

طراحی، ساخت و بهبود پیزوالکتریک‌های بدون سرب KNN استفاده شده در مبدل‌های فراصوتی زیر آبی

محمدحسن تقی‌نسب^۱، امید صفاییان^۲، محمدرضا خضری^۳

laser1366@gmail.com

- ۱- کارشناسی ارشد فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد
- ۲- کارشناسی ارشد فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد
- ۳- کارشناس مهندسی برق، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد

چکیده

مواد فروالکتریک پایه سربی و به‌ویژه $Pb(ZrTi)O_3$ به علت دارا بودن خواص پیزوالکتریک عالی دارای کاربردهای وسیعی در ترانسدیوسرها و مبدل‌های پیزوالکتریک هستند. از طرفی، بیش از ۶۰ درصد وزنی این ترکیبات را سرب تشکیل می‌دهد. با در نظر گرفتن سمی بودن سرب تلاش‌های فراوانی به منظور گسترش موادی سازگار با بدن و محیط زیست صورت گرفته است. در این پژوهش سرامیک نایوبات پتاسیم سدیم (KNN) به عنوان مهمترین خانواده از پیزوسرامیک‌های عاری از سرب با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی ساخته شد و فرآیندهای سنتز پودر، زینتر و خواص الکتریکی آن مورد بررسی قرار گرفت. بررسی مشخصات پودر سنتز شده با استفاده از آزمایشات XRD و SEM نشان داد که کلسیناسیون مواد اولیه در دمای $850^\circ C$ منجر به دست‌یابی به پودر همگن و تک فاز KNN می‌گردد. در دمای بهینه زینتر ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد، مقادیر قابل قبول 643 ، 140 pC/N و $0/01$ به ترتیب برای ثابت دی‌الکتریک نسبی (ϵ_r)، ضریب بار پیزوالکتریک (d33) و اتلاف دی‌الکتریک به دست آمد.

واژگان کلیدی: پیزوسرامیک، نایوبات پتاسیم-سدیم، سنتز پودر، زینتر.

تاریخ دریافت مقاله : ۹۳/۰۷/۰۸

تاریخ پذیرش مقاله : ۹۴/۰۵/۱۳

۱- مقدمه

محصولات جایگزین رو به افزایش باشد [۲]. این واقعیت که اکسید سرب در فرآیند تولید تبخیر می‌شود و می‌تواند برای زمان‌های طولانی در محیط باقی بماند و اینکه سرب در اندام موجودات زنده انباشته شده و سبب آسیب به مغز و سیستم عصبی می‌گردد، سبب شده تا کشورهای مختلف به وضع قوانین سخت گیرانه‌ای در این مورد بپردازند. قوانینی مانند WEEE و ROHS در اتحادیه اروپا که تولیدکنندگان را ملزم به حذف سرب و مواد خطرناک از محصولات خود (به جز در مواردی که تاکنون جایگزینی برای آن یافت نشده است) تا ابتدای جولای ۲۰۰۶ می‌سازد. در ژاپن و برخی ایالات آمریکا نظیر کالیفرنیا و نیوجرسی نیز قوانین مشابهی وضع شده است [۳-۵].

گرچه به نظر نمی‌رسد که خود PZT برای سلول‌های بدن سمی باشد ولی مسأله‌ای که وجود دارد این است که اگر PZT در حضور مایعات بدن حل گردد، سبب آزاد شدن یون سرب خواهد شد. از طرفی این تمایل وجود دارد تا مواد پیزوالکتریکی ساخته شده و گسترش یابند که با بدن انسان سازگار بوده و بتوان آن‌ها را مستقیماً در بافت‌های زنده بدن کاشت [۶].

۱-۲- سیستم نایوبات پتاسیم - سدیم

سرامیک‌های فروالکتریک عاری از سربی که تاکنون مورد بررسی قرار گرفته‌اند را می‌توان به سه گروه کلی دسته‌بندی نمود:

۱- ترکیبات با ساختار پروسکایت

۲- فروالکتریک‌هایی بر پایه ترکیبات لایه‌های بیسموت (BLSF)

۳- فروالکتریک‌هایی با ساختار تنگستن - برنز.

