

تأثیر افزودنی‌های Mo و Ba با حضور Co بر خواص پیزوالکتریک و دی‌الکتریک سرامیک‌های سرب زیرکونات تیتانات

محمدهادی همتی^۱، حسین لکزیان^{۲*}، محمدحسین قزل‌ایاغ^۳

^۱ دانشجوی دکتری مهندسی مکانیک، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت،

دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

^۲ استادیار مهندسی مکانیک، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه

صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

^۳ دانشیار مهندسی برق، مجتمع دانشگاهی مهندسی برق و کامپیوتر، دانشگاه صنعتی

مالک اشتر، تهران، ایران



نویسنده اول و نویسنده مسئول:

دکتر حسین لکزیان

دانشگاه صنعتی مالک اشتر

نوع مقاله: پژوهشی

صفحه‌های: ۵۷ تا ۶۶

شاپا چاپی: ۳۳۵۱-۱۷۳۵

شاپا الکترونیکی: ۳۰۹۷-۲۷۸۳

زبان نشریه: فارسی

دسترس‌پذیر در نشانی:

www.JICERS.ir

تاریخ دریافت:

۱۴۰۲/۰۳/۱۳

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۲/۰۷/۲۹

* lexian@mut.ac.ir

DOR: 20.1001.1.17353351.1402.19.0.4.7

چکیده: بررسی تأثیر مخلوطی از یون‌های باریوم، مولیبدن و کبالت بر خواص دی‌الکتریک و پیزوالکتریک سرامیک‌های $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ (PZT) انجام شد. سرامیک‌های سرب زیرکونات تیتانات (PZT) ترکیب شده با Ba، Co و Mo با روش شیمیایی تر مرسوم سنتز شدند. نمونه‌های PZT با روش دمای پایین قطب‌بندی شدند. تجزیه و تحلیل ترکیب با اشعه ایکس تأیید می‌کند که هیچ تغییری در ساختار بلوری PZT در ترکیب مشترک با Ba، Co و Mo وجود ندارد. مشخص شد که افزودن ۲٪ مول Ba و ۲٪ مول Co و ۲٪ مول Mo به طور هم‌زمان بر روی مجموعه‌ای از پارامترهای دی‌الکتریک و پیزوالکتریک، که برای کاربردهای عملی این نوع سرامیک‌های PZT مهم هستند، تأثیر مثبت دارد. ضریب کیفیت مکانیکی (Qm) برای نمونه حاوی ۱٪ مولی Ba و ۲٪ مولی Co برابر ۲۵۰ و برای نمونه حاوی ۱٪ مولی Mo و ۲٪ مولی Co برابر ۲۲۰ بود. بیشینه ضریب اتصال الکترومکانیکی و ثابت بار پیزوالکتریک d33 برای نمونه حاوی ۲٪ مولی Ba و ۱٪ مولی Co به دست آمد که به ترتیب برابر با ۰/۳۶ و ۱۸۵ pC/N است. نمونه‌های PZT حاوی Ba، Co و Mo ممکن است نامزد سیستم‌های مبدل زیرآبی سونار و توان بالای مافوق صوت شوند.

کلمات کلیدی: خواص پیزوالکتریک و دی‌الکتریک، سرامیک نوع PZT، فاکتور کیفیت مکانیکی، افزودنی مولیبدن و باریوم.

۱- مقدمه

سرامیک PZT $(Pb(Zr,Ti)O_3)$ با ترکیب‌های در اطراف مرز فاز مورفوتروپیک برای یافتن خواص الکترومکانیکی آن به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. این مواد سرامیکی مقرون به صرفه هستند و در شرایط نامطلوب جوی دوام بیشتری دارند [۱]. آن‌ها برای حسگرها، عملگرها و کاربردهای مبدل‌های توان بالا مفید هستند، خطی بودن و مقاومت مکانیکی و دی‌الکتریک بالاتری را از طریق ریزساختار بهینه‌شده به دست می‌آورند [۲]. ضریب بار پیزوالکتریک و ثابت دی‌الکتریک سرامیک‌های PZT عمدتاً به دلیل ساختار حوزه آن‌ها می‌باشد، همچنین به دلیل وجود نقص‌هایی است که می‌تواند تحرک دیواره حوزه‌ها را با مقدار مناسب افزودنی‌های گیرنده و دهنده تغییر دهد که PZT را به عنوان نوع سخت و نرم طبقه‌بندی می‌کند [۳]. سرامیک‌های PZT سخت می‌توانند

سطح بالایی از تحریک الکتریکی را تحمل کنند که برای ژنراتورهای توان بالا و مبدل‌ها مناسب هستند، در حالی که ویژگی مهم PZT نرم حساسیت و گذردهی بالا است که برای انواع مختلف حسگرها و کاربردهای هیدروفون مناسب است [۴].

سرامیک‌های نوع PZT یک خانواده بی‌شمار از محلول‌های جامد دوتایی، سه‌تایی، چهارتایی و پنج‌تایی را تشکیل می‌دهند که محلول جامد دوتایی $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$ پایه آن است. هم‌شکلی گسترده این محلول امکان جایگزینی کاتیون‌های مناسب را در محل Pb ، Zr و Ti فراهم می‌کند [۵-۶]. انتخاب مناسب ترکیب و شرایط تکنولوژی تولید، اجازه تولید سرامیک‌هایی را می‌دهد که می‌توانند به طور گسترده‌ای در انواع مختلف مبدل‌های پیزوالکتریک استفاده شوند.

