

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه تربیت معلم سبزوار

دانشگاه تربیت معلم سبزوار

دانشکده علوم پایه

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

(فیزیک گرایش حالت جامد)

پاسخ به تغییرات ابر شبکه $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ و اثر آن روی خواص فیزیکی

استاد راهنما:

دکتر جواد باعدی

استاد مشاور:

دکتر حسین اصغر رهنما

نگارش:

فاطمه غلامی

مهرماه ۹۰



سوگند نامه دانش آموختگان دانشگاه تربیت معلم سبزوار

به نام خداوند جان و خرد
کزین برتر اندیشه بر نگذرد

اینک که به خواست آفریدگار پاک ، کوشش خویش و بهره گیری از دانش استادان و سرمایه های مادی و معنوی این مرز و بوم، توشه ای از دانش و خرد گردآورده ام، در پیشگاه خداوند بزرگ سوگند یاد می کنم که در به کارگیری دانش خویش، همواره بر راه راست و درست گام بردارم. خداوند بزرگ، شما شاهدان، دانشجویان و دیگر حاضران را به عنوان داورانی امین گواه می گیرم که از همه دانش و توان خود برای گسترش مرزهای دانش بهره گیرم و از هیچ کوششی برای تبدیل جهان به جایی بهتر برای زیستن، دریغ نورزم. پیمان می بندم که همواره کرامت انسانی را در نظر داشته باشم و ممنوعان خود را در هر زمان و مکان تا سر حد امکان یاری دهم. سوگند می خورم که در به کارگیری دانش خویش به کاری که با راه و رسم انسانی، آیین پرهیزگاری، شرافت و اصول اخلاقی برخاسته از ادیان بزرگ الهی، به ویژه دین مبین اسلام، مبیانت دارد دست نیازم. همچنین در سایه اصول جهان شمول انسانی و اسلامی، پیمان می بندم از هیچ کوششی برای آبادانی و سرافرازی میهن و هم میهنانم فروگذاری نکنم و خداوند بزرگ را به یاری طلبم تا همواره در پیشگاه او و در برابر وجدان بیدار خویش و ملت سرافراز ، بر این پیمان تا ابد استوار بمانم.

نام و نام خانوادگی وامضای دانشجو

فاطمه غلامی کشتان

تقدیم بہ

روح پاک پدرم، کہ بزرگترین استاد زندگی‌م بود و بہ من آموخت آنچه را کہ در هیچ کلاسی، هیچ کتابی و هیچ استادی نمی توان یافت.

مادرم، اسطوره محبت و فداکاری،

چہ حقیرنیز بابتین واژہ ہا برای بیان آنچه کہ ہستی. با بوسہ ای بردستان پر مہرست، اشارہ بی انتہایت را ارج می نهم و تا ابد قدردان آن خواہم بود.

ہمسرم، پناہ حستگیم و امید بودنم.

پس بی‌کران پروردگار یکبار که هستی‌مان بخشد و به طریق علم و دانش، بنمون‌مان شود به بهنیشینی رهروان علم و دانش مستخرمان نمود.
باتقدیر و شکر شایسته از استاد فریخته جناب دکتر باعدی که در کمال سه‌صدر، با حسن خلق و فروتنی زحمت راهبانی این پیمان‌نامه را بر عهده گرفتند.
همچنین از استاد دل‌سوز جناب دکتر رهنما که به عنوان مشاور نقش ارزنده‌ای در انجام این پیمان‌نامه داشتند سپاسگزارم. از دیگر اساتید محترم، دکتر آزادگان، دکتر مولوی، دکتر قربانی، دکتر علوی، دکتر فرزانه و دکتر فیض‌آبادی که در مدت تحصیل خود در این دانشگاه از فضایل علمی و اخلاقی ایشان بهره‌مند شده‌ام کمال شکر و قدردانی را دارم.

از سرکار خانم سمیرا اصغری و خانم ماریا جامی به دلیل همراهی و یاری بی‌دینشان که بسیاری از سختی‌ها را برایم آسانتر نمودند سپاسگزارم.

چکیده

در این پژوهش خواص الکترونیکی شامل: نوارهای انرژی، چگالی حالت‌های کلی و جزئی و چگالی ابر الکترونی، و همچنین خواص اپتیکی از جمله: تابع دی‌الکتریک، ضریب شکست، طیف اتلاف انرژی الکترون، بازتابش اپتیکی و هدایت اپتیکی مورد بررسی قرار گرفت. ترکیبات مورد نظر سرامیک‌های فروالکتریک BaTiO_3 و $\text{BaTi}_{0.91}\text{Zr}_{0.09}\text{O}_3$ و سرامیک پارالکتریک BaZrO_3 می‌باشد. محاسبات بر اساس نظریه تابعی چگالی (DFT) با استفاده از امواج تخت تقویت شده خطی (FP-LAPW) با تقریب‌های GGA و GGA+U برای BaTiO_3 و BaZrO_3 و $\text{BaTi}_{0.91}\text{Zr}_{0.09}\text{O}_3$ انجام شده است.

به طور کلی محاسبات کار حاضر نشان می‌دهد که با اضافه کردن اتم زیرکونیوم گاف انرژی افزایش و ضریب شکست کاهش می‌یابد، که علت آن می‌تواند هیبریداسیون قوی‌تر اربیتال‌های Ti-3d نسبت به Zr-4d با اربیتال‌های O-2p باشد. محاسبات نشان می‌دهد، نتایج بدست آمده از روش GGA+U به داده‌های تجربی نزدیک‌تر است.