در میان این سه گروه، فروالکتریک‌هایی با ساختار پروسکایت به علت خواص عالی که دارند بیشتر مورد توجه‌اند. BLSF‌ها به علت حضور لایه‌های بیسموت، ناهمسانگردی شدیدی در خواص داشته و فروالکتریک‌هایی که ساختار تنگستن - برنز دارند عموماً خواص پیزوالکتریسیته ضعیف‌تری نسبت به دو گروه اول دارند.

از مهمترین ترکیبات پیزوالکتریک عاری از سربی که اخیراً نیز تحقیقات فراوانی بر روی سرامیک آن آغاز شده است، ترکیبات خانواده نایوبات‌های قلیایی و به طور مشخص

اگر چه خاصیت پیزوالکتریسیته در سال ۱۸۸۰ میلادی و به واسطه مطالعات گسترده جک و پیر کیوری در بررسی اثر فشار بر تولید بار الکتریکی در کریستال‌هایی نظیر کوارتز، پلند روی و ترمالین کشف گردید و پس از آن در دهه‌های آغازین قرن بیستم، با کشف خاصیت فروالکتریسیته در نمک راشل و KH_2PO_4 ادامه پیدا کرد، اما می‌توان اولین تلاش جدی در سنتز مبدل‌های پیزوالکتریک را به حدود سال ۱۹۴۴ و در ترکیب $BaTiO_3$ دانست که با کشف خاصیت فروالکتریسیته در ترکیبات خانواده پروسکایت همراه بود. گرچه $BaTiO_3$ در واقع یک ترکیب پیزوالکتریک عاری از سرب بود، ولی آنچه مسلم است تحقیقات وسیعی که بر روی آن صورت گرفت، صرفاً به خاطر خواص پیزوالکتریک و به ویژه دی‌الکتریک بالای آن بود که در آن زمان و برای اولین بار در $BaTiO_3$ مشاهده شد. لیکن به علت دمایی کوری نسبتاً پایین آن ($TC=130^\circ C$)، امروزه استفاده از آن محدود به ساخت دی‌الکتریک‌هایی با ثابت دی‌الکتریک بسیار بالا شده است.

۱-۱- چرا سرب نه؟

سالیان متمادی است که PZT و دیگر ترکیبات فروالکتریک پایه سربی به علت دارا بودن خواص فوق‌العاده به عنوان مهمترین مواد پیزوالکتریک شناخته شده و کاربردهای فراوان و متنوعی در صنایع مختلف یافته‌اند. دلیل این پیشرفت سریع را می‌توان در نیاز شدید صنایع مربوطه به موادی با خواص دی‌الکتریک، پیزوالکتریک و ضرایب کوپلینگ الکترومکانیکی بالا دانست. از سال ۱۹۵۴ که خاصیت پیزوالکتریسیته در PZT کشف شد تاکنون، تلاش‌های بیشماری برای بهبود خواص آن صورت گرفته است.

از طرف دیگر، سرب و ترکیبات آن به عنوان مواد سمی و در نتیجه خطرناک شناخته می‌شوند؛ زیرا علاوه بر آلودگی مستقیم ناشی از مواد زائدی که در فرآیند تولیدشان (چه در مرحله تهیه پودر و چه پس از آن در سنتز و آماده‌سازی نهایی نمونه‌ها) ایجاد می‌شود، محصولاتی که شامل مبدل‌های پایه PZT باشند نیز غیرقابل بازیافت هستند. به علاوه سمی بودن اکسید سرب و فشار بخار بالای آن در طول فرآیند تولید نیز سبب شده است تا تقاضا برای

جدیدی است که بر اساس دیاگرام تعادلی در یکدیگر انحلال ناپذیر بوده و با سایر روش‌ها مانند انجماد سریع قابل تولید نیستند. همچنین با توجه به انجام کامل فرآیند در حالت جامد، محدودیت‌های موجود در دیاگرام فازی در این روش وجود ندارد. تهیه مواد با ساختار نانومتری از جمله مهم‌ترین کاربردهای فرآیند آسیاب کاری و آلیاژسازی مکانیکی دگرگون یافته محسوب می‌شوند.

