



Synthesis of PZT by Two-Step Solid State Reaction and Evaluation of the Effect of Nb₂O₅ Doping on Its Electrical Properties

Mahya Sadat Hoseini ¹, Alireza Aghaei ^{2*}, Reza Irankhah ³, Azam Moosavi Kashi ⁴, Reza Tabarzadi ⁵

¹ M. Sc., Faculty of Material Engineering, Imam Khomeini International University, Ghazvin, Ghazvin, Iran

² Associate Professor, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

³ Assistant Professor, Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Semnan University, Semnan, Semnan, Iran

⁴ Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Tehran, Iran

⁵ Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Imam Hossain University, Tehran, Tehran, Iran

*Corresponding Author's Email: a-aghaei@merc.ac.ir (A. R. Aghaei)

Paper History:

Received: 2021-12-14

Revised in revised form: 2022-01-12

Scientific Accepted: 2022-01-19

Keywords:

PZT,
Two-Step Solid-State Synthesis,
PZTN,
Electrical Properties

Abstract In this study, lead zirconate titanate (PZT) and Nb-doped PZT (PZTN) were synthesized by two-step solid-state reaction method. To this end, ZrTiO₄ (ZT) was first synthesized at 1450 °C for four hours. In the next step, PZT was synthesized by calcination of appropriate amounts of PbO and ZT. Calcination of (PbO+ZT) was performed at 850 °C. Next, the prepared PZT powder was doped by 0.02, 0.05, and 0.12 mol % of Nb₂O₅. The cylindrical pellets of the PZT and PZTN powders were sintered at 1300 °C. The electrical properties of PZT and PZTN samples were studied at 1 KHz. The experimental results indicated that upon increasing the amount of Nb up to 0.05 mol % in the PZTN samples, the piezoelectric charge coefficient (d₃₃), relative dielectric constant (ε_r), and dissipation factor (tanδ) would also increase. However, the increase in the amount of Nb over 0.05 resulted in a negative effect on the electrical properties. The values of the mentioned electrical properties in the 0.05Nb-doped sample were 360 pC/N, 1400, and 2.4, respectively.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.319389.1202>

URL: https://www.jamt.ir/article_143447.html

1. INTRODUCTION

The Piezoelectric effect refers to the development of electrical charges on the application of a mechanical stress and vice-versa [1]. To date, PZT has been considered one of the most widely studied and used piezoelectric materials [2]. However, lead oxide, which is a component of PZT, is highly toxic and due to its volatilization, its degree of toxicity further increases at high temperatures particularly during calcination and sintering, thus causing serious environmental pollution. Therefore, Researchers are looking for a way to replace these materials with lead-free piezo materials [2]. Some of the initially developed lead free piezo systems function based on alkali metal-based BNT, BKT, KNN, etc. [3-5]. PZT is a solid solution containing two materials: (i) a lead titanate and (ii) a lead zirconate [6]. The characteristics of the PZTs were modified by addition of different dopants to the "A" or "B" sites. Followed by selecting a suitable composition near MPB and suitable dopants, the PZTs of the high piezo properties were synthesized [7]. This study developed a simple method to prepare perovskite PZT powders via a modified solid-state mixed oxide synthetic route without adding PbO in excess. In this study, lead zirconate titanate (PZT) and Nb-doped PZT (PZTN) were synthesized through two-step solid-state reaction method. In addition, the effect of Nb on the electrical properties of the PZT was studied.

2. MATERIALS AND METHODS

Polycrystalline ceramic materials were obtained using ZrO₂, TiO₂, PbO, and Nb₂O₅ (Merck, > 99 % purity). First, ZT powder was synthesized followed by the solid-state reaction between PbO and ZrO₂. Then, the PZT powder was prepared using the starting materials (ZT and PbO) powders. Next, Nb-doped PZT (PZTN) was synthesized through two-step solid-state reaction method. In this research, ZrTiO₄ (ZT) was first synthesized at 1450 °C for four hours. In the next step, PZT was synthesized by calcination of appropriate amounts of PbO and ZT. Of note, calcination of (PbO+ZT) was performed at 850 °C. The cylindrical pellets of the PZT and PZTN powders were sintered at 1300 °C. The electrical properties of both PZT and PZTN samples at 1 KHz were finally investigated in this paper.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The results indicated that upon increasing the amount of Nb up to 0.05 mol % in the PZTN samples, the piezoelectric charge coefficient (d₃₃), relative dielectric constant (ε_r), and dissipation factor (tanδ) would also increase. However, the increase in the Nb amount up to over 0.05 caused a negative effect on its electrical properties. The values of the mentioned electrical properties in the 0.05Nb-doped sample were 360 pC/N, 1400, and 2.4, respectively.

Please cite this article as: Hoseini, M. S., Aghaei, A. R., Irankhah, R., Moosavi Kashi, A., Tabarzadi, R., "Synthesis of PZT by two-step solid state reaction and evaluation of the effect of Nb₂O₅ doping on its electrical properties", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 4, (2023), 55-64. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.319389.1202>).



4. CONCLUSION

The suitable temperature for preparing ZT was 1450 °C. A modified two-stage mixed oxide synthetic route was developed to prepare high purity Nb- doped PZT powders, which is indicative of a high level of reproducibility.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors are grateful to the laboratories of Materials and Energy Research Center and Imam Khomeini International University of Ghazvin.

