

تأثیر افزودنی  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  بر جدایش فازی مایع-مایع، تبلور و خواص الکتریکی شیشه-سرامیک‌های\* فروالکتریکی سیستم  $\text{PbO-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ سید محمد میرکاظمی<sup>(۱)</sup> سمیرا گل زردی<sup>(۲)</sup> واهاک مارقوسیان<sup>(۳)</sup> علی بیت‌اللهی<sup>(۴)</sup> فائزه صدوقی<sup>(۵)</sup>

## چکیده

در این تحقیق، تأثیر جوانه‌زای اکسید بیسموت بر جدایش فازی مایع-مایع، رفتار تبلور و خواص دی‌الکتریک شیشه-سرامیک‌های سیستم  $\text{PbO-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  که به‌روش تبلور و تف‌جوشی پودر شیشه آماده شده‌اند، با انجام مطالعات  $\text{LCR}$ ،  $\text{DTA}$ ،  $\text{XRD}$ ،  $\text{SEM}$  بررسی شده است. نتایج مطالعات ریزساختاری نشان دادند که افزودن اکسید بیسموت باعث جدایش فازی مایع-مایع از نوع تجزیه‌ی اسپینودال است، و این تأثیر زیادی بر فرایند جوانه‌زنی و رشد فاز نهایی داشته است. نمونه‌های شیشه در دماهای  $557^\circ\text{C}$  تا  $630^\circ\text{C}$  به مدت زمان‌های مختلف عملیات حرارتی شدند. نتایج نشان دادند که در حضور اکسید بیسموت، میزان تبلور فاز  $\text{PbTiO}_3$  افزایش می‌یابد. در همه‌ی نمونه‌ها،  $\epsilon_r$  با افزایش زمان عملیات حرارتی افزایش یافت، ولی در نمونه‌ی حاوی جوانه‌زا که به مدت ۵ ساعت عملیات حرارتی شده بود، میزان  $\epsilon_r$  کاهش یافت. دلیل این رفتار تشکیل احتمالی محلول جامد  $\text{PT-Bi}_2\text{O}_3$  ذکر شد. میزان ثابت دی‌الکتریک و تلفات دی‌الکتریک شیشه-سرامیک‌ها به ترتیب در محدوده‌ی ۳۳ تا ۶۱ و ۰.۰۰۷ تا ۰.۰۲ به دست آمد.

واژه‌های کلیدی شیشه-سرامیک، فروالکتریک، تف‌جوشی پودر شیشه، جدایش فازی مایع-مایع،  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

## The Effect of $\text{Bi}_2\text{O}_3$ Addition on Liquid-Liquid Phase Separation, Crystallization and Dielectric Properties of Ferroelectric Glass-Ceramics in $\text{PbO-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ System

S. M. Mirkazemi S. Golezardi V.K. Marghussian A. Beitollahi F. Sadooghi

## Abstract

In this study, an attempt has been made to study the effect of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  addition as nucleating agent on the liquid-liquid phase separation, crystallization and dielectric properties of samples prepared by sintering and crystallization of powdered glass in  $\text{PbO-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass-ceramic system using  $\text{DTA}$ ،  $\text{XRD}$ ،  $\text{SEM}$  and  $\text{LCR}$  techniques. The results showed that the addition of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  resulted in a quite distinct liquid-liquid phase separation, i.e. spinodal decomposition, in as-quenched glass samples with significant effects on the nucleation and crystallization process. Glass ribbons were heat treated at  $630\text{-}557^\circ\text{C}$  for different lengths of time. Based on the results obtained, it was shown that the addition of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  promotes the crystallization of  $\text{PbTiO}_3$ . The dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) increased in all heat-treated samples with increasing time except for the sample heat treated for 5 hr for which  $\epsilon_r$  decreased. This behavior was attributed to the formation of  $\text{PT-Bi}_2\text{O}_3$  solid solution. The dielectric constant and dissipation factors for the glass-ceramic samples were obtained in the ranges of 33-61 and 0.007-0.02, respectively.

**Key Words** Glass-ceramic, Ferroelectric, Sintering of powdered glass, liquid-liquid phase separation,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

\* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۸۹/۱۱/۲۱ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۰/۹/۲۷ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول: استادیار، دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۲) دانش آموخته‌ی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۳) استاد، دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۴) استاد، دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۵) دانش آموخته‌ی کارشناسی مهندسی مواد، دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

## مقدمه

شیشه - سرامیک ماده‌ی جامد پربلوری است که با تبلور تحت کنترل شیشه به دست می‌آید. تبلور مطلوب با عملیات حرارتی یک شیشه‌ی مناسب به وقوع می‌پیوندد. کنترل تبلور داخلی شیشه باعث جوانه‌زنی مؤثر می‌شود، و کنترل اندازه‌ی عیوب مانند ریزترک و تخلخل را در ریزساختار قطعه بهبود می‌بخشد [1 و ۲].

از آنجا که یون  $Pb^{2+}$  قابلیت قطبیدگی الکترونی بالایی دارد، نقش مهمی را در بسیاری از مواد فروالکتریک تجاری مانند  $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_2$ ،  $PbTiO_3$ ،  $PbNb_2O_6$  و  $Pb_5Ge_3O_{11}$  داشته و دارای کاربردهایی نظیر حسگرهای پیروالکتریک و حافظه‌های غیرفرار هستند [3]. تحقیقاتی پیرامون یک گروه جدید از این مواد به نام شیشه - سرامیک‌های فروالکتریک شفاف (Transparent Ferroelectric Glass-Ceramics) انجام شده‌اند. این مواد به آسانی می‌توانند شکل داده شده و یا به صورت الیاف کشیده شوند، و به دلیل اثرات غیر خطی در برابر نور کاربردهای الکترواپتیکی یافته‌اند. خواص دی‌الکتریک و نوری این نوع شیشه - سرامیک‌ها با خواص فازهای فروالکتریکی آنها به صورت تکی فرق داشته و در واقع، تابعی از اندازه‌ی کریستالیست‌ها در زمینه‌ی شیشه می‌باشند [4,5].

جین‌جای‌شو و همکارانش قطعات شیشه - سرامیکی حاوی فاز فروالکتریک  $(Sr,Ba)Nb_2O_6$  را با تف‌جوشی و تبلور پودر شیشه‌ای ساخته‌اند. پودر شیشه‌ای به روش انعقاد ویسکوز (Viscous Coalescence) متراکم می‌شود. بسیاری از شیشه‌هایی که قابلیت تبلور بالایی دارند، به راحتی تف‌جوشی نمی‌شوند، چرا که به دلیل سطح مخصوص بالای پودر شیشه‌ای جوانه‌زنی و رشد بلورها از سطح ذرات به سمت مرکز بیش‌تر شده و این مانع وقوع مؤثر تف‌جوشی برای دستیابی به چگالی تئوری می‌شود [6].