کلمات کلیدی: خواص الکترونیکی و اپتیکی، سرامیک‌های فروالکتریک، نظریه تابعی چگالی، تقریب‌های GGA و GGA+U.

فصل اول: معرفی ترکیبات BZT

۲	۱-۱ مقدمه.....
۲	۲-۱ سرامیک‌ها.....
۳	۳-۱ طبقه‌بندی سرامیک‌ها.....
۵	۱-۳-۱ پیزوالکتریسیته.....
۶	۲-۳-۱ پیروالکتریسیته.....
۶	۳-۳-۱ فروالکتریسیته.....
۸	۴-۱ کاربرد سرامیک‌های فروالکتریک.....
۹	۵-۱ ساختار پروسکایت.....
۱۰	۶-۱ معرفی ترکیبات BZT و کاربردها.....
۱۰	۱-۶-۱ تاریخچه‌ی اولین اکسید فروالکتریک $BaTiO_3$
۱۲	۲-۶-۱ زیرکونات باریم $BaZrO_3$
۱۳	۳-۶-۱ ترکیبات BZT.....

فصل دوم: مروری بر نظریه‌های بس ذره‌ای

۱۷	۱-۲ مقدمه.....
۱۸	۲-۲ سیستم‌های بس ذره‌ای.....
۱۸	۳-۲ تقریب بورن - اپن هایمر.....
۱۹	۴-۲ تقریب هارتری - فوک - اسلیتر.....
۲۱	۵-۲ نظریه‌ی توماس - فرمی.....
۲۲	۶-۲ نظریه‌ی تابعی چگالی.....
۲۲	۷-۲ نظریه‌های هوهنبرگ و کوهن.....
۲۳	۸-۲ معادلات کوهن - شم.....
۲۴	۹-۲ تقریب چگالی موضعی (LDA).....
۲۵	۱۰-۲ تقریب شیب تعمیم یافته (GGA).....

۲۵.....	۱۱-۲ تقریب (LDA+U).....
۲۷.....	۱۲-۲ حل معادلات کوهن-شم، انتخاب پایه و توابع موج.....

فصل سوم: نتایج خواص الکترونیکی

۳۱.....	۱-۳ مقدمه.....
۳۱.....	۲-۳ ساختار بلوری.....
۳۴.....	۳-۳ بهینه سازی پارامترهای شبکه.....
۳۶.....	۴-۳ ساختار نوارهای انرژی.....
۴۳.....	۵-۳ چگالی حالت‌های الکترونی.....
۵۲.....	۶-۳ چگالی ابر الکترونی.....

فصل چهارم: نتایج خواص اپتیکی

۶۵.....	۱-۴ مقدمه.....
۶۵.....	۲-۴ تابع دی‌الکتریک.....
۶۶.....	۱-۲-۴ قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک.....
۶۹.....	۲-۲-۴ قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک.....
۷۲.....	۳-۴ ضریب شکست.....
۷۴.....	۴-۴ طیف اتلاف انرژی الکترون (EELS).....
۷۷.....	۵-۴ بازتابش اپتیکی.....
۷۹.....	۶-۴ هدایت اپتیکی.....
۸۲.....	مراجع.....
۸۵.....	مقاله.....

فصل اول

معرفی ترکیبات BZT

۱-۱ مقدمه

در این فصل ابتدا نگاهی اجمالی به تاریخچه‌ی پیدایش سرامیک‌ها خواهیم داشت؛ سپس با انواع سرامیک‌ها آشنا می‌شویم. همچنین خواص الکتریکی آن‌ها از قبیل خاصیت پیزوالکتریسته، پیروالکتریسته و فروالکتریسته را شرح می‌دهیم. و در پایان ویژگی‌ها و کاربردهای ترکیبات تیتانات باریم و زیرکونات باریم و زیرکونات تیتانات باریم را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

۲-۱ سرامیک‌ها

به موادی که بخش عمده‌ی تشکیل دهنده‌ی آن‌ها غیر فلزی و غیر آلی باشند، سرامیک گفته می‌شود. این تعریف نه تنها سفالینه‌ها، چینی‌ها، دیرگدازها، محصولات رسی سازه‌ای، ساینده‌ها، سیمان و شیشه را در بر می‌گیرد، بلکه شامل آهنرباهای سرامیکی، لعاب‌ها، فروالکتریک‌ها، شیشه-سرامیک‌ها، سوخت‌های هسته‌ای و... نیز می‌شود.

سرامیک کلمه‌ای یونانی است؛ از گذشته‌های دور در صنعت ساختمان به گل پخته شده و سفال، به هر شکل و اندازه‌ای (مانند آجر، کاشی، موزاییک)، سرامیک می‌گفت‌اند. بنابراین از همین نکته می‌توان دریافت که سرامیک‌ها ریشه‌ی تاریخی عمیقی دارند به طوری که اکثر تاریخ نگاران آغاز استفاده و ساخت سرامیک‌ها را در حدود ده هزار سال قبل از میلاد مسیح می‌دانند (بدیهی است که این تاریخ مربوط به سرامیک‌های سنتی است). چرخ سرامیک (از نوع تولید ظروف) یکی از قدیمی‌ترین ماشین‌هایی است که بشر به ساخت آن اقدام نموده است.