REFERENCES

1. Haertling, G. H., "Ferroelectric ceramics: History and technology", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 82, (1999), 797-818. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x>
2. Yi, L., Moon, K., Wong, C. P., "Electronics without lead", *Science*, Vol. 308, (2005), 1419-1420. <https://doi.org/10.1126/science.1110168>
3. Panda, P. K., "Environmental friendly lead-free piezoelectric material", *Journal of Materials Science*, Vol. 44, No. 19, (2009), 5049-5062. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3643-0>
4. Ringgaard, E., Wurlitzer, T., Wolny, W. W., "Properties of lead-free piezoceramics based on alkali niobates", *Ferroelectrics*, Vol. 319, No. 1, (2005), 97-107. <https://doi.org/10.1080/00150190590965497>
5. Takenaka, T., Nagata, H., "Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics", *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 25, No. 12, (2005), 2693-2700. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.125>
6. Jaffe, B., *Piezoelectric Ceramics*, Elsevier Science, (December 2012).
7. Sahoo, B., Panda, P. K., "Effect of lanthanum, neodymium on piezoelectric, dielectric and ferroelectric properties of PZT", *Journal of Advanced Ceramics*, Vol. 2, No. 1, (2013), 37-41. <http://dx.doi.org/10.1007/s40145-013-0039-z>



مقاله کامل پژوهشی

تهیه تیتانات زیرکونات سرب به روش حالت جامد دومرحله‌ای و بررسی اثر افزودنی اکسید نیوبیم بر خواص الکتریکی آن

محیاسادات حسینی^۱، علیرضا آقایی^{۲*}، رضا ایران‌خواه^۳، اعظم موسوی کاشی^۴، رضا طبرزدی^۵^۱ کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، قزوین، قزوین، ایران^۲ دانشیار، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران^۳ استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، سمنان، سمنان، ایران^۴ استادیار، گروه مهندسی مواد، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، تهران، ایران^۵ استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه امام حسین، تهران، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۹/۲۳

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۰/۱۰/۲۲

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۱۰/۲۹

کلیدواژه‌ها:

تیتانات زیرکونات سرب،

سنتز حالت جامد دومرحله‌ای،

تیتانات زیرکونات سرب آلییده‌شده با

نیوبیم،

خواص الکتریکی

چکیده در این پژوهش، تیتانات زیرکونات سرب (PZT) و تیتانات زیرکونات سرب آلییده‌شده با اکسید نیوبیم (PZTN) به روش حالت جامد دومرحله‌ای تهیه شدند. ابتدا تیتانات زیرکونیم (ZT) در دمای ۱۴۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت تهیه شد. در مرحله بعد، PZT با استفاده از تکلیس مقدار مناسبی از اکسید سرب (PbO) و ZT سنتز شد. تکلیس مخلوط PbO و ZT در دمای ۸۵۰ درجه سلسیوس انجام شد. PZT تهیه‌شده با درصد‌های گوناگون ۰/۰۲، ۰/۰۵ و ۰/۱۲ درصد مولی از نیوبیم آلییده شد. قرص‌های تهیه‌شده از پودرهای PZT و PZTN در دمای ۱۳۰۰ درجه سلسیوس تف‌جوشی شدند. خواص الکتریکی نمونه‌ها در بسامد یک کیلوهرتز بررسی شد. نتایج نشان داد، با افزایش غلظت نیوبیم تا مقدار ۰/۰۵ درصد مولی در نمونه‌های PZTN، d_{33} ثابت دی‌الکتریک نسبی، و فاکتور اتلاف دی‌الکتریکی افزایش می‌یابند و با افزودن مقادیر بیشتر تا ۰/۱۲ درصد مولی، مقادیر این خواص کاهش می‌یابند. مقادیر خواص ذکرشده در نمونه آلییده‌شده با ۰/۰۵ مولی به ترتیب برابر 360 ، 1400 و $2/4$ به دست آمد.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.319389.1202> URL: https://www.jamt.ir/article_143447.html

۱- مقدمه

آن، مهم‌ترین خانواده از سرامیک‌های پیزوالکتریک محسوب می‌شوند [۲] و اکنون کاربرد آن‌ها از تمام سرامیک‌های پیزوالکتریک گسترده‌تر است [۳]. اکسید سرب، که یکی از اجزای تشکیل‌دهنده PZT است، سمی است و در دماهای بالا در فرایند تکلیس یا پخت تبخیر می‌شود و باید به‌نوعی از تبخیر آن جلوگیری شود [۴]. از طرفی، در حال حاضر، پژوهش‌هایی در زمینه تولید پیزوسرامیک‌های عاری از سرب نظیر تیتانات پتاسیم بیسموت^۳، تیتانات سدیم بیسموت^۴ [۵ و ۶] و نیوبات

پیزوالکتریک‌ها^۱ گروهی از سرامیک‌های پیشرفته‌اند که به‌منزله مبدل می‌توانند انرژی مکانیکی را به الکتریکی و الکتریکی را به مکانیکی تبدیل کنند [۱]. این مواد هوشمند کاربردهای گسترده‌ای در صنایع الکترونیک، پزشکی، دفاعی و نظامی دارند. ترکیبات تیتانات زیرکونات سرب^۲ (PZT)، به‌دلیل خصوصیات پیزوالکتریکی عالی، دمای کوری بالا و امکان تنظیم خواص در انواع کاربردها با تغییرات جزئی در ترکیبات شیمیایی

^۱ Piezoelectrics^۲ Lead Zirconate Titanate (PZT)^۳ Potassium Bismuth Titanate^۴ Sodium Bismuth Titanate

*عهده دار مکاتبات: علیرضا آقایی

همگن شده ZrO_2 و TiO_2 تکلیس و پودر تیتانات زیرکونیم (ZT) یا (ZTO) سنتز می‌شود و در مرحله بعد، با اکسید سرب مخلوط و سپس تکلیس می‌شود. با تشکیل فاز ZT در مرحله اول، دمای تکلیس در مرحله دوم کاهش می‌یابد و کاهش دمای حرارت‌دهی، کاهش فراریت سرب و حفظ استوکیومتری ترکیب بهبود خواص الکتریکی PZT را به دنبال دارد [۱۴]. خواص PZTها را می‌توان با افزودن آلایند بهبود بخشید که این آلایندها، برحسب نوع و شعاع یونی، می‌توانند دهنده، گیرنده یا هم‌ظرفیت باشند [۱۵]. از جمله این آلایندها می‌توان به لانتانیم، نیوبیم، تانتالیوم، آهن، منیزیم، کروم، باریوم و استرانسیم اشاره کرد [۱۶ و ۱۷]. با انتخاب ترکیب مناسب در MPB و آلایند مناسب، می‌توان نوعی PZT با خواص پیزوالکتریکی خوب را تهیه کرد [۱۸].

