

مطالعه تاثیر افزودن بیسموت به دو صورت قبل و بعد از کلسیناسیون بر خواص الکتریکی پیزوسرامیک‌های $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$

راضیه حیاتی*^۱، محمد علی بهره ور^۲

۱- استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

۲- دانشیار، پژوهشکده نیمه‌هادی‌ها، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

*مسئول مکاتبات: r.hayati@yu.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۱/۰۵، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۴/۲۴)

چکیده: ترکیب پیزوالکتریک عاری از سرب $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ (BCZT) با استفاده از روش متداول سرامیک‌ها سنتز و اثر افزودن ۱/۰٪ مولی Bi_2O_3 بر فرایند زینتر و خواص دی الکتریک، فروالکتریک و پیزوالکتریک این ترکیب مطالعه شد. در راستای کاهش اتلاف بیسموت در دماهای بالای کلسیناسیون و زینتر BCZT، دو روش متفاوت برای افزودن بیسموت به ساختار این ترکیب بکار گرفته شد، در روش اول، Bi_2O_3 مطابق فرمولاسیون $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})_{1-x}\text{Bi}_{3x/2}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ با جبران بار در مکان‌های A-ی ساختار با سایر مواد اولیه مخلوط گردید و در روش دوم، ابتدا ترکیب BCZT سنتز و سپس Bi_2O_3 بدون جبران بار با این ترکیب مخلوط شد و پس از شکل دهی، سرامیک‌های BCZT-Bi زینتر گردیدند. آنالیزهای فازی و ریزساختاری با استفاده از تکنیک پراش اشعه‌ی X (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام گردید. نمودارهای وابستگی دمای و فرکانسی خواص دی الکتریک، بیانگر آن بود که با اضافه کردن ۱/۰٪ مولی Bi_2O_3 این سرامیک‌ها از رفتار طبیعی مواد فروالکتریک تبعیت می‌کنند. نتایج به دست آمده حاکی از آن بود که اضافه کردن بیسموت بعد از سنتز BCZT نسبت به روش دوم در افزایش چگالی و بهبود خواص الکتریکی موثرتر می‌باشد. در دمای زینتر 1350°C برای ترکیب BCZT-Bi0.1 ضرایب پیزوالکتریک مستقیم و معکوس، فاکتور جفت‌شدگی الکترومکانیکی و قطبش باقی مانده به ترتیب $d_{33}^* = 675$ ، $d_{33} = 325$ pC/m و $k_p = 0.42$ ، pm/V و $P_r = 10.4$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ به دست آمد، که به دانه‌های بزرگ‌تر و دانسیته بالاتر این ترکیب نسبت داده شد.

واژه‌های کلیدی:

پیزوسرامیک عاری از سرب، BCZT، Bi_2O_3 ، زینتر، خواص الکتریکی.

۱- مقدمه

تیتانات باریم (BaTiO_3 , BT) اولین ترکیب پیزوالکتریک بدون سرب است که در سال‌های ۴۳-۱۹۴۰ معرفی شد [۲]، در سال‌های اخیر بیشترین حجم مطالعات به خانواده‌های نایوبات‌های قلیایی سدیم-پتاسیم ($(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$) و تیتانات بیسموت-سدیم ($(\text{Bi},\text{Na})\text{TiO}_3$) اختصاص یافته است. با این حال، تیتانات باریم بخاطر خواص دی الکتریک [۳-۴] و نیمه رسانایی [۵-۶]، در

در ۵۰ سال گذشته، ترکیب تیتانات-زیرکونات سرب ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$: PZT) به خاطر دارا بودن خواص پیزوالکتریک و الکترومکانیکی بالا بیش از سایر ترکیب‌های پیزوالکتریک بکار گرفته شدند. 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

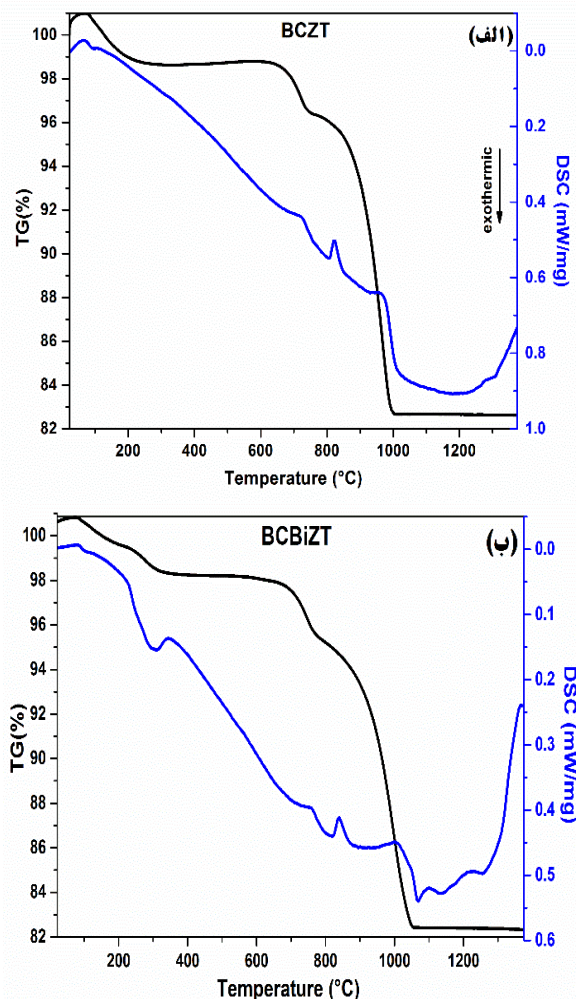
شده اند. در ترکیب‌های خانواده‌ی BZT-xBCT، در یک مقاله اثر افزودن Bi_2O_3 قبل از کلسیناسیون بر روی ترکیب $\text{Ba}_{0.99}\text{Bi}_{2x/3}\text{Ca}_{0.01}\text{Zr}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_3$ بررسی شده است [۱۴] و در مقاله دیگری اثر افزودن Bi_2O_3 به صورت افزودنی قبل از زینتر بر خواص الکتریکی ترکیب BZT-50BCT مطالعه گردید [۱۵]. در این مطالعه مقدار ۰/۱ درصد مولی Bi_2O_3 به دو صورت قبل و بعد از فرایند کلسیناسیون به ترکیب BZT-50BCT افزوده شد و تاثیر آن‌ها بر چگالی، ریزساختار و خواص دی‌الکتریک، فروالکتریک و پیزوالکتریک ترکیب BCZT مقایسه گردید.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

