

## سنتز پودر و زینتر سرامیک پیزوالکتریک عاری از سرب نایوبات پتاسیم-سدیم

مهدی فیض پور<sup>۱\*</sup>، رقیه حیاتی<sup>۱</sup>، عبدالغفار برزگر<sup>۲</sup>، محمدحسین پایدار<sup>۲</sup>، بابک هاشمی<sup>۲</sup>، تورج عبادزاده<sup>۱</sup> و محمدعلی بهره‌ور<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک  
<sup>۲</sup>دانشگاه شیراز، بخش مهندسی مواد، گروه الکتروسرامیک  
<sup>۳</sup>پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده نیمه‌هادی‌ها

**چکیده** مواد فروالکتریک پایه سربی و علی‌الخصوص  $Pb(Zr,Ti)O_3$  به علت دارا بودن خواص پیزوالکتریک عالی دارای کاربردهای وسیعی در عمل‌گرها، حسگرها و مبدل‌های پیزوالکتریک هستند. از طرفی، بیش از ۶۰ درصد وزنی این ترکیبات را اکسید سرب تشکیل می‌دهد. با در نظر گرفتن سمی بودن سرب تلاش‌های فراوانی به منظور گسترش موادی سازگار با بدن و محیط زیست صورت گرفته است. در این پژوهش سرامیک نایوبات پتاسیم-سدیم (KNN) به عنوان مهمترین خانواده از پیزوسرامیک‌های عاری از سرب با استفاده از روش واکنش حالت جامد ساخته شد و فرآیندهای سنتز پودر، زینتر و خواص الکتریکی آن مورد بررسی قرار گرفت. بررسی مشخصات پودر سنتز شده با استفاده از آزمایشات XRD، DTA/TG و نیز FTIR نشان داد که کلسیناسیون مواد اولیه در دمای  $950^\circ C$  منجر به دستیابی به پودر هموزن و تک‌فاز KNN می‌گردد. در دمای بهینه زینتر  $1115^\circ C$ ، مقادیر قابل قبول  $313$ ،  $88 pC/N$  و  $18 \mu C/cm^2$  به ترتیب برای ثابت دی‌الکتریک نسبی ( $\epsilon_r$ )، ضریب بار پیزوالکتریک ( $d_{33}$ ) و پلاریزاسیون باقی‌مانده ( $P_r$ ) به دست آمد.

**کلمات کلیدی** پیزوسرامیک، نایوبات پتاسیم-سدیم، سنتز پودر، زینتر.

## Synthesis and Sintering of Potassium Sodium Niobate Lead-Free Piezoelectric Ceramics

M. Feizpour<sup>1,2\*</sup>, R. Hayati<sup>1,2</sup>, A. Barzegar<sup>2</sup>, M. H. Paydar<sup>2</sup>, B. Hashemi<sup>2</sup>, T. Ebadzadeh<sup>1</sup> and M.A. Bahrevar<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ceramic Research Institute, Materials and Energy Research Center  
<sup>2</sup>Electroceramic Group, Department of Materials Engineering, Shiraz University  
<sup>3</sup>Semiconductors Research Institute, Materials and Energy Research Center

**Abstract** Due to excellent piezoelectric properties, lead-based ferroelectric materials and more particularly the  $Pb(Zr, Ti)O_3$  (PZT) are widely used in actuators, sensors and transducers. However, these ceramics contain more than 60% PbO. With regard to the toxicity of lead, many efforts have been made to develop environmentally friendly and non-hazardous materials. In the present work, Potassium-Sodium Niobate (KNN) ceramics as the most important family of lead free piezoceramics were fabricated by solid-state reaction route and the synthesis and sintering processes as well as electrical properties of these ceramics were investigated. Characterization of synthesized powders by XRD, DTA/TGA and FTIR revealed that calcination of raw materials at  $950^\circ C$  leads to a homogeneous and single-phase KNN powders. At optimum sintering temperature of  $1115^\circ C$ , the desirable values of 313, 88pC/N and  $18 \mu C/cm^2$  were obtained for dielectric constant ( $\epsilon_r$ ), piezoelectric charge coefficient ( $d_{33}$ ) and remnant polarization ( $P_r$ ), respectively.

**Keywords** Piezoceramic, Potassium-Sodium Niobate, Powder Synthesis, Sintering.

\*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: استان البرز، کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی.

تلفن: ۰۲۶۱-۶۲۰۴۱۳۱، دورنگار: ۰۲۶۱-۶۲۰۴۱۳۹، پیام‌نگار: feizpour@gmail.com

## ۱- مقدمه

از طرف دیگر، سرب و ترکیبات آن به عنوان مواد سمی و در نتیجه خطرناک شناخته می‌شوند؛ زیرا علاوه بر آلودگی مستقیم ناشی از مواد زائدی که در فرآیند تولیدشان (چه در مرحله تهیه پودر و چه پس از آن در سنتز و آماده سازی نهایی نمونه‌ها) ایجاد می‌شود، محصولاتی که شامل مبدل‌های پایه PZT باشند نیز غیر قابل بازیافت هستند. به علاوه سمی بودن اکسید سرب و فشار بخار بالای آن در طول فرآیند تولید نیز سبب شده است تا تقاضا برای محصولات جایگزین رو به افزایش باشد [۲].

این واقعیت که اکسید سرب در فرآیند تولید تبخیر می‌شود و می‌تواند برای زمان‌های طولانی در محیط باقی بماند و اینکه سرب در اندام موجودات زنده انباشته شده و سبب آسیب به مغز و سیستم عصبی می‌گردد، سبب شده تا کشورهای مختلف به وضع قوانین سخت گیرانه‌ای در این مورد پردازند. قوانینی مانند WEEE<sup>۱</sup> و RoHS<sup>۲</sup> در اتحادیه اروپا که تولیدکنندگان را ملزم به حذف سرب و مواد خطرناک از محصولات خود (به جز در مواردی که تاکنون جایگزینی برای آن یافت نشده است) تا ابتدای جولای ۲۰۰۶ می‌سازد. در ژاپن و برخی ایالات آمریکا نظیر کالیفرنیا و نیوجرسی نیز قوانین مشابهی وضع شده است [۳-۵].