تاکنون پژوهش‌هایی در زمینه تهیه PZT و بررسی تأثیر آلایند نیوبیم بر خواص الکتریکی آن به روش حالت جامد تک‌مرحله‌ای انجام شده است [۱۹-۲۱]. برای مثال، پوجوکان و همکارانش تأثیر افزودنی‌های نیوبیم و آهن بر خواص پیزوالکتریکی تیتانات زیرکونات سرب را بررسی کردند. نتایج این پژوهش نشان داد حضور هم‌زمان نیوبیم و آهن باعث افزایش ثابت دی‌الکتریک خواهد شد [۲۲]. در پژوهشی دیگر [۱۹]، مواد اولیه اکسید سرب، زیرکونیا، اکسید تیتانیم و اکسید نیوبیم همراه مقدار دو درصد وزنی اکسید سرب اضافی مخلوط و در دمای ۱۲۵۰ درجه سلسیوس تف‌جوشی شدند. نتایج نشان داد، با افزایش مقدار نیوبیم، مقدار ثابت دی‌الکتریک افزایش می‌یابد و مقدار فاکتور اتلاف بدون تغییر باقی می‌ماند. چن و همکارانش سرامیک‌های تیتانات زیرکونات سرب نرم را در حضور یک درصد مولی اکسید نیوبیم در دماهای ۱۳۱۰-۱۱۰۰ درجه سلسیوس بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد افزودن اکسید نیوبیم باعث کاهش دمای تف‌جوشی خواهد شد [۱۹]. پیرا و همکارانش، تأثیر افزودنی Nb^{5+} بر PZT با نسبت Ti به Zr برابر با ۳۵ به ۶۵ را بررسی کردند و نتایج آن‌ها نشان داد، با افزایش مقدار نیوبیم تا ۷ درصد مولی، مقدار ثابت دی‌الکتریک کاهش می‌یابد [۲۱]. براساس مطالعات نویسندگان این پژوهش،

سدیم پتاسیم^۱ [۷] انجام می‌شود [۸-۱۰]. از جمله معایب اصلی این سیستم‌ها، بازه دمایی تف‌جوشی کوتاه، خواص پیزوالکتریکی ضعیف، خوردگی بالا به دلیل حضور قلیایی‌ها و عدم کنترل استوکیومتری به دلیل تبخیرپذیر بودن اجزا [۱۱]. $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ یا PZT، محلولی جامد از دو ماده تیتانات سرب^۲ و زیرکونات سرب^۳ است که با توجه به نسبت تیتانیم به زیرکونیم، دارای ترکیبات زیادی در مرز فازی چندشکلی یا مورفوتروپیک^۴ (MPB) است [۱۲]. PZT، در دی‌گرام تعادل فازی خود، دارای مرزی فازی در گستره ترکیبی $x = 0.0 - 0.52/58$ است. این مرز فازی جداکننده فازهای رمبوهدرال^۵ (غنی از زیرکونیم)، مونوکلینیک^۶ و تتراگونال^۷ (غنی از تیتانیم) در دی‌گرام فازی است و همان‌طور که گفته شد، مرز فازی چندشکلی یا مورفوتروپیک (MPB) نامیده می‌شود. در این ناحیه، ضرایب پیزوالکتریک، گذردهی دی‌الکتریک و فاکتورهای جفت‌شدگی قطعه بیشینه می‌شوند. همچنین قطبی‌کردن این سرامیک‌ها در مرز MPB آسان‌تر از بقیه قسمت‌هاست، زیرا قطبش خودبه‌خودی درون هر دانه می‌تواند به شکل یکی از ۱۴ آرایش باشد [۳].

معمولاً PZT با واکنش حالت جامد یک‌مرحله‌ای تهیه می‌شود. در این روش، پیش‌ماده‌های PbO ، ZrO_2 و TiO_2 هم‌زمان مخلوط می‌شوند و سپس مخلوط همگن‌شده در دمای مناسب تکلیس می‌شود تا فاز مطلوب به دست آید. اما موضوع مهم در این روش، تعیین دمای مناسب تکلیس و پختن مواد به‌منظور حفظ استوکیومتری و کنترل تبخیر اکسید سرب در این ترکیب است [۱۳]. در واکنش حالت جامد، برای تهیه سرامیک پیزوالکتریک PZT با خواص بهینه، باید فرایند تف‌جوشی در دماهای بالا و تارسیدن به ریزساختار متراکم انجام شود. اما دمای بالا، علاوه بر افزایش کلوخه‌کردن پودر در مرحله تکلیس، موجب افزایش تبخیر اکسید سرب نیز خواهد شد. گفتنی است که فراریت سرب به برهم‌خوردن ترکیب استوکیومتری منجر می‌شود که این اختلال در خواص الکتریکی آن تأثیر شدیدی می‌گذارد [۱۳]. برای رفع این مشکلات، روش سنتز حالت جامد دومرحله‌ای پیشنهاد شده است. در این روش، ابتدا مخلوط

⁵ Rhombohedral

⁶ Monoclinic

⁷ Tetragonal

¹ Potassium Sodium Niobate

² Lead Titanate

³ Lead Zirconate

⁴ Morphotropic

ساعت آسیاب و سپس پودر حاصل به مدت ۲ ساعت در دماهای ۷۵۰-۹۵۰ درجه سلسیوس تکلیس شد. همچنین، برای تهیه PZTN، آلاینده Nb_2O_5 با مقادیر مختلف ۰/۰۲، ۰/۰۵ و ۰/۱۲ درصد مولی اکسید نیوبیم به مخلوط افزوده شد. پودر ZT همراه با اکسید سرب و آلاینده اکسید نیوبیم در بازه دمایی ذکر شده تکلیس شد. برای آماده‌سازی نمونه‌ها، پودرهای تهیه‌شده PZT و PZTN با استفاده از ۸ درصد محلول حاوی ۲ درصد PVA گرانوله و قرص‌هایی با قطر ۱۰ میلی‌متر و ضخامت ۵ میلی‌متر از آن‌ها تهیه شدند. قرص‌های تهیه‌شده روی بستری از پودر $PbZrO_3$ در یک بوته آلومینیومی قرار داده شدند و یک بوته برعکس روی آن‌ها قرار داده شد و در نهایت تفجوشی شدند. نمونه‌ها ابتدا در دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت پیش‌حرارت‌دهی و سپس در دو دمای ۱۲۵۰ و ۱۳۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت تفجوشی شدند.

