

رشد و مشخصه‌یابی تک‌بلور پیزوالکتریک PIN-PMN-PT و ساخت تراشه با راستای بلورین [001] با استفاده از بلورنگاری پرتوی ایکس لاهه

هادی پاپی*، محسن یزدان‌مهر، حسن احمدوند، حسین کریمی

مجتمع دانشگاهی علوم کاربردی نوین، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان، ایران
(دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۱۱/۸، نسخه نهایی: ۱۴۰۴/۱/۲۷)

چکیده: در این پژوهش، تک‌بلور پیزوالکتریک PIN-PMN-PT با فرمول شیمیایی $24[\text{Pb}(\text{Nb}_{1/2}\text{In}_{1/2})\text{O}_3]-42[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]-34\text{PbTiO}_3$ با قطر ۲ cm و طول ۸ سانتی‌متر با روش رشد از مذاب بریجمن با موفقیت رشد داده شد. از آنجا که پاسخ پیزوالکتریکی قطعه‌های تک‌بلور به راستای بلورین آنها وابسته است، جهت‌یابی بلوری شمش تک‌بلور اهمیت زیادی دارد. شمش تک‌بلور رشد داده شده با پراش پرتوی ایکس (XRD) به روش بلورنگاری پرتوی ایکس لاهه به طور کامل بلورنگاری شد. نتایج نشان داد که بلور به دست آمده به صورت تک‌بلور یکدست در راستای بلوری [۲۰۱] رشد کرده است. زوایای دوران مناسب برای ساخت قطعه‌ها در راستای بلوری مرجح [۰۰۱] با استفاده از تحلیل نتایج لاهه استخراج گردید و قطعه‌های تک‌بلور از شمش جدا شد. دمای کوری نمونه‌ی تک‌بلور برابر با ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد بود که با استفاده از اندازه‌گیری منحنی ثابت دی‌الکتریک بر حسب دما استخراج گردید. تک‌بلور رشد داده شده دارای ضریب بار پیزواکتریک 1090 pC/N ، ضریب جفت‌شدگی الکترومکانیکی ۰/۴۹ و عامل کیفیت مکانیکی ۱۳۵ بود. ثابت‌های پیزوالکتریکی تک‌بلور رشد داده شده در مقایسه با سرامیک‌های مرسوم مورد استفاده در کاربردهای پیزوالکتریکی دارای مقادیر بسیار بزرگی هستند.

واژه‌های کلیدی: تک‌بلور؛ رشد بلور؛ بریجمن؛ بلورنگاری؛ پراش اشعه ایکس؛ لاهه؛ پیزوالکتریک.

مقدمه

در دو دهه‌ی اخیر، تک‌بلورهای پیزوالکتریک واهلشی (Relaxor-PT) خانواده‌ی تیتانات نیوبات منیزیم سرب (PMN-PT) چون $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ به دلیل ضریب بار پیزوالکتریک بالا ($d_{33} > 1000 \text{ pC/N}$) و همچنین ضریب جفت‌شدگی الکترومکانیکی بالایی ($k_{33} > 0.8$) زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱۰-۱۳]. اگرچه تک‌بلورهای خانواده‌ی Relaxor-PT دارای ویژگی‌های پیزوالکتریک و الکترومکانیکی عالی هستند، دمای کوری (T_C) به نسبت پایین آنها ($T_C < 150^\circ\text{C}$) به یک محدودیت قابل توجه برای کاربردهای که نیازمند پایداری گرمایی تبدیل می‌شود. گستره‌ی دمای کار گسترده‌تر به انعطاف‌پذیری بیشتر در طراحی دستگاه‌ها و در

پیزوالکتریک‌ها دسته‌ای از مواد هستند که می‌توانند انرژی مکانیکی و الکتریکی را به هم تبدیل کنند. این مواد به طور گسترده‌ای در دستگاه‌های بر پایه مبدل‌های الکترومکانیکی چون تصویربرداری فراصوتی پزشکی، مبدل‌های سونار و سامانه‌های بهره‌برداری انرژی به کار می‌روند [۶-۱۱]. LiNbO_3 ، BaTiO_3 ، PVDF و PZT از جمله پیزوالکتریک‌های متداول مورد استفاده در صنعت هستند. البته، ضریب بار پیزوالکتریک (d_{33}) همه‌ی این مواد کمتر از 600 pC/N است [۷-۹]. از این رو، یافتن مواد جایگزین با ضریب بار پیزوالکتریک بالاتر اهمیت زیادی دارد.

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۳۱۴۵۹۱۴۳۴۸، پست الکترونیکی: hadi.p1368@yahoo.com

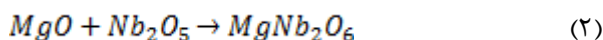
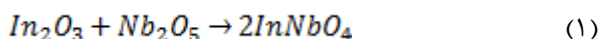


در این پژوهش، ترکیب PIN-PMN-PT روش بریجمن رشد داده شده و ویژگی‌های ساختاری و پیزوالکتریکی تک‌بلور به دست آمده به طور جامع بررسی شده است

روش بررسی

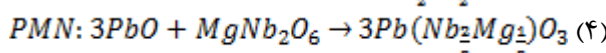
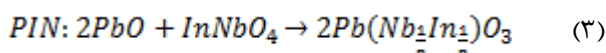
سنتز خوراک رشد

برای تهیه‌ی خوراک اولیه‌ی رشد، پودر ماده‌ی PIN-PMN-PT با فرمول شیمیایی $24[\text{Pb}(\text{Nb}_{1/2}\text{In}_{1/2})\text{O}_3] - 42[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3] - 34\text{PbTiO}_3$ به روش اکسید حالت جامد دو مرحله‌ای ساخته شد. در این روش، پیش‌ماده‌ها که اغلب اکسیدهای فلزی هستند، به نسبت تناسب سنجی توزین و با هم مخلوط می‌شوند. سپس با کلسینه‌سازی، ترکیب مورد نظر تشکیل می‌شود [۱۴، ۱۷]. در فرایند سنتز پودر از اکسیدهای TiO_2 ، In_2O_3 ، MgO ، PbO و Nb_2O_5 با خلوص بالای ۹۹/۹ درصد استفاده شد. همه پیش‌ماده‌ها از شرکت چینی Aladin خریداری شد. در مرحله‌ی اول، پودرهای InNbO_4 ، MgNb_2O_6 و MnNb_2O_6 برپایه روابط زیر به طور جداگانه سنتز شدند.



پیش‌ماده‌ها برای هر یک از این ترکیب‌ها به مدت ۱ ساعت در دستگاه آسیاب سیاره‌ای در محیط آب دوبار تقطیر آسیاب شد. پس از خشک کردن مخلوط اولیه، این ترکیب‌ها برای ۶ ساعت در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شدند.

تشکیل فاز اجزای مختلف ترکیب PIN-PMN-PT از واکنش‌های زیر پیروی می‌کند.



برای انجام این واکنش‌ها ترکیب‌های InNbO_4 ، MgNb_2O_6 با اکسیدهای PbO و TiO_2 مخلوط شده و مانند گام پیشین، به مدت ۱ ساعت در محیط آب دوبار تقطیر آسیاب شدند. برای تشکیل فاز پایانی، پودر به دست آمده در دمای 850°C به مدت دو ساعت کلسینه شد. سرانجام قرص‌هایی با قطر ۲ cm و ضخامت ۱ سانتی‌متر از این پودر با دستگاه پرس سرد ساخته شده و در دمای 1200°C به مدت ۲ ساعت تفجوشی شد.

فرایند رشد بلور

از مرسوم‌ترین روش‌ها برای رشد تک‌بلورهای خانواده‌ی Relaxor-PT، رشد بلور از فاز مذاب به روش بریجمن است.

