

# فصل اول:

## معرفی پدیده‌های

## فروالکتریسیته و پیزوالکتریسیته

## مقدمه [1]

فروالکتریسیته پدیده‌ای است که در سال ۱۹۲۱ کشف شد. این نام برگرفته از فرومغناطیس<sup>۱</sup> است، که این به علت مشابهت رفتار مغناطیسی و الکتریکی بین آنها است. هر چند که گاهی اوقات این نام‌گذاری گمراه کننده است. فرو الکتریسیته<sup>۲</sup>، الکتریسیته سیگنت<sup>۳</sup> نیز نامیده می‌شود. سیگنت یا نمک راشل<sup>۴</sup> جزء اولین موادی است که خواص فروالکتریسیته از قبیل: قطبش خودبه‌خودی<sup>۵</sup> در کمتر از دمای کوری<sup>۶</sup>، حوزه‌های فروالکتریک<sup>۷</sup> و حلقه پسماند<sup>۸</sup> فروالکتریسیته از خود نشان می‌دهند. در سال ۱۹۵۰ یک جهش بزرگ در کشف مواد فروالکتریک بوجود آمد و آن استفاده همه جانبه از تیتانات باریم<sup>۹</sup> به‌عنوان پایه سرامیک‌ها در کاربرد خازنی و وسایل تبدیل کننده پیزوالکتریک<sup>۱۰</sup> بوده است. سپس سرامیک‌هایی مانند  $\text{PbTiO}_3$ <sup>۱۱</sup>، PZT<sup>۱۲</sup>، PLZT<sup>۱۳</sup> و فروالکتریک‌های ریلکسور<sup>۱۴</sup> مشابه PMN<sup>۱۵</sup>

<sup>1</sup> ferromagnetic

<sup>2</sup> ferroelectricity

<sup>3</sup> seignette electricity (که همان) potassium sodium tartrate با فرمول  $\text{kNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

<sup>4</sup> Rochelle salt (RS)

<sup>5</sup> spontaneous polarization

<sup>6</sup> curie point

<sup>7</sup> ferroelectric domains

<sup>8</sup> ferroelectric hysteresis loop

<sup>9</sup> Barium titanate

<sup>10</sup> piezoelectric

<sup>11</sup> lead titanate

<sup>12</sup> lead zirconate titanate

<sup>13</sup> lead lanthanum zirconate titanate

گسترش یافته و در موارد مختلفی مورد استفاده قرار گرفتند و با توسعه روند ساخت سرامیک‌ها و تکنولوژی فیلم‌های نازک کاربردهای جدید بسیاری آشکار شد. در ابتدا استفاده از سرامیک‌های فروالکتریک محدود به کاربردهای ظرفیتی و استفاده از فیلم‌های نازک فروالکتریک<sup>۱۶</sup> محدود به حافظه‌های غیر فرار<sup>۱۷</sup> و استفاده از مواد فروالکتریک محدود به وسایل تصویربرداری التراسونیک<sup>۱۸</sup> و محرک‌ها<sup>۱۹</sup> و استفاده از مواد الکتروپتیک محدود به ذخیره‌سازی داده‌ها و نمایشگرها بود.

در چند دهه اخیر بسیاری از کتاب‌ها، پدیده فروالکتریسیته را شرح داده و نوشته‌اند. در این بخش سعی بر این است که اصول اولیه حاکم بر پدیده فروالکتریسیته و موادی که این خواص را دارا می‌باشند مطرح کنیم. یک سری از سرامیک‌های فروالکتریک عمومی شرح داده شده‌اند.

## ۱-۱- خواص عمومی فروالکتریسیته

### ۱-۱-۱- تقارن بلوری

ساختار شبکه‌ای توسط یاخته بسیط براوه<sup>۲۰</sup> که تقارن حاکم بر شبکه بلور است، تشریح می‌شود. با وجود اینکه هزاران بلور در طبیعت وجود دارد، همه آنها در ۲۳۰ طبقه (گروه) تقارن میکروسکوپی یا گروه‌های فضایی مبتنی به عناصر تقارن دسته‌بندی می‌شوند. اغلب بلورها دارای عناصر تقارن هستند که در شبکه بلور تکرار می‌شوند. فعالیت هر تک عنصر تقارن بیانگر الگوی تقارن غیر قابل تغییر است. در مطالعه خواص فیزیکی بلورها تنها توجه به عناصر تقارن، نه موقعیت‌های مربوط به آنها، مهم هستند. بنابراین اگر تنها عناصر تقارن در نظر گرفته شوند، عناصر تقارنی ماکروسکوپی در بلورها تنها حول یک مرکز تقارن کاهش می‌یابند. نقشه آینه‌ای ۱و۲و۳و۴ یا ۶، محورهای چرخشی چند لایه ۱و۲و۳و۴ یا ۶ و محور چرخشی وارونه و ترکیبی از این عناصر تقارنی تقارن ماکروسکوپی را می‌سازند. ترکیب این عناصر تقارن، تقارن ماکروسکوپی که به دست می‌دهد که گروه‌های مرکزی (گروه‌های نقطه‌ای) نامیده می‌شود و بوسیله ۲۳۰ گروه فضایی که فقط در ۳۲ گروه مرکزی هستند نشان داده می‌شود.

۳۲ گروه نقطه‌ای تقسیم بندی دیگری می‌سازند الف) بلورهای با تقارن مرکزی<sup>۲۱</sup> ب) بلورهای

<sup>14</sup> relaxor ferroelectric

<sup>15</sup> lead magnesium niobate

<sup>16</sup> ferroelectric thin films

<sup>17</sup> non volatile memories

<sup>18</sup> medical ultrasound imaging

<sup>19</sup> actuators

<sup>20</sup> Bravais unit cell

<sup>21</sup> crystals having center of symmetry

که دارای تقارن مرکزی نیستند. بلورهایی که دارای تقارن مرکزی اند (شامل ۱۱ گروه مرکزی)، این گروه‌های مرکزی از خود قطبش<sup>۲۲</sup> نشان می‌دهند. ۲۱ گروه نقطه‌ای (مرکزی) باقی‌مانده دارای تقارن مرکزی نیستند. یک بلور بدون تقارن مرکزی دارای یک تا مقدار زیادی محورهای چرخشی بلورنگاری<sup>۲۳</sup> منحصر به فرد می‌باشد. تمام گروه‌های مرکزی بدون تقارن مرکزی شامل ۴۳۲ گروه مرکزی که دارای محورهای چرخشی منحصر به فرد هستند اثر پیزوالکتریک از خود نشان می‌دهند. اثر پیزوالکتریسیته می‌تواند در مواد بلوری معین ظاهر شود و در اثر فشار مکانیکی بار الکتریکی همزمان تولید کند. این مطلب توسط برادران کوری<sup>۲۴</sup> در سال ۱۸۸۰ کشف شد. مواد پیزوالکتریک هنگامی که در اثر ولتاژ تغییر شکل هندسی می‌دهند نتیجه معکوس از خود نشان می‌دهند. اثرات مستقیم و معکوس پیزوالکتریک بوسیله تانسور علامت‌گذاری و بیان می‌شوند:

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk} \quad (1-1) \quad \text{اثر مستقیم}$$

$$\varepsilon_{ij} = d_{kij} E_k \quad (2-1) \quad \text{اثر معکوس}$$

$P_i$  قطبش تولید شده در طول محور  $i$  در پاسخ به تنش بکار رفته  $\sigma_{jk}$  و  $d_{kij}$  ضریب پیزوالکتریک است. در اثر معکوس  $\varepsilon_{ij}$  تغییر شکل ایجاد شده در جهت خاصی از بلور در اثر اعمال میدان الکتریکی  $E_i$  در طول محور  $i$  است.

