

**Study of Microstructure of Piezoelectrics  
BaTiO<sub>3</sub> , PbTiO<sub>3</sub> and Pb(Ti<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>  
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<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, and Pb (Ti<sub>x</sub>,Zr<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> ( $x=0.47$ ) 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 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 ریز ساختار (اندازهٔ دانه‌ها)، نمونه‌هایی از  $BaTiO_3$ ،  $PbTiO_3$  و  $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$  در فازهای (x=۰-۰.۷) در فازهای جامد و مایع تهیه شد و در هر مورد قرص نازکی از نمونه جامد تهیه گردید. اندازه گیریها نشان داد که نمونه‌های تهیه شده از فاز مایع، نسبت به نمونه‌های حاصل از محلول جامد از درجهٔ همگنی بیشتر، چگالی بالاتر، و واکنش پذیری بهتر، برخوردارند.

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

### مقدمه

برای بالا بردن کیفیت مواد پیزوالکتریک، روش‌های مختلفی در فازهای متفاوت، به کار گرفته می‌شوند. روش معمول، استفاده از محلوط اکسیدهای تشکیل دهنده آن به نسبتهای مناسب شیمیایی است که به نام روش محلوط اکسید (Mixed Oxide) یا روش سرامیکی معروف است [۱ و ۲]. روش دیگر استفاده از محلول مایع یا روش شیمیایی همروسویی است [۳ و ۴]. در روش محلوط 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 می‌شود. 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 هیدروواکسید و یا اکسید رسوب‌گیری می‌شوند. پس از گرما دادن و خشک کردن، اکسید دوگانه ایجاد و به دنبال آن مرحلهٔ تکلیس انجام می‌شود.

برای بررسی نقش ریز ساختار محصولات، نمونه‌های تهیه شده‌ای از  $\text{BaTiO}_3$ ،  $\text{PbTiO}_3$  و  $\text{Pb}(\text{Ti}_{x}\text{Zr}_{1-x})_0$  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 واکنش‌ها، دقیق‌تر، چگالی مواد حاصل، پایداری گرمایی آنها، یکنواختی ذرات و میزان درصد فراری سرب در هر یک از نمونه‌های 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 اسپکتروسکوپی IR و پراش پرتوایکس استفاده شد.

### روش تهیه

#### الف - تهیه در فاز جامد

نخست مواد اولیه (اکسیدهای مورد نظر)، براساس اندازهٔ ذرات و درجهٔ خلوص آنها، انتخاب شدند. قطر ذرات پودر دارای اهمیت خاصی است و در حدود یک میکرومتر توصیه می‌شود. ناخالصیها نیز بر روی قابلیت واکنش پذیری اجزاء پودر اثر می‌گذارند و خواص ترکیبات، از جمله ثابت دی الکتریک و رسانندگی سرامیک، را تغییر می‌دهند. از این رو اندازهٔ ذرات و مقدار ناخالصی باید دقیقاً کنترل شوند [۵] برای جلوگیری از فرار ترکیب‌های فراری مانند  $\text{PbO}$ ، باید در مراحل مختلف، دست به تمهیداتی مانند استفاده از بوته‌های 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 و تشکیل سرامیک مرحلهٔ بعدی است، که یکی از مهم‌ترین مراحل به شمار می‌آید 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  $800^{\circ}\text{C}$  تا  $1200^{\circ}\text{C}$  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  $1250^{\circ}\text{C}$  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، الکترودگذاری قرص با نقره، و سرانجام قطبی کردن [۶].

#### ب - تهیه در فاز مایع

در این روش، انتخاب مواد اولیه اهمیت ویژه ای دارد. نمکهایی 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 نیترات های فلزی که انحلال زیادی دارند و نیز کلریدها و یا کربنات های برخی فلزات و ترکیبات آلی فلزی به عنوان مثال  $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_x$  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 آزمایش های گوناگون، بهترین PH برای هر واکنش بین ۸ تا ۱۰ تعیین شد. رسوب گیری نیز با افزودن محلول آمونیاک انجام پذیرفت. مراحل دیگر گرمایش وغیره همانند فاز جامد انجام می شود.