کنترل تبلور تیتانات سرب پروسکایتی ( $PbTiO_3$ ) اولین بار توسط هرزاگ و استوکی در سال ۱۹۶۰ و در سیستم  $SiO_2-Al_2O_3-TiO_2-PbO$  گزارش شده است. به دلیل برخورداری از ثابت دی‌الکتریک بالا، این شیشه - سرامیک‌ها برای کاربرد در خازن پیشنهاد شده‌اند. در سال ۱۹۶۵، فرایند تبلور  $PbTiO_3$  در شیشه‌ها توسط راسل و برگرون مطالعه شده است. آنها به جوانه‌زنی با جدایش فاز شیشه - شیشه پی‌بردند [۱]. کوکوبو و همکارانش در سال ۱۹۶۹ تحقیقی در زمینه‌ی تشکیل شیشه و سپس کنترل تبلور در سیستم  $SiO_2-Al_2O_3-TiO_2-PbO$  انجام داده‌اند. آنها تشخیص دادند که با انجام یک عملیات حرارتی دومرحله‌ای بر روی فاز شیشه‌ای به دست آمده، تبلور در بین دماهای  $620^\circ C$  و  $740^\circ C$  رخ می‌دهد. تشکیل فاز تیتانات سرب پروسکایتی ( $PbTiO_3$ ) از فاز پیروکلر ( $PbTi_3O_7$ ) و یا حضور هم‌زمان این دو فاز در شیشه مشاهده شده است [1,7]. لینچ و شلیو در سال ۱۹۸۴ خواص دی‌الکتریکی و ساختار شیشه - سرامیک‌های تیتانات سرب را بررسی کرده و رفتار مخصوصی را در آنها مشاهده کردند که نام آن را گیرداری با قید و بست گذاشتند. آنها ریزساختار شیشه - سرامیک را به صورت فاز شیشه‌ای که بلورهای فروالکتریک را احاطه کرده‌اند، تعریف کردند. این رفتار زمانی به وقوع می‌پیوندد که فاز شیشه‌ی زمینه منقبض شده و تنش فشاری بر روی ذرات تیتانات سرب ایجاد می‌نماید، و این خود مانع از وقوع استحاله‌ی فاز پارالکتریک به فروالکتریک می‌شود. در این شرایط، اندازه‌ی بلوری فازهای فروالکتریک در کاربردهای الکترواپتیکی باید کنترل شده و ترجیحاً کم‌تر از  $1 \mu m$  باشد [8]. قبل از آنها، گراسمن و ایسارد مقاله‌هایی پیرامون شیشه - سرامیک‌های فروالکتریکی در سیستم  $PbO-BaO-TiO_2-B_2O_3$  به چاپ رسانده بودند، و در تحقیقات خود حضور فاز خالص تترانگنال تیتانات سرب را به عنوان فاز ابتدایی شیشه -

### مواد و روش تحقیق

انتخاب مواد اولیه‌ی مناسب با توجه به فاز فروالکتریکی مطلوب (تیتانات سرب و اکسیدهای شیشه‌ساز) صورت گرفت. از میان اکسیدهای شیشه‌ساز، اکسید بور و سیلیس برای این سیستم انتخاب شدند. مواد اولیه‌ی استفاده شده دارای خلوص بالاتر از ۹۹.۵ درصد بودند. این مواد عبارت بودند از: اکسید تیتانیم (Merck 1.00808,  $\text{TiO}_2$ )، هیدروکسید بور (Merck 1.00162,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ )، اکسید سرب (Merck 6080,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ )، اکسید بیسموت (Merck 1.01862,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )، و سیلیس ستبران با خلوص بالاتر از ۹۹ درصد.

مواد اولیه‌ی مورد نیاز با دقت 0.01 گرم وزن شدند و در هاون عقیق با یکدیگر مخلوط شدند. پس از دست‌یابی به یک مخلوط یکنواخت، مواد مخلوط شده در بوتله‌ی آلومینایی قرار داده شد و مجموعه همراه با درپوش آلومینایی در کوره‌ی الکتریکی قرار گرفتند. نمونه‌ها در دمای بین  $1360^\circ\text{C}$  تا  $1380^\circ\text{C}$  ذوب شدند، و سپس در این دما به مدت زمان 20 دقیقه نگه‌داشته شدند. مذاب حاصل درون ظرف آب سرد تخلیه و فریت شیشه تهیه شد. فریت حاصل در دمای  $50^\circ\text{C}$  خشک شد و سپس در هاون عقیق ساییده شد و در پایان، از درون الک با مش ۲۷۰ عبور داده شد.

برای بررسی رفتار حرارتی ترکیبات مختلف شیشه، و تعیین دمای انتقال شیشه (Tg)، دمای نرم شدگی (Ts) و دمای تبلور آن، از دستگاه تحلیل حرارتی STA 1400 استفاده شد. ماده‌ی مرجع مورد استفاده  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، و جنس بوتله‌ها از پلاتین بود. گرمایش نمونه‌ها با سرعت  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  انتخاب شد.

پودر فریت شیشه با ۳ درصد وزنی چسب PVA (۵٪) برای ساخت قرص‌های پرس شده‌ی مورد نظر مخلوط شد. پودر به صورت نمونه‌های یک گرمی با دقت ۰.۰۱ گرم وزن شد. برای عملیات فشردن از

سرامیک گزارش کردند. با این که حضور فاز محلول جامد  $(\text{Pb,Ba})\text{TiO}_3$  پیش‌بینی می‌شد و آزمون XRD نیز انجام شده بود، ولی دلیل محکمی برای تأیید حضور  $\text{PbTiO}_3$  خالص و یا محلول جامد  $(\text{Pb,Ba})\text{TiO}_3$  وجود نداشت [9,10]. سون‌لی و همکارانش تبدیل فاز تتراگونال  $\text{PbTiO}_3$  و مکعبی را در سیستم  $30\text{PbO}-30\text{TiO}_2-(40-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{BaO}$  بررسی کرده‌اند [11]. در برخی از مطالعات انجام شده بر روی چنین سیستم‌هایی، بسته به نوع ترکیب و نسبت اکسیدهای تشکیل دهنده‌ی آن، حضور فاز  $\text{PbTi}_3\text{O}_7$  و برخی از فازهای سیلیکات سرب یا آلومینوسیلیکات سرب در کنار فاز اصلی PT گزارش شده است [12,13]. افزون بر این، به ایجاد فازهای پیروکلر  $\text{PbTiO}_3$  مکعبی به عنوان فازهای واسطه قبل از تشکیل فاز تتراگونال  $\text{PbTiO}_3$  اشاره شده است [14,15]. تاکور و همکارانش در کار تحقیقی خود از اکسید بیسموت به عنوان جوانه‌زا برای تبلور فاز پروسکایتی تیتانات استرانسیم ( $\text{SrTiO}_3$ ) در سیستم شیشه-سرامیک بورسیلیکاتی استفاده کردند و دریافتند که افزودن  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  به فرایند تبلور  $\text{SrTiO}_3$  کمک می‌کند. آن‌ها بیان کرده‌اند که تبلور این فاز مطلوب به مقدار  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  و نوع عملیات حرارتی بستگی دارد [16 و 17].

در مقاله‌ی قبلی، تأثیر افزودن  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  بر رفتار تبلور، ریزساختار و خواص الکتریکی تیتانات سرب در سیستم شیشه-سرامیک  $\text{PbO-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  بررسی شده است [18]. در ادامه‌ی آن تلاش شده است تا در این مقاله تأثیر اکسید بیسموت به عنوان جوانه‌زا بر جدایش فازی مایع-مایع، رفتار تبلور و خواص دی‌الکتریکی شیشه - سرامیک‌های فروالکتریکی حاوی فاز تیتانات سرب که به روش تف‌جوشی و تبلور پودر شیشه تهیه شده‌اند، بررسی شود. تا آنجا که نویسندگان مقاله اطلاع دارند، تاکنون تحقیقی در این زمینه گزارش نشده است.

کنتاکت‌گذاری شد. در پایان،  $\epsilon_r$  و  $\tan\delta$  در شیشه‌ی پایه و نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای محیط به دست آمدند.

