

## بررسی تأثیر افزودنی اکسید نیوبیوم بر خواص دی‌الکتریک تیتانات بیسموت

نوع مقاله: علمی پژوهشی

فاطمه علیدوستی شهرکی<sup>۱</sup>، هاجر احمدی مقدم<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهرکرد

<sup>۲</sup> استادیار گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهرکرد

\*hajar.ahmadi@sku.ac.ir

### چکیده:

سرامیک تیتانات بیسموت به عنوان یک فروالکتریک عاری از سرب به دلیل دمای کوری بالا در کاربردهای دما بالا و همچنین کاربردهای فرکانس‌های بالا مورد توجه قرار گرفته است. در این مطالعه، تأثیر اکسید نیوبیوم به عنوان افزودنی بر ریز ساختار و خواص دی‌الکتریکی سرامیک تیتانات بیسموت مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور به تیتانات بیسموت سنتز شده با روش حالت جامد، اکسید نیوبیوم در مقادیر ۰/۳، ۰/۶ و ۱/۲ درصد مولی اضافه گردید. نتایج به‌دست آمده نشان داد که اکسید نیوبیوم تأثیر چشم‌گیری بر ریزساختار و خواص دی‌الکتریک سرامیک تیتانات بیسموت خواهد گذاشت. افزودنی اکسید نیوبیوم منجر به بهبود چگالش و افزایش چگالی سرامیک تیتانات بیسموت گردید به گونه‌ای که برای نمونه حاوی ۰/۶ درصد مولی اکسید نیوبیوم، بیش‌ترین چگالی به مقدار ۹۸ درصد چگالی تئوری حاصل شد. مقدار ۰/۶ درصد مولی اکسید نیوبیوم به عنوان مقدار بهینه گزارش می‌شود که در این نمونه بیش‌ترین مقدار ثابت دی‌الکتریک به مقدار ۴۲۰ و کم‌ترین مقدار اتلاف دی‌الکتریک به مقدار ۰/۰۴ حاصل گردید و همچنین وابستگی خواص دی‌الکتریک این نمونه به فرکانس نسبت به تیتانات بیسموت کمتر بود. بهبود در خواص دی‌الکتریک تیتانات بیسموت را می‌توان به رشد دانه و افزایش چگالی در حضور افزودنی اکسید نیوبیوم نسبت داد. نتایج این تحقیق نشان داد اندازه دانه سرامیک تیتانات بیسموت تأثیر قابل توجهی بر ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک خواهد داشت.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۲ فروردین ۱۴۰۰

پذیرش: ۸ خرداد ۱۴۰۰

صفحه ۲۴ تا صفحه ۳۵

در دسترس در نشانی:

[www.ijcse.ir](http://www.ijcse.ir)

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

### کلیدواژه:

تیتانات بیسموت، اکسید نیوبیوم، ریزساختار، ثابت دی‌الکتریک، اتلاف دی‌الکتریک

20.1001.1.23222352.1400.10.0.4.7

کد DOR:

سرب به دلیل سازگاری زیست‌محیطی مناسب آن‌ها متمرکز

شده است. تیتانات بیسموت ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , BIT) معروف‌ترین

ترکیب فروالکتریک‌های ساختار لایه‌ای بیسموت بدون

در سال‌های اخیر، تحقیقات در مورد مواد فروالکتریک بدون

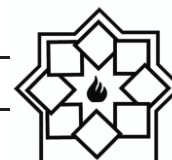
### ۱- مقدمه



سرب (BLSFs) با دمای کوری بالا ( $675^{\circ}\text{C}$ ) است [۱]. فرمول شیمیایی گروه BLSFs به فرم  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{BnO}_{3n+1})^{2-}$  است و ساختار آن‌ها متشکل از واحدهای شبه پروسکایت  $(\text{A}_{n-1}\text{BnO}_{3n+1})^{2-}$  و لایه‌های  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)^{2+}$  در امتداد محور C هستند. در اینجا A یون فلزی تک، دو یا سه ظرفیتی با عدد همسایگی ۱۲ و B یون فلزی چهار، پنج یا شش ظرفیتی با عدد همسایگی ۶ است و n یک عدد صحیح که بیانگر تعداد ساختارهای هشتوجهی (اکتاهدرال)  $\text{BO}_6$  در  $(\text{A}_{n-1}\text{BnO}_{3n+1})^{2-}$  که بین لایه‌های  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)^{2+}$  قرار می‌گیرند [۲، ۳].

اکسیدهای BLSF، ثابت دی‌الکتریک کم، استحکام شکست دی‌الکتریک بالا، دمای کوری بالا، ضریب دمایی پاسخ فرکانس کم، ناهمسانگردی شدید و نرخ پیرشوندگی کم از خود نشان می‌دهند. این ویژگی‌ها کاربرد اکسیدهای BLSF را به عنوان مواد پیزوالکتریک در دماهای بالا و فرکانس‌های بالا فراهم می‌کند [۲، ۴]. اکسیدهای BLSF به سختی قطبی می‌شوند بنابراین خواص پیزوالکتریک ضعیفی دارند [۵، ۶]. مواد BLSFs به دلیل قابلیت استفاده آن‌ها در حافظه‌های پذیرش تصادفی فروالکتریک (NvRAMs) به شدت مورد توجه قرار گرفتند [۷]. BIT یکی از ساده‌ترین ترکیبات خانواده BLSF با پتانسیل بالا برای کاربرد در صنعت الکترونیک است [۸]. هم‌چنین این ماده در گسترش آنتن‌ها و NvRAMs کاربرد زیادی دارد. BIT در مقایسه با مواد فروالکتریک دیگر مانند  $\text{BaTiO}_3$  و  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  دمای کوری بالایی دارد که این ویژگی کاربرد آن را برای رنج دمایی وسیع فراهم خواهد کرد [۹]. در سال‌های اخیر، روش‌هایی برای بهبود خواص سرامیک