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٪)، اکسید زیرکونیوم (۹۹/۵٪) و اکسید بیسموت (۹۹/۵٪). در روش اول، بیسموت طبق فرمولاسیون $[(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})_{1-x}\text{Bi}_{3x/2}](\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ($x=0.001$) (با نام اختصاری BCZT $\text{Bi}_{0.1}$) با مواد اولیه مخلوط گردید. 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 محتویات ظروف در خشک کن با دمای 90°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند و فرایند کلسیناسیون در دمای 1300°C به مدت ۳ ساعت انجام شد. یک مرحله خردایش مجدد بر روی پودرهای حاصل از کلسیناسیون انجام شد که در روش دوم، در این مرحله مقدار ۰/۱٪ مولی Bi_2O_3 به ترکیب BCZT سنتز شده اضافه (با نام اختصاری BCZT+0.1Bi) و در حین آسیاب مخلوط‌سازی انجام گردید. سپس پودرهای سنتز شده با اعمال فشار اولیه به صورت قرص‌هایی با قطر ۱۰ mm و ضخامت حدود ۱/۵ mm شکل دهی شدند و با استفاده از دستگاه فشار ایزواستاتیک سرد (CIP 100 E, Paul-Otto Weber GmbH, Remshalden, Germany)، فشار نهایی 300MPa بر نمونه‌ها اعمال شد. نمونه‌ها در بوت‌های زیرکونیایی

مقالات بسیار زیادی بررسی شده است. قابلیت BT برای تشکیل محلول‌های جامد با سایر ترکیب‌های پروسکایتی چون BaZrO_3 و CaTiO_3 باعث ایجاد ترکیب نوپای $(\text{Ba,Ca})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ به عنوان ترکیب جدیدی از پیزوالکتریک‌های بدون سرب شده است. در سال ۲۰۰۹، کار بزرگ لیو و رن [۷] در دستیابی به خواص پیزوالکتریک خوب برای ترکیب $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})(\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})\text{O}_3$ (BZT-50BCT)، موج جدیدی در توسعه پژوهش در این دسته از مواد بدون سرب ایجاد کرد. ضرایب پیزوالکتریک معادل و حتی بزرگتر از انواع PZT نرم ($d_{33} > 500\text{ pC/N}$ و $d_{33}^*(0.5\text{ kV/mm}) \approx 1100\text{ pm/V}$) نشان 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 نتوانسته جایگزین سیستم‌های فروالکتریک پایه سربی شود. برخلاف سیستم‌های پایه سربی، ناحیه‌ی مرز فازی PPT در سیستم BZT-BCT شدیداً وابسته به دما است. سایر مشکلات مربوط به این سیستم دمای کوری پایین ($\sim 85^\circ\text{C}$) و دمای زینتر بالای آن ($\sim 1500^\circ\text{C}$) می‌باشند. کمک زینترهایی چون CeO_2 [۷]، Y_2O_3 [۸] و CuO [۹] علاوه بر کاهش دمای زینتر تا 1350°C ، ضرایب d_{33} ترکیب BZT-50BCT را نیز حفظ کرده اند. یکی از مهمترین افزودنی‌هایی که تاکنون اثر آن در بسیاری از ترکیب‌های دی‌الکتریک، فروالکتریک و پیزوالکتریک مورد بررسی قرار گرفته است، اکسید بیسموت (Bi_2O_3) می‌باشد. اهمیت بیسموت عمدتاً به خاطر شباهت ماهیت شیمیایی و آرایش الکترونی آن به Pb^{2+} می‌باشد که عامل افزایش خواص الکتریکی در سرامیک‌های پایه‌ی سرب است. طبق بررسی‌های انجام شده، اکسید بیسموت در سیستم‌های پیزوالکتریکی چون PZT [۱۰]، KNN [۱۱] و BNT [۱۰] باعث بهبود خواص فروالکتریک و پیزوالکتریک شده، اما در ترکیب‌های BT [۱۲] و BZT [۱۳] عمدتاً منجر به رفتار واهلشگری^۲ شده است. در اکثر مقالات موجود اکسید بیسموت به شکل آلاینده و در تعداد کمی از آن‌ها بیسموت به صورت افزودنی (کمک زینتر) به ترکیب‌های مورد نظر اضافه

در مورد ترکیب $BCZTBi_1$ نیز مخلوط $BaCO_3$ ، $CaCO_3$ ، TiO_2 و ZrO_2 و Bi_2O_3 مطابق فرمولاسیون $[(Ba_{0.85}Ca_{0.15})_1-xBi_{3x/2}](Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ تهیه و آنالیز حرارتی بر روی پودر مورد نظر انجام گرفت.



شکل (۱): آنالیز حرارتی همزمان (STA) مخلوط مواد اولیه‌ی تشکیل دهنده‌ی ترکیب: (الف): BCZT و (ب): $BCZTBi_{0.1}$

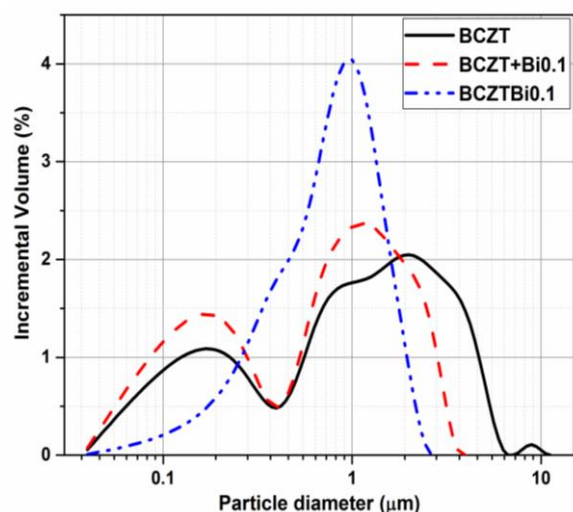
این آزمون با آهنگ گرمایش $5^{\circ}C/min$ در اتمسفر هوا انجام شد. نمودارهای STA ترکیب BCZT را می‌توان به ۴ بخش مجزا تقسیم کرد، به طوری که کاهش وزن نمودارهای TG در سه مرحله اتفاق می‌افتد. در نمودارهای TG پودر $BCZTBi$ مشابه BCZT خالص سه مرحله کاهش وزن مشاهده شد. به جز پیک

در پوشیده در محدوده‌ی دمایی $1550-1350^{\circ}C$ به مدت ۴ ساعت زینتر شدند.