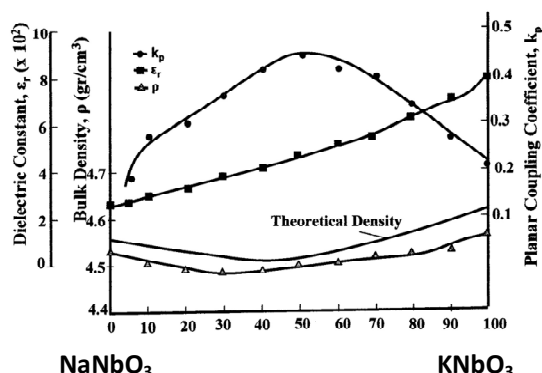
گرچه به نظر نمی‌رسد که خود PZT برای سلول‌های بدن سمی باشد ولی مسأله‌ای که وجود دارد این است که اگر PZT در حضور مایعات بدن حل گردد سبب آزاد شدن یون سرب خواهد شد. از طرفی این تمایل وجود دارد تا مواد پیزوالکتریکی ساخته شده و گسترش یابند که با بدن انسان سازگار بوده و بتوان آنها را مستقیماً در بافت‌های زنده بدن کاشت [۶].

اگر چه خاصیت پیزوالکتریسته در سال ۱۸۸۰ میلادی و به واسطه مطالعات گسترده جک و پی‌یر کیوری<sup>۱</sup> در بررسی اثر فشار بر تولید بار الکتریکی در کریستال‌هایی نظیر کوارتز، بلند روی و تورمالین کشف گردید و پس از آن در دهه‌های آغازین قرن بیستم، با کشف خاصیت فروالکتریسته در نمک راشل و  $KH_2PO_4$  ادامه پیدا کرد، اما می‌توان اولین تلاش جدی در سنتز مبدل‌های پیزوالکتریک را به حدود سال ۱۹۴۴ و در ترکیب  $BaTiO_3$  دانست که با کشف خاصیت فروالکتریسته در ترکیبات خانواده پروسکایت همراه بود [۱]. گرچه  $BaTiO_3$  در واقع یک ترکیب پیزوالکتریک عاری از سرب بود ولی آنچه مسلم است تحقیقات وسیعی که بر روی آن صورت گرفت صرفاً به خاطر خواص پیزوالکتریک و به ویژه دی‌الکتریک بالای آن بود که در آن زمان و برای اولین بار در  $BaTiO_3$  مشاهده می‌شد. لیکن به علت دمای کیوری نسبتاً پایین آن ( $T_C = ۱۳۰^\circ C$ )، امروزه استفاده از آن محدود به ساخت دی‌الکتریک‌هایی با ثابت دی‌الکتریک بسیار بالا شده است.

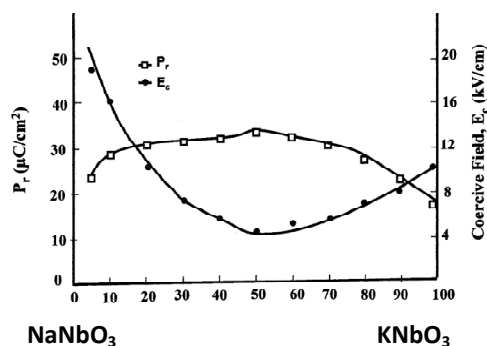
## ۱-۱- چرا سرب نه؟

سالیان متمادی است که PZT و دیگر ترکیبات فروالکتریک پایه سربی به علت دارا بودن خواص فوق‌العاده به عنوان مهمترین مواد پیزوالکتریک شناخته شده و کاربردهای فراوان و متنوعی در صنایع مختلف یافته‌اند. دلیل این پیشرفت سریع را می‌توان در نیاز شدید صنایع مربوطه به موادی با خواص دی‌الکتریک، پیزوالکتریک و ضرایب کوپلینگ الکترومکانیکی بالا دانست. از سال ۱۹۵۴- که خاصیت پیزوالکتریسته در PZT کشف شد- تاکنون، تلاش‌های بی‌شماری برای بهبود خواص آن صورت گرفته است.

1. Jacques & Pierre Curie  
2. Waste from Electrical and Electronic Equipment  
3. Restriction of the use of certain Hazardous Substances



(الف)



(ب)

شکل ۱. تغییرات خواص الکترومکانیکی در یک سرامیک Hot Pressed-KNN [۱۱] (الف) تغییرات ضریب کوپلینگ صفحه ای ( $K_p$ )، ثابت دی الکتریک نسبی ( $\epsilon_r$ ) و دانسیتهٔ بالک ( $\rho$ ) (ب) تغییرات پلاریزاسیون باقی مانده ( $P_r$ ) و میدان پس ماندزدا ( $E_c$ ).

رسیدن به دانسیته‌های بالا در فرآیند ساخت سرامیک نایوبات پتاسیم-سدیم دوپ نشده به چند دلیل دشوار است [۶]: اول اینکه پایداری فاز نایوبات پتاسیم به  $1040^\circ\text{C}$  و نایوبات پتاسیم-سدیم به  $1140^\circ\text{C}$  محدود می‌شود و در نتیجه زینتر در دمای بالا امکان پذیر نیست. مسألهٔ دوم، تبخیر اکسیدهای قلیایی تشکیل دهندهٔ این مواد در دماهای بالا (به ویژه  $\text{K}_2\text{O}$  در دمای بالای  $840^\circ\text{C}$ ) است که منجر به تغییر استوکیومتری ترکیب می‌شود. تغییرات اندک در استوکیومتری چه در منطقهٔ غنی از نایوبیم و چه در منطقهٔ غنی از پتاسیم،