شناسایی فازی نمونه‌ها توسط دستگاه پراش پرتو ایکس^۱ (XRD) ساخت شرکت Philips کشور هلند، مدل PW-3710، دارای آند مس با طول موج $K\alpha$ برابر با ۰/۵۴ آنگستروم انجام شد. از نرم‌افزار X-pert High Score Plus به منظور بررسی و شناسایی فازهای موجود در نمونه‌ها استفاده شد. ریزساختار نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۲ (FESEM) TESCAN بررسی شد. برای بررسی ریزساختاری، ابتدا نمونه‌ها تا سناده ۲۰۰۰ سناده‌زنی و در نهایت، سطح آن‌ها توسط خمیر الماسه یک‌میکرونی پولیش شد. میانگین اندازه دانه‌ها توسط نرم‌افزار Image J اندازه‌گیری شد.

برای محاسبه ثابت دی‌الکتریک، ابتدا سطح نمونه‌ها با استفاده از خمیر نقره الکتروگذار شد و سپس ظرفیت خازنی توسط دستگاه LCR متر^۳ اندازه‌گیری و ثابت دی‌الکتریک محاسبه شد. d_{33} توسط دستگاه d_{33} متر مدل PM3500 در بسامد یک کیلوهرتز اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری این مقدار، ابتدا فرایند قطبش نمونه‌ها در حمام روغن در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد.

۳- نتایج و بحث

تاکنون پژوهش‌های اندکی در خصوص بررسی خواص الکتریکی نمونه‌های PZT تهیه‌شده به روش حالت جامد دومرحله‌ای گزارش شده است. در پژوهشی که آنانتا و همکارانش انجام داده‌اند، پودر PZT تراگونال به روش دومرحله‌ای در دماهای ۷۰۰-۹۵۰ درجه سلسیوس سنتز شد. نتایج آن‌ها نشان داد، با افزایش دمای تکلیس، بر میزان فاز تراگونال افزوده می‌شود [۱۴].

در پژوهش حاضر، دمای مناسب تکلیس مخلوط پودرهای ZrO_2 و TiO_2 برای سنتز پودر ZT و همچنین دمای مناسب برای تهیه PZT برای به حداقل رساندن اتلاف سرب و حفظ استوکیومتری مناسب و خواص الکتریکی ترکیبات PZT و PZT آلاییده‌شده با اکسید نیوبیم (PZTN) بررسی شد.

۲- روش تحقیق

مواد مورد استفاده در این پژوهش، در جدول ۱ ارائه شده است. مقادیر وزنی مواد اولیه مورد استفاده برای تهیه PZT شامل PbO ، ZrO_2 و TiO_2 به ترتیب برابر با ۶۸/۱۹، ۷۸/۱۱ و ۵۴/۶۸ درصد وزنی‌اند. در ابتدا، برای سنتز $ZT (ZrTiO_4)$ ، پودرهای ZrO_2 و TiO_2 با نسبت ۴۸ به ۵۲ مخلوط شدند و سپس به مدت ۵ ساعت در آسیاب سیاره‌ای با استفاده از محفظه‌ها و گلوله‌های زیرکونیایی در محیط اتانول آسیاب و در نهایت، پودرهای حاصل در دماهای ۱۵۰۰-۱۳۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت تکلیس شدند.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی مواد اولیه مورد استفاده

نام	فرمول شیمیایی	شرکت سازنده	خلوص (درصد)
اکسید زیرکونیم	ZrO_2	Merck	۹۹/۹
اکسید تیتانیم	TiO_2	Merck	۹۹/۹
اکسید سرب	PbO	Merck	> ۹۹/۵
اکسید نیوبیم	Nb_2O_5	Merck	> ۹۹/۹

برای تهیه PZT، ابتدا پودر ZT با اکسید سرب به مدت ۳

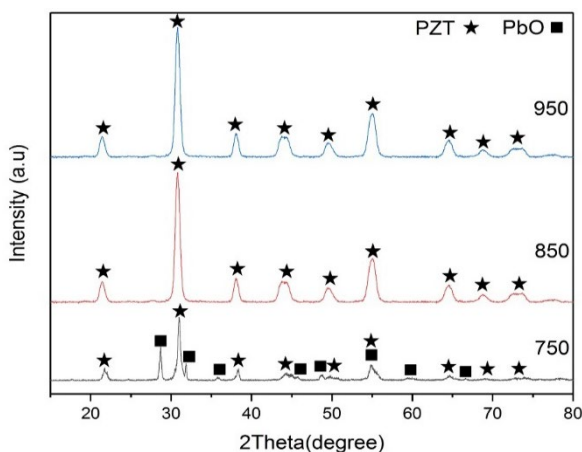
³ Inductance-Capacitance-Resistance (LCR)

¹ X-Ray Diffraction (XRD)

² Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)