نمونه‌هایی با ضخامت نهایی ۱mm تهیه و چگالی آن‌ها با استفاده از روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد. شناسایی ساختار بلوری فازهای موجود با استفاده از تکنیک پراش اشعه‌ی X (D8 Xpert) با تابش $Cu\ ka$ (Advance, Bruker Inc., Germany) و 2θ و زمان نگهداری ۱ ثانیه انجام و به کمک نرم افزار X-pert high score فازهای موجود و ساختار بلوری آن‌ها ارزیابی شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Model MIRA3 XMU, TESCAN, Czech) سطوح پولیش شده نمونه‌های موجود مورد بررسی قرار گرفت. به منظور اندازه‌گیری خواص الکتریکی، سطوح نمونه‌ها با استفاده از خمیر نقره (Silver paste, Gwent group) (of companies, Gwent, United Kingdom) الکترودگذاری و برای حصول اطمینان از اتصال اهمیک در دمای $400^{\circ}C$ به مدت ۱ ساعت حرارت دهی شدند. تغییرات قطبش و کرنش با میدان الکتریکی توسط مدار ساینر-تاور (Sawyer Tower) اصلاح شده و مجهز به یک سنسور جابجایی نوری (Model D63, Philtec) (Inc., Annapolis, USA) با استفاده از از سیگنال‌های مثلی یک قطبی و دو قطبی $3kV/mm$ و در فرکانس ۱ هرتز انجام گرفت. اندازه‌گیری تغییرات نفوذپذیری با دما با استفاده از دستگاه امپدانس آنالیزر (Precision LCR Meter 4192A, Hewlett-Packard, California, USA) مجهز به یک کوره باکسی دقیق (LE 4/11/R6, Nabertherm GmbH, Lilienthal, Germany) در محدوده دمایی و فرکانسی به ترتیب $200-22^{\circ}C$ و $10^6 Hz$ -۱/۱ انجام شد.

۳- نتایج و بحث

شکل (۱) آنالیز حرارتی DSC-TG مربوط به ترکیب BCZT خالص و ترکیب $BCZTBi_{0.1}$ را نشان می‌دهد. به منظور بررسی رفتار حرارتی BCZT خالص از پودر استوکیومتری مخلوط ZrO_2 و TiO_2 ، $CaCO_3$ ، $BaCO_3$ استفاده گردید.

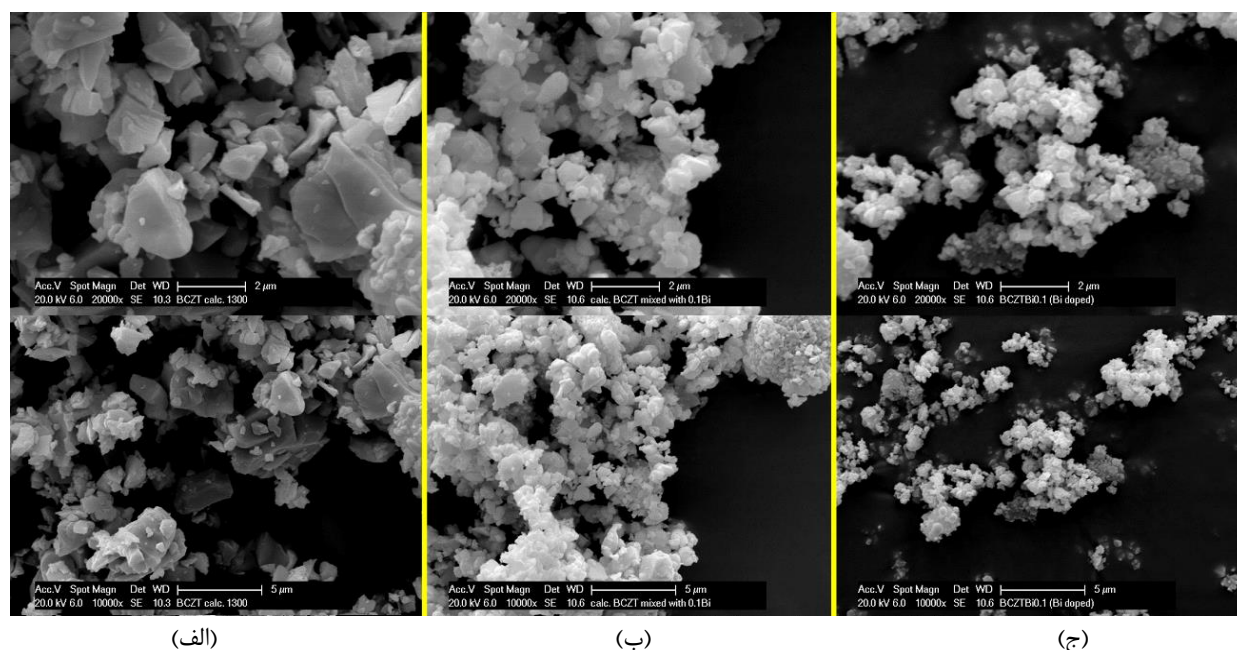


شکل (۲): آنالیز توزیع اندازه ذرات پودرهای BCZT خالص و BCZT اصلاح شده با بیسموت

همان طور که مشاهده می‌شود، هر دو نوع پودر BCZT خالص و BCZT+Bi که کلسیناسیون یکسانی داشتند، از توزیع اندازه ذرات دوگانه برخوردارند، اما پودر BCZTBi دارای ذرات یکنواختی با اندازه‌ی کوچکتر از دو پودر دیگر می‌باشد. شکل (۳) تصاویر SEM مربوط به پودرهای BCZT خالص، BCZT+0.1Bi و BCZTBi_{0.1} پس از کلسیناسیون در دمای ۱۳۰۰°C را نشان می‌دهد.

گرمای حدود ۳۰۰°C، در بازه‌ی دمای محیط تا حدود ۱۰۰۰°C تفاوتی در نمودارهای مربوط به BCZT و BCZTBi دیده نمی‌شود. این پیک گرمای می‌تواند به هیدراته شدن احتمالی کربنات کلسیم مربوط باشد که یک واکنش حرارت زا می‌باشد. مرحله آخر که از دمای ۱۰۰۰°C شروع می‌شود بیانگر اتمام خروج CO₂ و آغاز واکنش تشکیل ترکیب BCZT می‌باشد. کاهش وزن این مرحله در نمودار TG تقریباً صفر بود. در این مرحله نمودار DSC مربوط به BCZT خالص با یک پیک گرمای پهن در حدود ۹۶۸°C همراه بود که بازه‌ی دمایی ۱۳۰۰-۱۰۰۰°C را در بر می‌گیرد و نشان دهنده ماهیت نفوذی بودن واکنش تشکیل فاز BCZT می‌باشد. در مورد ترکیب BCZTBi در این مرحله پیک‌های گرمای تیزی در دماهای تقریبی ۱۰۵۰، ۱۱۵۰ و ۱۲۵۰°C مشاهده شد که احتمالاً به تشکیل و تجزیه‌ی ترکیب‌های میانی حاوی بیسموت از جمله [۱۶] Bi₂Ti₄O₁₁ و [۱۷] Bi₄Ti₃O₁₂ در این بازه‌ی دمایی مربوط می‌باشند.

