

مقاله پژوهشی

DOR: 20.1001.1.24767131.1403.10.2.8.2

درصد همانندی: ۰٪

بررسی تاثیر مقدار اکسید سرب اضافه بر خواص دی الکتریکی و پیزوالکتریکی پیزوسرامیک PIN-PMN-PT آلاییده شده با منگنز

فائزه ملکوتی خواه^۱، محسن یزدان مهر^{۲*}، حسین احمدوند^۳، هادی پایی^۴، محمدرضا کازرانی وحدانی^۵

^۱ دانشجوی دکتری، مجتمع دانشگاهی علوم کاربردی نوین، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ایران. malakouti@mut-es.ac.ir

^{۲*} نویسنده مسئول، استادیار، مجتمع دانشگاهی علوم کاربردی نوین، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ایران. m.yazdan@mut-es.ac.ir

^۳ دانشیار، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران. ahmadvand@cc.iut.ac.ir

^۴ مجتمع دانشگاهی علوم کاربردی نوین، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ایران. hadi.p1368@yahoo.com

^۵ دانشیار، مجتمع دانشگاهی هوادریا، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ایران. kazerani@mut.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۱/۲۷

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۱۱/۱۵

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۰/۱۰

چکیده

در این مقاله خواص دی الکتریکی و پیزوالکتریکی نمونه‌های پیزوسرامیک $Mn:25PIN-40PMN-35PT$ با افزودن PbO اضافه در مراحل مختلف فرآیند سنتز بررسی شده است. برای این منظور، ۴ نمونه که مرحله افزودن PbO اضافه به آن‌ها متفاوت بود، به روش پیش ساز کلمبایت دومرحله‌ای سنتز شد. نتایج به دست آمده نشان داد، نمونه‌ای که PbO اضافه بعد از کلسینه‌سازی پودر به آن افزوده و پودر آن مجدداً کلسینه شد، دارای خواص بهینه ($T_c = 218\text{ }^\circ\text{C}$ ، $E_c = 20.95\text{ kV/cm}$)، $d_{33} = 177\text{ pC/N}$ و $\epsilon/\epsilon_0 = 1650$ نسبت به نمونه‌های دیگر بود. پس از تعیین مرحله بهینه افزودن PbO اضافه، مقدار درصد وزنی آن برای داشتن ترکیبی با خواص بهینه ارزیابی شد. ۵ نمونه حاوی ۱ تا ۵ درصد وزنی PbO اضافه، سنتز و مورد بررسی قرار گرفت. از مقایسه نتایج به دست آمده از این نمونه‌ها نتیجه گرفته شد که نمونه حاوی PbO ۱ $Wt\%$ اضافه نسبت به سایر نمونه‌ها، دارای خواص بهینه است.

واژه‌های کلیدی: فروالکتریک‌های رلاکسور-PT، PbO اضافه، کلسینه، تف‌جوشی

۱. مقدمه

تحقیقات انجام شده در سال‌های اخیر نشان داده است که در میان تمام پیزوالکتریک‌های شناخته شده، فروالکتریک‌های رلاکسور-PT دارای خواص پیزوالکتریک برتری هستند. از این رو این فروالکتریک‌ها به طور گسترده در مبدل‌های اولتراسونیک، حسگرها، محرک‌ها، تصویربرداری پزشکی اولتراسونیک و آکوستیک زیر آب مورد مطالعه و استفاده قرار گرفته‌اند [۱، ۲]. یکی از کاربردهای مهم پیزوالکتریک‌ها، استفاده آن‌ها در مبدل‌های سامانه سونار زیردریایی‌ها می‌باشد. در این مبدل‌ها، مواد پیزوالکتریک تحت اعمال فشار قرار می‌گیرند و اختلاف پتانسیلی که با فشار مکانیکی رابطه خطی دارد، ایجاد می‌کنند [۳]. از آنجایی که این مبدل‌ها باید دارای ویژگی‌هایی مانند پهنای باند بزرگ، حساسیت بالا و اندازه کوچک باشند [۴]، از این رو بلورهای پیزوالکتریک مورد استفاده در آن‌ها باید دارای دمای کوری (T_C)^۱ بالا، ضریب بار پیزوالکتریکی (d_{33})^۲ بالا، ضرایب جفت‌شدگی الکترومکانیکی (K_{33})^۳ بالا، میدان وادارندگی (E_C)^۴ بالا و اتلاف دی‌الکتریک^۵ کم باشند [۵]. مطالعات و بررسی‌ها نشان دادند که فروالکتریک‌های رلاکسور-PT در مقایسه با PZTهایی که به طور معمول در مبدل‌ها استفاده می‌شوند، دارای ویژگی‌های پیزوالکتریکی بالاتری هستند. این موضوع موجب پیشرفت چشمگیری در استفاده از این نوع فروالکتریک‌ها در مبدل‌های سامانه‌های سونار زیردریایی شده است.