## ۲-۱- سیستم نایوبات پتاسیم-سدیم

سرامیک‌های فروالکتریک عاری از سرب که تاکنون مورد بررسی قرار گرفته اند را می‌توان به سه گروه کلی دسته‌بندی نمود: ۱- ترکیبات با ساختار پروسکایت، ۲- فروالکتریک‌هایی بر پایهٔ ترکیبات لایه‌های بیسموت (BLSF) و ۳- فروالکتریک‌هایی با ساختار تنگستن-برنز. در میان این سه گروه، فروالکتریک‌های با ساختار پروسکایت به علت خواص عالی که دارند بیشتر مورد توجه‌اند. BLSF ها به علت حضور لایه‌های بیسموت، ناهمسانگردی شدیدی در خواص داشته و فروالکتریک‌هایی که ساختار تنگستن-برنز دارند عموماً خواص پیزوالکتریستهٔ ضعیف‌تری نسبت به دو گروه اول دارند.

از مهمترین ترکیبات پیزوالکتریک عاری از سرب که اخیراً نیز تحقیقات فراوانی بر روی سرامیک آن آغاز شده است، ترکیبات خانوادهٔ نایوبات‌های قلیایی و به طور مشخص نایوبات پتاسیم-سدیم است. ترکیبات  $\text{KNbO}_3$  و  $\text{NaNbO}_3$  به ترتیب دارای ساختاری فروالکتریک و آنتی فروالکتریک با دمای کیوری  $435^\circ\text{C}$  و  $355^\circ\text{C}$  هستند. محلول جامد  $\text{KNbO}_3$ - $\text{NaNbO}_3$  [KNN] از جهات زیادی به PZT شبیه است؛ همانند PZT از ترکیب دو فاز فروالکتریک و آنتی فروالکتریک تشکیل شده و در درصدهای مولی برابری از  $\text{NaNbO}_3$  و  $\text{KNbO}_3$  دارای  $5\text{MPB}$  است. تک کریستال KNN برای اولین بار در سال ۱۹۵۸ [۷] و سرامیک آن یک سال بعد ساخته شد و خواص پیزوالکتریک آنها مورد بررسی قرار گرفت [۸].

در شکل ۱ خواص الکترومکانیکی نمونه‌های پرس گرم شده KNN بر حسب درصدهای مختلف  $\text{NaNbO}_3$  و  $\text{KNbO}_3$  نشان داده شده است. بیشینهٔ خواص در نسبت‌های مولی برابری از  $\text{NaNbO}_3$  و  $\text{KNbO}_3$  حاصل می‌شود [۹]. دانسیتهٔ تئوری KNN خالص (دوپ نشده) برابر  $4/51\text{g/cm}^3$  می‌باشد.

داشته شده است. مقایسه خواص پیزوسرامیک‌های عاری از سرب با دو خانواده تجاری از ترکیبات PZT سخت و نرم در جدول ۱ آمده است.

## ۲- نحوه انجام آزمایش

هدف اصلی در اولین فاز عملی این تحقیق، دستیابی به دانش علمی و آزمایشگاهی سنتز پودر سرامیک پیزوالکتریک عاری از سرب نایوبات پتاسیم- سدیم با استفاده از روش سنتز حالت جامد می‌باشد. در ادامه و با استفاده از تجربیات به دست آمده، قطعه سرامیکی ساخته شده و با استفاده از روش زینتر حالت جامد زینتر می‌گردد. برخی خواص الکتریکی بهترین نمونه های زینتر شده نیز مورد بررسی قرار خواهد گرفت. مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ،  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  همگی متعلق به شرکت Merck آلمان و با خلوص بالای ۹۹/۵٪ بودند.

سبب تشکیل فازهای اضافی می‌گردد که برخی از آنها شدیداً نمی‌پذیر بوده و در صورتی که نمونه در معرض رطوبت قرار گیرد منجر به تجزیه و از هم پاشیدگی آن خواهند شد. دمای زینتر KNN خالص در محدوده ۱۰۹۰ تا ۱۱۲۰°C می‌باشد [۱۰].

## ۱-۳- مقایسه خواص پیزوالکتریک‌های عاری از سرب با سرامیک PZT

در خلال سال‌های ۲۰۰۴ تاکنون، تحقیقات فراوانی بر روی اثر جایگزینی یون‌های مختلف در ساختار پروسکایت KNN صورت گرفته است. افزودن ترکیبات و کمک زینترهای مختلف سبب شده تا امکان رسیدن به دانسیته‌های بالا (بالای ۹۸٪ دانسیته تئوری) و ضریب بار پیزوالکتریسیته ( $d_{33}$ ) قابل قبول در مقایسه با ترکیبات پایه سربی فراهم گردد، در عین حالی که دمای کیوری ( $T_C$ ) این ترکیبات نیز همچنان بالا ننگه

جدول ۱: خواص الکتریکی برخی پیزوسرامیک‌های عاری از سرب و مقایسه آنها با PZT.