**نمونه‌های تهیه شده در فاز جامد**

الف - تیتانات باریم: ۱/۰ مول اکسید باریم (۱۵/۳۳ گرم) را کاملاً با ۱/۰ مول دی اکسید تیتانیم (۵/۸ گرم) مخلوط کرده، و با افزودن مقداری آب مقطر و هم زدن دائم مخلوط کاملاً یکنواختی به دست آورديم. اين مخلوط را در دماي ۱۲۰°C خشک کرده، پس از سرد شدن و آسياب کردن، عمل تکليس را در دماي ۹۵۰°C به مدت ۲ ساعت با آهنگ ۵ درجه سانتي گراد بر دقيقه انجام داديم. پس از دوباره آسياب کردن نمونه‌هاي به شكل قرص نازك (توسط يك قالب و با استفاده از دستگاه پرسی با فشار در حدود ۱۵ تن بر سانتيمتر مربع) تهیه کرديم. اين نمونه‌ها را در دماي ۱۲۵۰°C به مدت ۳ ساعت و آهنگ حرارتی ۵ درجه سانتي گراد در دقيقه به صورت کلوخه در آورديم.

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

ج - تیتانات زيركونات سرب (PZT): ۱/۰ مول دی اکسید تیتانیم (۵۵/۸ گرم) و ۱/۰ مول اکسید زيركونیم (۴۵۹/۱۱ گرم) و ۲/۰ مول اکسید سرب (۶۳/۴۴ گرم) را کاملاً مخلوط کرديم. برای یکنواختي ييشتر، به مخلوط مقداری آب مقطر افزوده و آنرا کاملاً بهم زديم. بقیه مراحل همانند بند الف بوده است.

**نمونه‌های تهیه شده در فاز مایع**

الف - تیتانات باریم: ۱/۰ مول تتراکلرید تیتانیم (۹۶/۱۸ گرم) را در دماي ۵۰°C به ۵۰ ميلی لیتر آب افزوده ضمن به هم زدن مداوم و به آن ۱/۰ مول نیترات باریم (۳۳/۲۱ گرم) اضافه کرديم. پس از افزودن ۳ ميلی لیتر آب اکسیژنه ۳ درصد (برای جلوگیری از احیاء تیتانیم)، در حال که به هم می خورد، قطره قطره ۷/۴ ميلی لیتر محلول آمونیاک را از يك بورت ۵۰cc به آن افروديم. رسوب سفيد رنگ حاصل (PH = ۸/۶۵) را صاف کرده و پس از شستشو با آب مقطر، آنرا در دماي ۱۲۰°C خشک کرديم (جرم ماده حاصل ۲g/۱۸ و بازده آن ۸۲٪ بوده است). عمل تکليس را در دماي 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 ۱ / ۰ مول تتراکلرید تیتانیم (۱۸/۹۶) در ۵۰ میلی لیتر آب در دمای ۵۰°C مقدار ۱ / ۰ مول نیترات سرب (۲۹/۳۳ گرم) افزوده شد، و پس از افرودن ۳ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳ درصد برای گرفتن رسوب به آرامی محلول آمونیاک (۷/۴ میلی لیتر) افزوده شد (PH = ۸/۹۵). پس از خشک کردن در دمای ۱۲۰°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 ۹۰°C بوده است.

**ج - تهیه تیتانات زیرکونات سرب (PZT) :** به ۱ / ۰ مول تتراکلرید تیتانیم (۱۸/۹۶ گرم) در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر، ۱ / ۰ مول زیرگونیم اکسی کلرید (۸۵/۱۶ گرم) در دمای ۵۰°C افزوده و سپس صاف کردیم. روی این محلول ۲ / ۰ مول نیترات سرب (۶۶/۵۸ گرم) و ۳ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳ درصد ریخته، به آرامی و در حالی که به هم خورد، از یک بورت ۴۶ میلی لیتر محلول آمونیاک به آن افزودیم (PH = ۲۵/۱۰). رسوب حاصل را پس از صاف کردن با آب مقطر شستشو داده در دمای ۱۲۰°C خشک کردیم (وزن ۲/۲۱ 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 مادهٔ فراری مانند سرب جلوگیری می‌کند، که اهمیت فراوانی در تعادل شیمیایی دارد.