PZT ترکیب $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ در فاز نزدیک به مرز مورفوتروپی (OM) از نظر ساختاری دو فاز است. فاز چهارضلعی (P4mm) و فاز رومبوهدرال (R3m). با افزایش غلظت PbTiO_3 انتقال فاز ساختاری R3m به P4mm (انتقال فاز مورفوتروپیک) در محلول جامد اتفاق می‌افتد [۷]. در PZT این ناحیه در نمودار فاز ساختار حوزه مستعد تأثیرپذیری از میدان الکتریکی است که فرآیند قطبش سرامیک‌ها را تسهیل می‌کند. سرامیک‌های قطب‌بندی شده PZT حداکثر مقادیر پارامترهای پیزوالکتریک را نشان می‌دهند [۸]. اولین نمودار فاز محلول جامد $(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ ($\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}$) در سال ۱۹۵۹ توسط ایکدا پیشنهاد شد. در سال ۱۹۹۴ شکل اصلاح شده نمودار ارائه شد [۹]. هم‌شکلی گسترده پروسکایت مبتنی بر PZT مانند مواد سرامیکی امکان معرفی مواد افزودنی با ظرفیت الکتریکی متفاوت در هر دو موقعیت A و موقعیت B از ترکیب را فراهم می‌کند. افزودنی PZT فرصتی را برای کنترل پارامترهای الکتروفیزیکی سرامیک فراهم می‌کند و به واسطه آن می‌توان مواد با سختی فروالکتریک افزایش یا کاهش یافته به دست آورد [۱۰، ۱۱]. پارامترهای فروالکتریک و پیزوالکتریک سرامیک‌های نوع PZT در دمای کوری ناپدید می‌شوند، در حالی که فرآیندهای دیپلاریزاسیون در دمای پایین‌تر شروع می‌شوند ($T_{\text{dep}} < T_c$). ترکیب شیمیایی (نسبت غلظت Zr/Ti و مواد افزودنی)، فرآیند فناوریانه برای تولید سرامیک و روش فرآیند قطب‌دار کردن بر روی پایداری قطب‌بندی تأثیر دارد، بنابراین روی پایداری پارامترهای عملیاتی تجهیزات دارای پیزوسرامیک، مؤثر است [۸]. در کار [۱۲]، تجزیه و تحلیل تأثیر مخلوط Nb و Sr بر روی خواص پیزوسرامیک $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ ارائه شد. این مواد در مقایسه با سرامیک‌های PZT با مخلوط Nb و Ba مقادیر به همان اندازه بالای ϵ_m و دمای بالای انتقال فاز T_m را نشان می‌دهند. بیش‌تر مطالعات قبلی [۱۳، ۱۴] توسط استفاده از پودرهای به طور معمولی آماده شده برای بهینه‌سازی خواص پیزوالکتریک انجام شده است و تلاش بسیار کمی برای مطالعه نقش جانشین‌ها در اصلاح و بهینه‌سازی ضریب کیفیت مکانیکی PZT (Q_m) همراه با ضریب بار پیزوالکتریک بالاتر (d33) انجام شده است. همان‌طور که در دهه‌های قبل گزارش شده است [۱۵] جایگزینی Fe در PZT ثابت دی‌الکتریک و ضریب اتلاف را کاهش می‌دهد در حالی که ضریب کیفیت مکانیکی و ثابت فرکانس را افزایش می‌دهد. این امر عمدتاً به دلیل جایگزینی آهن حاصل می‌شود که به مهار رشد دانه کمک می‌کند. به دست آوردن هم‌زمان ضریب بار پیزوالکتریک و ضریب کیفیت مکانیکی بالا تاکنون به طور گسترده مورد مطالعه قرار نگرفته است، در حالی که ضریب کیفیت مکانیکی و ضریب پیزوالکتریک به صورت جداگانه توسط تعداد محدودی از محققان مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۶، ۱۷].

در مطالعه حاضر سعی شده است جایگزینی Mo ، Co و Ba و ترکیب آن‌ها روی $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ برای به دست آوردن ضریب کیفیت مکانیکی، ضریب بار پیزوالکتریک و خواص دی‌الکتریک بالا برای سنسورهای فشار انجام شود. ترکیب $\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}$ ترکیبی مرسوم در ساخت عنصر حسگر در سنسورهای فشار رایج است [۷].

۲- آزمایش‌ها

برای ساخت PZT از PbO ، ZrO_2 ، TiO_2 ، MoO_3 ، CoCO_3 و BaCO_3 استفاده شد. خلوص مواد (۹۹٫۵٪)، ترکیب‌های ساخته شده در جدول (۱) آورده شده است. برای ساخت ترکیب‌ها، پودرها پس از توزین در محیط اتانول توسط آسیاب سیاره‌ای از جنس فولاد ضد زنگ با گلوله‌های زیرکونیایی با سرعت ۱۸۰ rpm به مدت ۲ h آسیاب شدند. سپس پودرها در دمای ۸۵۰°C و برای ۲ h کلسینه شدند. پس از کلسیناسیون، پودرها یک بار دیگر برای ۳ ساعت آسیاب شدند و سپس در فشار ۱۵۰ Mpa به قطر ۳ mm و ارتفاع ۱ mm پرس شدند. قرص‌های پرس شده در دمای ۱۲۸۰ تا ۱۳۴۰ درجه سانتی‌گراد برای ۲ h تفجوشی شدند.



الکتروگذاری با خمیر نقره (خلوص ۹۹٫۵٪) به روش تفجوشی انجام و سپس نمونه‌ها در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد برای ۱ h پخته شدند.