توزیع اندازه‌ی ذرات پودرهای BCZT خالص و پودرهای اصلاح شده با Bi₂O₃ پس از کلسیناسیون در دمای ۱۳۰۰°C در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل (۳): تصاویر SEM مربوط به پودرهای: (الف) BCZT خالص، (ب) BCZT+0.1Bi و (ج) BCZTBi_{0.1} قبل از پرس

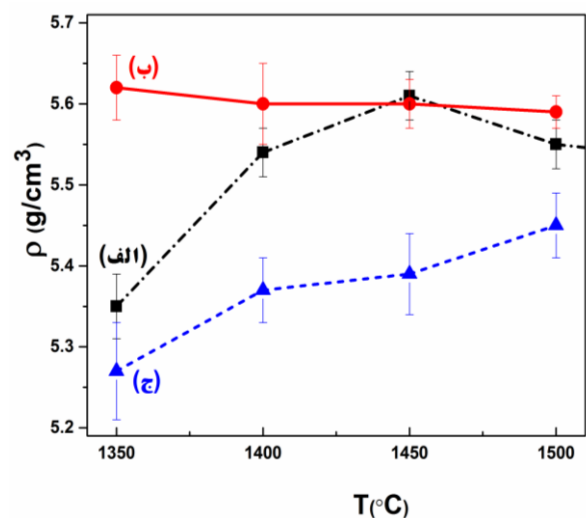
در این نمودارها کاملاً مشهود است که رفتار نمونه های BCZT خالص، $BCZT+0.1Bi$ و $BCZTBi_{0.1}$ با هم متفاوت می باشد. در مورد ترکیب BCZT خالص با افزایش دمای زینتر تا $1450^{\circ}C$ ، با کم شدن تخلخل های نمونه، چگالی افزایش یافت و سپس با افزایش بیشتر دما و بزرگ تر شدن دانه ها و در نتیجه تخلخل ها، مجدداً چگالی کاهش یافت [۱۸]. در مورد نمونه های $BCZT+0.1Bi$ و $BCZTBi_{0.1}$ حتی بیشتر از BCZT خالص بود.

سازوکار تشکیل ترکیب BCZT پیچیده می باشد و اضافه کردن Bi_2O_3 به علت تبخیرپذیری و فراریت بالای آن سازوکار تشکیل را پیچیده تر هم می کند. طبق نمودار فازی $Bi_2O_3-TiO_2$ ، ترکیب تیتانات بیسموت با فرمول $Bi_4Ti_3O_{12}$ می تواند در دماهای میانی کلسیناسیون و زینتر ترکیب BCZT آلاینده با Bi تشکیل شود. این ترکیب در دمای تقریبی $700^{\circ}C$ تشکیل می شود و تا حدود $1150^{\circ}C$ پایدار می باشد [۱۹]، بنا بر این در صورت تشکیل فاز تیتانات بیسموت احتمال حفظ بیسموت در دماهای بالای $1000^{\circ}C$ بیشتر است. چگالی کمتر نمونه های BCZT آلاینده با بیسموت را می توان به تبخیر Bi_2O_3 در این نمونه ها نسبت داد که تخلخل های بیشتری را در مقایسه با ترکیب بدون بیسموت بر جای گذاشته است. از طرفی نمونه هایی که در آن ها بیسموت بعد از کلسیناسیون و به عنوان افزودنی اضافه شده است، در کل فرایند زینتر چگالی بیش از ۹۵٪ چگالی تئوری داشتند و اضافه کردن Bi_2O_3 به شکل کمک زینتر با بهبود رفتار زینتر در کاهش دمای زینتر BCZT موثر بوده و در کمترین دمای زینتر بیشترین مقدار چگالی برای این ترکیب مشاهده شد.

شکل (۵) تصاویر SEM مربوط به نمونه های BCZT اصلاح شده با بیسموت با دو روش اضافه کردن قبل و بعد از کلسیناسیون را در دو دمای زینتر مختلف مقایسه می کند. در دمای $1350^{\circ}C$ هر دو نمونه از اندازه دانه های تقریباً برابری برخوردار بودند، اما مقدار تخلخل های باز در نمونه ی $BCZTBi_{0.1}$ نسبت به نمونه ی $BCZT+0.1Bi$ بیشتر بود که این تصاویر به خوبی با اطلاعات چگالی هم خوانی دارند. با افزایش دمای زینتر، رشد دانه در هر

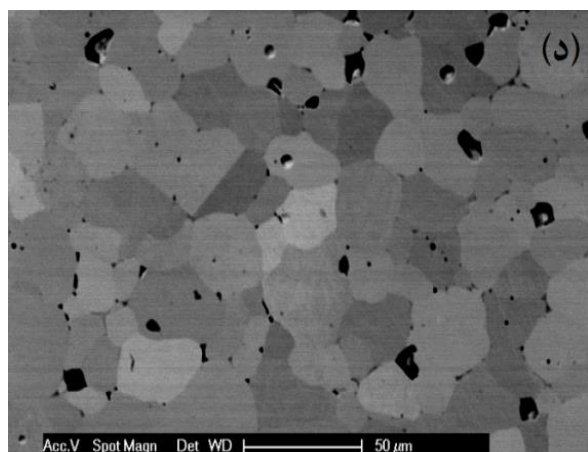
این تصاویر با نتایج به دست آمده از تست PSA هم خوانی دارد. نمونه ی BCZT خالص از ذرات ریز و درشتی تشکیل شده است که در بازه ی زیر میکرون و چند میکرونی بودند. در مورد پودر $BCZT+Bi$ نیز توزیع اندازه ی ذرات به صورت دو گانه می باشد و از ذرات ریز زیر میکرونی و آگلومره های چند میکرونی تشکیل شده است. توزیع ذرات پودر $BCZTBi$ به صورت یکنواخت بوده و از اندازه ی کوچکتری در مقایسه با دو پودر دیگر برخوردار می باشند. با توجه به این که توزیع اندازه ذرات پودر نقش مهمی در افزایش چگالی خام و در نهایت چگالی قطعه پس از زینتر دارد، انتظار می رود نمونه های BCZT و $BCZT+Bi$ به چگالی بالاتری پس از زینتر دست یابند.

شکل (۴) چگالی نمونه های BCZT خالص و نمونه های اصلاح شده با اکسید بیسموت قبل ($BCZTBi_{0.1}$) و بعد از کلسیناسیون ($BCZT+0.1Bi$) که در بازه ی دمایی $1350-1500^{\circ}C$ زینتر شده اند را مقایسه می کند.