نتیجه طیف وسیع‌تری از کاربردهای ممکن منجر می‌شود. از این رو، ساخت ترکیب‌های تک‌بلور پیزوالکتریک جدید با دمای کوری بالاتر از تک‌بلورهای چون PMN-PT و PZN-PT بسیار اهمیت دارد. ترکیب $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PIN) یک ماده فروالکتریک واهلشی با T_C حدود 90°C است. محلول جامد این ترکیب با ماده‌ی PMN-PT منجر به ساخت یک ماده‌ی فروالکتریک سه تایی با دمای کوری بیش از 170°C درجه و ویژگی‌های پیزوالکتریک نزدیک به ترکیب PMN-PT می‌شود [۱۴]. از این رو، ماده‌ی PIN-PMN-PT با فرمول شیمیایی $24[\text{Pb}(\text{Nb}_{1/2}\text{In}_{1/2})\text{O}_3] - 42[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3] - 34\text{PbTiO}_3$ با دارا بودن ویژگی‌های پیزوالکتریکی بالا به عنوان ترکیب مورد بررسی برای رشد و مشخصه‌یابی انتخاب گردید. این ترکیب طوری انتخاب شده است که فازهای لوزی رخ و چارگوشی در ناحیه‌ی مرز دارای همزیستی هستند که به آن مرز فاز مورفوتروپیک^۱ (MPB) گفته می‌شود. راستای قطبش خودبخودی در ساختار لوزی رخ به سمت رئوس و در ساختار چارگوشی به سمت وجوه یاخته یک‌ه است. ویژگی‌های پیزوالکتریک تک‌بلورهای واهلشی به راستای بلورین قطعه‌های تک‌بلور وابسته است. بیشترین مقدار ضریب بار پیزوالکتریک در تک‌بلورهای فروالکتریک واهلشی زمانی به دست می‌آید که قطعه‌ی تک‌بلور در راستای بلوری [۰۰۱] قطبیده شود [۱۵]. برای مثال، مقدار d_{33} برای تک‌بلور PZN-8PT در راستای [۱۱۱]، برابر با 84 pC/N و در راستای [۰۰۱]، برابر با pC/N ۲۵۰۰ گزارش شده است [۱۶]. از این رو جهت‌یابی بلوری تک-بلورهای تولید شده به منظور ساخت قطعه‌ها در راستای مرجع اهمیت بسزایی دارد. از اساسی‌ترین روش‌های مشخصه‌یابی در علم مواد و بلورشناسی که برای بررسی ساختار بلوری مواد استفاده می‌شود، پراش پرتو ایکس به روش لاه (Laue) می‌باشد. در این روش، پرتوی ایکس با انرژی بالا به یک بلور تابانده شده و الگوی پراش آن ثبت می‌شود. این الگو می‌تواند اطلاعات زیادی درباره ساختار بلوری، تقارن و ثابت‌های شبکه بلوری ماده‌ی مورد بررسی ارائه دهد. در پراش اشعه ایکس به این روش، الگوی پراش تنها برای ساختارهای تک‌بلور تشکیل می‌شود. از تحلیل الگوی پراش لاه با نرم‌افزار راستای بلورین نمونه‌های تک‌بلور تعیین می‌گردد.

1- Morphotropic Phase Boundary (MPB)

صورت نشستی طی فرایند رشد، می‌تواند تا حد زیادی از آسیب به کوره جلوگیری کند.

فرایند رشد در یک کوره‌ی بریجمن (مدل CYKY-BG1650) با سه ناحیه‌ی دمایی با المنت‌های گرمایشی MoSi_2 انجام شد. در این کوره، طول هر ناحیه‌ی دمایی ۱۲ cm و ضخامت سپرک‌های بین نواحی دمایی ۱۳ cm است. طی فرایند رشد، دماها با یک گرماجفت (ترموکوپل) نوع S که در فاصله ۵mm پایین بوت‌ه قرار گرفته بود، اندازه‌گیری شد. چگونگی قرارگیری بوت‌ه در کوره به صورت طرح‌وار در شکل ۲ نشان داده شده است.

دمای سه ناحیه کوره به طوری تنظیم شد که در حدود دمای 1300°C که سطح مشترک مذاب و جامد است، شیب دمایی $20^\circ\text{C}/\text{cm}$ ایجاد شود. نیمرخ دمایی کوره طی فرایند رشد در شکل ۳ نشان داده شده است.

نخست مکان بوت‌ه در کوره طوری تنظیم شد که دمای آن به 1350°C برسد. این دما 50°C بیشتر از دمای ذوب ترکیب است و باعث می‌شود که مواد درون بوت‌ه به طور کامل در حالت فوق ذوب قرار گیرد. پس از ۴ ساعت، بوت‌ه به آرامی به سمت پایین کشیده شد تا فرایند رشد صورت پذیرد. سرعت حرکت بوت‌ه به سمت پایین، $0.8 - 0.4$ میلی‌متر بر ساعت انتخاب شد. پس از پایان فرایند رشد، برای جلوگیری از ایجاد ترک یا تنش، بلور تا دمای 900°C با نرخ $20^\circ\text{C}/\text{hr}$ و پس از آن تا دمای محیط با نرخ $50^\circ\text{C}/\text{hr}$ خنک شد.

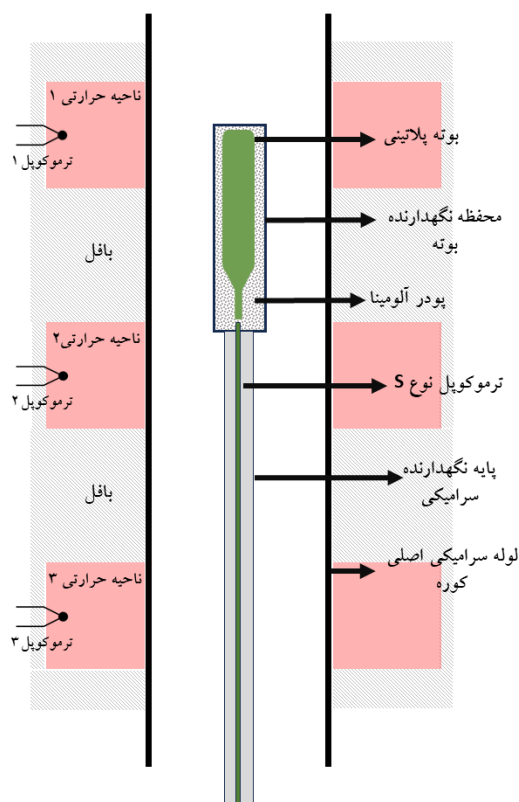
در این فرایند، ماده‌ی بس‌بلور اولیه، نخست به صورت کامل ذوب شده و سپس به آرامی منجمد می‌شود. در صورتی که پارامترهای مهم رشد بلور از جمله دمای فوق ذوب، شیب دمایی و سرعت رشد به درستی انتخاب شود، ماده‌ی منجمد شده به صورت تک‌بلور رشد می‌کند [۱۸-۲۰].

از آنجا که دمای ذوب ماده‌ی PIN-PMN-PT بالاتر از 1300°C است رشد این ترکیب نیازمند بوت‌ه‌ای است که افزون بر تحمل دمای بالا، با ماده‌ی اولیه واکنش ندهد. فلز پلاتین بهترین گزینه برای ساخت بوت‌ه با تحمل دمای بالاست. در این کار از بوت‌ه‌ی پلاتینی به طول ۱۰cm و قطر ۲cm (شکل ۱) استفاده شد. بوت‌ه از یک گزینشگر به ارتفاع ۲۰mm، ناحیه مخروطی به طول ۱۰mm و استوانه به ارتفاع ۷۰mm تشکیل شده است. ضخامت ورق پلاتینی برای ساخت بوت‌ه ۱ mm است.