در حین استفاده از آسیاب پر انرژی برای آسیاب کاری، ذرات پودر به طور متناوب تحت فرآیندهای پهن شدن، جوش سرد و شکست قرار می‌گیرند. طی برخورد دو گلوله با یکدیگر مقداری از پودر (معمولاً حدود ۱۰۰ ذره و با وزن تقریبی ۲ میلی‌گرم در هر برخورد) بین آن‌ها حبس می‌شوند. نیروی ضربه باعث می‌شود تا ذرات تحت تغییر شکل پلاستیک قرار گرفته و دچار سختی و شکست شوند. از طرفی جوش خوردن سطوح جدید تولید شده در ذرات نرم هستند تمایل آن‌ها به جوش خوردن بیشتر بوده و ذرات درشت تشکیل می‌شوند. در این مرحله محدوده وسیعی از اندازه ذرات ایجاد می‌گردد به طوری که اندازه برخی از ذرات به سه برابر مقدار اولیه افزایش می‌یابد، ساختار ذرات در این حالت به صورت لایه لایه و شامل اجزای مختلف مواد اولیه است [۱۱].

با ادامه تغییر شکل ذرات، کار سخت شده و ورقه‌ها در اثر فرآیندهای خستگی و یا شکست، خرد می‌شوند. بنابراین در غیاب نیروی محرکه لازم برای آگلومره شدن (جوش سرد سطوح جدید تولید شده با یکدیگر)، اندازه ذرات تولید شده کاهش می‌یابد. به علت برخورد مداوم گلوله‌ها ذرات به صورت پیوسته و یکنواخت ریز می‌شوند و در نتیجه فواصل بین لایه‌ای کاهش یافته و تعداد لایه‌ها در ذره افزایش می‌یابد. با گذشت زمان مشخصی از آسیاب کاری، تعدیل در حالت پایا حاصل شده و بین نرخ جوش خوردن (افزایش اندازه ذرات) و نرخ شکست (کاهش اندازه ذرات) تعادل برقرار می‌شود. در این حالت ذرات کوچک‌تر قابلیت تغییر شکل بدون شکست را داشته در حالی که ذرات بزرگ‌تر تمایل به جوش خوردن را دارند. بنابراین تمایل کلی ذرات بسیار ریز و درشت آن است که به سمت ذراتی با اندازه میانی پیشین روند. در این مرحله هر ذره شامل همه اجزای تشکیل دهنده با نسبت اختلاط اولیه بوده و به علت انباشتگی انرژی کرنشی در ذرات سختی به حد اشباع

نایوبات پتاسیم- سدیم است. ترکیبات KNbO_3 و NaNbO_3 به ترتیب دارای ساختاری فروالکتریک و آنتی فروالکتریک با دمای کوری ۴۳۵ و ۳۵۵ درجه سانتیگراد هستند. محلول جامد $[\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3]$ از جهات زیادی به PZT شبیه است؛ همانند PZT از ترکیب دو فاز فروالکتریک و آنتی فروالکتریک تشکیل شده و در درصدهای مولی برابری از NaNbO_3 و KNbO_3 دارای MPB است. تک کریستال KNN نخستین بار در سال ۱۹۸۵ [۷] و سرامیک آن یک سال بعد ساخته شد و خواص پیزوالکتریک آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت [۸].

دانسیتته تئوری KNN خالص (دوپ نشده) برابر $4/351 \text{ gr/cm}^3$ می‌باشد. رسیدن به دانسیته‌های بالا در فرآیند ساخت سرامیک نایوبات پتاسیم-سدیم دوپ نشده به چند دلیل دشوار است [۶]: اول اینکه پایداری فاز نایوبات پتاسیم به 1040°C و نایوبات پتاسیم-سدیم به 1140°C محدود می‌شود و در نتیجه سینتر در دمای بالا امکان پذیر نیست. مسأله دوم، تبخیر اکسیدهای قلیایی تشکیل دهنده این مواد در دماهای بالا (به ویژه K_2O و در دمای بالای 840°C) است که منجر به تغییر استوکیومتری ترکیب می‌شود. تغییرات اندک در استوکیومتری چه در منطقه غنی از نایوبوم و چه در منطقه غنی از پتاسیم، سبب تشکیل فازهای اضافی می‌گردد که برخی از آن‌ها شدیداً ناپذیر بوده و در صورتی که نمونه در معرض رطوبت قرار گیرد، منجر به تجزیه و از هم پاشیدگی آن خواهند شد. دمای سینتر KNN خالص با روش مخلوط اکسیدها 1090°C تا 1120°C که این دما در روش آلیاژسازی مکانیکی به مقدار 920°C تا 1000°C می‌باشد [۱۰].