تشکیل ترکیبات و آنالیز ساختاری اولیه آن‌ها با پراش اشعه ایکس (XRD) انجام شد. روش (XRD) با استفاده از پراش سنج پودر اشعه ایکس (مدل Philips، PW3710) با تابش Cu K α در طیف وسیعی از زوایای براگ 2θ ($20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$) با سرعت اسکن $2/4^\circ$ بر دقیقه انجام شد. ریزساختار SEM توسط میکروسکوپ اسکن SEM با انتشار میدانی، VEGA3TESCAN انجام شد، ریزساختارها با سطوح صاف و تمیز با روکش طلا ثبت شدند. نمونه‌های نوع PZT با اعمال میدان الکتریکی $E_{pol} = 2$ KV/mm dc برای $t_{pol} = 30$ دقیقه در دمای $T_{pol} = 140^\circ C$ در روغن سیلیکون (روش دمای پایین) با استفاده از منبع ولتاژ بالا Matsusada Precision Inc نوع HEOPS-5B6 قطب‌بندی شدند (طبق منبع [۱۸]) در دمای خیلی پایین‌تر از دمای کوری از روش قطب‌بندی دما پایین ($T_{pol} = 140^\circ C$ استفاده شد). اندازه‌گیری پارامترهای دی‌الکتریک و پیزوالکتریک پس از ۱۵ روز از قطب‌بندی برای تکمیل فرآیند پیری انجام شد. ظرفیت با استفاده از پل Model 4262A, Hewlett Packard (LCR) در فرکانس ۱ کیلوهرتز و ضریب شارژ پیزوالکتریک (d_{33}) با استفاده از d_{33} متر (Model CPDT3300, Channel Products) اندازه‌گیری شد. ضریب کیفیت مکانیکی (Q_m) و ضریب کوپلینگ (K_p) با روابط استاندارد با استفاده از مقادیر اندازه‌گیری شده ظرفیت، فرکانس رزونانس (f_r) و آنتی رزونانس (f_a) محاسبه شد. [۱۸] در جدول (۱) ترکیب نمونه‌های ساخته شده نشان داده شده است.

جدول ۱: ترکیب نمونه‌های ساخته شده

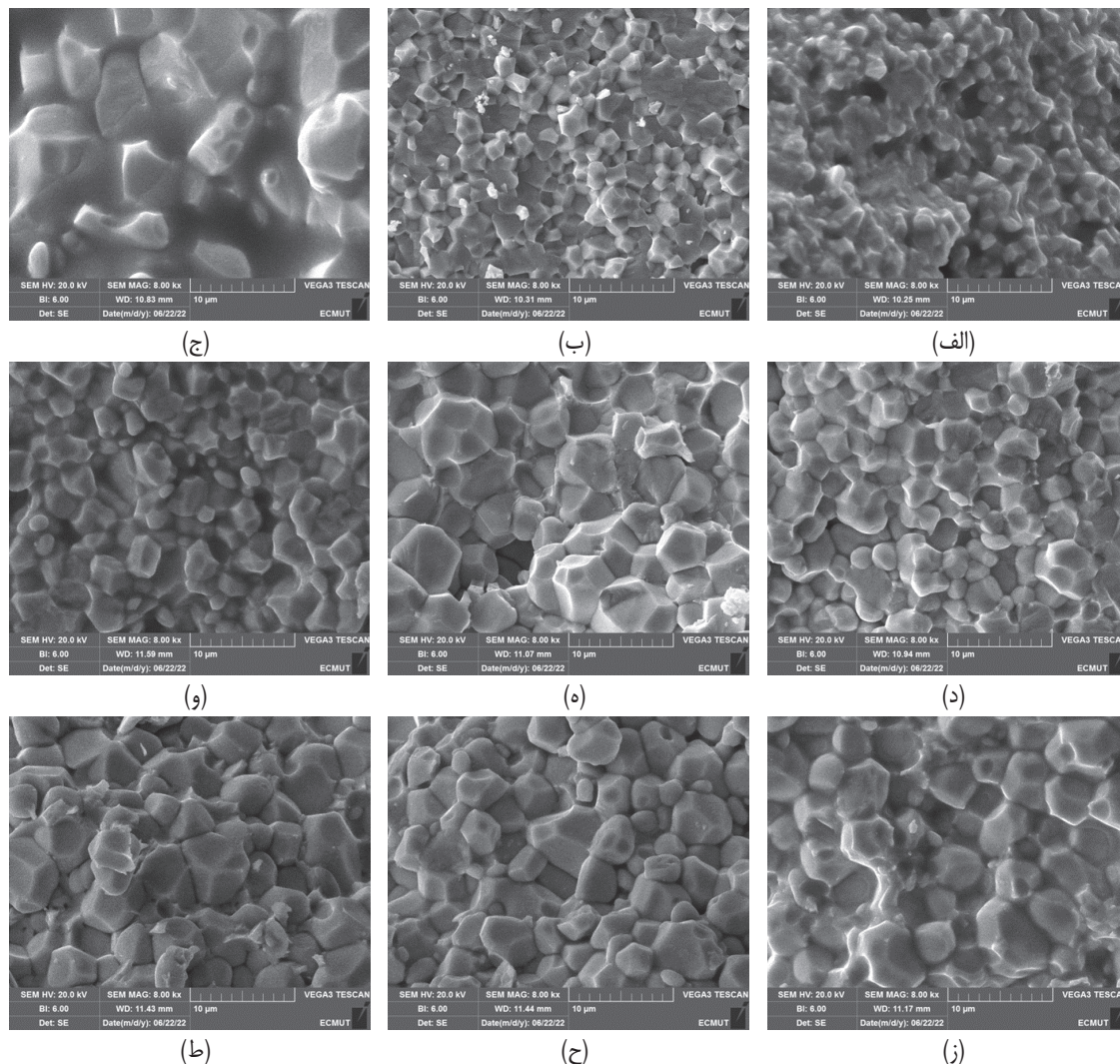
شماره نمونه	ترکیب نمونه
۱	$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$
۲	$Pb_{0.98}Ba_{0.02}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$
۳	$Pb_{0.98}Ba_{0.02}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}Co_{0.02}O_3$
۴	$Pb_{0.98}Ba_{0.02}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.99}Co_{0.01}O_3$
۵	$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}Co_{0.02}O_3$
۶	$Pb_{0.99}Ba_{0.01}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}Co_{0.02}O_3$
۷	$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.96}Co_{0.02}Mo_{0.02}O_3$
۸	$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.97}Co_{0.02}Mo_{0.01}O_3$
۹	$Pb_{0.98}Ba_{0.02}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.96}Co_{0.02}Mo_{0.02}O_3$