شکل (۴): مقایسه ی چگالی نمونه های: (الف): BCZT خالص، (ب): $BCZT+0.1Bi$ و (ج): $BCZTBi_{0.1}$ در بازه ی دمایی زینتر $1350-1500^{\circ}C$

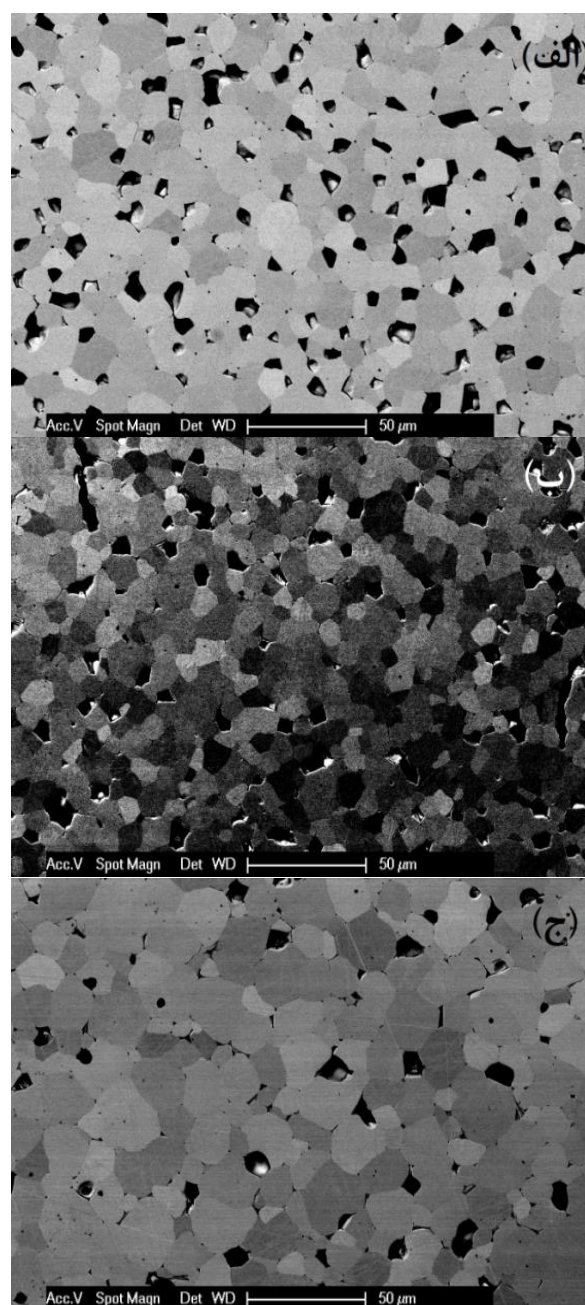
بالاترین چگالی BCZT خالص در دمای زینتر $1450^{\circ}C$ به دست آمد، در حالی که چگالی نمونه های اصلاح شده با بیسموت تفاوت قابل ملاحظه ای دارند و به روش سنتز آنها وابسته می باشد.

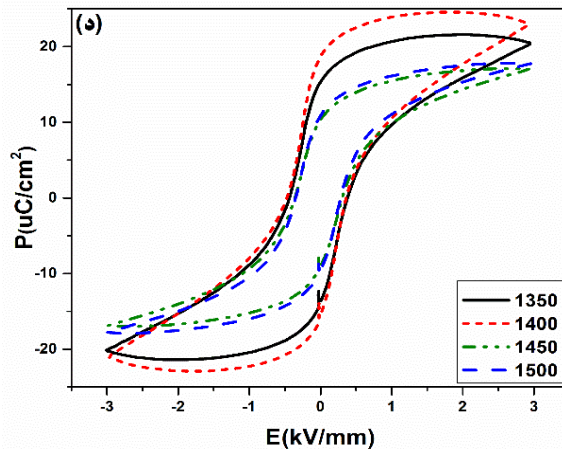
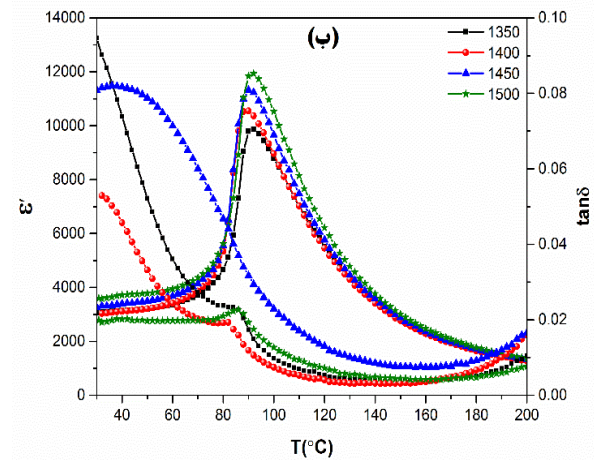
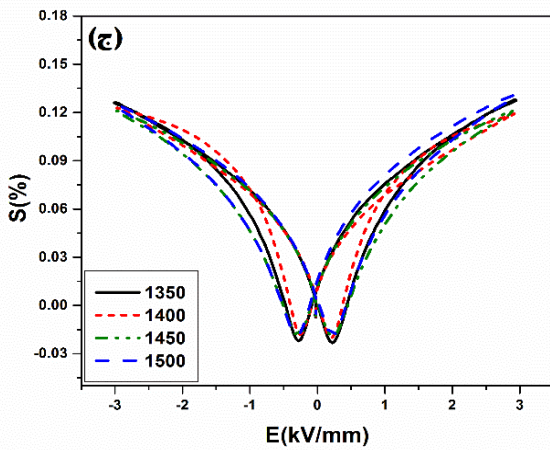
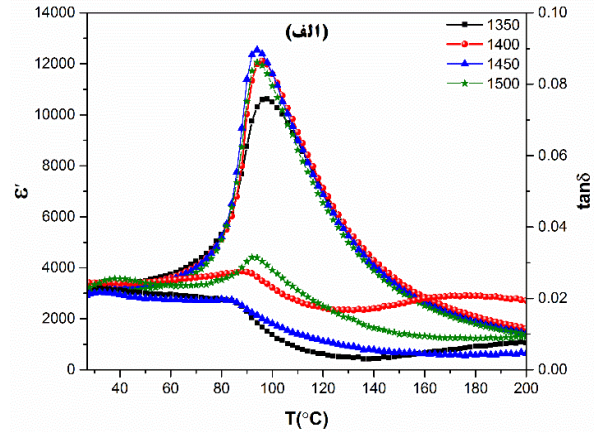
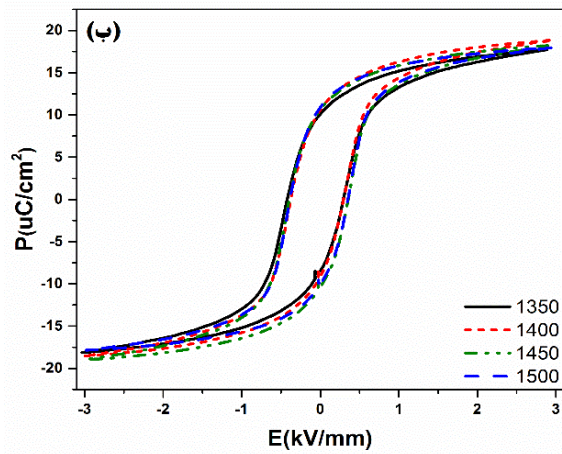