گذشته از بیست گروه مرکزی که اثر پیزوالکتریک نشان می‌دهند، گروه‌های ده گانه نقطه‌ای (شامل  $2m$  و  $2mm$  و  $4mm$  و  $3$  و  $3m$  و  $6$  و  $6mm$ ) فقط دارای یک محور منحصر به فردند. این قبیل بلورها، بلورهای قطبی<sup>۲۵</sup> نامیده می‌شوند که از خود قطبش خودبه‌خودی نشان می‌دهند.

### ۱-۱-۲ - قطبش خودبه‌خودی و اثر پیزوالکتریک

قطبش خودبه‌خودی بوسیله بخشی از اندازه حرکت دو قطبی بر واحد حجم، یا توسط مقدار فشار بر واحد سطح عمودی قطبش خودبه‌خودی، نشان داده می‌شود. محور قطبش خودبه‌خودی معمولاً در طول محور بلور داده می‌شود. هرچند که اثر پیزوالکتریک در یک بلور با محورهای قطبی (۲۰ نوع گروه‌های نقطه‌ای با تقارن مرکزی) نشان می‌دهد که نیازی به بردار قطبش خودبه‌خودی نیست. شکل ۱ تغییرات قطبش خودبه‌خودی  $p_s$  با دما برای بلور فروالکتریک  $BaTiO_3$  را نشان می‌دهد. افزایش دما به کاهش قطبش خودبه‌خودی منجر می‌شود. ضریب پیزوالکتریک  $BaTiO_3$  منفی است.

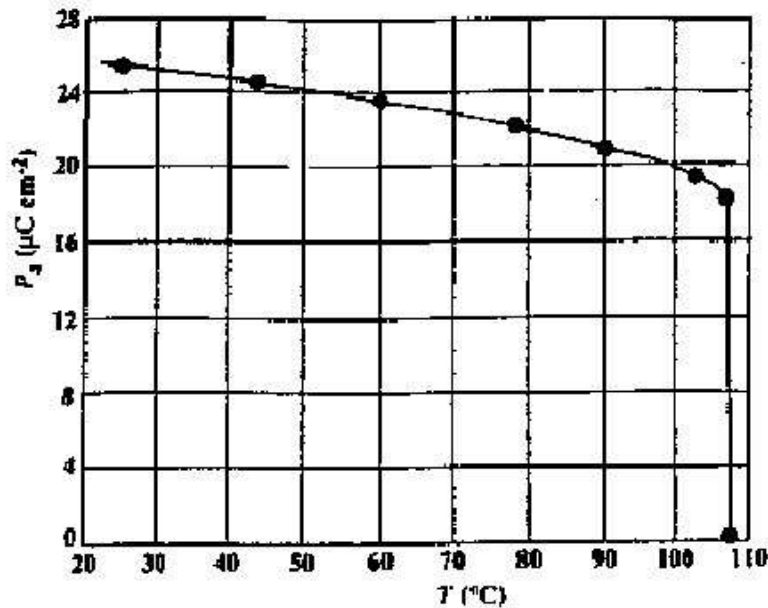
<sup>22</sup> polarity

<sup>23</sup> crystallographically

<sup>24</sup> curie brothers

<sup>25</sup> polar crystals

قطبش بطور ناگهانی و آبشاری با گرم کردن بلور در دمای بیشتر از دمای کوری به سمت صفر میل می‌کند.



شکل ۱- وابستگی قطبش خودبه‌خودی  $p_s$  به دما برای بلور فروالکتریک

### ۱-۱-۳- حوزه‌های فروالکتریک و حلقه پسماند

همان‌طور که قبلاً شرح داده شد بلورهای پیروالکتریک<sup>۲۶</sup> در یک محدوده دمایی معین از خود قطبش خودبه‌خودی  $P_s$  نشان می‌دهند. اگر شدت و جهت  $p_s$  را بتوان توسط میدان خارجی وارونه کرد، این قبیل بلورها رفتار فروالکتریک نشان می‌دهند. بنابراین تمام تک‌بلورها و سرامیک‌های قطبی که رفتار فروالکتریک نشان می‌دهند، پیروالکتریک هستند، اما برعکس آن وجود ندارد. بطور مثال تورمالین<sup>۲۷</sup> خاصیت پیروالکتریک نشان می‌دهد، اما فروالکتریک نیست. بلورهای فروالکتریک دارای بخش‌هایی به نام حوزه هستند که دارای قطبش خودبه‌خودی می‌باشند. در داخل یک حوزه تمام دوقطبی‌های الکتریکی در یک جهت یکسان به صف شده‌اند. حوزه‌های درون بلور بوسیله سطوحی که دیواره حوزه<sup>۲۸</sup> نامیده می‌شود از هم جدا شده‌اند. یک تک‌بلور<sup>۲۹</sup> فروالکتریک در حال رشد، دارای حوزه‌های فروالکتریک چندگانه‌ای است. یک تک‌حوزه ممکن است بوسیله حرکت دیواری حوزه‌ها با استفاده از یک میدان الکتریکی مناسب شکل گیرد. یک میدان قوی ممکن است به وارونگی قطبش

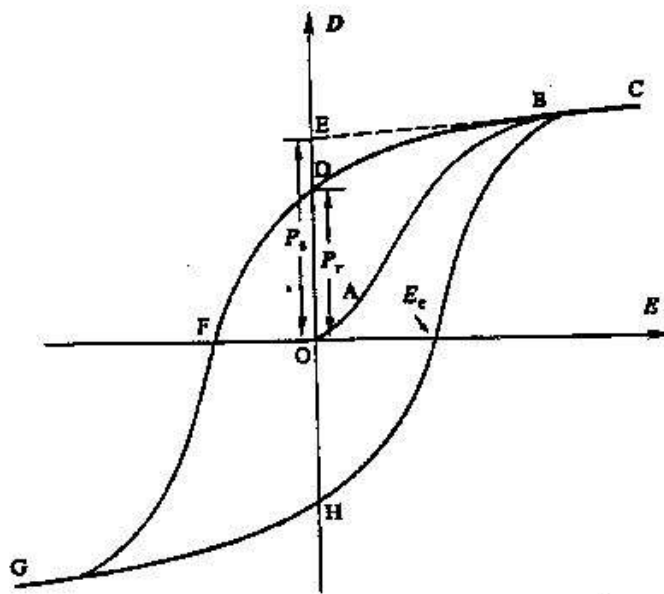
<sup>26</sup> pyroelectric

<sup>27</sup> tourmaline

<sup>28</sup> domain walls

<sup>29</sup> single crystal

در حوزه منجر شود که نظیر کیلذنی حوزه دانسته می‌شود. تفاوت بین مواد فروالکتریک و پیروالکتریک از این نظر است که جهت قطبش در مواد فروالکتریک توسط یک میدان الکتریکی قوی کیلذنی می‌شود. و همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، میدان معکوس از روی حلقه پسماند قابل اندازه‌گیری است. با افزایش میدان الکتریکی، حوزه‌ها شروع به منظم شدن می‌کنند و حجم حوزه‌هایی که هم‌جهت میدان هستند افزایش می‌یابد. بنابراین قطبش افزایش می‌یابد (OB). با افزایش بیشتر میدان، تمام حوزه‌ها هم‌جهت با میدان می‌شوند و قطبش به حالت اشباع می‌رسد <sup>۳۰</sup> ( $P_s$ ). با صفر شدن میدان خارجی، قطبش صفر نمی‌شود، چون در این حالت بعضی از حوزه‌ها در همان جهتی که دارند باقی می‌مانند. که این وضعیت به صورت قطبش باقی‌مانده <sup>۳۱</sup> ( $P_r$ ) نشان داده شده است. با وارونه شدن میدان خارجی، قطبش کاهش می‌یابد تا اینکه به صفر برسد و بلور بطور کامل غیر قطبی شود (OF). میدان خارجی مورد نیاز برای صفر شدن قطبش میدان <sup>۳۲</sup>  $E_c$  نامیده می‌شود. اگر میدان بیشتر از این مقدار در جهت منفی افزایش یابد، جهت قطبش عوض می‌شود و لذا یک حلقه پسماند تشکیل می‌شود.