۱-۳- روش آلیاژسازی مکانیکی

امروزه آلیاژسازی مکانیکی به منظور تولید مواد منحصر به فرد از نظر علمی و تجاری استفاده می‌شود. نکته جالب توجه در مورد فرآیند آلیاژسازی مکانیکی، استفاده از آن در مقیاس صنعتی بوده است (تولید آلیاژهای ODS از سال ۱۹۶۶). سهولت، انعطاف‌پذیری و اقتصادی بودن فرآیند آلیاژسازی مکانیکی، باعث گسترش آن در سال‌های اخیر شده و انتشار نوآوری‌های مرتبط با این موضوع در کنفرانس‌ها و مجلات به صورت روز افزون مشاهده می‌شود. از جمله سایر کاربردهای علمی این روش تهیه آلیاژهای

سخت شده بود. با وجود فولادی بودن محفظه و گلوله های آسیاب به علت چسبندگی بسیار زیاد بین پودرها و بدنه محفظه و گلوله ها در حین آسیاب کاری مشکل ورود بیش از حد آلودگی وجود نخواهد داشت. قطر گلوله های مورد استفاده در دو اندازه mm10 و mm20 بود. نسبت گلوله به پودر ۱:۲۰ و سرعت چرخش آسیاب rpm300 در نظر گرفته شد، همچنین نسبت چرخش دیسک آسیاب به چرخش محفظه ها ۲:۱ بود. در زمان های ۰ تا ۶ ساعت در بازه های زمانی معین، از پودرها نمونه برداری شد و برای بررسی های ساختاری تحت تحلیل XRD توسط دستگاه (XRD-Bruker Advance2) قرار گرفت. بازه زمانی و بازه اندازه آزمون ها به ترتیب برابر ۳ ثانیه و ۰/۰۲ درجه در نظر گرفته شد. سپس عملیات کلسیناسیون در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت انجام شد و با استفاده از قالب فولادی، نمونه های دیسکی شکل به وزن ۰/۲ گرم و ضخامت ۱/۳ میلی متر با دستگاه پرس و فشار ۲۰۰ مگاپاسکال تولید شد. پس از عملیات پرس کاری فرآیند زینترینگ در دماهای مختلف ۸۵۰ تا ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت انجام شد. همچنین به منظور اندازه گیری اندازه ذرات پس از پراکنده سازی پودرها در اتانول از مدل TEM (JEOL JSM2010) استفاده شد. و به منظور بررسی خواص دی الکتریک به دو طرف نمونه چسب نقره زده شد و از سیم مسی به منظور الکتروگذاری استفاده شد و در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد در کوره قرار داده شد. خواص دی الکتریک با استفاده از دستگاه امپدانس آنالایزر مدل (Agilent 4395 A) به دست آمد.

۳- نتایج و بحث

نتایج XRD نمونه پودر بعد از شش ساعت آسیاب کاری کلسینه می شود. شکل (۱) نمونه پودر شش ساعت آسیاب کاری شده و کلسینه شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد و همچنین نمونه نهایی زینتر شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود در نمونه پودر پس از آلیاژسازی مکانیکی مقداری مواد اولیه وجود دارد، ولی می توان تشکیل ساختار پروسکایت را نیز مشاهده کرد. تحلیل کیفی داده ها حذف تدریجی مواد اولیه پس از کلسیناسیون را نشان می دهد که در نهایت در نمونه نهایی بعد از عملیات زینترینگ ساختار

رسیده است. علاوه بر این توزیع اندازه ذرات در این مرحله از آسیاب کاری در محدوده باریکی قرار دارد، زیرا نرخ کاهش اندازه ذرات بزرگ تر از مقدار متوسط با نرخ رشد ذرات ریز از تعداد متوسط (به وسیله آگومره شدن ذرات ریز) برابر است [۱۲].

