

نقش نانو ذرات فریت بیسموت بر خواص فروالکتریکی پیزوالکتریک بدون سرب بیسموت تیتانات سدیم پتاسیم

اعظم موسوی، محمدعلی بهره‌ور، علیرضا آقایی

پژوهشگاه مواد و انرژی

کرج، ایران

a-moosavi@merc.ac.ir

تجدید پذیر و تمیز تامین شود. انرژی برق حاصل از منابع مختلف، مانند خورشید و باد به دلیل ماهیت این منابع و در دسترس نبودن مداوم آنها، بایستی ذخیره شود تا در هر شرایطی قابل استفاده باشند. همانطور که می‌دانیم تکنولوژی ذخیره انرژی، باتری‌ها می‌باشند. آنها قادرند انرژی را در شکل شیمیایی و یا بصورت بار (خازن‌ها) ذخیره کنند. اما هر کدام از این تکنولوژی‌ها تنها قسمتی از نیاز کاربردی در زمینه انرژی را بر طرف می‌سازند. مواد فروالکتریک با توانایی ذخیره انرژی احتمالا بتوانند نقصان موجود در ذخیره انرژی را پر کنند. در این مواد دوقطبی‌های الکتریکی در اثر اعمال میدان، هم جهت شده و مقادیر بالا از انرژی الکتریکی را ذخیره می‌کنند، با حذف میدان الکتریکی ماده فروالکتریک قادر به حفظ وضعیت دوقطبی‌ها به صورت هم جهت می‌باشد.

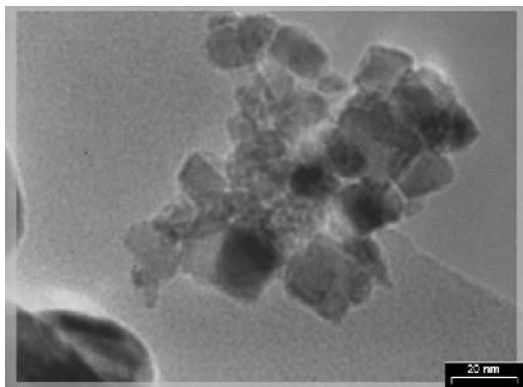
تیتانات زیرکونات سرب (PZT) با در نظر گرفتن نقش، قیمت، سادگی تولید، در دسترس بودن مواد اولیه و همچنین ضرایب پیزوالکتریکی، گذردهی دی‌الکتریکی و فاکتورهای جفت شوندگی بالا در ناحیه مرز فازی چند شکلی (MPB) جایی‌که فازهای تتراگونال و رومبهدرال با هم وجود دارند به عنوان ماده پیزوالکتریک اصلی در صنایع الکتریکی و الکترونیکی استفاده می‌شود [۱-۲]. اما به دلیل سمی بودن سرب و مشتقات آن فعالیت‌های گسترده جهانی برای توسعه فروالکتریک‌های بدون سرب در کاربردهای الکتریکی و پزشکی آغاز و یافتن ترکیب مناسبی به جای PZT به عنوان تلاش اصلی محققان در نظر گرفته شده است. Smolenskii در سال ۱۹۶۰ خانواده‌ای از مواد پیزوسرامیک بدون سرب یعنی تیتانات بیسموت سدیم $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ (BNT) را کشف کرد [۳]. خواص پیزوالکتریکی ضعیف‌تر این سرامیک‌ها در مقایسه با PZT و مشتقات آن،

چکیده — در این پژوهش خواص دی‌الکتریکی، فروالکتریکی و الکترومکانیکی ترکیب بدون سرب، بیسموت تیتانات سدیم پتاسیم (BNKT) و اثر افزودن نانو ذرات فریت بیسموت بر خواص الکتریکی این ترکیب بررسی شده است. فریت بیسموت (BF) با ترکیب (BNKT) محلول جامد سه تایی (BNT-BKT-BF) تشکیل داد. افزودن ۳ و ۷ درصد مولی از نانو ذرات فریت بیسموت کاهش چشمگیر خصوصیات الکتریکی را در پی داشت. با در نظر گرفتن شعاع یونی آهن (Fe^{+3}) برای جایگزین شدن در مکان B ساختار پروسکایت (ABO_3) به جای یون‌های تیتانیم (Ti^{+4}) خواص الکتریکی کاهش یافت. در اندازه‌گیری‌های الکترومکانیکی، کرنش 0.13% در میدان 1 kV/mm در دمای اتاق در نمونه $x=0.20$ به ساز و کار گذار فازی مربوط شد. این مقادیر نشان دهنده ساخت یک اکچویتر و عملکرد آن در میدان‌های الکتریکی کوچک می‌باشد.