شکل ۲- حلقه پسماند یک ماده فروالکتریک

<sup>30</sup> Saturation Polarization

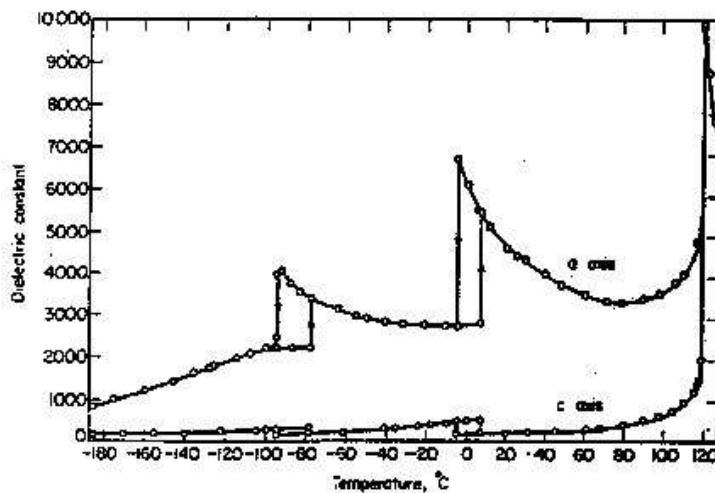
<sup>31</sup> Remanent Polarization

<sup>32</sup> Coercive Field

۴-۱-۱- نقطه کوری و گذار فاز<sup>۳۳</sup>

تمام مواد فروالکتریک دارای یک دمای گذار هستند که نقطه کوری نامیده می‌شود ( $T_C$ ). در دمای  $T > T_C$  بلور خاصیت فروالکتریسته ندارد، درحالی‌که برای  $T < T_C$  فروالکتریک است. بر اثر کاهش دما از نقطه کوری بلور فروالکتریک یک گذار فاز از یک فاز غیر فروالکتریک به یک فاز فروالکتریک خواهد داشت. اگر بیشتر از یک فاز فروالکتریک وجود داشته باشد، دمایی که تحت آن دما بلور گذار فاز از یک فاز فروالکتریک به فاز فروالکتریک دیگر انجام می‌دهد، دمای گذار<sup>۳۴</sup> نامیده می‌شود. جستجوهای اولیه برای گذار فاز فروالکتریک (خلاصه بوسیله نتل تون)<sup>۳۵</sup>. شکل ۳ تغییرات گذردهی نسبی<sup>۳۶</sup>  $\epsilon_r$  با دما در بلور  $BaTiO_3$  را نشان می‌دهد، که با سرد شدن از فاز مکعبی پارالکتریک<sup>۳۷</sup> به فازهای فروالکتریک تتراگونال<sup>۳۸</sup>، ارتورمبیک<sup>۳۹</sup> و رهموهدرال<sup>۴۰</sup> تغییر ساختار می‌دهد. نزدیک نقطه کوری یا دماهای انتقال خواص ترمودینامیکی شامل ثابت‌های دی‌الکتریک، کشسانی، نوری و ثابت‌های گرمایی رفتارهای غیرعادی نشان می‌دهند. این امر ناشی از اعوجاج در ساختار شبکه در اثر گذار فاز می‌باشد. در بلورهای فروالکتریک، ثابت دی‌الکتریک بالای نقطه کوری  $T > T_C$  بوسیله قانون ویس کوری<sup>۴۱</sup> بدست می‌آید.

$$\epsilon = \epsilon_0 + C/(T-T_0) \quad (۳-۱)$$



شکل ۳- تغییر ثابت‌های دی‌الکتریک (محورهای c,a) با دما برای  $BaTiO_3$

<sup>33</sup> phase Transitions

<sup>34</sup> transition temperature

<sup>35</sup> Nettleton

<sup>36</sup> relative permittivity

<sup>37</sup> paraelectric cubic phase

<sup>38</sup> tetragonal

<sup>39</sup> orthorhombic

<sup>40</sup> rhombohedral

<sup>41</sup> Curie -weiss law

که در این رابطه  $\epsilon$  گذردهی الکتریکی ماده،  $\epsilon_0$  گذردهی الکتریکی در خلاء،  $C$  ثابت کوری و  $T_0$  دمای کوری است. بین دمای کوری  $T_0$  و نقطه کوری  $T_C$  تفاوت وجود دارد. در رابطه (۳-۱)  $T_0$  ثابتی است که به وسیله برون‌یابی بدست می‌آید، در صورتیکه  $T_C$  دمای واقعی است که در آن دما ساختار تغییر می‌کند. برای انتقال فاز مرتبه اول  $T_0 < T_C$  است، در حالیکه برای انتقال فاز مرتبه دوم  $T_0 = T_C$  است.

## ۲-۱- انواع مواد فروالکتریک

مواد فروالکتریک مورد بحث در این فصل مطابق ساختارشان در چهار نوع اصلی گردآوری شده‌است. این چهار ساختار اصلی شامل: انواع ساختارها که در اثر اشتراک گذاشتن اکسیژن در گوشه‌ی هشت وجهی ایجاد می‌شود، ترکیبات غول‌آسای حاوی هیدروژن، پلیمرهای آلی و سرامیک‌های پلیمری مرکب است.

### ۱-۲-۱- اشتراک گذاشتن گوشه‌های هشت وجهی

در شکل ۴ یک طبقه‌بندی جامع از بلورهای فروالکتریک اکسیدهای فلزی نشان داده شده است، که در اثر به اشتراک گذاشتن یون‌های  $O^{2-}$  در گوشه‌های یک هشت وجهی تشکیل شده است. مرکز هشت وجهی شامل کاتیون‌های  $B^{+b}$  است که  $b$  از ۳ تا ۶ تغییر می‌کند. فضای بین هشت وجهی بوسیله یون‌های  $A^{+a}$  که  $a$  از ۱ تا ۳ تغییر می‌کند اشغال می‌شود. در داخل شکل‌های وابسته به نمونه‌ی اصلی مرکز شکل هندسی از انطباق یون‌های  $A^{+a}$  و  $B^{+b}$  و  $O^{2-}$  بدست می‌آید، که شبکه‌ی غیرقطبی از آن به وجود می‌آید. هنگام قطبی شدن، یون‌های  $A$  و  $B$  از مرکز هندسی جابجا می‌شوند و با یون‌های  $O^{2-}$  یک شبکه با قطبش خالص می‌دهند. در اثر تغییر دما این جابجایی و تغییر در ساختار شبکه به گذار فاز منجر می‌شود. ترتیب قرارگیری دوقطبی‌ها در اثر جابجایی آنها منجر به قطبش خودبه‌خودی نمی‌شود. اگر نحوه قرارگیری دوقطبی‌ها به گونه‌ای باشد که اثر یکدیگر را خنثی کنند، اندازه حرکت خالص دوقطبی صفر می‌شود. اشتراک گذاری اکسیژن در گوشه‌های هشت وجهی که در این بخش مورد بحث قرار می‌گیرد شامل انواع ترکیبات پروسکایت، ترکیباتی از نوع تنگستن برنز، ترکیباتی با ساختار لایه‌ای اکسید بیسموت و نایوبات لیتیم و تانتالات است.