فرمول شیمیایی	$\epsilon_r$	$d_{33}$ (pC/N)	$T_C$ (°C)	$T_{O-T}$ (°C)	$K_p$	$\tan \delta_d$	منبع
BaTiO <sub>3</sub>	۱۷۰۰	۱۹۰	۱۱۰	۰	۰/۳۷	۰/۰۱	۱۲
(K <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> )NbO <sub>3</sub> (Hot Pressed)	۵۰۰	۱۶۰	۴۲۰	۲۱۰	۰/۴۵	۰/۰۲	۱۱
(K <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> )NbO <sub>3</sub> (Air Fired)	۲۹۰	۸۰	۴۲۰	۱۹۰	۰/۳۶	۰/۰۴	۸
LF4T (textured) (K <sub>0.44</sub> Na <sub>0.52</sub> Li <sub>0.04</sub> )(Nb <sub>0.84</sub> Ta <sub>0.1</sub> Sb <sub>0.06</sub> )O <sub>3</sub>	۱۵۷۰	۴۱۶	۲۵۳	~ ۲۵	۰/۶۱	N/A	۱۳
KNN - 5% LiTaO <sub>3</sub>	۵۷۰	۲۰۰	۴۳۰	۵۵	۰/۳۶	۰/۰۴	۱۴
KNN - 6% LiNbO <sub>3</sub>	۵۰۰	۲۳۵	۴۶۰	۷۰	۰/۴۲	۰/۰۴	۱۵
KNN - 5.2% LiSbO <sub>3</sub>	۱۳۸۰	۲۶۵	۳۶۸	۳۵	۰/۵۰	۰/۰۲	۱۶
PZT 5H (Soft)	۳۴۰۰	۵۹۰	۱۹۰	-	۰/۵۹	۰/۰۲	۱۷
PZT 8 (Hard)	۱۰۰۰	۲۲۵	۳۰۰	-	۰/۵۳	۰/۰۰۴	۱۷

$T_{O-T}$ : دمای تبدیل از فاز اورتورمبیک به تراگونال

نمونه‌ها در محدوده دمایی  $1130^{\circ}\text{C}$  -  $1080^{\circ}\text{C}$  با فاصله‌های دمایی ۵ درجه و با آهنگ حرارتی  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  به مدت ۲ ساعت در کوره الکتریکی با حجم دو لیتر و پوشش نسوزهای داخلی از جنس کامپوزیت SiC زیتتر شدند.

دانسیتته نمونه‌ها با استفاده از روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد و بهینه دمای زیتتر آنها بر اساس بیشترین دانسیته در نظر گرفته شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، سطح مقطع شکست بهترین نمونه زیتتر شده نیز مورد بررسی قرار گرفت.

به منظور اندازه‌گیری خواص پیزوالکتریک نمونه و رسم منحنی هیستریزیس پلاریزاسیون-میدان، لازم بود نمونه‌ها الکترودگذاری و سپس قطبی شوند. برای این منظور سطوح نمونه‌ها به دقت پولیش شدند تا ضخامت آنها به  $0.5\text{mm}$  کاهش یافته و سطوحی کاملاً موازی با تلورانس  $\pm 0.1\text{mm}$  به دست آید. سپس با استفاده از خمیر نقره هوا خشک سطح آنها الکترودگذاری شد. نمونه‌ها سپس در حمام روغن سیلیکون با دمای  $135^{\circ}\text{C}$  تحت میدان الکتریکی  $3\text{kV}/\text{mm}$  به مدت ۱۰ دقیقه قطبی شده و خواص پیزوالکتریک آنها یک روز بعد اندازه‌گیری شد.

### ۳- نتایج و بحث

نتایج حاصل از تست PSA انجام شده از پودرهای  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ،  $\text{K}_2\text{CO}_3$  و  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  که هر یک به مدت سه ساعت آسیاب شده بودند در شکل ۲ آمده است. در یک جمع بندی کلی می‌توان گفت که سه ساعت آسیاب‌کاری به خوبی می‌تواند سایز ذرات کربناتی را به زیر  $2\mu\text{m}$  کاهش دهد، در حالی‌که در مورد  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  همچنان درصدی از مواد بین  $2-6\mu\text{m}$  قرار دارد که مؤید این مطلب است که زمان آسیاب کاری برای این ماده باید افزایش یابد.

با توجه به بزرگ بودن اندازه ذرات مواد اولیه، ابتدا هر یک از این مواد به صورت جداگانه برای مدت زمان‌های یک، دو و سه ساعت آسیاب‌کاری شدند و از پودر حاصل نمونه‌هایی برای تست تعیین اندازه ذرات (PSA)<sup>۶</sup> و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)<sup>۷</sup> تهیه شد تا زمان بهینه آسیاب جهت رسیدن به سایز مناسب هر یک از این مواد به دست آید. در اندازه‌گیری سایز ذرات از تابش یک نور لیزر با طول موج متوسط  $1890\text{nm}$  استفاده گردید. در ادامه، پودرهای تهیه شده پس از ۱۲ ساعت خشک شدن در دمای  $220^{\circ}\text{C}$ ، مطابق با استوکیومتری فرمولاسیون  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  با دقت  $0.01$  گرم توزین شده و در یک جارمیل کوچک تغلونی در محیطی غیر آبی ایزوپروپانول به مدت ۶ ساعت مخلوط شدند.

به منظور به حداقل رساندن حضور ناخالصی‌ها در فرآیند مخلوط‌سازی از گلوله‌های زیرکونیایی تثبیت شده با ایتریا استفاده گردید. دوغاب حاصل پس از خشک‌شدن، در دمای  $850^{\circ}\text{C}$  به مدت چهار ساعت کلسینه شد. پودر حاصل از اولین مرحله کلسیناسیون، مجدداً سه ساعت آسیاب شده و کلسیناسیون ثانویه مشابه اولین فرآیند کلسیناسیون صورت گرفت. به منظور دستیابی به دمای کلسیناسیون مناسب، در دمای  $950^{\circ}\text{C}$  نیز فرآیند کلسیناسیون ثانویه دیگری امتحان شد.

