

Study of Microstructure of Piezoelectrics
BaTiO₃ , PbTiO₃ and Pb(Ti_xZr_{1-x})O₃
Prepared by Solid Solution and Liquid Phase Methods

Yazdanbaghsh, M. - Faizi, N. - Hossaini, M.
Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

Key Words : *Piezoelectric, Microstructure, Solid Solution, Liquid Phase.*

Abstract : Samples of BaTiO₃, PbTiO₃, and Pb (Ti_xZr_{1-x})O₃ (x=0.47) was prepared using solid and liquid phase methods. Microstructure study of these samples show a higher degree of homogeneity, higher density and reactivity in samples made by solutions phase method as compared to the solid phase technique.

پژوهشی

بررسی نقش ریز ساختار در تهیه ترکیبات BaTiO_3 , PbTiO_3 and $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ با خاصیت پیزوالکتریک در دو فاز جامد و محلول

محمد یزدان بخش، نورالله فیضی، محمد حسینی

دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده: در این پژوهش، برای بررسی نقش ریزساختار (اندازه دانه‌ها)، نمونه‌هایی از BaTiO_3 , PbTiO_3 و $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ ($x=0.47$) در فازهای جامد و مایع تهیه شد و در هر مورد قرص نازکی از نمونه جامد تهیه گردید. اندازه‌گیری‌ها نشان داد که نمونه‌های تهیه شده از فاز مایع، نسبت به نمونه‌های حاصل از محلول جامد از درجه همگنی بیشتر، چگالی بالاتر، و واکنش پذیری بهتر، برخوردارند.

واژه‌های کلیدی: پیزوالکتریک، اکسید مخلوط، محلول جامد، فاز محلول

مقدمه

برای بالا بردن کیفیت مواد پیزوالکتریک، روشهای مختلفی در فازهای متفاوت، به کار گرفته می‌شوند. روش معمول، استفاده از مخلوط اکسیدهای تشکیل دهنده آن به نسبت‌های مناسب شیمیایی است که به نام روش مخلوط اکسید (Mixed Oxide) یا روش سرامیکی معروف است [۱ و ۲]. روش دیگر استفاده از محلول مایع یا روش شیمیایی هم‌رسوبی است [۳ و ۴]. در روش مخلوط اکسیدها معمولاً اکسیدها و یا کربنات‌های فلزات به صورت جامد مورد استفاده قرار می‌گیرند و محصول نهایی طی یک فرآیند ویژه به صورت اکسید دوگانه به دست می‌آید. در روش محلول مایع، از محلول نیترا‌تها و

کلریدها و یا کربناتهای فلزات، یا از محلول ترکیب آلی فلزی استفاده می شود. در این روش، نخست ترکیبهای یاد شده به صورت محلول به یکدیگر اضافه شده و به روش شیمیایی هم رسوبی در یک PH معین به صورت هیدرواکسید و یا اکسید رسوب گیری می شوند. پس از گرما دادن و خشک کردن، اکسید دوگانه ایجاد و به دنبال آن مرحله تکلیس انجام می شود.

برای بررسی نقش ریز ساختار محصولات، نمونه های تهیه شده ای از $BaTiO_3$ ، $PbTiO_3$ و $Pb(Ti_xZr_{1-x})$ ($x = 0.47$) در فاز جامد و مایع را به صورت قرص نازک در آورده و نتایج به دست آمده از هر دو روش با هم مقایسه شدند. سرعت عمل واکنش ها، دقت، چگالی مواد حاصل، پایداری گرمایی آنها، یکنواختی ذرات و میزان درصد فراری سرب در هر یک از نمونه های دارای سرب، مورد آزمایش و بررسی قرار گرفت. برای مقایسه اندازه ذرات از عکسهای گرفته شده توسط میکروسکوپ نوری و برای بررسی کیفیت یکنواختی پودرهای حاصل، از روش اسپکتروسکپی IR و پراش پرتوایکس استفاده شد.

روش تهیه

الف - تهیه در فاز جامد

نخست مواد اولیه (اکسیدهای مورد نظر)، براساس اندازه ذرات و درجه خلوص آنها، انتخاب شدند. قطر ذرات پودر دارای اهمیت خاصی است و در حدود یک میکرومتر توصیه می شود. ناخالصیها نیز بر روی قابلیت واکنش پذیری اجزاء پودر اثر می گذارند و خواص ترکیبات، از جمله ثابت دی الکتریک و رسانندگی سرامیک، را تغییر می دهند. از این رو اندازه ذرات و مقدار ناخالصی باید دقیقاً کنترل شوند [۵] برای جلوگیری از فرار ترکیبهای فراری مانند PbO ، باید در مراحل مختلف، دست به تمهیداتی مانند استفاده از بوتله های درب دار زد.