۳-۱- سنتز ZT

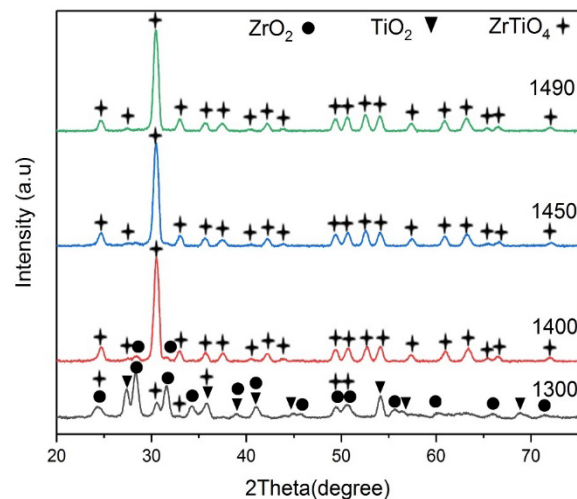
پس از سنتز پودر ZT، این پودر همراه با اکسید سرب هم بدون افزودنی اکسید نیوبیم و هم با مقادیر ذکر شده افزودنی اکسید نیوبیم تکلیس شد. نمونه‌های تکلیس شده در دماهای ۷۵۰، ۸۵۰ و ۹۵۰ درجه سلسیوس توسط پرتو ایکس بررسی شدند (شکل ۲). نتایج این بررسی نشان داد که در دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس، واکنش بین دو پیش ماده ZT-PbO تکمیل نشده است و مواد واکنش نکرده اکسید سرب در ساختار حضور داشته‌اند که توسط پرتو ایکس شناسایی شدند. با افزایش دما تا ۸۵۰ درجه سلسیوس، مواد اولیه واکنش نکرده در ماده باقی نمانده‌اند و کلیه قله‌های موجود در پودر تکلیس شده در این دما را می‌توان متعلق به ساختار پروسکایت^۱ PZT دانست. به‌ویژه، با افزایش دما تا ۹۵۰ درجه سلسیوس، تغییری در الگوی پراش پرتو ایکس مشاهده نمی‌شود. بنابراین، دمای مناسب تکلیس برای تشکیل ترکیب PZT، ۸۵۰ درجه سلسیوس انتخاب شد. در نتیجه، نتایج نشان داد که می‌توان با این روش به کاهش دمای تکلیس کمک کرد. سایر پژوهشگران برای سنتز تک مرحله‌ای پودر PZT، علاوه بر مواد اولیه شامل PbO، ZrO₂ و TiO₂، از اکسید سرب بیشتر و دماهای تکلیس بالاتری استفاده کرده‌اند. برای مثال، ژنگ و همکارانش [۲۳]، در دمای ۹۲۵ درجه سلسیوس و با استفاده از دو درصد وزنی اکسید سرب بیشتر علاوه بر مواد اولیه، این پودر را سنتز کردند. کومار و همکارانش این پودر را در دمای ۱۰۰۰ درجه سلسیوس سنتز کردند [۲۴]. در پژوهشی دیگر، این پودر در دمای ۹۵۰ درجه سلسیوس در حضور ۵ درصد وزنی اکسید سرب بیشتر سنتز شد [۲۵].



شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس از مخلوط پودرهای ZT-PbO

تکلیس شده در دماهای متفاوت

همان‌طور که بیان شد، هدف در ابتدا سنتز پودر PZT و PZTN به روش حالت جامد دو مرحله‌ای و سپس تف‌جوشی قرص‌های تهیه شده از آن‌ها و در نهایت بررسی خواص الکتریکی نمونه‌ها بوده است. در شکل ۱، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) از پودرهای ZT تکلیس شده در بازه دمایی ذکر شده نشان داده شده است.



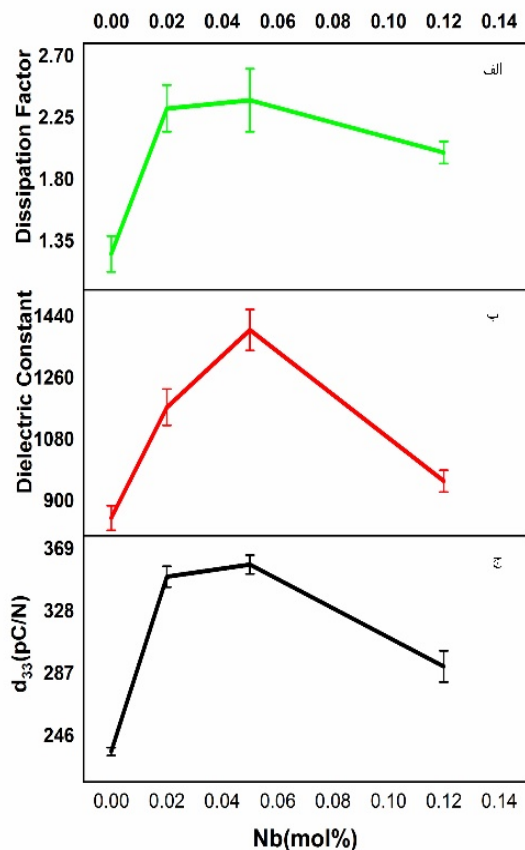
شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس از مخلوط پودرهای ZrO₂-TiO₂ تکلیس شده در دماهای متفاوت

با بررسی الگوهای پرتو ایکس در این شکل مشاهده می‌شود که در دمای ۱۳۰۰ درجه سلسیوس، علاوه بر فاز ZT، فازهای واکنش نکرده TiO₂ و ZrO₂ نیز در نمونه حضور دارند. با افزایش دما تا ۱۴۰۰ درجه سلسیوس و بالاتر، ZrO₂ و TiO₂ کاملاً با یکدیگر واکنش می‌دهند و محلول جامد ZT تک فاز سنتز می‌شود. الگوهای مرجع مربوط به فازهای ZrO₂، TiO₂ و ZT به ترتیب با شماره کارت‌های مرجع ۰۱-۰۷۸-۰۰۴۷، ۰۱-۰۷۶-۱۹۴۱ و ۰۱-۰۷۴-۱۵۰۴ تطبیق داده شدند. گفتنی است، در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس، مقادیر ناچیزی از ZrO₂ در ساختار حضور دارد که می‌توان حضور آن را به درشت بودن ذرات اولیه پودر مورد استفاده و واکنش دیر هنگام آن‌ها نسبت داد. بنابراین، دمای مناسب برای سنتز ZT برابر ۱۴۵۰ درجه سلسیوس انتخاب شد.

۳-۲- تهیه پودر PZT

^۱ Perovskite

حرکت‌های داخلی در سامان‌ها را راحت‌تر می‌کنند [۲۲]. بدین ترتیب، خواص d_{33} و ثابت دی‌الکتریک نسبی افزایش می‌یابند.