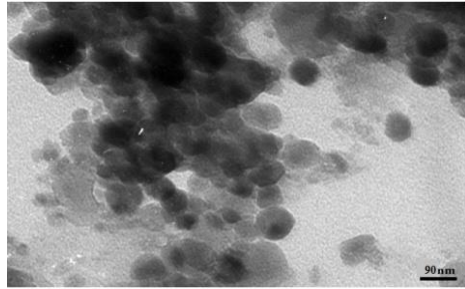
مقایسه خواص پیزوالکتریک های عاری از سرب با سرامیک PZT در خلال سال های ۲۰۰۴ تاکنون، تحقیقات فراوانی بر روی اثر جایگزینی یون های مختلف در ساختار پروسکایت KNN صورت گرفته است. افزودن ترکیبات و کمک سینترهای مختلف سبب شده تا امکان رسیدن به دانسیته های بالا (بالای ۹۸٪ دانسیته تئوری) و ضریب پیزوالکتریسته (d33) قابل قبول در مقایسه با ترکیبات پایه سربی فراهم گردد، در عین حالی که دمای کیوری (Tc) این ترکیبات نیز همچنان بالا نگه داشته شده است. مقایسه خواص پیزوسرامیک های عاری از سرب با دو خانواده تجاری از ترکیبات PZT سخت و نرم در جدول (۱) آمده است.

جدول (۱) خواص الکتریکی برخی پیزوسرامیک های عاری از سرب و مقایسه آن با PZT.

فرمول شیمیایی	ϵ_r	d_{33} (pC/N)	Loss factor	REF.
BaTiO ₃	۱۷۰۰	۱۹۰	۰/۰۱	۱۲
(K _{0.5} Na _{0.5})NbO ₃	۲۹۰	۸۰	۰/۰۴	۸
PZT 5H (Soft)	۳۴۰۰	۵۹۰	۰/۰۲	۱۷
PZT 8 (Hard)	۱۰۰۰	۲۲۵	۰/۰۰۴	۱۷

۲- روش تحقیق

مواد اولیه ای که برای ساخت ترکیب KNN در این تحقیق استفاده شد، شامل CH₃CO₂Na (مرک، آلمان) با خلوص بیشتر از ۹۹/۹٪، Nb₂O₅ (ریدل، آلمان) با خلوص بیشتر از ۹۹/۹٪ و CH₃CO₂K (مرک، آلمان) با خلوص بیشتر از ۹۹/۵٪ بود. پس از توزین هر یک از مواد اولیه بر طبق استوکیومتری، آن ها به صورت خشک با یکدیگر مخلوط و سپس عملیات آسیاب کاری شروع شد. آسیاب مورد استفاده از نوع سیاره ای چهار محفظه ای بوده و بدنه محفظه ها و همچنین گلوله ها از جنس فولاد تمپر شده گرم



شکل (۳) تصویر TEM زمینه روشن از پودر آلیاژسازی مکانیکی فعال شده بعد از شش ساعت آسیابکاری.

شکل (۴) تغییرات ثابت دی الکتریک بر حسب دمای زینترینگ در فرکانس‌های مختلف را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل دیده می‌شود با افزایش دما تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد ثابت دی الکتریک افزایش و بعد از آن کاهش می‌یابد. دمای زینتر پیزوسرامیک‌ها اثر زیادی روی خواص آن‌ها می‌گذارد. با افزایش دمای زینتر دو تغییر بسیار مهم در ساختار نمونه ایجاد می‌شود [۱۳].

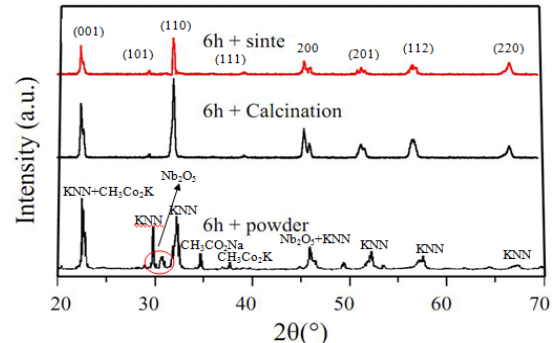
(۱) رشد دانه و کاهش مرزدانه‌ها: رابطه زیر ثابت دی الکتریک موثر (ϵ_{eff}) ماده را نشان می‌دهد:

$$\epsilon_{eff} \approx \epsilon_b \frac{d}{t} \quad (1)$$

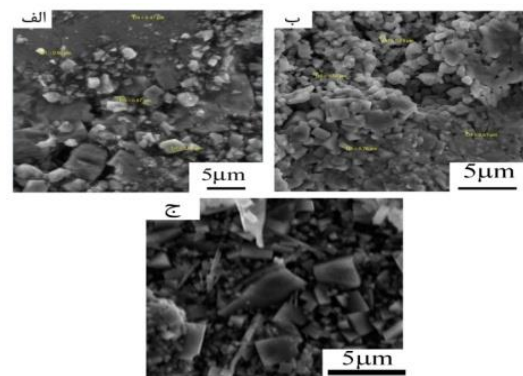
که d اندازه دانه سرامیک پیزوالکتریک، ϵ_b ثابت دی الکتریک مرزدانه عایق و t ضخامت لایه مرزدانه است. بنابراین ثابت دی الکتریک موثر سرامیک با کاهش t یا افزایش d و ϵ_b ، افزایش می‌یابد. پس با توجه به رابطه بالا با افزایش ثابت دی الکتریک مرزدانه، بزرگ شدن دانه و نازک شدن مرزدانه در ساختار میکرونی، ثابت دی الکتریک افزایش پیدا می‌کند. ولی در نمونه‌های نانو ساختار این رفتار دیده نمی‌شود که علت آن به احتمال زیاد به تغییر خواص در ساختار نانو برمی‌گردد. در ساختار نانو ثابت دی الکتریک به علت افزایش نسبت سطح به حجم، افزایش دانسیته عیوب و غیره افزایش می‌یابد، بنابراین هر عاملی که موجب خروج از این ساختار شود، سبب کاهش ثابت دی الکتریک خواهد شد [۶].

(۲) افزایش نفوذ با افزایش دمای زینتر: با افزایش دمای زینتر، پدیده نفوذ عنصر نایوبوم به داخل ساختار دانه‌ها بیشتر شده، که در نتیجه آن، مقاومت دانه‌ها افزایش یافته و خواص الکتریکی دانه و مرزدانه به هم نزدیک‌تر می‌شود. از این رو پدیده نفوذ سبب ضخیم شدن لایه با مقاومت زیاد شده در نتیجه می‌تواند سبب کاهش پلاریزاسیون ماکسول-

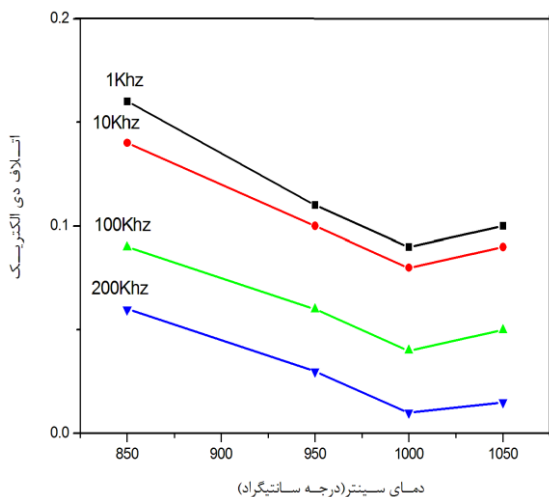
پرسکایت به طور کامل تشکیل شده است و مواد اولیه نیز به طور کامل حذف شده‌اند. شکل (۲) مربوط به تحلیل SEM است که نشان دهنده روند تغییرات اندازه ذرات در طول فرآیند آسیاب کاری است. اندازه ذرات به کمک نرم افزار (Analyzer Image) مورد بررسی قرار گرفت و نشان داد که اندازه ذرات در بازه ۲۶۰ نانومتر تا یک میکرومتر قرار دارد که این مقادیر قابل انتظار با توجه به داده‌های XRD، بسیار بیشتر بودند. زیرا با توجه به مقادیر نانومتری اندازه بلورها انتظار می‌رود اندازه ذرات نیز در زمان‌های پایانی در حدود چند ده نانومتر باشد. بر این اساس می‌توان بزرگی اندازه ذرات در تحلیل SEM را به آگلومراسیون ذرات در حین تحلیل نسبت داد. لذا برای تبیین مقدار اندازه ذرات پودر آسیاب شده از تحلیل TEM استفاده گردید. شکل (۳) تصویر TEM پودر آسیاب شده بعد از ۶ ساعت آسیاب کاری را نشان می‌دهد. همانطور که از مشاهده می‌شود، شکل ذرات تقریباً شبه کروی بوده و اندازه متوسط ذرات حدود ۹۰ نانومتر می‌باشد که این با مقادیر قابل انتظار مطابقت دارد.



شکل (۱) نمونه‌ای از تصاویر XRD.