در این روش پس از انتخاب اکسیدهای مورد نظر و توزین، آنها را در آسیابهای گلوله ای و یا غلتکی می ساینند. سائیدگی گلوله ها و ظرف آسیاب، موجب ورود ناخالصیها به مخلوط می شود. عمل تکلیس و تشکیل سرامیک مرحله بعدی است، که یکی از مهم ترین مراحل به شمار می آید و باید در هوا و گاهی در محیطی عاری از

اکسیژن مانند ازت یا آرگن انجام شود. این عمل معمولاً در بوته هایی از جنس آلومین یا پلاتین، در دمای ۸۰۰ تا ۱۲۰۰°C به مدت چند ساعت، بسته به نوع اکسید، انجام می شود. در این مرحله، واکنش ترموشیمیایی بین اکسیدهای فلزی انجام شده و ترکیب اکسید دوگانه به صورت جامد تشکیل می شود. روند گرمایش در این مرحله از اهمیت ویژه ای برخوردار است، که باید با یک برنامه مشخص انجام شود. پس از عمل تکلیس، مواد حاصل آسیاب شده و به شکل قرص قالب زنی می شوند. آخرین مرحله عمل کلوخه سازی به مدت ۱ تا ۳ ساعت در دمای ۱۲۵۰°C است که بدین ترتیب ذرات ریز در دما و زمانی معین به هم پیوسته و دانه ها آغاز به رشد می کنند و ترکیب جامد مورد نظر تشکیل می شود. ذرات دارای اندازه های کوچک و انرژی سطحی بالا، به دانه های بزرگتر و انرژی سطحی کمتر تبدیل شده و تخلخل کاهش می یابد، یعنی خلل و فرج آنها را مواد جامد پر می کنند. گرمایش در تمام این مراحل تأثیر زیادی در قطر و اندازه دانه ها و سرانجام در خواص الکتریکی مواد حاصل دارد. برای استفاده از این ترکیبات به عنوان مبدل پیزوالکتریک، مراحل دیگری باید انجام شود؛ از جمله سائیدگی و پرداخت دادن، الکتروودگذاری قرص با نقره، و سرانجام قطبی کردن [۶].

ب - تهیه در فاز مایع

در این روش، انتخاب مواد اولیه اهمیت ویژه ای دارد. نمک هایی از کاتیونهای فلزی مورد استفاده قرار می گیرند که بیشترین انحلال را داشته و دارای کمترین ناخالصی باشند، به علاوه در واکنش های جانبی شرکت نکنند. و به سادگی از آنیون همراه جدا شوند [۷ و ۸] برای این منظور، از نیتراهای فلزی که انحلال زیادی دارند و نیز کلریدها و یا کربناتهای برخی فلزات و ترکیبات آلی فلزی به عنوان مثال $N(Bu)_4 M(CH_3 COO)^x$ و ... استفاده می شود و ترکیب های مورد نظر، به صورت محلول در آب به یکدیگر اضافه شده و به روش شیمیایی در یک PH معین رسوب داده می شوند. [۹ و ۱۰] با استفاده از بررسی های نظری و آزمایشهای گوناگون، بهترین PH برای هر واکنش بین ۸ تا ۱۰ تعیین شد. رسوب گیری نیز با افزودن محلول آمونیاک انجام پذیرفت. مراحل دیگر گرمایش و غیره همانند فاز جامد انجام می شود.

نمونه های تهیه شده در فاز جامد

الف - تیتانات باریم: ۰/۱ مول اکسید باریم (۱۵/۳۳ گرم) را کاملاً با ۰/۱ مول دی اکسید تیتانیم (۸/۵ گرم) مخلوط کرده، و با افزودن مقداری آب مقطر و هم زدن دائم مخلوط کاملاً یکنواختی به دست آوردیم. این مخلوط را در دمای 120°C خشک کرده، پس از سرد شدن و آسیاب کردن، عمل تکلیس را در دمای 950°C به مدت ۲ ساعت با آهنگ ۵ درجه سانتی گراد بر دقیقه انجام دادیم. پس از دوباره آسیاب کردن نمونه هایی به شکل قرص نازک (توسط یک قالب و با استفاده از دستگاه پرس با فشار در حدود ۱۵ تن بر سانتیمتر مربع) تهیه کردیم. این نمونه ها را در دمای 1250°C به مدت ۳ ساعت و آهنگ حرارتی ۵ درجه سانتیگراد در دقیقه به صورت کلوخه در آوردیم.