شکل (۵): تصاویر SEM نمونه‌های: (الف و ج): $BCZT+Bi_{0.1}$ و (ب و د): $BCZT+0.1Bi$. به ترتیب در دماهای زینتر $1350^{\circ}C$ و $1500^{\circ}C$ (تصویربرداری با استفاده از الکترون‌های برگشتی و بر اساس کانتراست جهت گیری دانه‌ها انجام شده است، در نتیجه رنگ‌های خاکستری مختلف نشان دهنده جهت گیری‌های متفاوت دانه‌ها می باشد)

شکل (۶) تغییرات ϵ' و $\tan\delta$ با دما برای نمونه‌های $BCZT$ اصلاح شده با Bi_2O_3 در بازه‌ی دمای زینتر و در فرکانس $1kHz$ را نشان می‌دهد. در ترکیب $BCZT+Bi_{0.1}$ با افزایش دمای زینتر مقدار بیشینه ثابت دی الکتریک افزایش و دمای کوری کاهش یافته است. ماکزیم ثابت دی الکتریک در ترکیب $BCZT+0.1Bi$ بیشتر از $BCZT+Bi_{0.1}$ می‌باشد و میزان اتلاف در دماهای نزدیک دمای اتاق کمتر از نمونه‌های آلاینده با بیسموت می‌باشد که این رفتار به چگالی بالاتر و تخلخل‌های کمتر این نمونه‌ها نسبت داده می‌شود. با افزایش فرکانس مقدار فاکتور اتلاف و نیز ثابت دی الکتریک کاهش می‌یابد.

دو نمونه مشاهده شد که افزایش در نمونه‌ی $BCZT+0.1Bi$ بیشتر بود. دلیل این امر را می‌توان به تخلخل‌های بیشتر نمونه‌ی $BCZT+Bi_{0.1}$ نسبت داد، در این نمونه‌ها بخش اعظم افزایش دما در فرایند زینتر صرف از بین بردن تخلخل‌ها می‌شود و رشد دانه کمتری رخ می‌دهد. در مقابل در نمونه‌های $BCZT+0.1Bi$ که از ابتدا از چگالی خوبی برخوردار بودند، افزایش دمای زینتر منجر به رشد بیشتر دانه‌ها شده است.

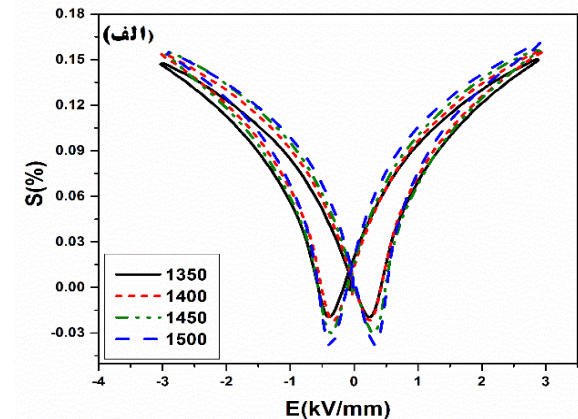




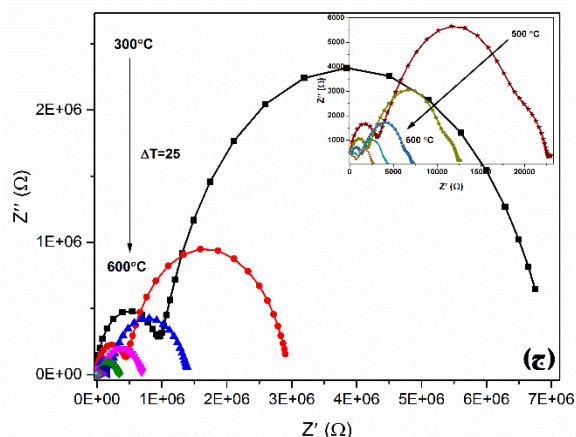
شکل (۶): تغییرات نفوذپذیری دی الکتریک و فاکتور اتلاف با دما در فرکانس اندازه گیری ۱kHz برای ترکیب‌های: (الف) BCZT+Bi0.1 و (ب): BCZTBi0.1 در دماهای مختلف زیتر

شکل (۷-الف تا د) منحنی‌های پروانه ای تغییرات کرنش با ولتاژ و منحنی‌های هیستریزس قطبش-ولتاژ در حالت دوقطبی برای هر دو سری نمونه‌های اصلاح شده با بیسموت را نشان می دهند.

شکل (۷): نمودارهای هیستریزس کرنش-میدان و قطبش-میدان در حالت دوقطبی در فرکانس اندازه گیری ۱Hz: (الف و ب): ترکیب BCZT+0.1Bi و (ج و د): ترکیب BCZTBi0.1 در دماهای زیتر مختلف



همان طور که مشاهده می شود مقدار کرنش در نمونه‌های BCZT+0.1Bi در تمام دماها بیشتر از نمونه‌های BCZTBi0.1

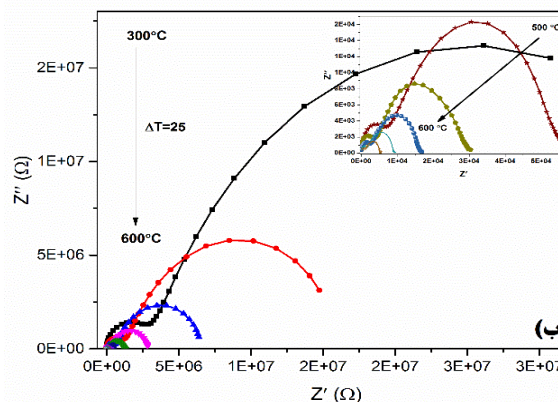
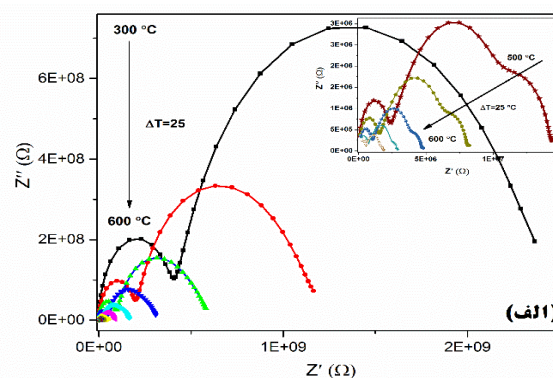