از پودرهای به دست آمده از مرحله دوم کلسیناسیون، تست های XRD<sup>۸</sup> و FTIR<sup>۹</sup> انجام شد. همچنین به منظور بررسی دقیق‌تر فرآیند کلسیناسیون، آنالیز حرارتی همزمان STA<sup>۱۰</sup> بر روی مخلوط پودرهای اولیه پس از جارمیل انجام گرفت. در نهایت پودر به دست آمده از شرایط بهینه فرآیند کلسیناسیون، با  $3/5$ ٪ وزنی محلول ۲٪ وزنی PVA (به عنوان بایندر) مخلوط گشته و به صورت قرص‌هایی به قطر  $10\text{mm}$  و ارتفاع تقریبی  $1/5\text{mm}$  با فشار  $70\text{MPa}$  پرس گردید. در ادامه

6. Particle Size Analyzer

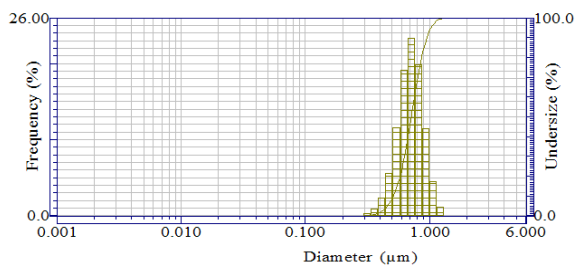
7. Scanning Electron Microscopy

8. X-ray diffraction

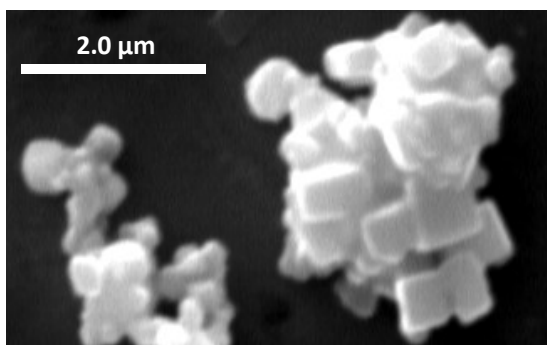
9. Fourier Transform Infrared Spectroscopy

10. Simultaneous Thermal Analysis

کلسینه شده KNN در دماهای ۸۵۰°C و ۹۵۰°C آمده است. با توجه به حضور مواد اولیه کربناتی در این سیستم، با یک بار کلسیناسیون نمی‌توان از خروج تمامی کربناتی‌ها و تشکیل تک فاز KNN اطمینان حاصل نمود و به همین دلیل انجام فرآیند کلسیناسیون ثانویه نیز مورد بررسی قرار گرفت.



(الف)

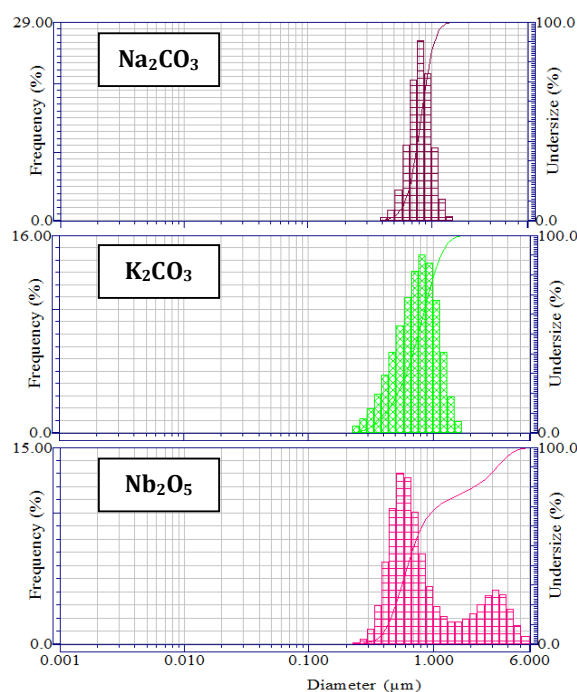


(ب)

شکل ۳. الف) تست PSA و ب) تصویر SEM از پودر دوبار کلسینه در دمای ۸۵۰°C و سه ساعت آسیاب‌کاری شده.

همان‌طور که در الگوی مربوط به اولین کلسیناسیون دیده می‌شود برخی پیک‌های ناشناخته که احتمالاً فازهایی غنی از پتاسیم و سدیم هستند در محدوده زوایای ۳۴-۴۰ و ۲۶-۳۱=۲θ مشاهده می‌شود. در حالی که در الگوی کلسیناسیون ثانویه، اکثر این پیک‌ها حذف شده یا شدت آنها بسیار کاهش یافته است. الگوی پراش اشعه x پودر دوبار کلسینه شده KNN در دمای ۹۵۰°C تفاوت چندانی با پودر ۸۵۰°C ندارد.

همچنین از پودر KNN دو بار کلسینه و سه ساعت آسیاب شده نیز تست PSA گرفته شد. در شکل ۳ نتیجه تست PSA به همراه تصویر SEM گرفته شده از این پودر آمده است. مشاهده می‌شود سایز این ذرات - که در نهایت به منظور پرس و زیتتر نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت - زیر ۲ μm می‌باشد.



شکل ۴. تست PSA از پودرهای سه ساعت آسیاب‌کاری شده  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ،  $\text{K}_2\text{CO}_3$  و  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

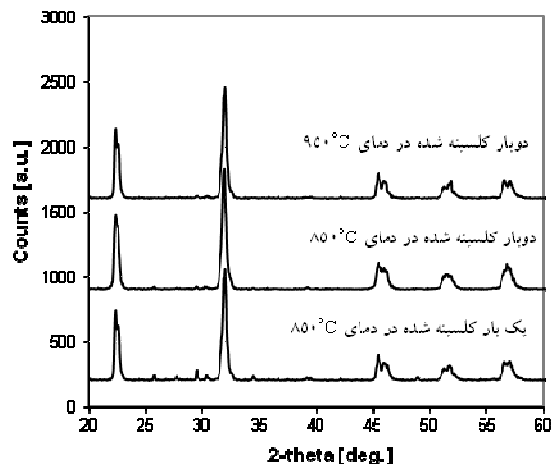
تصویر SEM نیز ضمن تایید نتیجه تست PSA نشان می‌دهد که مورفولوژی و دانه‌بندی ذرات ایجاد شده به نحوی است که می‌توان پرس‌پذیری خوبی از این پودر انتظار داشت. در عمل نیز دانسیته خام نمونه‌های پرس شده حدوداً ۵۶٪ دانسیته واقعی به دست آمد که نشان می‌دهد پودر تولید شده برای زیتتر دارای ویژگی‌های مناسبی است. در شکل ۴ الگوی پراش اشعه x پودرهای یک و دوبار

عنوان دمای بهینه زیترتت سرامیک KNN به دست آمده است)، بسیار ناچیز بوده است.