### نتایج و بحث

در مطالعات انجام شده مشاهده شده است که شیشه‌های به دست آمده اغلب بوراتی و به تعداد اندک سیلیکاتی بوده‌اند [11-15]. در این تحقیق، سعی شده است تا تبلور فازهای فروالکتریکی تیتانات سرب در شیشه‌هایی که حاوی دو اکسید شیشه‌ساز  $SiO_2$  و  $B_2O_3$  هستند، بررسی شود. با توجه به نتایج تحقیقات قبل، [18,19]، شیشه‌هایی با ترکیب‌های مختلف مطابق با جدول (۱) ساخته شدند. شیشه‌ی پایه و شیشه‌های حاوی اکسید بیسموت، با دقت تحلیل XRD، بی‌شکل تشخیص داده شدند (شکل ۱).

جدول ۱ ترکیب شیمیایی شیشه‌ی پایه و شیشه‌های حاوی

جوانه‌زای  $Bi_2O_3$

| شیشه | ترکیب شیمیایی (درصد مولی) |                  |                               |                  |                                |
|------|---------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|
|      | PbO                       | TiO <sub>2</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| S0   | ۴۶.۶۷                     | ۲۳.۳۳            | ۲۰                            | ۱۰               | ۰                              |
| S0.5 | ۴۶.۶۷                     | ۲۳.۳۳            | ۲۰                            | ۱۰               | ۰.۵                            |
| S1   | ۴۶.۶۷                     | ۲۳.۳۳            | ۲۰                            | ۱۰               | ۱                              |

برای بررسی ریزساختار شیشه‌ها و جدایش فاز احتمالی در آن‌ها از میکروسکپ الکترونی روبشی استفاده شد. تصویرهای ریزساختار شیشه‌های S0، S0.5 و S1 در شکل (۲) نشان داده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در شیشه‌ی S0 جدایش فازی به شکل کروی اتفاق افتاده است. این جدایش فازی شدید و در مقیاسی نسبتاً بزرگ رخ داده است، و نواحی جدایش یافته به شکل نسبتاً یکنواختی در زمینه‌ی شیشه پراکنده شده‌اند.

دستگاه پرس دستی با فشار ۱۰۰ psi استفاده شد، و پس از هر بار پرس‌کاری قالب با پنبه‌ی آغشته به الکل و اتیلن تمیز شد.

در مرحله بعدی، نمونه‌ها مطابق با نتایج حاصل از تحلیل حرارتی درون کوره‌ی الکتریکی با محیط هوا عملیات حرارتی شدند. نمونه‌ها در یک مرحله و در دماهای تبلور (برای نمونه‌های بدون جوانه‌زا  $617^\circ C$  و برای نمونه‌های حاوی جوانه‌زا  $575^\circ C$ ) به مدت زمان‌های ۰/۵، ۱، ۳ و ۵ ساعت عملیات حرارتی شدند.

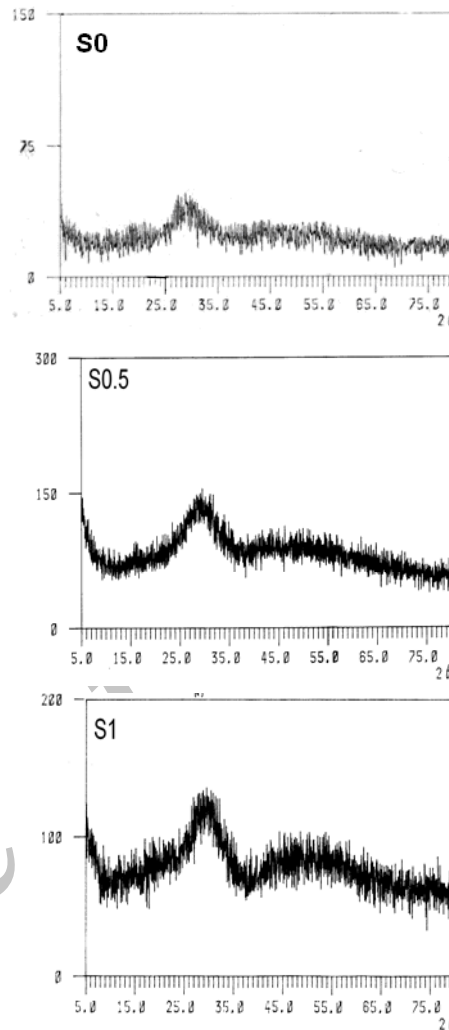
برای بررسی بی‌شکل بودن شیشه‌ها و نیز، بررسی فازهای متبلور شده پس از عملیات حرارتی، از دستگاه پراش سنج اشعه X (JEOL - JDX - 8030) با لامپ مس و فیلتر نیکل استفاده شد.

به منظور بررسی جدایش فازی در شیشه‌ها و مورفولوژی فازهای بلورین در شیشه‌های عملیات حرارتی شده، و بررسی ریزساختاری ترکیبات مختلف شیشه قبل و پس از عملیات حرارتی، از دستگاه میکروسکپ الکترونی روبشی (PHILIPS-XL30) مجهز به EDS استفاده شد. نمونه‌ها ابتدا با استفاده از رزین اپوکسی مانت سرد شدند و سپس سنباده‌زنی آن‌ها با سنباده‌های ۶۰۰ تا ۱۲۰۰ انجام شد و در پایان، با استفاده از پودر آلومینای میکرونیزه کاملاً پولیش شدند تا سطوحی صاف و صیقلی به دست آیند. نمونه‌ها به کمک مخلوط HF با غلظت ۵٪ و HNO<sub>3</sub> با غلظت ۵٪ به مدت زمان ۵۰ ثانیه اچ شدند و سپس توسط لایه‌ی نازکی از طلا پوشش داده شدند.

برای تعیین ضریب نفوذپذیری دی‌الکتریکی  $\epsilon_r$  و تلفات دی‌الکتریک  $\tan\delta$ ، از دستگاه LCR METER نوع LCR-800 SERIES (GW InsTekR) استفاده شد. نمونه‌های پرس شده به شکل قرص‌هایی با ضخامت ۲/۵ تا ۳ میلی‌متر بوده و دو سطح آن‌ها کاملاً پولیش‌کاری شدند، و پس از آن سطحی دایره‌ای به قطر ۵ میلی‌متر بر روی نمونه‌ها توسط خمیر نقره

قوی تر قرار می‌دهد [20]. بنابراین به نظر می‌رسد که با افزایش میزان اکسیژن در مجموعه، ورود کاتیون‌های با میدان قوی‌تر به درون ساختار پیوسته‌ی شیشه و کسب عدد همسایگی چهار بیش‌تر شده و در نتیجه، الگوی جدایش فازی تغییر یافته است. البته تحلیل دقیق‌تر تأثیر مقادیر کم  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  در چنین شیشه‌هایی نیاز به ابزار و بررسی‌های دقیق‌تری دارد. لازم به ذکر است که جدایش‌های ایجاد شده در شیشه‌های S0.5 و S1 با استفاده از میکروسکپ الکترونی روبشی تنها در بزرگنمایی‌های بسیار بالا قابل مشاهده‌اند، در حالی‌که جدایش‌های کروی شکل در شیشه‌ی S0 در بزرگنمایی‌های نه چندان بالا کاملاً دیده می‌شوند. چنین به نظر می‌رسد که  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  در این مجموعه با اهدای اکسیژن در درجه‌ی اول به  $\text{SiO}_2$  و  $\text{B}_2\text{O}_3$  و سپس به  $\text{TiO}_2$ ، احتمالاً از تجمع این یون‌ها در نقاط خاص به شکل کروی جلوگیری کرده و به بعضی از آن‌ها کمک کرده است تا کمبود اکسیژن خود را جبران کرده و با عدد همسایگی ۴ در شیشه‌ی زمینه باقی بمانند. به این ترتیب، الگوی جدایش از حالت کروی و تجمع‌ی خارج می‌شود. این تغییر نوع جدایش بر روی مرفولوژی و نحوه‌ی رشد فازهای تبلور یافته‌ی حین عملیات حرارتی و خواص دی‌الکتریک نهایی تأثیر خواهد داشت.