### ب - اسپکتروسکوپی IR

از اسپکتروسکوپی 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 نمونه‌ها پیوند به صورت یونی بوده و خطوط در ناحیهٔ فروسرخ دور ظاهر می‌شوند. طیف‌های حاصل نشان می‌دهند که تمام ارتعاشات در زیر  $600\text{ cm}^{-1}$  می‌باشند و برای نمونه‌های 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  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  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  $230\text{ nm}$  و  $260\text{ nm}$  ظاهر می‌شود. در جدول ۲ داده‌های مربوط به طول موج ۳

جدول ۱ نتایج اسپکتروسکوپی IR

ماده		عدد موج اول $\text{cm}^{-1}$	عدد موج دوم $\text{cm}^{-1}$
$\text{PbTiO}_3$	فاز جامد	۴۴۰	۵۲۳
$\text{PbTiO}_3$	فاز محلول	۴۴۲	۵۲۱
$\text{BaTiO}_3$	فاز جامد	۴۳۶	۵۳۴
$\text{BaTiO}_3$	فاز محلول	۴۳۳	۵۳۲
PZT	فاز جامد	۴۴۷	۵۴۳
PZT	فاز محلول	۴۴۶	۵۴۵

جدول ۲ نتایج طیف سنجی الکترونی

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

ترکیب مختلف بر حسب 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 بالامپ سرب درصد سرب در هر یک از ترکیب‌های تهیه شده در فاز مایع و جامد اندازه گیری گردید. افزون بر آن، برای تعیین درصد سرب نمونه‌ها نیز از دستگاه کوره گرافیکی استفاده شد.

برای اندازه گیری 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 PbTiO<sub>3</sub> و PZT به دو روش در جدول ۳ آورده شده‌اند.

#### و - تعیین چگالی

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

جدول ۳ نتایج اندازه گیری درصد سرب

الف - دستگاه A.A	۰.۶۷/۸٪ فاز محلول	PZT
ب - کوره گرافیتی	۰.۶۷/۹۳٪ فاز محلول	PZT
الف - دستگاه A.A	۰.۶۲/۵٪ فاز محلول	PbTiO <sub>3</sub> /۸۳
ب - کوره گرافیتی	۰.۶۲/۰٪ فاز محلول	PbTiO <sub>3</sub> /۳

## جدول ۴ نتایج چگالی

نمونه	چگالی فاز تهیه شده (روش ارشمیدس)	چگالی حقیقی (روش میکرومتر) g/cm <sup>3</sup>
PZT جامد	۷/۲	۶/۹۴
PZT محلول	۷/۰۱	۷/۴۲
PbTiO <sub>3</sub> جامد	۷/۱۲	۶/۸۵
PbTiO <sub>3</sub> محلول	۷/۳۳	۷/۲۳
BaTiO <sub>3</sub> جامد	۵/۷۴	۵/۶۲
BaTiO <sub>3</sub> محلول	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 اندازه‌گیری چگالی برای چند نمونه به دو روش میکرومتر و ارشمیدس [۱۴] در جدول ۴ نشان داده شده‌اند.

## جمعبندی نتایج

ترکیب‌های  $\text{Pb}(\text{Ti}_{x},\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$  و  $\text{BaTiO}_3$  دارای خاصیت پیزروالکتریک 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 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 انجام می‌پذیرد.

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

\* دمای کلوخه سازی برای هر دو روش  $120^{\circ}\text{C}$  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 محلوط اکسیدها است.

\* در صد 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 ۱۳۹-۱۳۳، ۷، ۱۳۶۸
- 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) *Encycpedie of Chemical Technology*, Third Edition Vol. 12 pp 1-29.