فروالکتریک‌های رلاکسور-PT دارای ساختار پروسکایت^۶ با فرمول کلی $Pb(B_1, B_2)O_3$ هستند که در آن، B_1 کاتیونی با ظرفیت پایین (مشابه Fe^{2+} ، Ni^{2+} ، Zn^{2+} ، Mg^{2+}) و B_2 کاتیونی با ظرفیت بالا (مشابه W^{5+} ، Ta^{5+} ، Nb^{5+}) است [۱]. یکی از چالش‌های اصلی برای فناوری‌های انتقال صوت در کاربردهای توان بالا، کاهش گرمای تولید شده در پیزوالکتریک‌ها است که باعث کاهش خواص پیزوالکتریکی ماده می‌شود. آرایش منگنز یکی از پرکاربردترین استراتژی‌ها برای مقابله با چالش گرمای تولید شده است. کاتیون منگنز باعث کاهش اتلاف دی‌الکتریک و اتلاف مکانیکی^۷ در

پیزوالکتریک می‌شود. در نتیجه‌ی این امر، گرمای تولید شده در پیزوالکتریک سرکوب می‌شود [۶-۸]. ساده‌ترین روش برای سنتز فروالکتریک‌های رلاکسور-PT، روش پیش‌ساز کلمبایت دو مرحله‌ای^۸ (ترکیب اکسیدها) است. دمای تف‌جوشی^۹ در این روش بالاتر از نقطه ذوب اکسید سرب (PbO)^{۱۰} است که باعث تبخیر PbO در طول فرآیند تف‌جوشی می‌شود. تحقیقات زیادی نشان داده‌اند که تبخیر PbO بر خواص فیزیکی پیزوالکتریک‌ها و عملکرد آن‌ها تأثیر منفی می‌گذارد [۹-۱۱]. به منظور جبران تبخیر سرب در نمونه، معمولاً مقداری PbO اضافی در طول فرآیند آماده‌سازی به نمونه اضافه می‌شود [۹، ۱۶-۱۲].

هدف از این پژوهش، مطالعه و بررسی مرحله افزودن PbO اضافه در فرآیند سنتز و مقدار آن است. برای این منظور، ابتدا خواص ترکیب (2 mol% Mn:25PIN-40PMN-35PT)^{۱۱} که ۱ درصد PbO اضافه در مراحل مختلف به آن‌ها افزوده شده است، مورد بررسی قرار گرفت. پس از بهینه‌سازی مرحله افزودن PbO اضافه، برای بررسی مقدار آن، نمونه‌هایی با درصد وزنی PbO اضافه متفاوت (۱-۵ درصد) سنتز و ارزیابی شد.

در بخش ۲ این مقاله، مواد و روش کار به تفصیل بیان شده است. در بخش ۳، نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های سنتز شده، مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. جمع‌بندی و نتیجه‌گیری مقاله در بخش پایانی ارائه شده است.

۲. مواد و روش کار

نمونه‌های Mn:25PIN-40PMN-35PT 2% mol به روش پیش‌ساز کلمبایت دو مرحله‌ای سنتز شد. مواد اولیه برای سنتز، اکسیدهای فلزی (PbO (99.9 %)، TiO_2 (99.99 %)، Nb_2O_5 (99.9 %)، MgO (99.9 %)، In_2O_3 (99.99 %)) بودند. در مرحله اول پودرهای کلمبایت $MnNb_2O_6$ و $MgNb_2O_6$ به طور جداگانه سنتز شدند. برای سنتز پودر $InNbO_4$ اکسیدهای In_2O_3 و Nb_2O_5 ، برای سنتز $MgNb_2O_6$ اکسیدهای MgO و Nb_2O_5 و برای سنتز $MnNb_2O_6$ اکسیدهای MnO_2 و Nb_2O_5 به نسبت

جدول ۱. ترکیبات سنتز شده به همراه کد هر کدام.

کد ترکیب	مرحله افزودن PbO اضافه
NEP	بدون PbO اضافه
EP 1	افزودن 1 Wt% PbO در طول فرآیند آسیاب کردن و قبل از کلسینه کردن پودر
EP 2	افزودن 1 Wt% PbO اضافه بعد از کلسینه کردن پودر و سپس انجام فرآیند تف جوشی
EP 3	افزودن 1 Wt% PbO اضافه بعد از کلسینه کردن پودر و سپس انجام فرآیند کلسینه مجدد

برای شناسایی فاز و ساختار بلوری نمونه‌ها از پراش اشعه ایکس (XRD)^{۱۳} (مدل Bruker D8-Advance Diffraction، $\lambda=1.54 \text{ \AA}$) استفاده شد. برای اندازه‌گیری خواص دی الکتریکی و فروالکتریکی، دو سطح هریک از نمونه‌ها با استفاده از چسب نقره، الکتروگذار شد و سپس در دمای 300°C به مدت ۱ ساعت پخت داده شد. ثابت دی الکتریک (ϵ/ϵ_0)^{۱۴} نمونه‌ها به عنوان تابعی از دما، در فرکانس ۱۰ kHz با استفاده از دستگاه LCR meter مدل IM3570 HIOKI اندازه‌گیری شد. حلقه‌های پسماند الکتریکی^{۱۵} نمونه‌ها با استفاده از چیپمان موجود در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی اصفهان در فرکانس ۵۰ هرتز اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری d_{33} ، ابتدا نمونه‌ها در روغن ترانس در دمای اتاق به مدت ۲۰ دقیقه با میدان الکتریکی 35 kV/cm قطبیده شد و سپس مقدار d_{33} آن‌ها با استفاده از دستگاه d_{33} meter مدل Polyk-4000 موجود در دانشگاه صنعتی مالک اشتر اندازه‌گیری شد.