های BLSFs معرفی شده است و با استفاده از این روش‌ها افزایش قابل توجهی در خواص فروالکتریک‌های BLSFs حاصل گردید. از جمله این روش‌ها می‌توان به تفجوشی پلاسما، پرس گرم، روش فورچینگ گرم، رشد دانه جهت‌دار و استفاده از دوپنت‌ها اشاره نمود. در میان این روش‌ها، استفاده از دوپنت‌ها ساده‌تر و نیاز به امکانات کم‌تری دارد که در تولید صنعتی هم قابل کاربرد خواهد بود. استفاده از دوپنت‌ها می‌تواند به صورت قابل توجهی رفتار تفجوشی، ریزساختار و خواص الکتریکی سرامیک‌ها را تغییر دهد. گزارش شده است جانشینی کاتیون‌های در مکان A می‌تواند خواص سرامیک‌های BLSFs را بهبود دهد. لوادو و استاچیوتی به بررسی استفاده همزمان از دوپنت‌های  $\text{Fe}^{3+}$  و  $\text{Nb}^{5+}$  بر خواص سرامیک BIT با فرمول  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}(\text{Nb}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_x\text{O}_{12}$  پرداختند. نتایج تحقیق آن‌ها نشان داد که با استفاده از این افزودنی‌ها وابستگی خواص دی‌الکتریک به فرکانس در دمای اتاق برای سرامیک BIT کاهش می‌یابد و هم‌چنین مقدار ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک به شدت وابسته به مقدار دوپنت‌ها خواهد بود [۹]. استفاده همزمان از دوپنت‌های کاتیون گروه لانتانوم (مانند  $\text{Er}^{3+}$ ،  $\text{Nd}^{3+}$ ،  $\text{Ho}^{3+}$ ) و کاتیون فلز قلیایی (مانند  $\text{Na}^+$ ،  $\text{K}^+$ ،  $\text{Li}^+$ ) اثر بیش‌تری در بهبود خواص BLSFs نشان می‌دهد [۱۰، ۱۱]. گزارش شده است جانشینی کاتیون‌های (Nd, Ce) به جای Bi در ساختار BLSFs از طریق جلوگیری از تبخیر Bi و ایجاد عیوب ساختاری منجر به افزایش خواص پیزوالکتریک می‌شود [۱۰]. خواص سرامیک‌های BIT می‌تواند با جانشینی دوپنت‌ها در مکان A و مکان B بهبود یابد [۱۲، ۱۳]. دوپنت‌ها می‌توانند به



BIT مقایسه گردید. هم چنین مقدار بهینه افزودنی  $Nb_2O_5$  نیز تعیین شد.

## ۲- فعالیت های تجربی

پودر BIT با روش واکنش حالت جامد سنتز گردید.  $Bi_2O_3$  (با درجه خلوص ۹۹/۸ درصد)،  $TiO_2$  (با درجه خلوص ۹۹/۸ درصد) و  $Nb_2O_5$  (با درجه خلوص ۹۹/۹ درصد) به عنوان مواد اولیه در این پژوهش استفاده شدند. بر اساس فرمول شیمیایی  $(Bi_4Ti_3O_{12})$  BIT، اکسید تیتانیوم و اکسید بیسموت مورد نیاز توزین و در محیط اتانول با استفاده از گلوله های آلومینایی در آسیاب سیاره ای به مدت ۶ ساعت مخلوط شدند. بعد از خشک کردن دوغاب در آون، پودر حاصل برای دستیابی به فاز BIT در دمای  $850^\circ C$  به مدت ۳ ساعت کلسینه گردید. به پودر سنتز شده مقادیر ۰/۳، ۰/۶ و ۱/۲ درصد مولی  $Nb_2O_5$  اضافه گردید (نمونه ها به صورت BIT-Nb0.3، BIT-Nb0.6 و BIT-Nb1.2 نامگذاری می شوند). به این منظور از آسیاب سیاره ای با سرعت ۳۵۰ دور بر دقیقه به مدت ۴ ساعت محیط اتانول و گلوله های آلومینایی با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۵ به ۱ استفاده گردید. پودر حاصل بعد از گرانوله کردن، به صورت دیسک هایی با قطر ۱۰ mm و ضخامت ۲ mm با دستگاه پرس هیدرولیک تک محوره با فشار ۲۰۰ MPa پرس گردید. بر روی نمونه ها در دمای  $1075^\circ C$  به مدت ۲ ساعت با سرعت حرارت دهی  $5^\circ C/min$  عملیات تفجوشی انجام گرفت [۱۹].

چگالی نمونه های تفجوشی شده با استفاده از روش ارشمیدس اندازه گیری شد. ترکیب فازی و ساختار کریستالی نمونه ها با دستگاه پراش ایکس مدل

صورت مؤثر نشت جریان را کاهش و خواص فروالکتریک را بهبود دهند. تأثیر دوپنت هایی از قبیل  $La_2O_3$ ،  $GeO_2$ ،  $Sm_2O_3$  و  $V_2O_5$  بر خواص سرامیک های BIT مورد بررسی قرار گرفتند [۱۴]. جایگزینی  $V^{5+}$  به جای  $Ti^{4+}$ ، خواص دی الکتریک، فروالکتریک و پلاریزاسیون باقی مانده سرامیک های BIT را بهبود داد [۱۵]. دوپنت های دهنده ظرفیت بالا از قبیل  $W^{6+}$  و  $Ta^{5+}$  برای کاهش هدایت الکتریکی سرامیک های BIT از طریق کاهش غلظت جاهای خالی اکسیژن استفاده می شوند [۱۶، ۱۷].

سی و همکارانش تأثیر استفاده همزمان از دوپنت های  $Mn^{3+}$  و  $Nb^{5+}$  بر خواص BIT با فرمول  $Bi_4Ti_{3-x}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_xO_{12}$  بررسی نمودند و گزارش کردند استفاده از این افزودنی ها منجر به افزایش دمای کوری و هم چنین بهبود خواص پیزوالکتریک سرامیک های BIT می گردد که به کاهش غلظت جاهای خالی اکسیژن و کاهش هدایت الکتریکی نسبت داده شد [۱۸].