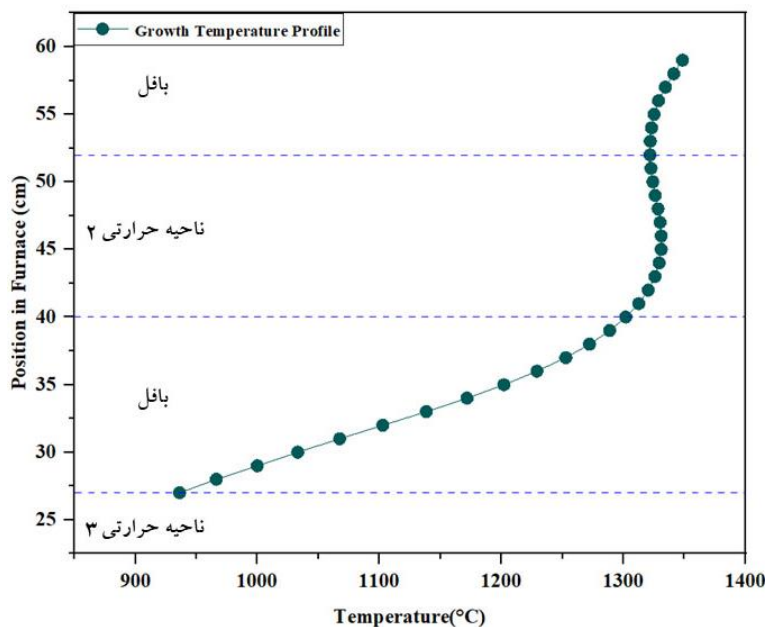
قرص‌های سرامیکی ساخته شده به عنوان خوراک رشد، در بوت‌ه بارگذاری شد. به منظور جلوگیری از تبخیر اجزای ماده‌ی بارگذاری شده و حفظ فشار بخار سرب روی مذاب، یک درپوش پلاتینی با جوش لیزر روی بوت‌ه جوش داده شد. ساخت بوت‌ه در روش رشد بریجمن اهمیت زیادی دارد، زیرا مذاب دارای اکسید سرب در دماهای بالا می‌تواند باعث خوردگی پلاتین و نشستی مذاب از بوت‌ه شود. بوت‌ه پلاتینی درون یک لوله سرامیکی از جنس Al_2O_3 قرار داده شد و به منظور نگه داشتن بوت‌ه در مرکز لوله‌ی سرامیکی پیرامون آن با پودر آلومینا پر شد. افزون بر این، پودر به عنوان جاذب بخارهای سرب عمل نموده و در



شکل ۱ بوت‌ه‌ی پلاتینی استفاده شده برای رشد تک‌بلور PIN-PMN-PT



شکل ۲ طرح‌واره‌ی کوره‌ی رشد بریجمن و چیدمان بوتنه و ترموکوپل‌های استفاده شده برای رشد تک‌بلور PIN-PMN-PT.



شکل ۳ نیم‌رخ دمایی کوره در فرایند رشد تک‌بلور PIN-PMN-PT.

روش‌های مشخصه‌یابی

λ و همچنین به منظور بررسی تک‌بلوری بودن و تعیین راستای بلورین، از بلورنگاری به روش لایه در حالت پس‌تابی (بازگشتی) با دستگاه پرتو ایکس پیوسته ASEWARE

برای بررسی تشکیل فاز بلورین، از پراش‌سنج پرتوی ایکس Bruker D8-Advance، با پرتوی $\lambda = 1.54$ (XRD)، مدل

علامت * نشان‌دار شده است. تشکیل فاز پایروکلر با فرمول کلی $A_2B_2O_7$ در اثر واکنش عناصر Pb و Nb در ترکیب‌های Relaxor-PT بسیار مرسوم است [۲۱، ۲۲].

تک‌بلور PIN-PMN-PT رشد داده شده به همراه یک قطعه جدا شده از آن به ضخامت ۲ mm در شکل ۵ نشان داده شده است. چنان که دیده می‌شود، بخش عمده‌ی تک‌بلور به دست آمده شفاف و بدون هر گونه ترک و عیوب ظاهری است. نقاط تیره بر بدنه شمش بیشتر ناشی از ترک‌ها و خراش‌های به وجود آمده هنگام جداسازی بلور از بوته‌ی پلاتینی هستند. سیاه بودن ناحیه بالای تک‌بلور در این بلورها ناشی از پدیده‌ی جدایش بوده که در این بلورها یک رویداد معمول است [۱۸-۲۰].

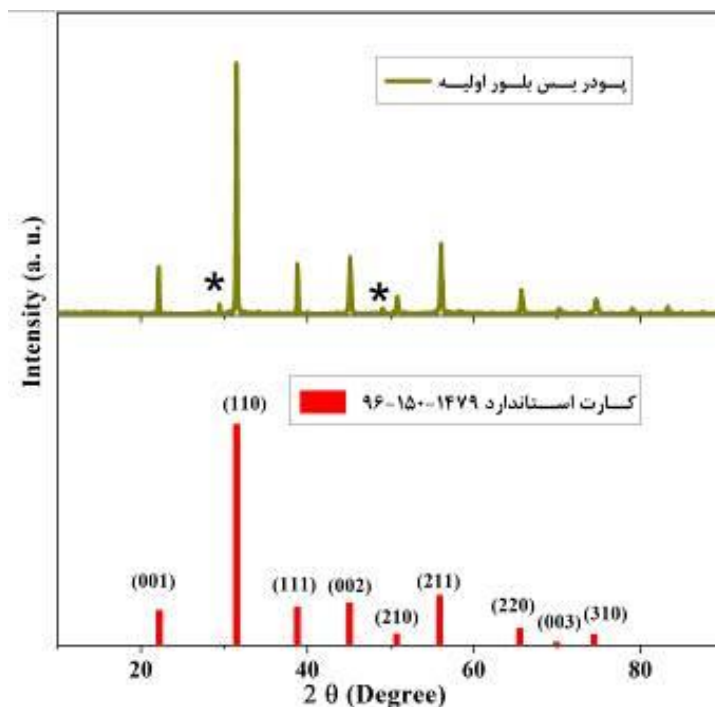
به منظور تعیین راستای بلوری، از شمش تک‌بلور در راستای محور بلور رشد داده شده، الگوی پراش لاوه گرفته شد که در شکل ۶، نشان داده شده است. الگوهای پراش لاوه‌ی متعددی از نقاط مختلف بلور در راستای محور رشد، گرفته شد. نتایج نشان داد که در یک راستای ثابت عمود بر سطح بلور برای نقاط مختلف، الگوهای پراش لاوه یکسان هستند. این امر نشان‌گر تک‌بلوری بودن کامل شمش رشد داده شده است.

مدل XJ10-60N استفاده شد. برای اندازه‌گیری ویژگی‌های دی‌الکتریکی و فروالکتریکی نمونه‌ی تک‌بلور، دو سطح نمونه با چسب نقره‌الکتروگذاری شد و سپس در دمای 400°C به مدت ۱ ساعت پخت داده شد. پیش از مشخصه‌یابی‌های پیزوالکتریکی، نمونه در روغن ترانس در دمای اتاق به مدت ۱۰ دقیقه با میدان الکتریکی 20 kV/cm قطبیده شد. ثابت دی-الکتریک نسبی (ϵ/ϵ_0) نمونه به عنوان تابعی از دما، در بسامد 1 kHz با دستگاه LCR سنج مدل HIOKI IM3570 اندازه‌گیری شد. ضریب بار پیزوالکتریک (d_{33}) با دستگاه d_{33} سنج مدل Polyk-4000 اندازه‌گیری گردید.