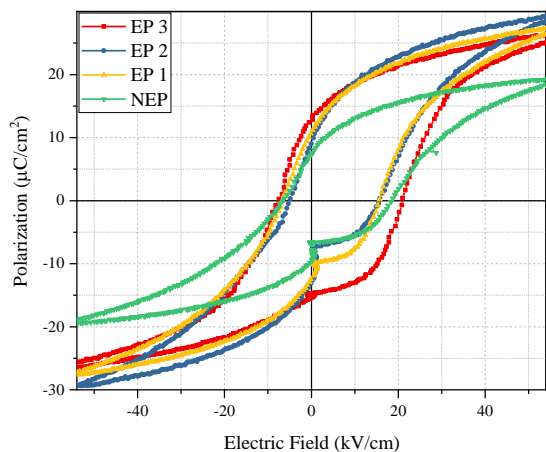
۳. نتایج و بحث

۳-۱. بررسی مرحله افزودن PbO اضافه

الگوهای XRD نمونه‌های سنتز شده که 1 Wt% PbO اضافه در مراحل مختلف سنتز به آن‌ها افزوده شده است، در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌گونه که از شکل ۱ مشاهده می‌شود، همه نمونه‌ها دارای ساختار پروسکایت هستند و با نمونه استاندارد به کد ۱۴۹۲-۱۵۰-۹۶ مطابقت دارند. هیچ‌گونه اثری از فاز ثانویه در نمونه‌ها مشاهده نمی‌شود.

استوکیومتری توزین شدند. پس از آن، هر ترکیب به مدت ۱ ساعت در دستگاه آسیاب سیاره‌ای در محیط آب دوبار تقطیر آسیاب شد. InNbO_4 در دمای 1100°C به مدت ۶ ساعت کلسینه شد. MgNb_2O_6 و MnNb_2O_6 به ترتیب در دمای 1200°C و 1000°C به مدت ۶ ساعت کلسینه شد. در مرحله بعد، با توجه به نسبت استوکیومتری ترکیب، مقدار کافی از پودرهای کلمبایت InNbO_4 ، MgNb_2O_6 و MnNb_2O_6 سنتز شده، به همراه PbO و TiO_2 در دستگاه آسیاب سیاره‌ای در محیط آب دوبار تقطیر آسیاب شد. پودر آسیاب شده پس از خشک شدن، در دمای 850°C به مدت ۲ ساعت کلسینه شد. در نهایت برای ساخت قرص‌هایی با قطر ۱/۵ cm از پودرهای سنتز شده، مقدار مناسبی از پودر کلسینه شده با چسب PVA مخلوط شده و با استفاده از دستگاه پرس سرد^{۱۲} تحت فشار ۲۰۰ MPa قرار داده شد. قرص‌های ساخته شده در دمای 500°C به مدت ۲ ساعت حرارت داده شدند تا چسب PVA آن‌ها تبخیر شود. سرانجام قرص‌های تهیه شده در مقداری از پودر با ترکیب مشابه خود دفن شده و در دمای 1200°C به مدت ۲ ساعت در بوتله آلومینای مهر و موم شده، تف جوشی شدند. پس از تف جوشی، هر قرص به چند قطعه کوچک برش داده شد. قبل از انجام آنالیزهای مختلف از نمونه‌ها، سطح همه آن‌ها پرداخت شد [۶، ۷].

به منظور بررسی مرحله افزودن PbO اضافی، چهار ترکیب که در هر کدام مرحله افزودن PbO اضافه متفاوت بود، مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی‌های مربوط به نمونه‌ها و کد اختصاری هر کدام در جدول ۱ بیان شده است. با توجه به اینکه در مطالعات از مقادیر مختلفی استفاده شده است [۶، ۷، ۱۷، ۱۸]، پس از تعیین مرحله افزودن PbO اضافه به ترکیب، برای بررسی مقدار آن، پنج نمونه با درصدهای PbO اضافه از 1 Wt% تا 5 Wt% سنتز شد.

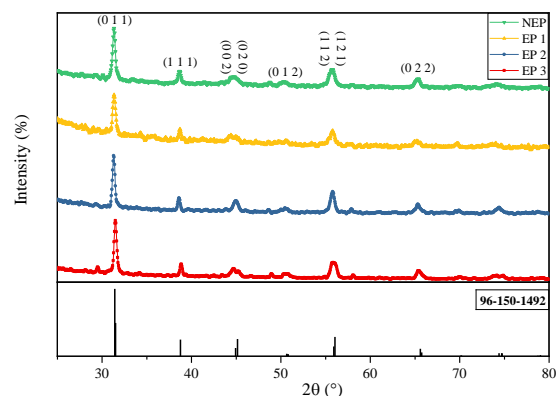


شکل ۳. حلقه‌های پسماند نمونه‌های سنتز شده با مرحله افزودن PbO اضافه متفاوت.

با توجه به شکل ۳، همه نمونه‌ها در میدان بالا اشباع شده‌اند. به دلیل اینکه در ترکیب نمونه‌ها از آرایش کاتیون منگنز استفاده شده است، نمونه‌ها فروالکتریک سخت شده‌اند. در فروالکتریک‌هایی که در ناحیه MPB قرار گرفته‌اند، به دلیل وجود همزمان ساختارهای تتراگونال و رومبوئیدرال در این ناحیه دیواره حوزه‌ها به راحتی حرکت می‌کنند [۱۹، ۲۰]. حضور کاتیون منگنز، حرکت دیواره‌های حوزه فروالکتریک را سخت می‌کند. بنابراین جهت‌گیری مجدد آن‌ها تحت یک میدان الکتریکی اعمال شده، دشوار می‌شود [۶، ۷]. این پدیده را سنجاق شدن دیواره‌های حوزه‌ها می‌نامند.