در گذشته سرامیک بیشتر برای زینت معابد، آرامگاه‌ها، کلیساها و... به کار برده می‌شد. حدود سه هزار سال قبل از میلاد مسیح برای اولین بار یونانی‌ها متوجه شدند که اگر سرامیک در ابعاد کوچک ساخته شود دارای مقاومت بیشتری خواهد بود، به همین دلیل به ساخت سرامیک‌هایی با ابعاد کوچکتر روی آوردند. تولید کاشی و سرامیک در ایران نیز از قدمتی طولانی برخوردار است. لغت کاشی برگرفته از قومی آریایی نژاد به نام «کاش» است. هنر کاشیکاری از دیرباز در تزیین مساجد و اماکن مذهبی مورد استفاده قرار می‌گرفته است.

سرامیک‌ها به دلیل خواص منحصر بفرد از جمله دیرگدازی بالا، سختی زیاد، مقاومت در برابر خوردگی، نسبت به سایر مواد کاربرد گسترده‌تری در صنعت دارند. در سال‌های اخیر پیشرفت در دنیای سرامیک‌های مدرن رشد بی‌سابقه‌ای داشته است و در زمینه‌های بسیاری از قبیل پزشکی، الکترونیک و هوافضا مورد استفاده قرار گرفته است.

۳-۱ طبقه‌بندی سرامیک‌ها

در رده بندی سرامیک‌ها آن‌ها را می‌توان به دو رده‌ی سنتی و پیشرفته تقسیم کرد. از دسته‌ی سرامیک‌های سنتی می‌توان به کاشی، سفال، چینی، شیشه، گچ، سیمان و... اشاره کرد؛ اما یک گروه بزرگ و متنوع از مواد را سرامیک‌های پیشرفته یا صنعتی تشکیل می‌دهند که برای کاربردهای وسیعی جهت مصارف خاص تولید می‌شوند. این بدان معناست که هیچ گونه تعریف مشخصی برای سرامیک‌های پیشرفته وجود ندارد. در واقع به مواد سرامیکی با خواص مکانیکی، الکتریکی، حرارتی، بیولوژیکی و شیمیایی بسیار بالا سرامیک‌های پیشرفته می‌گویند.

سرامیک‌های پیشرفته را از لحاظ ساختار شیمیایی به صورت زیر طبقه‌بندی می‌کنند:

- سرامیک‌های اکسیدی: مانند برلیا (BeO) - تیتانیا (TiO₂) - آلومینا (Al₂O₃) - زیرکونیا (ZrO₂) - منیزیا (MgO)
- سرامیک‌های غیر اکسیدی: مانند نیتrideها - کاربیدها - بوریدها - سیلیکیدها
- سرامیک‌های کامپوزیتی: که ترکیبی از سرامیک‌های اکسیدی و غیراکسیدی هستند. مانند BaTiO₃، PLZT، PZT، PT، (سرامیک‌های فروالکتریک)، BaZrO₃، PbZrO₃ و... [۱ و ۲].

برخی از کاربردهای مواد سرامیکی پیشرفته در جدول (۱-۱) آورده شده است؛

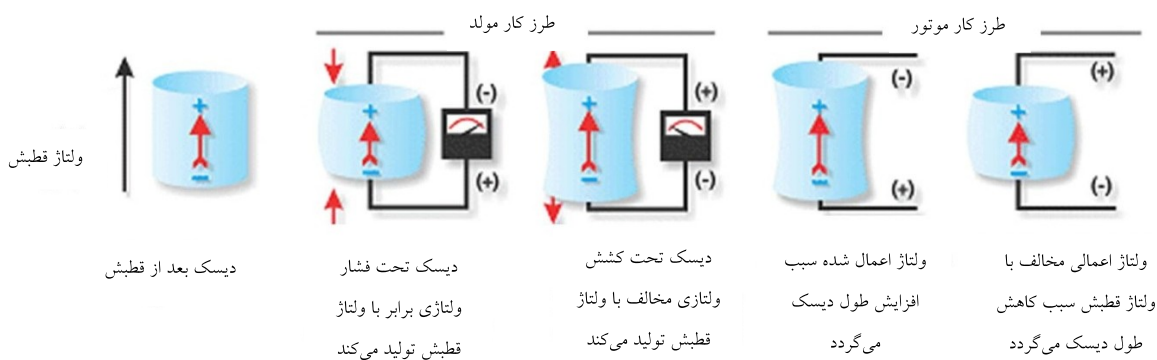
جدول (۱-۱): برخی از کاربردهای مواد سرامیکی پیشرفته

ارتوپدی، ستون فقرات، دندانپزشکی، ساخت مفاصل مصنوعی	پزشکی
موتورهای سفینه‌ها و هواپیماها، موتورهای خودروهای دیزلی و موتورهای دریایی	پوشش‌های سرامیکی
خازن‌ها، سرامیک‌های پیزوالکتریک، LED های قدرتمند (سیستم های سبک)، گوشی‌های موبایل، عایق‌ها، زیرلایه‌ها، پکیج IC	سرامیک‌های الکتریکی و الکترونیکی
قطعات موتور گرمایی، درزگیرها، ابزار و تیغه‌های برش، ابزار ضد فرسایشی برای شکل دهی فلزات، قطعات مورد استفاده در دما و انرژی بالا، قطعاتی برای ماشین‌های نساجی، لوله‌ها و میله‌ها برای مقاومت فیوز و محترق‌های گازی	سرامیک‌های ساختمانی
تسلیحات سرامیکی برای هواپیماها و خودروهای نظامی	هوافضا و تسلیحات
باتری‌های سوختی، موتورهای هیبریدی، کاتالیزورهای خودروسازی، کاتالیزورهای آگروزهای دیزلی، گیج‌های سوخت، کنترل کننده‌های فشار تایر	صنعت خودرو
فلزات مذاب، گازهای گرم	فیلترها
تجهیزات کوره‌ای، قطعات حمل فولاد مذاب، پوشش‌ها، نازل‌ها، عایق‌های حرارتی	محصولات دیر گداز خاص