۳- نتایج و بحث

تصاویر ریزساختاری SEM از مقاطع نمونه‌های سرامیکی PZT در شکل ۱ ارائه شده‌اند. بزرگ‌نمایی نمونه‌ها ۸۰۰۰ برابر و مقیاس ۱۰ میکرون در زیر نمونه‌ها گذاشته شده است. سرامیک‌های بدون افزودنی $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ دارای یک ریزساختار به شدت فشرده، با شکستگی از طریق دانه‌ها، بدون مرزهای بین دانه‌ای می‌باشند. همان‌طوری که مشاهده می‌شود ذرات با اندازه‌های مختلف به طور یکنواخت و متراکم در کل سطح نمونه‌ها توزیع شده‌اند. اکثر ذرات نمونه‌ها دارای ماهیت کروی بودند. شکل، اندازه و توزیع ذرات ریزساختار همه نمونه‌ها ماهیت چند بلوری نمونه‌ها را تأیید کرد. ترکیب PZT با باریم، مولیبدن و کبالت ریزساختار سرامیکی را بهبود می‌بخشد. باریم اضافه شده به PZT اندازه ذرات را افزایش می‌دهد (شکستگی عمدتاً از طریق دانه اتفاق می‌افتد)، در حالی که ترکیب با کبالت اندازه متوسط ذرات سرامیکی را خیلی بیش‌تر افزایش می‌دهد. ترکیب هم‌زمان PZT با باریم، مولیبدن و کبالت اندازه‌های متوسط ذرات سرامیکی را به دست می‌آورد. (شکل ۱- ط).

پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه‌ها در دمای اتاق با تابش Cu K α با استفاده از پراش سنج پودر اشعه ایکس (مدل PW3710، Philips) برای مطالعات تشکیل فاز ثبت شد. شماره کارت مرجع شناسایی شده ۰۷۴۲-۰۷۰-۰۱ می‌باشد. مطابق کارت‌های مرجع استاندارد فاز چهارضلعی با غلظت بالا در PZT5 بدون افزودنی و فاز لوزی در غلظت افزودنی بالاتر (۰/۰۶ مول) یافت شد. مخلوطی

از فاز چهارضلعی و رومبوهدرال در ترکیبات میانی یافت شد که فاز چهارضلعی با افزایش غلظت افزودنی کاهش می‌یابد. (شکل ۲) الگوهای XRD بسیار تیز و با قله‌های پراش منفرد مشخص هستند که نشان‌دهنده همگنی و تبلور نمونه‌ها است. الگوها به وضوح نشان می‌دهند که هیچ تغییر ساختاری در PZT5 در جایگزینی مقادیر کم باریم، کبالت و مولیبدن وجود ندارد. به وضوح می‌توان دید که ساختار دارای فاز پروسکایت بدون هیچ فاز ثانویه است، که نشان‌دهنده انتشار کامل افزودنی‌ها به شبکه PZT5 برای تشکیل یک ترکیب تک فاز است.



شکل ۱: تأثیر مواد افزودنی بر ریزساختار سرامیک نوع PZT (الف: PZT، ب: PBZT، ج: PBZTC، د: PBZTC با ۱ درصد مول کبالت، ه: PZTC، و) PBZTC با ۱ درصد مول باریم، ز) PZTMC، ح) PZTMC با ۱ درصد مول مولیبدن، ط) PBZTMC.

در جدول (۲) تأثیر افزودنی‌های باریم، کبالت و مولیبدن بر مقادیر پارامترهای پیزوالکتریک و دی‌الکتریک سرامیک‌های نوع PZT نشان داده شده است. افزودنی Ba^{2+} سرامیک‌های PZT را از نظر دی‌الکتریک سخت‌تر می‌کند. این سرامیک‌ها نسبت به سرامیک‌های PZT بدون افزودنی، کمتر مستعد دپلاریزاسیون هستند، آن چیزی که باعث افزایش پایداری پارامترهای کاری چنین المان‌های پیزویی می‌شود. یون باریم ($R_{Ba} = 0.144 \text{ nm}$) موقعیت سرب ($R_{Pb} = 0.126 \text{ nm}$) را در PZT اشغال می‌کند. به عنوان یک یون هم‌ظرفیتی، Ba^{2+} تغییری از طریق هدایت الکتریکی ایجاد نمی‌کند، بلکه فقط تغییرات جزئی در سایر پارامترها ایجاد می‌کند. در مورد کاتیون‌های کبالت و مولیبدن افزوده شده، به دلیل شعاع یونی کوچک ($R_{Co} = 0.072 \text{ nm}$) و ($R_{Mo} = 0.068 \text{ nm}$) آن‌ها



می‌توانند موقعیت Ti^{4+} ($R_{Ti} = 0.068 \text{ nm}$) یا Zr^{4+} ($R_{Zr} = 0.079 \text{ nm}$) را در PZT پایه اشغال کنند. جایگزینی یون‌های با ظرفیت کمتر باعث می‌شود، تشکیل جای خالی اکسیژن برای خنثی‌سازی الکتریکی نمونه اتفاق بیفتد (برخلاف Nb^{5+}) [۱۹]. در نتیجه رسانایی الکتریکی کاهش نمی‌یابد.