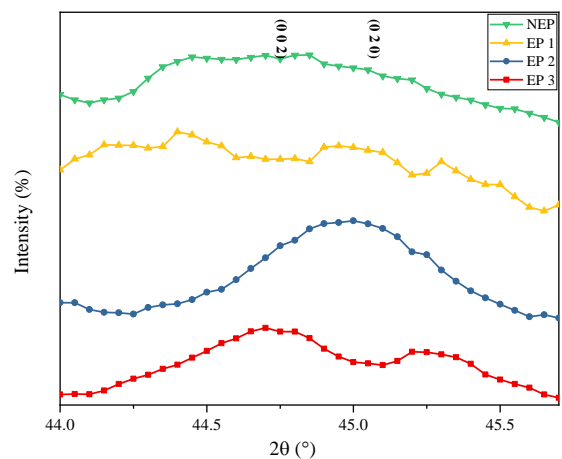
منگنز آرایش شده در ترکیب فروالکتریک می‌تواند در جایگاه‌های A یا B جایگزین شود. شعاع کاتیون منگنز کوچکتر از سایر اتم‌ها است، بنابراین با تشکیل جای خالی اکسیژن که یک نقص دو قطبی را تشکیل می‌دهد، بار نمونه متعادل می‌شود. اگر کاتیون‌های سرب در جایگاه A کافی باشد، کاتیون‌های منگنز فقط در جایگاه B جایگزین می‌شوند [۶، ۲۱-۲۳]. بنابراین، سهم دو قطبی نقص در سنجاق کردن دیواره حوزه کاهش می‌یابد.

مقدار E_C و قطبش پسماند (P_r) نمونه‌های سنتز شده در جدول ۲ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، EP 3 دارای حداکثر E_C و P_r است. بالا بودن این ویژگی‌ها می‌تواند مربوط به قرار گرفتن این نمونه در ناحیه MPB باشد که الگوهای XRD این موضوع را تایید می‌کند. در ترکیباتی



شکل ۱. الگوی XRD نمونه‌های سنتز شده با مرحله افزودن PbO اضافه متفاوت.

مطالعات نشان داده‌اند در فاز مرزی مورفوتروپیک (MPB)^{۱۶} که مرز بین فازهای فروالکتریک تتراگونال^{۱۷} و رومبوئیدرال^{۱۸} است، خواص دی‌الکتریکی و پیزوالکتریکی بیشینه می‌شود. قرار داشتن یک ترکیب در ناحیه MPB را می‌توان با تحلیل موقعیت قله (۰ ۰ ۲) بررسی کرد [۷، ۱۹]. در شکل ۲ بزرگنمایی قله (۰ ۰ ۲) نمونه‌های سنتز شده نشان داده شده است. با توجه به شکل ۲، جدایش قله (۰ ۰ ۲) و (۰ ۲ ۰) در نمونه EP 3 قابل مشاهده است. این موضوع نشان می‌دهد این نمونه در ناحیه MPB قرار گرفته است که احتمالاً نشان دهنده وجود سرب کافی در ترکیب است.



شکل ۲. موقعیت قله‌های (۰ ۰ ۲) و (۰ ۲ ۰) نمونه‌های سنتز شده با مرحله افزودن PbO اضافه متفاوت.

حلقه‌های پسماند الکتریکی نمونه‌های سنتز شده در شکل ۳ نشان داده شده است.

تتراگونال هستند [۷، ۲۲، ۲۴]. با توجه به شکل ۴، اتلاف دی الکتریک در دمای بالاتر از T_c به سرعت کاهش می یابد، زیرا در دمای بالاتر از T_c ، فاز سرامیک پیزوالکتریک از فروالکتریک به پارالکتریک (انتقال ساختار از فاز تتراگونال به فاز مکعبی) تبدیل می شود [۷، ۲۱، ۳۰، ۳۱]. از طرفی، اتلاف دی الکتریک با اختلال ساختاری کاهش می یابد [۷]. اتلاف دی الکتریک در دمای اتاق نمونه EP 3 در فرکانس ۱۰ کیلوهرتز، ۱.۸٪ است. در جدول ۲ مقادیر ϵ/ϵ_0 ، cT و ϵ/ϵ_0 اتلاف نمونه ها در دمای 28 °C آورده شده است.

d_{33} نمونه ها در دمای اتاق اندازه گیری شده و در جدول ۲ آورده شده است. EP 3 دارای بالاترین مقدار d_{33} است که می تواند مربوط به قطبش بالا و قرار داشتن این نمونه در ناحیه MPB باشد [۱۹].

جدول ۲. خواص دی الکتریکی و پیزوالکتریکی نمونه های سنتز شده با مرحله افزودن PbO اضافه متفاوت (خواص دی الکتریک در فرکانس ۱۰ kHz اندازه گیری شده است).

d_{33} (pC/N)	T_c (°C)	$\tan \delta$ (%)	ϵ/ϵ_0	E_c (kV/cm)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	
۱۶۷	۲۰۴	۲/۰	۱۳۲۱	۱۸/۴۶	۷/۴۸	ENP
۱۴۵	۱۹۷	۱/۶	۱۱۴۲	۱۵/۵۸	۱۰/۷۹	EP 1
۱۳۷	۱۹۶	۰/۶	۱۵۲۰	۱۵/۶۶	۹/۲۵	EP 2
۱۷۷	۲۱۸	۱/۸	۱۶۵۰	۲۰/۹۵	۱۲/۷۰	EP 3

* ϵ/ϵ_0 و $\tan \delta$ در دمای 28 °C اندازه گیری شده است.