همانطور که اشاره شد یک دسته از سرامیک‌های کامپوزیتی را سرامیک‌های فروالکتریک مانند BaTiO_3 و PbTiO_3 و PZT و تشکیل می‌دهند. سرامیک‌های فروالکتریک، سرامیک‌هایی هستند که خاصیت فروالکتریسیته را از خود نشان می‌دهند. برای آشنایی بیشتر با سرامیک‌های فروالکتریک ابتدا به بررسی خواص الکتریکی سرامیک‌ها از قبیل پیزوالکتریسیته، پیروالکتریسیته و فروالکتریسیته می‌پردازیم.

۱-۳-۱ پیزوالکتریسیته

خاصیت پیزوالکتریسیته اولین بار در سال ۱۸۸۰ توسط پیر و ژاکوب کوری^۱ در طی مطالعات سیستماتیکی اثر فشار در تولید بار الکتریکی، در بلورهای کوارتز، کهربا و نمک راشل کشف شد. برخی از بلورها هنگامی که تحت تأثیر فشار (تنش مکانیکی) قرار می‌گیرند قطبیده می‌شوند و این بدین معنی است که تنش خارجی باعث یک تغییر شکل (کرنش) در بلور به گونه‌ای می‌شود که، مرکز ثقل بارهای مثبت و منفی بر هم منطبق نباشد. به طور کلی سیستم‌های بلوری را می‌توان به ۳۲ گروه نقطه‌ای (یا دسته بندی بلوری) مختلف تقسیم کرد. که با استفاده از عناصر تقارنی به دست آمده‌اند، که عناصر تقارنی در علم بلورشناسی عبارتند از: مرکز تقارن، محور دوران، صفحات آینه‌ای و ترکیب آن‌ها. از این ۳۲ گروه نقطه‌ای، ۲۱ دسته از آن‌ها فاقد مرکز تقارن‌اند و از این تعداد ۲۰ دسته دارای خواص پیزوالکتریک هستند. یک دسته از این ۲۱ گروه اگر چه فاقد تقارن مرکزی است ولی پیزوالکتریک نمی‌باشد. (گروه نقطه‌ای ۴۳۲، فاقد مرکز تقارن است ولی بخاطر عناصر تقارنی ترکیبی دیگر پیزوالکتریک نیست). همانطور که گفته شد فقدان مرکز تقارن برای وجود پیزوالکتریسیته بسیار مهم است. بنابراین بین خاصیت پیزوالکتریک و تقارن بلور رابطه‌ی مهمی وجود دارد. در هر بلور که مرکز تقارن وجود داشته باشد خاصیت پیزوالکتریسیته مشاهده نخواهد شد. پدیده‌ی تولید الکتریسیته در نتیجه‌ی اعمال فشار مکانیکی به اثر پیزوالکتریک مستقیم معروف است. همان‌طور که در شکل (۱-۱) مشاهده می‌کنیم اثر پیزوالکتریک مستقیم همواره با اثر پیزوالکتریک معکوس همراه است، این پدیده زمانی اتفاق می‌افتد که یک قطعه پیزوالکتریک در یک میدان الکتریکی قرار گیرد، در این حالت ماده تنش‌های مکانیکی از خود بروز می‌دهد (ابعاد نمونه تغییر می‌کند). اثر پیزوالکتریسیته خطی و برگشت پذیر است و مقدار قطبش به مقدار فشار بستگی دارد و علامت بار ایجاد شده نیز به نوع فشار (کشش یا تراکم) وابسته است [۷ و ۶ و ۵ و ۴].



شکل (۱-۱): اثر پیزوالکتریک مستقیم و معکوس

^۱ Pierre and Jacques Curie

۱-۳-۲ پیروالکتریسته

به القاء بار الکتریکی آزاد در ماده، در اثر تغییر دما اثر پیروالکتریسته گفته می‌شود. پدیده‌ی پیروالکتریسته ۳۱۵ سال قبل از میلاد توسط تئو فراستوس^۱ کشف شد. بلور تورمالین از دیگر موادی است که خواص مشابهی از خود نشان می‌دهد. کلمه‌ی پیروالکتریسته اولین بار توسط بروستر^۲ در سال ۱۸۲۴ برای چنین اثری انتخاب شد. پیرو از کلمه‌ی فایر به معنی آتش گرفته شده است. از نظر کمی اثر پیروالکتریک با یک بردار توصیف می‌شود.

$$P_s = \pi \Delta T$$

P_s قطبش خود بخودی، π ضریب پیروالکتریسته و ΔT تغییرات دما است. چون مواد پیروالکتریک قطبی‌اند بنابراین غالباً خواص پیزوالکتریکی را از خود نشان می‌دهند. از ۲۰ گروه نقطه‌ای که خاصیت پیزوالکتریک دارند، ۱۰ گروه دارای یک محور قطبی یگانه بوده و پیروالکتریک‌اند. از این نوع سرامیک‌ها استفاده‌ی زیادی به ویژه برای کنترل دقیق دما می‌شود. بلور-های پیروالکتریک اساساً در آشکار سازهای تابش فرو سرخ به کار می‌روند. از جمله موادی که خاصیت پیروالکتریکی دارند می‌توان به سرامیک‌های $PbTiO_3$ و $LiTiO_3$ و بلور TGS (تریگلیسین سولفات)^۳ و... اشاره کرد [۸].