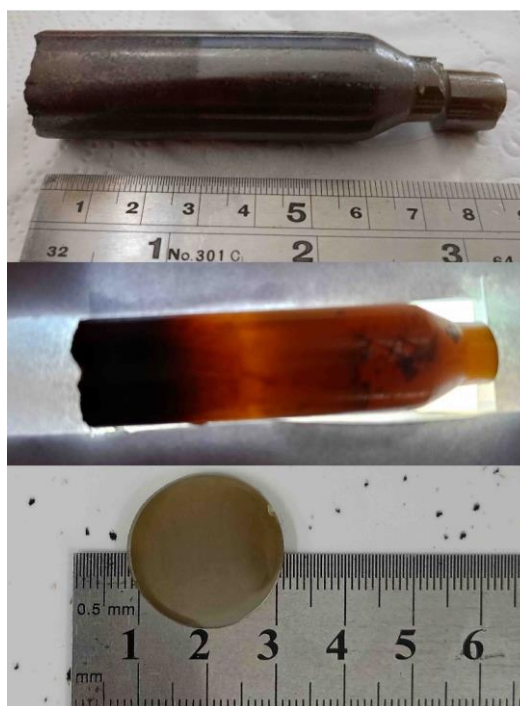
بحث و بررسی

بلورنگاری

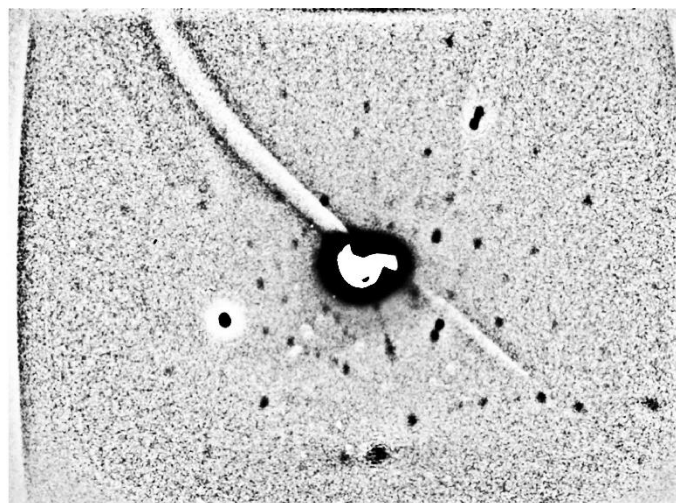
در شکل ۴ الگوی XRD قرص‌های سرامیکی بس بلور که به عنوان خوراک رشد استفاده شده‌اند نشان داده شده است. این ترکیب دارای ساختار بلوری پروسکایت با گروه فضایی P4mm در دسته چارگوشی است (شکل ۴). مشخصه‌های ساختار بلوری این ترکیب در کارت استاندارد ۱۴۷۹-۱۵۰-۹۶ در دسترس هستند. همچنین دیده می‌شود که ترکیب دارای مقدار کمی فاز پایروکلر است که قله‌های پراشی آن در شکل ۴ با



شکل ۴ الگوی XRD قرص‌های سرامیکی بس بلور PIN-PMN-PT استفاده شده به عنوان خوراک رشد.



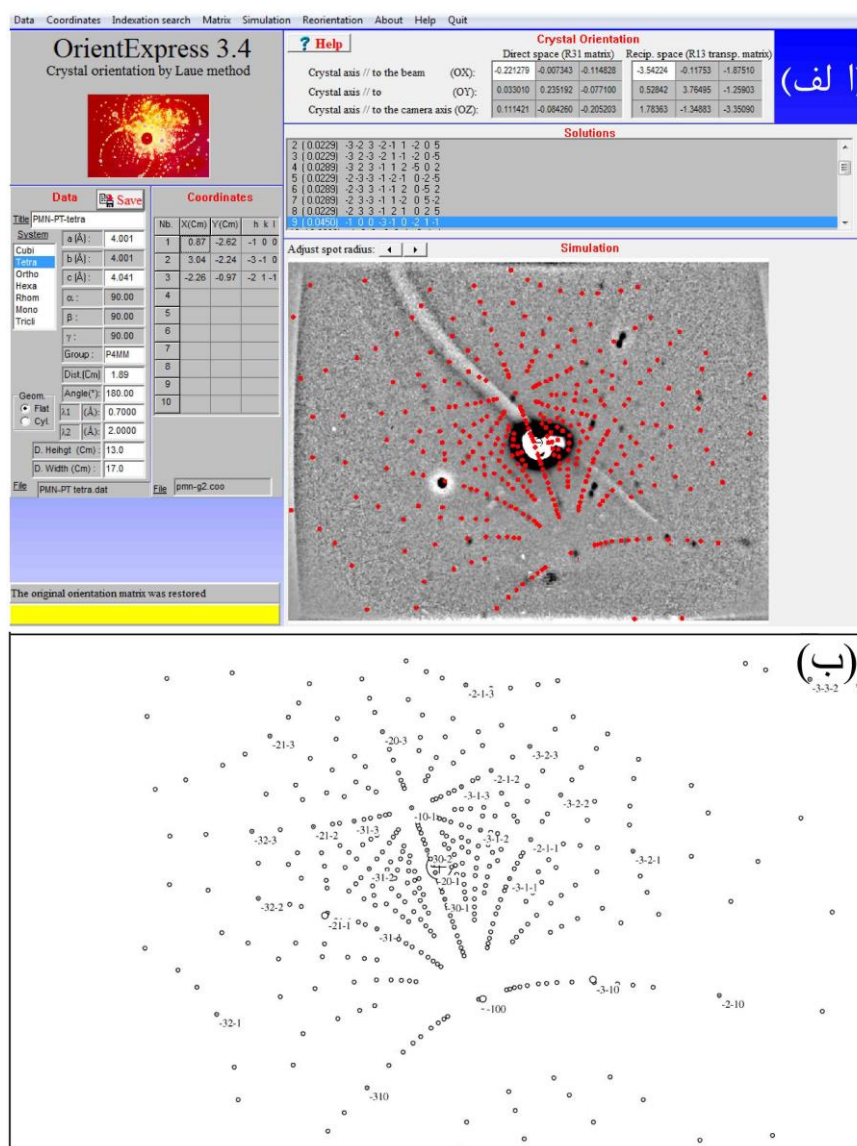
شکل ۵ تک بلور PIN-PMN-PT رشد داده شده به روش بریجمن.



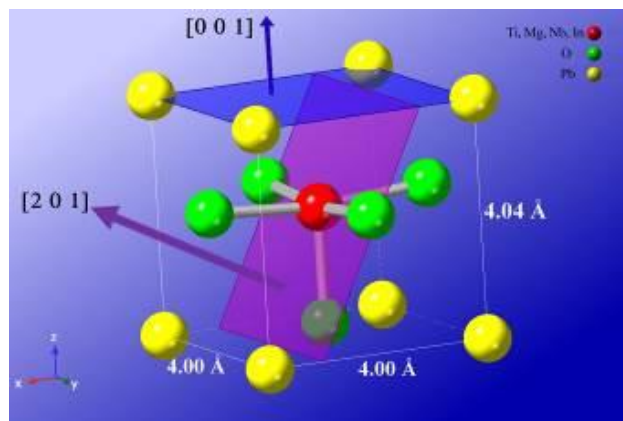
شکل ۶ الگوی پراش لاوه مربوط به نمونه تک بلور PIN-PMN-PT در راستای محور رشد.

است. زوایای مورد نیاز برای دوران شمش از راستای اولیه [۲۰۱] به راستای [۰۰۱] با نرم‌افزار OrientExpress محاسبه شده و شمش تک‌بلور با زاویه سنج دقیق دوران داده شد. در پایان، زاویه سنج همراه با شمش تک‌بلور دوران داده شده بر دستگاه سیم برش الماس انتقال داده و قطعه‌هایی با اندازه مختلف در راستای مورد نظر برش داده شد. قطعه‌های تک‌بلور برش خورده در راستای [۰۰۱] در شکل ۹ نشان داده شده‌اند.

