Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, Vol.3, No.2, Autumn 1995

Study of Microstructure of Piezoelectrics $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ and $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$ Prepared by Solid Solution and Liquid Phase Methods

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

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

Abstract : Samples of $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, and $Pb(Ti_x,Zr_{1-x})O_3$ ($x=0.47$) 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.

مجلهٔ بلورشناسی و کانی شناسی ایران، سال سوم ، شمارهٔ دوم ، پائیز ۱۳۷۴ از صفحهٔ ۱۴۵ تا ۱۵۴

پژوهشی

بررسی نقش ریز ساختار در تهیهٔ ترکیبات $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ and $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$ با خاصیت پیزوالکتریک در دو فاز جامد و محلول

محمدیزدان بخش، نورالله فیضی، محمد حسینی
دانشکدهٔ علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده : در این پژوهش، برای بررسی نقش ریزساختار (اندازهٔ دانه‌ها)، نمونه‌هایی از $BaTiO_3$، $PbTiO_3$ و $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$ (x=۰٫۴۷) در فازهای جامد و مایع تهیه شد و در هر مورد قرص نازکی از نمونهٔ جامد تهیه گردید. اندازه گیریها نشان داد که نمونه های تهیه شده از فاز مایع، نسبت به نمونه های حاصل از محلول جامد از درجهٔ همگنی بیشتر، چگالی بالاتر، و واکنش پذیری بهتر، برخوردارند.

واژه های 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 دهندهٔ 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 می آید. 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 هم‌رسوبی 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 مرحلهٔ تکلیس انجام می شود.

برای بررسی نقش ریز ساختار محصولات، نمونه های تهیه شده‌ای از $BaTiO_3$ ، $PbTiO_3$ و $Pb(Ti_x,Zr_{1-x})$ (x = ۰٫۴۷) 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 مقایسهٔ اندازهٔ 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 درفاز جامد

نخست مواد اولیه (اکسیدهای مورد نظر)، براساس اندازهٔ ذرات و درجه خلوص آنها، انتخاب شدند. قطر ذرات پودر دارای اهمیت خاصی است و در حدود یک میکرومتر توصیه می شود. ناخالصیها نیز برروی قابلیت واکنش پذیری اجزاء پودر اثر می‌گذارند و خواص ترکیبات، از جمله ثابت دی الکتریک و رسانندگی سرامیک، را تغییر می دهند. از این رو اندازهٔ 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 بوته های درب دار زد.

در این روش پس از انتخاب اکسیدهای مورد نظر و توزین، آنها را در آسیابهای گلوله‌ای و یا غلتکی می‌سایند. سائیدگی گلوله‌ها و ظرف آسیاب، موجب ورود ناخالصیها به مخلوط می‌شود. عمل تکلیس وتشکیل سرامیک مرحلهٔ بعدی است، که یکی از مهم‌ترین مراحل به شمار می آید و باید در هوا و گاهی درمحیطی عاری از

اکسیژن مانند ازت یا آرگن انجام شود. این عمل معمولاً در بوته هایی از جنس آلومین یا پلاتین، در دمای ۸۰۰ تا $1200^{o}C$ به مدت چند ساعت، بسته به نوع اکسید، انجام می‌شود. 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 ویژه‌ای برخوردار است، که باید با یک برنامهٔ مشخص انجام شود. پس از عمل تکلیس، مواد حاصل آسیاب شده و به شکل قرص قالب زنی می‌شوند. آخرین مرحله عمل کلوخه سازی به مدت ۱ تا ۳ ساعت در دمای $1250^{o}C$ است که بدین ترتیب ذرات ریز در دما و زمانی معین به هم پیوسته ودانه‌ها آغاز به رشد می‌کنند و ترکیب جامد مورد نظر تشکیل می‌شود. ذرات دارای اندازه های کوچک وانرژی سطحی بالا، به دانه‌های بزرگتر و انرژی سطحی کمترتبدیل شده و تخلخل کاهش می‌یابد، یعنی خلل و فرج آنها را مواد جامد پر می‌کنند. گرمایش در تمام این مراحل تأثیر زیادی در قطر و اندازهٔ 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، الکترودگذاری قرص با نقره، و سرانجام قطبی کردن [۶].

ب - تهیه در فاز مایع

دراین روش، انتخاب مواد اولیه اهمیت ویژه ای دارد. نمکهایی از کاتیونهای فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرند که بیشترین انحلال را داشته و دارای کمترین ناخالصی باشند، به علاوه در واکنش‌های جانبی شرکت نکنند. و به سادگی از آنیون همراه جدا شوند [۷ و ۸] برای این منظور، از نیتراتهای 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 ترکیبهای 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 می‌شود.

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 ۱۲۰°C خشک کرده، پس از سرد شدن و آسیاب کردن، عمل تکلیس را در دمای ۹۵۰°C به مدت ۲ ساعت با آهنگ ۵ درجه سانتی گراد بر دقیقه انجام دادیم. پس از دوباره آسیاب کردن نمونه‌هایی به شکل قرص نازک (توسط یک قالب و با استفاده از دستگاه پرسی با فشار در حدود ۱۵ تن بر سانتیمتر مربع) تهیه کردیم. این نمونه‌ها را در دمای ۱۲۵۰°C به مدت ۳ ساعت و آهنگ حرارتی ۵ درجهٔ 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. بقیهٔ 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.