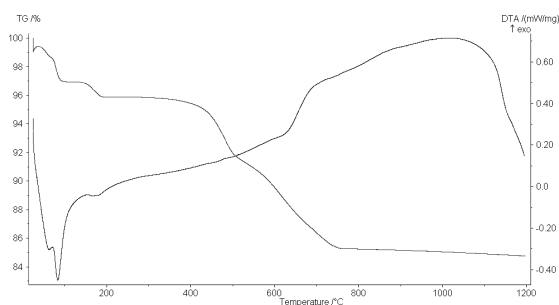
برای اثبات عدم حضور کربناتی‌های باقی مانده در پودرهای کلسینه شده، حتی به مقادیر کم، تست FTIR برای پودرهای سنتز شده پس از کلسیناسیون اول و دوم در دماهای ۸۵۰°C و ۹۵۰°C و نیز از پودر استوکیومتری مخلوط مواد اولیه  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  و  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ،  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  به منظور مقایسه با پودرهای کلسینه شده انجام شد.

آنالیز تست FTIR که در محدوده طول موج‌های ۴۰۰ تا  $4000\text{cm}^{-1}$  انجام گرفته است در شکل ۶-الف آمده است. پیک‌های مشاهده شده در محدوده طول موج‌های ۱۰۰۰ تا  $2000\text{cm}^{-1}$  مربوط به حضور گروه‌های عاملی  $\text{CO}_2$  در ترکیب می‌باشد. بیشترین شدت این پیک‌ها مربوط به نمونه حاوی مواد اولیه استوکیومتری است که هنوز کلسینه نشده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با انجام فرآیندهای کلسیناسیون اولیه و ثانویه در دمای ۸۵۰°C، شدت این پیک‌ها شدیداً کاهش یافته است. با دوبار کلسیناسیون در دمای ۹۵۰°C، دیگر پیک‌های مربوط به حضور کربناتی‌ها عملاً مشاهده نمی‌شود. شدت و انحنای پیک‌های حاضر در زیر طول موج‌های  $1000\text{cm}^{-1}$  که به پیک‌های مشخصه ماده معروف هستند نیز نشان می‌دهد افزایش دمای کلسیناسیون منجر به تشکیل مطلوب‌تر گروه‌های سطحی مرتبط با فاز KNN گشته است. آنالیز تست FTIR که در محدوده طول موج‌های ۴۰۰ تا  $1000\text{cm}^{-1}$  ترسیم شده است (شکل ۶-ب)، این موضوع را بهتر نشان می‌دهد.

با تلفیق اطلاعات به دست آمده از تست‌های XRD، STA و FTIR می‌توان به این نتیجه رسید که حداقل دمای مناسب برای کلسیناسیون پودر مواد اولیه، دمای ۸۵۰°C می‌باشد. با توجه به آنکه بر اساس اطلاعات به دست آمده از تست FTIR با افزایش دمای کلسیناسیون به ۹۵۰°C تشکیل

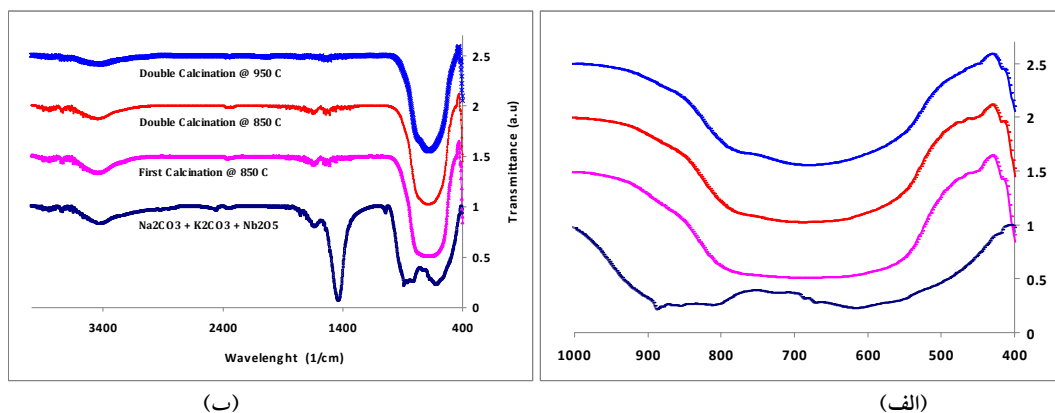


شکل ۴. الگوی XRD پودر KNN یک و دوبار کلسینه شده در دماهای ۸۵۰°C و ۹۵۰°C.

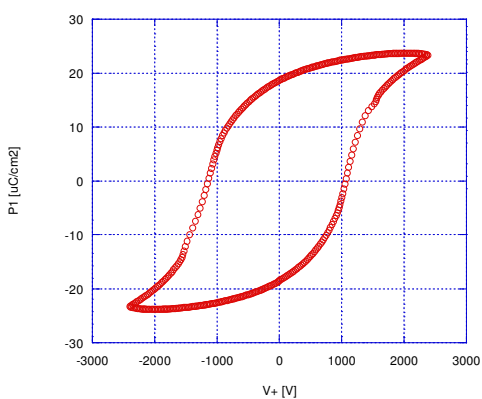


شکل ۵. منحنی STA مخلوط استوکیومتری مواد اولیه تشکیل دهنده فاز KNN.