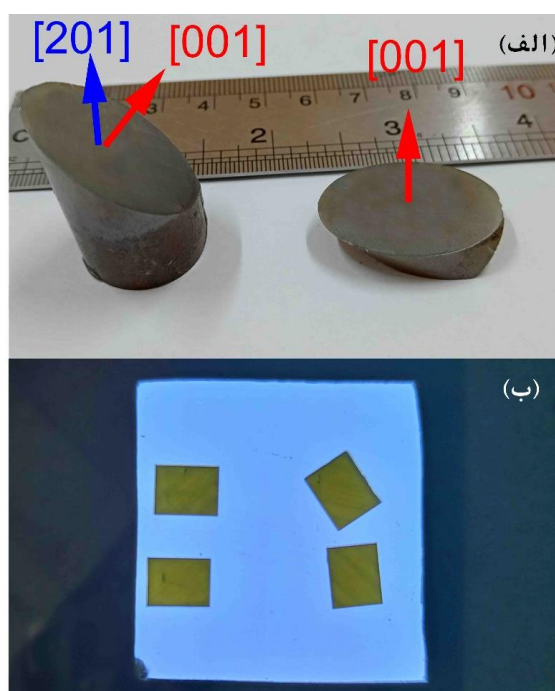
الگوی لاوه‌ی به دست آمده با نرم‌افزار OrientExpress برازش و تحلیل گردید. نتایج به دست آمده از تحلیل الگوی لاوه در شکل ۷ نشان داده شده است. بر این اساس، شمش تک‌بلور در راستای بلورین [۲۰۱] رشد کرده است. پس از تعیین راستای اولیه‌ی رشد، باید به منظور دستیابی به تراشه تک‌بلور در راستای بلورین [۰۰۱]، شمش مورد نظر با زوایای مشخص دوران داده شود. طرح‌واره‌ای از ارتباط بین دسته صفحه‌های بلورین [۲۰۱] و [۰۰۱] در شکل ۸، آورده شده



شکل ۷ الف) الگوی پراش برآزش داده شده با نرم‌افزار OrientExpress همراه با ثابت‌های ساختار بلورین و ب) الگوی پراش لاوه تحلیل شده با نرم‌افزار برای نمونه تک بلور PIN-PMN-PT.



شکل ۸ الف ساختار بلورین چارگوشی PIN-PMN-PT و نمایشی از راستاهای بلورین [۲۰۱] (راستای محور بلور رشد یافته) و [۰۰۱] (راستای تراشه برش داده شده).

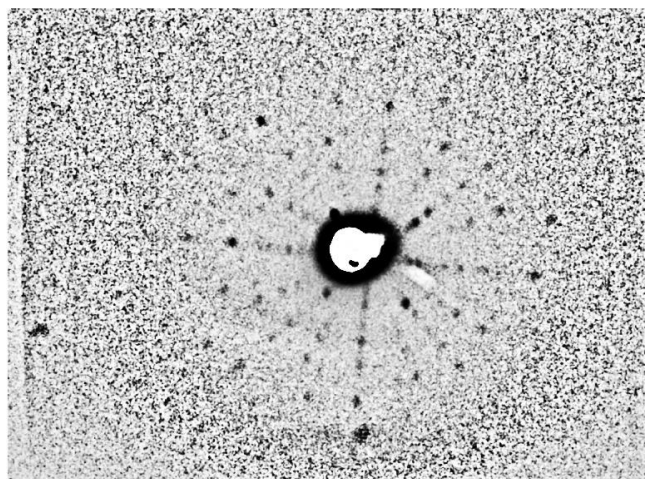


شکل ۹ الف) شمش تک‌بلور PIN-PMN-PT برش خورده در راستای بلوری $[001]$ و ب) قطعه‌های تک‌بلور برش خورده با ضخامت ۱mm.

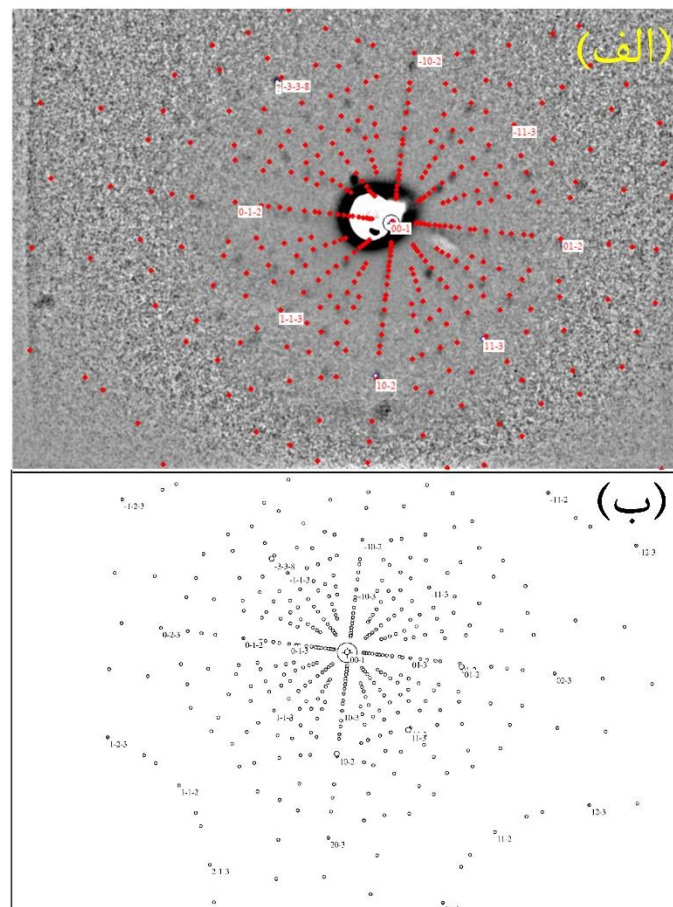
می‌شود، در این الگو فقط قله‌های خانواده‌ی $[001]$ وجود دارند که با نتیجه‌ی الگوی لایه همخوانی دارد. در پایان به منظور بررسی فاز بلوری تک‌بلور رشد داده شده، مقداری از آن را آسیاب کرده و الگوی XRD پودر نرم به دست آمده گرفته شد که در شکل ۱۳ نشان داده شده است. چنان که دیده می‌شود، پس از فرایند رشد اثری از فازهای ثانویه در الگوی XRD وجود ندارد و ترکیب به صورت تک‌فاز دارای ساختار پروسکایت با گروه فضایی P4mm است.

به منظور تایید نهایی راستای بلورین $[001]$ ، از نقاط عمود بر سطح قطعه‌ی برش خورده الگوهای لایه و XRD گرفته شد. در شکل ۱۰ الگوی پراش لایه از قطعه‌ی تک‌بلور برش خورده در راستای $[001]$ و در شکل ۱۱ تحلیل آن نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که قطعه‌ی تک‌بلور برش خورده در راستای بلوری $[001]$ است. این نتیجه تایید کننده‌ی انتخاب صحیح زوایای دوران می‌باشد.