شکل ۳. الف) فاکتور اتلاف؛ ب) ثابت دی‌الکتریک و ج) تغییرات ضریب بار نمونه‌های PZT آلاینده‌شده با نیوبیم

در واکنش حالت جامد یک مرحله‌ای عموماً بهبود ضریب بار و ثابت دی‌الکتریک ترکیبات آلاینده‌شده با نیوبیم تا مقدار ۰/۰۵ مولی گزارش شده است که با نتایج این پژوهش هم‌خوانی دارد [۳]. برای مثال، برای PZT آلاینده‌شده با درصد بالایی از اکسید نیوبیم، به مقدار ۱ درصد مولی، ضریب جفت‌شدگی الکترومکانیکی برابر با ۰/۶۲، d_{33} برابر با ۳۸۵ pC/N و فاکتور کیفیت مکانیکی برابر با ۵۰ در بسامد رزونانس ۲۰۰ کیلوهرتز گزارش شده است [۲۰]. در پژوهش دیگری که از اکسید سرب بیشتری، به میزان ۲ درصد وزنی، در ترکیب اولیه استفاده شد [۱۹]، مقدار فاکتور اتلاف حدود ۲ درصد و d_{33} برابر با ۳۸۶ pC/N، برای نمونه حاوی ۵/۵ درصد مولی نیوبیم، گزارش شد. همچنین، در این ترکیبات، به دلیل افزایش حرکت‌های دیوار سامان‌ها، انرژی الکتریکی بیشتری هدر می‌رود و فاکتور

پودرهای PZT و PZTN در دماهای ۱۲۵۰ و ۱۳۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت تف‌جوشی شدند. میانگین چگالی نسبی نمونه‌های تف‌جوشی‌شده، در این دو دما، به ترتیب برابر با ۹۶ و ۹۶ درصد به دست آمد. از آنجاکه چگالی در خواص الکتریکی نمونه‌ها تأثیر چشمگیری دارد، دمای تف‌جوشی ۱۳۰۰ درجه سلسیوس انتخاب شد.

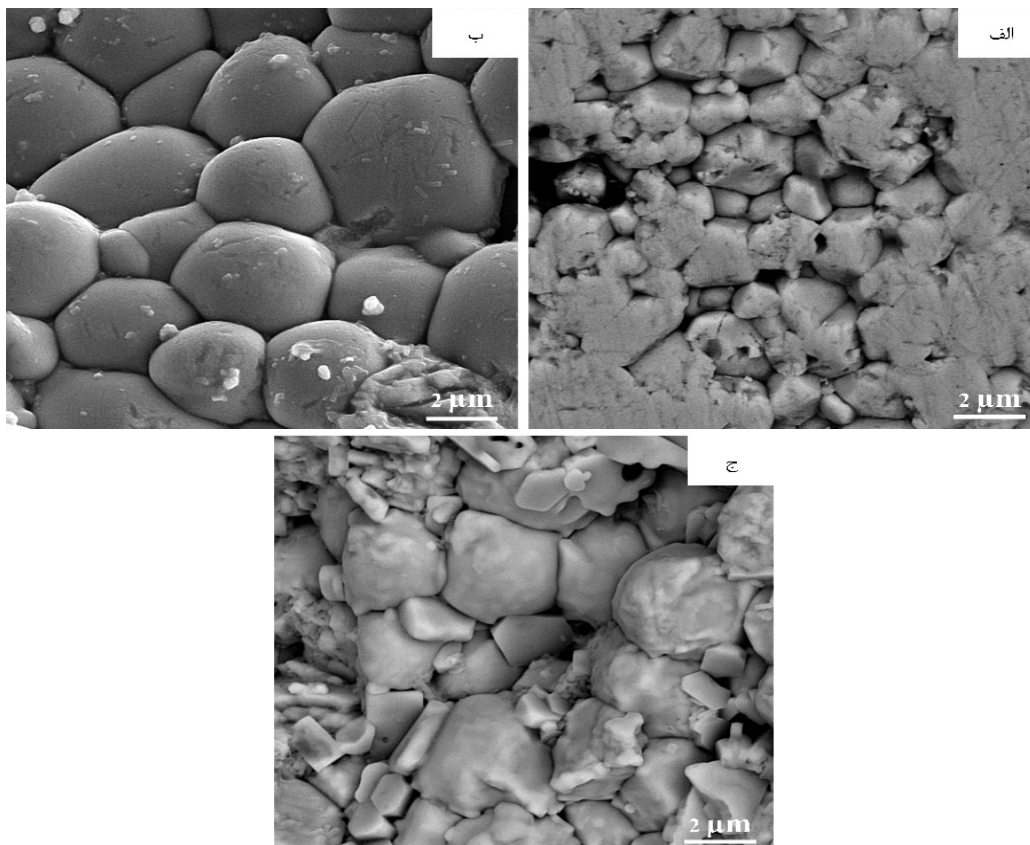
۳-۳- ارزیابی خواص الکتریکی

مقادیر d_{33} ، ثابت دی‌الکتریک نسبی (ϵ_r) و فاکتور اتلاف دی‌الکتریک ($\tan\delta$) برای نمونه‌های PZT و PZTN اندازه‌گیری شدند. اکسید نیوبیم از مهم‌ترین آلاینده‌هایی است که تاکنون اثر آن در بسیاری از ترکیبات دی‌الکتریک، فروالکتریک و پیزوالکتریک بررسی شده است. دلیل اهمیت افزودن اکسید نیوبیم به ترکیبات PZT، بهبود خواص الکتریکی آن در روش حالت جامد تک‌مرحله‌ای گزارش شده است [۳].

نمودار تغییرات d_{33} ، ثابت دی‌الکتریک نسبی و فاکتور اتلاف دی‌الکتریک سرامیک‌های PZT، برحسب مقادیر مختلف Nb، در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت نیوبیم تا مقدار ۰/۰۵ درصد مولی در نمونه‌های PZTN، خواص ذکرشده افزایش یافته و با افزودن مقادیر بیشتر تا ۰/۱۲ درصد مولی، این خواص کاهش می‌یابند. خواص دی‌الکتریک و پیزوالکتریک ترکیبات PZT به سازوکارهای ذاتی و غیرذاتی وابسته است [۲۴]. بخش ذاتی به ماهیت پیزوالکتریک بودن ماده، فرایند قطبش (قطبش خودبه‌خودی، جهت‌یابی دوقطبی‌ها و حرکت دیوار سامان‌ها) و بخش غیرذاتی به عواملی چون چگالی و اندازه دانه مرتبط است. از طرفی، دمای تف‌جوشی، نوع و غلظت آلاینده در دو عامل چگالی و اندازه دانه مؤثر است. بدین ترتیب می‌توان گفت این عوامل در بخش غیرذاتی ضرایب پیزوالکتریک و خواص دی‌الکتریک تأثیرگذارند. به این صورت، سازوکارهای غیرذاتی می‌توانند به بهبود خواص ویژه این سرامیک‌ها کمک کنند [۲۵]. برخی پژوهشگران دلیل افزایش مقادیر d_{33} و ثابت دی‌الکتریک نسبی ترکیبات PZT آلاینده‌شده با اکسید نیوبیم تا مقدار ۰/۰۵۵ مولی را به جاهای خالی سرب ایجادشده در ساختار مرتبط دانسته‌اند. به اعتقاد آن‌ها، جاهای خالی سرب ایجادشده باعث کاهش تنش در شبکه بلوری می‌شود و