واژه‌های کلیدی — پیزوالکتریک بدون سرب؛ نانو ذرات فریت بیسموت؛ اکچویتر؛ کرنش

۱. مقدمه

امروزه استفاده از انرژی الکتروسیسته (برق) در همه جا گسترش فراوان یافته است. با توجه به نگرانی‌های مربوط به گرمایش جهانی و اثرات آن بر سیستم زندگی موجودات زنده، انرژی الکتروسیسته بایستی با منابع انرژی



شکل ۱: تصویر TEM گرفته شده از نانو ذرات BF.

کاربرد تجاری پیزوسرامیک‌های بدون سرب را محدود ساخته است. اما از طرف دیگر با توسعه ملاحظات زیست محیطی و انتشار قوانین محدود کننده مواد سمی، مطالعات بروی پیزوالکتریک‌های بدون سرب همچنان در حال افزایش می‌باشد [۴]. از میان ترکیب‌های پیزوالکتریک بدون سرب، ترکیب دوتایی $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ که به طور مختصر (BNKT_x) معرفی می‌شود، به عنوان یک سرامیک پروسکایتی در ناحیه MPB دارای خصوصیات پیزوالکتریکی بالایی می‌باشد [۵]. در این پژوهش خواص الکتریکی پیزوالکتریک بدون سرب BNKT همراه با نانو ذرات فریت بیسموت BiFeO_3 (BF) بررسی می‌شوند.

۲. روش کار

۲.۱. تهیه پودر بیسموت تیتانات سدیم پتاسیم

مواد تشکیل دهنده پیزوالکتریک BNKT_x ($x=0.18-0.24$) به صورت پودر تهیه و با هم مخلوط شدند. پس از آسیاب کردن پودرها، جهت تشکیل محلول جامد، عمل کلسینه کردن و فرایند تف جوشی بروی نمونه‌هایی به شکل قرص از پودر کلسینه شده، در دمای 1150°C به مدت ۲ ساعت انجام گرفت.

۲.۲. تهیه پودر نانومتری فریت بیسموت

برای تهیه نانو ذرات فریت بیسموت از روش سونو شیمیایی استفاده شد. پس از تهیه محلول از مواد اولیه نیتراتی، امواج التراسونیک حاصل از پروب دستگاه سونوشیمیایی (S4000, USA) با بسامد ۲۰ کیلوهرتز و توان ۵۰ وات به مدت ۳۰ دقیقه به محلول اعمال شد. در ادامه فرایند رسوب دهی با آمونیاک، شستشو، خشک‌کایش و حرارت دهی در دمای 600°C به مدت ۳۰ دقیقه انجام گرفت. برای تایید نانومتری بودن اندازه ذرات از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد. شکل ۱ تصویر TEM گرفته شده از نانو ذرات فریت بیسموت را نشان می‌دهد.