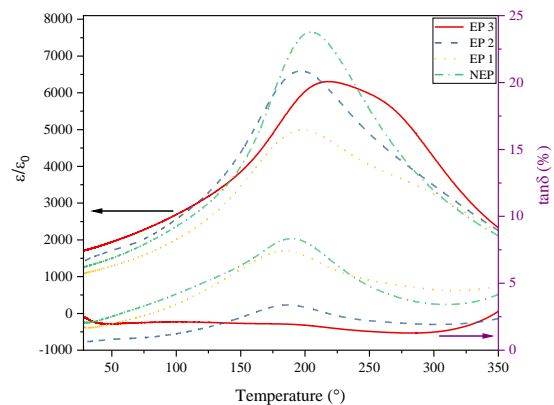
باتوجه به داده های به دست آمده، بهترین مرحله برای افزودن PbO اضافه، بعد از کلسینه کردن نمونه و انجام کلسینه مجدد آن است.

۳-۲. بهینه کردن درصد وزنی PbO اضافه

پس از مشخص شدن مرحله افزودن PbO اضافه، ۵ نمونه با درصدهای PbO اضافه از ۱ Wt% تا ۵ Wt% سنتز و خواص آن ها بررسی شد. برای سهولت، نمونه ها از EP 3-1 تا EP 3-5 کد گذاری شدند. شکل ۵، الگو XRD نمونه ها را نشان می دهد.

که در ناحیه MPB هستند، حداکثر جهت گیری مجدد حوزه در حین قطبش قابل دستیابی است [۲۴-۲۶].

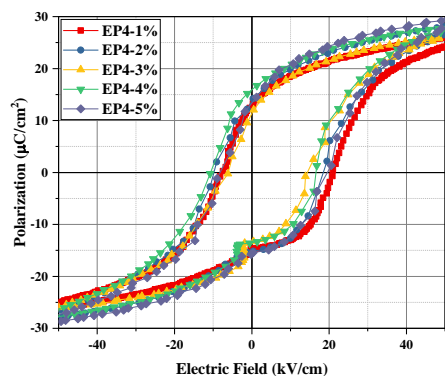
وابستگی دمایی تابع دی الکتریک (ϵ/ϵ_0) و تابع اتلاف ($\tan \delta$) برای نمونه های سنتز شده با مراحل مختلف افزودن PbO اضافی در فرکانس ۱۰ kHz در شکل ۴ ارائه شده است.



شکل ۴. وابستگی ϵ/ϵ_0 و اتلاف به دما در نمونه های سنتز شده با مرحله افزودن PbO اضافه متفاوت.

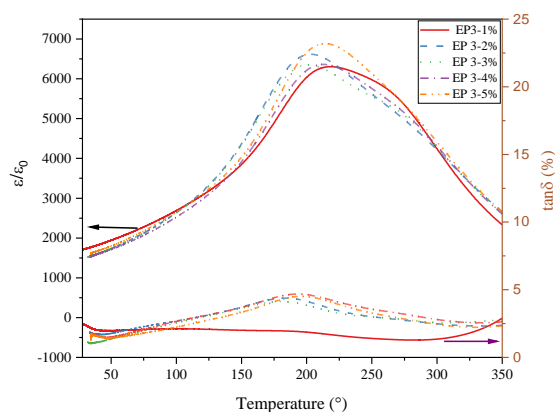
همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود، نمودار همه نمونه ها دارای قله پهن می باشد. T_c که دمای انتقال فاز از فاز تتراگونال به فاز مکعبی است، برای سه نمونه NEP، EP 1 و EP 2 مقدار مشابهی دارد ولی در نمونه EP 3 مقدار آن بیشتر (حدود 218 °C) است. طبق مطالعات [۱، ۲۷، ۲۸]، تغییر در ثابت دی الکتریک را می توان به عوامل مختلفی مانند اندازه دانه، ساختار فاز، اختلال ساختاری و ... نسبت داد. الگوهای XRD نمونه های سنتز شده ساختار پروسکایتی را نشان می دهند (شکل ۱). بنابراین تغییر ثابت دی الکتریک با ساختار فاز را می توان نادیده گرفت. از آنجایی که تنها تفاوت در این نمونه ها در مرحله اضافه کردن PbO اضافی است، می توان فرض کرد که تغییرات ثابت دی الکتریک به شدت به اختلال ساختاری بستگی دارد [۱]. اگر کاتیون سرب کافی در ساختار وجود نداشته باشد، اختلال ساختاری در جایگاه A نیز رخ می دهد. این امر ثابت دی الکتریک را به شدت به فرکانس وابسته می کند. پارامتر دیگری که از منحنی های ϵ/ϵ_0 مشاهده می شود، دمای انتقال فاز رومیوهدرال-تتراگونال (T_{F-T}) است [۶، ۷، ۱۷]. در شکل ۴ مشاهده نشد که نشان می دهد این سرامیک ها در دمای اتاق دارای فاز

در آن تشکیل شده است. این موضوع با یافته‌های به دست آمده از الگوهای XRD همخوانی دارد.