شکل (۲) تصویر SEM پودر آسیاب شده در (الف) ۰/۵، (ب) ۳ و (ج) ۶ ساعت.



شکل (۵) نمودار اتلاف دی الکتریک بر حسب دماهای مختلف در فرکانس های مختلف.

۴- نتیجه گیری

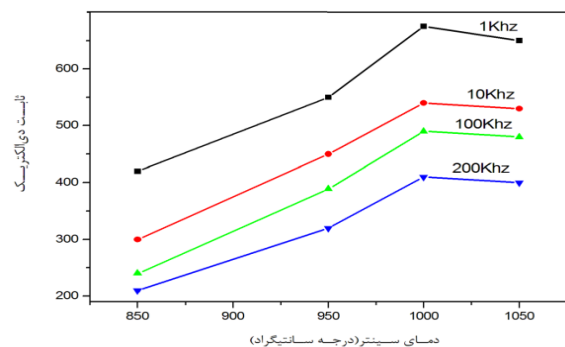
ترکیب KNN با ساختار پروسکاپت با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی دگرگون یافته و عملیات کلسیناسیون و زینتر بعدی با موفقیت ساخته شد و نتایج زیر حاصل گردید:

- ۱) با استفاده از آلیاژسازی مکانیکی در مدت زمان های کم با شدت زیاد (آلیاژسازی مکانیکی دگرگون یافته) می توان ترکیب KNN را از مواد اولیه مخلوط شده ایجاد کرد.
- ۲) با انجام آلیاژسازی مکانیکی می توان اندازه ذرات پودر KNN را تا حد نانومتر کاهش داد.
- ۳) با افزایش دمای زینترینگ، ثابت دی الکتریک ترکیب KNN تولید شده ابتدا زیاد و سپس کاهش می یابد.
- ۴) با افزایش دمای زینترینگ، اتلاف دی الکتریک ترکیب KNN تولید شده ابتدا کاهش می یابد و سپس زیاد می شود.
- ۵) دمای بهینه زینترینگ ترکیب KNN در این روش ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد به دست آمد.
- ۶) انجام عملیات زینترینگ در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد ترکیب KNN را به طور کامل ایجاد می کند.
- ۷) با استفاده از مواد استاتی نتایج بسیار بهتری نسبت به نمونه های ساخته شده کربناتی به دست آمد.
- ۸) یکی از بهترین ترکیبات برای استفاده در مبدل های فراصوتی استفاده از ترکیب KNN استاتی می باشد.

واگنر شود، که در نتیجه آن ثابت دی الکتریک نیز افت می کند. همچنین افزایش دما می تواند سبب تبخیر برخی عناصر و یا تغییر استوکیومتری آنها شود که این پدیده نیز می تواند بر خواص ماده اثرگذار باشد [۱۳].

علت کم بودن ثابت دی الکتریک در دمای ۸۵۰ درجه نسبت به ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد را می توان این گونه بیان کرد که فرآیند زینتر در دمای ۸۵۰ کامل نمی شود. به عبارت بهتر، دما پایین تر از حدی است که بتواند سبب ایجاد نفوذ مناسب و یک ساختار چگال گردد و در نتیجه ساختار دانه - مرزدانه مورد نظر به خوبی شکل نمی گیرد. کم بودن دمای زینتر و به تبع آن کاهش نفوذ و ایجاد نشدن ساختار مطلوب دانه - مرزدانه نیز رضایت بخش نخواهد بود. کم بودن دما، فرآیند نفوذ را به خوبی میسر نمی سازد و این مرزدانه ها نمی توانند به خوبی شکل بگیرد و در نتیجه ثابت دی الکتریک به مقدار مناسبی نخواهد رسید [۱۴]. شکل (۵) تغییرات اتلاف دی الکتریک بر حسب دمای زینترینگ در فرکانس های مختلف را نشان می دهد. همانطور که از شکل دیده می شود با افزایش دما اتلاف دی الکتریک ابتدا باعث کاهش و سپس افزایش می یابد.