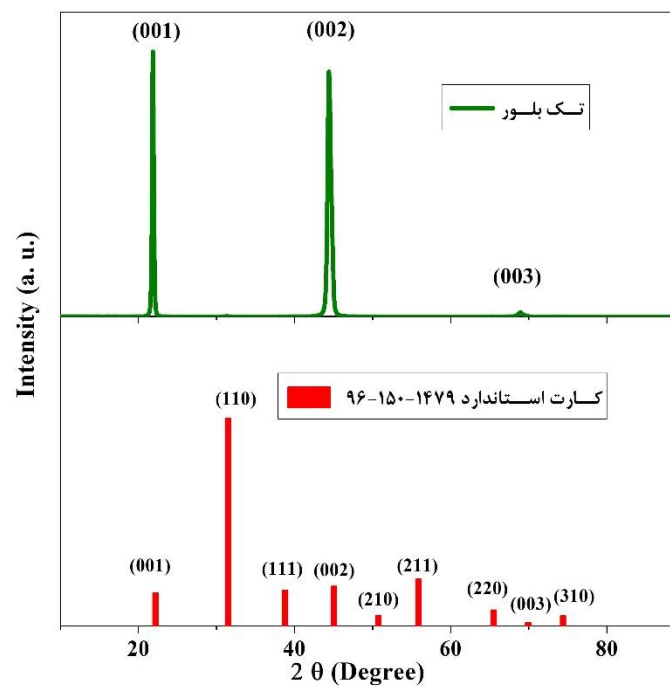
در شکل ۱۲ الگوی XRD قطعه‌ی تک‌بلور برش خورده در راستای بلوری $[001]$ نشان داده شده است. چنان که دیده



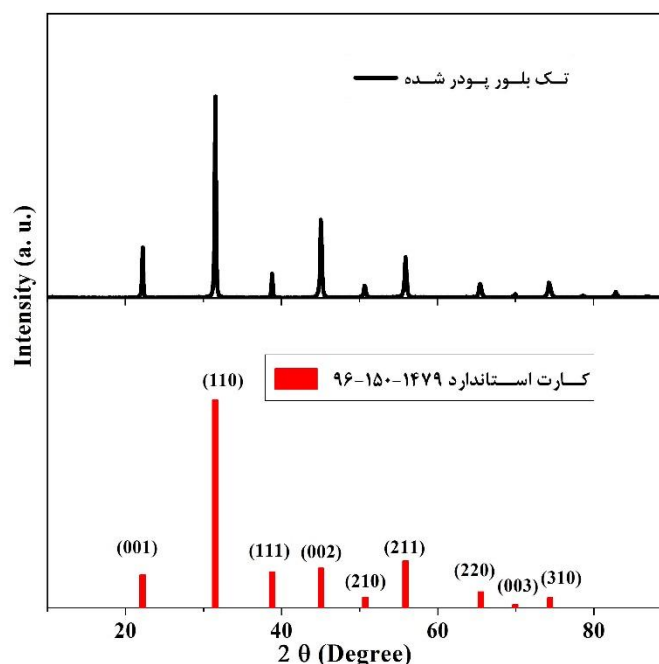
شکل ۱۰ الگوی پراش لایه مربوط به نمونه تک بلور PIN-PMN-PT برش خورده در راستای بلورین $[001]$.



شکل ۱۱ الف) برازش؛ ب) تحلیل گوی پراش لایه با نرم‌افزار OrientExpress مربوط به به نمونه تک بلور PIN-PMN-PT برش خورده در راستای بلوری [۰۰۱].



شکل ۱۲ الگوی XRD قطعه‌ی تک‌بلور برش خورده در راستای بلوری [۰۰۱].



شکل ۱۳ الگوی XRD پودر به دست آمده از آسیاب کردن قطعه‌ی تک‌بلور PIN-PMN-PT.

دمای اتاق به همراه دماهای T_m و T_{R-T} این ترکیب که از شکل ۱۴ استخراج شده‌اند در جدول ۱ ارائه شده است. برای فروالکتریک‌های واهلشی، در دماهای بالاتر از دمای گذار، ثابت دی‌الکتریک را می‌توان با رابطه‌ی کوری-ویس اصلاح شده توصیف کرد که به صورت زیر است:

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C_1} \quad (۸)$$

در این رابطه، ϵ_m مقدار ثابت دی‌الکتریک در دمای T_m ، C_1 ثابت کوری-ویس اصلاح شده و γ ثابت پراکندگی با مقدار بین ۱ و ۲ است. مقدار این ثابت برای فروالکتریک‌های معمولی برابر با ۱ و برای فروالکتریک‌های کاملاً واهلشی برابر با ۲ است [۲۴]. برای برازش داده‌های تجربی به دست آمده در شکل ۱۴،

نخست از دو طرف رابطه‌ی (۸) لگاریتم گرفته می‌شود.

$$\ln\left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m}\right) = \gamma \ln(T - T_m) - \ln(C_1) \quad (۹)$$

چنان که دیده می‌شود، رابطه‌ی (۹) یک رابطه‌ی خطی با شیب γ است. از این رو برای به دست آوردن γ باید برازش خطی بر نمودار $\ln\left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m}\right)$ نسبت به $\ln(T - T_m)$ انجام شده و شیب خط به دست آمده محاسبه شود. برازش داده‌ها بر اساس رابطه‌ی کوری-ویس اصلاح شده برای نمونه‌ی تک‌بلور PIN-PMN-PT، در بسامد ۱ kHz در شکل ۱۵ نشان داده

مشخصه‌های پیزوالکتریکی

شکل ۱۴ ثابت دی‌الکتریک نسبی (ϵ_r) را به صورت تابعی از دما برای تک‌بلور PIN-PMN-PT در بسامد ۱ kHz نشان می‌دهد. چنان که دیده می‌شود، ثابت دی‌الکتریک با افزایش دما افزایش یافته و در دماهای T_m و T_{R-T} دارای دو قله‌ی مشخصه است. T_{R-T} مربوط به گذار فاز ساختاری از ساختار لوزی رخ به چارگوشی و T_m مربوط به گذار فاز الکتریکی از فاز فروالکتریک (چارگوشی قطبی) به پارالکتریک (مکعبی غیر قطبی) است. ثابت دی‌الکتریک در واقع یک کمیت مختلط شامل یک بخش حقیقی ϵ_1 و یک بخش موهومی ϵ_2 است.

$$\epsilon^* = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (۶)$$

ϵ_1 و ϵ_2 به عنوان بخش‌های قابل بازیابی و غیر قابل بازیابی انرژی ذخیره شده در ماده‌ی دی‌الکتریک شناخته می‌شوند. عامل اتلاف به نسبت انرژی از دست رفته به انرژی قابل بازیابی در ماده گفته شده که به صورت زیر بیان می‌شود.

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \quad (۷)$$

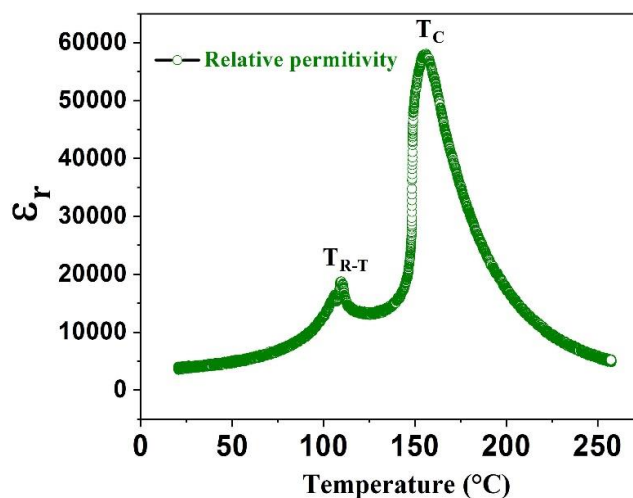
انرژی غیرقابل بازیابی به صورت گرمای تولید شده در ماده از دست می‌رود [۲۳]. بخشی از اتلاف برای همه مواد دی‌الکتریک ذاتی است. برای یک بلور خالص بدون نقص، بخش ذاتی اتلاف به بسامد میدان متناوب، تقارن بلور و برهمکنش فونون‌های بلور با میدان وابسته است. مقادیر ثابت دی‌الکتریک و اتلاف در

زیر محاسبه شد [۲۵].

$$k_p = \frac{1}{\sqrt{0.395 \frac{f_a}{f_a - f_r} + 0.579}} \quad (10)$$

در این رابطه، f_r و f_a به ترتیب بسامدهای تشدید و پادتشدید هستند که در شکل ۱۶ مشخص شده‌اند. با توجه به مقادیر $f_r=154.18$ KHz و $f_a=165.74$ KHz، مقدار k_p برای نمونه-ی تک بلور برابر با ۰/۴۹ محاسبه شد.