### ۱-۲-۲- پروسکایت‌ها



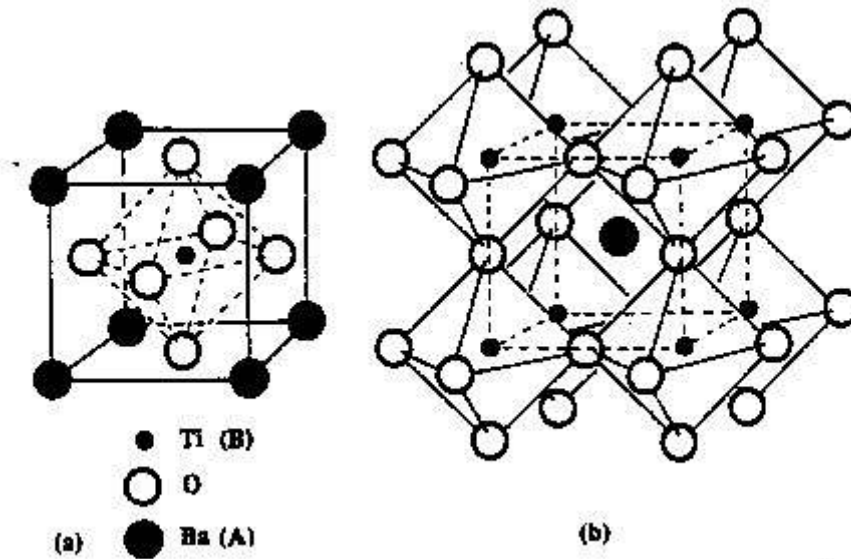
پروسکایت<sup>۴۲</sup> یک نام خانوادگی گروهی از مواد است و نام معدنی کلسیم تیتانات است که ساختاری از نوع  $ABO_3$  دارد. بسیاری از سرامیک‌های پیزوالکتریک (شامل فروالکتریک‌ها) از قبیل  $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $PZT$ ,  $PMN$ ,  $KNbO_3$ ,  $K_aNq_{1-a}NbO_3$  و  $K(Ta_aNb_{1-a})O_3$  ساختاری از نوع پروسکایت دارند. جزئیات اغلب ترکیباتی که در بالا به آن اشاره شد، در پایین مورد بحث قرار می‌گیرند.

### (الف) تیتانات باریم ( $BaTiO_3$ , BT)

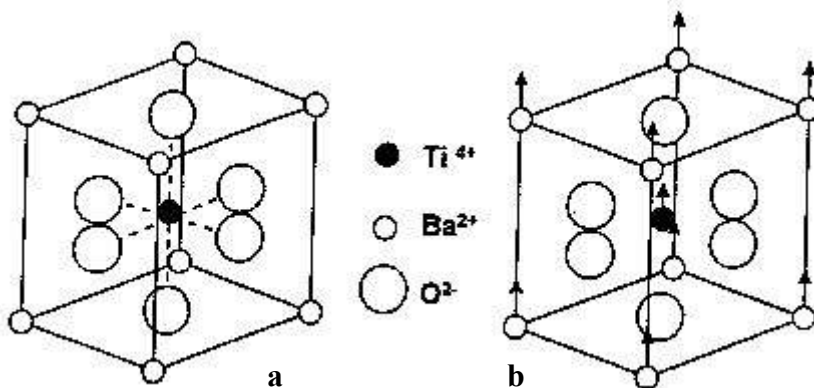
تیتانات باریم در بالای دمای کوری‌اش حدود  $130^\circ C$  در فاز پارالکتریک مکعبی قرار دارد. در حدود دمای صفر تا  $130^\circ C$  در فاز فروالکتریک تتراگونال با نسبت ثابت شبکه  $\frac{c}{a} = 1.01$  در حالت پایدار قرار دارد. قطبش خودبه‌خودی در طول یکی از جهت‌های  $[001]$  در ساختار مکعبی اصلی است. بین صفر تا  $90^\circ C$  فاز فروالکتریک ارتورمبیک با قطبش در طول یکی از جهت‌های  $[110]$  در ساختار مکعبی اصلی در حالت پایدار قرار دارد. با کاهش دما به پایین‌تر از  $90^\circ C$  گذار فاز از ارتورمبیک به فاز فروالکتریک رمبوهدرال به قطبش در طول یکی از جهت‌های مکعبی  $[111]$  منجر می‌شود.

با سرد شدن  $BaTiO_3$  به پایین‌تر از نقطه کوری قطبش خودبه‌خودی به تغییر در ساختار شبکه منجر می‌شود. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، فاز مکعبی پارالکتریک در بالای دمای  $130^\circ C$  با بارهای مثبت  $Ba^{2+}$  و  $Ti^{4+}$  در مرکز و بار منفی  $O^{2-}$  به حالت پایدار می‌رسد. با سرد شدن به پایین‌تر از نقطه کوری  $T_C$ ، هنگامی که یون‌های  $Ba^{2+}$  و  $Ti^{4+}$  از مرکز نسبت به یون‌های  $O^{2-}$  جابجا می‌شوند، ساختار تتراگونال تغییر می‌کند که به شکل‌گیری دوقطبی‌های الکتریکی منجر می‌شود. اندازه حرکت دوقطبی خالص تولید شده بر واحد حجم از دوقطبی‌های نقطه‌ای باعث گسترش قطبش خودبه‌خودی می‌شود.

<sup>42</sup> perovskite



شکل ۴: (a) یاخته بسیط پروسکایت تیتانات باریم  $ABO_3$  ( $BaTiO_3$ ) (b) شبکه سه‌بعدی با به اشتراک گذاشتن یون‌های  $O^{2-}$  در گوشه‌های هشت وجهی



شکل ۵: (a) ساختار بلوری تیتانات باریم  $BaTiO_3$  بالای نقطه کوری که یاخته آن به صورت مکعبی است. (b) پایین‌تر از نقطه کوری ساختار تتراگونال با جابجایی یون‌های  $Ba^{2+}$  و  $Ti^{4+}$  نسبت به یون‌های  $O^{2-}$

جانشانی موقعیت‌های متفاوت A و B در غلظت‌های متفاوت و اثر آنها بر روی خواص دی‌الکتریک و فروالکتریک  $BaTiO_3$  مورد آزمایش قرار گرفته است. جانشانی  $Sr^{2+}$  در موقعیت A باعث کاهش نقطه کوری تا نزدیکی دمای اطاق بصورت خطی می‌شود. جانشانی  $Pb^{2+}$  بجای  $Ba^{2+}$  باعث افزایش نقطه کوری می‌شود. جانشانی همزمان در موقعیت‌های A و B با یون‌های متفاوت باعث بوجود آمدن خواص متفاوتی می‌شود. اثر جانشانی‌های هم‌ظرفیت متفاوت بر دمای انتقال سرامیک  $BaTiO_3$  در شکل ۶ نشان داده شده است.