جدول ۲: تأثیر افزودنی‌های باریم، کبالت و مولیبدن بر مقادیر پارامترهای پیزوالکتریک و دی‌الکتریک سرامیک‌های نوع PZT.

نمونه‌ها	D_{33} (pC/N)	C (nF)	Q_m	K_p	K_{eff}	F_r (KHz)	F_a (KHz)
PZT5	40 ± 20	90 ± 10	120 ± 20	0.48	0.42	650	680
PBZT	35 ± 20	60 ± 10	140 ± 20	0.45	0.39	750	780
PBZTC	90 ± 10	30 ± 5	200 ± 20	0.24	0.21	765	775
PBZTC با ۱ درصد مول کبالت	185 ± 10	50 ± 5	350 ± 50	0.36	0.32	780	800
PZTC	100 ± 10	35 ± 5	250 ± 50	0.20	0.17	780	790
PBZTC با ۱ درصد مول باریم	85 ± 10	30 ± 5	250 ± 50	0.20	0.17	770	775
PZTMC	65 ± 10	20 ± 5	150 ± 20	0.11	0.09	800	805
PZTMC با ۱ درصد مول مولیبدن	120 ± 20	50 ± 10	220 ± 20	0.22	0.20	745	750
PBZTMC	140 ± 20	45 ± 5	200 ± 20	0.24	0.21	795	800

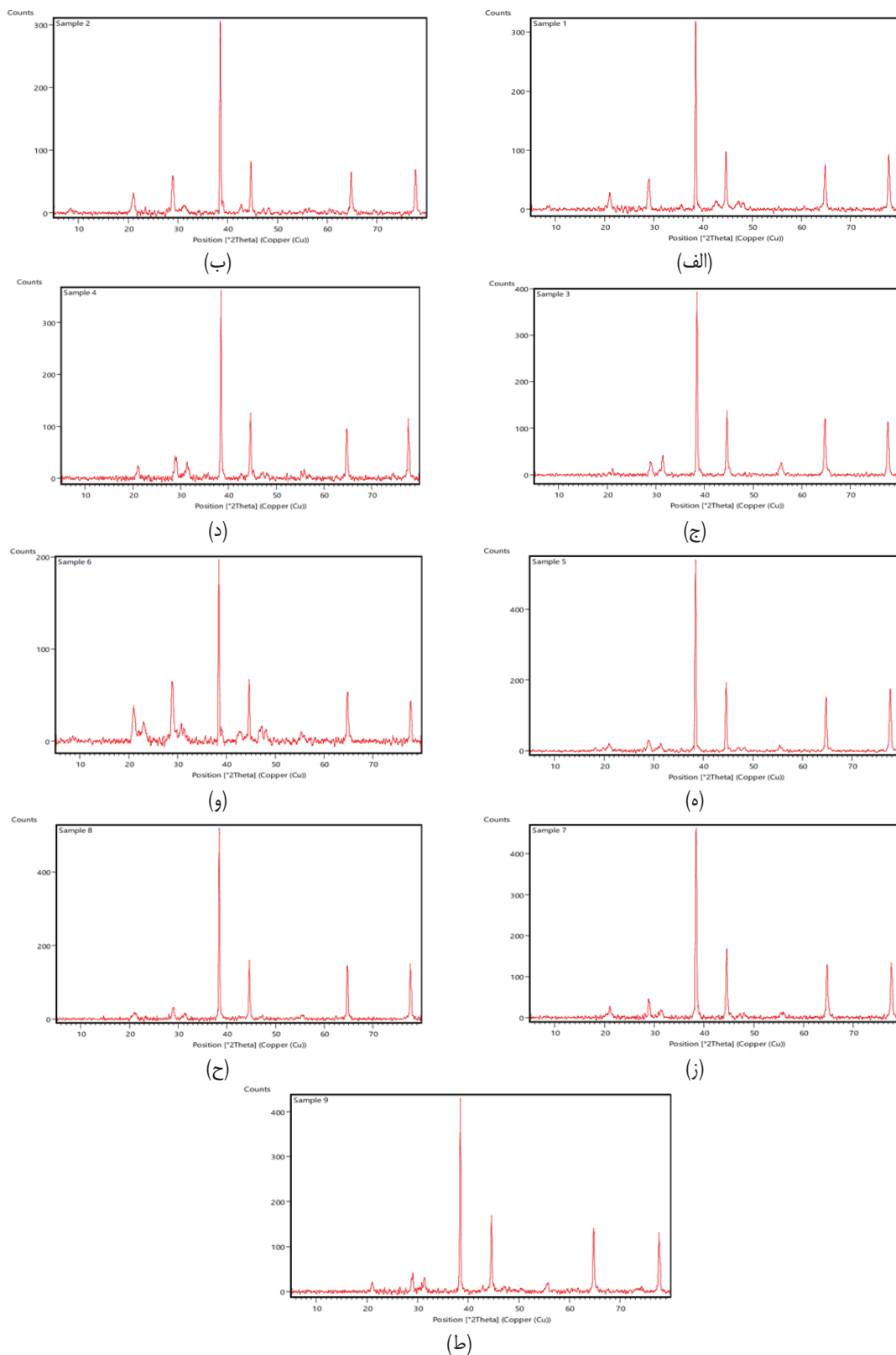
شکل ۳، تغییر ضریب بار پیزوالکتریک (d_{33}) با افزودن Co، Ba و Mo را نشان می‌دهد. خواص پیزوالکتریک نه تنها به غلظت ناخالصی بلکه به همگنی، اندازه دانه و چگالی نمونه‌ها بستگی دارد. جایگزینی‌های هم‌ظرفیت نیز بر خواص پیزوالکتریک تأثیر می‌گذارد. اندازه دانه نمونه‌ها به شرایط پخت و نوع ترکیب بستگی دارد [۲۰]. همان‌طوری که مشاهده می‌شود افزودن Mo در حضور Co ابتدا باعث افزایش و سپس با افزایش غلظت تا 0.02 درصد باعث کاهش d_{33} می‌شود اما افزایش Ba در حضور Co باعث کاهش و سپس افزایش جزئی d_{33} می‌شود. بالاتر بودن d_{33} در نمونه‌های دارای Mo ممکن است به دلایل زیر مشاهده شود: (الف) عدم انقباض و اعوجاج سلول واحد، (ب) مانع کم‌تر برای جهت‌گیری دوقطبی‌ها. همان‌طوری که در جدول (۲) مشاهده می‌شود بالاترین d_{33} در نمونه‌های ترکیبی متعلق به نمونه با 0.02 درصد مول باریم با مقدار 350 pC/N می‌باشد.