در شکل (۳)، نمودارهای تحلیل حرارتی (DTA) برای شیشه‌ی پایه و شیشه‌های حاوی اکسید جوانه‌زا آورده شده‌اند. همان‌گونه که در جدول (۲) مشاهده می‌شود، دماهای  $T_g$  و  $T_s$  با افزایش 0.5 درصد مولی اکسید بیسموت افزایش یافته‌اند، و این احتمالاً به دلیل افزایش ویسکوزیته‌ی شیشه در حضور 0.5 درصد  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  و ایفای نقش  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  به عنوان اکسید شیشه‌ساز در کنار سیلیس در این شرایط می‌باشد. احتمال دیگر قابلیت پلی‌مریزاسیون  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  در این

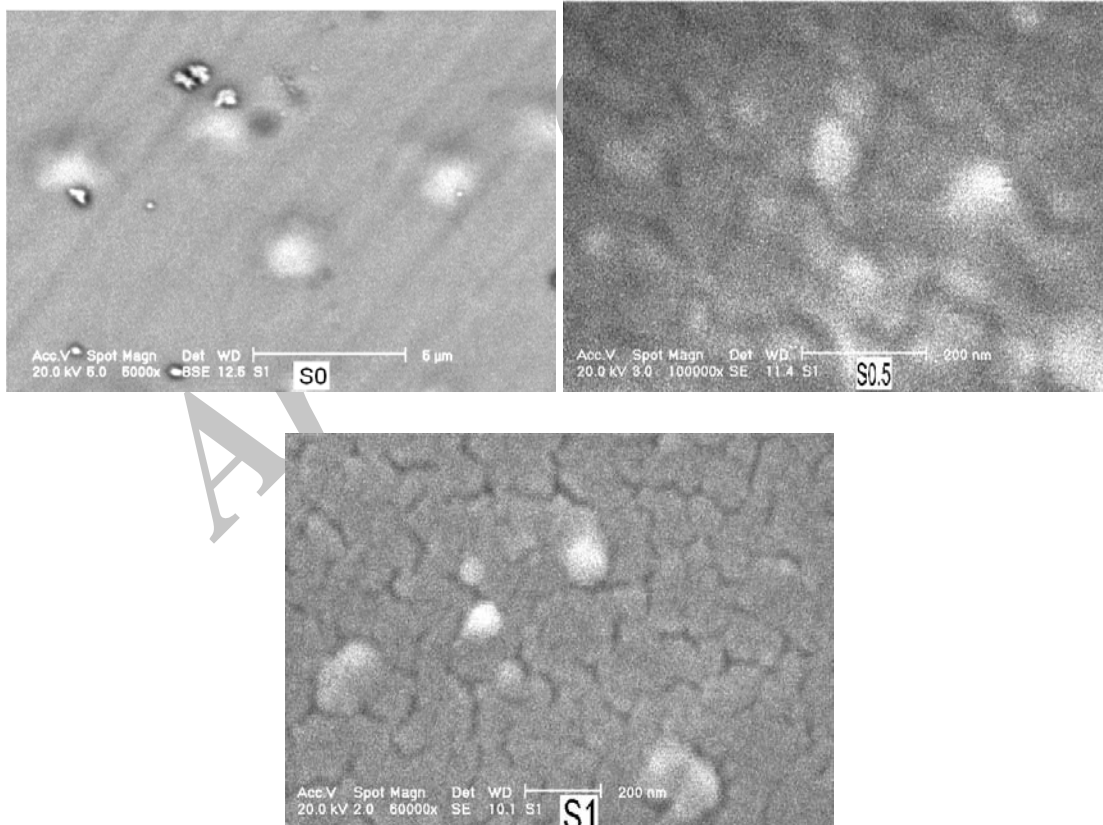


شکل ۱ الگوی پراش اشعه‌ی X مربوط به شیشه‌های S0، S0.5 و S1

با توجه به بحث و تحلیل ارائه شده در مقاله‌ی قبلی، نواحی قطره شکل غنی از Ti و Pb و احتمالاً B هستند و تبلور فاز  $\text{PbTiO}_3$  از آن‌ها شروع می‌شود. افزون بر این، زمینه غنی از Si و Pb بوده و در نهایت منجر به تبلور  $\text{Pb}_2\text{SiO}_4$  خواهد شد [8]. با این حال، با اضافه شدن اکسید بیسموت به مجموعه، جدایش فازی ریزتر و از حالت کروی خارج شده و به جدایش اسپینودالی تمایل پیدا کرده است.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  نسبت به  $\text{TiO}_2$  دارای قدرت میدان یونی کم‌تری است و اکسیژن خود را راحت‌تر در اختیار کاتیون‌های با میدان یونی

حاصل از بررسی نمونه‌های شیشه‌ای یک پارچه که قبلاً توسط همین گروه تحقیقاتی منتشر شده است، [20]، میزان اکسید جوانه‌زا برای نمونه‌های تهیه شده با پرس کاری پودر (به منظور مقایسه با نمونه‌های یک پارچه) به میزان 0.5 درصد مولی تعیین شده است. نمونه‌های فوق با کدهای PaHb از یک دیگر تفکیک شده‌اند. نماد a معرف میزان اکسید بیسموت است و مقدار عددی آن برابر با 0 و 0.5 می‌باشد. نماد b بیان‌گر زمان رشد بر حسب ساعت است. نمونه‌های پودر پرس کاری شده در یک مرحله عملیات حرارتی شده‌اند.

سیستم است که می‌تواند سبب افزایش ویسکوزیته در این شرایط شده باشد [20]. قابل توجه است که با افزایش  $Bi_2O_3$  به میزان 1 درصد مولی،  $T_g$  و  $T_s$  کاهش یافته‌اند و این احتمالاً بیان‌گر کاهش ویسکوزیته‌ی سیستم می‌باشد. بنابراین، به نظر می‌رسد که مقادیر بالاتر  $Bi_2O_3$  در سیستم همانند اکسید سرب سبب کاهش ویسکوزیته‌ی سیستم می‌شود. با این حال، با وجود کاهش ویسکوزیته اولین پیک تبلور در نمودار DTA مربوط به شیشه‌ی S0.5 در همان دمای  $575^\circ C$  دیده می‌شود، ولی دومین پیک گرمازا به دمای پایین‌تر کشیده شده است. در مرحله‌ی بعد، نمونه‌ها در شرایط مختلف عملیات حرارتی شده‌اند. بر اساس نتایج



شکل ۲ تصاویر SEM از ریزساختار شیشه‌ی پایه، S0، (الف)، و شیشه‌های S0.5 (ب) و S1 (پ)

خواص الکتریکی  $PbTiO_3$  بررسی شده است، دمای تشکیل فاز تراگونال به عنوان دمای عملیات حرارتی انتخاب شد.