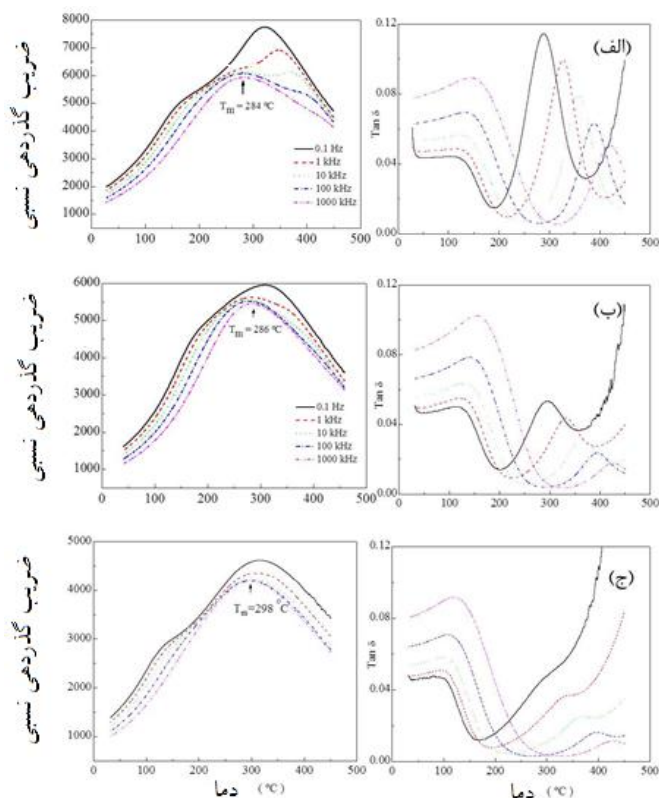
۲.۳. اختلاط پودر BNKT با مقادیر مختلف پودر

نانومتری فریت بیسموت

برای بررسی اثر افزودن نانو ذرات فریت بیسموت، ابتدا به بررسی خواص ترکیب BNKT بدون حضور BF و سپس با افزودن مقادیر ۳ و ۷ درصد مولی BF خواص نمونه‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت.

۳. اندازه‌گیری خواص الکتریکی

برای بررسی خصوصیات الکتریکی ابتدا سطح نمونه‌ها الکتروگذاری شده و سپس فرایند قطبی کردن انجام گرفت. بستگی گذردهی دی‌الکتریک به دما (ϵ_r-T) در گستره دمایی ۲۵ تا 450°C با سرعت $2^\circ\text{C}/\text{min}$ در بسامدهای ۰/۱ تا ۱۰۰۰ کیلوهرتز به کمک HP 4284A LCR meter انجام و با استفاده از نرم افزارهای متداول نمودارهای مربوطه رسم شدند. یکی دیگر از مشخصه‌های مواد فروالکتریک، منحنی حلقه پسماند است. با استفاده از این منحنی می‌توان اطلاعات مفیدی نظیر میدان وادارنده و قطبش باقیمانده نمونه‌ها را بدست آورد. برای رسم منحنی حلقه پسماند، نمونه‌ها درون روغن سیلیکون قرار گرفته و ولتاژی بیش از ولتاژ استفاده شده برای قطبی کردن نمونه‌ها به آن‌ها اعمال شده و با تغییر ولتاژ دستگاه، میزان قطبش باقیمانده اندازه‌گیری و با استفاده از نرم افزارهای متداول منحنی‌ها رسم شدند. حلقه‌های پسماند در دمای اتاق با اعمال موج‌های سینوسی ولتاژ در بسامد ۰/۱ هرتز توسط دستگاه HP 3325B و تقویت کننده با ولتاژ بالا اندازه‌گیری شد. برای ارزیابی ویژگی نمونه‌ها به عنوان اکچویتور، اندازه‌گیری تغییر شکل طولی قرص‌ها تحت میدان مثبت موازی با جهت قطبش انجام شد. ولتاژهای محرک، موج های سینوسی بایاس شده ۰/۱ هرتز بودند که



شکل ۲: بررسی خصوصیات دی الکتریکی نمونه‌ها، الف) (۰/۲۰/۰)، ب) (۰/۲۰/۰/۰۳) و ج) (۰/۲۰/۰/۰۷).