شکل (۸): تغییرات امپدانس موهومی بر حسب امپدانس حقیقی در دماهای مختلف برای نمونه‌های (الف) BCZT خالص، (ب) BCZT+0.1Bi و (ج) BCZTBi_{0.1} (رنگ‌های داخل شکل نشان دهنده دماهای مختلف می‌باشد و اندازه‌گیری‌ها با فواصل دمایی ۲۵°C انجام شده‌اند. در این نمودارها با افزایش دما مقادیر امپدانس کاهش یافته است)

این کاهش در مقدار امپدانس نشان دهنده افزایش هدایت در این نمونه‌ها می‌باشد و افزایش بیشتر هدایت در نمونه‌ی BCZT آلائیده با Bi با نتایج بدست آمده در بخش‌های قبلی مطابقت دارد. جدول (۱) خواص الکتریکی این دو دسته از ترکیب‌های BCZT اصلاح شده با بیسموت را به طور خلاصه بیان می‌کند. با توجه به اطلاعات این جدول، علاوه بر خواص دی الکتریک و فروالکتریک، ضرایب پیزوالکتریک و فاکتور جفت‌شدگی الکترومکانیکی نیز در سرامیک‌های BCZT+0.1Bi بالاتر می‌باشند. ضریب پیزوالکتریک مستقیم d_{33} از دو بخش ذاتی و غیر ذاتی تشکیل می‌شود که اثر پیزوالکتریک ذاتی شبکه‌ی بلوری ماده و مقدار قطبش خود به خود را شامل می‌شود. از آن جا که افزایش دمای زینتر بر روی دو عامل اندازه دانه و چگالی موثر می‌باشد، می‌تواند بر روی بخش‌های ذاتی و غیر ذاتی ضرایب پیزوالکتریک تاثیرگذار باشد. بدین ترتیب ترکیب‌های با چگالی بیشتر و اندازه‌ی دانه بزرگتر ضرایب پیزوالکتریک و فاکتور جفت‌شدگی الکترومکانیکی بیشتری دارند.

می‌باشد که این به مفهوم بالاتر بودن ضرایب پیزوالکتریک غیر مستقیم d_{33}^* در این سرامیک‌ها می‌باشد. از طرفی منحنی‌های هیستریزس قطبش در نمونه‌های BCZT+0.1Bi در تمام دماها به حالت اشباع رسیده‌اند ولی در نمونه‌های BCZTBi_{0.1} در دماهای زینتر کمتر منحنی‌ها به حالت اشباع نرسیده‌اند که این امر حکایت از هدایت الکتریکی ناشی از وجود تخلخل در این سرامیک‌ها دارد که باعث عبور جریان از نمونه و مانع از رسیدن قطبش به حالت اشباع می‌شود.

شکل (۸) نمودارهای امپدانس-فرکانس مربوط به نمونه‌های BCZT خالص و BCZT اصلاح شده با اکسید بیسموت را با هم مقایسه می‌کند. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقادیر امپدانس در همه‌ی دماهای اندازه‌گیری در نمونه‌های اصلاح شده با Bi نسبت به BCZT خالص کاهش نشان می‌دهد و مقدار امپدانس موهومی در دمای ۳۰۰°C از حدود $7 \times 10^8 \Omega$ برای BCZT خالص به مقدار $2/5 \times 10^7 \Omega$ برای BCZT+0.1Bi و $2/5 \times 10^6 \Omega$ برای BCZTBi_{0.1} کاهش یافت.



جدول (۱): خلاصه‌ی خواص الکتریکی سرامیک‌های BCZT اصلاح شده با Bi_2O_3 در دماهای مختلف زینتر.

	Sintering Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	d_{33} (50Hz) (pC/N)	d_{33}^* (1 Hz) (pm/V)††	k_p	$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	$\tan\delta$ (1kHz)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
Bi_2O_3 , کمک زینتر	۱۳۵۰	30.0 ± 1.6	۶۷۵	۰/۳۸	5.62 ± 0.04	۰/۰۱۹	۱۰/۴
	۱۴۰۰	33.9 ± 1.1	۷۶۵	۰/۴۴	5.60 ± 0.05	۰/۰۱۸	۱۰/۸
	۱۴۵۰	37.5 ± 1.5	۸۱۱	۰/۴۶	5.60 ± 0.03	۰/۰۱۷	۱۰/۷
	۱۵۰۰	38.7 ± 1.0	۹۲۱	۰/۴۹	5.58 ± 0.02	۰/۰۱۵	۱۱
Bi_2O_3 , آلاینده	۱۳۵۰	27.0 ± 0.8	۵۷۹	۰/۳۳	5.27 ± 0.06	۰/۰۰۹	†۱۵/۸
	۱۴۰۰	31.7 ± 0.5	۴۵۶	۰/۳۹	5.37 ± 0.04	۰/۰۰۷	†۱۹
	۱۴۵۰	37.0 ± 0.7	۵۸۳	۰/۴۲	5.39 ± 0.05	۰/۰۰۵	۱۰/۵
	۱۵۰۰	37.4 ± 1.1	۶۶۵	۰/۴۳	5.45 ± 0.04	۰/۰۰۲	۱۱/۳

† نمونه‌هایی که به علت عبور جریان الکتریکی به حالت اشباع نرسیدند

†† محاسبات در میدان الکتریکی 0.5 kV/mm انجام شد

۴- نتیجه گیری

که به طور مشترک در پژوهشگاه مواد و انرژی کرج (تر دکتری با شماره پژوهانه ۴۸۱۳۹۲۰۵۳) و دانشگاه دارم اشتات آلمان (بخشی از پژوهانه پروژه SFB 595) انجام شده است.

پیئوسرامیک‌های بدون سرب $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ (BCZT) با اضافه کردن 0.1% مولی Bi_2O_3 به دو صورت قبل و بعد از کلسیناسیون BCZT با استفاده از روش زینتر متداول سرامیک‌ها تهیه شدند. نتایج بدست آمده حاکی از آن بود که افزودن Bi_2O_3 باعث افزایش چشمگیر چگالی و کاهش دمای زینتر ترکیب BCZT تا 1350°C گردید. بعلاوه، افزودن بیسموت بعد از سنتز پودر بدون هیچ جبران بار در مکان‌های A یا B ساختار پروسکایت (روش دوم) در افزایش چگالی موثرتر بود و نمونه‌های ساخته شده از این پودر در مقایسه با نمونه‌های ساخته شده با روش اول (اضافه کردن بیسموت قبل از سنتز و جبران بار در مکان A ی ساختار BCZT) خواص دی الکتریک، پیئوالکتریک و فروالکتریک بالاتری داشتند.