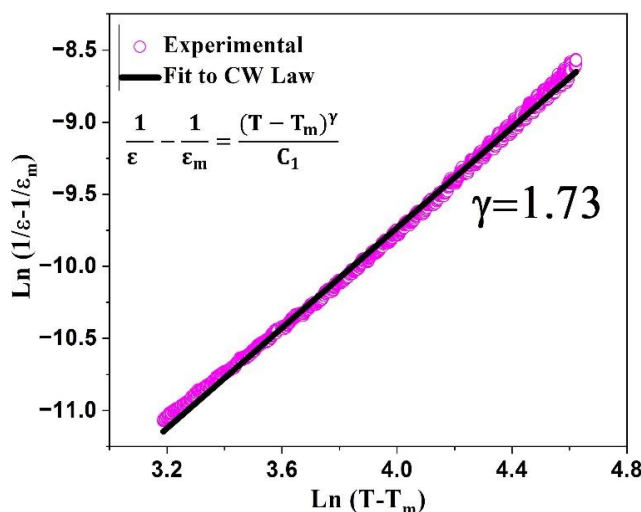
شده است. مقدار γ برای این نمونه برابر با ۱/۷۳ بوده که نشان-دهنده‌ی واهلشی بودن رفتار آن است. نمودار امپدانس به صورت تابعی از بسامد برای تک بلور PIN-PMN-PT در شکل ۱۶ نشان داده شده است. ضریب جفت شدگی الکترومکانیکی k_{ij} یک معیار عددی از کارایی تبدیل انرژی الکتریکی و مکانیکی در مواد پیزوالکتریک است. از داده‌های شکل ۱۶، ضریب جفت شدگی الکترومکانیکی سطحی (k_p) بر پایه رابطه‌ی



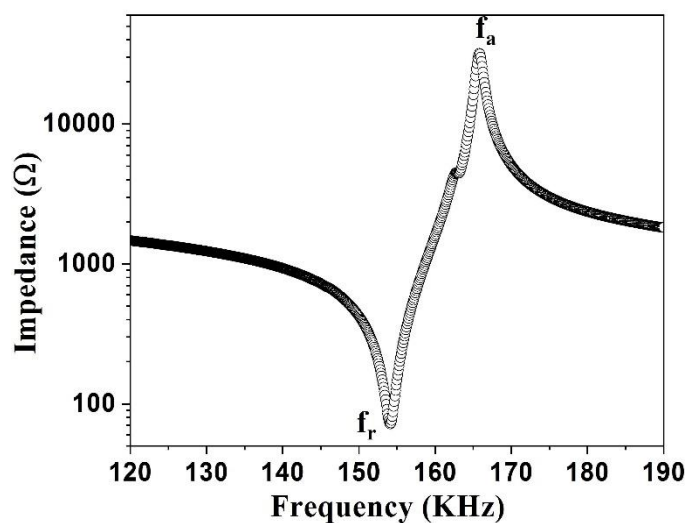
شکل ۱۴ ثابت دی الکتریک بر حسب دما برای نمونه‌ی تک بلور PIN-PMN-PT در بسامد ۱ kHz.

جدول ۱ پارامترهای پیزوالکتریک به دست آمده برای نمونه‌ی تک بلور PIN-PMN-PT.

d_{33} (pC/N)	ϵ_r	T_C (°C)	T_{R-T} (°C)	Loss (%)	γ	E_C (kV/cm)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	k_p	Q_m
۱۰۹۰	۳۶۰۷	۱۵۵	۱۱۰	۴	۱/۷۳	۳/۵	۲۴	۳۰	۰/۴۹	۱۳۵



شکل ۱۵ برازش داده‌های تابع دی‌الکتریک بالاتر از دمای کوری بر اساس رابطه‌ی کوری-ویس اصلاح شده برای نمونه‌ی تک بلور PIN-PMN-PT در بسامد ۱ kHz.



شکل ۱۶ امپدانس به صورت تابعی از بسامد برای تک‌بلور PIN-PMN-PT.

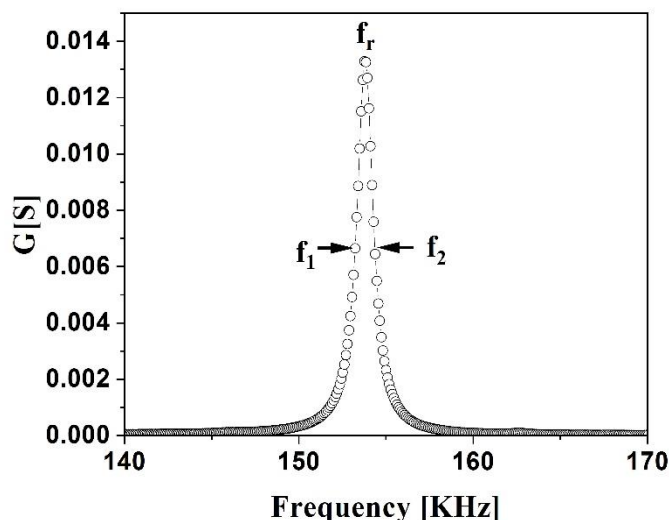
نیمه‌ی شدت است که در شکل ۱۶ مشخص شده‌اند. براساس مقادیر $f_1=154.35$ و $f_1=153.21$ KHz، $f_r=153.75$ KHz مقدار Q_m برای نمونه‌ی تک بلور برابر با ۱۳۵ محاسبه شد. ضریب بار پیزوالکتریک تک‌بلور PIN-PMN-PT در دمای اتاق با دستگاه d_{33} سنج اندازه‌گیری شد که مقدار pC/N $d_{33}=1090$ به دست آمد که در مقایسه با مقادیر گزارش شده برای ترکیب‌های خانواده‌ی PZT بسیار بزرگتر است.

پارامترهای پیزوالکتریک استخراج شده از بررسی‌های انجام شده به صورت خلاصه در جدول ۱ ارائه شده است. مقادیر به دست آمده با مقادیر گزارش شده برای این دسته از ترکیب‌ها همخوانی خوبی دارند [۲۰].

نمودار رسانش به صورت تابعی از بسامد برای تک بلور PIN-PMN-PT در شکل ۱۷ نشان داده شده است. عامل کیفیت مکانیکی Q_m مواد پیزوالکتریک یک کمیت بدون بعد است که کارایی ماده را در تبدیل انرژی الکتریکی به انرژی مکانیکی و بر عکس بیان می‌کند. این عامل در واقع نسبت انرژی ذخیره شده در سامانه به انرژی از دست رفته در هر دوره نوسان را اندازه‌گیری می‌کند. عامل Q_m برپایه داده‌های نمودار رسانش-بسامد از رابطه‌ی زیر محاسبه شد:

$$Q_m = \left(\frac{f_r}{f_2 - f_1} \right) \quad (9)$$

در این رابطه، f_r بسامد تشدید و $(f_2 - f_1)$ پهنای نمودار در



شکل ۱۷ رسانش به صورت تابعی از بسامد برای تک بلور PIN-PMN-PT.