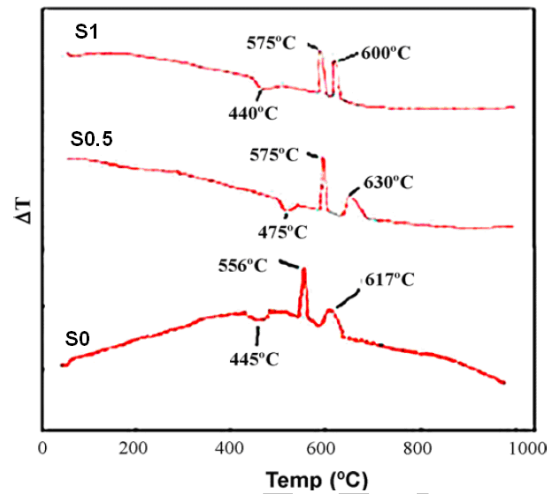
در نمودار DTA مربوط به شیشه‌ی حاوی جوانه‌زای اکسید بیسموت نیز دو پیک گرمازا در دماهای  $575^\circ C$  و  $630^\circ C$  وجود دارند. برای تعیین دمای عملیات حرارتی مناسب، نمونه‌ی شیشه‌ای در دماهای  $575^\circ C$  و  $630^\circ C$  به مدت یک ساعت عملیات حرارتی شدند. در هر دو نمونه‌ی عملیات حرارتی شده، فاز PT تراگونال به عنوان فاز اصلی متبلور شده و فاز سیلیکات سربی  $Pb_2SiO_4$  با شدت پایین دیده می‌شوند، اما شدت فاز PT در دمای  $575^\circ C$  بیش‌تر است. به این ترتیب، این دما به عنوان دمای عملیات حرارتی انتخاب شد. در جدول (۳)، شرایط عملیات حرارتی و فازهای بلوری رشد یافته در نمونه‌های مختلف شیشه-سرامیک ارائه شده‌اند.

جدول ۳ شرایط عملیات حرارتی و فازهای بلوری رشد یافته در نمونه‌های مختلف شیشه-سرامیک فاقد جوانه‌زا و در حضور

جوانه‌زای  $Bi_2O_3$

| کد شیشه | $T_C$ ( $^\circ C$ ) | زمان نگهداری در $T_C$ (hr) | فازهای متبلور شده | کد شیشه-سرامیک |
|---------|----------------------|----------------------------|-------------------|----------------|
| S0      | ۵۷۵                  | ۰.۵                        | ---               | P0H0.5         |
| S0      | ۵۷۵                  | ۱                          | PT(t) + PS        | P0H1           |
| S0      | ۵۷۵                  | ۳                          | PT(t) + PS        | P0H3           |
| S0      | ۵۷۵                  | ۵                          | PT(t) + PS        | P0H5           |
| S0.5    | ۶۲۰                  | ۰.۵                        | PT(ss) + PS       | P0.5H0.5       |
| S0.5    | ۶۲۰                  | ۱                          | PT(ss) + PS       | P0.5H1         |
| S0.5    | ۶۲۰                  | ۳                          | PT(ss) + PS       | P0.5H3         |
| S0.5    | ۶۲۰                  | ۵                          | PT(ss) + PS       | P0.5H5         |

نتایج XRD مربوط به نمونه‌های فاقد جوانه‌زا در شکل (۴-الف) نشان داده شده‌اند. با افزایش زمان عملیات حرارتی این نمونه‌ها بر شدت پیک فاز PT



شکل ۳ نمودارهای DTA مربوط به نمونه‌ی شیشه‌ی S0، S0.5 و S1 دانه ریز (زیر ۵۳ میکرون)

جدول ۲ نتایج حاصل از آزمون DTA مربوط به نمونه‌های شیشه‌ی پایه و شیشه‌های حاوی جوانه‌زای  $Bi_2O_3$

| نمونه | $T_g$ ( $^\circ C$ ) | $T_S$ ( $^\circ C$ ) | $TC_1$ ( $^\circ C$ ) | $TC_2$ ( $^\circ C$ ) |
|-------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| S0    | ۴۴۵                  | ۴۷۰                  | ۵۵۶                   | ۶۱۷                   |
| S0.5  | ۴۷۵                  | ۴۹۰                  | ۵۷۵                   | ۶۳۰                   |
| S1    | ۴۴۰                  | ۴۶۳                  | ۵۷۵                   | ۶۰۰                   |

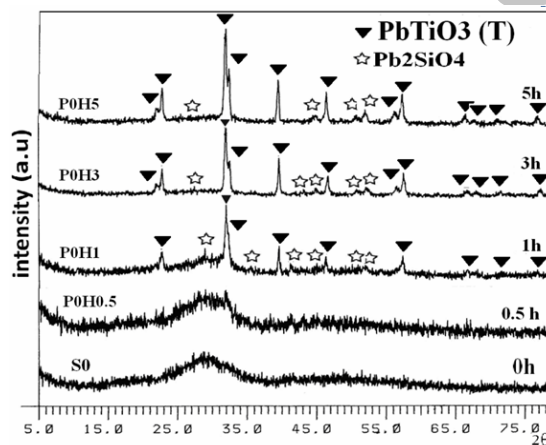
در نمودار DTA مربوط به شیشه‌ی فاقد جوانه‌زا دو پیک گرمازا وجود دارند. پیک گرمازای اول که نسبتاً باریک است، در دمای  $556^\circ C$  نمایان شده است. پیک گرمازای نسبتاً پهن دوم در دمای  $617^\circ C$  ظاهر شده است. برای شناسایی فازهای متبلور شده در دماهای مربوط به این دو دما، نمونه‌ی شیشه‌ای به مدت یک ساعت در این دو دما عملیات حرارتی شد. نتایج پراش اشعه‌ی X نشان می‌دهند که در نمونه‌ی عملیات حرارتی شده در دمای  $556^\circ C$  دو فاز تیتانات سرب  $PbTiO_3$  با ساختار مکعبی و  $Pb_2SiO_4$ ، و در نمونه‌ی عملیات حرارتی شده در دمای  $617^\circ C$  فازهای  $PbTiO_3$  تراگونال و  $Pb_2SiO_4$  تشکیل شده‌اند. از آنجا که در این تحقیق

است. شدت این پیک نسبت به نمونه‌های بدون بیسموت کاهش یافته است، که این می‌تواند احتمالاً ناشی از تبلور فاز فروالکتریکی PT تتراگونال در کنار محلول جامدی از PT و Bi باشد. در این نمونه‌ها، فاز محلول جامد PT به‌عنوان فاز اصلی متبلور شده و با افزایش زمان عملیات حرارتی، شدت پیک‌های مربوط به آن افزایش یافته است.

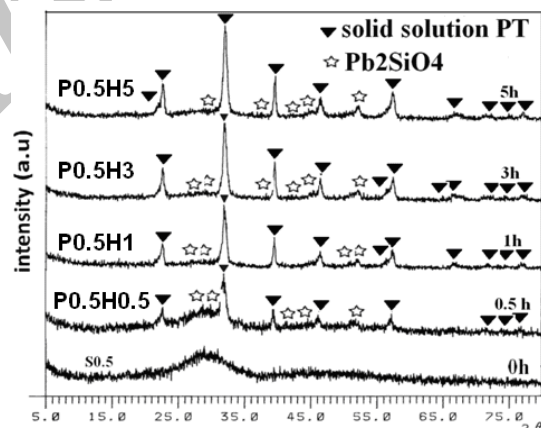
در روش تف‌جوشی و تبلور پودر شیشه، پودر شکل داده شده به‌روش‌های مختلف شکل‌دهی پودر (در اینجا پرس تک‌محوری) تف‌جوشی ناروان (Viscous Sintering) می‌شوند.