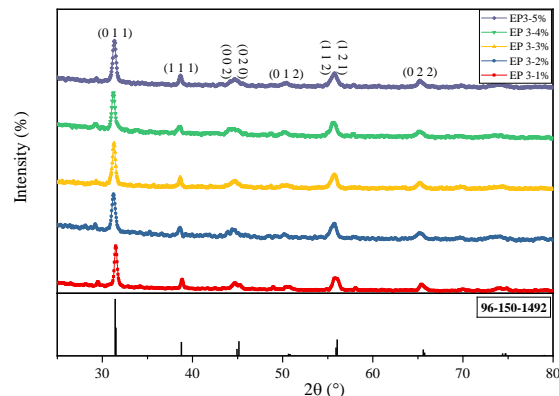
شکل ۷. حلقه‌های P-E نمونه‌های سنتز شده با افزودن مقدار PbO اضافه متفاوت بعد از کلسینه سازی مجدد نمونه‌ها.

تغییرات ϵ/ϵ_0 و اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌های سنتز شده با دما در فرکانس ۱۰ kHz در شکل ۸ نشان داده شده است. در دمای 28°C نمونه EP 3-1% دارای بالاترین $\epsilon/\epsilon_0 = 1650$ و $T_C = 218$ است. این موضوع می‌تواند مربوط به مقدار کافی یون Pb در ترکیب باشد.



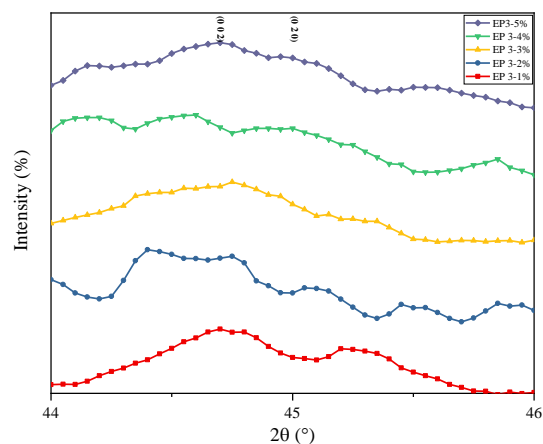
شکل ۸. وابستگی ϵ/ϵ_0 و اتلاف به دما در نمونه‌های سنتز شده با افزودن مقدار PbO اضافه متفاوت بعد از کلسینه سازی مجدد نمونه‌ها.

با اندازه‌گیری d_{33} نمونه‌های سنتز شده، مشخص شد که نمونه EP 3-1% دارای بالاترین مقدار است. خلاصه‌ای از خواص دی‌الکتریک و پیزوالکتریک نمونه‌های سنتز شده در جدول ۳ آورده شده است. در ترکیبات انتخابی ما، EP3-1% دارای بالاترین $d_{33} = 177 \text{ pC/N}$ است. داده‌های به دست آمده برای نمونه EP3-1%، تطابق خوبی با داده‌های سایر مطالعات دارد [۷، ۱۹، ۲۵].



شکل ۵. الگوی XRD نمونه‌های سنتز شده با افزودن مقدار PbO اضافه متفاوت بعد از کلسینه اول و کلسینه سازی مجدد نمونه‌ها.

با توجه به شکل ۵، همه نمونه‌ها دارای فاز پروسکایت هستند. شکل ۶ نشان می‌دهد جدایش قله در نمونه EP 3-1% کاملاً قابل مشاهده است. این موضوع حضور این نمونه در ناحیه MPB را نشان می‌دهد.



شکل ۶. موقعیت قله‌های (۰۲۰) و (۰۲۱) نمونه‌های سنتز شده با افزودن مقدار PbO اضافه متفاوت بعد از کلسینه اول و کلسینه سازی مجدد نمونه‌ها.

شکل ۷ حلقه‌های P-E نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. همه نمونه‌ها در میدان بالا اشباع شده‌اند که این موضوع بیان‌گر سخت بودن این فروالکتریک‌ها می‌باشد. از آنجایی که مقدار آلایش منگنز در همه نمونه‌ها برابر با ۲ mol % بوده است، تغییر در خواص فروالکتریک نمونه‌ها به مقدار PbO مربوط می‌شود [۲۳، ۱]. همان گونه که مشاهده می‌شود نمونه EP 3-1% دارای حداکثر E_C است، بنابراین نتیجه‌گیری شد که در این نمونه PbO اضافی برای کاهش فراریت سرب در حین تف‌جوشی کافی است و جای خالی اکسیژن کمتری

کاربردی که در انجام این پژوهش همکاری کرده‌اند، اعلام نمایند.

جدول ۳. خواص دی الکتریکی و پیزوالکتریکی نمونه‌های سنتز شده با افزودن مقدار PbO اضافه متفاوت بعد از کلسینه اول و کلسینه سازی مجدد نمونه‌ها.

کد ترکیب	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	ϵ/ϵ_0	$\tan \delta$ (%)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	d_{33} (pC/N)
EP 3-1%	۱۲/۷۰	۲۰/۹۵	۱۶۵۰	۱/۸	۲۱۸	۱۷۷
EP 3-2%	۱۳/۷۸	۱۸/۶۹	۱۵۵۴	۱/۷	۲۰۲	۱۶۴
EP 3-3%	۱۱/۳۱	۱۴/۶۵	۱۵۳۹	۱/۰	۲۰۱	۱۷۲
EP 3-4%	۱۵/۹۵	۱۶/۵۵	۱۵۴۰	۱/۸	۲۱۳	۱۷۳
EP 3-5%	۱۳/۳۷	۱۹/۵۶	۱۶۱۰	۱/۵	۲۱۴	۱۶۰

* ϵ/ϵ_0 و $\tan \delta$ در دمای 28°C اندازه گیری شده است.