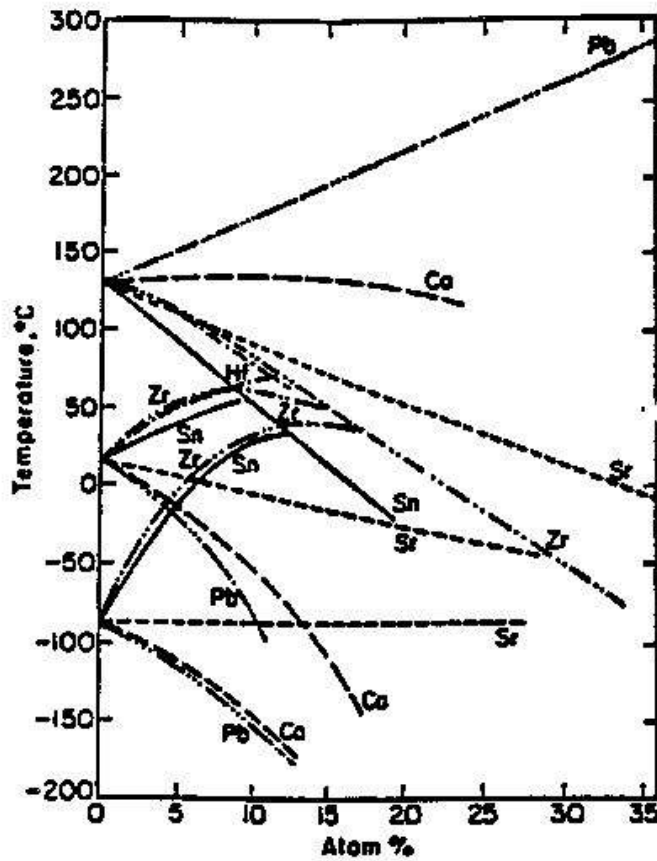
خواص دی‌الکتریک  $BaTiO_3$  به اندازه دانه‌ها وابسته است. شکل ۷ تغییرات ثابت دی‌الکتریک با

دما را در سرامیک  $\text{BaTiO}_3$  برای دانه‌های خیلی کوچک ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) و دانه‌های درشت ( $\sim 50\mu\text{m}$ ) نشان می‌دهد. دانه‌های بزرگتر ( $\geq 1\mu\text{m}$ )  $\text{BaTiO}_3$  ثابت دی‌الکتریک بسیار بالایی را در نقطه کوری نشان می‌دهند، که به علت حوزه‌های چندتایی در یک دانه است. هنگامی که دیواره‌ها در نقطه کوری حرکت می‌کنند ثابت دی‌الکتریک افزایش می‌یابد. از کنار هم قرار گرفتن مرزدانه‌های کوچک ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) در سرامیک  $\text{BaTiO}_3$  یک تک حوزه شکل می‌گیرد. همان‌طور که دانه‌های  $\text{BaTiO}_3$  درشت‌تر می‌شود، بوسیله مرز دانه‌ها، حرکت دیواره حوزه‌ها کنترل می‌شود، و باعث به وجود آمدن ثابت دی‌الکتریک پایین در نقطه کوری می‌شود. در سرامیک‌های  $\text{BaTiO}_3$  با دانه‌های درشت ( $\geq 10\mu\text{m}$ ) ثابت دی‌الکتریک در دمای اتاق ( $\epsilon_r$ ) در محدوده ۱۵۰۰ تا ۲۰۰۰ می‌باشد. از طرف دیگر، دانه‌های کوچک ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) سرامیک‌های  $\text{BaTiO}_3$  در دمای اتاق ثابت دی‌الکتریک بین ۳۵۰ تا ۶۰۰۰ را دارا هستند. بوسیم<sup>۴۳</sup> و آرلت<sup>۴۴</sup> اثر اندازه دانه‌ها بر مقدار ثابت دی‌الکتریک در دمای اتاق را بررسی و نشان داده‌اند که تنش‌های داخلی در دانه‌های کوچک  $\text{BaTiO}_3$  باید بسیار بزرگتر نسبت به سرامیک با دانه‌های درشت باشد، لذا این امر به گذردهی بالا در دمای اتاق منجر می‌شود. آرلت ساختار حوزه‌ها را در سرامیک‌های  $\text{BaTiO}_3$  مورد مطالعه قرار داد و نشان داد که در دمای اتاق  $\epsilon_r$  به مقدار پیک خود در یک بلور با اندازه دانه‌های حدود  $0.7\mu\text{m}$  می‌رسد. او محاسبه کرد که بالا رفتن ثابت دی‌الکتریک بعلاوه افزایش ۹۰ درجه چگالی دیواره حوزه‌هاست. در داخل دانه‌های بسیار کوچک  $\text{BaTiO}_3$  از تحرک ۹۰ درجه دیواره حوزه‌ها جلوگیری می‌شود و فقط  $\epsilon_r$  به کمتر از ۲۵٪ می‌رسد.

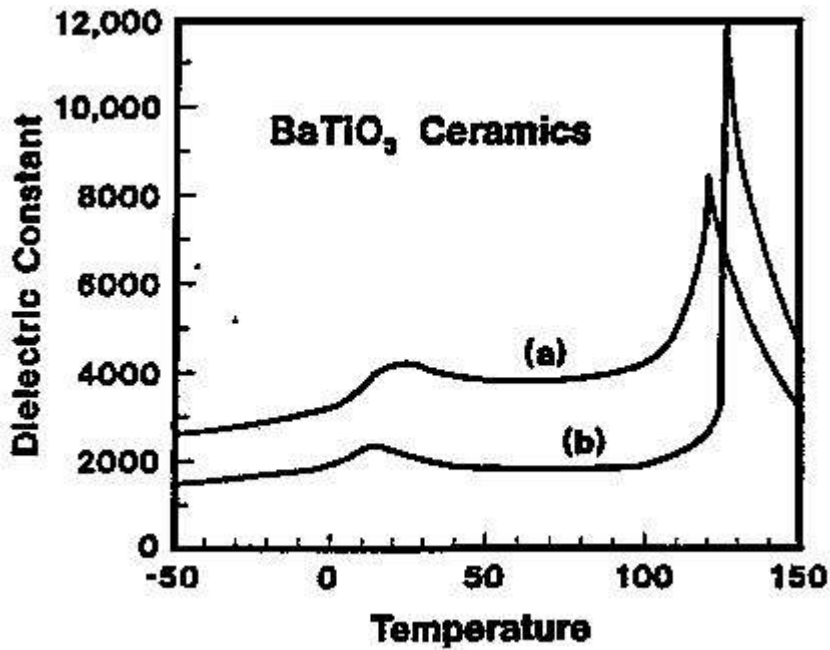
از سرامیک‌های  $\text{BaTiO}_3$  که ثابت دی‌الکتریک بالایی در دمای اتاق نشان می‌دهند، در ساخت خازن‌های چندلایه استفاده می‌شود. کنترل اندازه دانه‌ها در اینگونه کاربردها بسیار مهم است.

<sup>43</sup> Buessem et.al

<sup>44</sup> Arlt et. al



شکل ۶- اثر جانشانی‌های هم‌ظرفیت بر روی دماهای انتقال در بلور تیتانات باریم



شکل ۷- تغییر گذردهی نسبی با دما برای بلور تیتانات باریم برای (a) اندازه دانه‌ها ۱ μm و (b) اندازه دانه‌ها ۵۰ μm

**(ب) تیتانات سرب (PT, PbTiO<sub>3</sub>)**

تیتانات سرب یک ماده فروالکتریک است که ساختاری مشابه BaTiO<sub>3</sub> با نقطه کوری بالا دارد (۴۹۰°C) با کاهش دما از نقطه کوری یک انتقال فاز از فاز مکعبی پارالکتریک به فاز تتراگونال فروالکتریک رخ می‌دهد.

سرامیک‌های تیتانات سرب هنگامی که تا پایین‌تر از نقطه کوری سرد می‌شوند، به سختی به صورت توده حجمی شکل می‌گیرند. در فاز مکعبی  $\frac{c}{a} = 1$  و در تتراگونال  $\frac{c}{a} = 1.064$  است که این تغییر فاز منجر به کشش بیشتر از ۶٪ می‌شود. بنابراین سرامیک‌های PbTiO<sub>3</sub> خالص شکسته و در طی فرایندهای ساخته شدن ترک بر می‌دارند. کشش خودبه‌خود در طی سرد شدن ادامه دارد و در اثر ترکیب کردن تیتانات سرب با آلاینده‌های گوناگون از قبیل Ca و Sr و Ba و Sn و W کاهش می‌یابد و سرانجام سرامیک بدون ترک خوردگی بدست می‌آید. ترکیبات تیتانات سرب از قبیل  $(\text{co}_{.15}\text{w}_{.15}\text{Ti}_{.96})\text{O}_3$  (pb<sub>.76</sub>ca<sub>.14</sub>) با دو درصد مل MnO اضافه شده به آن به تازگی مورد تحقیق قرار گرفته‌اند. این ترکیبات باعث کاهش نسبت  $\frac{c}{a}$  و نقطه کوری به ۲۵۵°C می‌شود.