۴.۲. بررسی خصوصیات فروالکتریکی

در شکل ۳ روند تغییرات حلقه پسماند نمونه‌ها در اثر افزودن BF دیده می‌شود. در مقاله‌ها حلقه‌های پسماند جمع شده، مربوط به حضور فاز آنتی‌فروالکتریک می‌باشد که نظم فروالکتریک را بر هم می‌ریزند [۱۰ و ۹]. اما اندازه‌گیری‌های تجربی به طور قطعی تایید می‌کند که فاز آنتی‌فروالکتریک در سرامیک‌های بر پایه BNT وجود ندارد [۱۱ و ۱۲]. ایجاد حلقه‌های پسماند جمع شده نه تنها بدلیل پدیده پیر شدن و اثرات دمایی، بلکه بدلیل حضور نواحی غیر قطبی به علت تغییر ترکیب ماده فروالکتریک قطبی نیز می‌باشد [۱۳]. سایر مکانیزم‌ها، از جمله قفل شدگی دیواره‌های سامان بوسیله عیوب نقطه‌ای نیز برای توضیح رفتار سرامیک‌های دوپ شده با پذیرنده‌ها مطرح شده است [۱۴]. یون‌های آهن به عنوان افزودنی‌های پذیرنده، دیواره‌های سامان را قفل می‌کنند و موجب ایجاد حلقه‌های جمع شده در نمونه‌های دوپ شده می‌شوند. بنابراین رفتار پسماند ناشی از ترکیب، احتمالاً موجب اثر جمع شدگی حلقه پسماند در ترکیب‌های

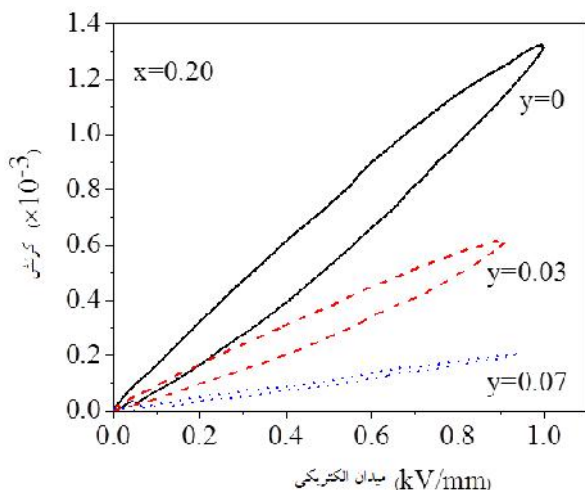
توسط مولد دیجیتالی NI-SCXI 1302 و منبع تغذیه/تقویت کننده KEPCO BOP 1000 M اعمال شدند. تغییر شکل به کمک مبدل تفاضلی خطی متغیر اندازه‌گیری شد.

۴. نتایج

۴.۱. بررسی خصوصیات دی الکتریکی

در شکل ۲ وابستگی دمایی ضریب گذردهی نسبی (ϵ_r) و اتلاف دی الکتریک $\tan \delta$ نمونه BNKT۰/۲۰ به همراه ۳ و ۷ درصد مولی BF در بسامدهای مختلف از ۰/۱ تا ۱۰۰۰ کیلوهرتز نشان داده شده است. تعیین دقیق دمای T_m (دمایی که بیشینه ضریب گذردهی در آن وجود دارد) به علت حضور رفتار واهلشگری در دمای بالا ممکن نیست. از آنجاییکه در بسامد ۱۰۰۰ کیلوهرتز واهلشگری به بالای دمای T_m تغییر مکان می‌دهد، پیک پهنی که نشان دهنده دمای T_m است در بسامد ۱۰۰۰ کیلوهرتز به طور آشکار دیده می‌شود. در این بسامد با افزودن BF، دمای T_m از 284°C برای BNKT۰/۲۰ به 298°C برای BNKT۰/۲۰-BF۰/۰۷ افزایش می‌یابد. که امر با در نظر گرفتن دمای کوری BF که در حدود 825°C است [۶] قابل توجیح می‌باشد. همچنین رفتار پهنی به علت ناهمگنی شیمیایی، عیوب و بارهای فضایی می‌باشد [۷]. افزودن مقدار بیشتر BKT و BF می‌تواند موجب ناهمگنی شیمیایی و پهن شدن بیشینه دی الکتریک (ϵ_m) شود. از طرف دیگر مقدار بیشتر BF منجر به کاهش ضریب گذردهی شده است. یون‌های Fe^{+3} که جایگزین Ti^{+4} در مکان‌های B ساختار پروسکایت می‌شوند جاهای خالی اکسیژن ایجاد کرده و سپس با قطبش خود به خودی (P_s) بر هم کنش نشان می‌دهند، که این امر می‌تواند موجب کاهش خصوصیات الکتریکی شود [۸]. توجه به این نکته ضروری است که افزایش در مقادیر اتلاف در دمای اتاق مربوط به هدایت الکتریکی نمونه‌ها نمی‌باشد، زیرا نمونه‌ها تحت میدان 3 kV/mm در دمای 150°C قطبی شده‌اند.