مراجع

- [1] Babu GA, Gowthami S, Varadarajan E, Rawal B, Praveenkumar B. Enhanced piezoelectric properties in Sm-doped 24Pb (In 0.5 Nb 0.5) O 3–42Pb (Mg 0.335 Nb 0.665) O 3–34PbTiO 3 piezoceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021; 32: 3264-3272.
- [2] Luo J, Zhang S. Advances in the growth and characterization of relaxor-PT-based ferroelectric single crystals. *Crystals*. 2014; 4: 306-330.
- [3] Behera A, Behera A. Piezoelectric materials. *Advanced Materials: An Introduction to Modern Materials Science*. 2022; 43-76.
- [4] Ewart LM, McLaughlin EA, Robinson HC, Stace JJ, Amin A. Mechanical and electromechanical properties of PMNT single crystals for naval sonar transducers. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*. 2007; 54: 2469-2473.
- [5] Watson III B.H. Maximizing Strain Behavior and Minimizing Losses in Textured PIN-PMN-PT Piezoelectric Ceramics [dissertation]. Pennsylvania: Pennsylvania State University; 2020.
- [6] Watson III BH, Brova MJ, Fanton M, Meyer Jr RJ, Messing GL. Textured Mn-doped PIN-PMN-PT ceramics: harnessing intrinsic piezoelectricity for high-power transducer applications. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021; 41: 1270-1279.
- [7] Watson III BH, Brova MJ, Fanton MA, Meyer Jr RJ, Messing GL. Messing, Mn-and Mn/Cu-doped PIN-PMN-PT piezoelectric ceramics for high-power transducers. *Journal of the American Ceramic Society*. 2020; 103: 6319-6329.
- [8] Zhou Y, Li Q, Zhuo F, Xu C, Yan Q, Zhang Y, Chu X. Domain switching and polarization fatigue in rhombohedral PIN-PMN-PT and Mn-doped PIN-PMN-PT single crystals. *Journal of the American Ceramic Society*. 2019; 102: 6668-6679.
- [9] Amarande L, Miclea C, Tanasoiu C. Tanasoiu, Effect of excess PbO on the structure and piezoelectric properties of Bi-modified PbTiO3 ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002; 22: 1269-1275.
- [10] Lee YY, Wu L. The effect of PbO content on the properties of modified lead titanate ceramic

۴. نتیجه گیری

نمونه‌های $2\text{ mol MnN:25PIN-40PMN-35PT}$ به روش پیش ساز کلمبایت دومرحله‌ای با موفقیت سنتز شدند. در بررسی مرحله افزودن PbO اضافه به ترکیب، نمونه‌ای که PbO اضافه بعد از کلسینه‌سازی پودر به آن افزوده شد و پودر آن مجدد کلسینه شد، بالاترین خواص را در بین نمونه‌ها داشت. بنابراین نتیجه گرفته شد مناسب‌ترین مرحله افزودن PbO اضافه پس از کلسینه اول پودر و مجدداً کلسینه کردن آن است.

در بررسی مقدار PbO اضافه، نتایج نشان داد نمونه حاوی 1 Wt\% PbO اضافه، دارای خواص بهینه نسبت به نمونه‌های دیگر بود. با توجه به اینکه برای کاربرد مبدل‌های الکتروآکوستیکی پارامترهایی همچون E_c ، d_{33} و ϵ/ϵ_0 در دمای اتاق اهمیت دارد، می‌توان گفت افزودن PbO اضافه به مقدار 1 Wt\% پس از کلسینه‌سازی پودر و کلسینه مجدد آن، نتایج امیدوارکننده تری برای استفاده از آن‌ها در کاربردهای مذکور دارد.

سپاسگزاری

این مقاله، مستخرج از پایان‌نامه دکتری مصوب دانشگاه صنعتی مالک اشتر می‌باشد. نویسندگان بر خود لازم می‌دانند مراتب تشکر صمیمانه خود را از تأمین‌کنندگان بودجه و همچنین محققان مرکز رشد بلور مجتمع دانشگاهی علوم