۱-۳-۳ فروالکتریسته

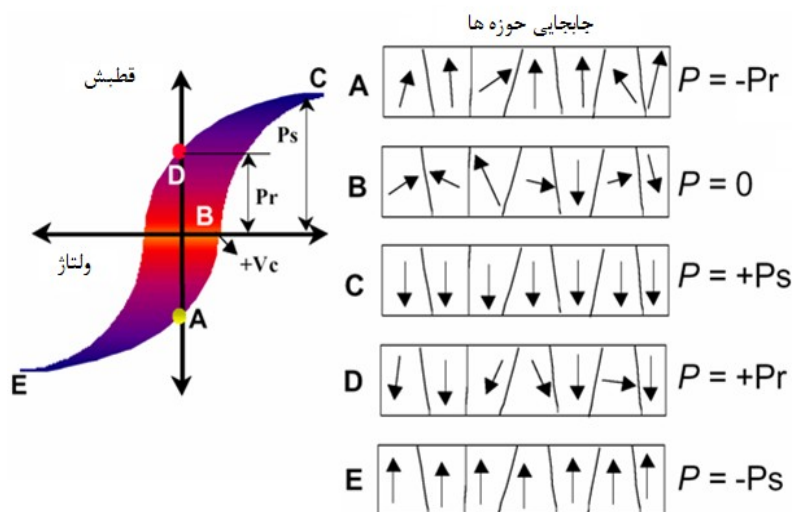
فروالکتریسته که به مفهوم وجود دو قطبی‌های خود بخودی در یک بلور می‌باشد برای اولین بار در نمک راشل در سال ۱۹۲۱ کشف گردید. ارتباط بین فروالکتریسته و پیزوالکتریسته و پیروالکتریسته مسئله‌ای بود که در این بین مطرح شد که آیا برای بروز خواص پیروالکتریک و پیزوالکتریک، ماده حتماً باید فروالکتریک باشد یا اینکه الزامی وجود ندارد. به طور کلی پدیده‌ی فروالکتریسته زمانی رخ می‌دهد که انرژی به دست آمده در اثر میدان موضعی از انرژی مورد نیاز برای ایجاد دو قطبی‌ها بیشتر باشد. بلورهای فروالکتریک حتی در غیاب میدان الکتریکی خارجی از خود گشتاور دو قطبی الکتریکی نشان می‌دهند. در حالت فروالکتریک، مرکز بارهای مثبت و منفی بر هم منطبق نبوده و در نتیجه در ماده قطبش ماکروسکوپی خواهیم داشت. همان طور که اشاره شد در پدیده‌ی پیزوالکتریک نیز همین عدم انطباق اتفاق می‌افتد، با این تفاوت که منشاء تنش در پیزوالکتریک، خارجی است ولی در فروالکتریک‌ها ناشی از انرژی اندر کنش خود دو قطبی‌هاست.

^۱ Theo Phrastus

^۲ Brewster

^۳ Triglycin Sulphate $(NH_2CH_2COOH)_3H_2SO_4$

یکی از خصوصیات اصلی فروالکتریک‌ها، وجود حلقه‌ی پسماند^۱ است. پسماند به معنی عقب ماندن است، یعنی بردار قطبش نسبت به بردار میدان الکتریکی (ولتاژ) عقب می‌ماند. همچنین این مواد از ناحیه‌هایی به نام حوزه تشکیل یافته‌اند که در آن، حوزه‌ها دارای سمت گیری‌های بلورشناسی تصادفی در جهت‌های مختلف هستند. با اعمال یک میدان الکتریکی به ماده‌ای که قطبش ماکروسکوپی ندارد می‌توان جهت‌گیری حوزه‌ها را به سمت این میدان متمایل نمود. با افزایش این میدان، همسویی حوزه‌ها بیشتر شده تا اینکه به یک حد بیشینه و اشباع می‌رسد. با قطع میدان حوزه‌ها تقریباً در همان حالت باقی خواهند ماند. با عوض کردن جهت میدان و افزایش میدان می‌توان جهت گیری حوزه‌ها را مجدداً عوض نموده تا به یک حد اشباع برسد. با کاهش میدان در جهت معکوس، حلقه‌ای را مشاهده خواهیم کرد که بیان‌گر تغییرات قطبش بر حسب میدان اعمالی است. این حلقه را حلقه‌ی پسماند می‌نامند، که در شکل (۲-۱) مشاهده می‌شود.



شکل (۲-۱): حلقه‌ی پسماند و جهت‌گیری حوزه‌ها در یک ماده‌ی فروالکتریک

در شکل (۲-۱) نقاط A و D وضعیت‌های پایدار به ازای $V=0$ است. V_c میدان لازم برای اینکه قطبش صفر شود. P_s از تقاطع مماس قسمت خطی CD با محور قطبش برون یابی می‌شود. پدیده‌ی فروالکتریسیته عموماً در دمای خاصی به نام دمای کوری^۲ از بین می‌رود. در دماهای بالاتر ماده به فاز پارالکتریک رفته و قطبش کلی را نخواهد داشت. برای تعیین این دما راه‌های مختلفی وجود دارد که از آن جمله می‌توان استفاده از حلقه‌ی پسماند و نیز بررسی تغییرات ثابت دی‌الکتریک با دما را نام برد [۹۱۰].