شکل ۴، تغییر ضریب کیفیت مکانیکی (Q_m) با افزودن Co، Ba و Mo را نشان می‌دهد. ضریب کیفیت مکانیکی به عنوان نسبت متقابل انرژی مصرف شده توسط ماده در طی تبدیل انرژی الکتریکی و مکانیکی تعریف می‌شود. مقدار Q_m برای PZTMC در مقایسه با نمونه‌های PBZTC کم‌تر است. هر زمان که اصطکاک داخلی بین دیواره حوزة افزایش می‌یابد (اندازه دانه کم‌تر)، حرکت دیواره حوزة افزایش می‌یابد و پسماند میکرو ایجاد می‌کند که منجر به کاهش تنش‌های موضعی و تغییر حوزة می‌شود. در نتیجه حرکت دیواره حوزة بالاتر در نمونه‌های PZTMC، مقادیر Q_m را کاهش می‌دهد. به طور مشابه بار فضایی ناشی از ناخالصی‌ها نیز بر Q_m تأثیر می‌گذارد و در مواد ریزدانه بیش‌تر مشاهده می‌شود.

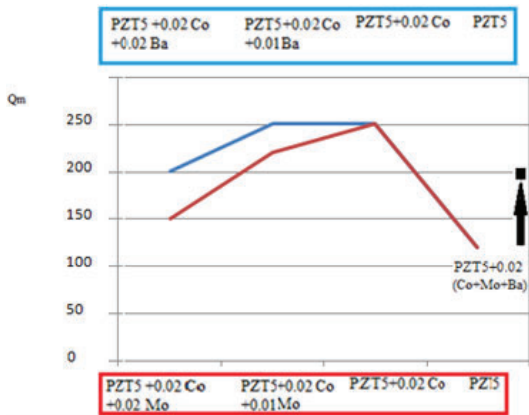
در شکل ۵ فرکانس رزونانس نمونه‌های PZT ساخته شده نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، فرکانس رزونانس در نمونه PZT5 بدون افزودنی کم‌ترین مقدار را دارد و با افزایش Co، Ba و Mo زیاد می‌شود و در نمونه ترکیبی از هر سه افزودنی بالاترین مقدار را دارد.

افزودن Mo در حضور Co ابتدا باعث کاهش و سپس با افزایش غلظت تا 0.02 درصد باعث افزایش فرکانس رزونانس می‌شود اما افزایش Ba در حضور Co باعث کاهش فرکانس رزونانس می‌شود.

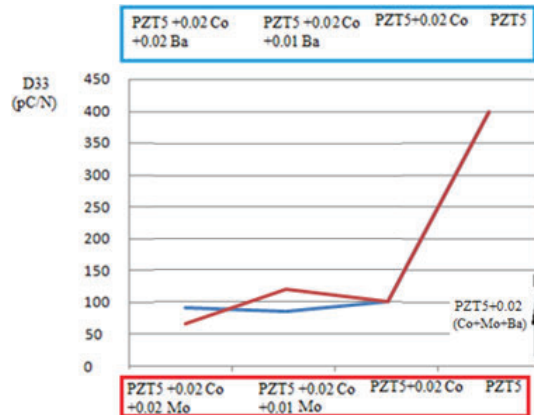
در شکل ۶ تغییرات ضریب ارتباط الکترومکانیکی صفحه‌ای (K_p) با حضور Co با افزایش غلظت Ba و افزایش غلظت Mo نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود 0.02 درصد مول باریم در حضور کبالت مقدار بهینه برای این ضریب می‌باشد. مقدار K_p برای نمونه ترکیبی با 0.02 درصد کبالت، باریم و مولیبدن برابر 0.24 به دست آمد.