**(ج) تیتانات زیرکونات سرب [pb(zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>, PZT]**

تیتانات زیرکونات سرب (PZT) یک محلول جامد دوتایی از PbZrO<sub>3</sub> آنتی فروالکتریک (ساختار ارتورمبیک) و PbTiO<sub>3</sub> فروالکتریک (ساختار پروسکایت تتراگونال) است. PZT ساختاری از نوع پروسکایت دارد با یون‌های Zr<sup>4+</sup> و Ti<sup>4+</sup> که به صورت تصادفی مکان‌های B در شکل ۴ را اشغال کرده‌اند. در دمای بالا PZT دارای ساختار پروسکایت مکعبی می‌باشد که پارالکتریک است. با سرد شدن آن تا زیر خط نقطه کوری، تحت تأثیر یک گذار فاز به شکل تتراگونال فروالکتریک یا رمبهدرال قرار می‌گیرد. در فاز تتراگونال، قطبش خودبه‌خودی در راستای [100] است و درحالی‌که قطبش در فاز رمبهدرال تتراگونال در راستای [000] می‌باشد. بیشتر خواص فیزیکی از قبیل ثابت دی‌الکتریک و ثابت‌های پیزوالکتریک در خط مرزی فاز مرفوتروپیک (MPB) رفتار غیرعادی از خود نشان می‌دهند. MPB دو فاز فروالکتریک ارتورمبیک و تتراگونال را از یکدیگر جدا می‌کند که در دمای اتاق ترکیبات با نسبت  $\frac{Zr}{Ti}$  از مرتبه  $\frac{52}{48}$  وجود دارد. سرامیک‌های PZT با ترکیبات MPB خواص پیزوالکتریک خیلی خوب نشان می‌دهند. هم‌چنین قطبی کردن سرامیک PZT در این ترکیبات آسان است، زیرا قطبش خودبه‌خودی در داخل هر دانه می‌تواند با هر یک از ۱۴ جهت ممکن عوض شود (هشت جهت [۱۱۱] از فاز رمبهدرال و شش جهت [۱۰۰] از فاز تتراگونال). اگر نسبت  $\frac{Zr}{Ti}$

محلول جامد از  $\frac{95}{5}$  کمتر شود، آنتی فروالکتریک با فاز ارتورمبیک می‌شود. بکار بردن میدان الکتریک در این ترکیبات یک حلقه پسماند دابل ایجاد می‌کند. این حالت به‌خاطر برتری قوی فاز  $\text{PbZrO}_3$  آنتی فروالکتریک است.

سرامیک‌های پیزوالکتریک را می‌توان بوسیله افزودن ناخالصی از نوع یون‌هایی که با ظرفیت متفاوت با یون‌های شبکه دارند اصلاح کرد. در سرامیک‌های پیزوالکتریک (PZT)، MPB را می‌توان با افزودن یون‌های ترکیبات سخت و نرم ساخت. PZT‌های سخت با ناخالصی‌های یون‌های پذیرنده از قبیل  $\text{Na}^+$ ،  $\text{K}^+$  (از مکان A) و  $\text{Al}^{3+}$ ،  $\text{Mn}^{3+}$  (از مکان B)، باعث ایجاد محل‌های خالی از اکسیژن در شبکه می‌شوند. PZT‌های سخت معمولاً گذردهی پایین، اتلاف الکتریک کم و ضریب پیزوالکتریک پایین دارند. بیشتر قطب‌ها و دوقطبی‌ها در این PZT‌ها ثابت هستند، لذا از آنها در ساخت کاربردهای پایدار استفاده می‌شود. از طرف دیگر، PZT‌های نرم با یون‌های دهنده از قبیل  $\text{La}^{3+}$  (از مکان A) و  $\text{Nb}^{5+}$ ،  $\text{Sb}^{5+}$  (از مکان B) ساخته می‌شوند که باعث ایجاد حفره‌هایی در مکان A شبکه می‌شود.

PZT‌های نرم گذردهی بالا، اتلاف الکتریک بالا، ضریب پیزوالکتریک بالا و قطب‌ها و دوقطبی‌های ناپایدار دارند. از PZT‌های نرم در کاربردهایی که خواص پیزوالکتریک بسیار بالا دارند استفاده می‌شود.

#### (د) تیتانات زیرکونات لانتانیم سرب (PLZT) $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)_{1-\frac{x}{4}}\text{O}_3\text{V}_{0.25x}^{\text{B}}\text{O}_3$

PLZT یک سرامیک فروالکتریک شفاف است، که در اثر قرارگیری یون‌های  $\text{La}^{3+}$  بر روی مکان A از سرامیک تیتانات زیرکونات سرب PZT شکل می‌گیرد. سرامیک PLZT همانند سرامیک‌های  $\text{BaTiO}_3$  و PZT دارای ساختار پروسکایت است. طبیعت شفاف PLZT باعث شده است که از آنها در الکترواپتیک استفاده شود. قبل از گسترش PLZT، اثر الکترواپتیک فقط در تک‌بلورها دیده شده بود. دو عامل باعث بوجود آمدن شفافیت در سرامیک PLZT می‌شود که شامل کاهش در ناهمسانگردی ساختار بلور PZT بوسیله جانشینی  $\text{La}^{3+}$  و عامل بوجود آمدن سرامیک خالص در اثر پرس گرم یا سیتتر کردن در فاز مایع می‌شود.

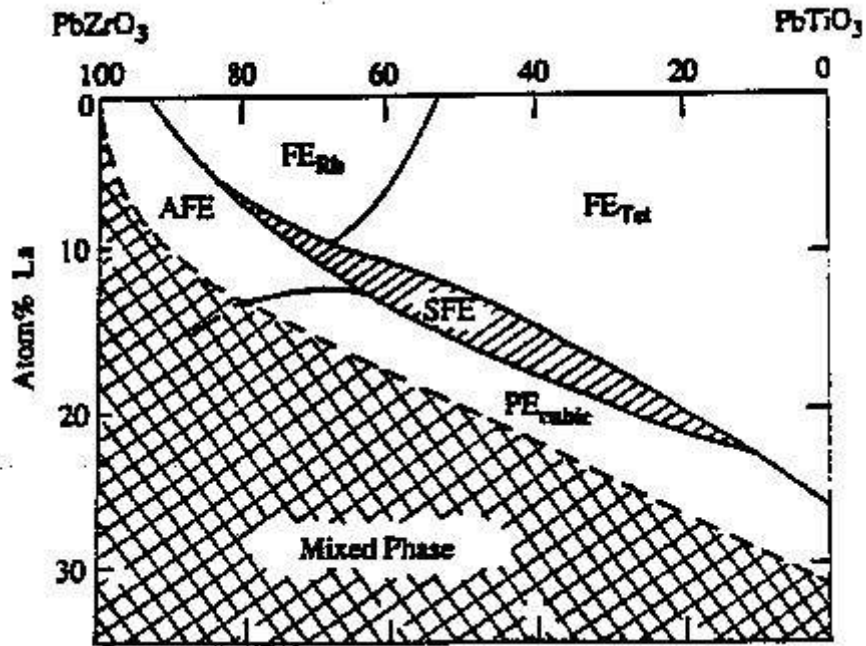
فرمول عمومی PLZT بصورت  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)_{1-\frac{x}{4}}\text{O}_3\text{V}_{0.25x}^{\text{B}}\text{O}_3$  و  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)_{(1-0.5x)}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{V}_{0.5x}^{\text{A}}\text{O}_3$  است. در اولین فرمول فرض بر این است که یون‌های  $\text{La}^{3+}$  به مکان A می‌روند و حفره‌های  $\text{V}^{\text{B}}$  و در مکان B ایجاد می‌شوند تا تعادل بار حفظ شود. در دومین

فرمول فرض بر این است که حفره‌ها بر روی مکان A ایجاد شوند. ساختار واقعی از ترکیب حفره‌ها در مکان‌های A و B شکل می‌گیرد.