به منظور بررسی رفتار حرارتی نمونه‌ها، از پودر استوکیومتری مخلوط مواد اولیه  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  و  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ،  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  برای انجام تست STA استفاده گردید. این تست با آهنگ گرمایش  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  و تحت اتمسفر محیط انجام شده است. منحنی رفتار حرارتی این پودر که در شکل ۵ آمده است، نشان می‌دهد که بیشترین مقدار کاهش وزن پودرها در اثر گرم کردن تا محدوده دمایی  $650^\circ\text{C}$  اتفاق افتاده است. درصد کاهش وزن پودر از این دما تا دمای  $1115^\circ\text{C}$  (که در این تحقیق به



شکل ۶. الف) آنالیز FTIR از مخلوط اولیه پودرهای استوکیومتری و همچنین کلسینه شده در دماهای ۸۵۰ و ۹۵۰°C (ب) تصویر الف در محدوده طول موجهای  $400-1000\text{ cm}^{-1}$ .



شکل ۷. منحنی هیستریزس پلاریزاسیون- میدان الکتریکی نمونه زینتر شده در دمای ۱۱۱۵°C.

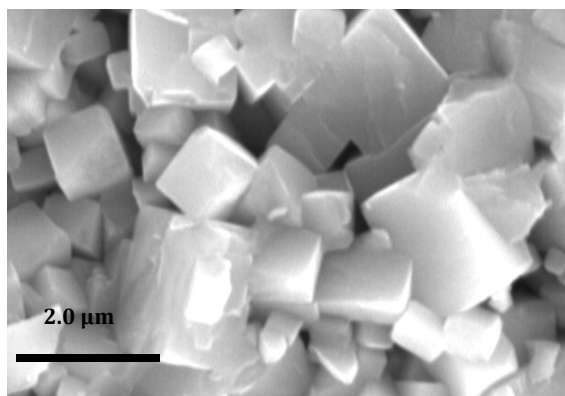
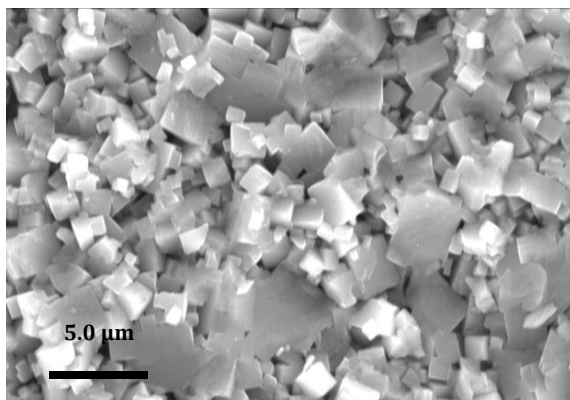
شکل ۷ منحنی هیستریزس پلاریزاسیون-میدان الکتریکی سرامیک عاری از سرب نایوبات پتاسیم- سدیم زینتر شده در دمای ۱۱۱۵°C را نشان می‌دهد. مقدار پلاریزاسیون باقی مانده در این نمونه برابر  $18\mu\text{C}/\text{cm}^2$  می‌باشد که به میزان  $2\mu\text{C}/\text{cm}^2$  بیشتر از مقدار گزارش شده توسط ژو و همکارانش می‌باشد [۱۸]. ضریب  $d_{33}$  برای این نمونه نیز  $88\text{ pC}/\text{N}$  اندازه‌گیری شد. مقادیر ثابت دی الکتریک نسبی و درصد تلفات این نمونه در فرکانس  $10\text{ kHz}$  به ترتیب ۳۱۳ و ۴٪ بوده است.

گروه‌های سطحی مرتبط با KNN به نحو مطلوب‌تری امکان‌پذیر است که این مسأله به خوبی از میزان و نحوه انحنا پیک اصلی در پودر کلسینه‌شده در  $950^\circ\text{C}$  پیداست (پیک تیزتر شده است) و نیز با تأییداتی که از تست‌های XRD و STA مبنی بر عدم تغییر استوکیومتری ترکیب با افزایش ۱۰۰ درجه‌ای دمای کلسیناسیون وجود دارد، می‌توان دمای مناسب کلسیناسیون ترکیب را  $950^\circ\text{C}$  اعلام نمود.

پس از سنتز پودر KNN و ساخت قرص‌های سرامیکی با استفاده از روش پرس تک‌محوره و زینتر آنها با آهنگ  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  در محدوده دمایی  $1080^\circ\text{C}$  تا  $1130^\circ\text{C}$ ، دانسیته این نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. بیشترین مقدار دانسیته اندازه‌گیری شده  $(4/26\text{ gr}/\text{cm}^3)$ ، متعلق به نمونه‌ای است که در دمای  $1115^\circ\text{C}$  زینتر گشته است. این امر به معنی دستیابی به نمونه‌ای است با بیش از ۹۴٪ دانسیته تئوری خود می‌باشد.

با توجه به اینکه انتظار می‌رود در اینجا بیشینه خواص الکتریکی نمونه‌ها عملاً در نمونه با بیشترین دانسیته به دست آید، بررسی‌های بیشتر از نقطه نظر اندازه‌گیری خواص دی الکتریک، پیزوالکتریک و منحنی هیستریزس پلاریزاسیون- میدان الکتریکی بر روی این نمونه صورت گرفت.





شکل ۸. سطح مقطع شکست نمونه زیتتر شده در دمای  $1115^{\circ}\text{C}$ .