تتراگونال افزوده شده است. دمای عملیات حرارتی همان دمای رشد بلور انتخاب شده است، و انتظار می‌رود که تبلور با افزایش زمان شدت یابد. نتایج به‌دست آمده از XRD این ادعا را تأیید می‌کند.

الگوی پراش نمونه‌های حاوی جوانه‌زا در شکل (۴-ب) آورده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، تبلور قابل توجهی در نمونه‌ی P0.5H0.5 در مقایسه با نمونه‌ی P0H0.5 که آمورف مانده است، رخ داده است، و این ثابت می‌کند که  $Bi_2O_3$  به تبلور کمک کرده است. در این نمونه‌ها، پیک‌های دوقلوی PT تتراگونال جای خود را به یک پیک باریک داده



(الف)



(ب)

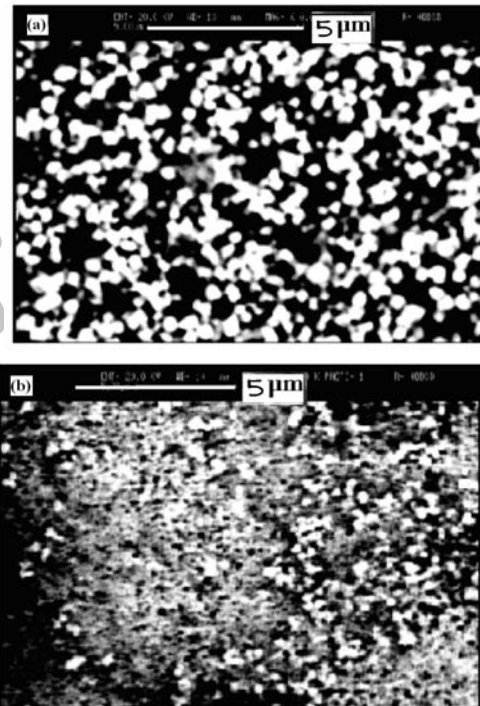
شکل ۴ نمودارهای XRD برای نمونه‌های تف‌جوشی شده‌ی پودر شیشه‌ای که در یک مرحله در دمای  $575^\circ\text{C}$  برای نمونه‌های فاقد جوانه‌زا (الف) و  $620^\circ\text{C}$  برای نمونه‌های حاوی جوانه‌زای اکسید بیسموت عملیات حرارتی شده‌اند.



بلورها از سطح ذرات به سمت مرکز بیش تر انجام شده و این مانع از وقوع مؤثر تفجوشی به منظور دستیابی به چگالی تئوری می شود. در شکل (۵-ب) مشاهده می شود که اکسید بیسموت در نقش جوانه‌زا عمل کرده و با ایجاد مواضع بیش تر جوانه‌زنی و ایجاد تعداد بیش تری بلور در واحد حجم، ریزتر شدن ریزساختار و تفجوشی بهتر قطعه را نتیجه داده است. همان طور که در شکل (۴) دیده می شود، الگوی پراش نمونه‌ی P0.5H0.5 تبلور قابل توجهی را در مقایسه با الگوی پراش نمونه‌ی P0H0.5 که آمورف مانده است، نشان می دهد، و این نشان گر آن است که  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  تبلور بهتر کرده است. در نمونه‌های حاوی  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ، فاز محلول جامد PT به عنوان فاز اصلی متبلور شده و با افزایش زمان عملیات حرارتی، شدت پیک‌های مربوط به آن افزایش یافته است.

این عملیات برای متراکم شدن نمونه‌ی شیشه‌ای تا قبل از تبلور کامل حین عملیات حرارتی انجام می - شود و پودر شیشه‌ای با سازوکار انعقاد ویسکوز (Viscous Coalescence) متراکم می شود. یکی از مزیت‌های این روش، استفاده از عیوب سطحی به عنوان مکان‌های جوانه‌زنی است [۱].

در تصاویر شکل (۵-الف) مشاهده می شود که در شیشه-سرامیک‌های تهیه شده به روش تفجوشی پودر شیشه بدون افزودن جوانه‌زا، نمونه‌ی شیشه-سرامیک به خوبی تفجوشی نشده است و میزان بالایی از تخلخل در ریزساختار وجود دارد. این وضعیت احتمالاً به دلیل تمایل شدید این سیستم به تبلور بوده است. بسیاری از شیشه‌هایی که قابلیت تبلور بالایی دارند به راحتی تفجوشی نمی شوند، زیرا به دلیل سطح مخصوص بالای پودر شیشه‌ای جوانه‌زنی و رشد



شکل ۵ تصویرهای SEM از ریزساختار نمونه‌های P0H5 (الف) و P0.5H5 (ب)

## اندازه گیری ثوابت شبکه

ثوابت شبکه‌ی تتراگونال ( $a$  و  $c$ ) و میزان تتراگونالیت که با نسبت  $c/a$  نشان داده می‌شود، با استفاده از الگوی پراش اشعه‌ی X اندازه‌گیری می‌شوند. برای محاسبه‌ی این ثوابت از رابطه‌ی زیر استفاده می‌شود [22]:

$$\sin^2_{hkl} \theta = \lambda^2 (h^2 + k^2) / 4a^2 + \lambda^2 l^2 / 4c^2$$

که در آن،  $\theta$  زاویه‌ی پراش مربوط به صفحه‌های  $hkl$  بر حسب درجه و  $\lambda$  طول موج اشعه‌ی تابانده شده بر حسب  $\text{\AA}$  می‌باشد. ثوابت شبکه‌ی محاسبه شده برای بلور تتراگونال PT در نمونه‌های فاقد جوانه‌زا و حاوی جوانه‌زا در جدول (۳-۴) آورده شده‌اند. همان‌طور که دیده می‌شود، در نمونه‌های فاقد جوانه‌زا تتراگونالیتی با افزایش زمان افزایش یافته است. نتایج به‌دست آمده از XRD نیز این نتیجه را تأیید می‌کنند. این رفتار ناشی از تبلور بیش‌تر PT تتراگونال است. افزون بر این، تتراگونالیتی نمونه‌های حاوی جوانه‌زا (به‌جز در نمونه‌ی P0.5H5) نیز با افزایش زمان افزایش یافته است. به‌نظر می‌رسد که این رفتار ناشی از تبلور بیش‌تر فاز محلول جامد PT و Bi در مقایسه با PT تتراگونال در این نمونه باشد.

جدول ۳ ثوابت شبکه‌ی محاسبه شده برای بلور

تتراگونال PT

| نمونه    | a ( $\text{\AA}$ ) | c ( $\text{\AA}$ ) | تتراگونالیت c/a |
|----------|--------------------|--------------------|-----------------|
| POH1     | ۴.۳۳               | ۴.۴                | ۱.۰۱۶           |
| POH3     | ۴.۳۳               | ۴.۴۳               | ۱.۰۲۴           |
| POH5     | ۴.۳۳               | ۴.۴۴               | ۱.۰۲۵           |
| P0.5H0.5 | ۴.۳۴               | ۴.۴                | ۱.۰۱۵           |
| P0.5H1   | ۴.۳۴               | ۴.۴۲               | ۱.۰۱۹           |
| P0.5H3   | ۴.۳۴               | ۴.۴۷               | ۱.۰۳۱           |
| P1H5     | ۴.۳۳               | ۴.۴۵               | ۱.۰۲۷           |

## اندازه گیری خواص الکتریکی

خواص دی‌الکتریک اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های شیشه-سرامیک در فرکانس‌های مختلف و در دمای اتاق، در جدول (۴) نشان داده شده‌اند. اندازه‌گیری هر یک از عوامل چهار بار برای هر نمونه تکرار شده است و میانگین آن‌ها در این جدول گزارش شده است.