- [21] Qi X, Sun E, Wang J, Zhang R, Yang B, Cao W. Electromechanical properties of Mn-doped Pb (In_{1/2}Nb_{1/2}) O₃-Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃-PbTiO₃ piezoelectric ceramics. *Ceramics International*. 2016; 42: 15332-15337.
- [22] Ren Z, Ye ZG. Effects of Mn-doping on PIN-PMN-PT ceramics with MPB composition. *Ferroelectrics*. 2014; 464: 130-135.
- [23] Patnaik P. *Handbook of inorganic chemicals*. New York: McGraw-Hill; 2003. P.769-771.
- [24] Wu J, Chang Y, Yang B, Zhang S, Sun Y, Guo F, Cao W. Phase transitional behavior and electrical properties of Pb (In 1/2 Nb 1/2) O 3–Pb (Mg 1/3 Nb 2/3) O 3–PbTiO 3 ternary ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2015; 26: 1874-1880.
- [25] Yang Y, Sun E, Xu Z, Zheng H, Yang B, Zhang R, Cao W. Sm and Mn co-doped PMN-PT piezoelectric ceramics: Defect engineering strategy to achieve large d₃₃ and high Q_m. *Journal of Materials Science & Technology*. 2023; 137: 143-151.
- [26] Xie Q, Hu Y, Xue S, Ma J, Zhao X, Tang Y, Wang F, Chew KH, Lin D, Luo H. Phase transition, domain structure and electrical properties of Mn-doped 0.3 Pb (In_{1/2}Nb_{1/2}) O₃-0.4 Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃-0.3 PbTiO₃ crystals. *Materials Chemistry and Physics*. 2019; 238: 121890.
- [27] Li C, Xu B, Lin D, Zhang S, Bellaiche L, Shroud T.R, Li F. Atomic-scale origin of ultrahigh piezoelectricity in samarium-doped PMN-PT ceramics. *Physical Review B*. 2020; 101: 140102.
- [28] Otoničar M, Škapin SD, Jančar B, Suvorov D. Structural diversity of the (Na_{1-x}K_x)_{0.5} Bi_{0.5}TiO₃ perovskite at the morphotropic phase boundary. *Journal of Applied Physics*. 2013; 113: 024106.
- [29] Bidault O, Goux P, Kchikech M, Belkaoumi M, Maglione M. Space-charge relaxation in perovskites. *Physical Review B*. 1994; 49: 7868.
- [30] Fang Z, Tian X, Zheng F, Jiang X, Ye W, Qin Y, Wang X, Zhang Y. Enhanced piezoelectric properties of Sm³⁺-modified PMN-PT ceramics and their application in energy harvesting. *Ceramics International*. 2022; 48: 7550-7556.
- [31] Liu W, Ren X. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics. *Physical review letters*. 2009; 103: 257602.
- resonator. *Ferroelectrics Letters Section*. 1993; 16: 103-111.
- [11] Tangkawsakul W, Sittiketkron P, Bongkarn T. Effect of Excess PbO on Crystal Structure, Microstructure and Phase Transition of Lead Titanate Ceramics. *Advanced Materials Research*. 2008; 55: 193-196.
- [12] Hosono Y, Yamashita Y, Sakamoto H, Ichinose N. Dielectric and piezoelectric properties of Pb (In_{1/2}Nb_{1/2}) O₃-Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃-PbTiO₃ ternary ceramic materials near the morphotropic phase boundary. *Japanese journal of applied physics*. 2003; 42: 535.
- [13] Leng H, Yan Y, Wang B, Yang T, Liu H, Li X, Sriramdas R, Wang K, Fanton M, Meyer RJ, Chen LQ. High performance high-power textured Mn/Cu-doped PIN-PMN-PT ceramics. *Acta Materialia*. 2020; 234: 118015.
- [14] Berksoy-Yavuz A, Mensur-Alkoy E. Enhanced Soft Character of Crystallographically Textured Mn-Doped Binary 0.675 [Pb (Mg 1/3 Nb 2/3) O 3]-0.325 [PbTiO 3] Ceramics. *Journal of Electronic Materials*. 2018; 47: 6557-6566.
- [15] Berksoy-Yavuz A, Mensur-Alkoy E, Gozutok E, Dursun S, Yilmaz H, Alkoy S. Structural and electrical properties of <001> textured 0.26 PIN-0.40 PMN-0.34 PT ternary system. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019; 30: 18548-18556.
- [16] Brova MJ, Watson III BH, Walton RL, Kupp ER, Fanton MA, Meyer Jr RJ, Messing GL. Templated grain growth of high coercive field CuO-doped textured PYN-PMN-PT ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2020; 103: 6149-6156.
- [17] Wang P, Guo Q, Li F, Xia F, Hao H, Sun H, Liu H, Zhang S. Pb (In_{1/2}Nb_{1/2}) O₃-PbZrO₃-PbTiO₃ ternary ceramics with temperature-insensitive and superior piezoelectric property. *Journal of the European Ceramic Society*. 2022; 42: 3848-3856.
- [18] Wu C, Gong W, Geng J, Cui J, Mi L, Nie J, He Q, Li J. Effects of Mn Doping on the Structure, Piezoelectric, and Dielectric Properties of Sm-Pmn-Pt Piezoceramics, Piezoelectric, and Dielectric Properties of Sm-Pmn-Pt Piezoceramics.
- [19] Watson III BH, Brova MJ, Fanton MA, Meyer Jr RJ, Messing GL. Densification and properties of oxygen sintered CuO-doped PIN-PMN-PT ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2020; 40: 3956-3964.
- [20] Lin D, Li Z, Li F, Xu Z, Yao X. Characterization and piezoelectric thermal stability of PIN-PMN-PT ternary ceramics near the morphotropic phase boundary. *Journal of alloys and compounds*. 2010; 489: 115-118.

پی نوشتها

1. Curie temperature (T_C)
2. Piezoelectric charge coefficient (d₃₃)

3. Electromechanical coupling coefficients (K_{33})
4. coercive field (E_C)
5. $\tan \delta$
6. perovskite
7. $1/Q_M$
8. two-step columbite precursor method
9. sintering temperature
10. lead oxide (PbO)
11. 2 mol % Mn:25PIN-40PMN-35PT (6Pb
($Mn_{1/3}Nb_{2/3}$) O_3 : 25Pb ($In_{1/2}Nb_{1/2}$) O_3 -34Pb
($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$) O_3 -35PbTiO₃)
12. cold press
13. x-ray diffraction (XRD)
14. dielectric constant (ϵ/ϵ_0)
15. polarization-electric field hysteresis loops (P-E loops)
16. morphotropic phase boundary (MPB)
17. tetragonal
18. rhombohedral
19. Remnant polarization (P_r)
20. Rhombohedral–tetragonal phase transition temperature (T_{r-t})