تغییرات قطبش در نمونه BNKT.۰/۲۰=x=۰ متفاوت از نمونه‌های دیگر می‌باشد. به عبارت دیگر قفل شدگی دیوارهای سامان به دلیل حضور عیوب دو قطبی ناشی از حضور  $\text{Fe}^{+2}$  و جاهای خالی اکسیژن می‌تواند موجب رفتار متفاوت قطبش در این نمونه‌ها باشد. همانطور که از این نمودار دیده می‌شود بیشترین مقدار قطبش اشباع در نمونه BNKT.۰/۲۰=x=۰ دیده می‌شود که نشان می‌دهد که MPB در این ترکیب حاصل شده است. نزدیک شدن به حالت اشباع در حلقه پسماند نشان دهنده چگالی بالای نمونه‌های تهیه شده می‌باشد.

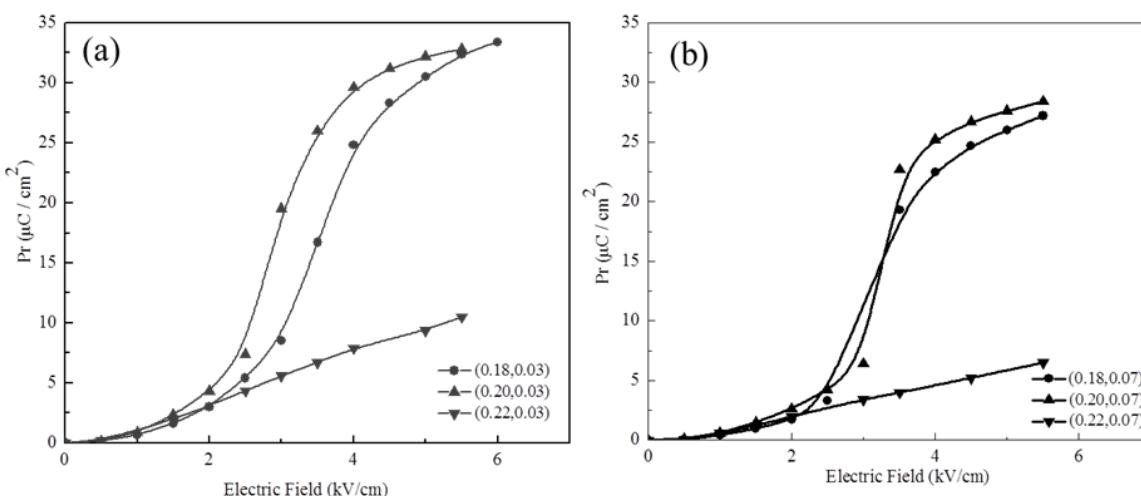


شکل ۴- تغییرات قطبش بر حسب میدان الکتریکی اعمالی

(a) نمونه‌های با  $0/۰۳$  مول فریت بیسموت (b) نمونه‌های با  $0/۰۷$  مول فریت بیسموت BF.

<sup>1</sup> Pinched

<sup>2</sup> Pinning



شکل ۵- روند تغییرات قطبش بر حسب میدان الکتریکی اعمالی  
(a) نمونه‌های با  $0.03 / 0.03$  مول فریت بیسموت (b) BF نمونه‌های با  $0.07 / 0.07$  مول فریت بیسموت .BF

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش دریافتیم که افزودن فریت بیسموت به همراه BNKT می‌تواند محلول جامد پروسکایتی ایجاد کند. وجود ترکیب مرز MPB در نمونه‌های BNKT را تغییر نمی‌دهد اما موجب کاهش بر هم ریختگی‌هایی رومبوهدراو و تتراغونال می‌شود. افزودن  $0.03 / 0.03$  مول BF به ترکیب  $x=0.20$  خواص دی الکتریکی، پیزوالکتریکی و فروالکتریکی بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها ایجاد می‌کند. در نمونه‌های دارای  $x=0.22$  حلقه‌های پسماند مرسوم در مواد فروالکتریک به صورت حلقه‌های جمع شده ظاهر شدند که این امر نشان ندهنده کاهش نظم فروالکتریک در اثر ایجاد نواحی غیر قطبی در ترکیب می‌باشد.

#### مراجع

- [1] Y. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato, "Phase transitional behavior and piezoelectric properties of KNN-LN ceramics", Appl. Phys. Lett. 85: 4121-4123(2004).
- [2] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, "Lead-free piezoceramics" Nature 432: 84-87(2004).
- [3] E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic, N. Setter, "Piezoelectric properties of Li- and Ta-modified ( $K_{0.5}Na_{0.5}$ )NbO<sub>3</sub> ceramics" Appl. Phys. Lett. 87:182905 (2005).
- [4] B. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, London, 1971.
- [5] G. A. Smolenski, A. I. Aganovskaya, "Dielectric polarization of a number of complex compounds" Sov. Phys. Solid State 1 [10]: 1429-1437(1960).
- [6] M. Zou, H. Fan, L. Chen, W. Yang, "Microstructure and electrical properties of  $(1-x)[0.82\text{BNT}-0.18\text{BKT}]-x\text{BiFeO}_3$  lead-free piezoelectric ceramic" J. Alloys Compd. 495: 280-283 (2010).
- [7] V. Dorcet, P. Marchet, O. Pena, G. Trolliard, "Properties of the solid solution  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BiFeO}_3$ " J. Mag. Magn. Mater. 321: 1762-1766 (2009).
- [8] Q. Zhou, C. Zhou, H. Yang, C. Yuan, W. Li, "Dielectric properties and depolarization temperature of BNKT-BiFeO<sub>3</sub> lead-free ceramics" Physica B 405: 613-618(2010).
- [9] N. Das, R. Majumdar, A. Sen, H. S. Maiti, "Nanosized bismuth ferrite powder prepared through sonochemical and microemulsion techniques" Matt. Lett. 61: 2100-2104( 2007).

- [10] L. Jin, Z. He, D. Damjanovic, “ Nanodomains in  $\text{Fe}^{+3}$  doped lead zirconatetitanate ceramics at the morphotropic phase boundary do not correlate with high properties” Appl. Phys. Lett. 95: 012905 (2009).