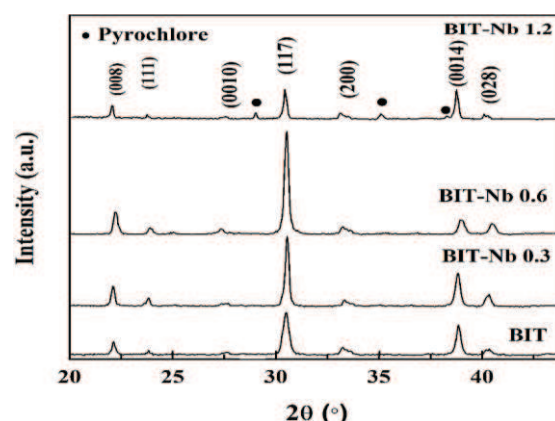
در تحقیقات انجام شده تأثیر دوپنت ها در حین سنتز پودر مورد بررسی گسترده ای قرار گرفته است و در مورد استفاده از افزودنی بعد از سنتز پودر برای بهبود خواص سرامیک BIT مطالعات خیلی کمی وجود دارد. در این تحقیق تأثیر اکسید نیوبیوم ( $Nb_2O_5$ ) با نقش افزودنی بر خواص سرامیک BIT بررسی می شود. به این منظور پودر BIT با روش حالت جامد سنتز و سپس مقادیر ۰/۳، ۰/۶ و ۱/۲ درصد مولی  $Nb_2O_5$  به پودر سنتز شده اضافه گردید. خواص سرامیک BIT شامل چگالی، فازها، ریز ساختار و خواص دی الکتریک در حضور افزودنی  $Nb_2O_5$  بررسی و با خواص اندازه گیری شده سرامیک



Asenware AW-XDM 300 با اشعه ( $\lambda = 1/542 \text{ \AA}$ ) Cu-  $\alpha$  بررسی گردید. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) مدل (FEG, FEI QUANTA 450) برای مطالعه ریزساختار نمونه‌ها استفاده شد. به منظور اندازه‌گیری خواص دی‌الکتریک، ابتدا نمونه‌ها برای دستیابی به سطحی صاف پولیش و سپس با چسب نقره پوشش داده شدند. ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌ها با دستگاه (LCR-meter (Model OCT1010 تعیین گردید. چگالی و خواص دی‌الکتریک برای سه نمونه اندازه‌گیری و نتیجه به صورت میانگین گزارش گردید.

### ۳- نتایج و بحث

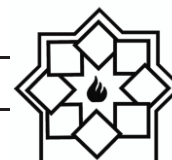
شکل ۱ الگوهای پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه‌های تفجوشی شده را نشان می‌دهد. پیک‌های اصلی تفرق در نمونه‌ها مطابق با الگوی مرجع با کد JCPDS No 35-0795 هستند. در نمونه‌های BIT، BIT - Nb0.3 و BIT - Nb0.6 هیچ‌گونه فاز ثانویه و ناخالصی مشاهده نمی‌شود. بنابراین در این نمونه‌ها تک‌فاز  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  با ساختار اورتورمبیک شناسایی گردید [۱۵، ۸].



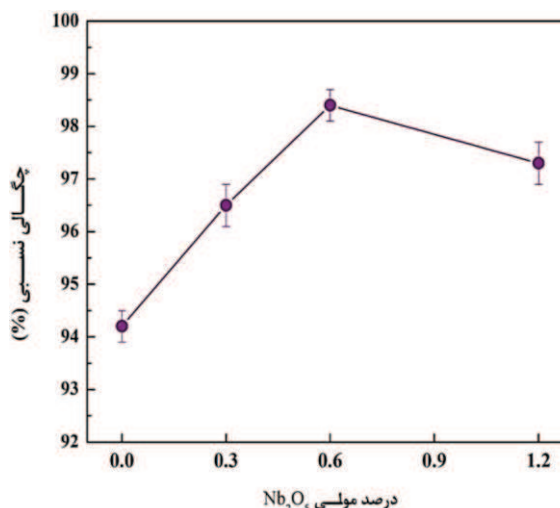
شکل ۱- الگوهای XRD مربوط به نمونه‌های تفجوشی شده با درصد متفاوت  $\text{Nb}_2\text{O}_5$

در الگو پراش مربوط به نمونه Nb1.2 - BIT پیک‌های فاز ثانویه مشاهده می‌شود که این پیک‌ها مربوط به فاز  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  هستند، فاز  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  پیروکلرو مکعبی است که در ترکیبات BIT گزارش می‌گردد [۹، ۱۹]. پیک مربوط به صفحات (۱۱۷) بیش‌ترین شدت را نشان می‌دهد که بیانگر ساختار لایه‌ای ترکیبات BIT است. این پیک شارپ هم چنین بیانگر تک فاز اورتورمبیک با بلورینگی بالا است [۱۱، ۱۵]. در نمونه Nb0.6 - BIT پیک (۱۱۷) بیش‌ترین شدت را نسبت به نمونه‌های دیگر دارد و شدت این پیک در نمونه Nb1.2 - BIT کاهش چشمگیری یافته است. گزارش شده است که در سرامیک‌های BIT، یون  $\text{Ti}^{4+}$  (با شعاع یونی  $0.605 \text{ \AA}$ ) در مکان B شبه پروسکایت می‌تواند با یون‌های فلزی با شعاع یونی بین  $0.58 \text{ \AA}$  تا  $0.65 \text{ \AA}$  جایگزین گردد. با توجه به شعاع یونی  $\text{Nb}^{5+}$  ( $0.645 \text{ \AA}$ ) امکان جایگزینی این یون به جای  $\text{Ti}^{4+}$  در ساختار BIT خواهد بود. بنابراین امکان ورود  $\text{Nb}^{5+}$  در شبکه کریستالی BIT و تشکیل محلول جامد وجود دارد [۱۸]. وجود فاز  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  در سرامیک BIT وقتی درصد افزودنی‌ها افزایش می‌یابد، توسط دیگر محققان نیز گزارش شده است. یکی از دلایل تشکیل این فاز، جایگزینی یون  $\text{Ti}^{4+}$  با یون‌های افزودنی و خروج یون  $\text{Ti}^{4+}$  از شبکه کریستالی و در نتیجه تشکیل فاز  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  عنوان شده است [۹، ۱۶].