اتم‌های سرب شوند و به ایجاد جاهای خالی در شبکه و در نتیجه نفوذ راحت‌تر اتم‌ها در فرایند تف‌جوشی منجر شوند. همچنین، این فرایند افزایش ثابت دی‌الکتریک را در پی خواهد داشت. در شکل ۴، تصاویر ریزساختار نمونه‌های PZT خالص و آلاینده‌شده با مقادیر ۰/۰۵ و ۰/۱۲ درصد مولی نیوبیم آورده شده است. میانگین اندازه دانه ترکیبات PZT خالص و آلاینده‌شده، به ترتیب، برابر با ۲/۱۹، ۴/۱۳ و ۳/۷۸ میکرومتر به‌دست آمد.

اتلاف دی‌الکتریکی نیز افزایش می‌یابد. اگر مقدار اکسید نیوبیم از قابلیت انحلال آن در ترکیب PZT بیشتر شود، به قرارگیری مقادیر اضافی یا تشکیل فاز ثانویه در مرزخانه‌ها می‌انجامد و بدین ترتیب، حرکت‌های دیوار سامان‌ها را با مشکل روبه‌رو می‌کند. از این رو، اکسید نیوبیم، به مقدار بیشتر از ۰/۰۵ درصد مولی، مانع رشد دانه و باعث کاهش فاکتور اتلاف دی‌الکتریک، ثابت دی‌الکتریک نسبی و d_{33} می‌شود [۱۹، ۲۱]. اتم‌های نیوبیم به‌منزله افزودنی با قرارگیری در ساختار PZT می‌توانند جایگزین



شکل ۴. تصاویر FESEM از ریزساختار نمونه‌های الف) PZT خالص؛ ب) PZT آلاینده‌شده با ۰/۰۵ درصد مولی نیوبیم و ج) PZT آلاینده‌شده با ۰/۱۲ درصد مولی نیوبیم

الکتریکی می‌شود. چو و همکارانش نیز گزارش داده‌اند که افزودن نیوبیم، بیشتر از ۰/۰۵ مولی، به ساختار PZT، باعث کاهش اندازه دانه از حدود ۳ میکرومتر به یک میکرومتر شده است. همچنین، بنابر گزارش‌ها، اگر مقدار اکسید نیوبیم از قابلیت حل آن در ترکیب PZT بیشتر شود، به جدایش مقادیر اضافی در مرزخانه‌ها می‌انجامد و می‌تواند باعث تشکیل یک فاز ثانویه شود و بدین ترتیب، حرکات دیوار سامان‌ها را دچار مشکل کند [۱۹ و ۲۱]. از این رو، اکسید نیوبیم به مقدار بیشتر از ۰/۰۵ مولی، مانع رشد دانه و باعث افت خواص الکتریکی شده است.

همان‌طور که از تصاویر مشخص است، با افزودن اکسید نیوبیم، اندازه دانه‌ها افزایش می‌یابد و تخلخل‌های کمتری در ساختار دیده می‌شود. افزایش اندازه دانه می‌تواند به این دلیل باشد که جاهای خالی سرب ایجادشده در ساختار باعث راحت‌تر شدن حرکت دیوار سامان‌ها و افزایش اندازه دانه‌ها می‌شود. اما، در نمونه PZTN حاوی ۰/۱۲ مولی نیوبیم، کاهش اندازه دانه مشاهده می‌شود. به‌علاوه، در این ترکیب، شکل دانه‌ها تغییر یافته و یکنواختی و یکپارچگی ساختاری به مقدار چشمگیری کاهش یافته است که این امر باعث افت خواص