با انجام عملیات حرارتی بر روی شیشه‌ی پایه فاقد جوانه‌زا و حاوی جوانه‌زا،  $\epsilon_r$  افزایش یافته است. در سیستم‌های شیشه-سرامیک، عوامل بسیاری بر خواص دی‌الکتریک آن‌ها مؤثرند. این عوامل مؤثر عبارتند از: درصد وزنی فاز فروالکتریک متبلور شده، تأثیر تنش زمینه بر روی کریستالیت‌های متبلور شده درون شیشه، خواص دی‌الکتریک فاز زمینه، میزان تبلور فازهای غیرفروالکتریک درون سیستم و خواص دی‌الکتریک آن‌ها، اثر جای‌گزینی بعضی از یون‌های موجود در سیستم در ساختار فاز بلورین مطلوب و توزیع اندازه‌ی ذرات فازهای بلورین. اثر اندازه‌ی دانه یکی از عوامل بسیار مؤثر بر این خواص می‌باشد. تأثیر اندازه‌ی دانه بر خواص فروالکتریک‌ها که عمدتاً اکسیدهای پروسکایتی هستند، از اهمیت بسیاری برخوردار است.

همان‌گونه که در جدول (۴) مشاهده می‌شود، ثابت دی‌الکتریک برای نمونه‌های فاقد جوانه‌زا و حاوی جوانه‌زا با افزایش زمان عملیات حرارتی افزایش یافته است. با توجه با نتایج حاصل از XRD که افزایش شدت فاز تتراگونال با افزایش زمان را نشان می‌دهند، انتظار می‌رود که ثابت دی‌الکتریک نیز با افزایش زمان افزایش یابد.

در نمونه‌های حاوی جوانه‌زا،  $\epsilon_r$  برای نمونه‌ی P0.5H5 با افزایش زمان عملیات حرارتی کاهش یافته است. این کاهش ممکن است به‌دلیل تشکیل محلول جامد بین PT و Bi باشد. از آنجا که پلاریزاسیون و شعاع یونی بیسموت نسبت به سرب کم‌تر است، با

کاهش اندازه‌ی دانه در سیستم همراه می‌شود.

جدول ۴ خواص دی‌الکتریک برای نمونه‌های شیشه-سرامیک تهیه شده به روش پرس‌کاری پودر شیشه، فاقد جوانه‌زا و حاوی جوانه‌زای  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ، در فرکانس‌های ۱ KHz و 10 KHz و دمای اتاق.

| نمونه    | f = 1 KHz    |              | f = 10KHz    |              |
|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|          | $\epsilon_r$ | Tan $\delta$ | $\epsilon_r$ | Tan $\delta$ |
| POH0.5   | ۳۳.۳۶        | ۰.۰۰۷        | ۳۳.۰۵        | ۰.۰۰۱        |
| POH1     | ۴۵.۶۲        | ۰.۰۰۴        | ۴۴.۳۹        | ۰.۰۰۰۷       |
| POH3     | ۴۹.۶۸        | ۰.۰۱         | ۴۸.۸۵        | ۰.۰۰۰۶       |
| POH5     | ۵۳.۸۳        | ۰.۰۲         | ۵۲.۷۳        | ۰.۰۰۰۷       |
| P0.5H0.5 | ۳۹.۷۵        | ۰.۰۰۷        | ۳۹.۲۷        | ۰.۰۰۰۲       |
| P0.5H1   | ۵۱.۷         | ۰.۰۱         | ۵۰.۹۳        | ۰.۰۰۰۶       |
| P0.5H3   | ۶۱.۱۴        | ۰.۰۱         | ۶۰.۳         | ۰.۰۰۱        |
| P0.5H5   | ۵۷.۰۹        | ۰.۰۲         | ۵۴.۰۷        | ۰.۰۰۲        |

از طرف دیگر، اتلاف دی‌الکتریک در این نمونه نیز بیش‌تر از سایر نمونه‌ها است، که این می‌تواند ناشی از حرکت دیوار سامان‌های فروالکتریک باشد. به‌طور کلی، تلفات دی‌الکتریک در نمونه‌های حاوی 0.5 درصد جوانه‌زا از نمونه‌های فاقد جوانه‌زا بیش‌تر می‌باشد. بالا بودن هم‌زمان ثابت دی‌الکتریک و تلفات دی‌الکتریک از حرکت سامان‌های فروالکتریک حکایت دارد. در روش تف‌جوشی و تبلور پودر شیشه، ممکن است تترائونالیته به دلیل ایجاد محلول جامد توسط Bi و PT و با توجه به کم‌تر بودن پلاریزاسیون Bi نسبت به Pb کاهش یافته و نیز، پلاریزاسیون خودبه‌خودی کاهش یافته باشد. این مسئله می‌تواند ناشی از وجود تنش‌های بسیار بزرگ وارده از جانب مرز دانه‌ها به دوقطبی‌های الکتریکی واقع در سلول واحد ساختار پروسکایتی باشد، به‌گونه‌ای که منجر به کاهش پلاریزاسیون فروالکتریک و قابلیت نفوذ دی‌الکتریک شده است. کاهش ضریب نفوذپذیری دی‌الکتریک با افزایش فرکانس به دلیل افزایش تلفات دی‌الکتریک

جانشینی بیسموت به‌جای سرب در شبکه‌ی تیتانات پلاریزاسیون خودبه‌خودی کاهش یافته و شبکه نسبت به حالتی که تنها سرب وجود دارد کوچک‌تر شده و تترائونالیته نیز کاهش می‌یابد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری تترائونالیته این نتیجه را تأیید می‌کند (جدول ۳).

با توجه به تأثیر جوانه‌زایی اکسید بیسموت، ممکن است مانعی برای حرکت دیوار سامان به دلیل افزایش مرز دانه‌ها ایجاد شود، و تنش‌های بسیار بزرگ وارده از جانب مرز دانه‌های فراوان به دوقطبی‌های الکتریکی واقع در سلول واحد ساختار پروسکایتی باعث کاهش پلاریزاسیون و قابلیت نفوذ دی‌الکتریک شده باشد.

مشاهده می‌شود که مقادیر  $\epsilon_r$  مربوط به نمونه‌های یک‌پارچه، [18]، نسبت به نمونه‌های فشرده شده به‌میزان قابل توجهی بالاترند. این به دلیل تعادل شدید سیستم شیشه‌ای فوق برای تبلور و عدم وقوع کامل تف‌جوشی قطعه است، به‌گونه‌ای که درصد قابل توجهی از تخلخل در ریزساختار باقی مانده است. می‌دانیم که فرایند پلاریزاسیون همراه با حرکت دیوار سامان فروالکتریکی است. مرز دانه عامل مؤثری بر حرکت دیوار سامان‌های فروالکتریک در مواد ریزدانه است، و تأثیر آن در دانه‌های بزرگ ناچیز است. مقدار  $\epsilon_r$  در نمونه‌های یک‌پارچه که دارای 0.5 درصد مولی جوانه‌زای اکسید بیسموت هستند نسبت به نمونه‌های فاقد جوانه‌زا بزرگ‌تر است. با افزودن 0.5 درصد مولی جوانه‌زا در سیستم، اندازه‌ی دانه‌ها در ریزساختار کوچک‌تر شده است، اما اکسید بیسموت جوانه‌زای مؤثری برای تبلور فاز PT تترائونال است، به‌طوری که احتمالاً میزان تبلور فاز PT تترائونال در حضور جوانه‌زا افزایش می‌یابد. با افزایش درصد فاز فروالکتریک در سیستم،  $\epsilon_r$  افزایش یافته و با تأثیر

تتراگونال در سیستم و ریزدانگی و یکنواختی ریزساختار شده و همچنین، سبب افزایش تتراگونالیتی شبکه و ضریب نفوذپذیری دی الکتریک قطعه شده است.