ب - تیتانات سرب: ۰/۱ مول دی اکسید تیتانیم (۸/۵۵ گرم) و ۰/۱ مول دی اکسید سرب (۲۲/۳۸ گرم) را به خوبی با یکدیگر مخلوط کردیم. بقیه مراحل همانند ۱-۱ است، به جز اینکه برای آن، زمان تکلیس ۳ ساعت بوده است.

ج - تیتانات زیرکونات سرب (PZT): ۰/۱ مول دی اکسید تیتانیم (۸/۵۵ گرم) و ۰/۱ مول اکسید زیرکونیم (۱۱/۴۵۹ گرم) و ۰/۲ مول اکسید سرب (۴۴/۶۳ گرم) را کاملاً مخلوط کردیم. برای یکنواختی بیشتر، به مخلوط مقداری آب مقطر افزوده و آنرا کاملاً بهم زدیم. بقیه مراحل همانند بند الف بوده است.

نمونه های تهیه شده در فاز مایع

الف - تیتانات باریم: ۰/۱ مول تتراکلرید تیتانیم (۱۸/۹۶ گرم) را در دمای 50°C به ۵۰ میلی لیتر آب افزوده ضمن به هم زدن مداوم و به آن ۰/۱ مول نترات باریم (۲۱/۳۳ گرم) اضافه کردیم. پس از افزودن ۳ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳ درصد (برای جلوگیری از احیاء تیتانیم)، در حال که به هم می خورد، قطره قطره $34/7$ میلی لیتر محلول آمونیاک را از یک بورت ۵۰ cc به آن افزودیم. رسوب سفید رنگ حاصل ($\text{PH} = 8/65$) را صاف کرده و پس از شستشو با آب مقطر، آنرا در دمای 120°C خشک کردیم (جرم ماده حاصل $18/2\text{g}$ و بازده آن ۸۲٪ بوده است). عمل تکلیس را در دمای 950°C به مدت

یک ساعت و با آهنگ ۵ درجه سانتی گراد بر دقیقه انجام دادیم. پس از پودر کردن اکسید حاصل، قرصهایی برای آزمایش تهیه شدند. عمل کلوخه سازی و دیگر مراحل همانند روش بند الف قبل انجام گرفت.

ب - تیتانات سرب: به ۰/۱ مول تتراکلرید تیتانیم (۱۸/۹۶) در ۵۰ میلی لیتر آب در دمای 50°C مقدار ۰/۱ مول نترات سرب (۲۹/۳۳ گرم) افزوده شد، و پس از افزودن ۳ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳ درصد برای گرفتن رسوب به آرامی محلول آمونیاک (۳۴/۷ میلی لیتر) افزوده شد ($\text{PH} = 8/95$). پس از خشک کردن در دمای 120°C ماده حاصل توزین شد (جرم ماده حاصل ۲۴/۲g، بازده آن ۷۸٪ بوده است). بقیه مراحل مانند قسمت بند الف است، به جز اینکه دمای تکلیس 900°C بوده است.

ج - تهیه تیتانات زیرکونات سرب (PZT): به ۰/۱ مول تتراکلرید تیتانیم (۱۸/۹۶ گرم) در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر، ۰/۱ مول زیرکونیم اکسی کلرید (۱۶/۸۵ گرم) در دمای 50°C افزوده و سپس صاف کردیم. روی این محلول ۰/۲ مول نترات سرب (۵۸/۶۶ گرم) و ۳ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳ درصد ریخته، به آرامی و در حالی که به هم خورد، از یک بورت ۶۴ میلی لیتر محلول آمونیاک به آن افزودیم ($\text{PH} = 10/25$). رسوب حاصل را پس از صاف کردن با آب مقطر شستشو داده در دمای 120°C خشک کردیم (وزن ۲۱/۲ با بازده ۸۰٪). بقیه مراحل همانند قسمت ب است.

بررسی کیفی نمونه های تهیه شده

برای مطالعه نمونه ها از روشهای تجربی زیر استفاده شد:

الف - استفاده از میکروسکوپ نوری

با مقایسه اشکال بلورها، که با یک میکروسکوپ نوری عکسبرداری شده بود، معلوم شد که اندازه ذرات تهیه شده در فاز مایع نسبت به فاز جامد، از یکنواختی بیشتر و همگنی بالاتری برخوردار است. تکلیس محصول حاصل از روش مخلوط اکسیدها نیاز به زمان بیشتری دارد تا استفاده از پودر یکنواخت. کاهش زمان تکلیس، همچنین از

خارج شدن ماده فراری مانند سرب جلوگیری می‌کند، که اهمیت فراوانی در تعادل شیمیایی دارد.