6. Nagata, H., Takenaka, T., "Additive effects on electrical properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 21, No. (10-11), (2001), 1299-1302. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00005-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00005-X)
7. Li, J. W., Liu, Y. X., Thong, H. C., Du, Z., Li, Z., Zhu, X. Z., Nie, J. K., Geng, J. F., Gong, W., Wang, K., "Effect of ZnO doping on $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ -based lead-free piezoceramics: Enhanced ferroelectric and piezoelectric performance", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 847, (2020), 155936. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155936>
8. Panda, P. K., "Environmental friendly lead-free piezoelectric material", *Journal of Materials Science*, Vol. 44, No. 19, (2009), 5049-5062. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3643-0>
9. Ringgaard, E., Wurlitzer, T., Wolny, W. W., "Properties of lead-free piezoceramics based on alkali niobates", *Ferroelectrics*, Vol. 319, No. 1, (2005), 97-107. <https://doi.org/10.1080/00150190590965497>
10. Takenaka, T., Nagata, H., "Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics", *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 25, No. 12, (2005), 2693-2700. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.125>
11. Liu, W., Ren, X., "Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics", *Physical Review Letters*, Vol. 103, No. 25, (2009), 257-602. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b10449>
12. Isupov, V. A., "Phases in the PZT ceramics", *Ferroelectrics*, Vol. 266, No. 1, (2002), 91-102. <https://doi.org/10.1080/00150190211444>
13. Rahaman, M. N., *Ceramic Processing and Sintering*, CRC Press, 2nd Edition, (2006). <https://doi.org/10.1201/9781315274126>
14. Tipakontitikul, R., Ananta, S., "A modified two-stage mixed oxide synthetic route to lead zirconate titanate powders", *Materials Letters*, Vol. 58, No. (3-4), (2004), 449-454. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00523-8](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00523-8)
15. Garg, A., Agrawal, D. C., "Effect of rare earth (Er, Gd, Eu, Nd, and La) and bismuth additives on the mechanical and piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics", *Materials Science Engineering B*, Vol. 86, No. 2, (2001), 134-143. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107\(01\)00655-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107(01)00655-9)
16. Morozov, M. I., Damjanovic, D., "Charge migration in $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ceramics and its relation to ageing, hardening, and softening", *Journal of Applied Physics*, Vol. 107, No. 3, (2010), 034106. <https://doi.org/10.1063/1.3284954>
17. Zhou, T., Wang, S., Gu, H., He, Y., Kuang, A., Sun, W., "The effect of doping Sb_2O_3 in high d_{33} PZT piezoelectric ceramics", *Ferroelectrics*, Vol. 195, No. 1, (1997), 101-104. <https://doi.org/10.1080/00150199708260497>
18. Sahoo, B., Panda, P. K., "Effect of lanthanum, neodymium on piezoelectric, dielectric and ferroelectric properties of PZT", *Journal of Advanced Ceramics*, Vol. 2, No. 1, (2013), 37-41. <http://dx.doi.org/10.1007/s40145-013-0039-z>
19. Chu, S. Y., Chen, T. Y., Tsai, I. T., Walter, W., "Doping effects of Nb additives on the piezoelectric and dielectric properties of PZT ceramics and its application on SAW device", *Sensors and Actuators A*, Vol. 113, No. 2, (2004), 198-203. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2004.02.020>
20. Chen, B. H., Huang, C. L., Wu, L., "Promotion of piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics with (Zr,Ti) partially replaced by Nb_2O_5 ", *Solid-State Electronics*, Vol. 48, No. 12, (2004), 2293-2297. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2004.04.007>
21. Pereira, M. P. A. G., Peixoto, A. G., Gomes, M. J. M., "Effect of Nb doping on the microstructural and electrical properties of the PZT ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 21, No. (10-11), (2001), 1353-1356. [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00017-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00017-6)
22. Pojucan, M. M. S., Santos, M. C. C., Pereira, F. R., Pinheiro, M. A. S., Andrade, M. C., "Piezoelectric properties of pure and $(\text{Nb}^{5+}\text{Fe}^{3+})$ doped PZT ceramics", *Ceramics International*, Vol. 36, No. 6, (2010), 1851-1855. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.03.025>
23. Zheng, H., Reaney, I. M., Lee, W. E., Jones, N., Thomas, H., "Effect of strontium substitution in Nb-doped PZT ceramics", *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 21, No. (10-11), (2001), 1371-1375. <https://doi.org/10.1016/S0955-2219%2801%2900021-8>

از نتایج به دست آمده می توان برداشت کرد که افزودن

اکسید نیوبیم به ساختار PZT به روش دومرحله‌ای با روش تک‌مرحله‌ای در سایر پژوهش‌ها [۱۹، ۲۰ و ۲۶]، از نظر تأثیر بر خواص الکتریکی، مشابهت دارد. علاوه بر این، خواص ترکیبات PZT آلاینده شده با اکسید نیوبیم به روش حالت جامد دومرحله‌ای، در مقایسه با روش حالت جامد تک‌مرحله‌ای، بهبود چشمگیری داشته است [۱۹، ۲۰ و ۲۶].

۴- نتیجه گیری

نتایج حاصل از این پژوهش به صورت زیر است:

- ۱- دمای مناسب برای تهیه ZT برابر ۱۴۵۰ درجه سلسیوس به دست آمد.
- ۲- دمای مناسب تکلیس PZT برابر ۸۵۰ درجه سلسیوس به دست آمد.
- ۳- بررسی اثر آلاینده اکسید نیوبیم بر خواص الکتریکی PZT نشان داد، با افزودن مقدار این آلاینده تا ۰/۰۵ درصد مولی نیوبیم، فاکتور اتلاف و ضریب دی‌الکتریک و ضریب بار بهبود یافته و پس از آن این خواص کاهش می‌یابند.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان از مجموعه آزمایشگاه‌های پژوهشگاه مواد و انرژی و دانشگاه بین‌المللی امام خمینی قزوین قدردانی می‌کنند.

مراجع

1. Qiu, C., Wang, B., Zhang, N., Zhang, S., Liu, J., Walker, D., Wang, Y., Tian, H., Shrout, T. R., Xu, Z., Chen, L. Q., Li, F., "Transparent ferroelectric crystals with ultrahigh piezoelectricity", *Nature*, Vol. 577, No. 7790, (2020), 350-354. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1891>
2. Jo, W., Dittmer, R., Acosta, M., Zang, J., Groh, C., Sapper, E., Wang, K., Rödel, J., "Giant electric-field-induced strains in lead-free ceramics for actuator applications: status and perspective", *Journal of Electroceram.* Vol. 29, No. 1, (2012), 71-93. <https://doi.org/10.1007/s10832-012-9742-3>
3. Moulson, A. J., Herbert, J. M., *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, Second Edition, John Wiley & Sons Ltd., (2003). <https://doi.org/10.1002/0470867965>
4. Yi, L., Moon, K. S., Wong, C. P., "Electronics without lead", *Science*, Vol. 308, No. 5727, (2005), 1419-1420. <https://doi.org/10.1126/science.1110168>
5. Takenaka, T., Maruyama, K. I., Sakata, K., " $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 system for lead-free piezoelectric ceramics". *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 30, No. 9S, (1991), 2236. <https://doi.org/10.1143/JJAP.30.2236>

-
- Materials Science and Engineering: B*, Vol. 145, No. (1-3), (2007), 41-47. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.09.085>
26. Singh, V., Kumar, H. H., Kharat, D. K., Hait, S., Kulkarni, M., "Effect of lanthanum substitution on ferroelectric properties of niobium doped PZT ceramics", *Materials Letters*, Vol. 60, No. 24, (2006), 2964-2968. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.02.041>
24. Kumar, B. P., Sangawar, S. R., Kumar, H. H., "Structural and electrical properties of double doped (Fe^{3+} and Ba^{2+}) PZTelectroceramics", *Ceramics International*, Vol. 40, No. 2, (2014), 3809-3812. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412522>
25. Ramam, K., Lopez, M., "Effect of strontium doping on dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of PLZTN ceramics",