در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد همانطور که در مورد ثابت دی الکتریک گفته شد، فرآیند زینتر کامل نشده و بنابراین ساختار دانه - مرزدانه به طور کامل شکل نگرفته است. بنابراین میزان بارهای فضایی و در نتیجه پلاریزاسیون در ساختار کم خواهد بود و به تبع آن اتلاف دی الکتریک نیز زیاد خواهد بود. در دمای بالاتر این ساختار تقریباً ایجاد می شود و بنابراین دانسیته بارهای فضایی در ساختار و پلاریزاسیون افزایش می یابد. از این رو با افزایش هدایت در دانه ها، اتلاف دی الکتریک نیز کاهش می یابد [۱۵].



شکل (۴) نمودار ثابت دی الکتریک بر حسب دماهای مختلف در فرکانس های مختلف.

- Piezoelectric Ceramics”, *Materials Letters*, Vol. 59, pp. 241-244, 2005.
- [15] Y. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato, “Phase Transitional Behavior and Piezoelectric Properties of Na_{0.5} K_{0.5} NbO₃-LiNbO₃ Ceramics”, *Applied Physics Letter*, Vol. 85, No. 18, pp. 4121-4123, 2004
- [16] Zhang, S., Xia, R., Shrouf, T. R., Zang, G. and Wang, J., “Piezoelectric Properties in Perovskite 0.948 (K_{0.5}Na_{0.5}) NbO₃-0.052LiSbO₃ Lead-free Ceramics”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 100, pp. 104-108, 2006.
- [17] Wolny, W. W., “Application Driven Industrial Development of Piezoceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 25, pp. 1971-1976, 2005.
- [18] Zuow, R., Rodel, J., Chen, R. and Li, L., “Sintering and Electrical Properties of Lead-free Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ Piezoelectric Ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 89, No. 6, pp. 2010-2015, 2006.
- ۵- مراجع
- [1] Haertling, G. H., “Ferroelectric Ceramics: History and Technology”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 82, No. 4, pp. 797-818, 1999.
- [2] Wonly, W. W., “European Approach to Development of New Environmentally Sustainable Electro-ceramics”, *Ceramic International*, Vol. 30, pp. 1079-1083, 2004.
- [3] Ringgaard, E., Wurlitzer, T. and Wonly, W. W., “Properties of Lead-Free Piezoceramics Based on Alkali Niobates”, *Ferroelectrics*, Vol. 319, pp. 97-107, 2005.
- [4] Eveloy, V., Ganesan, S., Fukuda, Y., Wu, J. and Pecht, M. G., “Are You Ready for Lead-free Electronics?”, *IEEE Transactions on Components and Packing Technologies*, Vol. 28, No. 4, pp. 884-894, 2005.
- [5] Pecht, M., Fukuda, Y. and Rajagopal, S., “The Impact of Lead-free Legislation Exemptions on the Electronics Industry”, *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, Vol. 27, No. 4, pp. 88-92, 2004.
- [6] Demartin Maeder, M., Damjanovic, D. and Setter, N., “Lead Free Piezoelectric Materials”, *Journal of Electroceramics*, Vol. 13, pp. 385-392, 2004.
- [7] Cross, L. E., “Electric Double Hysteresis in (K_xNa_{1-x}) NbO₃ Single Crystals”, *Nature*, Vol. 181, pp. 178-179, 1958.
- [8] Egerton, L. and Dillon, D. M., “Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium-Sodium Niobate”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 42, No. 9, pp. 438-442, 1959.
- [9] Matsubara, M., Yamaguchi, T., Sakamoto, W., Kikuta, K., Yogo, T. and Hirano, S., “Processing and Piezoelectric Properties of Lead-free (K,Na) (Nb,Ta) O₃ Ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 88, No. 5, pp. 1190-1196, 2005.
- [10] Haertling, G. H., “Properties of Hot-Pressed Alkali Niobate Ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 50 Issue 6, pp. 329-330, 1967.
- [11] Jaeger, R. E., and Egerton, L., “Hot Pressing of Potassium-Sodium Niobates”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 45 No. 5, pp. 209-213, 1962.
- [12] Jaffe, H., “Piezoelectric Ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 41, No. 11, pp. 494-498, 1958.
- [13] Saito, Y., Takao, H., Tani, T., Nonoyama, T., Takatori, K., Homma, T., Nagaya, T. and Nakamura, M., “Leadfree Piezoceramics”, *Nature*, Vol. 432, pp. 84-87, 2004.
- [14] Guo, Y., Kakimoto, K. and H. Ohsato, “(Na_{0.5}K_{0.5}) NbO₃-LiTaO₃ Lead-free