در شکل ۲ تغییرات چگالی نسبی نمونه‌های تفجوشی شده برحسب درصد مولی  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  آورده شده‌است. نمونه BIT چگالی پایین حدود ۹۴ درصد را نشان می‌دهد. به طور کلی دستیابی به چگالی مناسب در طی تفجوشی سرامیک‌های BIT دشوار است. در این سرامیک‌ها، به دلیل فشار بخار



بالای اکسید بیسموت، در طی تفجوشی این اکسید تبخیر و منجر به چگالش ضعیف خواهد شد [۲۰، ۲۱].



شکل ۲- تغییرات چگالی نسبی نمونه‌های تفجوشی شده بر حسب درصد مولی  $Nb_2O_5$ .

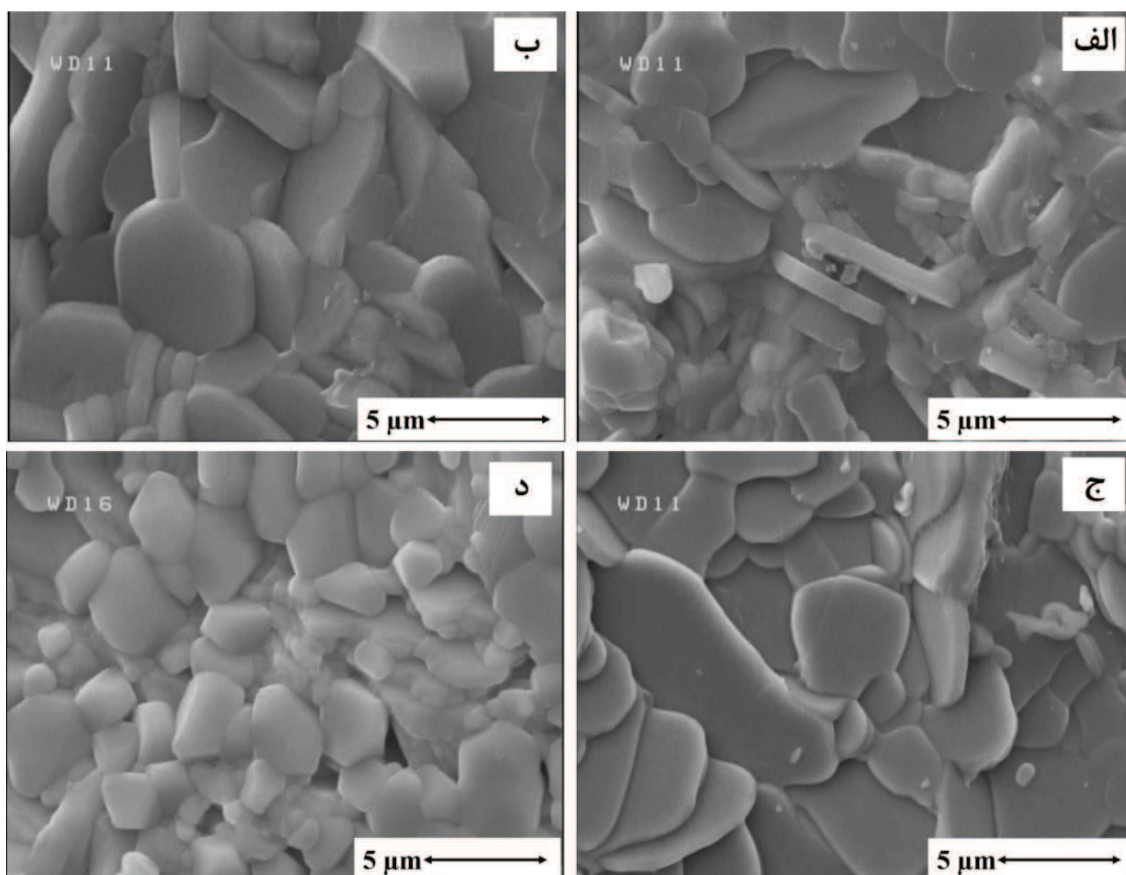
طبق نتایج شکل ۲، استفاده از افزودنی  $Nb_2O_5$  منجر به بهبود قابل توجهی در چگالی سرامیک BIT گردیده است. بیش‌ترین مقدار چگالی برای نمونه  $Nb_0.6$  - BIT به مقدار ۹۸/۴ درصد حاصل شد. به طور کلی افزودنی‌ها از طریق مکانیسم‌های مختلفی از جمله تفجوشی فاز مایع، ایجاد عیوب ساختاری و افزایش نیروی محرکه چگالش می‌توانند منجر به بهبود رفتار چگالش سرامیک‌ها در طی تفجوشی و در نتیجه افزایش چگالی گردند [۲۲].

در مورد برخی از افزودنی‌ها با ظرفیت بالا در سرامیک BIT اشاره شده است که می‌توانند از طریق کاهش تبخیر اکسید بیسموت در طی تفجوشی منجر به بهبود چگالش شوند [۱۰]. با توجه به نقطه ذوب بالای  $Nb_2O_5$  (حدود  $1510^{\circ}C$ )، امکان تشکیل فاز مذاب در طی تفجوشی نخواهد بود. مکانیسمی که برای بهبود چگالش در سرامیک

BIT در حضور افزودنی‌های مخصوصا افزودنی‌های دهنده اشاره شده است کاهش تبخیر اکسید بیسموت در طی تفجوشی و افزایش نیروی محرکه چگالش و در نتیجه دست‌یابی به چگالی بالاتر ذکر شده است [۱۰]. در شکل ۳ تصاویر SEM مربوط به سطح شکست نمونه‌های مختلف نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، افزودنی  $Nb_2O_5$  تأثیر چشمگیری بر ریزساختار سرامیک BIT دارد. ریزساختار بشقابی شکل مشخصه سرامیک‌های BLSFs لایه‌ای است [۹، ۱۴].