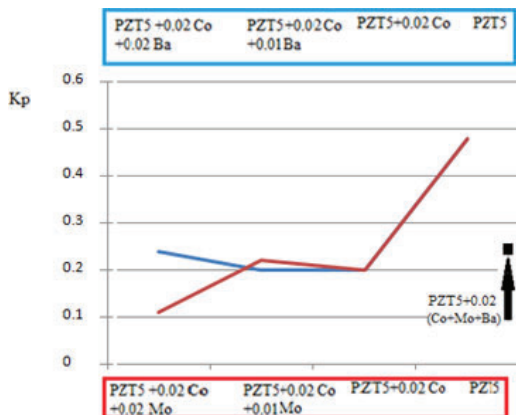
شکل ۲: الگوی XRD نمونه‌های PZT5، PZT (الف)، PBZT (ب)، PBZTC (ج)، PBZTC با ۱ درصد مول کبات، PZTC (د)، و PZTC (ه)، PBZTC با ۱ درصد مول باریم، PZTMC (ز)، PZTMC (ح) با ۱ درصد مول مولیبدن، PBZTMC (ط)



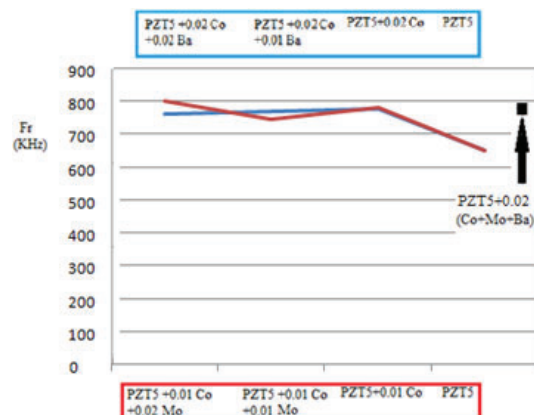
شکل ۴: تغییرات Q_m با حضور کبالت با افزایش غلظت Ba و افزایش غلظت Mo



شکل ۳: تغییرات d_{33} با حضور Co با افزایش غلظت Ba و افزایش غلظت Mo



شکل ۶: تغییرات K_p با حضور کبالت با افزایش غلظت Ba و افزایش غلظت Mo



شکل ۵: تغییرات F_r با حضور کبالت با افزایش غلظت Ba و افزایش غلظت Mo

۴- نتیجه گیری

سرامیک‌های مبتنی بر $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ در این کار با روش شیمیایی تر به دست آمد و با باریم، مولیبدن و کبالت ترکیب شد. با مشاهده ثوابت الکتریکی و پیزوالکتریک نمونه‌های تولیدشده نتایج زیر حاصل شد:

- در مورد جایگزینی کبالت به جای باریم (نمونه‌های ۲ و ۵) در PZT، d_{33} ، C و K_p به شدت کاهش می‌یابند اما F_r و Q_m افزایش کمی دارند.
- در ترکیب PZT با کبالت، با جایگزینی مولیبدن به جای باریم (۶ و ۸) d_{33} و C و K_p افزایش زیادی دارد و Q_m و F_r و F_a کاهش می‌یابد. اما با افزایش مقدار مولیبدن (۳ و ۷) d_{33} ، C و K_p و Q_m به شدت کاهش می‌یابد ولی F_r و F_a افزایش می‌یابد که یعنی درصد مولیبدن ۰/۰۱ درصد مول پهنه می‌باشد.
- در ترکیب حاوی باریم و کبالت (۳ و ۴) افزایش مقدار کبالت تا ۰/۰۲ درصد مول تمامی ثوابت را بدتر می‌کند.
- نمونه PZT حاوی کبالت، باریم و مولیبدن در مقایسه با نمونه مرجع d_{33} ، C و K_p بسیار کمتر و Q_m و F_r و F_a بالاتری دارد.
- با توجه به ضرایب به دست آمده برای ترکیب‌های مختلف پیروسرامیک نمونه حاوی فقط افزودنی باریم و پس از آن نمونه حاوی باریم و یک درصد کبالت برای استفاده در سنسورهای فشار خواص پیزوالکتریک و دی‌الکتریک بهتری دارند.



سرامیک‌های مبتنی بر PZT به دست آمده الزامات برای برنامه‌های کاربردی به عنوان مثال در سنسورهای فشار، مبدل‌های پیزوالکتریک و مبدل‌های اشتعال با توان متوسط را برآورده می‌کنند.

۵- فهرست علائم

تنش	σ
ثابت شارژ پیزوالکتریک	d_{33}
ضریب ارتباط الکترومکانیکی	K_p
ظرفیت الکتریکی	C
کیفیت مکانیکی	Q_m
فرکانس رزونانس	F_r
فرکانس آنتی رزونانس	F_a