نتایج حاصل از تست های PSA و SEM نشان داد که با سه ساعت آسیاب کاری مواد اولیه کربناتی و همچنین پودر KNN کلسینه شده می توان به سائز ذراتی زیر  $2\mu\text{m}$  دست یافت ولی برای پودر  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  لازم است تا این زمان افزایش یابد. با انجام تست های XRD، STA، FTIR بر روی پودر مواد اولیه و نیز پودرهای کلسینه شده در دماهای  $850^{\circ}\text{C}$  و  $950^{\circ}\text{C}$  مشخص شد با انجام فرآیند کلسیناسیون ثانویه در دمای  $950^{\circ}\text{C}$  می توان از تشکیل تک فاز پروسکایت اورتورمبیک KNN اطمینان حاصل نمود. در ادامه با زیتتر نمونه های سرامیکی در دماهای مختلف دمای بهینه زیتتر سرامیک نایوبات پتاسیم- سدیم،  $1115^{\circ}\text{C}$  و دانسیته نسبی نمونه زیتتر شده در این دما  $94/6\%$  دانسیته تئوری اندازه گیری شد. پلاریزاسیون باقی مانده ( $P_r$ )، ضریب بار پیزوالکتریک ( $d_{33}$ ) و ثابت دی الکتریک نسبی ( $\epsilon_r$ ) سرامیک زیتتر شده در دمای بهینه زیتتر نیز به ترتیب  $18\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ،  $88\text{pC}/\text{N}$  و  $313$  اندازه گیری شد که تقریباً  $10\%$  بیشتر از مقادیر گزارش شده در منابع است. در بررسی های ریزساختاری از سطح مقطع شکست این نمونه، متوسط اندازه دانه حدود  $3\mu\text{m}$  بوده و هیچ اثری از رشد افراطی دانه ها نیز در آن مشاهده نشد.

با مقایسه نتایج به دست آمده از این تحقیق با اطلاعات ارائه شده توسط گرتن و دیلن که در جدول ۱ ارائه شده است [۸]، مشخص می شود که خواص الکتریکی نمونه ساخته شده بیشتر از مقادیری است که برای سرامیک KNN (بدون افزودنی و با فرآیند زیتتر متداول) گزارش شده است که این امر می تواند ناشی از انتخاب دقیق فرآیند سنتز پودر این ماده سرامیکی باشد.

شکل ۸. سطح مقطع شکست نمونه KNN که در دمای بهینه  $1115^{\circ}\text{C}$  زیتتر شده است را نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود اندازه متوسط دانه ها حدود  $3\mu\text{m}$  می باشد که محدوده مناسبی برای دستیابی به خواص پیزوالکتریک مطلوب می باشد. ضمن آنکه هیچ اثری از رشد افراطی دانه ها نیز در آنها مشاهده نمی شود. این امر خود می تواند به عنوان یکی دیگر از دلایل بالا بودن نسبی خواص الکتریکی این نمونه در نظر گرفته شود.

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق سعی شد تا برای اولین بار در ایران فرآیند سنتز پودر و زیتتر سرامیک پیزوالکتریک عاری از سرب نایوبات پتاسیم- سدیم  $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$  مورد بررسی قرار گیرد.

## مراجع

- K., Homma, T., Nagaya, T. and Nakamura, M., "Lead-free Piezoceramics", *Nature*, Vol. 432 (2004) 84-87
14. Guo, Y., Kakimoto, K. and Ohsato, H., "(Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-LiTaO<sub>3</sub> Lead-free Piezoelectric Ceramics", *Materials Letters*, Vol. 59 (2005) 241-244
  15. Guo, Y., Kakimoto, K. and Ohsato, H., "Phase Transitional Behavior and Piezoelectric Properties of Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub> NbO<sub>3</sub>-LiNbO<sub>3</sub> Ceramics", *Applied Physics Letter*, Vol. 85, Issue 18 (2004) 4121-4123
  16. Zhang, S., Xia, R., Shrout, T. R., Zang, G. and Wang, J., "Piezoelectric Properties in Perovskite 0.948(K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0.052LiSbO<sub>3</sub> Lead-free Ceramics", *Journal of Applied Physics*, Vol. 100 (2006) 104108
  17. Wolny, W. W., "Application Driven Industrial Development of Piezoceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 25 (2005) 1971-1976
  18. Zuow, R., Rodel, J., Chen, R. and Li, L., "Sintering and Electrical Properties of Lead-free Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> Piezoelectric Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol 89, Issue 6 (2006) 2010-2015
  1. Haertling, G. H., "Ferroelectric Ceramics: History and Technology", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 82, Issue 4 (1999) 797-818
  2. Wonly, W. W., "European Approach to Development of New Environmentally Sustainable Electroceramics", *Ceramic International*, Vol. 30 (2004) 1079-1083.
  3. Ringgaard, E., Wurlitzer, T., Wonly, W. W., "Properties of Lead-Free Piezoceramics Based on Alkali Niobates", *Ferroelectrics*, Vol. 319 (2005) 97-107.
  4. Evely, V., Ganesan, S., Fukuda, Y., Wu, J. and Pecht, M. G., "Are You Ready for Lead-free Electronics?", *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, Vol. 28, Issue 4 (2005)
  5. Pecht, M., Fukuda Y., and Rajagopal, S., "The Impact of Lead-free Legislation Exemptions on the Electronics Industry", *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, Vol. 27, Issue 4 (2004).
  6. Demartin Maeder, M., Damjanovic, D. and Setter, N., "Lead Free Piezoelectric Materials", *Journal of Electroceramics*, Vol. 13 (2004) 385-392.
  7. Cross, L. E., "Electric Double Hysteresis in (K<sub>x</sub>Na<sub>1-x</sub>)NbO<sub>3</sub> Single Crystals", *Nature*, Vol. 181 (1958) 178-179.
  8. Egerton, L. and Dillon, D. M., "Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium-Sodium Niobate", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 42 Issue 9 (1959) 438-442.
  9. Matsubara, M., Yamaguchi, T., Sakamoto, W., Kikuta K., Yogo, T. and Hirano, S., "Processing and Piezoelectric Properties of Lead-free (K,Na) (Nb,Ta) O<sub>3</sub> Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 88 Issue 5 (2005) 1190-1196.
  10. Haertling, G. H., "Properties of Hot-Pressed Alkali Niobate Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 50 Issue 6 (1967) 329-30.
  11. Jaeger, R. E. and Egerton, L., "Hot Pressing of Potassium-Sodium Niobates", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 45 Issue 5 (1962) 209-213
  12. Jaffe, H., "Piezoelectric Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 41 Issue 11 (1958) 494-498
  13. Saito, Y., Takao, H., Tani, T., Nonoyama, T., Takatori,