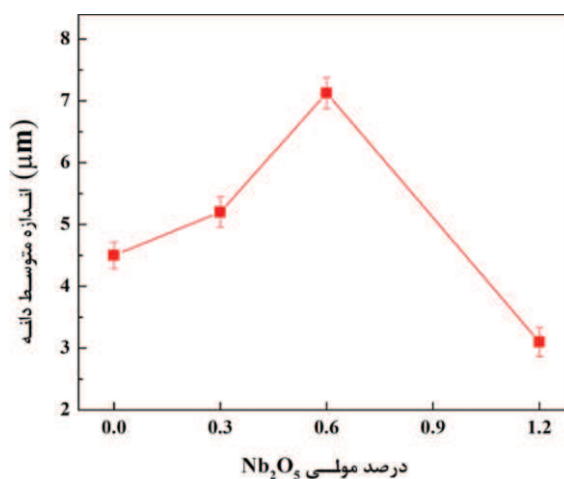
شکل ۴ تغییرات اندازه متوسط دانه نمونه‌ها بر حسب درصد مولی  $Nb_2O_5$  را نشان می‌دهد. با افزودن مقدار کم  $Nb_2O_5$  اندازه دانه سرامیک BIT افزایش یافت و رشد دانه قابل توجهی در نمونه  $Nb_0.6$  - BIT ملاحظه گردید. با افزایش مقدار  $Nb_2O_5$  به ۱/۲ درصد مولی، اندازه دانه در نمونه  $Nb_1.2$  - BIT کاهش چشمگیری یافت و همچنین در این نمونه شکل دانه‌ها نیز از حالت بشقابی خارج و به حالت مکعبی و پنج ضلعی تبدیل شده است. با افزایش مقدار افزودنی این امکان وجود دارد که افزودنی با قرارگیری در مرزهای دانه یا ایجاد فاز ثانویه در مرزهای دانه منجر به کاهش قابلیت تحرک مرزدانه و در نتیجه جلوگیری از رشد دانه و تغییر شکل دانه‌ها نیز گردد [۱۰، ۱۷، ۲۲].

همان‌گونه که در مقدمه اشاره شد، ساختار سرامیک‌های BIT به صورت لایه‌ای است که این ساختار لایه‌ای در نتایج XRD با ایجاد پیک شارپ (۱۱۷) و در تصاویر SEM با ساختار بشقابی شکل مشخص می‌گردد که نشان‌دهنده سرعت رشد متفاوت دانه‌ها در جهات کریستالی مختلف است.



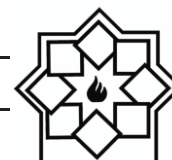
شکل ۳- تصاویر SEM مربوط به سطح شکست نمونه‌های مختلف الف) BIT، ب) BIT - Nb0.3، ج) BIT - Nb0.6 و د) BIT - Nb1.2

بشقابی به مکعبی تغییر کرده است که این تغییر در ریزساختار در شدت پیک (۱۱۷) نیز تاثیر داشته است و مطابق شکل ۱ منجر به کاهش شدید در شدت پیک (۱۱۷) شده است. همچنین حضور فاز پیروکلو مکعبی Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> در سرامیک‌های BIT علاوه بر مشخص شدن در نتایج XRD، در تصاویر SEM نیز به دلیل شکل دانه‌های مکعبی، باعث تغییر از ساختار بشقابی به مکعبی می‌گردد [۵، ۹]. ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌ها اندازه‌گیری شده در فرکانس ۱۰۰ Hz بر حسب درصد مولی Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> در شکل ۵ نشان داده شده است. طبق نتایج استفاده از کمک زینتر Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> تا مقدار ۰/۶ درصد مولی منجر به بهبود قابل



شکل ۴- تغییرات اندازه متوسط دانه نمونه‌ها بر حسب درصد مولی Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

در نمونه BIT - Nb 1.2 ریزساختار از حالت لایه‌ای و

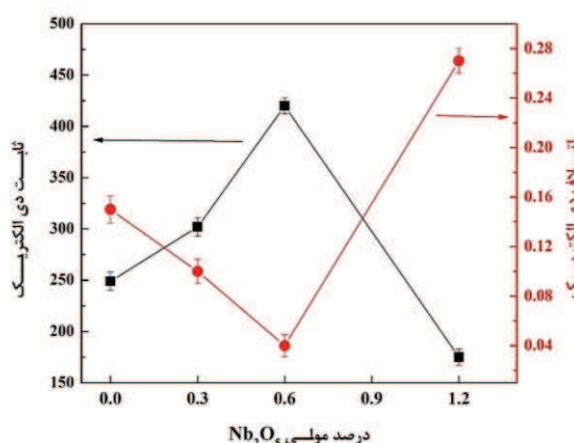


سرامیک دی الکتریک می تواند منجر به حرکت راحت تر دومین ها به دلیل مقاومت کم تر دیواره دومین ها و همچنین کاهش هدایت الکتریکی دانه و مرز دانه و در نتیجه بهبود در خواص دی الکتریک گردد [۲۴، ۲۵]. کاهش شدید در مقدار ثابت دی الکتریک و افزایش شدید در مقدار اتلاف دی الکتریک نمونه  $\text{BIT} - \text{Nb}1.2$  را می توان به اندازه دانه ریز و وجود فاز پیروکلو مکعبی در آن نسبت داد.