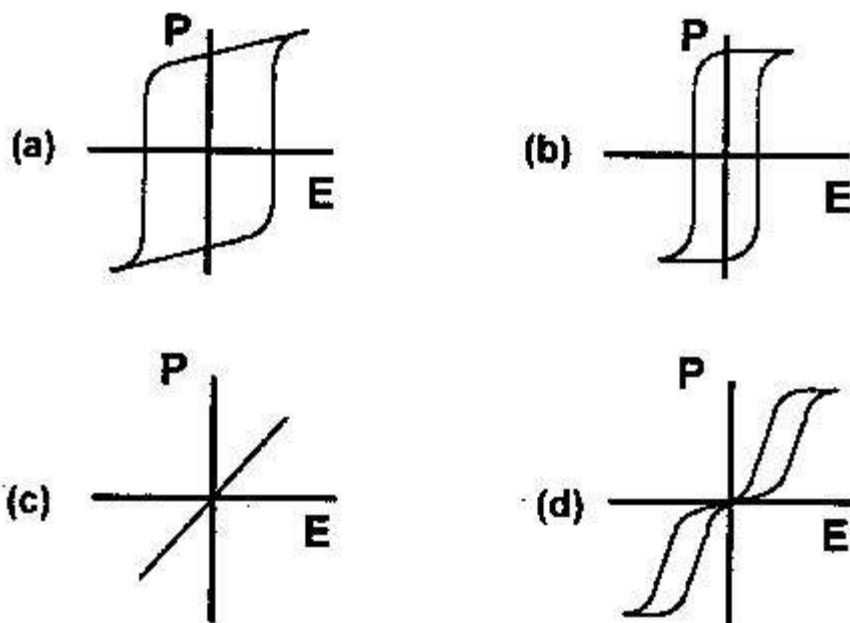
نمودار فاز یک سیستم PLZT در دمای اتاق در شکل ۸ نشان داده شده است. فازهای مختلف در نمودار شامل فاز فروالکتریک تتراگونال ( $F_T$ )، فاز فروالکتریک رمبوهدرال ( $F_R$ )، فاز فروالکتریک مکعبی ( $F_C$ )، و فاز آنتی فروالکتریک ارتورمبیک ( $A_0$ ) و فاز پارالکتریک مکعبی ( $P_C$ ) است.

کاربردهای الکترواپتیک سرامیک‌های PLZT به ترکیبات آن بستگی دارد. شکل ۹ حلقه‌های پسماند از ترکیبات مختلف PLZT از نمودار فاز را نشان می‌دهد. ترکیبات سرامیکی PLZT در ناحیه فروالکتریک تتراگونال ( $F_T$ ) حلقه‌های پسماند با میدان وادارنده بسیار بالا را نشان می‌دهد ( $E_C$ ). موادی با این ترکیبات در ازای  $E < E_C$  رفتار الکترواپتیک خطی نشان می‌دهند. ترکیبات سرامیک PLZT در ناحیه فروالکتریک رمبوهدرال ( $F_R$ ) از دیاگرام فاز PLZT حلقه‌هایی با میدان وادارنده پایین نشان می‌دهند. این سرامیک‌های PLZT در حافظه‌های اپتیکی کاربرد دارند.

ترکیبات سرامیک PLZT مانند فروالکتریک‌های ریلکسور دارای حلقه پسماند نازک هستند. آنها اثر الکترواپتیک نوع دوم بالایی از خود نشان می‌دهند، که در ساختن عینک محافظ فلش برای حفاظت کردن از شدت تشعشع استفاده می‌شوند. این یکی از بزرگترین کاربردهای اثر الکترواپتیک سرامیک‌های PLZT شفاف است. سرامیک‌های PLZT در ناحیه آنتی فروالکتریک که یک حلقه پسماند تشکیل می‌دهند. از مواد آنتی فروالکتریک در کاربردهای حافظه استفاده می‌شود.



شکل ۸- نمودار فاز PLZT در دمای اتاق، ناحیه‌های این نمودار عبارتند از: یک فاز فروالکتریک تتراگونال ( $F_T$ )، یک فاز فروالکتریک رمبوهدرال ( $F_R$ )، یک فاز فروالکتریک مکعبی ریلکسور ( $F_C$ )، یک فاز آنتی-فروالکتریک رمبوهدرال ( $A_0$ )، و یک فاز پارالکتریک مکعبی ( $P_C$ )



شکل ۹- حلقه‌های پسماند نشان داده شده شامل ترکیبات فروالکتریک مختلف (a)  $F_T$  (b)  $F_R$  (c)  $F_C$  و (d)  $A_0$  از ناحیه‌های نمودار فاز PLZT



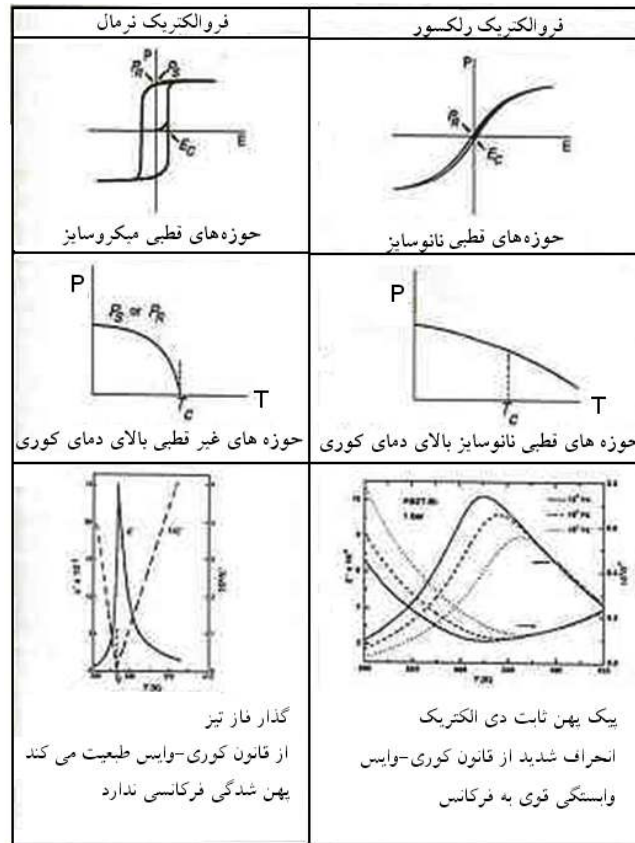
(ه) نایوپات منیزیم سرب ( $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ , PMN)

فروالکتریک‌های ریلکسور بر پایه و اساس ترکیبات پروسکایت با فرمول عمومی  $\text{Pb}(\text{B}_1, \text{B}_2)\text{O}_3$  طبقه‌بندی می‌شوند که  $\text{B}_1$  کاتیون با ظرفیت پایین (مشابه  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{Ni}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  و  $\text{Mg}^{2+}$ ) و  $\text{B}_2$  کاتیون با ظرفیت بالا (مشابه  $\text{W}^{5+}$  و  $\text{Ta}^{5+}$  و  $\text{Nb}^{5+}$ ) است. در این طبقه‌بندی از مواد PMN خالص دارای نقطه کوری  $10^\circ\text{C}$  است. تفاوت اساسی بین فروالکتریک‌های ریلکسور و نرمال در جدول ۱-۱ و شکل ۱۰ نشان داده شده است.