۳. افزایش زمان عملیات حرارتی نمونه‌های حاوی جوانه‌زا تا ۵ ساعت، تأثیر منفی بر روی خواص الکتریکی داشت، به گونه‌ای که سبب کاهش تتراگونالیتی شبکه و کاهش ضریب نفوذپذیری دی الکتریک در دمای اتاق، و احتمالاً تشکیل محلول جامدی از PT و Bi شده است.

۴. نمونه‌های شیشه-سرامیک تهیه شده به روش یک پارچه دارای مقادیر بالاتری از  $\epsilon_r$  نسبت به نمونه‌های پرس شده بودند. علت آن سرعت بالای تبلور شیشه‌ی حاوی اکسید بیسموت و در نتیجه، تفجوشی ضعیف بدنه و وجود تخلخل فراوان در آن عنوان شد.

است که عمدتاً ناشی از مهاجرت یون‌ها در ساختار ماده می‌باشد. یون‌های قلبایی متحرک یا بارهای آزاد ناقل در شیشه-سرامیک‌ها می‌توانند به هنگام اعمال جریان الکتریکی رانده شوند. افزون بر این، مهاجرت یون‌ها در تلفات دی الکتریک تا 1 MHz نیز نقش دارد. مقاومت ماده‌ی الکترود و تغییرات آمپدانس سری آن در اتصال با دی الکتریک نیز موجب افزایش تلفات دی الکتریک در فرکانس‌های بالا می‌شود [۷].

### نتیجه گیری

۱. سیستم شیشه‌ی پایه دارای جدایش فازی از نوع قطره‌ای است و با حضور اکسید بیسموت، الگوی جدایش فازی از حالت قطره‌ای به اسپینودالی تغییر می‌کند.
۲. اکسید بیسموت نقش مؤثری در جوانه‌زایی برای فاز فروالکتریک PT تتراگونال بازی می‌کند. افزودن 0.5 درصد مولی  $Bi_2O_3$  به شیشه‌ی پایه، موجب کاهش دمای لازم برای تشکیل PT

### مراجع

1. Holand, W., Beall, G., "Glass-ceramic technology", p XV, Westerville, American Ceramic Society, (2002).
۲. مارقوسیان، و.، "شیشه، ساختار، خواص و کاربرد"، دانشگاه علم و صنعت ایران، ص ۳۶۵، (۱۳۸۵).
3. Pengpat, K., Holland, D., "Ferroelectric glass-ceramics from the PbO-GeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 24, pp: 2951-2958, (2004).
4. Gupta, P., Jain, H., Williams, D. B., "Observation of ferroelectricity in a confined crystallite using electron-backscattered diffraction and piezoresponse force microscopy", *Applied Physics Letters*, Vol. 87, pp. 172903-172905, (2005).
5. Borrelli, N. F., Layton, M. M., "Dielectric and optical properties of transparent ferroelectric glass-ceramic systems", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 6, pp. 197-212, (1971).
6. Shyu, J., Chen, Ch., "Sinterable ferroelectric glass-ceramics containing (Sr, Ba)Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> crystals", *Ceramics International*, Vol. 29, pp. 447-453, (2003).

7. Kokubo, T., Tashiro, M., "Thin-film capacitors made from glass-ceramic containing PbO and TiO<sub>2</sub>", *J. Cer Soc Jap*, Vol. 78, pp. 58-63, (1970).
8. Lynch, S.M., Shelby, J.E. "Crystal Clamping in Lead Titanate Glass-Ceramics", *J. Am. Cer. Soc*, Vol. 61, pp. 424-427, (1984).
9. Grossman, D. G., Isard, J.O. "Lead Titanate Glass-Ceramics", *J. Am. Cer. Soc*, Vol 52, pp. 230-31 (1969).
10. Grossman, D. G., Isard L.O. "Crystal Clamping in PbTiO<sub>3</sub>, Glass-Ceramics", *J. Mater. Sci*, Vol. 4, pp. 1059-63, (1969).
11. Lee, S. W., Shim, K. B., Auh, b. K., Knott, P., "Ferroelectric anomaly in the differential thermal analysis of PbTiO<sub>3</sub> glass", *Materials Letters*, Vol. 38, pp. 356-359, (1999).
12. Aykan, K., "A Novel Lead Titanate, PbTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub>", *J. Am. Cer. Soc*, Vol.10, pp: 577-582, (1968).
13. Cannillo, V., Manfredini, T., Francesca, M. M., Emma, T., Minayb, J. Boccaccini, A. R. "Characterization of glass matrix composites reinforced with lead zirconate titanate particles", *Materials Science and Engineering*, Vol.399, pp. 281-291, (2005).
14. Leite, E. R., Paris, E. C., Longo, E. "Topotatic-Like Phase Transformation of Amorphous Lead Titanate to Cubic Lead Titanate", *J. Am. Cer. Soc*, Vol. 85, pp. 2166-70, (2002).
15. Russell, C. K., Bergeron, C. G. "Structural Changes Preceding Growth of a Crystalline Phase in a Lead Silicate Glass", *J. Am. Cer. Soc, Discussions and Notes*, pp. 102-103,(1965).
16. Thakur, O.P., Kumar, D., Parkash, O. , Pandey, L. "Electrical characterization of strontium titanate borosilicate glass ceramics system with bismuth oxide addition using impedance spectroscopy", *Materials Chemistry and Physics*, Vol.78, pp. 751-759, (2003).
17. Thakur, O .P., Kumar, D., Parkash, O., Pandey, L. "Dielectric behaviour of strontium titanate glass ceramics with bismuth oxide addition as nucleating agent" , *Indian J. Phys*, Vol 71A (2), pp.161-172, (1997).
18. Golezardi, S., Marghussian, V.K., Beitollahi, A., Mirkazemi ,S.M. "Crystallization behavior, microstructure and dielectric properties of lead titanate glass ceramics in the presence of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a nucleating agent", *Journal of the European Ceramic Society* 30, pp.1453-1460,(2010)
۱۹. گل زردی، س. ، مارفوسیان، و. ، میرکاظمی، س.م. ، بیت الهی، ع. ، "اثر تغییر ترکیب بر ریزساختار و خواص دی الکتریکی شیشه - سرامیک فرو الکتریکی در سیستم " PbO-BaO-TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ، فصلنامه سرامیک ایران، شماره ۱۶ و ۱۷، ص ۴۰-۴۹، بهار (۱۳۸۸).
20. Volf, M. B. "Chemical approach to glass", Amsterdam, ELSEVIER, (1984).
21. Choudhury, S., Li , Y.L., Krill, C., Chen, L.Q., "Effect of grain orientation and grain size on ferroelectric domain switching and evolution: Phase field simulations", *Acta Materialia*, Vol. 55, pp.

1415–1426, (2007).

22. Cullity, B. D. "Elements of X-Ray Diffraction", pp. 88-89, Addition – Wesley Inc. Second Edition, (1977).

Archive of SID