شکل ۶ وابستگی ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک سرامیک BIT به اندازه دانه را نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود یک رابطه خطی با ضریب تطابق بالا بین ثابت دی الکتریک با اندازه دانه می تواند وجود داشته باشد. طبق شکل ۶ ب، ارتباط به دست آمده بین اتلاف دی الکتریک و اندازه دانه به صورت تابع نمایی است که می تواند بیانگر وابستگی شدیدتر اتلاف دی الکتریک به اندازه دانه در نظر گرفت. وابستگی شدید اتلاف دی الکتریک به اندازه دانه با نتایج محققان دیگر مطابقت دارد، این که مقدار اتلاف دی الکتریک در سرامیک دی الکتریک با ریزساختار ریزدانه به شدت افزایش می یابد [۲۵]. گزارش شده است با کاهش اندازه دانه ها و افزایش کسر حجمی مرزهای دانه، ضخامت لایه تهی<sup>۱</sup> مرزهای دانه افزایش می یابد که با افزایش ضخامت این لایه ها اتلاف دی الکتریک افزایش خواهد یافت [۲۵].

در شکل ۷ تغییرات ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک نمونه های BIT و  $\text{BIT} - \text{Nb}0.6$  اندازه گیری شده در محدوده فرکانس ۱۰۰ تا ۱۰۰۰۰۰ هرتز در دمای اتاق را

توجه خواص دی الکتریک سرامیک BIT شده است. نمونه  $\text{BIT} - \text{Nb}0.6$  بیش ترین مقدار ثابت دی الکتریک و کم ترین مقدار اتلاف دی الکتریک را دارد. بهبود در خواص دی الکتریک را می توان به چگالی بالاتر و اندازه دانه بزرگ تر نمونه ها نسبت داد.



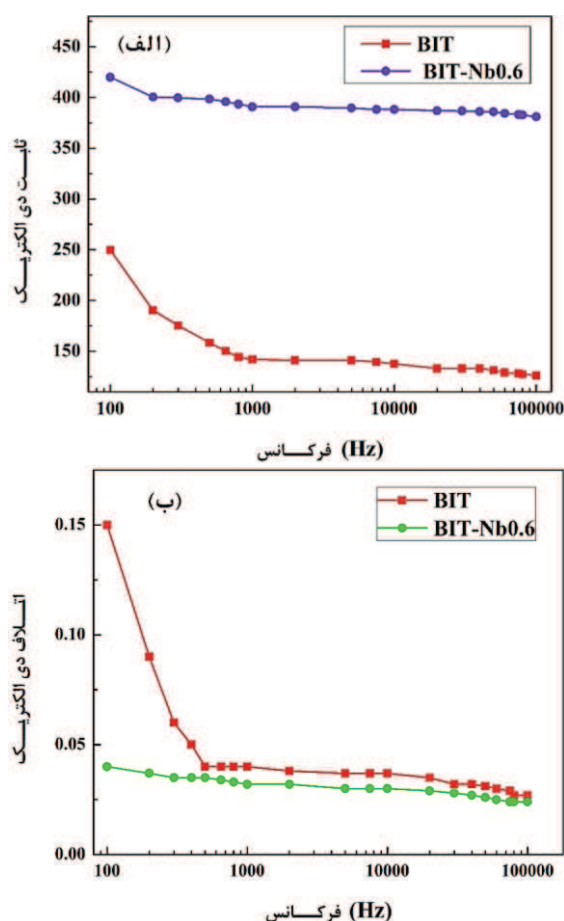
شکل ۵- تغییرات ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک نمونه ها بر حسب درصد مولی  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

گزارش شده است که سرامیک BIT هدایت مخلوط از نوع هدایت یونی اکسیژن و هدایت الکتریکی حفره نشان می دهد [۱۸، ۲۱]. با جایگزینی کاتیون پنج ظرفیتی  $\text{Nb}^{5+}$  به جای کاتیون چهار ظرفیتی  $\text{Ti}^{4+}$ ، برای حفظ خنثایی الکتریکی مقدار عیوب جای خالی اکسیژن و حفره های الکترونی کاهش می یابد. با کاهش مقدار عوامل الکتریکی، هدایت الکتریکی سرامیک BIT کاهش و در نتیجه ثابت دی الکتریک افزایش و اتلاف دی الکتریک کاهش خواهد یافت [۹، ۱۷، ۲۰]. همچنین گزارش شده است جایگزینی یون های با ظرفیت بالاتر در مکان  $\text{Ti}^{4+}$  ساختار BIT منجر به کاهش جریان نشتی و در نتیجه بهبود خواص دی الکتریک خواهد شد [۸، ۱۷، ۲۳]. افزایش اندازه دانه

<sup>۱</sup> depletion layer thickness



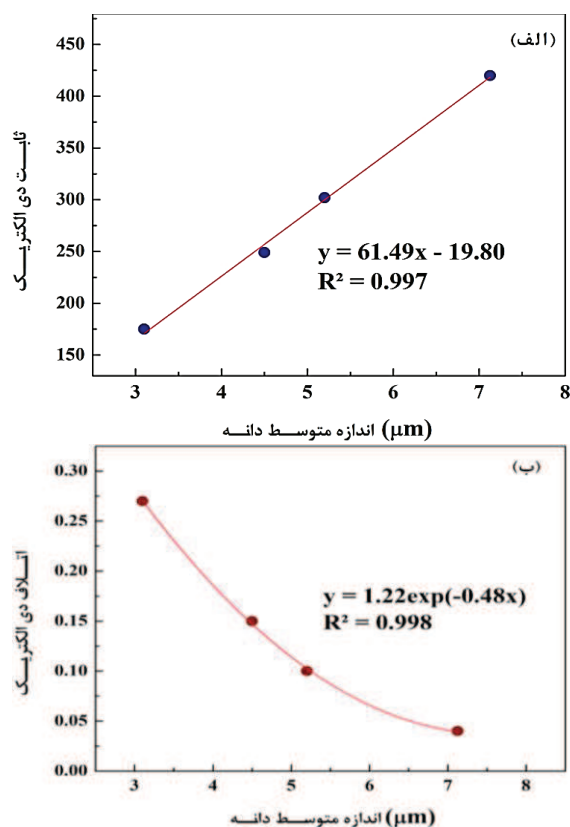
اتلاف دی الکتریک با فرکانس به صورت یک خط تقریباً افقی است.



شکل ۷- تغییرات ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک با فرکانس نمونه‌های BIT و BIT - Nb0.6.