نمونه‌های تهیه شده در فاز مایع

الف – تیتانات باریم: ۰/۱ مول تتراکلرید تیتانیم (۱۸/۹۶ گرم) را در دمای ۵۰°C به ۵۰ میلی لیتر آب افزوده ضمن به هم زدن مداوم و به آن ۰/۱ مول نیترات باریم (۲۱/۳۳ گرم) اضافه کردیم. پس از افزودن ۳ میلی لیتر آب اکسیژنهٔ ۳ درصد (برای جلوگیری از احیاء تیتانیم)، در حال که به هم می‌خورد، قطره قطره ۳۴/۷ میلی لیتر محلول آمونیاک را از یک بورت ۵۰cc به آن افزودیم. رسوب سفید رنگ حاصل (PH = ۸/۶۵) را صاف کرده و پس از شستشو با آب مقطر، آنرا در دمای ۱۲۰°C خشک کردیم (جرم مادهٔ حاصل ۱۸/۲g و بازده آن ۸۲٪ بوده است). عمل تکلیس را در دمای ۹۵۰°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 ۵۰°C مقدار ۰/۱ مول نیترات 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 (PH = ۸/۹۵). پس از خشک کردن در دمای ۱۲۰°C مادهٔ حاصل توزین شد (جرم مادهٔ حاصل ۲۴/۲g ، بازده آن ۷۸٪ بوده است). بقیه مراحل مانند قسمت بند الف است، به جز اینکه دمای تکلیس ۹۰۰°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 زیرگونیم اکسی کلرید (۱۶/۸۵ گرم) در دمای ۵۰°C افزوده و سپس صاف کردیم. روی این محلول ۰/۲ مول نیترات 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 (PH = ۱۰/۲۵). رسوب حاصل را پس از صاف کردن با آب مقطر شستشو داده در دمای ۱۲۰°C خشک کردیم (وزن ۲۱/۲ بابازده ۸۰٪). بقیه مراحل همانند قسمت ب است.

بررسی کیفی نمونه های تهیه شده

برای مطالعهٔ نمونه ها از روشهای تجربی زیر استفاده شد:

الف – استفاده از میکروسکوپ نوری

با مقایسهٔ اشکال بلورها، که با یک میکروسکوپ نوری عکسبرداری شده بود، معلوم شد که اندازهٔ 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 مادهٔ فراری مانند سرب جلوگیری می‌کند، که اهمیت فراوانی در تعادل شیمیایی دارد.

ب – اسپکتروسکپی IR

از اسپکتروسکپی فروسرخ 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 ناحیهٔ فرو سرخ دور ظاهر می‌شوند. طیف های حاصل نشان می‌دهند که تمام ارتعاشات در زیر $۶۰۰cm^{-1}$ 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 می شوند [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 ۲۳۰nm و ۲۶۰nm ظاهر می شود. در جدول ۲ داده‌های مربوط به طول موج ۳

جدول ۱ نتایج اسپکتروسکپی IR

ماده		عدد موج اول cm^{-1}	عدد موج دوم cm^{-1}
$PbTiO_3$	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	فازجامد 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 می شوند. این اعداد با طول موجهای تیتاناتهای شناخته شده سازگار هستند [۱۳].

د - اسپکتروسکپی 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 اندازه گیری گردید. افزون برآن، برای تعیین درصد سرب نمونه ها نیز از دستگاه کوره گرافیکی استفاده شد.

برای اندازه گیری درصد سرب، نمونه ها را باید به صورت محلول در آورد. این ترکیبها دارای شبکه یونی هستند و در اسیدها و بازها به آسانی حل نمی شوند، بنابراین آنها را باید توسط ذوب با بوراکس در دمای بالا به محلول تبدیل کرد. نتایج درصد سرب برای نمونه های PZT و $PbTiO_3$ به دو روش در جدول ۳ آورده شده‌اند.

و - تعین چگالی

چگالی نمونه که نشان دهنده تراکم دانه ها و یا خلل و فرج موجود در نمونه ها است از

جدول ۳ نتایج اندازه گیری درصد سرب

الف - دستگاه A.A	۶۷/۸٪ فاز محلول	۶۷٪ فاز جامدPZT
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 گرافیتیی	۶۲/۰ فاز محلول	۶۲/۳٪ فاز جامد $PbTiO_3$

جدول ۴ نتایج چگالی

نمونه	چگالی فاز تهیه شده (روش میکرومتر)	چگالی فاز تهیه شده (روش ارشمیدس)	چگالی حقیقی g/cm3
جامد PZT	۷/۲	۶/۹۴	۷/۹
محلول PZT	۷/۵۱	۷/۴۲	—
جامد PbTiO3	۷/۱۲	۶/۸۵	۷/۶
محلول PbTiO3	۷/۳۳	۷/۲۳	—
جامد BaTiO3	۵/۷۴	۵/۶۲	۶/۰۲
محلول BaTiO3	۵/۹۶	۵/۸۱	—

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

جمعبندی نتایج

ترکیبهای $BaTiO_3$، $PbTiO_3$ و $Pb(Ti_x,Zr_{1-x})$ $(x=۰٫۴۷)$ دارای خاصیت پیزوالکتریک در دو فاز جامد و مایع تهیه و نتایج بشرح زیر اعلام می‌گردد:

* رسوب اکسید به روش مایع دارای درهم رفتگی بیشتری است و پودر به دست آمده نیز از یکنواختی بیشتری برخوردار می‌باشد، 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 پائین‌تری انجام‌می‌پذیرد.

* 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 $۱۲۰^{o}C$ 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 Kauffiman, G. B, (1990) *J. Chem. Edu.* Vol. **67**, No. **9** 769 - 796

10 - Douglas, M. and Considne, 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) *Encycpedia of Chemical Technology,* Third Edition Vol. **12** pp 1-29.