۶- مراجع

- [1] J. Rödel, et al., "Perspective on the development of lead-free piezoceramics", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 92, pp. 1153-1177, 2009.
- [2] L. E. Cross & R. E. Newnham, "History of Ferroelectrics, in Ceramics and civilization: High-technology Ceramics-Past, present and future, W.D. Kingery, Editor", The American Ceramic Society Inc.: USA, 1986.
- [3] F. Bourguiba, et al., "Effect of iron and tungsten substitution on the dielectric response and phase transformations of BaTiO_3 perovskite ceramic", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 686, pp. 675-683, 2016.
- [4] J. P. Ma, et al., "Microstructure, dielectric, and energy storage properties of BaTiO_3 ceramics prepared via cold sintering", Ceramics International, Vol. 44, No. 4, pp. 4436-4441, 2018.
- [5] X. Wang, H. Lai-Wa Chan & C. L. Choy, "Positive temperature coefficient of resistivity effect in niobium-doped barium titanate ceramics obtained at

۵- تشکر و قدردانی

این پروژه تحقیقاتی قسمتی از تز دکتری تحت عنوان "اصلاح ترکیب پیئوسرامیک بدون سرب $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ به منظور تسهیل فرایند زینتر و بهبود خواص الکتریکی" می‌باشد

- [15] R. Hayati, et al., "Effects of Bi₂O₃ additive on sintering process and dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9}) O₃ lead-free piezoceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 36, No. 14, pp. 3391-3400, 2016.
- [16] J. Liu, et al., "Dielectric permittivity and electric modulus in Bi₂Ti₄O₁₁", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 119, No. 5, pp. 2812-2819, 2003.
- [17] N. A. Lomanova, et al., "Properties of aurivillius phases in the Bi₄Ti₃O₁₂-BiFeO₃ system", *Inorganic Materials*, Vol. 42, No. 2, pp. 189-195, 2006.
- [18] R. Hayati, "Optimizing the composition of lead free (Ba_{1-x}Ca_x)(Zr_yTi_{1-y}) O₃ piezoceramics in order to facilitate the sintering process and promote the electrical properties", PhD Dissertation, Materials & Research Center, Iran, 2016.
- [19] N. A. Lomanova, V. L. Ugolkov & V. V. Gusarov, "Thermal behavior of layered perovskite-like compounds in the Bi₄Ti₃O₁₂-BiFeO₃ system", *Lass Physics and Chemistry*, Vol. 33, No. 6, pp. 608-612, 2007.
- [20] R. Hayati, et al., "Effects of Bi₂O₃ additive on sintering temperature", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 24, No. 6, pp. 1227-1231, 2004.
- [6] C. Gao, et al., "Nanocrystalline semiconducting donor-doped BaTiO₃ ceramics for laminated PTC thermistor", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 37, No. 4, pp. 1523-1528, 2017.
- [7] Y. Cui, et al., "Lead-free (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1}) O₃-CeO₂ ceramics with high piezoelectric coefficient obtained by low-temperature sintering", *Ceramics International*, Vol. 38, No. 6, pp. 4761-4764, 2012.
- [8] Y. Cui, et al., "Lead-free (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1}) O₃-Y₂O₃ ceramics with large piezoelectric coefficient obtained by low-temperature sintering", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 24, No. 2, pp. 654-657, 2013.
- [9] Y. Cui, et al., "Lead-free (Ba_{0.7}Ca_{0.3}) TiO₃-Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8}) O₃-xwt %CuO ceramics with high piezoelectric coefficient by low-temperature sintering", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 23, No. 7, pp. 1342-1345, 2012.
- [10] H. Du, et al., "Microstructure, Piezoelectric, and Ferroelectric Properties of Bi₂O₃-Added (K_{0.5}Na_{0.5}) NbO₃ Lead-Free Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 90, No. 9, pp. 2824-2829, 2007.
- [11] H. Du, et al., "Microstructure, Piezoelectric, and Ferroelectric Properties of Bi₂O₃-Added (K_{0.5}Na_{0.5}) NbO₃ Lead-Free Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 90, No. 9, pp. 2824-2829, 2007.
- [12] F. Bahri, et al., "Classical or Relaxor Ferroelectric Behaviour of Ceramics with Composition Ba_{1-x}Bi_{2x/3}TiO₃", *physica status solidi A*, Vol. 184, No. 2, pp. 459-464, 2001.
- [13] F. Bahri & H. Khemakhem, "Relaxor behavior and dielectric properties of Ba_{1-x}Bi_{2x/3}Zr_{0.15}Ti_{0.85}O₃ solid solution", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 593, pp. 202-206, 2014.
- [14] J. Zhang, et al., "Dielectric and ferroelectric responses of Ba_{0.99}-xBi_{2x/3}Ca_{0.01}Zr_{0.02}Ti_{0.98}O₃ ceramics", *Materials Research Bulletin*, Vol. 69, pp. 51-55, 2015.

۷- پی نوشت

- [1] POLYMORPHIC PHASE TRANSITION
[2] RELAXOR

Studying the effect of Bi₂O₃ addition before and after calcination on electrical properties of (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ piezoceramics

Raziye Hayati^{1*}, Mohammad Ali Bahrevar²

1- Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Yasouj University, Yasouj, Iran

2- Associate Professor, Semiconductors Division, Materials & Energy Research Center, Karaj, Iran

*Corresponding Author: r.hayati@yu.ac.ir

Abstract

Lead-free Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃ (BCZT) compounds were synthesized using the conventional solid state ceramic processing and the effects of Bi₂O₃ addition on density and electrical properties was investigated. In order to decrease the loss of Bi at high processing temperatures of BCZT, two methods were employed to introduce bismuth oxide; one, in which Bi₂O₃ was mixed with the raw materials and the composition was balanced for A-site substitution before calcination and the other where Bi₂O₃ (0.1mol%) was added after calcination, milled, compacted, and sintered (1350-1500 °C) with no compensation at A or B-sites. Phase and microstructure analyses were carried out using x-ray diffractometry and scanning electron microscopy. The temperature and frequency dependence of dielectric properties showed a normal ferroelectric behavior. Our results revealed that Bi incorporation based on the second method was more effective in increasing the density and improving the electrical properties. The highest direct and converse piezoelectric constants, planar coupling factor, and remnant polarization obtained were d₃₃=325 pC/m, d₃₃^{*}=675 pm/V (d₃₃^{*}/d₃₃=2.1), k_p=0.42, and P_r=10.4 μC/cm², respectively, for the BCZT sample with 0.1 mol% Bi₂O₃, as sintering aid, sintered at 1350 °C.

Keywords: Lead-Free Piezoelectric, BCZT, Bi₂O₃, Sinter, Electrical Properties.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Raziye Hayati, Mohammad Ali Bahrevar, Studying the effect of Bi₂O₃ addition before and after calcination on electrical properties of (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ piezoceramics, in Persian, New Process in Material Engineering, 2019, 13(1), 13-23.