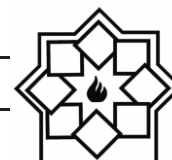
تشکیل دوقطبی‌ها در مواد دی الکتریک از طریق مکانیسم‌های پلاریزاسیون صورت می‌گیرد. یکی از این مکانیسم‌ها، پلاریزاسیون بار فضایی است که در مرزهای بین‌دانه‌ای رخ می‌دهد. این نوع پلاریزاسیون در اکثر دی الکتریک‌ها در فرکانس‌های پایین ایجاد می‌گردد. در مکانیسم‌های مختلف پلاریزاسیون، اندازه دوقطبی‌ها تشکیل شده در آن‌ها با هم متفاوت است. وقتی سرعت چرخش

نشان می‌دهد. یک پراکندگی در خواص دی الکتریک در نمونه BIT در فرکانس‌های پایین مشاهده می‌شود که بیانگر وابستگی خواص دی الکتریک به فرکانس سرامیک BIT در فرکانس‌های پایین است. به گونه‌ای که برای نمونه BIT با افزایش فرکانس از ۱۰۰ به ۱۰۰۰ هرتز، مقدار ثابت دی الکتریک از ۲۴۹ به ۱۴۰ کاهش یافت. این پراکندگی و وابستگی خواص دی الکتریک به فرکانس در نمونه BIT - Nb0.6 به صورت چشمگیری کاهش یافته است.



شکل ۸- وابستگی ثابت دی الکتریک (الف) و اتلاف دی الکتریک (ب) سرامیک BIT به اندازه دانه.

برای نمونه BIT - Nb0.6 با افزایش فرکانس از ۱۰۰ به ۱۰۰۰ هرتز، مقدار ثابت دی الکتریک از ۴۲۰ به ۳۹۴ کاهش یافت. در نمونه BIT - Nb0.6 تغییرات ثابت دی الکتریک و



- ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) ceramic prepared by sol-gel synthesis and solid state reaction method with varying sintering temperature", *Solid State Ionics*, Vol. 334, pp.21-28, 2019.
- [2] Q. Wang, C.M. Wang, J.F. Wang, and S. Zhang, "High performance Aurivillius-type bismuth titanate niobate ( $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ) piezoelectric ceramics for high temperature applications", *Ceramics International*, Vol. 42, pp.6993-7000, 2016.
- [3] D. Thomazini, M.W. Gelfuso, and J.A. Eiras, "Microwave assisted hydrothermal synthesis of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  nanopowders from oxide as raw materials", *Powder technology*, Vol. 222, pp.139-142, 2012.
- [4] Z.P. Cao, C.M. Wang, T.L. Zhao, S.L. Yu, H.Z. Wu, Y.M. Wang, Q. Wang, Y. Liang, Y.N. Wei, Y. Zhang, and Y. Liu, "Piezoelectric properties and thermal stabilities of strontium bismuth titanate ( $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ )", *Ceramics International*, Vol. 41, pp.13974-13982, 2015 .
- [5] D. Jiang, Z. Zhou, R. Liang, and X. Dong, "Highly orientated  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  piezoceramics prepared by pressureless sintering", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 41, pp.1244-1250, 2021.
- [6] Z.L. Guo, C.M. Wang, T.L. Zhao, S.L. Yu, and Z.P. Cao, "Piezoelectric properties and thermal stabilities of cobalt-modified potassium bismuth titanate", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 140, pp.260-265, 2013 .
- [7] S.K. Badge, and A.V. Deshpande, "Effect of pressure of pelletization on dielectric properties of Bismuth Titanate prepared by sol-gel synthesis", *Advanced Powder Technology*, Vol. 29, pp.555-562, 2018.
- [8] S. Xie, J. Xu, Y. Chen, L. Jiang, Z. Tan, R. Nie, Q. Xu, Q. Wang, and J. Zhu, "Poling effect and sintering temperature dependence on fracture strength and fatigue properties of bismuth titanate based piezoceramics", *Ceramics*

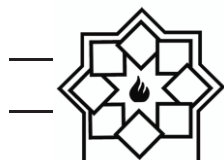
میدان بیش تر از سرعت حرکت دوقطبی گردد (در فرکانس های بالا)، آن مکانیسم پلاریزاسیون غیرفعال می گردد. پس با افزایش فرکانس، مکانیسم های پلاریزاسیون کاهش و مقدار ثابت دی الکتریک کاهش می یابد. با توجه به اینکه اندازه دوقطبی ها در پلاریزاسیون بار فضایی نسبت به موارد دیگر بزرگ تر است و در فرکانس های پایین فعال هستند، بنابراین در فرکانس های پایین، وابستگی خواص دی الکتریک به فرکانس ها می تواند به پلاریزاسیون بار فضایی نسبت داده شود. گزارش شده است در سرامیک BIT حضور افزودنی ها از طریق کاهش عوامل هدایت الکتریکی مانند جاهای خالی اکسیژن باعث وابستگی کمتر خواص دی الکتریکی به فرکانس خواهد شد [۱۰، ۱۱].

#### ۴- نتیجه گیری

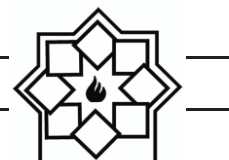
نتایج این تحقیق نشان داد که  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  به عنوان یک افزودنی تأثیر زیادی بر ریزساختار و خواص سرامیک تیتانات بیسموت دارد و تأثیر آن به مقدار  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  بستگی خواهد داشت. استفاده از  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  به مقدار ۰/۶ درصد مولی باعث بهبود قابل توجهی در خواص دی الکتریک سرامیک تیتانات بیسموت گردید به گونه ای که اتلاف دی الکتریک از مقدار ۰/۱۵ به ۰/۰۴ کاهش یافت. با افزایش مقدار  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  به ۱/۲ درصد مولی افت شدید در خواص دی الکتریک BIT ایجاد شد که می توان به اندازه دانه کوچک تر ریزساختار آن و وجود فاز ثانویه پیروکلرو مکعبی نسبت داده شود.