ب - اسپکتروسکپی IR

از اسپکتروسکپی فرو سرخ برای بررسی کیفیت و یکنواختی پودرهای تهیه شده استفاده گردید. از قرص نازک تهیه شده از مخلوط جسم جامد و KBr توسط دستگاه FTIR طیف گرفته شد. در تمام نمونه ها پیوند به صورت یونی بوده و خطوط در ناحیه فرو سرخ دور ظاهر می‌شوند. طیف های حاصل نشان می‌دهند که تمام ارتعاشات در زیر 600 cm^{-1} می‌باشند و برای نمونه های تهیه شده توسط دو روش جامد و مایع دقیقاً یکسان هستند و با یکدیگر تطابق خوبی دارند. دو ارتعاش فعال در طیف IR این ترکیب به علت ارتعاش غیر متقارن زنجیر O-Ti-O و ارتعاش اتم قلیایی با اتم اکسیژن همسایه ایجاد می‌شوند [۱۱] و به خوبی با اعداد موجی تیتاناتهای شناخته شده سازگار هستند [۱۲]. در جدول ۱ اعداد موجی ترکیبهای PbTiO_3 ، BaTiO_3 و PZT مشاهده می‌شوند.

ج - طیف سنجی الکترونی

این طیف سنجی از نوع انتقال بار بوده و برای تیتانیم و زرکونیم به ترتیب در طول موجهای 230 nm و 260 nm ظاهر می‌شود. در جدول ۲ داده‌های مربوط به طول موج ۳

جدول ۱ نتایج اسپکتروسکپی IR

ماده		cm^{-1} عدد موج اول	cm^{-1} عدد موج دوم
PbTiO_3	فاز جامد	۴۴۰	۵۲۳
PbTiO_3	فاز محلول	۴۴۲	۵۲۱
BaTiO_3	فاز جامد	۴۳۶	۵۳۴
BaTiO_3	فاز محلول	۴۳۳	۵۳۲
PZT	فاز جامد	۴۴۷	۵۴۳
PZT	فاز محلول	۴۴۶	۵۴۵

جدول ۲ نتایج طیف سنجی الکترونی

نمونه	فاز جامد طول موج (nm)	فاز محلول طول موج (nm)
BaTiO ₃	۲۳۰	۲۲۳
PbTiO ₃	۲۲۷	۲۲۴
PZT	۲۳۰، ۲۶۵	۲۳۱، ۲۶۴

ترکیب مختلف برحسب nm برای نمونه‌های تهیه شده توسط دو روش مایع و جامد دیده می‌شوند. این اعداد با طول موجهای تیتاناتهای شناخته شده سازگار هستند [۱۳].

د - اسپکتروسکوپی جذب اتمی A.A و کوره گرافیکی

از دستگاه A.A به روش جذبی با لامپ سرب درصد سرب در هر یک از ترکیبهای تهیه شده در فاز مایع و جامد اندازه‌گیری گردید. افزون بر آن، برای تعیین درصد سرب نمونه‌ها نیز از دستگاه کوره گرافیکی استفاده شد.

برای اندازه‌گیری درصد سرب، نمونه‌ها را باید به صورت محلول در آورد. این ترکیبها دارای شبکه یونی هستند و در اسیدها و بازها به آسانی حل نمی‌شوند، بنابراین آنها را باید توسط ذوب با بوراکس در دمای بالا به محلول تبدیل کرد. نتایج درصد سرب برای نمونه‌های PZT و PbTiO₃ به دو روش در جدول ۳ آورده شده‌اند.

و - تعیین چگالی

چگالی نمونه که نشان دهنده تراکم دانه‌ها و یا خلل و فرج موجود در نمونه‌ها است از

جدول ۳ نتایج اندازه‌گیری درصد سرب

الف - دستگاه A.A	۶۷/۸٪ فاز محلول	۶۷٪ فاز جامد PZT
ب - کوره گرافیتی	۶۷/۹۳٪ فاز محلول	۶۷/۳۴٪ فاز جامد PZT
الف - دستگاه A.A	۶۲/۵٪ فاز محلول	۶۲/۸۳٪ فاز جامد PbTiO ₃
ب - کوره گرافیتی	۶۲/۰٪ فاز محلول	۶۲/۳٪ فاز جامد PbTiO ₃