($y=0$) میدان آستانه برابر 0.26 kV/mm می‌باشد که با تغییر y به 0.03 و 0.07 به ترتیب میدان آستانه به مقادیر 0.43 و بالای 1 kV/mm افزایش می‌یابد (شکل ۴). این امر یک اثر دینامیکی می‌باشد که احتمالاً مربوط به اثر متقابل بین موقعیت‌های سامان‌های با نظم کوتاه دامنه و عیوب جدید در اثر افزودن BF می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهد که اثر متقابل ظرفیتی بین ترکیب، شیمی عیوب و ریز ساختار وجود دارد که نتایج الکترومکانیکی در سیستم BNKT را تعیین می‌کند.

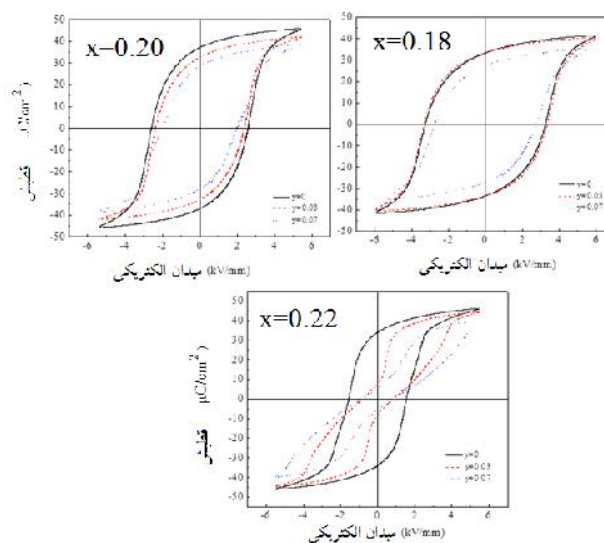


شکل ۴. کرنش القا شده بر حسب میدان الکتریکی.

منابع

- [1] G.H. Haertling, "Ferroelectric Ceramics: History and Technology", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 82, pp. 797-818, 1999.
- [2] B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo, "Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics", J. Appl. Phys. Vol. 25, pp. 809-810, 1954.
- [3] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Afraonovskaya, and N. N. Krainik, "New ferroelectrics of complex composition", Sov. Phys. Solid State, Vol. 2, pp. 2982-2987, 1960.
- [4] P.K. Panda, "Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials", J. Mater. Sci., Vol. 44, pp. 5049-5062, 2009.
- [5] M. Otonari, S. D. Kapin, M. Spreitzer, and D. Suvorov, "Compositional range and electrical properties of the morphotropic phase boundary in the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ system", J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 30 pp. 971-979, 2010.
- [6] J. Catalan, J. F. Scott, Physics and applications of bismuth ferrite. Adv. Mater., Vol. 21, pp. 2463-2485, 2009.
- [7] S. Said, J.-P. Mercurio, Relaxor behaviour of low lead and lead free ferroelectric ceramics of the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$ and $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ systems. J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 21, pp.1333-1336, 2001.
- [8] S. Teranishi, M. Suzuki, Y. Noguchi, M. Miyayama, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, K. Tawa, S. Mori, Giant strain in lead-free $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -based single crystals. Appl. Phys. Lett., Vol.92, pp. 182905-182903, 2008.

BNKT $_{0.22}$ -BF $_{0.07}$ و BNKT $_{0.22}$ -BF $_{0.03}$ در دمای اتاق می‌شود. می‌توان نتیجه گرفت که حضور پتاسیم و آهن در کنار یکدیگر نقش مهمی در رفتار فروالکتریکی سیستم BNKT-BF بازی می‌کند.