#### مراجع

- [1] S.K. Badge, and A.V. Deshpande, "Study of dielectric and ferroelectric properties of Bismuth Titanate



- abnormality and ferroelectric asymmetry in W/Cr co-doped  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ceramics based on the effect of defect dipoles", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 696, pp.746-753, 2017.
- [17] J. Hou, R.V. Kumar, Y. Qu, and D. Krsmanovic, "B-site doping effect on electrical properties of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  ceramics", *Scripta Materialia*, Vol. 61(6), pp.664-667, 2009.
- [18] X. Xie, Z. Zhou, R. Liang, and X. Dong, "Significantly enhanced piezoelectric performance in  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -based high-temperature piezoceramics via oxygen vacancy defects tailoring", *Journal of Materiomics*, Vol. 7(1), pp.59-68, 2021.
- [19] H. Ahmadimoghadam, and M. Maleki Shahraki, "The effect of sintering parameters on the microstructure and dielectric properties of bismuth titanate", *Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering*, Vol. 9 (2), pp. 9-20, 2020.
- [20] D.P. Shih, A. Aguadero, and S.J. Skinner, "Improvement of ionic conductivity in A-site lithium doped sodium bismuth titanate", *Solid State Ionics*, Vol. 317, pp.32-38, 2018.
- [21] Y. Chen, Z. Pen, Q. Wang, and J. Zhu, "Crystalline structure, ferroelectric properties, and electrical conduction characteristics of W/Cr co-doped  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ceramics", *Journal of alloys and compounds*, Vol. 612, pp.120-125, 2014.
- [22] M. Barsoum and M.W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*, CRC press, 2002 .
- [23] M. Villegas, T. Jardiel, A.C. Caballero, and J.F. Fernandez, "Electrical properties of bismuth titanate based ceramics with secondary phases", *Journal of electroceramics*, Vol. 13, pp.543-548, 2004.
- [24] J.W. Lee, and J.H. Koh, "Grain size effects on the dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics for supercapacitor applications", *Ceramics International*, Vol. 41(9), pp.10442-10447, 2015.
- International, Vol. 44(16), pp.20432-20440, 2018.
- [9] C. Lavado, and M.G. Stachiotti, " $\text{Fe}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$  co-doping effects on the properties of Aurivillius  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 731, pp.914-919, 2018.
- [10] L. Sheng, X. Du, Q. Chao, P. Zheng, W. Bai, L. Li, F. Wen, W. Wu, and L. Zheng, "Enhanced electrical properties in Nd and Ce co-doped  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  high temperature piezoceramics", *Ceramics International*, Vol. 44, pp.18316-18321, 2018.
- [11] R. Bokolia, O.P. Thakur, V.K. Rai, S.K. Sharma, and K.J.C.I. Sreenivas, "Dielectric, ferroelectric and photoluminescence properties of  $\text{Er}^{3+}$  doped  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ferroelectric ceramics", *Ceramics International*, Vol. 41(4), pp.6055-6066, 2015 .
- [12] R. Bhattacharyya, and S. Omar, S., "Electrical conductivity study of B-site Ga doped non-stoichiometric sodium bismuth titanate ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 746, pp.54-61, 2018 .
- [13] F. Yang, P. Wu, and D.C. Sinclair, "Enhanced bulk conductivity of A-site divalent acceptor-doped non-stoichiometric sodium bismuth titanate", *Solid State Ionics*, Vol. 299, pp.38-45, 2017 .
- [14] O. Subohi, C.R. Bowen, M.M. Malik, and R. Kurchania, "Dielectric spectroscopy and ferroelectric properties of magnesium modified bismuth titanate ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 688, pp.27-36, 2016 .
- [15] S.K. Badge, and A.V. Deshpande, "Effect of vanadium doping on structural, dielectric and ferroelectric properties of bismuth titanate ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) ceramics", *Ceramics International*, Vol. 45, pp.15307-15313, 2019.
- [16] Y. Chen, S. Xie, H. Wang, Q. Chen, Q. Wang, J. Zhu, and Z. Guan, "Dielectric



- [25] Q. Zhang, J. Zhai, B. Shen, H. Zhang, and X. Yao, "Grain size effects on dielectric properties of barium strontium titanate composite ceramics," *Materials Research Bulletin*, Vol. 48, pp. 973–977, 2013.

## Investigation the Effect of Niobium Oxide Additive on the Dielectric Properties of Bismuth Titanate

Fatemeh Alidoosti Shahraki, Hajar Ahmadi Moghadam\*

Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Shahrekord University,  
Shahrekord, Iran.

\*hajar.ahmadi@sku.ac.ir

**Abstract:** In the present project, the use of scarp electronic components in the synthesis of Bismuth titanate ceramic has been attracted as a lead-free ferroelectric due to its high Curie temperature in high temperature applications as well as high frequency applications. In this study, the effect of niobium oxide as an additive on the microstructure and dielectric properties of bismuth titanate ceramic was investigated. For this purpose, niobium oxide was added to bismuth titanate, synthesized by the solid state method, in the amounts of 0.3, 0.6 and 1.2 mole %. The results showed that niobium oxide has a significant effect on the microstructure and dielectric properties of bismuth titanate ceramic. The addition of niobium oxide improved the density and the densification of bismuth titanate ceramics. For a sample containing mole % of niobium oxide, the highest density was obtained at 98% of the theoretical density. The amount of 0.6 mole % of niobium oxide is reported as the optimal value. In this sample, the highest dielectric constant (420) and the least amount of dielectric loss (0.04) were obtained. Also, the dependence of the dielectric properties of this sample on the frequency was less than bismuth titanate. Improvements in the dielectric properties of bismuth titanate can be attributed to grain growth and higher density by the addition of niobium oxide additive. The results of this study show that the grain size of bismuth titanate ceramic will have a significant effect on dielectric constant and dielectric loss.

**Keywords:** Bismuth titanate, Niobium Oxide, Microstructure, Dielectric constant, Dielectric loss.