جدول ۴ نتایج چگالی

نمونه	چگالی حقیقی g/cm ³	چگالی فاز تهیه شده (روش ارشمیدس)	چگالی فاز تهیه شده (روش میکرومتر)
PZT جامد	۷/۹	۶/۹۴	۷/۲
PZT محلول	—	۷/۴۲	۷/۵۱
PbTiO ₃ جامد	۷/۶	۶/۸۵	۷/۱۲
PbTiO ₃ محلول	—	۷/۲۳	۷/۳۳
BaTiO ₃ جامد	۶/۰۲	۵/۶۲	۵/۷۴
BaTiO ₃ محلول	—	۵/۸۱	۵/۹۶

اهمیت خاصی برخوردار می باشد. چگالی کم نمونه ها، نشان دهنده درصد خلل و فرج بالا است که خواص الکتریکی آن را تحت تأثیر قرار می دهد. نتایج اندازه گیری چگالی برای چند نمونه به دو روش میکرومتر و ارشمیدس [۱۴] در جدول ۴ نشان داده شده اند.

جمع بندی نتایج

ترکیبهای $BaTiO_3$ ، $PbTiO_3$ و $Pb(Ti_xZr_{1-x})$ ($x=0.47$) دارای خاصیت پینروالکتریک در دو فاز جامد و مایع تهیه و نتایج بشرح زیر اعلام می گردد:

* رسوب اکسید به روش مایع دارای درهم رفتگی بیشتری است و پودر به دست آمده نیز از یکنواختی بیشتری برخوردار می باشد، در حالی که نمونه به دست آمد از روش مخلوط کردن اکسیدها دارای یکنواختی کمتری است.

* زمان تکلیس در روش مخلوط طولانی تر و به دمای بالاتری نیاز دارد، در حالی که در روش مایع، به دلیل کامل بودن و همگنی بهتر، این عمل در زمان کوتاه تر و دمای پایین تری انجام می پذیرد.

* اندازه ذرات مواد حاصل در فاز مایع نسبت به فاز جامد از یکنواختی بیشتر و همگنی بالاتری حدود یک میکرومتر برخوردار است.

* دمای کلوخه سازی برای هر دو روش $120^{\circ}C$ بوده و مراحل بعدی نیز در هر دو روش با شرایط یکسان انجام گردیده است.

* چگالی نمونه های تهیه شده به روش محلول مایع بیشتر از روش مخلوط اکسیدها است.

* درصد کمبود سرب (فراری سرب) در روش محلول مایع به دلیل چگالی بالا و همگنی بیشتر، نسبت به روش دیگر کمتر است.

در نتیجه محلول مایع نسبت به روش دیگر از دقت و سرعت بیشتر، چگالی بالاتر پایداری گرمایی بیشتر و خواص پیزوالکتریکی بهتری برخوردار است.

مراجع

- 1 - Cadyw, G. (1964) *Piezoelectricity* Vol. 1, Dover Publication Inc, New York pp 14-25.
- 2 - Jaffe, B. Cook, W.R. & Jaffe, H. (1971) *Piezoelectric Ceramic* Academic Press pp 130-136.
- 3 - Nour, E. M. & Morsy, N. (1986) *J. Chem. Edu.* Vol. 63 No. 5 pp 427-429.
- 4 - Boudjouk, P. and Anderson, B. H. (1982) *J. Amer Chem. Soc.* 104, 4992.
- 5 - Trostbawap, B.M. (1982) *J. Amer Chem. Soc.* 104, 6879.
- [۶] حسینی، محمد و عربی، هادی، مجله فیزیک ۱۳۶۸، ۷، ۱۳۳-۱۳۹
- 7 - Imasaua, T. and Ishicashi, N. (1990) *Anal Chem.* Vo. 162. No. 6, 363-368
- 8 - Kamikubo, Y. (1973) *Anal, Chem.* Vol. 55 No. 12, 1419 - 21
- 9 - Rymoud, B. and Kauffman, G. B, (1990) *J. Chem. Edu.* Vol. 67, No. 9 769 - 796
- 10 - Douglas, M. and Considine, P.E (1984) *Encyclopedia of Chemistry* pp 460 - 68.
- 11 - Matossi, F (1963) *Ann . Physik*, 11, 22-28.
- 12 - Stekhanov, A., Karamyan, A. A. & Astaf, N. I. (1965) *Fiz Tverd Teila* 7(1) 156-60 (Russ).
- 13 - Schuliz, G. V. (1964) *Z. Physik*; 179(5), 473-81
- 14 - Kirt - Othmer (1984) *Encyclopedia of Chemical Technology*, Third Edition Vol. 12 pp 1-29.