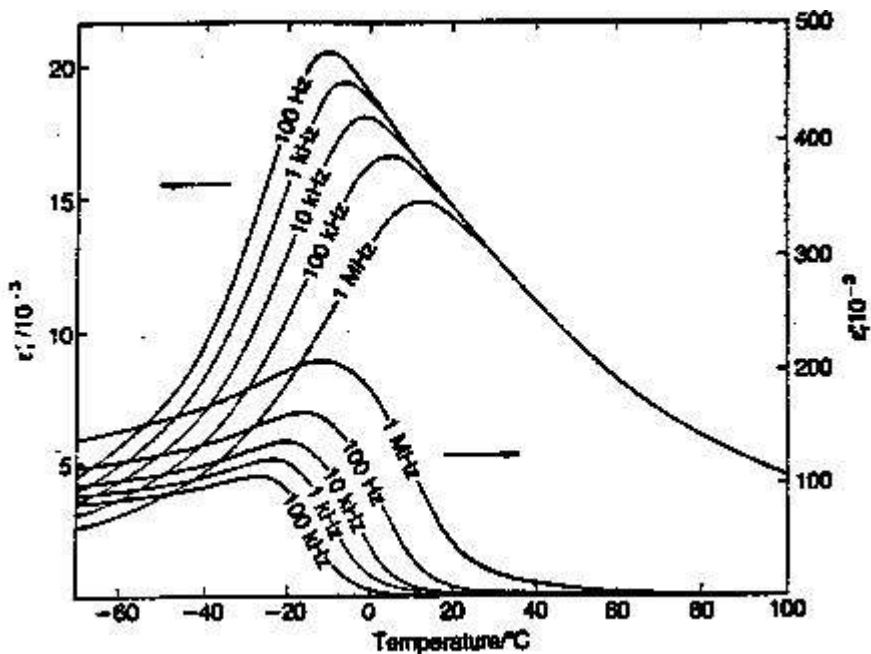
فروالکتریک‌های ریلکسور مانند PMN از فروالکتریک‌های نرمال مانند PZT و  $\text{BaTiO}_3$  به وسیله پهنای نفوذپذیری و پاشندگی هنگام گذار فاز در اثر سرد شدن به پایین‌تر از نقطه کوری متمایز می‌شوند. شکل ۱۱ نشان‌دهنده تغییرات در خواص دی‌الکتریک با دما برای سرامیک PMN است که این شکل وابستگی ثابت دی‌الکتریک به دما را در دمای بسیار بالاتر از دمای اتاق و همچنین در دمای پایین نشان می‌دهد. پاشندگی هنگام گذار فاز در فروالکتریک‌های ریلکسور بخاطر ترکیب غیر یکنواخت در مقیاس میکروسکوپی است. برای مثال، در داخل مکان B از  $\text{pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$  بی‌نظمی وجود دارد. ترکیبات Mg و Nb در ناحیه میکروسکوپی دارای استوکیومتری نیستند، و منجر به دماهای گذار متفاوت فروالکتریک می‌شود که این هم باعث پهن‌تر شدن قله ثابت دی‌الکتریک می‌شود.

فروالکتریک ریلکسور	فروالکتریک نرمال	خاصیت
پهنای زیاد گذار فاز در ماکسیمم نقطه کوری	گذار شدید از مرتبه ۱ یا ۲ در نقطه کوری	وابستگی ثابت دی‌الکتریک به دما
وابستگی شدید به فرکانس	وابستگی ضعیف به فرکانس	وابستگی ثابت دی‌الکتریک به فرکانس
تبعیت از قانون دوم کوری-ویس	تبعیت از قانون کوری-ویس	رفتار ثابت دی‌الکتریک در محدوده پارالکتریک ( $T > T_C$ )
$P_R$ ضعیف	$P_R$ شدید	قطبش باقیمانده ( $P_R$ )
ناهمسانگردی بسیار ضعیف در واکنش به نور	ناهمسانگردی شدید	پراکندگی نور
بدون شکافتگی خطی	شکافتگی خطی در اثر تغییر فاز از پارالکتریک به فروالکتریک	پراش اشعه X

جدول ۱-۱ تفاوت بین فروالکتریک‌های نرمال و ریلکسور



شکل ۱۰: تفاوت بین فروالکتریک نرمال و ریلکسور [2].



شکل ۱۱- تغییر خواص دی‌الکتریک PMN با دما.

ثابت دی‌الکتریک فروالکتریک‌های ریلکسور وابستگی بسیار شدیدی به فرکانس دارد. با کاهش فرکانس، نقطه کوری به سمت دماهای بالا انتقال پیدا می‌کند که در پایین نقطه کوری  $T_C$  تلفات دی‌الکتریک بالایی را نشان می‌دهد. برای فروالکتریک‌های ریلکسور که دارای انتقال فاز مرتبه دوم هستند، قطبش باقی‌مانده  $P_r$  در نقطه کوری از بین نمی‌رود، اما به تدریج با کاهش دما به سمت صفر پهنای دمای  $T_C$  افزایش می‌یابد.

در اغلب موارد محلول جامد PMN-PT مورد مطالعه قرار می‌گیرد. نمودار فاز PMN-PT در شکل ۱۲ نمایش داده شده است. نقطه کوری PT،  $490^\circ\text{C}$  است که باعث انتقال دمای  $T_C$  به سمت دماهای بالا در این ترکیبات می‌شود. ترکیب (0.35PT,0.65PMN) در محدوده فاز مرفوتروپیک، پیزوالکتریک است. سرامیک‌هایی با این ترکیبات کاندیدهای بسیار خوبی برای مبدل‌های پیزوالکتریک هستند. ترکیبات با نقطه کوری نزدیک دمای اتاق (مشابه 0.10PT,0.95PMN) ثابت دی‌الکتریک بسیار بالایی دارند ( $\epsilon_r > 2000$ ) که برای خازن‌های چندلایه و تحریک‌کننده‌های قوی مناسب هستند.

### ۱-۲-۳- ترکیباتی از نوع تنگستن برنز

بلورهای فروالکتریک تنگستن برنز ساختاری مشابه تنگستن برنز تتراگونال  $K_x\text{WO}_3$  ( $x < 1$ ) دارند. نایوبات سرب  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  یکی از اولین بلورهایی است که ساختاری از نوع تنگستن برنز دارد و خواص فروالکتریک سودمندی نشان می‌دهد. موقعیت اشغال شده در این نوع ساختار بوسیله  $\text{O}_3$   $(A_1)_2(A_2)_4(C)_4(B_1)_2(B_2)_8$  داده می‌شود. شکل ۱۳ به طور شماتیک موقعیت ساختاری از نوع تنگستن برنز را بر روی صفحه (۰۰۱) نشان می‌دهد. در نایوبات سرب مکان‌های  $B_1$  و  $B_2$  بوسیله یون‌های  $\text{Nb}^{+5}$  اشغال می‌شوند. طبیعت باز، ساختاری همانند پروسکایت اجازه جایگزینی محدوده وسیعی از کاتیون‌ها و آنیون‌ها را بدون کاهش خاصیت فروالکتریسیته می‌دهد. در حال حاضر اکسیدهای فروالکتریسیته از خانواده تنگستن برنز شامل بیش از ۸۵ بلور فروالکتریسیته هستند. بلورهای فروالکتریک نایوبات رشد یافته از محلول جامد قلیایی و قلیایی خاکی قابلیت زیادی برای استفاده در مدولاتور لیزری، آشکارسازهای پایروالکتریک، میکروفن‌های داخل آب و آلتراسونیک را دارند. نقطه کوری بالا ( $T_C = 560^\circ\text{C}$ ) برای نایوبات سرب) باعث شده است که این ترکیبات در دماهای بالا کاربردهای قابل توجهی داشته باشند.