^۱ Hysteresis Loop
^۲ Curie Temperature

حال می‌توان نتیجه گرفت که فروالکتریک‌ها گروه بخصوصی از پیروالکتریک‌ها می‌باشند که دو یا چند راستای قطبی دارند. جهت قطبش در فروالکتریک‌ها بوسیله‌ی میدان الکتریکی قابل تغییر و معکوس شدن می‌باشد. تمام بلورهای فروالکتریک پیروالکتریک هستند، زیرا شرایط تقارنی برای آن که یک بلور فروالکتریک باشد پیچیده‌تر از شرایط پیروالکتریک است. در مورد پیروالکتریک کافیت که گروه نقطه‌ای فاقد مرکز تقارن باشد، ولی در مورد فروالکتریک‌ها این راستای نامتقارن توسط تنش مکانیکی یا میدان الکتریکی خارجی ایجاد می‌شود. از این رو همه‌ی پیروالکتریک‌ها، فروالکتریک نیستند که مثال بارز آن بلور کوارتز است.

۴-۱ کاربرد سرامیک‌های فروالکتریک

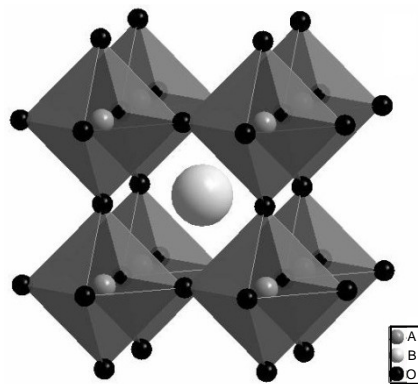
در سال ۱۹۶۵ چندین شرکت ژاپنی بر روی فرآیند تولید و نیز کاربردهای جدید وسایل پیروالکتریکی متمرکز شدند، موفقیت محققین ژاپنی موجب شد تا محققین دیگر کشورها نیز به سمت تحقیقات در این زمینه جذب شود؛ و امروزه استفاده از این مواد در بسیاری از رشته‌ها از جمله کاربردهای پزشکی، ارتباطات، کاربردهای نظامی و صنعت خودرو گسترش یافته است. به طور نمونه مواد فروالکتریک در بسیاری از تجهیزات الکتریکی از جمله در تابلوهای هوشمندی که در اتوبان‌ها نصب شده مورد استفاده قرار می‌گیرد. این مواد از عناصری تشکیل شده‌اند که می‌توانند سریعاً در حالت‌های مختلف حافظه‌ی الکترونیکی با استفاده از میزان کمی انرژی تغییر حالت دهند. همچنین از خازن‌های فروالکتریکی برای ساخت حافظه‌های با دسترسی تصادفی (RAM)^۱ فروالکتریکی در کامپیوترها و همچنین در دستگاه‌های فراصوت پزشکی (اولتراسونیک)، دوربین‌های مادون قرمز با کیفیت بالا، سنسورهای آتش، ردیاب صوتی (سونار)، سنسورهای ارتعاشی، انژکتورهای سوخت در موتورهای دیزلی، سیستم ترمز ضد قفل (ABS) استفاده می‌شود. مواد فروالکتریک همچنین در خازن‌های با ثابت دی‌الکتریک بالا مخصوصاً خازن‌های چند لایه (MLC)، کلیدها، استارتر موتورها و تنظیم کننده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. کاربرد سرامیک‌های فروالکتریک در حوزه‌های الکترو-اپتیک و فوتونیک نیز بسیار متنوع و فراگیر است [۱۱ و ۱۲]. معمولاً سرامیک‌های فروالکتریک را بر اساس ساختار بلوریشان به گروه‌های مختلف دسته‌بندی می‌کنند، از جمله این گروه‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

^۱ Random Access Memories

۱-پروسکایت^۱، ۲-تنگستن-برنز^۲، ۳-پیروکلر^۳، ۴-ساختار لایه بیسموت^۴.
 اما سرامیک‌هایی همچون $BaTiO_3$ ، PLZT، PZT، PT، PMN و... نشان می‌دهند که قسمت عمده‌ای از سرامیک‌های فروالکتریک ساخته شده در دنیای امروزی، اکسیدهایی با ساختار پروسکایت هستند. به بیان دیگر دسته‌ی پروسکایت (ABX_3) از لحاظ اقتصادی به مراتب از سه گروه دیگر دارای اهمیت بیشتری هستند [۱۳].