منابع

- [1]. K.Okazaki and K. Nagata "Effects of grain size and porosity on electrical and optical properties of PLZT ceramics." Journal of the American Ceramic Society, 1973, 56(2) 82-86.
- [2]. T.Yamamoto "Optimum preparation methods for piezoelectric ceramics and their evaluation." American Ceramic Society Bulletin, 1992, 71(6) 978-985.
- [3]. N. Wongdamnern, N. Triamnak, A. Ngamjarrojana, Y. Laosiritaworn, S. Ananta, R. Yimnirun "Comparative studies of dynamic hysteresis responses in hard and soft PZT ceramics." Ceramics international, 2008, 34(4) 731-734.
- [4]. B. Praveenkumar, H.H. Kumar, D.K. Kharat, B.S. Murty "Investigation and characterization of La-doped PZT nanocrystalline ceramic prepared by mechanical activation route." Materials Chemistry and Physics, 2008, 112(1) 31-34.
- [5]. E. G. Fesenko, A. Ya Dantsiger, L. A Resnitchenko, M. F. Kupriyanov "Composition-structure-properties dependences in solid solutions on the basis of lead-zirconate-titanate and sodium niobate" Ferroelectrics, 1982, 41(1) 137-142.
- [6]. I. Franke, K. Roleder, L. Mitoseriu, R. Piticescu, Z. Ujma "High-temperature macroscopic piezoelectricity in Nb-doped $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ ceramics driven by the existence of polar regions." Physical Review B, 2006, 73(14) 144114.
- [7]. B. Noheda, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, R. Guo, S.-E. Park, D. E. Cox, G. Shirane "Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$." Physical Review B, 2000, 61(13) 8687.
- [8]. J. Dudek, D. Bochenek, M.F. Kupriyanov, Z. Surowiak "Wp.ywsk .aduchemicznegoiwarunkówotrzymywanianastabilno.. parametrówpiezoceramikitypu PZT" Ceramics, 2001, 65 93-100.
- [9]. Li, G. and G. Haertling "Dielectric, ferroelectric and electric field-induced strain properties of $(Pb_{1-x}Ba_x)(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$ ceramics." Ferroelectrics, 1995, 166(1) 31-45.
- [10]. Z. Surowiak, and D. Bochenek "Modyfikowanieskładuchemicznegoelektroceramiki PZT." MateriałyCeramiczne, 2004, 56 124-134.
- [11]. R. Zachariasz, and D. Bochenek "Properties of the PZT type ceramics admixed with barium and niobium." Archives of Metallurgy and Materials, 2009, 54(4) 895-902.
- [12]. I. Franke, K. Roleder, J. Klimontko, A. Ratuszna, A. Soszyński "Anomalous piezoelectric and elastic properties of a tetragonal PZT ceramic near morphotropic phase boundary." Journal of Physics D: Applied Physics, 2005, 38(5) 749.
- [13]. K. Ramam, and M. Lopez "Ferroelectric and piezoelectric properties of Ba modified lead zirconium titanate ceramics." Journal of Physics D: Applied Physics, 2006, 39(20) 4466.
- [14]. M. Cerqueira, E. Longo, E. R. Leite, A. J. Varela, A. Beltrán, J. Andrés "Experimental and theoretical study on the piezoelectric behavior of barium doped PZT." Journal of materials science, 1999, 34(15) 3659-3667.
- [15]. T. B. Weston, A. H. Webster, V. M. McNamara "Lead zirconate, lead titanate piezoelectric ceramics with iron oxide additions" Journal of the American Ceramic Society, 1969, 52(5) 253-257.
- [16]. Li, G. and G. Haertling "The electrostrictive and related properties of $(Pb/sub 1-x/Ba/sub x)/sub 1-3z/2/Bi/sub z/(Zr/sub 1-y/Ti/sub y) O/sub 3/ceramic$ system" Proceedings of the Eighth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, IEEE, 1992, ISAF'92,569.
- [17]. C. Moure, M. Villegas, J.F. Fernandez, P. Duran "Microstructural and piezoelectric properties of fine grained PZT ceramics doped with donor and/or acceptor cations" Ferroelectrics, 1992, 127(1) 113-118.
- [18]. R. Zachariasz, D. Bochenek, K. Dziadosz "Influence of the Nb and Ba dopands on the properties of the



- PZT type ceramics." Archives of Metallurgy and Materials, 2011, 56(4) 1217-1222.
- [19]. J. Dudek, D. Bochenek, Z. Surowiak, V. G. Gavriyachenko "Influence of Technological conditions on stability of piezoelectric properties of PZT-ceramics." PraceKomisjiNaukCeramicznych. Ceramika, 2003, 79 130-136.
- [20]. J. K. Juneja, S.Singh, K. K. Raina, C. Prakash "Study on structural, dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of Ba doped Lead Zirconate Titanate Ceramics." Physica B: Condensed Matter, 2013, 431 109-114.



The Effect of Mo and Ba Additives with the Presence of Co on Piezoelectric and Dielectric Properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics

M. H. Hemati¹, H. Iexian^{2*}, M. H. Ghezelayagh³

¹ PH.D. Student, Mech. Eng., Faculty of Materials & Manufacturing Processes, Malek-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

² Assic. Prof., Mech. Eng., Faculty of Materials & Manufacturing Processes, Malek-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

³ Asoci. Prof., Elect. Eng., Faculty of Electrical and Computer Engineering, Malek-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

* iexian@mut.ac.ir

Abstract: The effect of a mixture of barium, molybdenum and cobalt ions on the dielectric and piezoelectric properties of PZT5 ceramics was investigated. Ba, Co and Mo doped lead zirconate titanate (PZT) were prepared via conventional wet chemical method. PZT-type samples were prepared by a low-temperature method. XRD analysis of the calcined powders confirms that there is no change in the crystal structure of PZT on co-doping with Ba, Co and Mo. It was found that the addition of 2% mol Ba, 2% mol Co, and 2% mol Mo simultaneously has a positive effect on a set of dielectric and piezoelectric parameters, which are important for the practical applications of this PZT - type ceramics. The mechanical quality factor Q_m was 250 for the sample mixed with 1% mol Ba and 2% mol Co and 220 for the sample mixed with 1% mol Mo and 2% mol Co. The maximum electromechanical coupling coefficient and piezoelectric charge coefficient d_{33} for the sample combined with 2% mol Ba and 1% mol Co was obtained, which is equal to 0.36 and pC/N185, respectively. PZT samples doped with Ba, Co, and Mo may be potential candidates for underwater sonar and high power ultrasonic transducer systems.

Keywords: Piezoelectric and dielectric properties, PZT type ceramics, Mechanical quality factor, Ba and Mo Doping.