برداشت

تک‌بلور پیزوالکتریک PIN-PMN-PT با قطر ۲ cm و ارتفاع ۸ سانتی‌متر با روش رشد از مذاب بریجمن با موفقیت رشد داده شد. تک‌بلور به دست آمده از نظر ظاهری شفاف و بدون ترک بود. نتایج پراش پرتوی ایکس (XRD) و بلورنگاری پرتوی ایکس لاهه تک‌بلور بودن شمش به دست آمده را تایید کرد. نتایج تحلیل الگوی لاهه نشان داد که تک‌بلور در راستای بلوری [۲۰۱] رشد یافته است. ساخت قطعه‌های تک‌بلور در راستای بلوری [۰۰۱] که بالاترین پاسخ پیزوالکتریک در این راستا به دست می‌آید، اهمیت بسزایی دارد. زوایای مورد نیاز برای دوران شمش از راستای اولیه [۲۰۱] به راستای [۰۰۱] با نرم‌افزار OrientExpress محاسبه گردید و شمش تک‌بلور با زاویه‌سنج دقیق دوران داده شد. الگوهای XRD و لاهه قطعه‌های برش خورده تایید کرد که آنها در راستای بلوری [۰۰۱] برش خورده‌اند. قطعه‌های جدا شده مشخصه‌یابی پیزوالکتریکی شدند. نتایج اندازه‌گیری تابع دی‌الکتریک به صورت تابعی از دما برای نمونه‌ی تک‌بلور نشان داد که دمای کوری این ترکیب برابر 155°C است. همچنین ثابت دی‌الکتریک و اتلاف این ترکیب به ترتیب برابر با 3607 و 0.4% محاسبه شد. ضریب بار پیزوالکتریک این ترکیب $d_{33}=1090 \text{ pC/N}$ به دست آمد که در مقایسه با ضریب بار پیزوسرامیک‌های تجاری مقدار بسیار بزرگی است. با توجه به نتایج به دست آمده، این ترکیب می‌تواند گزینه‌ی مناسبی برای کاربردهای دما بالا و توان بالا باشد.

قدردانی

نویسندگان از حمایت مرکز رشد بلور مجتمع علوم کاربردی دانشگاه صنعتی مالک اشتر به خاطر یاری رساندن در این پژوهش قدردانی می‌کنند.

مراجع

- [1] Yazdanbakhsh M., Faizi N., Hosseini M., "Study of Microstructure of Piezoelectrics BaTiO_3 , PbTiO_3 , and $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ Prepared by Solid Solution and Liquid Phase Methods," (in eng), *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, Research* vol. 3, no. 2, pp. 145-154, 1995.
- [2] Samet M., Hosseini M., Tajabor N., "Decreasing Sintering Temperature of PZT Ceramic for Improving Multilayers Devices," *ijcmir*, vol. 10, no. 2, pp. 107-116, 2002.
- [3] Khorrami g., Mousavi M., "Effect of gelatin on structural properties of lead-free piezoelectric
- [4] Li F., Zhang S., Xu Z., Wei X., Luo J., Shrout T. R., "Temperature independent shear piezoelectric response in relaxor- PbTiO_3 based crystals," *Applied physics letters*, vol. 97, no. 25, 2010.
- [5] Sun E., Cao W., "Relaxor-based ferroelectric single crystals: Growth, domain engineering, characterization and applications," *Progress in materials science*, vol. 65, pp. 124-210, 2014/08/01/ 2014.
- [6] Qi X., Sun E., Wang J., Zhang R., Bin Y., Cao W., "Electromechanical properties of Mn-doped $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ piezoelectric ceramics," *Ceramics International*, vol. 42, no. 14, pp. 15332-15337, 2016/11/01/ 2016.
- [7] Yang W., Li P., Wu S., Li F., Shen B., Zhai J., "A study on the relationship between grain size and electrical properties in (K, Na) NbO_3 -based lead-free piezoelectric ceramics," *Advanced Electronic Materials*, vol. 5, no. 12, p. 1900570, 2019.
- [8] Li S., Fu J., Zuo R., "Middle-low temperature sintering and piezoelectric properties of CuO and Bi_2O_3 doped PMS-PZT based ceramics for ultrasonic motors," *Ceramics International*, vol. 47, no. 14, pp. 20117-20125, 2021/07/15/ 2021.
- [9] Mrlik M., et al., "Comparative Study of PVDF Sheets and Their Sensitivity to Mechanical Vibrations: The Role of Dimensions, Molecular Weight, Stretching and Poling," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 7. doi: 10.3390/nano11071637.
- [10] Chang W. Y., McGowan P., Tian J., Wu H., Kreager B. C., Jiang X., "High Performance 60 MHz PMN-PT Single Crystal Based 1-3 Composite for Medical Ultrasound Application," in 2023 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS), 2023, pp. 1-3.
- [11] Chen Z., et al., "Bridgman growth and electrical properties of Nd-doped PMN-PT single crystal with ultrahigh piezoelectricity," *CrystEngComm*, 10.1039/D1CE01116B vol. 24, no. 4, pp. 837-845, 2022.
- [12] Deng C., et al., "Reporting Excellent Transverse Piezoelectric and Electro-Optic Effects in Transparent Rhombohedral PMN-PT Single Crystal by Engineered Domains," *Advanced Materials*, vol. 33, no. 43, p. 2103013, 2021/10/01 2021.

Dielectrics, vol. 10, no. 03, p. 2050001, 2020/06/01 2020.

[20] Song K., et al., "Composition and electrical properties characterization of a 5" diameter PIN-PMN-PT single crystal by the modified Bridgman method," Journal of Alloys and Compounds, vol. 851, p. 156145, 2021/01/15, 2021.

[21] Zawilski K. T., et al., "Segregation during the vertical Bridgman growth of lead magnesium niobate-lead titanate single crystals," Journal of Crystal Growth, vol. 258, no. 3, pp. 353-367, 2003/11/01, 2003.

[22] Yang Y., et al., "Elimination of pyrochlore phase in high-concentration Sm^{3+} -doped PMN-PT piezoelectric ceramics by excessive MgO ," Journal of the American Ceramic Society, vol. 105, no. 6, pp. 4180-4190, 2022/06/01 2022.

[23] Lines M. E., Glass A.M., "Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials", Clarendon Press, Oxford, 1977.

[24] Papi H., Ahmadvand H., Shahbaz M. T., Mokhtari S., Khondabi M., Kameli P., "Dielectric and magnetoelectric properties of $(\text{BiBa})(\text{FeTiZn})\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ lead-free particulate composites," Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 521, p. 167484, 2021/03/01, 2021.

[25] Zhou J.S., et al., "Multi-scale thermal stability of niobate-based lead-free piezoceramics with large piezoelectricity," Journal of Materials Chemistry C, 10.1039/C5TC01357G vol. 3, no. 34, pp. 8780-8787, 2015.

[13] Tian F., Liu Y., Ma R., Li F., Xu Z., Yang Y., "Properties of PMN-PT single crystal piezoelectric material and its application in underwater acoustic transducer," Applied Acoustics, vol. 175, p. 107827, 2021/04/01, 2021.

[14] Wang D., Cao M., Zhang S., "Phase diagram and properties of $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ polycrystalline ceramics," Journal of the European Ceramic Society, vol. 32, no. 2, pp. 433-439, 2012/02/01, 2012.

[15] Bernal A., Zhang S., Bassiri-Gharb N., "Effects of orientation and composition on the extrinsic contributions to the dielectric response of relaxor-ferroelectric single crystals," Applied physics letters, vol. 95, no. 14, p. 142911, 2009.

[16] Park S.E., Shrout T. R., "Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals," Journal of Applied Physics, vol. 82, no. 4, pp. 1804-1811, 1997.

[17] Lin D., Li Z., Li F., Xu Z., Yao X., "Characterization and piezoelectric thermal stability of PIN-PMN-PT ternary ceramics near the morphotropic phase boundary," Journal of Alloys and Compounds, vol. 489, no. 1, pp. 115-118, 2010/01/07, 2010.

[18] Li Z., et al., "High composition uniformity of 4" of PIN-PMN-PT single crystals grown by the modified Bridgman method," Journal of Crystal Growth, vol. 468, pp. 331-334, 2017/06/15, 2017.

[19] Guo H., Song K., Li Z., Fan S., Xu Z., "5" diameter PIN-PMN-PT crystal growth by the Bridgman method," Journal of Advanced