۵-۱ ساختار پروسکایت

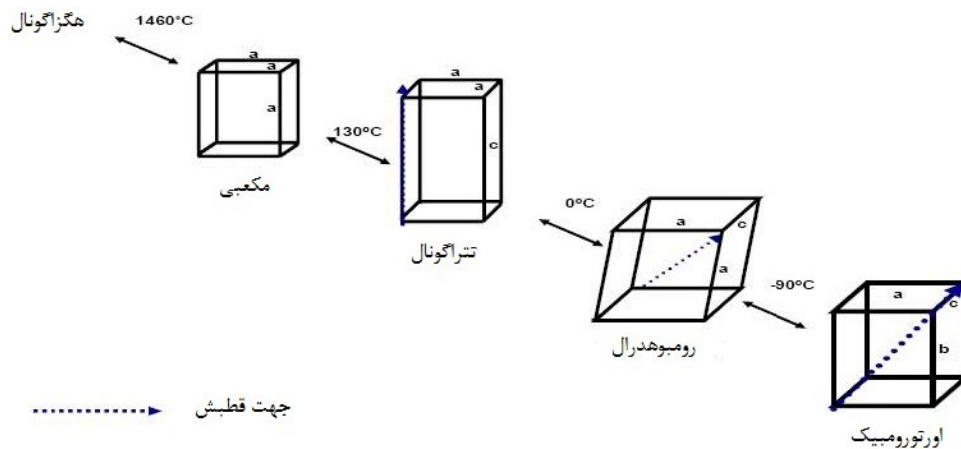
ساختار اکسیدهای پروسکایت گونه با فرمول ABO_3 که در شکل (۱-۳) مشاهده می‌شود، ساده-ترین آرایش اتمی است که در آن A کاتیونی دو ظرفیتی است که اکسیدهایی به صورت AO و B کاتیونی چهار ظرفیتی است که اکسیدهایی به صورت BO_2 تشکیل می‌دهند. اتم‌های اکسیژن در حالت اکتاهدرال قرار دارند و اتم‌های کوچکتر (Ti، Zr، Sn و...) به صورت آرایش مربعی با اتم‌های اکسیژن پیوند خورده‌اند. این کاتیون‌های کوچکتر فضای اکتاهدرال مرکزی را اشغال کرده‌اند (موقعیت‌های B) و کاتیون‌های بزرگتر (Pb، Ba، Sr و...) در گوشه‌های سلول واحد (موقعیت A) جای می‌گیرند.



شکل (۱-۳): ساختار پروسکایت ABO_3

ساختار بلوری پروسکایت‌ها می‌تواند به صورت‌های مختلفی از جمله مکعبی، تتراگونال، اورتورومبیک و رومبوهدرال وجود داشته باشد. با کمی تغییر مکان و جابه‌جایی اتم‌ها می‌توان ساختار پروسکایت ایده‌ال را از مکعبی به تتراگونال، اورتورومبیک یا رومبوهدرال تغییر داد. شکل (۱-۴) تغییر ساختار بلوری $BaTiO_3$ با دما را نمایش می‌دهد [۱۴ و ۱۵].

^۱ Perovskite
^۲ Tungsten-Bronze
^۳ Pyrochlore
^۴ Bismuth layer-structure



شکل (۱-۴): وابستگی ساختار بلوری پروسکایت $BaTiO_3$ به دما

۶-۱ معرفی ترکیبات BZT و کاربردها

۱-۶-۱ تاریخچه‌ی اولین اکسید فروالکتریک $BaTiO_3$

لانگوین^۱ در طی جنگ جهانی اول مبدل اولتراسونیک پیزوالکتریکی را ساخت که موفقیت او باعث ایجاد زمینه‌های استفاده از مواد پیزوالکتریک در وسایل ردیاب زیر آب شد. اولین گروه بلور-های فروالکتریک تولید شده، از خانواده‌ی فسفات‌ها یا آرسنات‌ها است که معروف‌ترین آن‌ها پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات (KDP)^۲ می‌باشد که در سال ۱۹۳۵، توسط باسچ^۳ و شرر^۴ کشف شد. در آن زمان، تصور می‌شد که وجود پیوند هیدروژنی برای ایجاد اثر فروالکتریسته و ایجاد ناپایداری قطبی الزامی است، به همین علت انگیزه‌ی کمی برای جستجوی این خاصیت در مواد دیگر مانند اکسیدهای فاقد هیدروژن وجود داشت. در طی جنگ جهانی دوم، تحقیقات در زمینه‌ی مواد پیزوالکتریک بوسیله‌ی آمریکا، روسیه و ژاپن بسط داده شد تا اینکه در سال ۱۹۴۵ بطور اتفاقی خاصیت فروالکتریسته در ماده‌ی سرامیکی تیتانات باریم ($BaTiO_3$) کشف شد. این ترکیب اولین فروالکتریک بدون پیوند هیدروژنی بود. در آن زمان به علت جنگ تحقیقات علمی مخصوصاً در ایالات متحده آمریکا از سرعت بالایی برخوردار بود. اما محدودیت‌های ساخت این مواد از تجاری شدن آن‌ها جلوگیری می‌کرد. سرامیک تیتانات باریم از ثابت دی‌الکتریک فوق‌العاده بالایی برخوردار بود. بررسی‌ها برای درک ماهیت ناهنجار دی‌الکتریک در این سرامیک نشان دادند که ثابت دی‌الکتریک بالای $BaTiO_3$ ناشی از خاصیت فروالکتریکی آن است [۱۶].

^۱ Langevin

^۲ KH_2PO_4

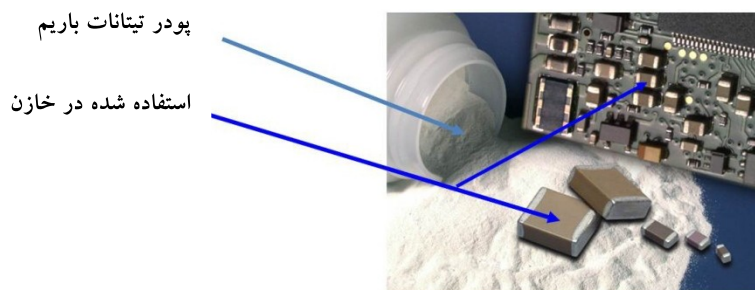
^۳ Busch

^۴ Scherrer

تیتانات باریم یکی از مهم‌ترین اکسیدهای فروالکتريک از خانواده‌ی جامدات بلوری با ساختار پروسکایت است که در آن باریم فلز قلیایی خاکی و تیتانیم یک فلز واسطه می‌باشد. این ماده در دما-های بالا پارالکتريک و دارای ساختار پروسکایت مکعبی با گروه فضایی $Pm3m$ و در دمای اتاق دارای ساختار تراگونال با گروه فضایی $P4mm$ است [۱۳].