شکل ۳. بررسی حلقه پسماند نمونه‌ها.

۴.۴. بررسی کرنش القا شده توسط میدان الکتریکی

برای برآورد کردن کارایی ترکیبات دارای فریت بیسموت به منظور اکچوایتر، پاسخ کرنش نمونه‌ها تحت میدان‌های الکتریکی تک قطبی اندازه‌گیری شد. شکل ۴ منحنی‌های کرنش القا شده توسط میدان را برای نمونه BNKT $_{0.20}$ با صفر، ۳ و ۷ درصد مولی BF را نشان می‌دهد. بیشینه مقدار کرنش 0.13 درصد برای نمونه BNKT $_{0.20}$ بدون BF تحت میدان 1 kV/mm بدست آمد. این نمونه با فازهای رومبوهدرال و تتراگونال (MPB) بیشترین مقدار ضریب پیزوالکتریک موثر 1320 pm/V را تحت میدان 1 kV/mm نشان می‌دهد. این مقدار کرنش بالا می‌تواند به دلیل تغییر فاز با میدان الکتریکی بین نظم فروالکتریک با دامنه کوتاه و دامنه بلند باشد [۱۵]. به طور کلی کرنش القا شده در مواد سرامیکی می‌تواند به دلیل پیزوالکتریسیته، سوئیچ سامان و اعمال میدان الکتریکی باشد [۱۶ و ۱۷]. افزودن BF به طور آشکار سطح کرنش را کاهش می‌دهد که از نظر اثرات ساختاری دمای قطبش‌زدایی (T_d) نمونه‌ها نیز با افزایش BF کاهش می‌یابد. بنابراین می‌توان انتظار داشت که افزایش کرنش همراه با تغییر فاز می‌باشد. اما بایستی به این نکته توجه داشت که کاهش در کرنش با افزایش میدان آستانه برای اثرات تغییر فاز همراه می‌باشد. برای نمونه بدون فریت بیسموت

- [9] S.-T. Zhang, A.B. Kounga, E. Aulbach, W. Jo, T. Granzow, H. Ehrenberg, J. Rödel, Lead-free piezoceramics with giant strain in the system $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$. II. Temperature dependent properties. *J. Appl. Phys.*, Vol. 103, pp. 034108-034107, 2008.
- [10] Y. Li, W. Chen, J. Zhou, Q. Xu, H. Sun, M. Liao, Dielectric and ferroelectric properties of lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics. *Ceram. Int.*, Vol. 31, pp. 139-142, 2005.
- [11] J. A. Zvirgzds, P. P. Kapostins, J. V. Zvirgzde, and T. V. Kruzina, X-ray study of phase transitions in ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Ferroelectrics*, Vol. 40, pp. 75-77, 1982.
- [12] M. S. Zhang and J. F. Scott, Raman spectroscopy of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Ferroelectrics Lett.* Vol. 6, pp. 147-152, 1986.
- [13] A. Singh, R. Chatterjee, Structural, electrical, and strain properties of stoichiometric $1-x-y(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3)-y(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ solid solutions. *J. Appl. Phys.*, Vol. 109, pp. 024105-024105, 2011.
- [14] L. Jin, Z. He, and D. Damjanovic, Nanodomains in Fe^{+3} -doped lead zirconate titanate ceramics at the morphotropic phase boundary do not correlate with high properties, *J. Appl. Phys. Lett.*, Vol. 95, pp. 012905, 2009.
- [15] W. Jo, T. Granzow, E. Aulbach, J. Rödel, and D. Damjanovic, Origin of the large strain response in $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ -modified $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free piezoceramics, *J. Appl. Phys.*, Vol. 105, pp. 094102, 2009.
- [16] S.-E. Park, T.R. Shrout, Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals. *J. Appl. Phys.*, Vol. 82, pp. 1804-1811, 1997.
- [17] Y. Masuda, Variation of Dielectric Constant Affected by Domain Structure and Electric-Field-Induced Strain in Ferroelectric Ceramics, *Japan J. Appl. Phys.*, Vol. 33, pp. 5549-5554, 1994.