پس از گذشت بیش از نیم قرن از کشف تیتانات باریم، هنوز هم این ماده جزء مهم‌ترین سرامیک‌های فروالکتريک به شمار می‌رود و تحقیقات فراوانی بر روی تک بلور و سرامیک $BaTiO_3$ انجام شده است. این ماده دارای خاصیت فروالکتريسیته، پیزوالکتريسیته و همچنین پیروالکتريسیته می‌باشد. این ماده جزء مواد اپتیکی غیر خطی می‌باشد که آن را کاندیدای خوبی برای کاربردهای الکترو-اپتیکی ساخته است. همچنین در صنعت الکترونیک به طور گسترده در ساخت خازن‌های با ظرفیت بالا و حسگرهای پیزوالکتريک استفاده می‌شود.

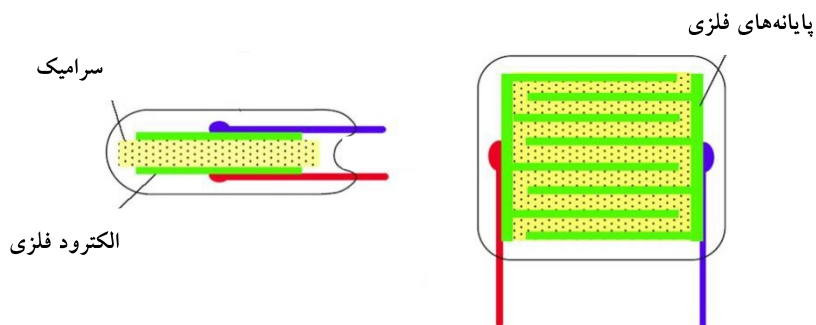
تا قبل از کشف $BaTiO_3$ ماده‌ی اصلی مورد استفاده در خازن‌ها میکا بود. لایه‌ی نازک $BaTiO_3$ نیز در موارد زیادی کاربرد دارد؛ از جمله در آشکارسازهای پیروالکتريک، خازن‌های لایه نازک، حافظه‌ی غیرفرار، صفحه نمایش، وسایل الکترواپتیکی، موج‌برها و مواد لومینسانس (درخشان). نمونه‌هایی از کاربرد این ماده در صنعت الکترونیک در شکل‌های (۱-۵) تا (۱-۷) مشاهده می‌شود [۱۷].



پودر تیتانات باریم

استفاده شده در خازن

شکل (۱-۵): پودر تیتانات باریم



سرامیک

الکتروود فلزی

پایانه‌های فلزی

شکل (۱-۶-ب): خازن سرامیکی تک لایه

شکل (۱-۶-الف): خازن سرامیکی چند لایه



شکل (۷-۱): حافظه فروالکتريکی با دسترسی تصادفی غیر فرار (FRAM)

۱-۶-۲ زیرکونات باریم $BaZrO_3$

زیرکونات باریم دارای ساختار پروسکایت است که در سال‌های گذشته به طور مداوم مورد توجه قرار گرفته است. سرامیک $BaZrO_3$ دارای سیستم بلوری مکعبی متقارن و پارالکتريک می‌باشد. در بین پروسکایت‌های اکسیدی مکعبی، $BaZrO_3$ از گذار فاز در محدوده‌ی دمایی زیر 4K تا بالای 1600K پیروی نمی‌کند. به بیان دیگر چون یون Zr دقیقاً در مرکز نقطه‌ی تقارن شبکه واقع شده است، این سرامیک در تمام دماها در فاز پارالکتريک می‌باشد.

زیرکونات باریم دارای خصوصیات قابل توجهی است که در زیر به تعدادی از آنها و کاربردها در صنایع مختلف اشاره شده است؛

- در صنعت مواد مقاوم و نسوز: در واقع این ماده، سرامیکی با نقطه‌ی ذوب (2600°C) و واکنش پذیری شیمیایی پایین نسبت به ترکیبات خورنده می‌باشد. به همین دلیل به عنوان ماده‌ی بوت-ای برای واکنش و سینتر کردن (کلوخه سازی) مواد ابررسانای T_c بالا و با کیفیت خوب مانند YBCO استفاده می‌شود.

- در صنعت هوا فضا: خاصیت ترمومکانیکی این ماده سبب شده که از آن به عنوان روکش سد گرمایی در جت‌های مافوق صوت و همچنین برای کاربردهای حساس در دمای بالا در جو هیدروژن‌دار و ایستگاه فضایی استفاده شود.

- زیرکونات باریم به علت مقاومت گرمایی که از خود نشان می‌دهد در الکتروسرامیک‌ها و عدسی‌های نورشکن مورد استفاده قرار می‌گیرد.

- این ماده توانمندی خود را به عنوان یک ماده‌ی رسانای پروتون در گستره‌ای از وسایل الکتروشیمیایی اثبات کرده است. به عنوان مثال در سلولهای سوختی، سلولهای الکترولیز، پمپ‌های